



(11) **EP 4 086 331 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**12.06.2024 Patentblatt 2024/24**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C11D 17/00** <sup>(2006.01)</sup> **C11D 3/40** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 17/04** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **21172204.6**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C11D 17/0056; C11D 3/40; C11D 17/041**

(22) Anmeldetag: **05.05.2021**

(54) **WC-STEIN UMFASSEND ZWEI UNTERSCHIEDLICHE ZUSAMMENSETZUNGEN MIT PIGMENTEN**

TOILET BOWL DEODORIZER BLOCK COMPRISING DIFFERENT COMPOSITIONS WITH PIGMENTS

BLOC POUR TOILETTES COMPRENANT DEUX COMPOSITIONS DIFFÉRENTES À PIGMENTS

(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**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.11.2022 Patentblatt 2022/45**

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Schymitzek, Tatiana**  
**47799 Krefeld (DE)**  
• **Poethkow, Daniela**  
**47809 Krefeld (DE)**  
• **Klemmstein, Anke**  
**42799 Leichlingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 3 628 726 WO-A1-2006/070209**  
**DE-T2- 69 934 422**

**EP 4 086 331 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** 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 fester oder 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.

**[0002]** Üblicherweise wird ein Rimblock aus einer einzigen Zusammensetzung gebildet. Dabei wird die Zusammensetzung extrudiert, der Strang geschnitten und gegebenenfalls geformt.

**[0003]** Seit einiger Zeit sind auch Rimblocks bekannt, die zwei unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Hierdurch wird ermöglicht, unterschiedliche Aktivstoffe, wie Farbstoffe, Duftstoffe in Form von Parfümölen, oder Biozide in dem WC-Block zu kombinieren. Durch einen WC-Block mit mehreren Zusammensetzungen kann ein anderes Freisetzungsprofil erzeugt werden, als dies im Falle eines WC-Blocks mit einer Zusammensetzung möglich ist. Durch Verwendung von wenigstens zwei Zusammensetzungen kann in der ersten Zusammensetzung ein erster Aktivstoff verwendet werden und in der zweiten Zusammensetzung ein zweiter Aktivstoff. Wenn z.B. nur der erste Aktivstoff mit der ersten Zusammensetzung kompatibel ist, d.h. aus chemischen Gründen oder physikochemischen Gründen, der zweite Aktivstoff nicht in der ersten Zusammensetzung eingesetzt werden kann, können durch den Einsatz einer zusätzlichen zweiten Zusammensetzung, die den zweiten Aktivstoff enthält, dennoch beide Aktivstoffe in dem WC-Stein eingesetzt werden.

**[0004]** WC-Steine sind aus DE 699 34 422 T2, WO 2006/070209 A1 und EP 3 628 726 A1 bekannt.

**[0005]** Aus dem Stand der Technik sind also WC-Steine bekannt, die zwei unterschiedliche Zusammensetzungen umfassen. Die Verwendung unterschiedlicher Zusammensetzungen ermöglicht das Profil der Duftstoff- bzw. Farbstoff-freisetzung zu verfeinern und kann zu einer ansprechenderen Optik des WC-Steins beitragen.

**[0006]** Es stellte sich daher die Aufgabe, einen formschönen und ästhetischen farbigen WC-Stein bereitzustellen, der während seiner gesamten Lebensdauer gleichmäßig abgespült wird und insbesondere ein ansprechendes ästhetisches Erscheinungsbild aufweist.

**[0007]** Die Aufgabe wird durch gelöst durch einen WC-Stein aufweisend wenigstens eine erste Zusammensetzung und eine zweite Zusammensetzung, wobei die eine erste Zusammensetzung als auch die eine zweite Zusammensetzung wenigstens teilweise die Oberfläche des WC-Steins bilden; und die eine erste Zusammensetzung und/oder die zweite Zusammensetzung ein Pigment umfasst und wobei der WC-Stein eine Kugelgeometrie aufweist. Die eine erste Zusammensetzung und die eine zweite Zusammensetzung bilden ein spiralförmiges Muster auf der Oberfläche des WC-Steins.

**[0008]** Es zeigt sich überraschenderweise, dass durch die Verwendung von Pigmenten in wenigstens einer der beiden Phasen die Tendenz der Farben zwischen den Phasen zu diffundieren deutlich vermindert werden konnte. Während in Fällen, in denen keine der beiden Zusammensetzungen Pigmente enthält, die Phasengrenzen "verwischen", waren in den Fällen, in denen wenigstens eine der Zusammensetzungen Pigmente enthält, die Phasen klar voneinander abgegrenzt. Die WC-Steine gemäß der Erfindung waren insgesamt deutlich optisch ansprechender als die WC-Steine ohne Pigmente.

**[0009]** Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sind "Pigmente" Farbmittel, also farbgebende Substanzen, welche in der Zusammensetzung als Feststoff-Partikel vorliegen und wasserunlöslich sind. Hiervon zu unterscheiden sind herkömmliche "Farbstoffe", welche wasserlöslich sind.

**[0010]** Pigmente umfassen bunte Pigmente und Weißpigmente.

**[0011]** Weißpigmente sind also ebenfalls als Pigmente gemäß der Erfindung zu verstehen, wobei insbesondere Titandioxid, Lithopone, Bariumsulfat, Zinkoxid (Zinkweiß), Zinksulfid Bleicarbonat (Bleiweiß) zu nennen sind, wobei Titandioxid bevorzugt ist. Auch Calcium Aluminatsulphat ist ein geeignetes Weißpigment. Titandioxid ist ein bevorzugtes Weißpigment. Als "bunte Pigmente" werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Anmeldung Pigmente verstanden, die eine Farbigkeit aufwiesen. Als "bunte Pigmente" sind also alle Pigmente verstanden, die keine Weißpigmente sind.

**[0012]** Bevorzugte Ausführungsformen umfassen für die erste Zusammensetzung bzw. die zweite Zusammensetzung Kombinationen von Weißpigment und/oder buntem Pigment.

**[0013]** Die Pigmente sind in der Zusammensetzung bevorzugt in einer Menge von 0,0001 bis 20 Gew.-% enthalten, weiter bevorzugt in eine Menge von 0,001 bis 5 Gew.-% bezogen auf den gesamten WC-Stein.

**[0014]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die eine erste Zusammensetzung ein buntes Pigment auf.

**[0015]** Sofern die zweite Phase als weiße Phase gewählt wird, kann die zweite Zusammensetzung optional ein Weißpigment aufweisen. Allerdings kann die weiße Phase auch kein Pigment aufweisen, womit die diese Phase dann frei von Pigment und selbstverständlich auch frei von wasserlöslichen Farbstoffen ist.

**[0016]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die eine erste Zusammensetzung ein buntes Pigment auf und die eine zweite Zusammensetzung weist ein weißes Pigment auf.

**[0017]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die eine erste Zusammensetzung ein buntes Pigment und ein Weißpigment auf und die eine zweite Zusammensetzung weist ein buntes Pigment auf.

**[0018]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die eine erste Zusammensetzung ein buntes Pigment auf und ein Weißpigment auf und die eine zweite Zusammensetzung weist ein buntes Pigment und ein Weißpigment auf.

**[0019]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die erste Zusammensetzung und die zweite Zusammensetzung im Wesentlichen frei von wasserlöslichen Farbstoffen. Insbesondere ist der WC-Stein insgesamt frei von wasserlöslichen Farbstoffen und weist ausschließlich Pigmente als Färbemittel auf.

**[0020]** Chemisch können die industriell wichtigsten Pigmente in acht Stoffklassen eingeteilt werden. Im Einzelnen sind dies Titandioxid, Ruß, Bismutpigmente, Oxide und Hydroxide, Eisencyanblau, Ultramarin, Cadmiumpigmente und Chromatpigmente. Die Gruppe der Oxide und Hydroxide wird weiter unterteilt in Eisenoxidpigmente, Chromoxid und Mischphasenoxidpigmente wie Rinmans Grün - letztere mit den Untergruppen Spinellpigmente, Hämatitpigmente, Inverse Spinellpigmente und Rutilderivate. Die Gruppe der Chromatpigmente unterteilt sich weiter in Chromgelb, Chromgrün und Molybdate.

**[0021]** Pigmente entstehen typischerweise in Form der Primärteilchen. Die Primärteilchen können über ihre Flächen zu Aggregaten zusammenwachsen. Von Agglomeraten spricht man, wenn Primärteilchen und/oder Aggregate über ihre Ecken/Kanten verbunden sind.

**[0022]** Erfindungsgemäß wird der WC-Stein beschrieben, wobei die eine erste Zusammensetzung und die eine zweite Zusammensetzung ein spiralförmiges Muster auf der Oberfläche des WC-Steins bilden. Eine Spirale, auch als Schneckenlinie bezeichnet, ist eine Kurve, die um einen Punkt oder eine Achse verläuft und sich je nach Betrachterperspektive von diesem Zentrum entfernt oder sich ihm annähert.

**[0023]** Bei einem solchen Muster sind die Phasengrenzen ausgedehnt und durch den geschwungenen spiralförmigen Verlauf besonders anfällig für eine Farbdiffusion. Die Phasengrenzen "verwischen" also besonders auffällig. Der erfindungsgemäße Effekt der entsteht, wenn wenigstens eine der Zusammensetzungen Pigmente enthält, und damit die Phasen klar voneinander abgegrenzt werden können, ist also besonders markant. Titanoxid ist eine Weißpigment, welches im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Pigment bezeichnet wird. Bevorzugt weist die eine erste Zusammensetzung und/oder die eine zweite Zusammensetzung, die Titandioxid als Pigment umfasst, keine weiteren Pigmente oder Farbstoffe aufweist. Die Phase, die von der entsprechenden Zusammensetzung gebildet wird, hat ein weißes Erscheinungsbild.

**[0024]** Die folgenden Ausführungsformen stellen eine Möglichkeit dar einen kugelförmigen WC-Stein mit einem spiralförmigen Muster bereitzustellen:

Exemplarisch wird ein Verfahren zur Herstellung des WC-Steins beschrieben, wobei die wenigstens eine erste Zusammensetzung und eine zweite Zusammensetzung, wobei sich die erste Zusammensetzung von der zweiten Zusammensetzung unterscheidet und die Herstellung des WC-Steins einen Coextrusionsschritt umfasst, wobei die erste Zusammensetzung in räumlichem Kontakt mit einem Teilbereich der Seitenwandung des Durchganges steht und die zweite Zusammensetzung in räumlichem Kontakt mit einem anderen Teilbereich der Seitenwandung steht.

**[0025]** Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung steht der Begriff Extrusion für ein Verfahren, bei dem eine oder mehrere Zusammensetzungen unter Druck bevorzugt kontinuierlich aus einer Öffnung herausgepresst werden. Die Öffnung ist einem Fachmann auch als Profildüse bekannt. Der dabei entstehende Körper mit dem Querschnitt der Öffnung wird Extrudat genannt.

**[0026]** Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung steht der Begriff Coextrusion für ein Extrusionsverfahren, wobei wenigstens eine erste Zusammensetzung und eine zweite Zusammensetzung in einem Extrusionskopf oder auch Extruderkopf genannt zusammengeführt werden.

**[0027]** Der Extruderkopf bildet einen Durchgang, wobei ein Ende des Durchgangs durch eine Profildüse gebildet ist, durch die die zusammengeführten Zusammensetzungen als Extrudat heraustreten können.

**[0028]** Während der Extrusion kommt es im Extrusionskopf im Wesentlichen zu keiner vollständigen homogenen Vermischungen der ersten Zusammensetzung und der zweiten Zusammensetzung. Anders ausgedrückt bleibt die erste Zusammensetzung und die zweite Zusammensetzung dahingehend erhalten, dass diese im Extrudat noch voneinander unterschieden werden können. Dies schließt nicht aus, dass es im Kontaktbereich der ersten Zusammensetzung und der zweiten Zusammensetzung teilweise zu einer leichten Vermischung oder Vermengung der Zusammensetzungen kommen kann.

**[0029]** Der Durchgang im Extruderkopf weist eine Seitenwandung auf. Die erste Zusammensetzung und die zweite Zusammensetzung werden derart im Extruderkopf zusammengeführt, dass die erste Zusammensetzung in räumlichem Kontakt mit einem Teilbereich der Seitenwandung des Extruderkopfes steht und die zweite Zusammensetzung in räumlichem Kontakt mit einem anderen Teilbereich der Seitenwandung des Extruderkopfes steht.

**[0030]** Eine solche Anordnung unterscheidet sich insbesondere von einer konzentrischen Coextrusion, bei welcher eine erste Zusammensetzung vollständig in räumlichem Kontakt mit der Seitenwandung des Extruderkopfes steht und eine zweite Zusammensetzung konzentrisch innerhalb der ersten Zusammensetzung extrudiert wird, d.h. die zweite Zusammensetzung in keinem räumlichen Kontakt mit der Seitenwandung des Extruderkopfes steht. Im Extrudat ist die zweite Zusammensetzung damit konzentrisch von der ersten Zusammensetzung umschlossen. Das erfindungsgemäße Extrudat und damit auch der erfindungsgemäße WC-Stein unterscheidet sich damit deutlich von einem solchen aus dem Stand der Technik bekannten konzentrischen Extrudat.

**[0031]** WC-Stein gemäß dem vorhergehenden Anspruch, wobei die erste Zusammensetzung einen ersten Aktivstoff aufweist und die zweite Zusammensetzung einen zweiten Aktivstoff aufweist, wobei sich der erste Aktivstoff und der zweite Aktivstoff voneinander unterscheiden.

**[0032]** Bevorzugt ist der erste Aktivstoff ein erster Farbstoff und der zweite Aktivstoff ein zweiter Farbstoff.

**[0033]** WC-Stein gemäß dem vorhergehenden Anspruch, wobei der erste Aktivstoff ein erster Duftstoff ist und der zweite Aktivstoff ein zweiter Duftstoff ist.

**[0034]** Exemplarisch wird ein Verfahren zur Herstellung des WC-Steins beschrieben, wobei die Herstellung des WC-Steins nach dem Coextrusionsschritt einen Formungsschritt umfasst. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform, bilden die Zusammensetzungen im Wesentlichen zu gleichen Anteilen die Oberfläche des WC-Blocks.

**[0035]** Die erfindungsgemäße Kugelform hat den Vorteil, dass diese aufgrund ihrer symmetrischen Geometrie den WC-Stein im Wesentlichen gleichmäßig abspülen lässt, d.h. das Wasser kann an allen Seiten gleichmäßig ablaufen. Eine solche Symmetrie ist insbesondere bei einem WC-Stein vorteilhaft, der zwei Zusammensetzungen umfasst, die im Wesentlichen zu gleichen Anteilen die Oberfläche des WC-Blocks bilden. So kommt es in Zusammenspiel mit der Symmetrie des WC-Steins zu einer gleichzeitigen Freisetzung beider Zusammensetzungen in das Spülwasser.

**[0036]** In der Regel ist eine gleichbleibende Abgabe der beiden Aktivstoffe über im Wesentlichen den gesamten Verwendungszeitraum gewünscht. Durch einen Kugelformungsschritt werden die beiden Zusammensetzung auf der Oberfläche miteinander dahingehend "verwoben", dass die beiden Zusammensetzungen schlierenartig miteinander verwoben werden und damit völlig gleichmäßig über die Oberfläche verteilt sind. Eine solche Verteilung der Zusammensetzungen auf der Oberfläche des Steins lässt sich insbesondere durch gleichzeitiges Schneiden und Kugelformen eines Zylindrischen (nicht-konzentrischen) Coextrudates erreichen.

**[0037]** Eine Kugelform ist ferner besonders vorteilhaft, da diese aufgrund ihrer hochsymmetrischen Geometrie der WC-Steine gleichmäßig abgespült wird. Dabei wird Spülwasser entlang der Oberfläche der Kugel gleichmäßig entlang geleitet und es kommt gleichmäßig mit der gesamten Oberfläche des Steins in Kontakt.

**[0038]** Bevorzugt umfasst die Erfindung einen WC-Stein sowie ein Verfahren zur Herstellung eines WC-Steins, wobei das Extrudat in kleinere Einheiten geschnitten wird.

**[0039]** Bevorzugt umfasst die Erfindung einen WC-Stein sowie ein Verfahren zur Herstellung eines WC-Steins, wobei das Extrudat in etwa gleich große kleinere Einheiten geschnitten wird. Exemplarisch wird ein Verfahren zur Herstellung des WC-Steins beschrieben, wobei der Durchgang im Wesentlichen zylinderförmig ausgebildet ist.

**[0040]** Der Umfang des Teilzylinders des Extrudats, der der ersten Zusammensetzung entspricht, kann anders sein als der Umfang des Teilzylinders, der der zweiten Zusammensetzung entspricht. Hierdurch lässt sich das Aussehen und das Freisetzungsprofil des WC-Steins maßgeschneidert ändern. Möglich ist beispielsweise, dass die erste Zusammensetzung einen Teilzylinder bildet mit  $3/4$  Kreisumfang und die zweite Zusammensetzung einen Teilzylinder bildet mit  $1/4$  Kreisumfang. Möglich ist beispielsweise ferner, dass die erste Zusammensetzung einen Teilzylinder bildet mit  $2/3$  Kreisumfang und die zweite Zusammensetzung einen Teilzylinder bildet mit  $1/3$  Kreisumfang. Bevorzugt ist allerdings, dass die beiden Zusammensetzungen jeweils einen Halbzylinder bilden. Anders ausgedrückt, sofern der Durchgang im Wesentlichen zylinderförmig ausgebildet ist, weist der Extrusionsstrang bevorzugt Halbzylinder mit gleicher Größe auf.

**[0041]** Exemplarisch wird ein Verfahren zur Herstellung des WC-Steins beschrieben, wobei der Teilbereich der Seitenwandung des Durchgangs, mit dem die erste Zusammensetzung in Kontakt steht und der Teilbereich der Seitenwandung des Durchganges, mit dem die zweite Zusammensetzung in Kontakt steht, eine im Wesentlichen gleich große Fläche aufweisen.

**[0042]** Teilt man einen Zylinder durch eine Ebene, die seine Achse enthält, so entstehen zwei kongruente Halbzylinder. Wie beim Zylinder bestimmen der Radius und die Höhe den Halbzylinder. Sofern der Durchgang im Wesentlichen zylinderförmig ausgebildet ist, weist der Extrusionsstrang Halbzylinder mit gleicher Größe auf.

**[0043]** Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Vorrichtung aufweisend wenigstens einen WC-Stein gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der wenigstens eine WC-Stein in einer Kammer der Vorrichtung vorliegt, wobei die Vorrichtung am Rand einer Toilette angebracht werden kann.

**[0044]** Vorzugsweise weist die Vorrichtung wenigstens zwei, bevorzugt wenigstens drei und weiter bevorzugt wenigstens vier WC-Steine auf.

**[0045]** Im Folgenden wird beispielhaft eine bevorzugte Vorrichtung beschreiben. Die Abgabevorrichtung besteht aus einem Behälter, welcher an seinem kopfseitigen Ende eine Einlassöffnung aufweist, durch die Spülwasser über das Spülwasserverteilelement in den Behälter eintreten kann. Das in den Behälter eingetretene Spülwasser löst etwas vom

im Behälter bevorrateten WC-Reinigungsblock, wobei das nunmehr mit der entsprechenden Zubereitung beladene Spülwasser den Behälter über die Auslassöffnung verlässt und so ins Innere des Toilettenbeckens abgegeben wird.

**[0046]** Das Spülwasserverteilelement ist in der hier beschriebenen Ausführungsform plattenartig ausgeformt. Daneben sind aber beispielsweise auch wannenartige, rutschenartige oder rampenartige Ausformungen sowie beliebige Kombinationen derselben möglich. Das Spülwasserverteilelement greift in den Spülwasserstrom des Toilettenbeckens ein, wobei üblicherweise die Hauptströmungsrichtung des Spülwasserstroms in Schwerkraftrichtung nach unten gerichtet ist. Der Spülwasserstrom wird durch das Spülwasserverteilelement, welches ähnlich wie eine Prallplatte wirkt, gebrochen und über die Oberfläche des Spülwasserverteilelements verteilt. Die dem Spülwasserfluss zugewandte Oberfläche des Spülwasserverteilelements kann flüssigkeitsleitende und/oder-verteilende Strukturen aufweisen, wie beispielsweise quer und/oder längs verlaufende Rillen, Kapillaren oder Gitter.

**[0047]** Das Spülwasserverteilelement kann ferner eine Öffnung aufweisen, durch welche Spülwasser in die Einlassöffnung des Behälters einfließen kann.

**[0048]** Das gezeigte WC-Körbchen weist ein Halteelement auf, durch den das WC-Körbchen am Rand eines Toilettenbeckens durch einen Benutzer lösbar angebracht werden kann.

**[0049]** Der Halter weist ein erstes Federelement und ein zweites Federelement auf, wobei im in der Toilette eingebauten Zustand des WC-Spülers das erste Federelement einen im Wesentlichen vertikalen Federweg und das zweite Federelement einen im Wesentlichen horizontalen Federweg aufweist, wodurch eine verbesserte und flexiblere Fixierung des WC-Körbchens an Toiletten mit unterschiedlichen Beckenrandstärken und -ausgestaltungen ermöglicht ist.

**[0050]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform weist die Abgabevorrichtung ein plattenartiges Spülwasserverteilelement auf, welches sich im eingebauten Zustand der Abgabevorrichtung in einem Toilettenbecken unmittelbar von unterhalb der Einlassöffnung des Behälters in Richtung des Toilettenrands erstreckt.

**[0051]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform weist der Durchgang innen eine Querschnittsfläche auf, die bevorzugt etwa 1 bis 10 cm<sup>2</sup> beträgt und weiter bevorzugt 2 bis 5 cm<sup>2</sup> beträgt. Gemäß einer weiteren Ausführungsform weist der Durchgang innen einen Durchmesser auf, der bevorzugt zwischen 15 mm und 30 mm, weiter bevorzugt zwischen 15 und 25 mm und weiter bevorzugt zwischen 18 mm und 22 mm beträgt.

**[0052]** Das Kugelvolumen beträgt bevorzugt 2 cm<sup>3</sup> bis 20 cm<sup>3</sup>, weiter bevorzugt 5 cm<sup>3</sup> bis 15 cm<sup>3</sup> und weiter bevorzugt 8 cm<sup>3</sup> bis 9 cm<sup>3</sup>. Gemäß einer weiteren Ausführungsform beträgt der Kugeldurchmesser bevorzugt 10 mm bis 40 mm, weiter bevorzugt 15 mm bis 30 mm und weiter bevorzugt 22 mm bis 28 mm. Gemäß einer weiteren Ausführungsform beträgt das Kugelgewicht bevorzugt 5 bis 30 g, weiter bevorzugt 5 bis 20 g und weiter bevorzugt 10 bis 15 g.

**[0053]** Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines festen WC-Steins umfassend einen Coextrusionsschritt, wobei die wenigstens eine erste Zusammensetzung und eine zweite Zusammensetzung, vor dem Verlassen durch eine Profildüse, in einem Durchgang eines Extrusionskopfes derart zusammengeführt werden, dass die erste Zusammensetzung in räumlichem Kontakt mit einem Teilbereich der Seitenwandung des Durchganges steht und die zweite Zusammensetzung in räumlichem Kontakt mit einem anderen Teilbereich der Seitenwandung steht.

**[0054]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dahingehend ausgestaltet, dass das Verfahren ferner umfasst: wenigstens einen Schneideschritt, wobei durch den Formungsschritt das Extrudat zu kleineren Einheiten geschnitten wird.

**[0055]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dahingehend ausgestaltet, dass das Verfahren ferner umfasst: wenigstens einen Schneideschritt, wobei durch den Formungsschritt das Extrudat zu kleineren Einheiten geschnitten wird. Der Schneideschritt findet bevorzugt im Wesentlichen gleichzeitig mit einem Formungsschritt statt, wobei der Formungsschritt bevorzugt ein Kugelformungsschritt ist.

**[0056]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dahingehend ausgestaltet, dass das Verfahren ferner umfasst: einen Formungsschritt, wobei durch den Formungsschritt das Extrudat zu einer Kugel geformt wird und der WC-Stein damit im Wesentlichen eine Kugelgeometrie aufweist.

**[0057]** Bevorzugt erfolgt das Zuschneiden des Strangs in Abmessungen, die in allen drei Raumrichtungen ähnlich groß sind. Eine anschließende Ballformung bzw. Kugelformung ist möglich, aber nicht zwingen erforderlich.

**[0058]** Neben einer zylindrischen Stranggeometrie sind auch weitere Geometrien möglich wie z.B. dreieckig, rechteckig, sternförmig, oder auch anderweitig figürliche Formen. Hierbei ist vorteilhaft, dass ein weiterer Formungsschritt entfällt. Ferner lässt sich hierdurch auch eine Variation des Freisetzungsprofils erreichen.

**[0059]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dahingehend ausgestaltet, dass der Schneideschritt und der Formungsschritt gleichzeitig durchgeführt werden. Dabei wird beispielsweise durch rotierende Walzen der Strang geschnitten und gleichzeitig durch die Walzenform zu einer Kugel geformt. Solche Verfahren sind für Extrudate mit einer einzigen Zusammensetzung aus der Herstellung für Schokoladenkugeln bekannt. Im Falle der vorliegenden Erfindung wurde überraschend festgestellt, dass solche Verfahren bei Extrudaten mit zwei Zusammensetzungen, die beiden Zusammensetzungen spiralförmig, also schlierenartig, miteinander verweben.

**[0060]** Es wurden folgende Zusammensetzungen hergestellt. Die Beurteilung der Phasenfarbstabilität erfolgte gemäß der folgenden Reihenfolge: - - (sehr schlecht), - (schlecht), akzeptabel (o), gut (+), sehr gut (++).

## EP 4 086 331 B1

	C1	C2	C3
Natrium Sulfat	49,09	49,09	49,08
Alkylbenzolsulfonat Na	25	25	25
Olefinsulfonat-Na C14-16	15	15	15
Alkoholethoxylat C16-18 25 EO	10	10	10
Farbstoff Rot (Phase 1)	-	0,01	0,01
Farbstoff Blau (Phase 2)	0,01	-	0,01
Phasenstabilität Farbe	-	-	--

	E1	E2	E3
Natrium Sulfat	49,99	49,79	49,59
Alkylbenzolsulfonat Na	25	25	25
Olefinsulfonat-Na C14-16	15	15	15
Alkoholethoxylat C16-18 25 EO	10	10	10
Pigment Violett (Phase 1)	0,01	0,01	0,01
Titandioxid (Phase 1)	-	-	0,2
Titandioxid (Phase 2)	-	0,2	0,2
Phasenstabilität Farbe	o	+	++

	E4	E5	E6
Natrium Sulfat	49,98	49,78	49,59
Alkylbenzolsulfonat Na	25	25	25
Olefinsulfonat-Na C14-16	15	15	15
Alkoholethoxylat C16-18 25 EO	10	10	10
Pigment Violett (Phase 1)	0,01	0,01	0,0,1
Titandioxid (Phase 1)	-	0,2	0,2
Pigment Grün (Phase 2)	0,01	0,01	0,01
Titandioxid (Phase 2)	-	-	0,2
Phasenstabilität Farbe	o	+	++

**[0061]** Sämtliche Phasen werden in der Anwendung zusätzlich noch mit Duftstoffen versehen. Es wurde Puricolor Violett PVI 23-L & als Pigment Violett verwendet und PV Fast Green GNX als Pigment Grün. In den Vergleichsversuchen wurde Solvaperm Blue 2B als blauer Farbstoff verwendet, während Duasyn Brilliant Red F3B-SF Liquid als roter Farbstoff verwendet wurde.

**[0062]** Die Mengenangaben sind anteilige Gew.-% Angaben bezogen auf das gesamte Gewicht des WC-Steins.

**[0063]** In den Vergleichsversuchen C1, C2 und C3 wurden herkömmliche wasserlösliche Farbstoffe (keine Pigmente) verwendet. Es zeigte sich eine starke Diffusion der Farbstoffe und damit ein derart starkes Verwischen der Phasen, dass die Phasengrenzen nicht mehr erkennbar waren.

**[0064]** In den erfindungsgemäßen Versuchen E1, E2 und E3 wurden WC-Steine mit einer bunten Phase 1 und einer weißen Phase 2 bereitgestellt, wobei zumindest ein Pigment eingesetzt (buntes Pigment in Phase 1 und/oder Titandioxid als Weißpigment in Phase 2). Hier zeigten sich besonders eindrucksvolle Resultate, bei der Verwendung eines bunten Pigmentes in der ersten Phase und gleichzeitig von Titandioxid als Weißpigment in der zweiten Phase. Auch wenn

Titandioxid in der weißen Phasen nicht zwingend zur Farbgebung notwendig ist, stabilisiert dieses doch die Phasengrenze zusätzlich.

**[0065]** In den weiteren Versuchen E4, E5 und E6 wurden zwei Pigmente eingesetzt (buntes Pigment in Phase 1 und Phase 2 sowie optional Titandioxid als Weißpigment in Phase 1 und/oder Phase 2). Hier konnte gezeigt werden, dass die Phasengrenze weiter stabilisiert werden kann durch zusätzliche Verwendung von Titandioxid in einer der beiden Phasen und noch bevorzugter zusätzlich in beiden Phasen.

**[0066]** Die kugelförmigen WC-Steine wurden gemäß dem beschriebenen nicht-konzentrischen Coextrusionsverfahren erhalten. Die beiden Phasen zeigten einen spiralförmigen, verschlungenen Verlauf.

**[0067]** Alle Angaben sind als Gew.-% bezogen auf den Gesamtgehalt in der Zusammensetzung zu verstehen.

**[0068]** Der Begriff "Phase 1" bzw. "Phase 2" entspricht der ersten Zusammensetzung bzw. der zweiten Zusammensetzung gemäß der in der Anmeldung ansonsten verwendeten Terminologie.

**[0069]** Es zeigt sich überraschenderweise, dass durch die Verwendung von Pigmenten in wenigstens einer der beiden Phasen die Tendenz der Farben zwischen den Phasen zu diffundieren deutlich vermindert werden konnte. Während in den Vergleichsversuchen die Phasengrenzen "verwischen", waren in den erfindungsgemäßen Beispielen die Phasen klar voneinander abgegrenzt. Die WC-Steine gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen waren insgesamt deutlich optisch ansprechender als die WC-Steine gemäß den Vergleichsbeispielen.

**[0070]** Diese Erkenntnisse sind darüber hinaus umso überraschender, da die WC-Steine fest sind also kein oder allenfalls geringe Mengen Wasser umfassen.

**[0071]** Die WC-Steine wurden in eine Vorrichtung eingebracht, am Rand einer Toilette angebracht und mittels Spülen getestet, wobei bei allen WC-Steinen eine im Wesentlichen gleichmäßige Abspülen der beiden Zusammensetzungen beobachtet werden kann.

**[0072]** Mittlerweise sind kugelförmige WC-Steine mit unterschiedlichsten Kombinationen von verschiedenen Tensiden bekannt. So können die Zusammensetzungen nur anionische Tenside, nur nicht-ionische Tenside oder Mischungen hiervon beinhalten. Auch kationische Tenside sind denkbar. Die angeführten Zusammensetzungen sind daher nur exemplarisch und nicht einschränkend zu verstehen.

**[0073]** Anhand der beigefügten Zeichnungen werden Ausführungsformen der WC-Reinigungsblöcke erläutert, insbesondere werden Möglichkeiten beschrieben, einen WC-Stein mit spiralförmigem Muster bereitzustellen. Allerdings sind dem Fachmann auch andere Möglichkeiten bekannt spiralförmige Muster bereitzustellen, beispielsweise mittels Schmelzen zweier Zusammensetzungen. Im Einzelnen sind dargestellt:

Fig. 1 Konzentrische Coextrusion aus dem Stand der Technik

Fig. 2 Nicht-konzentrische Coextrusion gemäß der Erfindung

Fig. 3 Vorrichtung für eine Nichtkonzentrische Coextrusion gemäß der Erfindung

Fig. 4 WC-Stein gemäß der Erfindung

Fig. 5 Weiterer WC-Stein gemäß der Erfindung

Bezugszeichenliste:

#### **[0074]**

105 Extruderkopf

110 Durchgang des Extruderkopfes

110a Seitenwandung des Extruderkopfes

121 erste Zusammensetzung

122 zweite Zusammensetzung

205 Extruderkopf

210 Durchgang des Extruderkopfes

210a Teil der Seitenwandung des Extruderkopfes

220b Teil der Seitenwandung des Extruderkopfes

221 erste Zusammensetzung

222 zweite Zusammensetzung

300 Vorrichtung zur Herstellung des erfindungsgemäßen WC-Blocks

305 Durchgang des Extruderkopfes

310 Durchgang des Extruderkopfes

310a Teilbereich der Seitenwandung des Extruderkopfes

310b Teilbereich der Seitenwandung des Extruderkopfes

312 Profildüse

320b Seitenwandung des Extruderkopfes

321 erste Zusammensetzung  
 322 zweite Zusammensetzung  
 330 Schnittstelle  
 402 WC-Block erhalten ohne Kugelformungsschritt  
 521 erste Zusammensetzung  
 522 zweite Zusammensetzung  
 502 WC-Block erhalten mit Kugelformungsschritt  
 521 erste Zusammensetzung  
 522 zweite Zusammensetzung

**[0075]** Figur 1 zeigt einen Extruderkopf (105) aufweisend einen Durchgang (110), der in einem Verfahren eingesetzt wird, um einen festen WC-Stein gemäß dem Stand der Technik herzustellen. Der Extruderkopf stellt ein Extrudat bereit aufweisend wenigstens eine erste Zusammensetzung (121) und eine zweite Zusammensetzung (122). Die erste Zusammensetzung und die zweite Zusammensetzung unterscheiden sich voneinander. Die Herstellung des WC-Steins umfasst einen Coextrusionsschritt der konzentrisch erfolgt. Bei der konzentrischen Extrusion steht die erste Zusammensetzung in räumlichem Kontakt mit der gesamten Seitenwandung des Durchganges (110a), während die zweite Zusammensetzung nicht in räumlichem Kontakt mit Seitenwandung des Durchganges steht.

**[0076]** Figur 2 zeigt einen Extruderkopf (205) aufweisend einen zylinderförmigen Durchgang (210), der in einem Verfahren eingesetzt wird um einen festen WC-Stein gemäß der Erfindung herzustellen. Der Extruderkopf stellt ein Extrudat bereit aufweisend wenigstens eine erste Zusammensetzung (221) und eine zweite Zusammensetzung (222). Die erste Zusammensetzung und die zweite Zusammensetzung unterscheiden sich voneinander. Die Herstellung des WC-Steins umfasst einen Coextrusionsschritt, der nicht-konzentrisch erfolgt. Bei dieser erfindungsgemäßen Extrusion steht die erste Zusammensetzung in räumlichem Kontakt mit einem Teilbereich der Seitenwandung des Durchganges (210a), während die zweite Zusammensetzung mit einem anderen Teilbereich der Seitenwandung (210b) des zylinderförmigen Durchganges in Kontakt steht.

**[0077]** Figur 3 zeigt eine Vorrichtung (300) umfassend einen Extruderkopf (305) aufweisend einen Durchgang (310), die in einem Verfahren eingesetzt wird, um einen festen WC-Stein gemäß der Erfindung herzustellen. Der Extruderkopf stellt ein Extrudat bereit aufweisend wenigstens eine erste Zusammensetzung (321) und eine zweite Zusammensetzung (322). Die erste Zusammensetzung und die zweite Zusammensetzung unterscheiden sich voneinander. Die Herstellung des WC-Steins umfasst einen Coextrusionsschritt, der nicht-konzentrisch erfolgt. Bei dieser erfindungsgemäßen Extrusion steht die erste Zusammensetzung in räumlichem Kontakt mit einem Teilbereich der Seitenwandung des Durchganges (310a), während die zweite Zusammensetzung mit einem anderen Teilbereich der Seitenwandung (310b) des Durchganges in Kontakt steht. Dabei werden die zunächst getrennten Stränge im Extruderkopf vereinigt. Der coextrudierte Strang wird durch eine Profildüse (312) aus dem Extruderkopf herausgepresst. Es folgen ein oder mehrere Schneideschritte. Gemäß der gezeigten Ausführungsform ist das Verfahren dahingehend ausgestaltet, das durch mehrere Schnitte der Block in kleinere Einheiten getrennt wird. Die Schnitte können gleichzeitig oder zeitlich getrennt erfolgen.

**[0078]** Figur 4 zeigt einen WC-Stein (402), der mittels eines Coextrusionsschrittes, der nicht-konzentrisch erfolgt, hergestellt wurde. In der gezeigten speziellen Ausführungsform besteht der WC-Stein aus zwei Halbzylindern, wobei ein Halbzylinder aus einer ersten Zusammensetzung (421) besteht und der andere Halbzylinder aus einer zweiten Zusammensetzung (422) besteht. Der in Figur 4 gezeigte WC-Stein wurde ohne anschließenden Kugelformungsschritt erhalten, d.h. das zylindrische Extrudat wurde lediglich geschnitten und damit in kleinere Stücke zerteilt.

**[0079]** Figur 5 zeigt einen WC-Stein (502), der mittels eines Coextrusionsschrittes, der nicht-konzentrisch erfolgt, hergestellt wurde. In der gezeigten speziellen Ausführungsform wurde das Extrudat, welches aus zwei Halbzylindern besteht, wobei ein Halbzylinder aus einer ersten Zusammensetzung besteht (521) und der andere Halbzylinder aus einer zweiten Zusammensetzung besteht (522) in kleinere Stücke geschnitten und mittels eines Kugelformungsschrittes geformt, d.h. das zylindrische Extrudat wurde geschnitten und zu einer Kugel verformt. Durch einen Kugelformungsschritt werden die beiden Zusammensetzungen auf der Oberfläche miteinander "verwoben" und bilden ein spiralförmiges Muster aus, wobei die beiden Zusammensetzungen schlierenartig miteinander verwoben sind und in etwa gleich große Flächen der Oberfläche des WC-Steins einnehmen. Eine solche Verteilung der Zusammensetzungen auf der Oberfläche des Steins lässt sich insbesondere durch gleichzeitiges Schneiden und Kugelformen eines zylindrischen (nicht-konzentrischen) Coextrudates erreichen. Dabei wird das zylindrische Coextrudat zwischen zwei rotierenden Rollen positioniert, die den länglichen Strang in die einzelnen WC-Steine "schneiden" und gleichzeitig jeden Stein zu einer Kugel formen. Solche Verfahren sind bekannt aus dem Bereich der Herstellung von Schokoladenkugeln. Hersteller entsprechender als Abrollmaschinen für Schokoladenkugeln bezeichneter Maschinen ist beispielsweise die Firma Krüger & Salecker Maschinenbau GmbH & Co. KG, wobei insbesondere der Typ ARM 0252 - 0601 bevorzugt ist. Bei dem spiralförmigen Muster sind die Phasengrenzen ausgedehnt und durch den geschwungenen spiralförmigen Verlauf besonders anfällig für eine Farbdiffusion. Die Phasengrenzen "verwischen" also besonders auffällig. Der erfindungsgemäße Effekt der



entsteht, wenn wenigstens eine der Zusammensetzungen Pigmente enthält, und damit die Phasen klar voneinander abgegrenzt werden können, ist also besonders markant.

## 5 Patentansprüche

1. Ein fester WC-Stein (402, 502) aufweisend wenigstens eine erste Zusammensetzung (121, 221, 321, 421, 521) und eine zweite Zusammensetzung (122, 222, 322, 422, 522), **dadurch gekennzeichnet, dass**

die eine erste Zusammensetzung (121, 221, 321, 421, 521) als auch die eine zweite Zusammensetzung (122, 222, 322, 422, 522) wenigstens teilweise die Oberfläche des WC-Steins (402, 502) bilden; und ferner die eine erste Zusammensetzung (121, 221, 321, 421, 521) und/oder die eine zweite Zusammensetzung (122, 222, 322, 422, 522) ein Pigment umfasst; und wobei

der WC-Stein eine Kugelgeometrie aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eine erste Zusammensetzung (121, 221, 321, 421, 521) und die eine zweite Zusammensetzung (122, 222, 322, 422, 522) ein spiralförmiges Muster auf der Oberfläche des WC-Steins (402, 502) bilden.

2. WC-Stein gemäß Anspruch 1, wobei die eine erste Zusammensetzung (121, 221, 321, 421, 521) und/oder die eine zweite Zusammensetzung (122, 222, 322, 422, 522) ein Weißpigment als Pigment umfasst.

3. WC-Stein gemäß Anspruch 1, wobei die eine erste Zusammensetzung (121, 221, 321, 421, 521) ein buntes Pigment und ein Weißpigment umfasst und die eine zweite Zusammensetzung (122, 222, 322, 422, 522) ein Weißpigment umfasst.

4. Vorrichtung aufweisend wenigstens einen WC-Stein gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der wenigstens eine WC-Stein in einer Kammer der Vorrichtung vorliegt, wobei die Vorrichtung am Rand einer Toilette angebracht werden kann.

5. Vorrichtung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, wobei die Vorrichtung wenigstens zwei, bevorzugt wenigstens drei und weiter bevorzugt wenigstens vier WC-Steine aufweist.

## Claims

1. A solid toilet block (402, 502) comprising at least a first composition (121, 221, 321, 421, 521) and a second composition (122, 222, 322, 422, 522), **characterised in that**

the one first composition (121, 221, 321, 421, 521) as well as the one second composition (122, 222, 322, 422, 522) at least partially form the surface of the toilet block (402, 502); and furthermore

the first composition (121, 221, 321, 421, 521) and/or the second composition (122, 222, 322, 422, 522) comprises a pigment; and wherein

the WC block has a spherical geometry, **characterised in that** the one first composition (121, 221, 321, 421, 521) and the one second composition (122, 222, 322, 422, 522) form a spiral pattern on the surface of the toilet block (402, 502).

2. toilet block according to claim 1, wherein the one first composition (121, 221, 321, 421, 521) and/or the one second composition (122, 222, 322, 422, 522) comprises a white pigment as pigment.

3. toilet stone according to claim 1, wherein the one first composition (121, 221, 321, 421, 521) comprises a coloured pigment and a white pigment and the one second composition (122, 222, 322, 422, 522) comprises a white pigment.

4. device comprising at least one toilet block according to one of the preceding claims, wherein the at least one toilet block is present in a chamber of the device, whereby the device can be attached to the edge of a toilet.

5. device according to the preceding claim, wherein the device has at least two, preferably at least three and more preferably at least four WC blocks.

Revendications

1. Pierre de WC solide (402, 502) comprenant au moins une première composition (121, 221, 321, 421, 521) et une deuxième composition (122, 222, 322, 422, 522), **caractérisée en ce que**

ladite première composition (121, 221, 321, 421, 521) ainsi que ladite deuxième composition (122, 222, 322, 422, 522) forment au moins partiellement la surface de la pierre de WC (402, 502) ; et en outre ladite première composition (121, 221, 321, 421, 521) et/ou ladite deuxième composition (122, 222, 322, 422, 522) comprend un pigment ; et dans lequel

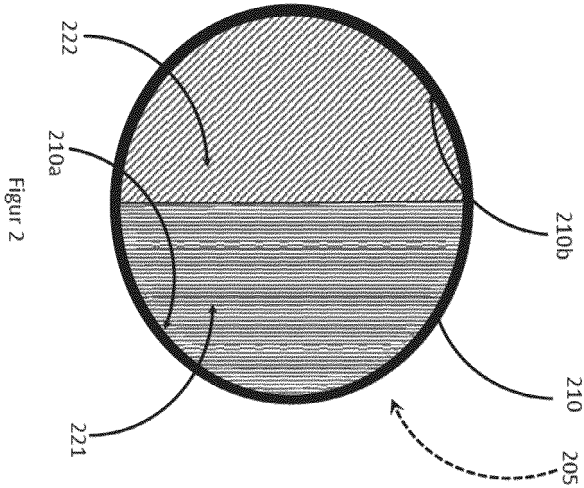
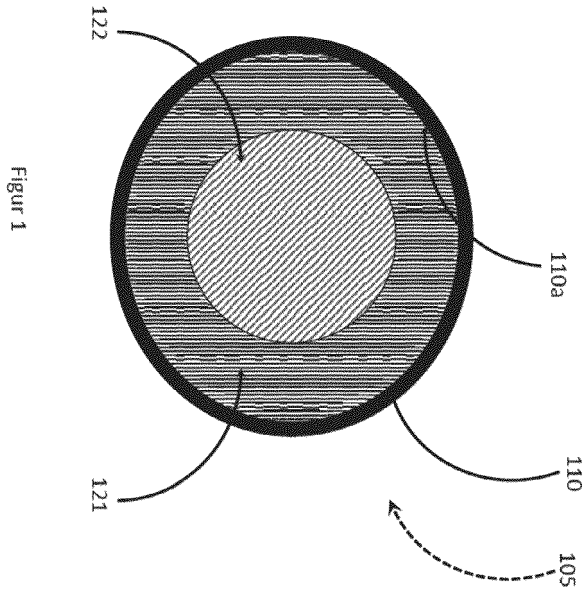
la pierre de WC présente une géométrie sphérique, **caractérisée en ce que** ladite première composition (121, 221, 321, 421, 521) et ladite deuxième composition (122, 222, 322, 422, 522) forment un motif en spirale sur la surface de la pierre de WC (402, 502).

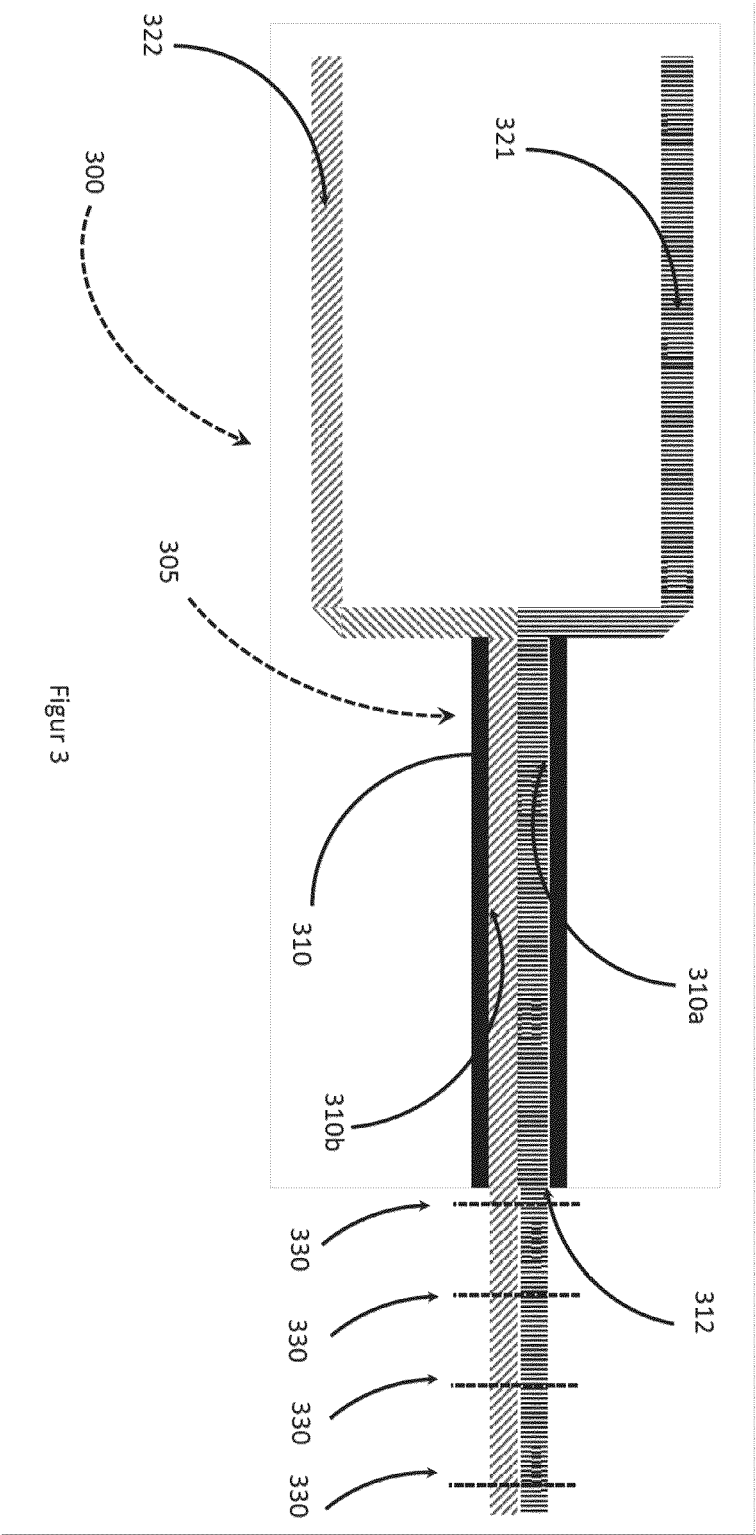
2. pierre de WC selon la revendication 1, dans laquelle l'une des premières compositions (121, 221, 321, 421, 521) et/ou l'une des deuxièmes compositions (122, 222, 322, 422, 522) comprend un pigment blanc comme pigment.

3. pierre de WC selon la revendication 1, dans laquelle la première composition (121, 221, 321, 421, 521) comprend un pigment coloré et un pigment blanc et la deuxième composition (122, 222, 322, 422, 522) comprend un pigment blanc.

4. dispositif comprenant au moins une pierre de WC selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le au moins un bloc WC est présent dans une chambre du dispositif, le dispositif pouvant être monté sur le bord d'une toilette.

5. dispositif selon la revendication précédente, dans lequel le dispositif comprend au moins deux, de préférence au moins trois et plus préférablement au moins quatre blocs WC.





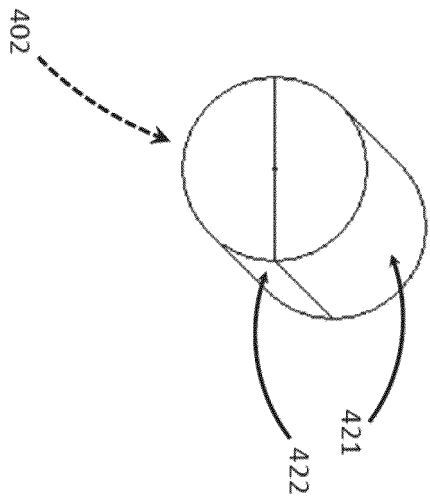


Figure 4

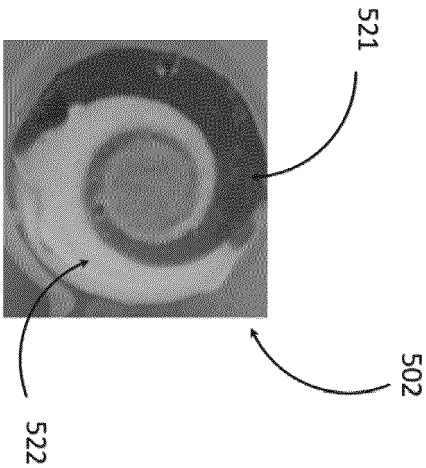


Figure 5

**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 69934422 T2 [0004]
- WO 2006070209 A1 [0004]
- EP 3628726 A1 [0004]