

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 925 068**

51 Int. Cl.:

**A61L 2/18** (2006.01)

**E03D 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2016 PCT/EP2016/067781**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2017 WO17025320**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2016 E 16747470 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2022 EP 3331980**

54 Título: **Pastilla de limpieza de inodoro y canastilla para inodoro**

30 Prioridad:

**07.08.2015 DE 102015215135**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.10.2022**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**

**Henkelstraße 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**REICHERT, CHRISTIAN;  
TREBBE, UWE;  
HORN, MICHAEL;  
CAPPLEMAN, ROBERT STEPHEN y  
VÖLKER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 925 068 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Pastilla de limpieza de inodoro y canastilla para inodoro

5 La presente invención pertenece al campo de las pastillas de limpieza de inodoro, y se refiere a una pastilla de limpieza de inodoro, que está compuesta por al menos una masa y un núcleo. La invención también se refiere a una canastilla para inodoro que comprende una pastilla de limpieza de inodoro según la invención.

10 Se conocen las pastillas de limpieza de inodoro con dos masas, por ejemplo por el documento EP0791047 B1. Aquí se describe una pastilla de limpieza de inodoro, en la que una masa está rodeada al menos parcialmente por una masa adicional. Como las dos masas presentan un principio activo común en diferentes concentraciones, con la descarga, y al pasar completamente a la masa interna, se produce un cambio de la concentración del principio activo. No obstante, este cambio es brusco, y con esta técnica no es posible un cambio continuo sin un gran esfuerzo.

15 Por el documento DE102008028138A1 se conocen pastillas de limpieza de inodoro recubiertas, a este respecto, las composiciones de la pastilla de limpieza de inodoro y su recubrimiento están separadas. En un primer uso, por ejemplo, con la primera descarga, no se libera nada de principio activo de la pastilla de limpieza de inodoro al agua de descarga, sino de su recubrimiento. De este modo pueden ajustarse las propiedades ópticas de la pastilla de  
20 limpieza de inodoro. Además, el documento WO2010018006 prevé recubrir las pastillas de limpieza de inodoro para ajustar las propiedades ópticas.

25 Por el documento WO2006070209 se conocen pastillas de limpieza de inodoro cilíndricas que presentan un núcleo. Éstas se utilizan principalmente como bloques de limpieza para el interior de la cisterna y están realizadas para permanecer en el agua.

En el documento WO2012062914 se describen pastillas o bloques de limpieza de inodoro de varias capas, pudiendo presentar las diferentes capas diferentes acciones.

30 El documento US4460490 muestra un bloque de limpieza de inodoro independiente para su inmersión en la cisterna de un inodoro, con un cuerpo moldeado, que está formado por una composición de limpieza que se disuelve lentamente, que contiene al menos un agente tensioactivo, y con una pastilla, que comprende un agente blanqueador, que está incrustado en el cuerpo moldeado o se adhiere al mismo.

35 El documento US6806244 da a conocer una composición para su uso en un depósito de agua en el ámbito de los sanitarios, caracterizada por una composición de base que esencialmente despliega su función tras su adición a la carga de agua del depósito de agua, en forma de pastilla y al menos una partícula, con al menos un núcleo, que contiene al menos una sustancia que esencialmente despliega su función tras un vaciado al menos parcial de la primera carga de agua del depósito de agua y la entrada de agua limpia, y una envoltura que rodea el o los núcleos de manera esencialmente completa.  
40

El documento EP1553162 muestra un bloque de limpieza de inodoro y refrescante que está compuesto por una fase sólida y una fase de gel situada en la superficie de la fase sólida.

45 Una característica esencial de las formas de realización ya conocidas del estado de la técnica es que la transición entre las capas es brusca, en particular cuando la transición constituye un indicador de uso. Todavía no se ha encontrado ninguna solución para llevar a cabo un cambio continuo de la liberación de principio activo.

50 Este problema se elimina mediante una pastilla de limpieza de inodoro según la reivindicación 1. La presente invención se refiere a una pastilla de limpieza de inodoro, que está compuesta por al menos un revestimiento y un núcleo. El revestimiento comprende una primera composición y el núcleo comprende una segunda composición. Preferiblemente la primera y la segunda composición se distinguen por al menos una de las características siguientes: principios activos diferentes, concentración diferente de un mismo principio activo o una viscosidad diferente. El revestimiento rodea parcialmente la masa del núcleo. El núcleo, en al menos un lado de la pastilla de  
55 limpieza de inodoro, sobresale como un polo hasta la superficie de la pastilla de limpieza de inodoro y a este respecto queda expuesto. El curso del núcleo en la pastilla de limpieza de inodoro está configurado de tal modo que cambia la superficie del área expuesta con el desgaste uniforme de la superficie de la pastilla de limpieza de inodoro.

60 A este respecto, desde el principio, es posible liberar principios activos desde el revestimiento y el núcleo a la descarga al mismo tiempo con una forma externa geométrica muy diferente de la pastilla de limpieza de inodoro. A este respecto, la relación de liberación de principios activos desde el revestimiento y desde el núcleo puede adaptarse de manera específica al número de descargas. La relación de liberación puede estar adaptada en particular de tal modo que cambien de manera continua con el número de descargas. Se prefiere que el cambio sea  
65 continuo.

Preferiblemente, el cambio de la superficie del área expuesta del núcleo y así el cambio de la composición de principio activo liberada en cada caso a la descarga, se determina por la situación inicial en la pastilla de limpieza de inodoro no disuelta. Dicho de otro modo, la situación inicial es, preferiblemente, la pastilla de limpieza de inodoro no disuelta en el estado original no usado. En el sentido de la invención "expuesta" quiere decir la superficie descubierta.

Adicionalmente pueden estar previstos recubrimientos externos, por ejemplo por toda la superficie, de la pastilla de limpieza de inodoro, que por ejemplo son responsables del brillo de la pastilla de limpieza de inodoro no usada. Estas capas suelen ser muy delgadas, de modo que se disuelven con las primeras descargas, preferiblemente ya con las 3 primeras descargas, de manera particularmente preferida ya con la primera descarga.

Por consiguiente, la verdadera liberación de principios activos al agua de descarga no empieza hasta que no se disuelve este recubrimiento externo. Por tanto, para la presente invención, se entiende como situación inicial para la pastilla de limpieza de inodoro no disuelta, la pastilla de limpieza de inodoro, sin este recubrimiento externo.

Según la invención se prevé que la superficie del área expuesta del núcleo disminuya con el desgaste uniforme de la superficie de la pastilla de limpieza de inodoro. Así, por ejemplo, es posible disminuir la liberación de un principio activo, que se liberará desde el núcleo, de tal modo que un usuario pueda percibir la disminución como indicador de uso.

Preferiblemente el núcleo, visto desde el exterior de la pastilla de limpieza de inodoro preferiblemente de forma redonda, hacia el centro de la pastilla de limpieza de inodoro, forma un cono o al menos un cono truncado con una pared cóncava. La base del cono es una figura geométrica proyectada sobre la superficie externa de la pastilla de limpieza de inodoro, preferiblemente la superficie esférica, preferiblemente la proyección de un círculo, una elipse, un polígono, o una forma ligeramente modificada respecto a los mismos.

Se prefiere que la relación del área de la superficie expuesta del núcleo con respecto a la superficie expuesta del revestimiento sea, con la pastilla de limpieza de inodoro no disuelta de entre el 5% y el 67%, de manera particularmente preferida entre el 10% y el 38%.

También es posible un recubrimiento completo de la pastilla de limpieza de inodoro en el estado original no usado de la pastilla de limpieza de inodoro por el núcleo (recubrimiento del 99%-100%), o por el revestimiento, aunque se prefiere en menor medida. En concreto, por el recubrimiento completo, con la pastilla de limpieza de inodoro no disuelta, en primer lugar puede liberarse sólo una composición.

Se prefiere que tras un uso parcial de la pastilla de limpieza de inodoro la relación del área de la superficie expuesta del núcleo con respecto a la superficie expuesta del revestimiento sea de entre 1:3 y 1:1.

La pastilla de limpieza de inodoro comprende un segundo polo, que sobresale hacia la superficie en el lado de la pastilla de limpieza de inodoro opuesto al primer polo y a este respecto queda expuesto.

Preferiblemente al menos un, preferiblemente el segmento de núcleo central está configurado como segmento cilíndrico. En particular para pastillas de limpieza de inodoro de dos polos, el núcleo puede realizarse con una distribución esencialmente simétrica hacia los dos polos, siempre que el segmento central sea cilíndrico.

También se prefiere que el primer polo y el segundo polo estén unidos por un cordón. Se prefiere una configuración del núcleo de una sola pieza. De este modo se obtiene una mejor evolución temporal de la liberación de principio activo durante el uso de la pastilla de limpieza de inodoro.

En el caso de las pastillas de limpieza de inodoro de dos polos, en particular aquéllas que están unidas por un cordón, el curso de la sección transversal del núcleo entre el primer polo y el segundo polo presenta una disminución de la sección transversal.

Según una forma de realización preferida de la invención, en particular en combinación con las pastillas de limpieza de inodoro de dos polos, se prevé que el revestimiento rodee el núcleo en forma de anillo. Esto permite que el núcleo se extienda por el centro del anillo y se despliegue respectivamente por un lado como primer y segundo polo.

Se prefiere que la pastilla de limpieza de inodoro sea esférica. La esfericidad es de preferiblemente entre 0,8 y 1, es decir, esencialmente redonda, en particular preferiblemente entre 0,85 y 1, de manera muy particularmente preferida entre 0,9 y 1. Una realización particularmente preferida de la invención prevé una canastilla para inodoro que comprende al menos 2, preferiblemente al menos 3 pastillas de limpieza de inodoro esféricas que están dispuestas en una fila, siendo además preferible que los polos de las pastillas de limpieza de inodoro estén en una disposición aleatoria. Disposición aleatoria significa que las pastillas de limpieza de inodoro incluidas en la disposición de pastillas de limpieza de inodoro tienen orientaciones de polo diferentes. La fabricación de una canastilla para inodoro de este tipo es más económica porque no es necesaria una orientación previa de las pastillas de limpieza de inodoro. Se encontró que con las pastillas de limpieza de inodoro esféricas según la invención no es necesaria una

orientación previa para proporcionar la relación de liberación deseada, con el número de descargas. Evidentemente las pastillas de limpieza de inodoro también pueden estar orientadas, en caso de que se desee una forma estética determinada, en particular en caso de que el núcleo y el revestimiento presenten colores diferentes.

- 5 La esfericidad  $\Psi$  de un cuerpo K es la relación de la superficie del cuerpo con respecto a la superficie de una esfera de igual volumen:

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

- 10 donde  $V_p$  designa el volumen del cuerpo y  $A_p$  su superficie. Gracias a la configuración de forma redonda casi ideal de la pastilla de limpieza de inodoro se produce un uso homogéneo del bloque de limpieza de inodoro de tal modo que la pastilla de limpieza de inodoro mantiene esencialmente su forma redonda incluso durante o después de las operaciones de descarga y un desgaste correspondiente del bloque de limpieza de inodoro.

- 15 El diámetro de la pastilla de limpieza de inodoro de forma redonda asciende preferiblemente a entre 1 mm y 10 cm, preferiblemente a entre 5 mm y 5 cm, en particular preferiblemente a entre 1 cm y 3 cm.

Otro objeto de la invención es un procedimiento correspondiente para la fabricación de un bloque de limpieza de inodoro con simetría de rotación, que comprende las etapas de

- 20 a) mezclar los ingredientes para la composición del núcleo, y mezclar los ingredientes para la composición del revestimiento,  
 b) realizar una coextrusión de las al menos dos mezclas,  
 c) cortar el cordón extrudido en porciones de una masa definida,  
 25 d) realizar una conformación hasta obtener cuerpos con simetría de rotación, de modo que el núcleo en al menos un lado de la pastilla de limpieza de inodoro, sobresalga como un polo hasta la superficie y a este respecto quede expuesto.

- 30 A este respecto, la conformación d) se produce preferiblemente en una máquina de laminación de bolas o una prensa. Una máquina de laminación de bolas preferida es aquella que tiene tres moldes o rodillos giratorios, en los que puede colocarse el cordón, y mediante una disminución de la distancia entre los rodillos se corta el cordón por el molde de los rodillos y se forma una bola. Como el segmento de cordón se prensa en un espacio de forma redonda de volumen idéntico se alcanza la geometría final deseada según la invención.

- 35 Las etapas a) y b) también pueden combinarse, es decir, mezclar los ingredientes en la extrusora. Las etapas de procedimiento transcurren opcionalmente a diferentes temperaturas, de modo que entre las etapas puede haber etapas de calentamiento o enfriamiento intercaladas. Éstas son a discreción del experto en la materia.

- 40 En una forma de realización preferida se realiza otra etapa de procedimiento a continuación de una de las etapas b) o c), en la que se aplica un lubricante al cordón extrudido. Para ello se guía una esponja, permanentemente mezclada con el lubricante, en forma de rueda, sobre el cordón extrudido de tal modo que se le aplica lubricante a la superficie total o parcialmente, preferiblemente en un 10 a un 40%. En este sentido, la adición del lubricante mejora la conformación posterior de las bolas. Lubricantes adecuados son en particular sustancias que se emplean por ejemplo como tensioactivos o reguladores de enjuague en las formulaciones según la invención. A este respecto, se  
 45 prefiere particularmente un lubricante seleccionado del grupo que comprende dipropilenglicol, parafina, tensioactivos no iónicos, polietilenglicoles así como mezclas de los mismos, en particular dipropilenglicol.

El procedimiento para la fabricación de la canastilla para inodoro comprende las etapas descritas anteriormente a) a d) y comprende además:

- 50 e) proporcionar un soporte de plástico, preferiblemente mediante un procedimiento de moldeo por inyección;  
 f) colocar las pastillas de limpieza de inodoro en el soporte de plástico;  
 g) cerrar el soporte de plástico.

- 55 Preferiblemente, entre las etapas d) y f) las pastillas de limpieza de inodoro se almacenan temporalmente en un contenedor. El contenedor constituye una especie de depósito intermedio y de este modo la fabricación de las pastillas de limpieza de inodoro puede separarse de la fabricación de las canastillas para inodoro. Preferiblemente las pastillas de limpieza de inodoro, que se utilizan en las canastillas, proceden de al menos dos contenedores, almacenando los contenedores pastillas de limpieza de inodoro con diferentes composiciones. Así puede fabricarse  
 60 una canastilla para inodoro que puede liberar principios activos de diferentes pastillas de limpieza de inodoro con diferentes composiciones.

## Composición

La primera y la segunda composición se diferencian preferiblemente porque contienen al menos diferentes principios activos y/o por una concentración diferente de un mismo principio activo, seleccionándose los principios activos en cuestión preferiblemente de la siguiente lista: perfume, tensioactivo(s), colorantes, reguladores de enjuague, agentes blanqueadores, adyuvantes, ácido o base, agentes antimicrobianos, polímeros. Se prefiere particularmente que los principios activos en cuestión se seleccionen de al menos uno de: perfume, tensioactivo(s), colorantes. En una pastilla de limpieza de inodoro en la que la primera y la segunda composición se diferencian por una concentración diferente de un mismo principio activo, se prefiere que el núcleo presente una mayor concentración de este principio activo. Preferiblemente la mayor concentración en el núcleo es al menos un 0,5% en peso mayor que en el revestimiento. Además se prefiere que el principio activo en el núcleo esté presente con una mayor concentración de al menos el 1% en peso al 10% en peso que la concentración en el revestimiento. El dato del% en peso siempre es en relación a toda la composición del 100%. Una mayor concentración de x% en peso significa x puntos porcentuales más.

La canastilla para inodoro según la invención con pastilla de limpieza de inodoro puede emplearse además en un procedimiento para limpiar y/o aromatizar y/o desinfectar inodoros con descarga de tal modo que la canastilla para inodoro con la pastilla de limpieza de inodoro se cuelgue de la taza del inodoro y al accionar la descarga del inodoro los ingredientes disueltos de la pastilla de limpieza de inodoro lleguen al agua de descarga y aquí puedan desplegar su acción de limpieza y/o aromatizante y/o desinfectante. Por tanto, otro objeto más de la invención es un procedimiento para limpiar y/o aromatizar y/o desinfectar inodoros con descarga utilizando una canastilla para inodoro según la invención con una pastilla de limpieza de inodoro.

Las sustancias que también sirven como ingredientes de productos cosméticos se designarán en lo sucesivo, dado el caso, según la Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos (INCI). Los compuestos químicos tienen una denominación INCI en inglés, los ingredientes vegetales se listan exclusivamente en latín según Linné, los denominados nombres triviales, tales como "agua", "miel" o "sal marina" se indican igualmente en latín. Las denominaciones INCI pueden tomarse del *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook*, séptima edición (1997), publicado por The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, Estados Unidos, y contiene más de 9.000 denominaciones INCI así como más de 37.000 nombres comerciales y denominaciones técnicas que incluyen los distribuidores asociados de más de 31 países. El *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* asigna los ingredientes a una o más clases químicas (*Chemical Classes*), por ejemplo, éteres poliméricos, y a una o más funciones (*Functions*), por ejemplo, *Surfactants - Cleansing Agents* (tensioactivos - agentes de limpieza), que se explican nuevamente en más detalle y a los que a continuación, dado el caso, también se hará referencia.

La indicación CAS significa que la siguiente serie numérica es una denominación del *Chemical Abstracts Service*.

En el marco de la presente invención, los ácidos grasos o los alcoholes grasos o sus derivados, siempre que no se indique lo contrario, representan ácidos carboxílicos o alcoholes, ramificados o no ramificados, o sus derivados, preferiblemente con de 6 a 22 átomos de carbono, en particular de 8 a 20 átomos de carbono, de manera particularmente preferida de 10 a 18 átomos de carbono, de manera muy preferida de 12 a 16 átomos de carbono, por ejemplo de 12 a 14 átomos de carbono. En particular debido a su base vegetal y al basarse en materias primas renovables, se prefieren los primeros por razones ecológicas, aunque la enseñanza de la invención no se limita a estos. En particular también pueden emplearse de manera correspondiente oxoalcoholes o sus derivados, preferiblemente con de 7 a 19 átomos de carbono, en particular de 9 a 19 átomos de carbono, de manera particularmente preferida de 9 a 17 átomos de carbono, de manera muy preferida de 11 a 15 átomos de carbono, por ejemplo de 9 a 11, de 12 a 15 o de 13 a 15 átomos de carbono, que pueden obtenerse, por ejemplo, según la oxosíntesis de Roelen.

## Perfume

Las composiciones contienen en cada caso una o varias fragancias, preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 15% en peso, en particular del 1 al 11% en peso, de manera particularmente preferida del 1 al 8% en peso. Preferiblemente la concentración en el revestimiento es entre el 1% en peso y el 3% en peso y la concentración en el núcleo al menos el 0,5% en peso mayor, de manera particularmente preferida entre el 1,5% en peso y el 8% en peso.

A este respecto, como componente del perfume puede estar contenido d-limoneno. A este respecto, en una forma de realización particularmente preferida, el bloque de limpieza de inodoro según la invención contiene un perfume a partir de aceites etéreos (también denominados aceites esenciales). Como tales, en el sentido de esta invención pueden emplearse por ejemplo aceite de pino, de cítrico, de jazmín, de pachulí, de rosa o de Ylang-Ylang. También son adecuados el aceite de salvia moscatel, aceite de manzanilla, aceite de lavanda, aceite de clavo, aceite de melisa, aceite de menta, aceite de hoja de canela, aceite de flores de tilo, aceite de bayas de enebro, aceite de vetiver, aceite de árbol de incienso, aceite de gálbano y aceite de láudano, así como aceite de flor de naranjo, aceite de neroli, aceite de cáscara de naranja y aceite de sándalo.

Con el fin de ser perceptible, una sustancia aromatizante tiene que ser volátil, en cuyo caso además de la naturaleza de los grupos funcionales y de la estructura del compuesto químico, la masa molar también desempeña un papel importante. De este modo, la mayoría de las sustancias aromatizantes tienen masas molares de hasta

5 aproximadamente 200 Dalton, mientras que las masas molares de 300 Dalton y más representan más bien una excepción. Debido a la diferente volatilidad de las sustancias aromatizantes, el olor de un perfume compuesto por varias sustancias aromatizantes cambia durante la evaporación, dividiéndose las impresiones olfativas en "nota de salida" (top note), "nota de corazón o del medio" (middle note o body) así como "nota de fondo" (end note o dry out).

10 Las sustancias aromatizantes adhesivas, que pueden emplearse ventajosamente en el marco de la presente invención, en los aceites de perfume, son por ejemplo los aceites etéreos como aceite de raíz de angélica, aceite de anís, aceite de flores de árnica, aceite de albahaca, aceite de pimienta acre, aceite de flor de champaca, aceite de abeto plateado, aceite de cono de abeto plateado, aceite de elemí, aceite de eucalipto, aceite de hinojo, aceite de agujas de pino, aceite de gálbano, aceite de geranio, aceite de hierba de jengibre, aceite de madera de guayaco,

15 aceite del bálsamo de gurjun, aceite de helicriso, aceite de ho, aceite de jengibre, aceite de iris, aceite de cajeput, aceite de cálamo aromático, aceite de manzanilla, aceite de alcanfor, aceite de Cananga, aceite de cardamomo, aceite de cassia, aceite de pino escocés, aceite de bálsamo de copaiba, aceite de cilantro, aceite de hierbabuena rizada, aceite de alcaravea, aceite de comino, aceite de pasto limón, aceite de grano de ámbar (almizcle), aceite de mirra, aceite de clavo, aceite de neroli, aceite de niaouli, aceite de olibanum, aceite de orégano, aceite de palmarosa, aceite de pachulí, aceite de bálsamo del Perú, aceite de petit-grain, aceite de pimienta, aceite de menta verde, aceite de pimienta, aceite de pino, aceite de rosa, aceite de romero, aceite de sándalo, aceite de semilla de apio, aceite de anís estrellado, aceite de tuya, aceite de tomillo, aceite de verbena, aceite de vetiver, aceite de bayas de enebro, aceite de ajeno, aceite de pyrola, aceite de Ylang-Ylang, aceite de yso, aceite de canela, aceite de hoja de canela así como aceite de ciprés.

25 Sin embargo, en el marco de la presente invención, las sustancias aromatizantes con alto punto de ebullición o sólidas, de origen natural o sintético, también pueden utilizarse ventajosamente como sustancias aromatizantes o mezclas de sustancias aromatizantes adhesivas en los aceites de perfume. Estos compuestos incluyen los compuestos mencionados a continuación y sus mezclas: ambretolida,  $\alpha$ -amil-cinamaldehído, anetol, anisaldehído,

30 anisalcohol, anisol, antranilato de metilo, acetofenona, bencilacetona, benzaldehído, benzoato de etilo, benzofenona, alcohol bencilico, borneol, acetato de bornilo,  $\alpha$ -bromoestireno, aldehído de n-decilo, aldehído de n-dodecilo, eugenol, metiléter de eugenol, eucaliptol, farnesol, fenconona, acetato de fencilo, acetato de geranilo, formiato de geranilo, heliotropina, carboxilato de metiloheptina, heptaldehído, hidroquinona di-metiléter, hidroxicinamaldehído, alcohol hidroxicinámico, indol, iron, isoeugenol, metiléter de isoeugenol, isosafrol, jasmóna, alcanfor, carvacrol,

35 carvona, metil-éter de p-cresol, cumarina, p-metoxiacetofenona, n-amilcetona de metilo, antranilato de metilo, acetofenona de p-metilo, chavicol de metilo, p-metilquinolina,  $\beta$ -naftilcetona de metilo, n-nonilacetaldéhído de metilo, n-nonilcetona de metilo, muscona, etiléter de  $\beta$ -naftol, metiléter de  $\beta$ -naftol, nerol, nitrobenzoceno, n-nonilaldehído, alcohol nonílico, n-octilaldehído, p-oxi-acetofenona, pentadecanolida, alcohol  $\beta$ -feniletílico, dimetilacetal de fenilacetaldéhído, ácido fenilacético, pulegona, safrol, salicilato de isoamilo, salicilato de metilo, salicilato de hexilo,

40 salicilato de ciclohexilo, santalol, escatol, terpineol, timina, timol,  $\gamma$ -undelactona, vanilina, aldehído de veratro, cinamaldehído, alcohol de cinamilo, ácido cinámico, cinamato de etilo, cinamato de bencilo.

A las sustancias aromatizantes fácilmente volátiles que pueden emplearse ventajosamente en el marco de la presente invención en el aceite de perfume pertenecen en particular las sustancias aromatizantes con puntos de ebullición más bajos de origen natural o sintético que pueden emplearse solas o en mezclas. Ejemplos de sustancias aromatizantes fácilmente volátiles son el isotioisocianato de alquilo (aceites de mostaza de alquilo), butandiona, limoneno, linalol, acetato y propionato de linalilo, mentol, mentona, metil-n-heptenona, felandreno, fenilacetaldéhído, acetato de terpinilo, citral, citronelal.

#### 50 Tensioactivos

La pastilla de limpieza de inodoro según la invención contiene al menos un tensioactivo no iónico, estando contenido un alcoxilato de alcohol graso  $C_{12-22}$  con un grado de etoxilación de 12 a 28, así como al menos un sulfonato de alquilbenceno y al menos un sulfonato de olefina. Además pueden estar contenidos otros tensioactivos.

55 A este respecto, en particular se prefieren los sulfonatos de alquilbenceno con aproximadamente 12 átomos de C en la parte de alquilo, por ejemplo sulfonato de alquilbenceno  $C_{10-13}$  de sodio lineal. Los sulfonatos de olefina preferidos presentan una longitud de cadena de carbono de 14 a 16. A este respecto, el bloque de limpieza de inodoro según la invención contiene preferiblemente del 10 al 70% en peso, preferiblemente del 20 al 65% en peso, de manera particularmente preferida del 20 al 30% en peso de sulfonato de alquilbenceno y preferiblemente del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 15 al 30% en peso, de manera particularmente preferida del 15 al 25% en peso de sulfonato de olefina.

Tensioactivos no iónicos

65

Además del alcoxilato de alcohol graso C<sub>12-22</sub> con un grado de etoxilación de 12 a 28 pueden estar contenidos otros tensioactivos no iónicos. Otros tensioactivos no iónicos adecuados en el marco de la invención pueden ser alcoxilatos tales como éteres de poliglicol, éteres de poliglicol de alcohol graso, éteres de poliglicol de alquilfenol, éteres de poliglicol cerrados con grupos extremos, éteres mixtos y éteres hidroximixtos y ésteres de poliglicol de ácido graso. También pueden utilizarse polímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, alcanolamida de ácido graso y éteres de poliglicol de ácido graso. Otra clase importante de tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse según la invención son los tensioactivos de polioliol y aquí particularmente los tensioactivos de glicol, tal como poliglicósidos de alquilo y glucamidas de ácido graso. Los poliglicósidos de alquilo son particularmente preferidos, en particular los poliglucósidos de alquilo, así como sobre todo los alcoxilatos de alcohol graso (éteres de poliglicol de alcohol graso).

Alcoxilatos de alcohol graso preferidos son alcoholes C<sub>8-22</sub> saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, alcoxilados con óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO), con un grado de alcoxilación de hasta 30, preferiblemente alcoholes grasos C<sub>12-22</sub> etoxilados con un grado de etoxilación de menos de 30, preferiblemente 12 a 28, en particular 20 a 28, de manera particularmente preferida 25, por ejemplo etoxilatos de alcohol graso C<sub>16-18</sub> con 25 EO.

Los poliglicósidos de alquilo son tensioactivos que pueden obtenerse mediante reacción de azúcares y alcoholes según procedimientos correspondientes de la química orgánica preparativa, en donde dependiendo del tipo de la preparación se obtiene una mezcla de azúcares monoalquilados, oligoméricos o poliméricos. Poliglicósidos de alquilo preferidos son los poliglucósidos de alquilo, en donde el alcohol particularmente preferido es un alcohol graso de cadena larga o una mezcla de alcoholes grasos de cadena larga con cadenas de alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> ramificadas o no ramificadas y el grado de oligomerización (DP) de los azúcares asciende a entre 1 y 10, preferiblemente 1 a 6, en particular 1,1 a 3, de manera muy preferida 1,1 a 1,7, por ejemplo 1,5-glucósido de C<sub>8-10</sub>-alquilo (DP de 1, 5).

Preferiblemente se emplean etoxilatos de alcohol graso en cantidades de hasta el 20% en peso, de manera particularmente preferida del 4 al 12% en peso, de manera particularmente preferida del 7 al 9% en peso. Además, pueden estar contenidos otros tensioactivos no iónicos, por ejemplo monoalcanolamidas de ácido graso y/o poliglicósidos de alquilo en cantidades de hasta el 10% en peso.

Otros tensioactivos aniónicos

Otros tensioactivos aniónicos en la pastilla de limpieza de inodoro según la invención pueden ser sulfatos alifáticos tales como sulfatos de alcoholes grasos, etersulfatos de alcoholes grasos, etersulfatos de dialquilo, sulfatos de monoglicéridos y sulfonatos alifáticos tales como sulfonatos de alcano, sulfonatos de éter, sulfonatos de éter n-alquílico, sulfonatos de éster y sulfonatos de lignina. Igualmente, en el marco de la presente invención pueden utilizarse cianamidas de ácido graso, sulfosuccinatos (ésteres de ácido sulfosuccínico), en particular mono y disuccinatos alquílicos C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, sulfosuccinamatos, sulfosuccinamidas, isetionatos de ácido graso, sulfonatos de acilaminoalcano (tauridas de ácido graso), sarcosinatos de ácido graso, ácidos éter carboxílicos y alquil (éter) fosfatos así como sales de ácido  $\alpha$ -sulfograso, acilglutamatos, disulfatos de monoglicérido y éter alquílico del disulfato de glicerina.

En el marco de la presente invención se prefieren los sulfatos de alcoholes grasos y/o etersulfatos de alcoholes grasos, en particular los sulfatos de alcoholes grasos. Los sulfatos de alcoholes grasos son productos de reacciones de sulfatación de alcoholes correspondientes, mientras que los etersulfatos de alcoholes grasos son productos de reacciones de sulfatación de alcoholes alcoxilados. A este respecto, por alcoholes alcoxilados el experto en la materia entiende en términos generales los productos de reacción de óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, con alcoholes, en el sentido de la presente invención preferiblemente con alcoholes de cadena larga. Por lo general, a partir de n moles de óxido de etileno y un mol de alcohol, dependiendo de las condiciones de reacción, se genera una mezcla compleja de productos de adición de diferentes grados de etoxilación. Otra forma de realización de la alcoxilación consiste en emplear mezclas de óxidos de alquileo, preferiblemente la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Etersulfatos de alcoholes grasos preferidos son los sulfatos de alcoholes grasos de bajo grado de etoxilación con 1 a 4 unidades de óxido de etileno (EO), en particular 1 a 2 EO, por ejemplo 1,3 EO.

Los tensioactivos aniónicos se emplean preferiblemente como sales de sodio, pero también pueden estar contenidos como otras sales de metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo sales de magnesio, así como en forma de sales de amonio o de mono, di, tri o tetraalquilamonio, en el caso de los sulfonatos también en forma de su ácido correspondiente, por ejemplo ácido dodecylbencenosulfónico.

Además de los tipos de tensioactivo mencionados hasta ahora, el producto según la invención también puede contener además tensioactivos catiónicos y/o tensioactivos anfóteros.

Tensioactivos anfóteros adecuados son, por ejemplo, betaínas de fórmula (R<sup>iii</sup>)(R<sup>iv</sup>)(R<sup>v</sup>)N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, en la que R<sup>iii</sup> significa un resto alquilo interrumpido dado el caso por heteroátomos o grupos de heteroátomo con 8 a 25, preferiblemente 10 a 21 átomos de carbono y R<sup>iv</sup> así como R<sup>v</sup> significan restos alquilo del mismo tipo o distintos, con

1 a 3 átomos de carbono, en particular dimetilcarboximetilbetaína de C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> alquilo y amidopropil-dimetilcarboximetilbetaína de C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub> alquilo.

5 Tensioactivos catiónicos adecuados son, entre otros, los compuestos de amonio cuaternarios de fórmula (R<sup>vi</sup>)(R<sup>vii</sup>)(R<sup>viii</sup>)(R<sup>ix</sup>)N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, en la que R<sup>vi</sup> a R<sup>ix</sup> representan cuatro restos alquilo del mismo tipo o de distinto tipo, en particular dos de cadena larga y dos de cadena corta, y X<sup>-</sup> representa un anión, en particular un ion haluro, por ejemplo cloruro de didecil-dimetil-amonio, cloruro de alquilbencil-didecil-amonio y sus mezclas.

#### 10 Otros ingredientes

10 Además de los componentes mencionados hasta ahora, la pastilla de limpieza de inodoro según la invención puede contener otros ingredientes empleados habitualmente en las pastillas de limpieza de inodoro, preferiblemente seleccionados del grupo que comprende ácidos, bases, sales, agentes espesantes, agentes antimicrobianos, conservantes, agentes quelantes, polímeros, colorantes, fragancias, potenciador de perfume, cargas, adyuvantes, 15 agentes blanqueadores, inhibidores de corrosión, reguladores de enjuague, enzimas, microorganismos, principios activos para retirar biopelículas, principios activos para inhibir la calcificación, principios activos para disminuir la adherencia de suciedad, principios activos para mejorar la capacidad de tratamiento, principios activos para reducir la pegajosidad, así como mezclas de los mismos. En total no deben estar contenidos más del 60% en peso de otros ingredientes, preferiblemente del 0,01 al 60% en peso, en particular del 0,2 al 15% en peso.

#### 20 Ácidos

25 Las pastillas de limpieza de inodoro según la invención pueden contener uno o varios ácidos y/o sus sales para reforzar el poder de limpieza frente a la calcificación y el sarro por orina. Los ácidos se preparan preferiblemente a partir de materias primas renovables. Por tanto, como ácidos son adecuados en particular ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido succínico, ácido adípico, ácido málico, ácido tartárico y ácido glucónico así como mezclas de los mismos. Pero, además, también pueden emplearse los ácidos inorgánicos ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico o incluso el ácido 30 amidosulfónico o sus mezclas. Son particularmente preferidos los ácidos y/o sus sales que se seleccionan del grupo que comprende ácido cítrico, ácido láctico, ácido fórmico, sus sales así como mezclas de los mismos. Preferiblemente se emplean en cantidades del 0,01 al 10% en peso, de manera particularmente preferida del 0,2 al 5% en peso.

35 Además, en una forma de realización preferida la composición contiene sales inorgánicas, preferiblemente sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, en particular carbonatos, sulfatos, haluros o fosfatos así como mezclas de los mismos. De manera particularmente preferida se emplean sulfato de sodio y/o carbonato de sodio. A este respecto, el sulfato de sodio puede estar contenido en una cantidad de hasta el 60% en peso, preferiblemente del 0,01 al 60% en peso, de manera particularmente preferida del 20 al 60% en peso, en particular del 35 al 55% en peso. El carbonato de sodio y otras sales pueden estar contenidos en una cantidad de hasta el 30% en peso, 40 preferiblemente de hasta el 10% en peso, de manera particularmente preferida hasta el 5% en peso.

#### Bases

45 En las composiciones según la invención además pueden estar contenidos álcalis. En las composiciones según la invención se emplean como bases preferiblemente aquéllas del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular carbonato de sodio o hidróxido de sodio. Pero, además, también pueden utilizarse amoniaco y/o alcanolaminas con hasta 9 átomos de C en la molécula, preferiblemente las etanolaminas, en particular monoetanolamina.

#### 50 Agentes antimicrobianos

Una forma particular de la limpieza la representan la desinfección y el saneamiento. Por tanto, en una forma de realización particular correspondiente de la invención, el bloque de limpieza de inodoro contiene uno o varios 55 agentes antimicrobianos, preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 1% en peso, preferiblemente del 0,02 al 0,8% en peso, en particular del 0,05 al 0,5% en peso, de manera particularmente preferida del 0,1 al 0,3% en peso, de manera muy preferida del 0,2% en peso.

60 Los términos desinfección, saneamiento, efecto antimicrobiano y agente antimicrobiano tienen el significado especializado habitual en el marco de la enseñanza según la invención. Mientras que desinfección, en el sentido más estrecho de la práctica médica, significa la aniquilación de, teóricamente todos, los gérmenes infecciosos, por saneamiento se entiende la mayor eliminación posible de todos los gérmenes, incluso los saprofitos que normalmente no son perjudiciales para el ser humano. En este sentido, el alcance de la desinfección o del saneamiento depende del efecto antimicrobiano de la composición aplicada, que disminuye a medida que disminuye el contenido de agente antimicrobiano o aumenta la dilución de la composición para la aplicación.

65

Según la invención son adecuados, por ejemplo, agentes antimicrobianos de los grupos de los alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos o sus sales, ésteres de ácidos carboxílicos, amidas ácidas, fenoles, derivados de fenol, difenilos, alcanos de difenilo, derivados de urea, acetales y formales de oxígeno y de nitrógeno, benzamidas, isotiazoles y sus derivados como isotiazolinas e isotiazolinonas, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos tensioactivos antimicrobianos, guanidina, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolina, 1,2-dibrom-2,4-dicianobutano, yodo-2-propinil-butil-carbamato, yodo, yodóforos, compuestos que disocian el cloro activo y peróxidos. Los agentes antimicrobianos preferidos se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butandiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-clorofenol), éter de 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenilo, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, N,N'-(1,10-decandiildi-1-piridinil-4-iliden)-bis-(1-octanamina)-diclorhidrato, N,N'-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamida, compuestos tensioactivos cuaternarios antimicrobianos, guanidina y dicloroisocianurato de sodio (DCI, sal sódica de 1,3-dicloro-5H-1,3,5-triazin-2,4,6-triona). Los compuestos cuaternarios tensioactivos con efecto antimicrobiano preferidos contienen un grupo amonio, sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio. Además, también pueden emplearse los aceites etéreos con efecto antimicrobiano, que al mismo tiempo proporcionan una fragancia al producto de limpieza. Sin embargo, los agentes antimicrobianos particularmente preferidos se seleccionan del grupo que comprende ácido salicílico, tensioactivos cuaternarios, en particular cloruro de benzalconio, compuestos de peróxidos, en particular peróxido de hidrógeno, hipoclorito de metal alcalino, dicloroisocianurato de sodio así como mezclas de los mismos.

## 20 Conservantes

En los bloques de limpieza de inodoro según la invención también pueden estar contenidos conservantes. Como tales esencialmente pueden emplearse las sustancias mencionadas para los agentes antimicrobianos.

## 25 Agentes quelantes

Los agentes quelantes (*INCI* Chelating agents), también denominados secuestrantes, son ingredientes que son capaces de formar complejos con y desactivar iones metálicos con el fin de impedir sus efectos desventajosos en la estabilidad o en la apariencia de los productos, por ejemplo turbiedades. Por una parte, es importante en este caso formar complejos con los iones de calcio y de magnesio de la dureza del agua, que son incompatibles con numerosos ingredientes. La formación de complejos con los iones de metales pesados como hierro o cobre retarda, por otro lado, la descomposición por oxidación de los productos terminados. Además, los agentes quelantes favorecen la acción de limpieza.

Por ejemplo son adecuados los siguientes agentes quelantes designados según la *INCI*: ácido fosfónico de aminotrimetileno, ácido diacético de beta-alanina, EDTA disódico de calcio, ácido cítrico, ciclodextrina, ácido ciclohexanodiamina-tetraacético, citrato de diamonio, EDTA de diamonio, ácido dietileno-triamina pentametileno fosfónico, EDTA dipotásico, difosfonato de azacicloheptano disódico, EDTA disódico, pirofosfato disódico, EDTA, ácido etidróico, ácido galactárico, ácido glucónico, ácido glucurónico, HEDTA, ciclodextrina de hidroxipropilo, ciclodextrina de metilo, trifosfato pentapotásico, aminotrimetileno-fosfonato pentasódico, tetrametileno-fosfonato de etilendiamina pentasódica, pentetato pentasódico, trifosfato pentasódico, ácido pentético, ácido fítico, citrato de potasio, EDTMP de potasio, gluconato de potasio, polifosfato potásico, óxido de trisfosfometilamina de potasio, ácido ribónico, metileno-fosfonato quitosán sódico, citrato de sodio, fosfonato sódico de dietileno-triamina y pentametileno, dihidroxietilglicinato de sodio, EDTMP de sodio, gluceptato de sodio, gluconato de sodio, glicerol-1 polifosfato de sodio, hexametáfosfato de sodio, metafosfato de sodio, metasilicato de sodio, fitato de sodio, polidimetilglicinofenolsulfonato de sodio, trimetafosfato de sodio, TEA-EDTA, TEA-polifosfato, tetrahidroxietilendiamina, tetrahidroxipropilendiamina, etidronato de tetrapotasio, pirofosfato de tetrapotasio, EDTA de tetrasodio, etidronato de tetrasodio, pirofosfato de tetrasodio, EDTA de tripotasio, dicarboximetilalaninato de trisodio, EDTA de trisodio, HEDTA de trisodio, NTA de trisodio y fosfato de trisodio.

## 50 Polímeros

La pastilla de limpieza de inodoro según la invención puede contener además polímeros. Estos pueden servir por ejemplo para reducir la calcificación así como la tendencia a ensuciarse de nuevo.

A este respecto, son polímeros preferidos los polímeros acrílicos, tal como se encuentran disponibles comercialmente por la empresa Rhodia con el nombre comercial Mirapol.

## 60 Fragancias y colorantes

Como ingredientes adicionales la pastilla de limpieza de inodoro según la invención puede contener una o varias fragancias y/o uno o varios colorantes (*INCI* colorants). A este respecto, pueden utilizarse como colorantes aquéllos que son tanto hidrosolubles como solubles en aceite, debiendo considerar por un lado la compatibilidad con otros ingredientes, por ejemplo los agentes blanqueadores, y por otro lado el colorante empleado no debe actuar sustancialmente sobre la cerámica del inodoro incluso al actuar de modo prolongado. Los colorantes están

contenidos preferiblemente en una cantidad del 0,0001 al 0,1% en peso, en particular del 0,0005 al 0,05% en peso, de manera particularmente preferida del 0,001 al 0,01% en peso.

#### Adyuvantes

5 En la pastilla de limpieza de inodoro según la invención pueden emplearse, dado el caso, adyuvantes hidrosolubles y/o insolubles en agua. A este respecto, se prefieren adyuvantes hidrosolubles, ya que por lo general tienden menos a dejar residuos insolubles sobre superficies duras. Los adyuvantes habituales, que pueden estar presentes en el marco de la invención, son los poli(ácidos carboxílicos) de bajo peso molecular y sus sales, los poli(ácidos carboxílicos) homopoliméricos y copoliméricos y sus sales, el ácido cítrico y sus sales, los carbonatos, fosfatos y silicatos. Los adyuvantes insolubles en agua incluyen las zeolitas que también pueden utilizarse, al igual que mezclas de las sustancias adyuvantes mencionadas anteriormente.

#### Agentes blanqueadores

15 Según la invención pueden añadirse agentes blanqueadores al producto de limpieza. Los agentes blanqueadores adecuados comprenden peróxidos, perácidos y/o perboratos, se prefiere particularmente el peróxido de hidrógeno. Por el contrario, el hipoclorito de sodio es menos adecuado en el caso de productos de limpieza con formulación ácida debido a la liberación de vapores tóxicos de cloro gaseoso, aunque pueden emplearse en productos de limpieza ajustados de modo alcalino. En ciertas circunstancias además del agente blanqueador también puede ser necesario un activador de blanqueo.

#### Inhibidores de corrosión

25 Inhibidores de corrosión (*INCI* corrosion inhibitors) adecuados son, por ejemplo, las siguientes sustancias designadas según la *INCI*: ciclohexilamina, fosfato de diamonio, oxalato de dilitio, dimetilaminometilpropanol, oxalato dipotásico, fosfato dipotásico, fosfato disódico, pirofosfato disódico, tetrapropenilsuccinato disódico, hexoxietil-dietilamonio, fosfato, nitrometano, silicato de potasio, aluminato de sodio, hexametrafosfato de sodio, metasilicato de sodio, molibdato de sodio, nitrito de sodio, oxalato de sodio, silicato de sodio, estearamidopropil dimeticona, pirofosfato tetrapotásico, pirofosfato tetrasódico, triisopropanolamina.

#### Reguladores de enjuague

35 Las sustancias designadas como reguladores de enjuague sirven en primer lugar para controlar el consumo de la composición durante el empleo de tal modo que se cumpla el tiempo útil previsto. Como reguladores son adecuados preferiblemente ácidos grasos sólidos de cadena larga tales como ácido esteárico, pero también sales de tales ácidos grasos, etanolamidas de ácido graso, tal como monoetanolamida de ácido graso de coco o polietilenglicoles sólidos, como aquéllos con pesos moleculares entre 10000 y 50000.

#### Principios activos para reducir la pegajosidad

45 Para mejorar la capacidad de tratamiento durante la fabricación de la pastilla de limpieza de inodoro según la invención puede añadirse un principio activo para reducir la pegajosidad. De esta manera, la adición de polvos de dolomita o de polvos de dióxido de titanio, con una distribución fina de tamaños de partícula mejora el comportamiento frente al tratamiento al moldear esferas y reduce considerablemente el desgaste o la pegajosidad.

Los resultados con tales principios activos son mejores que con otras medidas habituales, por ejemplo el recubrimiento de las esferas con un lubricante, o pulverizar o recubrir los rodillos de moldeo con teflón.

#### Enzimas

55 La composición también puede contener enzimas, preferiblemente proteasas, lipasas, amilasas, hidrolasas y/o celulasas. Pueden añadirse a la composición según la invención de cualquier forma establecida según el estado de la técnica. Éstas incluyen soluciones de las enzimas, de manera ventajosa lo más concentradas posible, con poca agua y/o mezcladas con estabilizadores. Alternativamente, las enzimas pueden encapsularse, por ejemplo mediante secado por aspersión o extrusión de la solución de enzima, conjuntamente con un polímero, preferiblemente natural, o en forma de cápsulas, por ejemplo aquéllas en las que las enzimas están envueltas en un gel solidificado o de tipo núcleo-revestimiento, en el cual un núcleo que contiene una enzima se recubre con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a productos químicos. En las capas depositadas pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, agentes blanqueadores o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican según métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación por agitación o compactación con rodillos o en procedimientos de lecho fluidizado. De manera ventajosa, los granulados de este tipo tienen poco polvo, por ejemplo debido a la aplicación de formadores de película poliméricos y son estables durante el almacenamiento debido al recubrimiento.

65

Además, en las composiciones que contienen enzimas pueden estar presentes estabilizadores de enzimas con el fin de proteger una enzima contenida en una composición según la invención frente a daños como, por ejemplo, desactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo por efectos físicos, oxidación o disociación proteolítica. Como estabilizadores de enzima son adecuados, respectivamente dependiendo de la enzima utilizada, en particular: benzamidina-clorhidrato, bórax, ácido bórico, ácido borónico o sus sales o ésteres, sobre todo derivados con grupos aromáticos, por ejemplo ácidos fenilborónicos sustituidos o sus sales o ésteres; aldehídos de péptidos (oligopéptidos con terminal C reducido), aminoalcoholes tales como mono, di, trietanol y propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos alifáticos hasta C<sub>12</sub>, como ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados; amidas alcoxiladas de ácido graso cerradas con grupos terminales; alcoholes alifáticos inferiores y sobre todo polioles como, por ejemplo, glicerina, etilenglicol, propilenglicol o sorbitol; así como agentes de reducción y antioxidantes como sulfito de sodio y azúcares reductores. Otros estabilizadores adecuados se conocen por el estado de la técnica. Preferiblemente se utilizan combinaciones de estabilizadores, por ejemplo la combinación de polioles, ácido bórico y/o bórax, la combinación de ácido bórico o de borato, sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido bórico o borato con polioles o compuestos de poliamino y con sales reductoras.

En una realización particularmente preferida de la invención, el núcleo y el revestimiento presentan un color diferente. Además, de manera particularmente preferida, el núcleo y el revestimiento presentan en cada caso un color homogéneo. La diferencia de color entre el color del revestimiento y del núcleo ( $\Delta E_{ab}^*$ ), es preferiblemente mayor de 3, en el sistema de coordenadas de color según el CIE 1976 (L,a\*,b\*). 
$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

Alternativa o adicionalmente se prefiere que al menos un color, preferiblemente ambos, del núcleo y del revestimiento, presenten un colorido (croma) entre el 20% y el 99%, preferiblemente entre el 30% y el 95%.

Mediante los ajustes de color según la invención, individualmente o combinados preferiblemente, se facilita en gran medida que el usuario de la pastilla de limpieza de inodoro pueda reconocer el grado de consumo. Esto se debe a que el efecto de contraste de los elementos entre sí facilita la observación.

En una variante alternativa de la invención, la diferencia de color entre el color del revestimiento y del núcleo ( $\Delta E_{ab}^*$ ), es preferiblemente menor de 10, preferiblemente menor de 3, en el sistema de coordenadas de color según el CIE 1976 (L,a\*,b\*). En este caso se prefiere que el núcleo tenga principios activos diferentes y/o una concentración diferente de un mismo principio activo con respecto al revestimiento. El usuario no se da cuenta de que el revestimiento está desgastado y puede tener la impresión de que la pastilla de limpieza de inodoro está formada por una única composición de principio activo. Sin embargo, por ejemplo, cuando existe un desgaste considerable pueden compensarse al menos parcialmente la funcionalidad y el efecto de la pastilla de limpieza de inodoro por un cambio en la composición de principio activo del núcleo.

En la presente descripción, las características de color se refieren al sistema de coordenadas de color según el CIE1976. En caso de que sea necesario un iluminante se utilizará el D65, o una aproximación comúnmente aplicable a éste.

#### Dispositivo

La presente invención también prevé un dispositivo que comprende una pastilla de limpieza de inodoro, como se describe en el presente documento, y un medio de sujeción para sujetar la pastilla de limpieza de inodoro a la taza del inodoro. Preferiblemente el dispositivo es una canastilla para inodoro.

#### Canastilla para inodoro

Según la invención se prevé una canastilla para inodoro que comprende al menos una pastilla de limpieza de inodoro según la invención. La canastilla para inodoro también puede comprender preferiblemente al menos dos, de manera particularmente preferida al menos tres pastillas de limpieza de inodoro según la invención. Las pastillas de limpieza de inodoro comprenden en cada caso al menos una cubierta polar, y entre sí se disponen de manera regular o irregular. Se prefiere la disposición irregular por el método de fabricación simplificado. Sin embargo, la disposición regular también resulta interesante, en particular por la forma estética, sobre todo cuando el polo y el revestimiento presentan un color diferente. Las pastillas de limpieza de inodoro de la canastilla para inodoro tienen preferiblemente simetría de rotación, más preferiblemente son de forma redonda.

La canastilla para inodoro según la invención es adecuada para liberar composiciones a la taza del inodoro. Comprende un receptáculo que se dispondrá en la taza del inodoro, pudiendo fijarse el receptáculo a la taza del inodoro. El receptáculo comprende una primera cámara, que recibe al menos una pastilla de limpieza de inodoro. Preferiblemente el receptáculo comprende además una segunda cámara, que recibe una segunda pastilla de

- limpieza de inodoro. Preferiblemente, al menos una, preferiblemente cada una, de las pastillas de limpieza de inodoro está separada del suelo de la cámara por medios de apoyo. Al menos una, preferiblemente todas las cámaras, liberan en cada caso las composiciones a la taza del inodoro al fluir el agua de descarga sobre o a través de las mismas. La canastilla para inodoro está diseñada de tal modo que al fluir sobre la misma el agua de descarga, ésta también entra en contacto con la pastilla de limpieza de inodoro y, que el agua de descarga que contiene la composición de principio activo puede salir de la canastilla para inodoro. Para ello pueden estar previstas, por ejemplo, aberturas de entrada y salida, elementos distribuidores del agua y otros medios. Mediante las figuras se describen ejemplos de realización.
- 10 Preferiblemente la canastilla para inodoro con la(s) pastilla(s) de limpieza de inodoro está cerrada de manera que no puede abrirse. Así, no es posible acceder a la(s) pastilla(s) de limpieza de inodoro sin aplicar una fuerza considerable y deformar la canastilla para inodoro.
- 15 Preferiblemente la canastilla para inodoro es transparente. Así, un usuario no sólo puede reconocer el color sino también la forma de la pastilla de limpieza de inodoro.

Lista de figuras

- 20 La figura 1 muestra una pastilla de limpieza de inodoro según la invención en una vista en planta del polo;  
 La figura 2 muestra una pastilla de limpieza de inodoro según la invención en una vista lateral;  
 La figura 3 muestra una sección de la pastilla de limpieza de inodoro de la figura 2 en la dirección A-A.  
 La figura 4 muestra una sección de la pastilla de limpieza de inodoro de la figura 2 en la dirección B-B.  
 La figura 5 muestra en sección transversal el procedimiento de prensado antes y después del prensado.  
 La figura 6 muestra una sección de una canastilla para inodoro que comprende 3 pastillas de limpieza de inodoro.
- 25 En un ejemplo de realización particularmente preferido, la pastilla de limpieza de inodoro 1 comprende el revestimiento 2 y el núcleo 3. El núcleo 3 conforma un polo 4 visible en la vista en planta según la figura 1. En la vista lateral según la figura 2 son visibles el primer polo 4 y el segundo polo 5. El núcleo 3 está rodeado por el revestimiento 2. El revestimiento 2 tiene forma de anillo, como puede observarse en la vista en sección A-A con, por ejemplo, una sección prácticamente elíptica y en la vista en sección B-B como anillo circular. El polo 4 y/o el polo 5 pueden ser más o menos pronunciados. De este modo es posible una liberación predefinida y controlada de principios activos a lo largo del tiempo. También el diámetro del segmento 6 puede ser menor o mayor. En lugar de una sección cilíndrica del segmento 6, también puede presentar otra geometría.
- 30
- 35 Ejemplo comparativo

Se fabricaron pastillas de limpieza de inodoro con la siguiente composición y se utilizaron como referencia:

	E1
Sulfonato de alquilbenceno de sodio lineal C <sub>10-13</sub>	26
Sulfato de alcohol graso de sodio	--
Sulfato de alcohol graso de sodio C <sub>12</sub>	-
Sulfonato de olefina de sodio C <sub>14-16</sub>	18
Etoxilato de alcohol graso C <sub>16-18</sub> con 25 EO	8
Celulosa	--
Citrato de trisodio dihidrato	1
Sulfato de sodio	hasta 100
Carbonato de sodio	--
Monoetanolamida de ácido graso C <sub>12-18</sub>	--
Silicato de sodio	--
Perfume	4,5
Colorante	+

- 40 La composición de perfume utilizada se compuso de la siguiente manera:

Dosificación % en peso	Nombre	N.º CAS
12,16	dipropilenglicol	25265-71-8
8,51	dihidromircenol	18479-58-8

(continuación)

Dosificación % en peso	Nombre	N.º CAS
7,30	terpineol	8000-41-7
4,86	acetato de linalilo	115-95-7
3,65	aceite de limón messina	84929-31-7
3,65	agrunitrilo	51566-62-2
3,65	aceite de naranja dulce, Ital.	8028-48-6
3,65	otbcha	88-41-5
3,65	acetato de estireno	93-92-5
3,65	linalool	78-70-6
2,43	aldehído c-08	124-13-0
2,43	alcohol c-08	111-87-5
2,43	glicolato de alil amilo	67634-00-8
2,43	acetato de bencilo	140-11-4
2,43	hediona	24851-98-7
1,52	óxido de linalool	1365-19-1
1,52	lemonile	61792-11-8
1,52	bromelia	93-18-5
1,52	yara yara	93-04-9
1,52	aldehído c-10	112-31-2
1,51	aldehído c-14 (denominado)	104-67-6
1,50	bencilacetona	2550-26-7
1,50	acetoxidihidrodiciclopentadieno	54830-99-8
1,50	propionato de diciclopentadieno	68912-13-0
1,50	acetato de isobornilo	125-12-2
1,50	terpinoleno 30	586-62-9
1,50	lilial, lysmeral	80-54-6
1,50	aceite de limón puro	106-22-9
1,50	geraniol puro	106-24-1
1,50	estándar nerol	106-25-2
1,50	alcohol feniletílico	60-12-8
1,50	acetato de geranilo	16409-44-2
1,50	hexil cinamaldehído (alfa)	101-86-0
1,50	isoraldeine 70	1335-46-2
1,50	beta-Ionone sint.	14901-07-6
1,50	iso e super	54464-57-2
1,50	brasilato de etileno	105-95-3

Se mezcló la composición, a continuación se extruyó para obtener un cordón, se cortó y se formaron bolas. La media final de cada bola ascendía a 25,4 mm.

5

## Ejemplos

Se fabricaron pastillas de limpieza de inodoro según la invención de la siguiente manera. Se proporcionó una primera composición A como en el ejemplo de referencia, con la única diferencia de que se cambió la concentración de perfume de 4 +/-0,5 a 5,5 +/- 0,5. Se proporcionó una segunda composición B como en el ejemplo de referencia,

10

con la única diferencia de que se cambió la concentración de perfume de 4 +/- 0,5 a 2,5 +/- 0,5. Como en el ejemplo comparativo, en cada caso se mezclaron las composiciones. A continuación se extruyó la mezcla en un cordón coaxial con la composición A como cordón interno y la composición B como cordón externo. Para ello se utilizó una extrusora. Los cordones coaxiales y cilíndricos tenían un diámetro externo de 20,5 mm y un diámetro del cordón interno de 7,3 mm. El cordón se cortó en cilindros de 26,36 mm de largo, conformándose los cilindros en cada caso para obtener una bola. El diámetro final de cada bola ascendía a 25,4 mm.

#### Experimentos comparativos

10 Las bolas del ejemplo y del ejemplo comparativo se colocaron en canastillas para inodoro idénticas y en cada caso se les aplicó un flujo en una cámara de prueba. Las cámaras de prueba tienen una construcción idéntica y están separadas entre sí de modo que no se produce un cambio de aire entre las cámaras. Cada cámara de prueba tiene además una taza de inodoro, y recibe un flujo de aire constante. Las cámaras de prueba están en un espacio (espacio de medición) preparado especialmente para las cámaras de prueba, que no tiene olores, puede ventilarse bien y, si es necesario, puede ventilarse de manera forzada mediante un filtro de carbón activado. La fracción volumétrica de dióxido de carbono en el espacio de medición es inferior a 0,15% en volumen, la tasa de intercambio de aire de la cámara asciende a menos de 4,4 m<sup>3</sup>/h por persona. La temperatura en el espacio de medición asciende a 20°C y es constante durante la medición. La cámara de medición no está expuesta a la luz solar directa y se han minimizado en lo posible otras fuentes de luz y ruido molestas. Todos los dispositivos pertenecientes a la cámara de prueba deben ser inodoros. La evaluación de la intensidad de los olores la llevan a cabo al menos 20 examinadores, normalmente con un número igual de hombres y mujeres con formación en olores, todos ellos con una edad mínima de 16 años. En el momento de la evaluación de los compuestos, los examinadores no se ven influidos por factores perturbadores como el contacto con perfumes, alimentos, otros estimulantes o incluso un resfriado o una alergia.

25 Las canastillas para inodoro se colgaron de la taza del inodoro en una posición idéntica y cada taza del inodoro se enjuagó a veces por hora. Cada descarga consumió 6 litros de agua. Los examinadores tomaron las medidas a las 4, 72, 96, 120, 144, 168 y 172 horas. Para la evaluación, el examinador abre la ventana, coloca su cabeza dentro de la cámara de prueba, realiza la prueba olfativa, vuelve a sacar la cabeza y cierra la ventana.

30 Los examinadores tuvieron la clara impresión de que la fuerza del olor del ejemplo según la invención era mayor que la del ejemplo comparativo. El consumidor percibe que ya después de 72 horas la impresión olfativa, en comparación con el ejemplo comparativo, se ha intensificado. Al exponer el núcleo, la diferencia inicial con respecto al ejemplo comparativo era pequeña, sólo una pérdida del 24% fue percibida por el consumidor al principio, pero ésta se compensó sorprendentemente rápido. Sorprendentemente, los resultados de los consumidores fueron tales que las pastillas de limpieza de inodoro y las canastillas para inodoro según la invención dieron una impresión de olor más fuerte durante todo el tiempo de uso que la referencia, aunque la cantidad de perfume utilizada era idéntica.

40 En la figura 5 se muestra la parte esencial del procedimiento según la invención, en sección transversal. Un segmento de cordón 7 coextrudido se coloca en una prensa 8. La prensa 8 tiene como forma final una bola, con un volumen idéntico al del segmento de cordón 7. Acercando las cavidades de la prensa 8 entre sí y consiguiendo así la forma final, el segmento de cordón se conforma para obtener una bola según la invención.

45 En la figura 6 se muestra una canastilla para inodoro de ejemplo según la invención. En la figura 6 se ven 3 pastillas de limpieza de inodoro, que en cada caso presentan un revestimiento 2 y un polo 3. Las pastillas de limpieza de inodoro se muestran en la canastilla para inodoro, que se muestra con líneas discontinuas con un colgador, representado en una vista desde delante. La canastilla se representa esquemáticamente para que las pastillas de limpieza de inodoro puedan reconocerse mejor. Las pastillas de limpieza de inodoro están dispuestas de manera irregular entre sí, porque cada polo 4 apunta en otra dirección.

## REIVINDICACIONES

1. Pastilla de limpieza de inodoro (1), compuesta por al menos un revestimiento (2) y un núcleo (3), comprendiendo el revestimiento (2) una primera composición y comprendiendo el núcleo (3) una segunda composición,
- 5 distinguiéndose preferiblemente la primera y la segunda composición por al menos una de las características siguientes: principios activos diferentes, concentración diferente de un mismo principio activo, viscosidad diferente; rodeando el revestimiento (2) parcialmente el núcleo (3), sobresaliendo el núcleo (3) en al menos un lado de la pastilla de limpieza de inodoro, como un polo (4) hasta la
- 10 superficie y a este respecto quedando expuesto, caracterizada por que el curso del núcleo (3) está configurado de tal modo que la superficie del área expuesta cambia con el desgaste uniforme de la superficie de la pastilla de limpieza de inodoro (1), disminuyendo la superficie del área expuesta del núcleo (3), con el desgaste uniforme de la superficie de la pastilla de limpieza de inodoro (1), que comprende un segundo polo (5), que en el lado de la pastilla de limpieza de inodoro (1) opuesto al primer polo (4) sobresale hacia la superficie y a este respecto queda expuesto,
- 15 estando unidos el primer polo (4) y el segundo polo (5) por un núcleo (3) en forma de cordón, y presentando el curso de la sección transversal del núcleo (3) entre el primer polo (4) y el segundo polo (5) una disminución de la sección transversal.
2. Pastilla de limpieza de inodoro (1) según la reivindicación 1, siendo la relación del área de la superficie expuesta del núcleo (3) con respecto a la superficie expuesta del revestimiento (2), con la pastilla de limpieza de inodoro (1) no disuelta de entre el 5% y el 67%, más preferiblemente entre el 10% y el 38%.
- 20 3. Pastilla de limpieza de inodoro (1) según la reivindicación 1 y/o 2, siendo la relación del área de la superficie expuesta del núcleo (3) con respecto a la superficie expuesta del revestimiento (2), con la pastilla de limpieza de inodoro (1) parcialmente usada, de entre 1:3 y 1:1.
- 25 4. Pastilla de limpieza de inodoro (1) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, estando configurado al menos un, preferiblemente el segmento central del núcleo (3) como segmento (6) cilíndrico.
- 30 5. Pastilla de limpieza de inodoro (1) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, siendo la pastilla de limpieza de inodoro (1) esférica.
6. Pastilla de limpieza de inodoro (1) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, rodeando el revestimiento (2) el núcleo (3) en forma de anillo.
- 35 7. Pastilla de limpieza de inodoro (1) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, distinguiéndose la primera y la segunda composición por una concentración diferente de un mismo principio activo, presentando el núcleo (3) una mayor concentración de un principio activo de al menos el 0,5% en peso, preferiblemente al menos del 1% en peso al 10% en peso.
- 40 8. Canastilla para inodoro con al menos dos, preferiblemente al menos tres pastillas de limpieza de inodoro (1), según al menos una de las reivindicaciones anteriores, estando dispuestas entre sí las pastillas de limpieza de inodoro (1), con en cada caso al menos un polo (4, 5) de manera regular o irregular.
- 45 9. Canastilla para inodoro según la reivindicación 8, estando dispuestas entre sí las pastillas de limpieza de inodoro (1) de manera irregular.

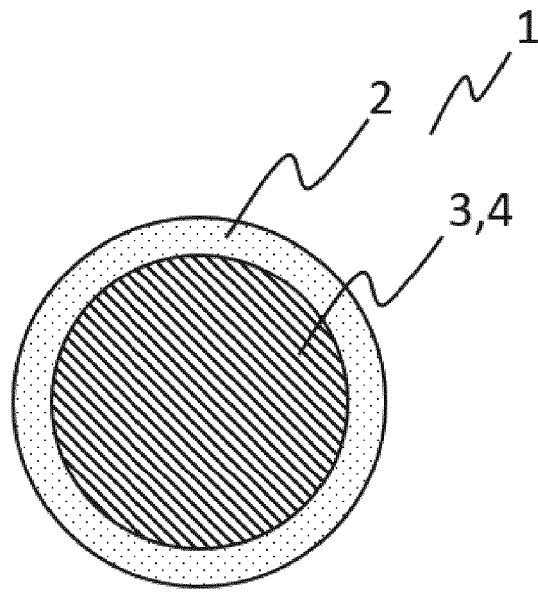


Fig. 1

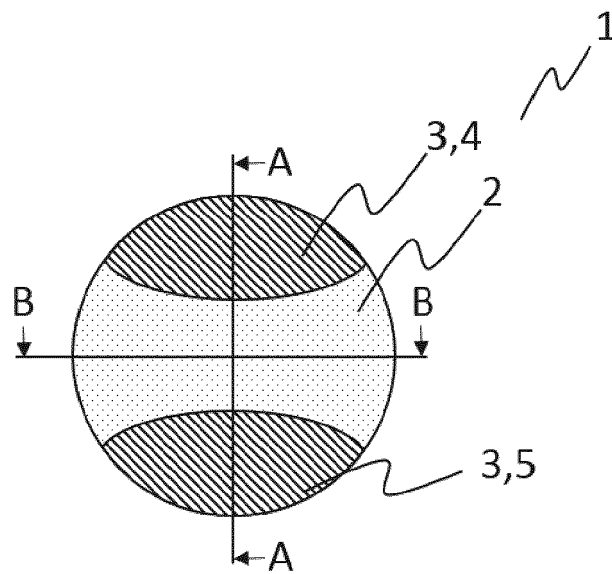


Fig. 2

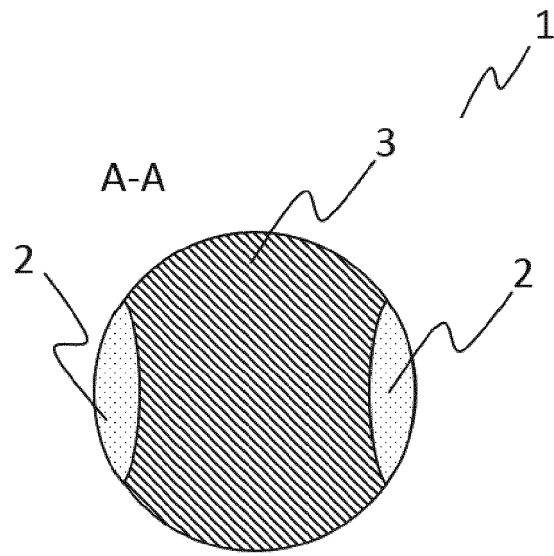


Fig. 3

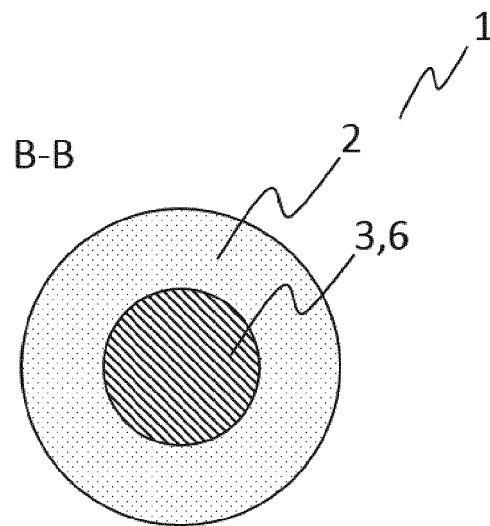


Fig. 4

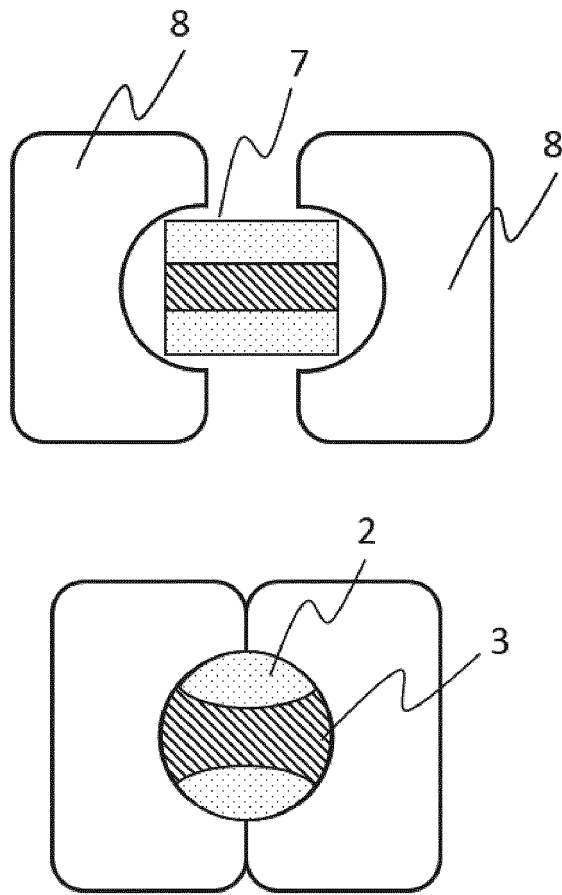


Fig. 5

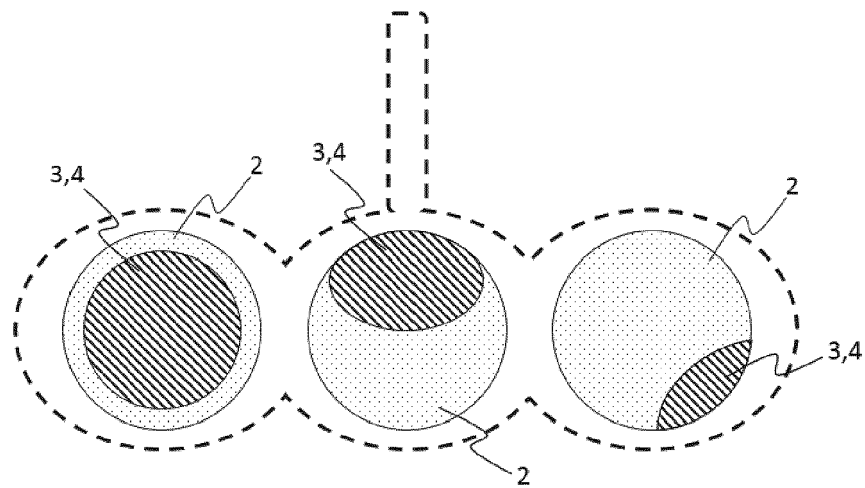


Fig. 6