

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 5/00, A61L 9/04, A01N 25/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08095 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05703 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. August 1999 (06.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 42 203.2 7. August 1998 (07.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANDERLIK, Rainer [DE/DE]; Albert-Fraenckel-Strasse 9, D-69126 Heidelberg (DE). KREMESKÖTTER, Jens [DE/DE]; Gartenstrasse 14, D-67063 Ludwigshafen (DE). MAILAHN, Elmar [DE/DE]; Philosophenstrasse 29e, D-67547 Worms (DE). GÜNTHERBERG, Norbert [DE/DE]; Nachtigallenweg 44, D-67346 Speyer (DE). ITTEMANN, Peter [DE/DE]; Sandtorferweg 34, D-68623 Lampertheim (DE). HOFMANN, Jürgen [DE/DE]; Münchbuschweg 30c, D-67069 Ludwigshafen (DE). SACK, Heinrich [DE/DE]; Bertha-von-Suttner-Strasse 1, D-67454 Haßloch (DE).	(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, IN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: POLYMERS AND PLASTICS WITH LONG-LASTING ODOR AND THE USE THEREOF (54) Bezeichnung: POLYMERE UND KUNSTSTOFFE MIT LANG ANDAUERNDER DUFTWIRKUNG UND DEREN ANWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing odorant polymers or plastics, wherein a crushed or fine particle first polymer material is mixed with the desired odorant, is allowed to swell during a predetermined period and then subjected to further treatment at a predetermined pressure and temperature. After swelling with the odorant, the first polymer material can be mixed with a second plastic material, wherein the first polymer material and the second plastic material can be identical or different from each. Odorant polymers can also be obtained by using a polymer as second plastic material. The invention also relates to the odorant polymer or the odorant plastic produced according to the inventive method and to a molding material or an object containing the odorant polymer or the odorant plastic.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung duftender Polymere oder Kunststoffe, bei dem ein zerkleinertes oder feinteiliges erstes Polymermaterial mit einem gewünschten Duftstoff gemischt, über einen vorherbestimmten Zeitraum aufquellen gelassen und anschliessend unter vorherbestimmtem Druck und vorherbestimmter Temperatur weiterverarbeitet wird. Das erste Polymermaterial kann nach dem Aufquellen lassen mit dem Duftstoff mit einem zweiten Kunststoffmaterial gemischt werden, wobei das erste Polymermaterial und das zweite Kunststoffmaterial gleich oder voneinander verschieden sein können. Duftende Polymere entstehen dadurch, dass auch als zweites Kunststoffmaterial ein Polymer verwendet wird. Die Erfindung betrifft auch das duftende Polymer oder den duftenden Kunststoff, welche nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt worden sind und eine Formmasse oder einen Gegenstand, welche das duftende Polymer oder den duftenden Kunststoff enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Polymere und Kunststoffe mit lang andauernder Duftwirkung und deren
Anwendung**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung duftender Polymere und Kunststoffe, das duftende Polymer oder den duftenden Kunststoff selbst, sowie eine Formmasse und einen Gegenstand die das duftende Polymer oder den duftenden
10 Kunststoff enthalten.

Im Stand der Technik bestehen seit längerem Bemühungen, Kunststoffe herzustellen, die duften. Dabei treten in der Praxis erhebliche Probleme auf. Mischt man den vorgesehenen Kunststoff mit der erforderlichen Menge eines gewünschten
15 Duftstoffs, beispielsweise ein Parfüm, und verarbeitet die Mischung anschließend zu Formteilen, dann verdampft der überwiegende Teil des Duftstoffs oder wird thermisch abgebaut. Bei dem tatsächlich im Kunststoff verbliebenen Anteil des Duftstoffs besteht zusätzlich die Gefahr, daß sich der Duftstoff nach dem Abkühlen und Verfestigen des Kunststoffs von diesem abtrennt. Als Folge davon tritt der
20 Duftstoff auf die Oberfläche des verfestigten Kunststoffs aus und verleiht dieser ein "fettes", unansehnliches und deformiertes Aussehen. Außerdem sind durch dieses Verfahren hohe Verluste des teuren Duftstoffs unvermeidbar.

Um diese Nachteile zu vermeiden, ist im Stand der Technik durch die DE-A-16 94
25 055 bekannt geworden, ein Siliciumdioxidpulver als Trägerstoff mit einem flüssigen Duftstoff zu vermischen, bis das erhaltene Gemisch Klümpchen bildet. Zu diesen Klümpchen gibt man nochmals Siliciumdioxidpulver mit einem geringeren scheinbaren spezifischen Gewicht als das des zunächst verwendeten Siliciumdioxids und bildet Klümpchen einer Größe von nicht mehr als 0,05 mm. Diese werden dann
30 mit dem Kunststoff gemischt.

- 2 -

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß in dem so verarbeiteten Kunststoff ein anorganischer Feststoff enthalten ist, der die Materialeigenschaften des Kunststoffs, wie Schlagzähigkeit und Transparenz, nachteilig beeinflussen kann.

5 Die DE-A-37 21 916 geht von pulverförmigen porösen Trägerstoffen aus, die sowohl anorganischer wie auch organischer Herkunft in Form von Kunststoffen oder Kunststoffgemischen sein können. Der gewünschte Duftstoff wird an den porösen Trägerstoff adsorbiert und mit einem Kunststoff zur Weiterverarbeitung durch z.B. Extrudieren vermischt.

10

Während der Verarbeitung der Kunststoffe erfolgt die Diffusion des Duftstoffs in die Polymermatrix. Nachteilig ist dabei, daß auch diese Diffusion des Duftstoffs in die Polymermatrix während der Verarbeitung zu einem Duftstoffverlust führen kann, da der Duftstoff bedingt durch die Porosität des jeweiligen Trägermaterials in den Poren
15 des Trägers eher adsorbiert als absorbiert wird.

Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren, das eine wirtschaftliche Herstellung duftender Polymere, insbesondere duftender Kunststoffe mit lang andauernder Duftwirkung
20 ermöglicht und diese duftenden Polymere und diesen duftenden Kunststoff selbst bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren, bei dem ein zerkleinertes oder feinteiliges erstes Polymermaterial, insbesondere Kunststoffmaterial, mit einem
25 gewünschten Duftstoff gemischt, über einen vorherbestimmten Zeitraum aufquellen gelassen und anschließend unter vorherbestimmtem Druck und vorherbestimmter Temperatur weiterverarbeitet wird. Durch das Mischen und Quellen lassen des zerkleinerten oder feinteiligen ersten Polymermaterials mit dem gewünschten Duftstoff über einen vorherbestimmten Zeitraum kann der Duftstoff in jedes der
30 Partikel des ersten Polymermaterials einziehen. Die Polymerpartikel werden mit dem Duftstoff regelrecht beladen. Entsprechend wird unter Aufquellen lassen im

- 3 -

Sinne der vorliegenden Erfindung das Aufsaugen des Duftstoffs in die Polymermatrix bzw. das Polymernetzwerk des als Träger verwendeten ersten Polymers verstanden. Dazu ist es Voraussetzung, daß der Duftstoff in dem ersten Polymermaterial homogen verteilt vorliegt. Bei makroporösem Material würden -
5 wie im Stand der Technik - nur mit Duftstoff gefüllte Poren entstehen, ohne den Polymerverbund selbst zu beladen. Die Weiterverarbeitung des so gebildeten duftenden Polymers oder Kunststoffes kann in üblicher Weise durch Aufschmelzen und anschließendes Homogenisieren erfolgen, wenn der Duftstoff eine ausreichende thermische Stabilität aufweist. Für thermisch weniger stabile Duftstoffe werden
10 weiter unten besondere Weiterverarbeitungsmöglichkeiten angegeben.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das erste Polymermaterial nach dem Aufquellen lassen mit dem Duftstoff mit einem zweiten Kunststoffmaterial gemischt und dann aufgeschmolzen und
15 homogenisiert werden. Es bildet sich so eine kompakte Masse, die das duftende Polymermaterial zusammen mit dem zweiten Kunststoffmaterial in makroskopisch annähernd homogener Verteilung aufweist. Bei dem ersten und zweiten Material wurde im Sinne dieser Erfindung zwischen erstem Polymermaterial als Trägermaterial und zweitem Kunststoffmaterial unterschieden, um deutlich zu
20 machen, daß das erste Polymermaterial zwar ein thermoplastischer Kunststoff sein kann, aber nicht zwangsläufig sein muß.

Das zweite Kunststoffmaterial kann ebenfalls zerkleinert vorliegen, was aber nicht zwangsläufig erforderlich ist.

25

Das erste Polymermaterial und das zweite Kunststoffmaterial können gleich oder voneinander verschieden sein. Wenn das erste Polymermaterial gleich ist wie das zweite Kunststoffmaterial, kann als zweites Kunststoffmaterial im Sinn dieser Erfindung auch ein Polymermaterial, das kein Kunststoffmaterial ist, unter dem
30 zweiten Kunststoffmaterial verstanden werden. Auf diese Weise entsteht ein duftendes Polymer. Wenn das erste Polymermaterial, das als eigentliches

- 4 -

Trägermaterial für den Duftstoff dient, verschieden ist von dem zweiten Kunststoffmaterial, wird als erstes Polymermaterial besonders ein Kunststoff in Form eines partikelförmigen, vernetzten Kunststoffes oder eines Elastomers verwendet, der auch Kautschukeigenschaften aufweisen kann, mit einer
5 Glasübergangstemperatur T_g , die unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g des zweiten Kunststoffmaterials, bevorzugt bei 0°C oder darunter, besonders bevorzugt unterhalb von -10°C , liegt.

Derartige erste Polymermaterialien lassen sich mit den jeweils ausgewählten
10 Duftstoffen in der Weise tränken, daß sie ein mikroskopisch kleines Netzwerk bilden, in das die Duftstoffe aufgenommen werden und dabei das Netzwerk aufquellen. Als Duftstoff kann ein Duftstofföl verwendet werden. Eine besondere Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere oder Kunststoffe kann dann erfolgen, wenn als Duftstoffe Pheromone und/oder
15 Ökomone verwendet werden. Bisher werden bei der Insektenbekämpfung erfolgversprechend mit Pheromonen beschichtete oder getränkte Plättchen eingesetzt. Da die Anwendung solcher Pheromonfallen meist in der freien Natur erfolgt, sind diese Produkte der Witterung ausgesetzt und müssen daher häufig erneuert werden, weil der Wirkstoff ausgewaschen wird. Durch Anwendung des
20 erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, diese Duftstoffe in den jeweils vorgesehenen Kunststoff einzuarbeiten, um so die Duftstoffe vor dem Einfluß der Witterung zu schützen und sie als dauerhaft riechende Scheiben, Platten oder sonstige Formkörper zu verwenden. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung duftender Polymere oder Kunststoffe ist daher nicht nur auf solche
25 Polymere oder Kunststoffe beschränkt, die der menschlichen Geruchsempfindung zugänglich sind, sondern umfaßt auch solche duftenden Polymere oder Kunststoffe, deren Duft nur von den feinen Geruchsnerven der Tiere, insbesondere der Insekten wahrgenommen werden kann.

30 Das Mischen des ersten Polymermaterials mit diesem Duftstoff oder Duftstofföl kann in einem geschlossenen Behälter durchgeführt werden. Dadurch ist gewähr-

- 5 -

leistet, daß das Duftstofföl vollständig für die Beladung des ersten Polymermaterials zur Verfügung steht und nicht in die Umgebung abgegeben wird. Zur Herstellung des Pulvers des ersten Polymermaterials eignen sich beispielsweise sprühgetrocknete Polymer- oder Kunststoffdispersionen.

5

In Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Duftstoffs, insbesondere seiner Temperaturstabilität, können nach dem ersten Arbeitsschritt, der darin besteht, das erste Polymermaterial in Form eines Pulvers mit dem Duftstoff zu mischen und aufquellen zu lassen, in dem weiteren Arbeitsschritt zur Bildung des duftenden
10 Polymers oder Kunststoffes individuell auf den Duftstoff abgestimmte Verarbeitungsmodifikationen vorgesehen werden. Das zweite Kunststoffmaterial kann dabei in gemahlener, Pulver- oder Granulatform eingesetzt werden.

Bei sehr temperaturlabilen Duftstoffen kann die Weiterverarbeitung in der Weise
15 erfolgen, daß nach dem Aufquellen lassen des ersten Polymermaterials dessen Mischen mit dem zweiten Kunststoffmaterial bei hohem Druck bei etwa Raumtemperatur oder durch geringfügiges Erwärmen bis unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g des zweiten Kunststoffmaterials, vorzugsweise bis kurz unterhalb T_g , erfolgt. Als zweites Kunststoffmaterial wird dann vorzugsweise und
20 unter Ausnutzung des Kalten Flusses ein solches ausgewählt, das bereits bei niedriger Temperatur schmilzt. Das zweite Kunststoffmaterial kann das gleiche sein, wie das erste Polymermaterial, es kann aber auch davon verschieden sein. Eine solche geschilderte Vorgehensweise ist insbesondere für Pheromone oder allgemein Ökomone geeignet.

25

Bei weniger bis gar nicht temperaturempfindlichen Duftstoffen kann nach dem Aufquellen lassen des ersten Polymermaterials dessen Mischen mit dem zweiten Kunststoffmaterial ebenfalls bei hohem Druck und Erwärmen auf eine Temperatur, die oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g entweder des ersten Polymermaterials
30 oder des zweiten Kunststoffmaterials liegt, vorzugsweise jeweils kurz oberhalb von T_g , vorgesehen werden.

- 6 -

Es ist aber bei Duftstoffen, bei welchen keine besondere Temperaturempfindlichkeit vorliegt, ohne weiteres möglich, übliche Druck- und Temperaturbedingungen bei der Verarbeitung, z.B. mittels Extrudieren, vorzusehen. Die Mischung aus dem mit dem
5 Duftstoff beladenen ersten Polymerpulver und dem zweiten Kunststoffmaterial, z.B. in Form eines Granulats, kann dann in einem Mischaggregat bei Normaldruck und erhöhter Temperatur aufgeschmolzen und homogenisiert werden. Das Aufschmelzen in dem Mischaggregat kann beispielsweise in einem Extruder oder Knetter durchgeführt werden. Nach dem Homogenisieren kann die resultierende Schmelze
10 granuliert und nach den üblichen Verarbeitungsmethoden für thermoplastische Formmassen weiterverarbeitet werden.

Vorzugsweise werden als erstes Polymermaterial Thermoplaste, thermoplastische Elastomere, Pffropfkautschuk, Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe oder
15 Polymere sowie Polymermischungen auf Stärkebasis verwendet. Besonders bevorzugt wird das erste Polymermaterial ausgewählt aus Polymilchsäure als Beispiel eines Polymers auf der Basis nachwachsender Rohstoffe, Polyurethanen, Polyamiden, Polyestern, Polybutylenterephthalaten und Polymeren, Copolymeren, Blockpolymeren, Triblockcopolymeren oder Pffropfcopolymeren von Styrol,
20 Butadien, Acrylnitril, (Meth)-acrylat und Acrylestern. Die vorgenannten Materialien sind ebenfalls zur Verwendung als zweites Kunststoffmaterial geeignet, wobei dann noch Mischungen davon mit Polycarbonaten in Betracht kommen. Beispiele für die vorgenannten Polymere, Copolymere oder Triblockcopolymere sind Polystyrol (PS), hier insbesondere schlagzähes Polystyrol, Polybutadien, Polyacrylate,
25 Polymethylmethacrylate (PMMA), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymere (ASA), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Styrol-Butadien-Copolymere (SBR), Acrylnitril-Butadien-Copolymere (NBR), Styrol-Butadien-Styrol-Triblockcopolymere (SBS). Es wurden auch gute Ergebnisse bei Verwendung von gemahlenem Superabsorbermaterial erzielt.

- 7 -

Das erste Polymermaterial kann beispielsweise als entwässertes Emulsionspolymer vorliegen, das entweder durch Sprühtrocknung oder durch Koagulation und Trocknung gewonnen wurde. Durch Fällung aus Lösungen gewonnene feinteilige Polymerpulver sind als erstes Polymermaterial ebenfalls gut geeignet.

5

Die Erfindung betrifft auch das duftende Polymer oder den duftenden Kunststoff selbst, das oder der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurde. Im folgenden wird zur Vereinfachung von duftenden Kunststoffen gesprochen, wobei hier die Möglichkeit, daß aufgrund der verwendeten Materialien ein duftendes

10 Polymer, das keinen Kunststoff darstellt, hergestellt wird, eingeschlossen sein soll. Der duftende Kunststoff kann in Granulatform vorliegen und dann beispielsweise zur Abwehr von Tieren eingesetzt werden. Unter Tieren können Schädlinge, insbesondere auch Insekten verstanden werden. Die Abwehr von Tieren umfaßt aber auch das Vertreiben von Haustieren, wie Hunden und Katzen und anderen

15 Kleintieren, von solchen Orten, an denen diese gern ihre Geschäfte verrichten wollen, dies aber unerwünscht ist. Vorzugsweise kann hier ein Granulat aus dem duftenden Kunststoff eingesetzt werden und besonders bevorzugt ein Granulat aus bioabbaubaren Kunststoffen, die mit entsprechenden, an sich bekannten, die Tiere vertreibenden Duftstoffen beladen sind. Solche bioabbaubaren Kunststoffe sind

20 beispielsweise Polymere auf der Basis nachwachsender Rohstoffe, wie Polymilchsäurepolymere und Polymermischungen auf Stärkebasis oder auf synthetischer Basis, zum Beispiel auf der Basis von Polyesteramiden oder verzweigten Polyestern. Der Vorteil bei der Verwendung des erfindungsgemäßen duftenden Kunststoffs liegt darin, daß der Wirkstoff über eine lange Zeit abgegeben

25 und auch bei Regen nicht von dem Kunststoff entfernt werden kann.

Die Erfindung betrifft außerdem eine Formmasse, die ein solches duftendes Polymer oder einen solchen duftenden Kunststoff enthält. Je nach Duftstoffanteil im fertigen Kunststoff, der beispielsweise als Granulat vorliegt, kann dieser auch als

30 Masterbatch eingesetzt werden. Der höhere Duftstoffanteil kann beispielsweise

- 8 -

durch das Verändern des Mischungsverhältnisses aus erstem Polymermaterial und zweitem Kunststoffmaterial erreicht werden.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Formmasse, die ein duftendes Polymer oder einen duftenden Kunststoff enthält oder die Verwendung des duftenden Polymers oder Kunststoffs selbst zur Veränderung und/oder Verbesserung der Geruchseigenschaften von Gegenständen. Hier steht eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten offen, wobei insbesondere solche von Vorteil sind, die nicht zu vermeidende, unangenehme Eigengerüche von Kunststoffen in verschiedensten Anwendungen überdecken. Hier ist beispielsweise der Innenbereich von Kraftfahrzeugen zu nennen, in welchem aus Kunststoff hergestellte Bauteile, wie Armaturentafelträger, Mittelkonsolen, Auskleidungsfolien usw. im Neuzustand stark nach dem Kunststoff riechen können. Unter Verwendung der duftenden Kunststoffe oder der daraus hergestellten Formmassen kann dieser unangenehme Geruch überdeckt werden. Da dem Fachmann eine sehr breite Palette unterschiedlichster Duftstoffe bekannt ist, die alle nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in den Kunststoff eingearbeitet werden können, stehen Autoherstellern vielfältige Variationsmöglichkeiten zur Verfügung. Als Beispiele werden hier nach Leder, frischer Raumluft, Blumen, Wald oder Parfüms duftende Kunststoffe genannt.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht im Bereich des Überdeckens unangenehmer Eigengerüche von Baumaterialien, wie zum Beispiel im Fensterrahmen oder Scheuerleistenbereich. Auch hier werden die in den ersten Wochen nach der Fertigstellung auftretenden Eigengerüche als unangenehm empfunden und können beispielsweise mit einem Zitrusduft überdeckt werden.

Auch sonstige aus Kunststoff gefertigte Gegenstände, wie Staubsaugergehäuse oder Kunststoffteile im Kühlschrank, können in unangenehmer Weise nach dem Kunststoff riechen, aus dem sie hergestellt sind, zum Beispiel einem ABS-Kunststoff oder schlagzähem Polystyrol. Auch diese Gerüche können bei Verwendung von

duftenden Kunststoffen durch eine Vielzahl gewünschter Duftvarianten überdeckt werden.

Die Erfindung betrifft außerdem einen Gegenstand, der das duftende Polymer oder
5 den duftenden Kunststoff und/oder die das duftende Polymer oder den duftenden
Kunststoff aufweisende Formmasse enthält. Dieser Gegenstand kann in Form von
Kunststoffteilen und Halbzeugen vorliegen, bspw. als Spritzgußgegenstand oder in
Form von Folien, Platten, Rohren und Profilen. Der aufgrund des enthaltenen
duftenden Polymers oder Kunststoffs zumindest teilweise selbstduftende Gegenstand
10 kann vielfältig verwendet werden. Zum einen ist er den bereits in Hinblick auf das
duftende Polymer oder den duftenden Kunststoff und die Formmasse, welche das
duftende Polymer oder den duftenden Kunststoff aufweist, erläuterten
Verwendungen zugänglich. Zum anderen kann er aber auch zur Verbesserung des
Raumklimas verwendet werden. Dann wirkt er als Duftspender, wobei es sinnvoll
15 ist, den Anteil des in dem Kunststoff enthaltenen Duftstoffs nicht zu stark zu
dosieren, so daß der Gegenstand nur einen dezenten bis kaum wahrnehmbaren Duft
verbreitet, wenn er in Büro- oder sonstigen Wohnräumen verwendet wird. Eine
höhere Dosierung des Duftstoffs könnte allerdings dann angezeigt sein, wenn der als
Duftspender verwendete Gegenstand im Sanitärbereich eingesetzt wird. Wenn der
20 Gegenstand in Spritzgußverarbeitung hergestellt worden ist, kann er
vorteilhafterweise in jede beliebige Form gebracht werden. So können
beispielsweise nach Zitronen duftende Zitronen, Tannenbäume, denen ein
Fichtelnadelduft entströmt und beliebige andere Gegenstände mit den dazugehörigen
Duftnoten hergestellt werden. Diese duftenden Gegenstände eignen sich daher auch
25 als Dekorationsgegenstände.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den duftenden Kunststoff in Gegenstände des
täglichen Bedarfs, wie Haushaltsgegenstände, Telefone, Computergehäuse usw.
einzuarbeiten. Die entsprechenden Duftstoffe können so gewählt werden, daß
30 positive Kaufanreize geweckt, das Allgemeinbefinden gehoben oder auch die
Konzentrationsfähigkeit gestärkt wird. Außerdem können Werbemittel, wie

- 10 -

Kugelschreiber oder andere Kleinteile, mit einem kundenspezifischen Duft versehen werden, indem diese Gegenstände den duftenden Kunststoff oder die Formmasse, die den duftenden Kunststoff aufweist, enthalten. Daneben sind auch duftende Grußkarten, CD- und MC-Verpackungen oder Telefon- und Chip-Karten herstellbar.

5

Stellt man die Gegenstände in Form von Folien her, können sie als Verpackungsfolien, als selbstklebende Duftetiketten für Kühlschränke, zum Beispiel um Fischgeruch zu vermeiden, oder für Kleiderschränke und sonstige Aufbewahrungsboxen verwendet werden. Hervorzuheben ist, daß durch die Wahl
10 des entsprechenden Duftstoffs auch die Abwehr von Schädlingen über einen lang andauernden Zeitraum möglich wird. Dabei ist der Begriff Schädling breit zu verstehen und umfaßt sowohl Insekten als auch Kleintiere, wie Mäuse, Ratten, Marder usw.. Durch den Einsatz der entsprechenden Duftstoffe können im Bereich der Elektrotechnik entsprechende abschreckende Kabelisoliermaterialien eingesetzt
15 werden. Dabei ist nicht nur ein Kabelisoliermaterial, sondern jegliches Kleintierverbiß-gefährdetes Baumaterial in Betracht zu ziehen. In Bezug auf die abzuwehrenden Schädlinge im Bereich der Insekten ist neben den verschiedenen Arten von Motten auch an Mücken und Ameisen zu denken.

20 Die genannten Verwendungsbeispiele für den duftenden Kunststoff, die Formmasse oder den Gegenstand, welche jeweils den duftenden Kunststoff aufweisen, sind so vielfältig, daß sie hier nur exemplarisch und beispielhaft aufgezeigt werden können. Die Verwendung läßt sich noch auf beliebige andere Bereiche des täglichen Lebens übertragen. So können zum Beispiel auch Kinderspielzeuge, die nach verschiedenen
25 Aromen duften, durch Wahl eines geeigneten duftenden Kunststoffes hergestellt werden.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

30

Beispiel 1:

Das erste Polymermaterial besteht aus einem sprühgetrockneten Polybutadien- und Polyacrylatkautschuk. Dieser getrocknete Kautschuk wurde zu 200 g in ein 1000 ml Schraubdeckelglas gefüllt und mit 10 oder 20% des Duftstoffes Citral oder Citronellol versetzt. Die Gläser wurden dann 48 h lang auf einem Rolltisch gerollt. Dabei wurde der Duftstoff homogen in den Kautschuk eingemischt.

Der so vorbehandelte Kautschuk wurde zum einen mit einem Styrol-Acrylnitrilpolymer, mit einem Schmelzindexwert MVI (220°/10 kg) von 62 g/10 min zu 10 oder 20% abgemischt und ein anderesmal mit Polyamid 6, mit einem Schmelzindexwert MVI (275°/5 kg) von 120 g/10 min im gleichen Mischungsverhältnis. Dann wurde die Kautschuk-Granulatomischung jeweils auf einem Extruder mit gegensinnig drehenden Schneckenwellen konfektioniert. Dabei wurden folgende Maschinenparameter eingestellt:

Schneckendrehzahl: 200 Upm

Temperaturen: Zufuhr: 30°C,
Verfahrensteil: 220°C

Durchsatz: 1,5 kg/h

20

In Tabelle 1 sind die gemäß Beispiel 1 durchgeführten Versuche dargestellt.

Beispiel 2:

Bei diesem Beispiel besteht das erste Polymermaterial aus einem mit einem Wirbelschichttrockner getrockneten Pffropfkautschuk, der hergestellt wurde, wie in der DE-AS-24 27 960 angegeben. Die Fällung erfolgte mittels MgSO₄ mit anschließender Vorentwässerung auf einen Wassergehalt von etwa 28% durch Zentrifugieren. 100 Teile dieses Pffropfkautschuks wurden mit 25 Teilen Citronellol versetzt und wie in Beispiel 1 beschrieben gemischt.

30

- 12 -

40 Teile des so vorbehandelten Pfropfkautschuks wurden mit 60 Teilen einer Styrol-Acrylnitril-Copolymer-Schmelze (SAN) bei 230°C auf einem Extruder mit gleichsinnig drehenden Schneckenwellen intensiv vermischt. Der Acrylnitrilanteil in der SAN-Schmelze betrug 35 %. Es wurde eine intensiv nach Zitrone duftende
5 Schmelze erhalten, aus der Formteile, wie Platten und Stäbe, gespritzt wurden, die nach wie vor stark nach Zitrone dufteten. Es wurden auch Folien hergestellt.

Die so hergestellten Formteile wurden in Abständen von mehreren Monaten einem Geruchstest unterzogen. Dabei konnte auch nach einer Lagerzeit von 10 Monaten
10 noch ein ausgeprägter Zitronenduft nachgewiesen werden.

Beispiel 2a:

15 Die gemäß Beispiel 2 hergestellte Mischung aus dem Pfropfkautschuk und dem Citronellol wurde in der Weise mit SAN gemischt, daß in der fertigen Mischung nur noch etwa 30 % des Duftstoff-getränkten Pfropfkautschuks vorlagen. Auch bei dieser Mischung war ein starker Zitronengeruch feststellbar.

20 Es wurde wieder über einen Zeitraum von mehreren Monaten ein Geruchstest vorgenommen. Dabei wurde nach 10 Monaten noch ein dezenter, als angenehm empfundener, fruchtiger Duft festgestellt.

Beispiel 2-1 bis 2-7:

25

Wie in Beispiel 2 angegeben, wurden aus weiteren, in der Tabelle 2 angegebenen Polymer- und Kunststoffmaterialien mit den ebenfalls dort angegebenen Duftstoffen erfindungsgemäß duftende Kunststoffe hergestellt.

Tabelle 1:

Versuch	1. Polymermaterial	Duftstoff	Menge %	2. Kunststoffmaterial	Mengen anteil %*	Farbe
1	Polybutadien	Citral	10	Styrol-Acrylnitrilpolymer	10	leicht gelblich
2	Polybutadien	Citral	10	Styrol-Acrylnitrilpolymer	20	leicht gelblich
3	Polybutadien	Citral	20	Polyamid 6	10	gelb bräunlich
4	Polybutadien	Citral	20	Polyamid 6	20	gelb bräunlich
5	Polybutadien	Citronellol	10	Styrol-Acrylnitrilpolymer	10	schwach gelblich
6	Polybutadien	Citronellol	10	Styrol-Acrylnitrilpolymer	20	schwach gelblich
7	Polybutadien	Citronellol	20	Polyamid 6	10	schwach gelblich
8	Polybutadien	Citronellol	20	Polyamid 6	20	schwach gelblich
9	Polyacrylat	Citral	10	Styrol-Acrylnitrilpolymer	10	leicht gelblich
10	Polyacrylat	Citral	10	Styrol-Acrylnitrilpolymer	20	gelblich
11	Polyacrylat	Citral	20	Polyamid 6	10	orange gelb
12	Polyacrylat	Citral	20	Polyamid 6	20	orange gelb
13	Polyacrylat	Citronellol	10	Styrol-Acrylnitrilpolymer	10	leicht gelblich
14	Polyacrylat	Citronellol	10	Styrol-Acrylnitrilpolymer	20	leicht gelblich
15	Polyacrylat	Citronellol	20	Polyamid 6	10	leicht gelblich
16	Polyacrylat	Citronellol	20	Polyamid 6	20	leicht gelblich

*)betrifft den Anteil des ersten beladenen Polymermaterials in der Mischung mit dem zweiten Kunststoffmaterial

Tabelle 2:

Nr.	1. Polymermaterial	Duft	eingebrachte Menge/ Gew.-%	2. Kunststoffmaterial	Mischungsverhältnis Polymer: Kunststoff	Bemerkungen
2-1	Polybutadien-g-SAN	Nerolidol*	10	SAN	30:70	riecht blumig, nach grünem Holz
2-2	Polybutadien-g-SAN	Phytol*	15	SAN	30:70	riecht zart-blumig
2-3	Polybutadien-g-SAN	Hydroxyciol*	20	ABS	20:80	blumig; Pfingstrose
2-4	Polybutadien-g-SAN	Geranylacetat* 70-30	15	ABS	25:75	frischer Rosenduft
2-5	Polybutadien-g-SAN	Alfa-Ionon-100*	10	ABS	30:70	blumig-holzlig
2-6	Polybutadien-g-SAN	2-Phenylethanol*	15	PMMA	40:60	transparent, riecht blumig, Rose
2-7	Polybutadien-g-SAN	N,N-Diethyl-m-Toluamid	15	SAN	30:70	vertreibt Mücken

*) chemische Bezeichnung in Tabelle 2a

Tabelle 2a:

Duftstoff BASF-Handelsname	chemische Bezeichnung
Nerolidol	3,7,11-Trimethyl-dodecatrien-3-ol
Phytol	3,7,11,15-Tetramethyl-hexadec-2-en-1-ol
Hydroxyciol	3,7-Dimethyloctan-1,7-diol
Geranylacetat	Mischung aus 70 % Geranylacetat und 30 % Nerylacetat
Alfa-Ionon 100	4,-(2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-on

Beispiel 3

5

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte Mischung aus dem Pfropfkautschuk und dem Duftöl wurde ebenso mit den in Tabelle 3 angegebenen Materialien und Duftstoffen hergestellt. Bei den unter 3-11 bis 3-14 genannten Materialien handelt es sich um vollständig bioabbaubare Polymere. Die eingesetzten Duftstoffe sind

10 temperaturempfindlich.

Nach dem Einmischen des jeweiligen Duftstoffes in das erste Polymermaterial wird dieses mit dem jeweils angegebenen pulver- oder granulatförmig vorliegenden zweiten Kunststoffmaterial vermischt und unter milden

15 Bedingungen, unter Erwärmen bis knapp über die Glasübergangstemperatur T_g des eingesetzten Thermoplasten in eine Form gepreßt.

Alternativ dazu wurden die sich ergebenden Mischungen aus dem ersten Polymermaterial und dem zweiten Kunststoffmaterial zwischen geheizten Walzen

20 zu Folien verarbeitet.

Bei dieser Verfahrensvarianten werden Verarbeitungstemperaturen gewählt, die etwa 50 bis 150°C unter den bei der Extrusion üblichen Temperaturen liegen.

Tabelle 3:

Nr.	1. Polymermaterial	Duftstoff	Gew.- %	2. Kunststoffmaterial	Mischungsverhältnis Polymer: Kunststoff	Bemerkungen
3-1	Polybutadien-g-SAN	Citronellol	20	SAN	10:90	riecht fruchtig, Zitronenaroma
3-2	Polybutadien-g-SAN	Linalylacetat*	10	ABS	25:75	fruchtig; Bergamotte
3-3	Polybutadien-g-SAN	Ethyl-Isovalerat	15	ABS	20:80	fruchtig; Traube, Apfel
3-4	Polybutadien-g-SAN	Iso-Amylacetat*	20	ABS	15:85	fruchtig, Pfirsich, Banane
3-5	Polybutylacrylat-g-SAN	Acetoin*	15	ASA	10:90	riecht wie Butter, Sahne
3-6	Polybutylacrylat-g-SAN	Cyclohexylethyl- acetat	15	SAN	25:75	fruchtig, Apfel, Himbeere
3-7	Polybutadien-g-MMA	Tetrahydrofuralol*	10	SAN/PMMA	30:35:35	transluzent, blumig, leicht holzartig
3-8	Polybutylacrylat-g-SAN	2,6-Dimethyl- heptanol-2	10	ASA	20:80	frisch-blumig, Rosenholz
3-9	Polybutadien-g-SAN	N,N-Diethyl-m- Toluamid	15	ABS	30:70	wirkt mückenabweisend
3-10	Polybutadien-g-SAN	Piperonylbutoxid	20	ABS	20:80	mückenabweisend/tötend
3-11	Polybutadien-g-SAN	Citronellol	20	Polymilchsäure	10:90	riecht fruchtig, Zitronenaroma
3-12	denaturierte Stärke	Citronellol	10	Polymilchsäure	25:75	riecht fruchtig, vertreibt Kleintiere, Hunde, Katzen
3-13	denaturierte Stärke	Citronellol + Nelkenpulver 1:1	15	Polymilchsäure	20:80	vertreibt Mücken
3-14	Polymilchsäure-Pulver	Citronellol + Nelkenpulver 1:1	10	Polyhydroxy- butyrevivaleat- Copolymer	15:85	fruchtig-würzig, vertreibt Mücken und Hunde

*chemische Bezeichnung in Tabelle 3a

Tabelle 3a:

Duftstoff BASF-Handelsname	chemische Bezeichnung
Linalylacetat	3,7-Dimethyl-1,6-Octadien-3-yl-Acetate
Iso-Amylacetat	3-Methylbutylacetat
Acetoin	3-Hydroxy-2-butanon
Tetrahydrolinalool	3,7-Dimethyloctan-3-ol

5 Beispiel 4:

Die in diesem Beispiel beschriebene Verfahrensvariante in Form einer Kaltverpressung kann für besonders temperaturempfindliche Duftstofföle verwendet werden. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, daß viele Kunststoffe unter
10 hohem Druck zu fließen beginnen, auch wenn sie nicht ihre Schmelztemperatur erreicht haben.

Bei der Durchführung dieser Verfahrensvariante wurden die in Tabelle 4 angegebenen ersten Polymermaterialien mit den ebenfalls in Tabelle 4
15 angegebenen Duftstoffölen vermischt und aufquellen gelassen bis der jeweilige Duftstoff in das erste Polymermaterial völlig eingemischt war.

Als zweites Kunststoffmaterial wurden die in Tabelle 4 angegebenen Kunststoffe als Pulver oder feines Mahlgut eingesetzt. Dann wurden bei 50 bis 70°C unter 200
20 bar Druck Formkörper aus dieser Pulvermischung gepresst.

Dieses Verfahren ist besonders geeignet für niedrig siedende, pharmazeutisch wirksame Stoffe, insbesondere Naturstoffe. Auch für die in den Beispielen 3-11 bis 3-14 in Tabelle 3 angegebenen bioabbaubaren Polymere mit den ebenfalls dort
25 angegebenen temperaturempfindlichen Duftstoffölen ist diese Verfahrensvariante sehr geeignet.

Tabelle 4:

Nr.	1. Polymermaterial	Duftstoff	Gew.- %	2. Kunststoffmaterial	Mischungs- verhältnis Polymer: Kunststoff	Bemerkungen
4-1	Polybutadien-g-SAN	N,N-Diethyl-m.- tolamid	12	SAN-Pulver	40:60	vertreibt Mücken
4-2	Polybutadien-g-SAN	Pheromone	2	ABS	20:80	Mottenfallen, lockt spez. Motten an
4-3	Polybutadien-g-SAN	Repellents	10	ABS	30:70	verscheucht Hunde, Katzen
4-4	Polybutadien-g-SAN	Pyrethrum- extrakt+Pipero- nylbutoxid	10	ABS	10:90	Insektengift
4-5	Polybutadien-g-SAN	Chlor-Pyriphos	10	ABS	15:85	Mottenmittel
4-6	Polybutadien-g-SAN	Azamethiphos	10	ABS	20:80	Fliegenköder
4-7	Polybutadien-g-SAN	Lavendelöl	15	ABS	20:80	duftet nach Lavendelöl
4-8	Polybutadien-g-SAN	Fichtennadelöl	15	ABS	25:75	duftet nach Fichtennadel (Duftspender)

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung duftender Polymere oder Kunststoffe, bei dem ein zerkleinertes oder feinteiliges erstes Polymermaterial mit einem gewünschten Duftstoff gemischt, über einen vorherbestimmten Zeitraum aufquellen gelassen und anschließend unter vorherbestimmtem Druck und vorherbestimmter Temperatur weiterverarbeitet wird.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polymermaterial nach dem Aufquellen lassen mit dem Duftstoff mit einem zweiten Kunststoffmaterial gemischt wird.

15

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polymermaterial und das zweite Kunststoffmaterial gleich oder voneinander verschieden sind.

20

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polymermaterial verschieden ist von dem zweiten Kunststoffmaterial und ausgewählt wird aus einem partikelförmigen vernetzten Kunststoff oder einem thermoplastischen Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur T_g , die unterhalb der Glasübergangstemperatur des zweiten Kunststoffmaterials liegt.

25

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polymermaterial eine Glasübergangstemperatur von $\leq 0^\circ\text{C}$ aufweist.

30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als

Duftstoff ein Duftstofföl verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Duftstoff Pheromone und/oder Ökomone verwendet werden.
- 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen und Aufquellen lassen des ersten Kunststoffes mit dem Duftstoff in einem geschlossenen Behälter durchgeführt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polymermaterial in Form eines Pulvers mit dem Duftstoff gemischt, aufquellen gelassen und anschließend mit dem zweiten Kunststoffmaterial in gemahlener, Pulver- oder Granulatform unter hohem Druck und bei etwa Raumtemperatur, Erwärmen auf eine Temperatur, die unterhalb der Glasübergangstemperatur des zweiten Kunststoffmaterials liegt oder Erwärmen auf eine Temperatur, die über der Glasübergangstemperatur entweder des ersten Polymermaterials oder des zweiten Kunststoffmaterials liegt, weiterverarbeitet wird.
- 15
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als erstes Polymermaterial Thermoplaste, thermoplastische Elastomere, Pfropfkautschuk, Polymere auf der Basis nachwachsender Rohstoffe oder Polymere sowie Polymermischungen auf Stärkebasis verwendet werden.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polymermaterial und das zweite Kunststoffmaterial ausgewählt werden aus Polymilchsäure, Polyurethanen, Polyamiden, Polyestern, Polyesteramiden, Polybutylenterephthalaten, Polymeren, Copolymeren, Blockcopolymeren, Triblockcopolymeren oder Pfropfcopolymeren von Styrol, Butadien,

Acrylnitril, (Meth)-acrylat und Acrylestern sowie Mischungen davon mit Polycarbonaten.

12. Duftendes Polymer oder duftender Kunststoff, erhalten nach dem Verfahren
5 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Duftendes Polymer oder duftender Kunststoff nach Anspruch 12 in Granulatform.

10 14. Verwendung des duftenden Polymers oder Kunststoffs nach Anspruch 12 oder 13 zur Abwehr von Tieren.

15 15. Formmasse, die ein duftendes Polymer oder einen duftenden Kunststoff nach Anspruch 12 oder 13 enthält.

16. Verwendung der Formmasse nach Anspruch 15 oder des duftenden Polymers oder Kunststoffs nach Anspruch 12 oder 13 zur Veränderung und/oder Verbesserung der Geruchseigenschaften von Gegenständen.

20 17. Gegenstand, der ein duftendes Polymer oder einen duftenden Kunststoff gemäß Anspruch 12 oder 13 und/oder eine Formmasse gemäß Anspruch 15 enthält.

25 18. Gegenstand nach Anspruch 17 in Form von Kunststoffformteilen und Halbzeugen.

19. Verwendung des Gegenstands nach Anspruch 17 oder 18 zur Verbesserung des Raumklimas.

30 20. Verwendung des Gegenstands nach Anspruch 17 oder 18 zur Abwehr von Schädlingen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/00 A61L9/04 A01N25/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K A61L A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 734 278 A (POUGALAN MARC F ET AL) 29 March 1988 (1988-03-29) claim 1; examples ---	1-20
X	FR 2 675 387 A (MADEC DANIEL ;SKOVAJSA JOEL (FR)) 23 October 1992 (1992-10-23) page 4 -page 5; claims -----	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 1999

Date of mailing of the international search report

06/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Inter national Application No

PCT/EP 99/05703

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4734278 A	29-03-1988	CH 662356 A	30-09-1987
		DE 3611137 A	16-10-1986
		ES 553656 A	16-06-1987
		FR 2579983 A	10-10-1986
		GB 2173208 A, B	08-10-1986
		JP 1974073 C	27-09-1995
		JP 7002904 B	18-01-1995
		JP 61233059 A	17-10-1986
<hr/>			
FR 2675387 A	23-10-1992	NONE	
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05703

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/00 A61L9/04 A01N25/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K A61L A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 734 278 A (POUGALAN MARC F ET AL) 29. März 1988 (1988-03-29) Anspruch 1; Beispiele ---	1-20
X	FR 2 675 387 A (MADEC DANIEL ;SKOVAJSA JOEL (FR)) 23. Oktober 1992 (1992-10-23) Seite 4 -Seite 5; Ansprüche -----	1-20

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05703

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4734278 A	29-03-1988	CH 662356 A	30-09-1987
		DE 3611137 A	16-10-1986
		ES 553656 A	16-06-1987
		FR 2579983 A	10-10-1986
		GB 2173208 A,B	08-10-1986
		JP 1974073 C	27-09-1995
		JP 7002904 B	18-01-1995
		JP 61233059 A	17-10-1986
<hr/>			
FR 2675387 A	23-10-1992	KEINE	
<hr/>			