

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2009 (29.01.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/013345 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 5/14 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/059743
- (22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juli 2008 (24.07.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
07113136.1 25. Juli 2007 (25.07.2007) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): THOR GMBH [—/DE]; Landwehrstrasse 1, 67346
Speyer (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUM, Rüdiger
[DE/DE]; Goethestrasse 29, 68753 Waghäusel (DE).
WUNDER, Thomas [DE/DE]; Langenschemelstrasse
76, 67435 Neustadt (DE). SCHMIDT, Hans-Jürgen
[DE/DE]; Draistrasse 35b, 67346 Speyer (DE).
- (74) Anwalt: HUHNS, Michael; Isenbruck Bösl Hörschler
Wichmann Huhn, Patentanwälte, Theodor-Heuss-Anlage
12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(54) Title: INHIBITORS AND METHODS FOR PREVENTING ODOUR FORMATION IN COATINGS

(54) Bezeichnung: INHIBITOREN UND VERFAHREN ZUR VERHINDERUNG VON GERUCHSBILDUNG IN BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to the use of at least one inhibitor selected from the group consisting of (A) electrophiles, (B) nucleophiles, (C) alkylating agents, (D) heavy metal ions, and (E) antioxidants for preventing or reducing ghost odour arising from coatings and coating agents containing a sulphur compound and one or more inhibitors selected from (A) electrophiles, selected from glyoxal, glutaraldehyde, methylene bistiocyanate, and dibromodicyanobutane, (B) nucleophiles, selected from cysteine, thiosalicylic acid and the amides thereof and mercaptobenzothiazole, (C) methyl p-toluate, (D) heavy metal ions selected from manganese and molybdenum and (E) antioxidants selected from polyhydroxylated benzene derivatives, resorcinol and pyrogallol.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mindestens einem Inhibitor ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (A) Elektrophilen, (B) Nucleophilen, (C) Alkylierungsmitteln, (D) Schwermetallionen, und (E) Antioxidantien zur Verhinderung oder Verminderung von durch Beschichtungen entstehendem Ghost-Odor und Beschichtungsmittel enthaltend eine Schwefelverbindung sowie einen oder mehrere Inhibitor(en) ausgewählt aus (A) Elektrophilen, ausgewählt aus Glyoxal, Glutaraldehyd, Methylene-bis-thiocyanat und Dibromdicyanobutan, (B) Nucleophilen, ausgewählt aus Cystein, Thiosalicylsäure und deren Amiden und Mercaptobenzthiazol, (C) para-Toluolsäuremethylester, (D) Schwermetallionen, ausgewählt aus Mangan und Molybdän, und (E) Antioxidantien, ausgewählt aus polyhydroxylierten Benzolderivaten, Resorcinol und Pyrogallol.

WO 2009/013345 A1

5 Inhibitoren und Verfahren zur Verhinderung von Geruchsbildung in Beschichtungen

Die Erfindung beschreibt die Verwendung von mindestens einem Inhibitor ausgewählt aus
10 der Gruppe bestehend aus

- (A) Elektrophilen,
- (B) Nukleophilen,
- (C) Alkylierungsmitteln,
- 15 (D) Schwermetallionen, und
- (E) Antioxidantien

zur Verhinderung oder Verminderung von sogenanntem Ghost Odor in Räumen, welche
mit wässrigen Beschichtungsmitteln beschichtete Flächen aufweisen.

20

Bei der Beschichtung von Flächen mit Beschichtungsmitteln können störende Gerüche
auftreten. Dieses Phänomen tritt zum Beispiel bei der Verwendung von Farben oder Putzen
zum Beschichten von Flächen im Innen- und Außenbereich auf, wobei störende Gerüche
im Innenbereich aufgrund der limitierten Ventilation meist als besonders unangenehm
25 empfunden werden.

In den meisten Fällen sind solche Gerüche auf leicht flüchtige Inhaltsstoffe des
Beschichtungsmittels (VOC = volatile organic compounds) zurückzuführen, die einen
intensiven Eigengeruch aufweisen, wie zum Beispiel Lösemittel, Amine oder
30 Restmonomere aus dem Bindemittel. Störende Gerüche, die auf VOC-Bestandteile
zurückzuführen sind, sind in der Regel zeitlich begrenzt und treten nicht mehr auf, wenn
die flüchtigen Inhaltsstoffe verdunstet sind.

Das Auftreten von störenden Gerüchen kann auch durch mikrobiellen Befall (MVOC =
35 microbial VOC) der Beschichtung hervorgerufen werden. Dabei kann der mikrobielle

Befall durch das Beschichtungsmittel selbst, durch den Beschichtungsuntergrund oder durch eine Wechselwirkung des Beschichtungsmittels mit dem Beschichtungsuntergrund hervorgerufen werden. Darüber hinaus ist ein mikrobieller Befall durch äußere Faktoren möglich, wie zum Beispiel Schimmelbildung auf feuchten Wänden infolge hoher Luftfeuchtigkeit, unzureichender Ventilation oder aufgrund von Baumängeln und dergleichen.

Das Auftreten dieser Art von störenden Gerüchen ist bekannt und im Stand der Technik sind viele Lösungen zur Verhinderung oder Verminderung solch störender Gerüche offenbart.

So sind viele VOC-freie Beschichtungsmittel bekannt, durch deren Einsatz VOC-bedingte störende Gerüche vermieden werden können.

Das Auftreten von störenden Gerüchen, die auf MVOC zurückzuführen sind, lässt sich durch eine entsprechende Konservierung des Beschichtungsmittels selbst, sowie eine entsprechende Behandlung des Beschichtungsuntergrunds und das Eliminieren äußerer Faktoren verhindern oder vermindern.

Ein seltenes, wenig beschriebenes, weitgehend unerforschtes und bisher ungelöstes Problem stellt der sogenannte "Ghost Odor", auch "Ghost Odor-Phänomen" genannt, dar. Dabei tritt ein störender Geruch in Räumen mit bereits getrockneten, verfilmten, teilweise bereits älteren Beschichtungen auf. Beispiele hierfür umfassen Farb- oder Putzfilme auf Flächen im Innen- und Außenbereich.

Der Ghost Odor kann dabei Tage, Wochen oder Monate nach dem Aufbringen der Beschichtung auftreten. Interessanterweise tritt bei Verwendung ein und desselben Beschichtungsmittels (aus demselben Gebinde) auf manchen Flächen der Ghost Odor auf, auf anderen nicht. Zum Beispiel kann nach Aufbringen einer Farbe aus demselben Gebinde in verschiedenen Räumen in manchen Räumen Ghost Odor beobachtet werden, in anderen nicht.

Die Wahrnehmung des Ghost Odors kann abhängig von Faktoren wie z.B. der olfaktorischen Prädisposition einer Person, der Konzentration der Geruchsstoffe in der Luft sowie von Umgebungsfaktoren individuell unterschiedlich sein. So wird der Geruch des Ghost Odor vielfach als katzenurinartig, teilweise als schweißig, zwiebelartig, gummiartig, fruchtig wahrgenommen und beschrieben. Es wird weiter beschrieben, dass der Geruch

besonders intensiv wahrnehmbar ist bei warmer Witterung und höheren Temperaturen, bei höherer Luftfeuchte, vielfach auch nach dem Lüften eines Raumes, bei intensivem Sonnenlicht. Werden diese Bedingungen nicht erfüllt, kann der Geruch auch wieder verschwinden. Aufgrund der beschriebenen Phänomene wurde der Geruch als "Ghost-Odor" bezeichnet.

Untersuchungen zeigen, dass schwefelhaltige Verbindungen maßgeblich an der Geruchsbildung beteiligt sind. Schwefelverbindungen in Beschichtungsmitteln können aus zahlreichen unterschiedlichen Quellen stammen. Schwefelverbindungen können in den Produkten selbst oder in den zur ihrer Herstellung verwendeten Rohstoffen rezepturbedingt oder als herstellbedingte, lagerungs- oder transportbedingte Verunreinigungen enthalten sein. Dabei kann es sich um Schwefelverbindungen sowohl synthetischen Ursprungs als auch um Schwefelverbindungen biogenen Ursprungs handeln.

Das Vermeiden von Schwefelverbindungen in Beschichtungsstoffen zur Verhinderung des Ghost Odor ist nur schwer möglich, da, wie überraschend gefunden wurde, es sich um äußerst geringe Mengen handelt, die den Geruch verursachen. Die Mengen liegen im unteren ppt Bereich, was deutlich macht, dass Verunreinigungen von Verunreinigungen ausreichen, um den Geruch zu erzeugen.

Beispiele für Schwefelverbindungen synthetischen Ursprungs in Beschichtungsmitteln sind z.B. Mercaptane, die als Polymerisationshilfsmittel bei der Herstellung von Polymerdispersionen eingesetzt werden können, oder schwefelhaltige Konservierungsmittel, die zum Schutz von wässrigen Produkten wie z.B. Beschichtungsmitteln oder von deren Rohstoffen Verwendung finden, darunter beispielsweise Thiocarbamate wie z.B. Dimethyldithiocarbamat-Salze, Thioketone wie z.B. Dazomet, Dithioverbindungen wie z.B. Dithiobisbenzylamid oder heterocyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen aus der Gruppe der Thiazole wie z.B. Thioocyanomethylthiobenzthiazol (TCMBT) und der Gruppe der Isothiazolin-3-one, wie z.B. 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT), 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT), 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT), 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on (OIT), 4,5-Dichlor-2-(n-octyl)-4-isothiazolin-3-on (DCOIT), N-Butyl-1,2-benzisothiazolin-3-on. Insbesondere wurde bei N-Alkylisothiazolin-3-onen beobachtet, dass Qualitäten mit erhöhtem Anteil an Verunreinigungen bzw. Nebenprodukten die Bildung von Ghost Odor stark begünstigen. Beispiele für N-Alkylisothiazolin-3-one sind 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on. Weitere N-Alkylisothiazolin-3-one dürften jedoch ebenfalls an der Bildung von Ghost Odor beteiligt sein.

Biogene Schwefelverbindungen sind beispielsweise schwefelhaltige mikrobielle Metaboliten, die durch Biosynthese oder durch Biotransformation von Mikroorganismen gebildet werden, die zum einen im Produkt selbst oder in der verwendeten Rohstoffen auftreten können, zum anderen aber auch in Produktionseinrichtungen z.B. in Form eines Biofilmes in der Anlage während des Produktionsprozesses oder bei der Lagerung und beim Transport des Produktes oder seiner Edukte zugegen sind. So können beispielsweise bereits im Wasser als Rohstoff biogene schwefelhaltige Verbindungen wie z.B. Schwefelwasserstoff enthalten sein, welcher durch sulfatreduzierende Bakterien gebildet werden kann.

Ferner wurde in letzter Zeit bekannt, dass die Einwirkung von erhöhten Ozongehalten in der Luft auf Beschichtungen maßgeblich als auslösender Faktor für die Bildung von Ghost Odor verantwortlich ist. So lässt sich auch das Auftreten und Verschwinden von Ghost Odor erklären.

Aufgabe der Erfindung ist es eine technische Lösung zur Verhinderung oder Verminderung des Ghost Odor bereitzustellen. Insbesondere soll ein Verfahren zur Verhinderung von Ghost Odor bereitgestellt werden, das einfach anzuwenden ist und das Auftreten von Ghost Odor in Filmen und Beschichtungen verhindert.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Verwendung von mindestens einem Inhibitor ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (A) Elektrophilen,
- (B) Nukleophilen,
- (C) Alkylierungsmitteln,
- (D) Schwermetallionen, und
- (E) Antioxidantien

zur Verhinderung oder Verminderung von durch Beschichtungen entstehendem Ghost Odor.

Die erfindungsgemäße Verwendung ist geeignet zur Verhinderung oder Verminderung von Ghost Odor in Beschichtungsmitteln aus der Gruppe der wasserhaltigen technischen Produkte und Materialien wie Farben, Lacken, Lasuren und Putzen, Emulsionen, Latices, Polymerdispersionen, Kreideaufschlämmungen, mineralischen Slurrys, Klebstoffen,

Pigmentpasten und Pigmentdispersionen, Verdickern, Flüssigkeiten bei der Papierverarbeitung, vorzugsweise eignet sich die erfindungsgemäße Verwendung zur Verhinderung von Ghost Odor in Beschichtungen, die durch Aufbringen der genannten Flüssigkeiten auf Flächen erhältlich sind. Gegebenenfalls ist ein Trocknungsschritt erforderlich.

Besonders geeignet für die Verwendung der erfindungsgemäßen Inhibitoren sind Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Dispersionsfarben sowie deren Edukte, insbesondere Polymerdispersionen.

Insbesondere geeignet ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Inhibitoren in wasserbasierten Wandfarben für die Beschichtung von Flächen im Innenbereich.

Bevorzugte Elektrophile sind Aldehyde wie zum Beispiel Formaldehyd, mehr bevorzugt sind aktivierte Verbindungen wie beispielsweise Methylen-bis-thiocyanat. Besonders bevorzugt sind halogenaktivierte Verbindungen wie Dibromdicyanobutan oder Dibromnitrilopropionamid, insbesondere Bronopol (2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol). Beim Einsatz von Bronopol sind Konzentrationen von 10 bis 1000 ppm bevorzugt.

Bevorzugte Nucleophile sind Thioverbindungen, insbesondere Thiole wie zum Beispiel Cystein, Thiosalicylsäure und deren Amide, Mercaptobenzthiazol oder Verbindungen mit nucleophilen Schwefelgruppen wie zum Beispiel Natriumpyrithion, oder Zinkpyrithion.

Als Alkylierungsreagenzien besonders geeignet sind Methylierungsreagenzien, insbesondere para-Toluolsulfonsäuremethylester.

Geeignete Schwermetallionen sind Eisen, Zink, Mangan, Molybdän. Bevorzugtes Schwermetallion ist Zink in Konzentrationen von 5 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt ist Kupfer, Eisen, Mangan oder Molybdän in Konzentrationen von 5 bis 100 ppm, insbesondere Silber in Konzentrationen von 1 bis 20 ppm.

Als Antioxidantien besonders geeignet sind polyhydroxylierte Benzolderivate, insbesondere Resorcinol oder Pyrogallol.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung kann ein einzelner Inhibitor oder auch zwei oder mehr Inhibitoren eingesetzt werden. Bei Einsatz von zwei oder mehr Inhibitoren können

diese aus zwei oder mehr der Gruppen A, B, C, D oder E stammen, oder nur aus einer der Gruppen.

Die Beschichtungsmittel enthalten üblicherweise Gesamtkonzentrationen von N-
5 Alkylisothiazolin-3-onen als Konservierungsmittel im Bereich von 1 bis 1000 ppm, bezogen auf das Beschichtungsmittel.

Das Verhältnis von Inhibitor zu dem N-Alkylisothiazolin-3-on liegt im Bereich von 1000 :
1 bis 1 : 1000, bevorzugt im Bereich von 1 : 100 bis 100 : 1, mehr bevorzugt im Bereich
10 von 1 : 10 bis 10 : 1.

Bei Kombinationen von Inhibitoren können die vorstehend angegebenen Konzentrationen
gegebenenfalls niedriger ausfallen als die genannten Werte. Ursache dafür kann
Synergismus sein.

15

Die Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel näher erläutert:

Beispiel

20 Für die folgenden Versuche wurde eine Seidenmatt-Farbe der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung verwendet. Als Konservierungsmittel wurde 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on verwendet (Kordek[®] MLX, 9,7 % MIT, Fa. Rohm & Haas).

Tabelle 1: Zusammensetzung der Farbe

25

Rohstoff	Bezeichnung	Hersteller/Lieferant	Menge (g)	%
Wasser	-	-	872	7,50
Celluloseether	Hydroxyethylcellulose	Hercules	12	0,25
Dispergiermittel	Tamol 1124	Rohm & Haas	12	0,30
Entschäumer	LB-8041/4	HI-MAR Specialties	10	0,25
Ammoniumhydroxid		Fisher Scientific	2	0,10
Calciumcarbonat	HuberCarb Q325	Huber	312	7,80
Titandioxid	Tiona 596	Millenium	624	15,60
Propylenglykol		Fisher Scientific	72	1,80
Koaleszenzmittel	Texanol	Ashland Chemical	60	1,50
Acrylatdispersion	Rhoplex AC 264	Rohm & Haas	2024	50,60
		Summe	4000	100,00

Die Farbe wird mit 500 ppm MIT versetzt und homogenisiert. Anschließend werden die zu untersuchenden Inhibitoren eingewogen. Eine Probe nur mit MIT als alleinigem Zusatz ohne Inhibitoren dient als Positivkontrolle. Als Referenzprobe dient eine Blank-Probe ohne MIT.

5

Die so hergestellten flüssigen Farbproben werden in drei Serien geteilt. Die grobe Serie A wird direkt nach der Herstellung auf Glasträger appliziert und für 24 Stunden bei Raumtemperatur und 60% +/- 10% relativer Luftfeuchte getrocknet, um einen Farbfilm zu erzeugen. Probenserie B wird 14 Tage bei 40°C im Nasszustand in einem geschlossenen Gefäß gelagert. Probenserie C wird 28 Tage bei 40°C im Nasszustand in einem geschlossenen Gefäß gelagert. Aus Probenserie B und Probenserie C wird nach abgeschlossener Lagerung analog zu Probenserie A ein Farbfilm erzeugt.

10

Die getrockneten Farbfilme werden vom Glasträger abgeschält und in eine Schale oder Uhrglas gegeben. Anschließend werden die getrockneten Beschichtungsmaterialien in einem Exsikkator, der an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist (Fa. Brand, Saugleistung ca. 500 l/h), mit Ozon behandelt. Dazu wird die in den Exsikkator nachströmende Luft über einen Ozongenerator geleitet (Ozongenerator COM-SD-30, Kapazität 30 mg Ozon/h, Fa. Anseros). Die Ozonisierung erfolgt bei Raumtemperatur mit einer relativen Luftfeuchte von 60% +/- 10% über einen Zeitraum von 1 Minute. Dann werden die Probengefäße entnommen und das Probenmaterial olfaktorisch auf typischen Geruch untersucht.

20

Tabelle 2: Ergebnisse Geruchstest nach Ozonisierung des getrockneten Farbfilmes

25

Ansatz	Inhibitor	Menge Inhibitor	Geruch Proben- serie (A)	Geruch Proben- serie (B)	Geruch Proben- serie (C)
ohne MIT	ohne	-	-	-	-
+ 500 ppm MIT	ohne	-	-	+	+
+ 500 ppm MIT	Formaldehyd	500 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Formaldehyd	200 ppm	-	+/-	+/-
+ 500 ppm MIT	Glyoxal	500 ppm	-	-	-

+ 500 ppm MIT	Glyoxal	200 ppm	-	-	+/-
+ 500 ppm MIT	Glutaraldehyd	500 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Glutaraldehyd	200 ppm	-	-	+/-
+ 500 ppm MIT	Bronopol	500 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Bronopol	200 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Bronopol	100 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Dibromodicyanobutan	500 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Dibromodicyanobutan	200 ppm	-	-	+/-
+ 500 ppm MIT	Methylenbisthiocyanat	500 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Methylenbisthiocyanat	200 ppm	-	+/-	+/-
+ 500 ppm MIT	Dibromnitrilopropionamid	500 ppm	-	-	+/-
+ 500 ppm MIT	Dibromnitrilopropionamid	200 ppm	-	+/-	+/-
+ 500 ppm MIT	Cystein	500 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Cystein	200 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Natriumpyrithion	500 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Natriumpyrithion	200 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Natriumpyrithion	100 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Natriumpyrithion	50 ppm	-	-	-
+ 500 ppm	p-Toluolsulfonsäuremethylester	500 ppm	-	-	-

MIT					
+ 500 ppm MIT	p-Toluolsulfonsäuremethylester	200 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Ag ⁺	20 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Ag ⁺	10 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Cu ²⁺	20 ppm	-	-	-
+ 500 ppm MIT	Cu ²⁺	10 ppm	-	+/-	+/-
+ 500 ppm MIT	Resorcinol	500 ppm	-	-	-

+ = starker Geruch wahrnehmbar, +/- = Geruch noch schwach wahrnehmbar, - = kein Geruch wahrnehmbar

Die benutzten Reagenzien lagen wie folgt vor:

- 5 Formaldehyd als Formalin (42%)
 Glyoxal als Glyoxal A 40 (Thor GmbH)
 Glutaraldehyd als Acticide GDA 24 (Thor GmbH)
 Bronopol als Acticide L10 (Thor GmbH)
 Dibromdicyanobutan als Tektamer 38 (Fa. Lanxess)
- 10 Dibromnitrilpropionamid als Acticide DB 20 (Fa. Thor GmbH)
 Methylenbisthiocyanat als Vedexil DM/K (Fa. Vedeqsa)
 Cystein (Sigma-Aldrich)
 Natriumpyrithion als Acticide LV 508 (Thor GmbH)
 p-Toluolsulfonsäuremethylester (Sigma-Aldrich)
- 15 Ag⁺ als AgNO₃ (Sigma-Aldrich)
 Cu²⁺ als Cu(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich)
 Resorcinol 99% (Sigma-Aldrich)

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von mindestens einem Inhibitor ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- (A) Elektrophilen,
10 (B) Nukleophilen,
(C) Alkylierungsmitteln,
(D) Schwermetallionen, und
(E) Antioxidantien
- zur Verhinderung oder Verminderung von durch Beschichtungen entstehendem
15 Ghost-Odor.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung durch ein Beschichtungsmittel erzeugt wurde, das Konservierungsmittel enthält.
- 20 3. Verwendung gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein N-Alkylisothiazolin-3-one, bevorzugt Methylisothiazolin-3-on und/oder 2-n-Octylisothiazolin-3-on enthält.
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das
25 Elektrophil ein Aldehyd ist, bevorzugt aus der Gruppe Formaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd.
5. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrophil aus
30 der Gruppe Methylen-bis-thiocyanat, Dibromnitrilopropionamid, Dibromdicyanobutan und Bronopol stammt, vorzugsweise Bronopol ist.
6. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Nukleophil aus der Gruppe der Thioverbindungen ist.

7. Verwendung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Nukleophil ausgewählt ist aus der Gruppe Cystein, Pyrithion und Salzen von Pyrithion.
8. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylierungsreagenz ein Methylierungsreagenz ist, bevorzugt para-Toluolsulfonsäuremethylester ist.
9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Elektrophils, des Nukleophils, des Alkylierungsmittels und des Antioxidans bei Werten von 10-1000 ppm ist.
10. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Schwermetallion ausgewählt ist aus der Gruppe Silber, Kupfer, Zink, Mangan, Molybdän.
11. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans ein polyhydroxyliertes Benzolderivat ist, bevorzugt Resorcinol oder Pyrogallol ist.
12. Beschichtungsmittel enthaltend eine Schwefelverbindung sowie einen oder mehrere Inhibitor(en) ausgewählt aus
 - (A) Elektrophilen, ausgewählt aus Glyoxal, Glutaraldehyd, Methylen-bis-thiocyanat und Dibromdicyanobutan,
 - (B) Nukleophilen, ausgewählt aus Cystein, Thiosalicylsäure und deren Amiden und Mercaptobenzthiazol,
 - (C) para-Toluolsäuremethylester,
 - (D) Schwermetallionen, ausgewählt aus Mangan und Molybdän, und
 - (E) Antioxidantien, ausgewählt aus polyhydroxylierten Benzolderivaten, Resorcinol und Pyrogallol.
13. Beschichtungsmittel nach Anspruch 12, wobei die Schwefelverbindung ein N-Alkylisothiazolin-3-on ist.
14. Beschichtungsmittel nach Anspruch 12 oder 13, wobei das N-Alkylisothiazolin-3-on 2-Methylisothiazolin-3-on und/oder 2-n-Octylisothiazolin-3-on ist.
15. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 14, ausgewählt aus der Gruppe der Farben, Putze, Polymerdispersionen, Wandfarben für die Beschichtung von Flächen im Innenbereich und Klebstoffen.

16. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei die Konzentration des Elektrophils, des Nukleophils, des Alkylierungsmittels und des Antioxidans bei Werten von 10 bis 1000 ppm ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/059743A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D5/14 C09D7/12

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)
C09D

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)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 196 452 A (CALGON CORP [US]) 8 October 1986 (1986-10-08) column 3, line 42 - line 52 tables VII, VIII claim 1	12-16
X	----- DATABASE WPI Week 200622 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-204744 XP002503797 & CN 1 594 458 A (SI X) 16 March 2005 (2005-03-16) abstract -/--	12-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family 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

13 November 2008

Date of mailing of the international search report

16/12/2008

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/059743

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SI, XINSHENG: "Manufacture of non-toxic long-lasting air-cleaning bactericidal latex coatings" retrieved from STN Database accession no. 2006:136298 abstract -----	
P,A	WO 2007/114928 A (SHERWIN WILLIAMS CO [US]; HANZLICEK JENNIFER L [US]; FOX CHRISTOPHER J) 11 October 2007 (2007-10-11) paragraph [0003] claims 1,3-5,21,26,27 -----	12-16
A,T	THAD GODISH: "indoor Environment Notebook Case Histories - "Ghost" Odor"[Online] 26 September 2002 (2002-09-26), pages 1-3, XP002503796 Retrieved from the Internet: URL:http://web.bsu.edu/ien/archives/2002/0 92602.htm> [retrieved on 2008-11-13] the whole document -----	12-16

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **1-11**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
See supplemental sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2**Claims 1-11**

The present claim 1 relates to the use of an inhibitor for coatings, characterized (inter alia) by referring to the following unusual parameter:

“ghost odour” .

The use of said unusual parameter in the present context leads to a lack of clarity. The claim fails to clearly define the products which fall under its scope of protection, because the parameter cannot be determined in a clear and reliable manner by the indications made in the application or by objective methods which are usual in the prior art. A comparison of the claimed subject matter with the prior art is therefore not possible. For this reason, the claim does not meet the requirements regarding clarity according to PCT Article 6.

The measurement method for determining the ghost odour is carried out by one person, wherein the perception is highly dependent on the olfactory predisposition of the person and the surrounding factors (see page 2, line 33 to page 3, line 5). The odour will not always inevitably manifest itself, if it is perceived at all by a person skilled in the art (see page 2, lines 20 to 31).

The failure to meet the requirements regarding clarity, support and disclosure is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection with respect to claim 1. The search on claim 1 was therefore restricted to the subject matter of claim 12 and to the examples stated in the description.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17 (2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/059743

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0196452	A	08-10-1986	CA 1272001 A1	31-07-1990
			DE 3672086 D1	26-07-1990
			HK 54993 A	11-06-1993
			JP 1944865 C	23-06-1995
			JP 6060083 B	10-08-1994
			JP 61212503 A	20-09-1986
			JP 1967945 C	18-09-1995
			JP 6094402 B	24-11-1994
			JP 6199607 A	19-07-1994
CN 1594458	A	16-03-2005	NONE	
WO 2007114928	A	11-10-2007	AR 060289 A1 04-06-2008	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/059743

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09D5/14 C09D7/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09D		
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) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 196 452 A (CALGON CORP [US]) 8. Oktober 1986 (1986-10-08) Spalte 3, Zeile 42 - Zeile 52 Tabellen VII, VIII Anspruch 1	12-16
X	----- DATABASE WPI Week 200622 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-204744 XP002503797 & CN 1 594 458 A (SI X) 16. März 2005 (2005-03-16) Zusammenfassung -/--	12-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<ul style="list-style-type: none"> * 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 13. November 2008		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 16/12/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Matthijssen, J-J

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	& DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SI, XINSHENG: "Manufacture of non-toxic long-lasting air-cleaning bactericidal latex coatings" gefunden im STN Database accession no. 2006:136298 Zusammenfassung -----	
P,A	WO 2007/114928 A (SHERWIN WILLIAMS CO [US]; HANZLICEK JENNIFER L [US]; FOX CHRISTOPHER J) 11. Oktober 2007 (2007-10-11) Absatz [0003] Ansprüche 1,3-5,21,26,27 -----	12-16
A,T	THAD GODISH: "indoor Environment Notebook Case Histories - "Ghost" Odor"[Online] 26. September 2002 (2002-09-26), Seiten 1-3, XP002503796 Gefunden im Internet: URL: http://web.bsu.edu/ien/archives/2002/092602.htm > [gefunden am 2008-11-13] das ganze Dokument -----	12-16

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. 1-11
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-11

Der vorliegende Anspruch 1 bezieht sich auf die Verwendung von einem Inhibitor für Beschichtungen, charakterisiert (inter alia) durch Bezugnahme auf den folgenden unüblichen Parameter:

"Ghost-Odor"

Die Verwendung dieses unüblichen Parameters im vorliegenden Zusammenhang führt zu einem Mangel an Klarheit. Der Anspruch definiert die Produkte, welche unter seinen Schutzzumfang fallen, nicht klar, da der Parameter mit den in der Anmeldung genannten Angaben oder durch objektive Verfahren, welche im Stand der Technik üblich sind, nicht eindeutig und zuverlässig bestimmt werden kann. Dadurch ist ein Vergleich des beanspruchten Gegenstandes mit dem Stand der Technik nicht möglich. Aus diesem Grund erfüllt der Anspruch die Erfordernisse der Klarheit nach Artikel 6 PCT nicht.

Das Messverfahren zur Bestimmung des Ghost-Odors wird von einer Person durchgeführt, wobei die Wahrnehmung in hohem Maße abhängig ist von der olfaktorischen Prädisposition der Person und die Umgebungsfaktoren (Seite 2, Zeile 33 - Seite 3, Zeile 5). Der Odor wird sich, wenn überhaupt von dem Fachmann wahrnehmbar, nicht immer zwangsläufig offenbaren (Seite 2, Zeile 20-31).

Die Verletzung der Erfordernisse der Klarheit, Stützung und Offenbarung ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfanges für den Anspruch 1 berücksichtigt wurde. Die Recherche von Anspruch 1 wurde deshalb auf die den Gegenstand des Anspruchs 12 und die in der Beschreibung gegebenen Beispiele beschränkt.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/059743

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0196452	A	08-10-1986	CA	1272001 A1	31-07-1990
			DE	3672086 D1	26-07-1990
			HK	54993 A	11-06-1993
			JP	1944865 C	23-06-1995
			JP	6060083 B	10-08-1994
			JP	61212503 A	20-09-1986
			JP	1967945 C	18-09-1995
			JP	6094402 B	24-11-1994
			JP	6199607 A	19-07-1994
<hr/>					
CN 1594458	A	16-03-2005	KEINE		
<hr/>					
WO 2007114928	A	11-10-2007	AR	060289 A1	04-06-2008
<hr/>					