Title: GELS FOR THE TARGETED RELEASE OF ODORIFEROUS SUBSTANCES

Bezeichnung: GHLE ZUR GEZIELTEN FREIGEBUNG VON DÜNSTSTOFFEN

Abstract: The invention relates to aqueous, gel-like compositions of odoriferous substances, comprising a gel matrix and a derivative of an odoriferous substance, said derivative releasing the odour under the influence of protons. The invention also relates to a method for producing said gel-like compositions of odoriferous substances and the use thereof as additives in cleaning products, cosmetic products, deodorants, paints and varnishes.

Gele zur gezielten Freisetzung von Duftstoffen


Eine grundsätzliche Methode zur gezielten Freisetzung von Duftstoffen, z. B. aus Waschmitteln, ist ihr direkter Zusatz zur Anwendungsformulierung. Nachteil dieses Verfahrens ist die sofortige Freisetzung des Duftstoffes aus der Formulierung, was zu einem kurzzeitigen Duftpfeffekt führt und somit die Lagerfähigkeit der

Aufgabe der hier beschriebenen Erfindung ist die Bereitstellung von Zusammensetzungen zur gezielten und gleichmäßigen Freisetzung von Duftstoffen über einen längeren Zeitraum hinweg ("slow release").

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Protonenspaltbaren derivatisierten Duftstoffen und deren Einbettung in eine wässrige Gelmatrix.

Im einzelnen betrifft die Erfindung eine Duftstoffzusammensetzung umfassend eine
- wässrige Gelmatrix,
- ein Duftstoff-Derivat, welches unter dem Einfluss von Protonen den Duftstoff freisetzt und
- eine Protonensäure.
Bevorzogene Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die erzielte langsame Freisetzung der Duftstoffe beruht auf der hydrolytischen Spaltung der Duftstoffderivate unter Protoneneinwirkung innerhalb der aciden Gelmatrix. Die entstehenden Duftstoffe werden an das Gel abgegeben und müssen, bevor sie an die Umgebungsluft gelangen können, zunächst durch die umhüllende Gelmatrix diffundieren. Da sowohl die Hydrolyse des Duftstoffderivats im Gel als auch die Freisetzung der dabei gebildeten Duftstoffe aus dem Gel an die Umgebungsluft diffusionskontrolliert verläuft, erfolgt die Abgabe der Duftstoffe gleichmäßig, über einen langen Zeitraum hinweg („slow release“).

geeignete Protonen-spaltbare Derivate der Duftstoffe sind solche, welche in Gegenwart von Protonensäuren den zugrundeliegenden Duftstoff freisetzen, wie

(I) Ester,
(II) Acetale und
(III) Imine (Schiffsche Basen).

Die Ester (I) basieren auf Veresterungsprodukten von
- Geruchsalkoholen mit
- reaktiven Mono-, Di- und Tricarbonsäuren

An die Auswahl der derivatisierbaren Duftalkohole sind an sich keine Beschränkungen geknüpft, vorausgesetzt die Alkohole besitzen die notwendigen Riechstoffeigenschaften. Beispiele geeigneter Duftalkohole sind ausgewählt aus Amylalkohol, 2-Hexylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Myristalkohol, 3-Methyl-but-2-en-1-ol, 3-Methyl-1-pentanol, cis-3-hexenol, cis-4-Hexenol, 3,5,5-Trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-Pentamethylheptan-2-ol, Citronellol, Geraniol, Oct-1- en-3-ol, 2,5,7-Trimethyl octan-3-ol, 2-cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 6-Ethyl-3- methyl-5-octen-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octan-2-ol, cis-6-Nonenol, 5-Ethyl-2-nonanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-trimethyl-7(8)-nonene-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-Methyl-3-decen-
5-ol, 5-Dec-9-en-1-ol, Benzylalkohol, 2-Methyl-undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 2-Methyl-3-phenyl-3-propen, 2-Phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Methyl-5-phenylpentanol, 2-Methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-phenylpentanol, 2-(2-Methylphenyl)-ethanol, 4-(1-Methylethyl)benzyl-methanol, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, 2-Phenoxyethanol, 4-(1-Methylethyl)-2-hydroxy-1-methylbenzol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Methylphenol, Anisalkohol, p-Toluylalkohol, Zimtalkohol, Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol, Isoeugenol, Thymol, Anethol, Decahydro-2-naphthalenol, Borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchylalkohol, Menthol, 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, α-Ionol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 3-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1, 1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-Isopropyl cyclohexanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.3.1]hept-2-en-2-ethanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-methanol p-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1-Methylethyl)cyclohexylmethanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 2,2,6-Trimethyl-α-propyl cyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, 3-Methyl-5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)pentan-4-en-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)butan-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)cyclohexanol, 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexanol, 1-(2-tert-Butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-Isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.

Die zur Veresterung der Duftalkohole verwendeten Carbonsäuren dürfen aber keinen starken Eigengeruch besitzen, der nach der Hydrolyse eine negative Beeinträchtigung des Geruchseindrucks mit sich bringt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Mono-, Di- und Tricarbonsäuren sind beispielsweise Stearinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernstein säure und Citronensäure.

Die Veresterung der Carbonsäuren mit den Duftalkoholen kann nach den herkömmlichen, dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen.

Geeignete Acetale (begrifflich umfassend Ketale) basieren auf Reaktionsprodukten von

- Aldehyden und/oder Ketonen die Riechstoffeigenschaften aufweisen, mit
- Hydroxy- und Polyhydroxyverbindungen, die 1 bis 6 OH-Gruppen im Molekül enthalten.


\[ R-(G)_x \]  

worin R ein linearer, gesättigter Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und (G)_x ein Glycosid- oder Oligoglycosid-Rest mit einem Oligomerisationsgrad x von 1 bis 10 ist.

Bevorzugt eignen sich solche Alkyglycoside (i), in welchen \(R\) eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und \((G)_x\) ein Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad \(x = 1\) bis 10 ist. Ganz besonders bevorzugt ist \(R\) dabei eine Alkylgruppe mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen. Der mittlere Oligomerisationsgrad liegt vorzugsweise im Bereich \(x = 1\) bis 1,5.

Besonders bevorzugt als Polyhydroxyverbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind solche mit 3 bis 6 OH-Gruppen, insbesondere Glycerin.


Die erfindungsgemäß einsetzbaren Imine (Schiffschen Basen) basieren auf Produkten der Umsetzung von

- Aldehyden und/oder Ketonen, die Riechstoffeigenschaften aufweisen, mit
primären Aminen.

Im Hinblick auf die Auswahl der Aldehyde und Ketone bestehen keinerlei Beschränkungen soweit die notwendigen Riechstoffeigenschaften vorhanden sind, es kann insofern auf die oben, im Zusammenhang mit den Acetalen genannten Aldehyde/Ketone verwiesen werden.

Da die meisten niedermolekularen primären Amine einen intensiven und unangenehmen Geruch besitzen, sind hier spezielle Vertreter zu bevorzugen. Im Rahmen der Erfindung einsetzbare primäre Amine sind Methyl- oder Ethylanthranilat.

Die Herstellung der Imine erfolgt nach herkömmlichen, im Stand der Technik beschriebenen Methoden.

Bevorzugte Verwendung finden jedoch Ester (I) und Acetale (II).


anorganische Protonensäuren sind Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen gelartigen Duftstoffzusammensetzungen erfolgt durch Mischen einer Gelmatrix-Vorstufe mit wenigstens einem Protonen-spaltbaren Duftstoffderivat in Gegenwart einer wässrigen Protonensäure und anschließendem gelieren lassen der Zusammensetzung.


Erfindungsgemäß können zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 6 Gew.-% eines einzelnen Duftstoffderivats oder Mischungen verschiedener Duftstoffderivate, bezogen auf die Gesamt zusammensetzung des Duftgels, verwendet werden.

Zur Verbesserung der Stabilität und/oder des Erscheinungsbildes können den erfindungsgemäßen Duftgelen zusätzlich 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-% Farbstoffe und/oder 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.-% an gelstabilisierenden Verbindungen, wie z.B. Bentonite, zugesetzt werden.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen derivatisierten Duftstoffen kann die erfindungsgemäße gelartige Duftstoffzusammensetzung auch herkömmliche Duftstoffe in nicht derivatisierter Form enthalten. Insbesondere haft feste Geruchsstoffe, die häufig die Basisnote des Duftes bilden, können in einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung ohne vorherige chemische Derivatisierung Einsatz finden. Haff feste Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Duftstoff einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl,

Der Anteil dieser zusätzlichen Duftstoffe kann bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Duftgels betragen.
Die je nach Ausgestaltung der Erfindung erhaltenen Gele können aufgrund geringer Toxizität und guter biologischer Abbaubarkeit als Duftstoffe in zahlreichen Produkten des täglichen Lebens eingesetzt werden.

Zur Erzielung langanhaltender Dufteffekte werden solchen Produkten 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% der erfindungsgemäßen Gele zugesetzt.
Insbesondere können die erfindungsgemäßen Gele in Körperpflegezusammensetzungen wie Duschgelen, Haargelen, Hautcremes, u. ä. eingearbeitet werden oder zur Geruchsverbesserung wasserbasierter Lacke und Farben eingesetzt werden.


Die erfindungsgemäßen Gele eignen sich darüber hinaus für alle Arten von Beduftern, wie z. B. Raumbedufter, Fahrzeugbedufter, Kleiderbedufter, etc. Aufgrund ihrer hohen Transparenz und Formbeständigkeit können sie zusätzlich dekorative Funktionen, z.B. in transparenten Raumbeduftern mit „slow release“ Eigenschaften oder Duftlampen erfüllen.

Durch die Verwendung derivatisierter Duftstoffe mit insektenabweisenden Eigenschaften (Repellentien), wie z.B. Citral und Citronellal, können damit Insekten beispielsweise von Textilien oder Abfallsammlbehältnissen, insbesondere Biotonnen, dauerhaft ferngehalten werden.
Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.
Beispiele

Beispiel 1
Herstellung des geschützten Citronellals
In einem Dreihalskolben mit Wasserabscheider wurden 308,3 g Citronellal und 221 g Glycerin in 300 mL Dichlormethan gelöst, mit 3 g p-Toluolsulfonsäure als Katalysator versetzt und unter Rückfluss des Lösungsmittels erwärmt. Innerhalb 6h wurden 36 mL Wasser abgeschieden. Danach erfolgte die Aufarbeitung durch Waschen mit 200 mL verdünnter Natronlauge und 300 mL destilliertem Wasser. Durch Trocknen über Kaliumcarbonat und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurden 442 g einer klaren, gelblich gefärbten Flüssigkeit erhalten. Anhand der analytischen Daten (1H-NMR und IR) konnte vollständiger Umsatz nachgewiesen werden.

Herstellung des Wasserglasgels
Zu 80 mL einer 10 Gew.-%igen wässrigen Zitronensäurelösung werden unter kräftigem Rühren 40 mL Wasserglas und 1,2 g des geschützten Citronellals gegeben. Nach ca. 10 s geliert die Mischung, das Rühren wird daraufhin eingestellt.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)
Zu 80 mL einer 10 Gew.-%igen wässrigen Zitronensäurelösung werden unter kräftigem Rühren 40 mL Wasserglas und 1,2 g Citronellal gegeben. Nach ca. 10 s geliert die Mischung, das Rühren wird daraufhin eingestellt.

Geruchstest
Der Geruchstest wurde mit einem Panel von 4 Personen im direkten Vergleich der jeweils mit geschütztem Citronellal (Beispiel 1) und ungeschütztem Citronellal (Beispiel 2) versetzten Gele durchgeführt. In Wochenabständen wurden die Versuche jeweils wiederholt. Dabei zeigte sich dass der Geruch des Wasserglasgels aus Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel) schon nach 2 Wochen von den Testern nicht mehr wahr-genommen wurde, während der Geruch des Gels aus Beispiel 1 erst nach 7 Wochen nicht mehr wahrnehmbar war.
Patentansprüche:

1. Duftstoffzusammensetzung umfassend eine
   - wässrige Gelmatrix,
   - ein Duftstoff-Derivat, welches unter dem Einfluss von Protonen den
     Duftstoff freisetzt und
   - eine Protonensäure.

2. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
   die wässrige Gelmatrix ausgewählt ist aus Wasserglasgel, Carrageen-Gel,
   Gummi Arabicum-Gel, Knochenleim-Gel und Gelatine-Gel.

3. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
   die Gelmatrix 40 bis 98 Gew.-% Wasser enthält.

4. Duftstoffzusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3,
   dadurch gekennzeichnet, dass das Duftstoff-Derivat ausgewählt ist aus der
   Gruppe bestehend aus Estern, Acetalen, und Iminen (Schiffschen Basen).

5. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass
   der Ester durch Veresterung von Duftalkoholen mit Mono-, Di- und
   Tricarbonsäuren erhältlich ist.

6. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass
   die Mono-, Di- und Tricarbonsäuren ausgewählt sind aus Stearinsäure,
   Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure.

7. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass
   die Duftalkohole ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Amylalkohol,
   2-Hexylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol,
   Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Myristalkohol, 3-Methyl-but-2-
   en-1-ol, 3-Methyl-1-pentanol, cis-3-hexenol, cis-4-Hexenol, 3,5,5-
   Trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-Pentamethylheptan-2-ol, Citronellol, Geraniol, Oct-
1-en-3-ol, 2,5,7-Trimethyl octan-3-ol, 2-cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 6-Ethyl-3-methyl-5-octen-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanal, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octan-2-ol, cis-6-Nonenol, 5-Ethyl-2-nonanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-trimethyl-7(8)-nonene-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-Methyl-3-decen-5-ol, 5-Dec-9-en-1-ol, Benzylalkohol, 2-Methyl-undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 2-Methyl-3-phenyl-3-propanol, 2-Phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Methyl-5-phenylpentanol, 2-Methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-phenylpentanol, 2-(2-Methylphenyl)-ethanol, 4-(1-Methylethyl)benzyl-methanol, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, 2-Phenoxyethanol, 4-(1-Methylethyl)-2-hydroxy-1-methylbenzol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Methylphenol, Anisalkohol, p-Tolulylalkohol, Zimtalkohol, Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol, Isoeugenol, Thymol, Anethol, Decahydro-2-naphthalenol, Borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchylalkohol, Menthol, 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, α-lonol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 3-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-Isopropyl cyclohexanol, 6,6-Dimethylbicyclo[3.3.1]hept-2-en-2-ethanol, 6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-methanol p-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenylnmethanol, 4-(1-Methylethyl)cyclohexylnmethanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 2,2,6-Trimethyl-α-propyl cyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, 3-Methyl-5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)pent-4-en-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)cyclohexanol, 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyltetrahydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)4-methylcyclohexanol, 1-(2-tert-Butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-Isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.


11. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Imine (Schiffschen Basen) erhältlich sind durch Reaktion von primären Aminen mit Ketonen und/oder Aldehyden mit Riechstoffeigenschaften.

12. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass den Iminen (Schiffschen Basen) zugrundeliegenden Ketone und/oder Aldehyde ausgewählt sind aus n-Undecanal, 2-Methylundecanal, n-Tridecanal, 2-Methyldodecanal, α-Amylžimtaldehyd, 10-Undecenal, Citronellal, α-Methyl-β-(p-tert-butyl-phenyl)-propionaldehyd, α-Hexylžimtaldehyd, Dihydrojasmon (3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopent-1-on), Carvon sowie Gemischen derselben.

13. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die den Iminen (Schiffschen Basen) zugrundeliegenden primären Amine ausgewählt sind aus Methyl- oder Ethylanthranilat.

14. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Protonensäure eine organische oder anorganische Protonensäure ist.
15. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Protonensäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zitronensäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure.


17. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Duftstoffzusammensetzung einen pH-Wert von 1 bis 7 aufweist.

18. Duftstoffzusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,5 bis 10 Gew.-% des Duftstoff-Derivats, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, aufweist.

19. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzliche underivatisierte Duftstoffe oder Gemische derselben enthält.


23. Verwendung der Duftstoffzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, als Raum-, Fahrzeug- und/oder Kleiderduftverstärker.

24. Verwendung der Duftstoffzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, zur gezielten Freisetzung von Geruchsstoffen mit insektenabweisender Wirkung (Repellentien).
**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C11D3/50 A61K7/46 C11D17/00

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 C11D A61K 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

<table>
<thead>
<tr>
<th>Category</th>
<th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th>
<th>Relevant to claim No.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>X</td>
<td>WO 94 06441 A (TAKASAGO PERFUMERY CO LTD ;MENNE CO (US))</td>
<td>1,14,21</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>31 March 1994 (1994-03-31) cited in the application page 1, line 17–line 18</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>page 7, line 20–page 11, line 20 example A claims 1-3,8-10,15</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>WO 99 27069 A (PROCTER &amp; GAMBLE (US))</td>
<td>1-24</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>3 June 1999 (1999-06-03) page 6, line 30–line 33 page 15, line 21–page 16,</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>line 25 example 1 claims 1,9,10</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

**Date of the actual completion of the international search**

10 June 2002

**Date of mailing of the international search report**

14/06/2002

**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

Rasmusson, R

From PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)
<table>
<thead>
<tr>
<th>Category</th>
<th>Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages</th>
<th>Relevant to claim No.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>WO 00 00580 A (PROCTER &amp; GAMBLE (US)) 6 January 2000 (2000-01-06) page 6, line 6 - page 14, line 14</td>
<td>1-24</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>WO 97 47720 A (PROCTER &amp; GAMBLE (US)) 18 December 1997 (1997-12-18) page 15, line 16 - line 20 claims 1,9</td>
<td>1-24</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>GB 1 501 324 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 15 February 1978 (1978-02-15) claims 1,2,9-11</td>
<td>1-24</td>
</tr>
<tr>
<td>Patent document cited in search report</td>
<td>Publication date</td>
<td>Patent family member(s)</td>
</tr>
<tr>
<td>--------------------------------------</td>
<td>-----------------</td>
<td>-------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td>WO 9406441 A</td>
<td>31-03-1994</td>
<td>US 5378468 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 679464 B2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 5138693 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 9305641 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2123992 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 0625905 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>MX 9305826 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9406441 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 5626852 A</td>
</tr>
<tr>
<td>WO 9927069 A</td>
<td>03-06-1999</td>
<td>BR 9814743 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2311721 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2001524595 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9927069 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6358911 B1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 0000580 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 9709698 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2257987 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CN 1227599 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 0912702 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 11513062 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9747720 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>FR 2310800 A1</td>
</tr>
</tbody>
</table>
## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

**IPK 7 C11D03/50 A61K7/46 C11D17/00**

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

### B. RECHERCIERTE GEBIETE

Rechercherter Medizinpflast (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )

**IPK 7 C11D A61K 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

### C. ALS WESENTLICH ANGESICHENE UNTERLAGEN

<table>
<thead>
<tr>
<th>Kategorie</th>
<th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th>
<th>Betr. Anspruch Nr.</th>
</tr>
</thead>
</table>

* 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

* 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 erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger 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
*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist


Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL- 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epc nl, Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter: Rasmusson, R

Formblatt PCT/SA/210 (Bleif 2) (Juli 1992)
<table>
<thead>
<tr>
<th>Kategorie</th>
<th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th>
<th>Betr. Anspruch Nr.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>GB 1 501 324 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 15. Februar 1978 (1978-02-15) Ansprüche 1,2,9-11</td>
<td>1-24</td>
</tr>
<tr>
<td>Im Rechenbericht angeführtes Patentdokument</td>
<td>Datum der Veröffentlichung</td>
<td>Mitglied(en) der Patentfamilie</td>
</tr>
<tr>
<td>---------------------------------------------</td>
<td>---------------------------</td>
<td>-------------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td>WO 9406441</td>
<td>31-03-1994</td>
<td>US 5378468 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 679464 B2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 5138693 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 9305641 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2123992 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 0625905 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>MX 9305826 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9406441 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 5626852 A</td>
</tr>
<tr>
<td>WO 9927069</td>
<td>03-06-1999</td>
<td>BR 9814743 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2311721 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2001524595 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9927069 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6358911 B1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 0000580 A1</td>
</tr>
<tr>
<td>WO 9747720</td>
<td>18-12-1997</td>
<td>AU 3480597 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 9709698 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2257987 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CN 1227599 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 0912702 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 11513062 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9747720 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>FR 2310800 A1</td>
</tr>
</tbody>
</table>