PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/51815**
B32B 31/12 // A01N 25/34	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. September 2000 (08.09.00)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP00/01438

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 22. Februar 2000 (22.02.00)

(30) **Prioritätsdaten:**
199 09 493.4 4. März 1999 (04.03.99) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: ECS ENVIRONMENT CARE SYSTEMS GMBH [DE/DE]; Lohmannstrasse 2, D–56626 Andernach (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: ROREGER, Michael [DE/DE]; Pestalozzi–Strasse 38, D–56567 Neuwied (DE). KLOCZKO, Malgorzata [PL/DE]; Magdalena–Daemen–Strasse 18, D–53545 Linz (DE).

(74) **Anwalt:** FLACCUS, Rolf–Dieter; Bussardweg 10, D–50389 Wesseling (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** AU, BR, CA, CN, CZ, HU, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

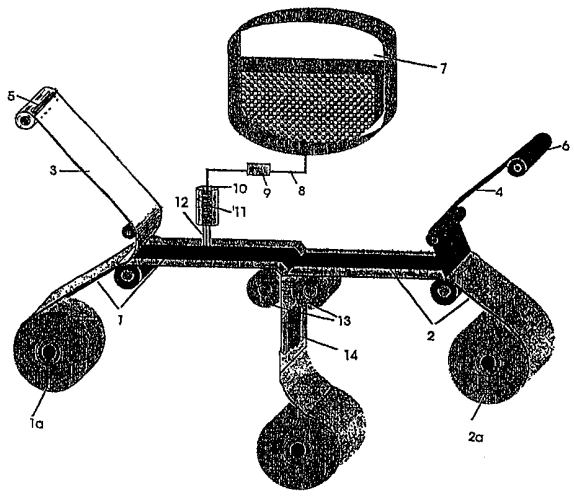
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A FLAT PREPARATION WITH AT LEAST ONE SINGLE–LAYER INGREDIENT MATRIX

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FLÄCHIGEN ZUBEREITUNG MIT WENIGSTENS EINER EINSCHICHTIGEN WIRKSTOFFMATRIX

(57) **Abstract**

The invention relates to a method for producing a flat preparation with at least one single–layer ingredient matrix for releasing an active ingredient to the ambient of the site of application in a controlled manner. Said active ingredients are selected from the group of plant protectives, biocides, fertilizers, roborants, cosmetic active substances or aromatic substances. The inventive method is characterized in that the matrix is produced using at least two layers (1, 2) of a base material that are similar in their composition. The method comprises the following steps that are carried out separately with respect to time and space: (a) providing two pre–manufactured layers (1, 2) of a base material that are similar in their composition, (b) applying an active ingredient on at least one of the two layers (1, 2), (c) placing one layer of the two layers (1, 2) on top of the other while including the active ingredient coating and irreversibly joining said layers under pressure to give a laminate, (d) storing the laminate for a predetermined period of time under defined conditions during which period the active ingredient migrates into the base layers (1, 2) and joining said layers at their boundary surfaces while forming a homogenous matrix that is characterized by a substantially even distribution of the active ingredient.



(57) **Zusammenfassung**

Ein Verfahren zum Herstellen einer flächigen Zubereitung mit wenigstens einer einschichtigen Wirkstoffmatrix zur kontrollierbaren Abgabe von Wirkstoff an die Umgebung der Applikationsstelle, wobei die Wirkstoffe ausgewählt sind aus Pflanzenschutzmitteln, Bioziden, Düngemitteln, Pflanzenstärkungsmitteln, kosmetischen Aktivstoffen oder Duftstoffen, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix unter Verwendung wenigstens zweier in ihrer Zusammensetzung gleichartiger Schichten (1, 2) eines Grundmaterials in den zeitlich und räumlich getrennten Schritten hergestellt wird: e) Bereitstellen zweier vorfertigbarer, in ihrer Zusammensetzung gleichartiger Schichten (1, 2) eines Grundmaterials, f) Auftragen von Wirkstoff auf wenigstens eine der beiden Schichten (1, 2), g) Aufeinanderlegen der beiden Schichten (1, 2) unter Einschluss des Wirkstoffauftrags und irreversibles Zusammenfügen unter Druckanwendung zu einem Laminat, h) Lagern des Laminats mit vorgebbarer Dauer unter definierten Bedingungen unter Migration des Wirkstoffs in die Grundschichten (1, 2) und Verbinden an deren Grenzflächen unter Ausbildung einer homogenen Matrix mit weitgehend gleichmässiger Wirkstoffverteilung.

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	Aserbaidschan	**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			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zur Herstellung einer flächigen Zubereitung mit wenigstens einer einschichtigen Wirkstoffmatrix

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer flächigen Zubereitung mit wenigstens einer einschichtigen Wirkstoffmatrix zur kontrollierbaren Abgabe von Wirkstoff an die Umgebung der Applikationsstelle, wobei die Wirkstoffe ausgewählt sind aus Pflanzenschutzmitteln, Bioziden, Düngemitteln, Pflanzenstärkungsmitteln, kosmetischen Aktivstoffen oder Duftstoffen.

Zubereitungen, deren Herstellung im folgenden beschrieben wird, sind aus vielen Lebensbereichen bekannt, für welche eine nach Zeit und Menge kontrollierte Abgabe von einem oder mehreren Wirkstoffen gefordert wird. Je nach Anwendungsbereich werden sie in Form von flächigen Gebilden wie Etiketten, Strips, Beutelchen, Pflastern oder Tafeln an bestimmte Substrate oder Objekte appliziert, von denen aus sie ihre Wirkung entfalten. Als typische Einsatzgebiete für solche Produkte seien hier beispielsweise Schädlingsbekämpfung z.B. in Weingärten oder in der Forstwirtschaft, oder für Pflanzenschutz, Parfümerie und Kosmetik, genannt.

Wo immer möglich, werden solche Zubereitungen aus Kostengründen so formuliert, daß der Wirkstoff in einem flachen, einschichtigen Polymerfilm enthalten ist, aus dem bei Gebrauch die Freisetzung des Wirkstoffs an den Anwendungsort oder die Anwendungsumgebung erfolgt.
In der Regel haben diese Zubereitungen einen geschichteten Aufbau, wobei sie zumindest eine wirkstoffhaltige Matrixschicht und eine mit ihr in Verbindung stehende Trägerschicht umfassen. Diese Schichten können in einer „sandwich"-artigen Form vorliegen oder sind seitlich miteinander verbunden und beutelartig ausgebildet. Üblicherweise sind sie zusätzlich, je nach Anwendungsbereich, mit verschiede-

nen funktionellen Schichten wie z.B. Steuermembranen oder Schutzschichten fest oder ablösbar kombiniert.

Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen der genannten Art sind bekannt. Solchen aus der Praxis bekannten Herstellverfahren ist gemeinsam, daß die Zubereitung zunächst in Form einer streifenförmigen, die Wirkstoffmatrix umfassenden Bahn hergestellt, anschließend gegebenfalls mit anderen Schichten kombiniert und in Abschnitte der gewünschten Größe durch Stanzen oder Schneiden vereinzelt wird.

Bedingt durch die Vielfalt der mittels dieser Vorrichtungen applizierbaren Wirkstoffe und deren unterschiedliche physiko-chemische Eigenschaften stellt die Herstellung der einschichtigen Wirkstoffmatrix den zentralen Schritt solcher Verfahren dar.
Aus den im Stand der Technik bekannten Verfahren für die Herstellung derartiger Zubereitungen dürfte für den Fachmann das Auflösen oder Dispergieren der Wirkstoffe in Matrixmaterial, das üblicherweise eine Polymerlösung oder -schmelze ist, mit anschließendem Trocknen das Verfahren der Wahl darstellen.
Doch nicht alle Wirkstoffe lassen sich auf diese Weise verarbeiten. Als besonders problematisch gestaltet sich die Verarbeitung flüchtiger Wirkstoffe, da die Verdampfung des Wirkstoffes während der Herstellung kaum zu kontrollieren ist. Auch temperaturempfindliche, sogenannte thermolabile Wirkstoffe, sind bei den, während des Fertigungsprozesses thermisch zu behandelnden Systemen nur bedingt oder nicht einsetzbar.

Aus diesem Grund wurden im Laufe der Zeit verschiedene Lösungswege erarbeitet, um die Herstellung der Abgabematrices insbesondere für flüchtige und/oder thermolabile Wirkstoffe zu ermöglichen. Dabei wird beispielsweise das Prinzip eines

Depots genutzt, bei dem problematische Wirkstoffe ohne thermische Belastung, z.B. in einem separaten Verfahrensschritt während der Herstellung als diskretes Wirkstoffreservoir in ein mehrteiliges Produkt eingebracht werden. Solche Verfahren, bei denen das Herstellen wirkstofffreier Matrixschichten und der Eintrag des Wirkstoffes in das Produkt als zeitlich und räumlich getrennte Arbeitsschritte erfolgen, sind aus Fertigung zahlreicher Produkte bekannt, jedoch sehr arbeitsaufwendig.

Dem Stand der Technik entsprechend kann Wirkstoff unter Verwendung verschiedener Techniken in eine Matrix inkorporiert werden. So gehört das Eintragen eines fließfähigen Wirkstoffmediums unter Druckeinwirkung neben dem Eindrücken eines festen Wirkstoffkörpers und einer Injektion zu bekannten Verfahren der Wirkstoffinkorporierung in feste Matrices.
Den erwähnten Verfahren ist gemeinsam, daß Wirkstoff anfänglich auf einen Träger aufgetragen wird, auf dem er lediglich temporär verbleibt, da er in die sich mit ihm in Kontakt befindlichen Matrixschichten einwandert.
Bestandteile, die ein unerwünschtes Verlaufen bzw. Auslaufen verhindern und ein vorübergehendes Festhalten des Wirkstoffes zur Aufgabe haben, werden in der Fachliteratur mit Begriffen bezeichnet wie z.B. Adsorptionsschicht, Wirkstoffverteilungseinrichtung, Wirkstoffträger, Fixierhilfe, Stützmaterial bzw. Zwischenlage. Dafür geeignete, flüssigkeitsaufnehmende Substrate sind u.a. Vlies, Schaumstoff, Papier oder textiles Gewebe.

In der Praxis sind bekannte Herstellungsverfahren jedoch häufig mit den im folgenden auswahlweise genannten Nachteilen verbunden und gestalten sich dadurch entsprechend aufwendig:

- Die Aufnahmekapazität von flüssigen Medien ist in der Regel auf ein bestimmtes Maß begrenzt, was häufig einen limitierenden Faktor bei der Matrixwirkstoffbeladung darstellt.
- Um eine kontrollierte, kontinuierliche Wirkstofffreisetzung über längere Applikationszeiträume zu erzielen und unerwünschte Nebenwirkungen durch zu hohe Abgaberaten auszuschalten, ist häufig eine zusätzliche Steuerschicht erforderlich.
- Der Einsatz zusätzlicher Materialien bedeutet einen erhöhten technischen und zeitlichen Aufwand bei der Herstellung, weil zunächst die einzelnen Schichten und Elemente separat voneinander gefertigt und in einem oder mehreren Folgeschritten miteinander kombiniert werden müssen.
- Durch Verwendung zusätzlicher Elemente kann auch die anwendungstechnische Produktqualität insbesondere die Scherstabilität beeinträchtigt werden, weil der Einbau einer Wirkstofffixiereinrichtung die Kontaktfläche zwischen miteinander zu vereinigenden Matrixschichten vermindert. Um dennoch die gewünschte strukturelle Integrität der Zubereitung sicherzustellen, sind nicht selten zusätzliche Verbindungsflächen, z.B. in Form eines umlaufenden Kleberandes erforderlich, die zu einer unerwünschten Vergrößerung der Abmessungen führen.

Die Einbettung von zusätzlichen Stützmaterialien kann sich darüber hinaus auf die Flexibilität und Funktionalität des Produkts negativ auswirken. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn wegen eines geringen Aufnahmevermögens, z.B. der Saugfähigkeit des Materials, dickere Schichten erforderlich sind. Diese Nachteile sind insbesondere im Falle von Wirkstoffpflastern, die an Pflanzenoberflächen angewendet werden, äusserst unerwünscht.

Die Morphologie der höheren Pflanzen, insbesondere geringe Krümmungsradien bzw. unebene und unreine Pflanzenoberflächen, stellt nämlich besonders hohe Anforderungen an die Flexibilität und geringe Dimensionierung solcher Wirkstoffzubereitungen.
Hinzu kommt eine starke Beanspruchung derselben durch natürliche Witterungsbedingungen am Anwendungsort, die ihre Anfälligkeit für einen möglichen Kohäsionsverlust erhöht.

Aufgrund der vorbeschriebenen Nachteile sind mehrschichtige oder mehrteilige Zubereitungen für eine Anzahl von Anwendungen zum einen von ihrer Funktionalität her nicht brauchbar. Zum anderen limitieren die durch den relativ hohen Material- und Fertigungsaufwand bedingten Herstellkosten die Marktgängigkeit bzw. Akzeptanz solcher Produkte. Gerade für wettbewerbsintensive und preissensible Märkte wäre es wünschenswert, auch für temperaturempfindliche und flüchtige Wirkstoffe vergleichsweise einfach konstruierte, preisgünstige Produkte anbieten zu können.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von flächigen, wirkstoffhaltigen Zubereitungen mit einschichtiger wirkstoffhaltiger Matrix zur steuerbaren Abgabe von Wirkstoffen, einschließlich flüchtiger und temperaturempfindlicher Substanzen, bereitzustellen, welches die Nachteile der im Stand der Technik bekannten Verfahren vermeidet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Herstellverfahren entsprechend den im Kennzeichnungsteil von Anspruch 1 genannten Verfahrensschritten gelöst.
Im folgenden wird die Erfindung detailliert beschrieben.

Vorgeschlagen wird ein Verfahren, bei dem die einschichtige Wirkstoffmatrix der Vorrichtung unter Verwendung von minde-

stens zwei, in ihrer Zusammensetzung gleichartigen Schichten eines Grundmaterials, in folgenden, zeitlich und räumlich voneinander getrennten, Teilschritten hergestellt wird (Bezugszeichen entsprechend Fig. 1):

a) Bereitstellen zweier vorfertigbarer, in ihrer Zusammensetzung gleichartiger Schichten (1,2) eines Grundmaterials,
b) Auftragen von Wirkstoff auf wenigstens eine der beiden Schichten (1,2),
c) Aufeinanderlegen der beiden Schichten (1,2) unter Einschluss des Wirkstoffauftrags und irreversibles Zusammenfügen unter Druckanwendung zu einem Laminat,
d) Lagern des Laminats mit vorgebbarer Dauer unter definierten Bedingungen unter Migration des Wirkstoffs in die Grundschichten (1,2) und Verbinden an deren Grenzflächen unter Ausbildung einer homogenen Matrix mit weitgehend gleichmässiger Wirkstoffverteilung.

Bei Wirkstoffen, die nach diesem Verfahren in die Matrix der Zubereitung eingearbeitet werden, handelt es sich beispielsweise um Pflanzenschutzmittel, Biozide, Düngemittel, Pflanzenstärkungsmittel, kosmetische Aktivstoffe und Duftstoffe. Die Matrixschichten können einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten.

"Biozide" sind im Sinne der EG-Biozidrichtlinie, die seit 14. Mai 1998 in Kraft ist, Stoffe oder Zubereitungen, welche bestimmungsgemäß die Fähigkeit besitzen, Lebewesen abzutöten oder zumindest in ihrer Lebensfunktion einzuschränken. Sie werden unter anderem als Holzschutzmittel, Desinfektionsmittel, Prozeßkonservierungsmittel, Insektizide und Rodentizide eingesetzt.
Der Begriff "Pflanzenschutzmittel", der in der vorliegenden Erfindung gleichbedeutend mit "Pestizide" verwendet wird,

sowie der Begriff "Pflanzenstärkungsmittel" sind im § 2 des in Deutschland geltenden Pflanzenschutzgesetzes definiert.

Unter dem Begriff "flüchtige Stoffe" werden Substanzen mit bereits bei Raumtemperatur wirksamem Dampfdruck verstanden. Als Beispiel seien hierzu erwähnt: insektizide Verbindungen wie Dimethoat und Acephat oder Insektenpheromone wie z,e-9,12 Tetradecadienol und z,e-9,12 Tetradecadien-1-yl-acetat.

Unter dem Begriff "temperaturempfindliche" bzw. "thermolabile Stoffe" werden in Bezug auf die vorliegende Erfindung Substanzen verstanden, die sich bei einer Temperatur $\geq$ 50 °C zersetzen oder in ihrer biologischen Wirksamkeit beeinträchtigt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entsteht die einschichtige Wirkstoffmatrix durch direktes Einbringen von Wirkstoff zwischen gleichartige Matrixschichten, die anschließend durch Druck vereinigt und zwecks "Reifung" gelagert werden. Der Hauptvorteil dieses Verfahrens liegt im Verzicht auf die Verwendung von zusätzlichen Wirkstofffixierhilfen, wodurch der Material- und Fertigungsaufwand erheblich reduziert und gleichzeitig die funktionelle Qualität der so hergestellten Produkte signifikant verbessert wird. Als ein bei der Raumtemperatur ablaufender Fertigungsprozeß ist dieses Verfahren besonders wertvoll bei der Herstellung von Vorrichtungen mit flüchtigen und thermolabilen Substanzen.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens nach dem Hauptanspruch kann der Fachmann den Merkmalen der Unteransprüche entnehmen.
Sie betreffen z.B. eine Volumendosierung des Wirkstoffs, den erforderlichen Arbeitsdruck beim Einwirkenlassen von

Wirkstoff in die Matrixschicht, weitere Verfahrensparameter bei der "Reifung" der Matrix, die Art und Weise des Wirkstoff Ein- bzw. Auftrags, die stoffliche Grundlage des Matrixgrundmaterials, besondere Eigenschaften des Wirkstoffs und seine Bezeichnungen.

Das Prinzip der Erfindung ist in Fig.1 anhand eines Verfahrens-Stammbaumes näher erläutert, während die Fig. 2 im Schnitt die wirkstoffhaltige Matrix vor und nach der Lagerung zeigt.

In Fig.1 bezeichnen (1) und (2) gleichartige Schichten des Matrixgrundmaterials, die als streifenformige Bahnen in Form von Laminaten auf Vorratsrollen (1a; 2a) vorliegen. Beide Schichten (1, 2) sind zweckmäßigerweise beidseitig mit Schutzschichten (3, 4) ausgerüstet, von denen zumindest eine (3) ablösbar ist. Die Schutzschichten (3, 4) können aus verschiedenen Materialien wie Papier, Kunststoff, Textilien bestehen, müssen jedoch - beispielsweise durch eine Silikonbehandlung - ablösbar gemacht werden. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn die Matrixschichten (1, 2) selbstklebend sind.
Vor dem Auftragen des Wirkstoffs werden beide vorgefertigten Grundmaterialschichten (1, 2) freigelegt, indem die entfernbaren Schutzschichten (3, 4) abgezogen und von entsprechenden Aufwicklungen (5,6) aufgenommen werden.

Eine andere Möglichkeit der Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht beispielsweise darin, daß die Grundmaterialschichten (1, 2) nur mit einer Bahn versehen sind, die beidseitig matrixabweisend ausgerüstet ist, und somit als "in sich gewickelte" Laminatrollen vorliegen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Wirkstoff in Form eines fließfähigen Mediums dosiert. Das Wirkstoffmedium

befindet sich in einem Vorratsbehälter (7), der über einen Schlauch (8) mit einer Dosierstation (10) verbunden ist. Somit befindet sich das Wirkstoffmedium in einem geschlossenen System, was insbesondere bei flüchtigen Stoffen von entscheidener Bedeutung ist.

Für die Förderung des Wirkstoffmediums in die Dosierstation (10) sorgt eine Zuführeinheit (9), die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren z. B. eine Schlauchpumpe sein kann. Es können jedoch auch andere für eine Dosierung geeignete Pumpenarten wie Zahnrad-, Schraubenspindel-, Kreisel- oder Kolbenpumpen eingesetzt werden. Wesentlich im Sinne der Erfindung ist, daß die Zuführeinheit eine pulsationsfreie Förderung bei dosierbarer Fördermenge und konstantem Druck gewährleistet. Ein gleichmäßiger Förderstrom ist für eine gleichmäßige Versorgung der Dosierstation (10) mit dem Wirkstoffmedium unerläßlich.

Die Dosierstation (10) besteht bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise aus einem Wirkstoffdispenser (11) und einer oder mehreren Auftragsdüsen (12).
Als Wirkstoffdispenser (11) können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren z.B. sogenannte NEMO-Robo-Dispenser eingesetzt werden, die nach dem Prinzip rotierender Verdrängerpumpen arbeiten. Dieses Funktionsprinzip des Dispensers ist für das Herstellverfahren vorteilhaft, denn die Fördermenge des Wirkstoffmediums ist direkt von der Rotordrehzahl abhängig; sie kann stufenlos geändert und den Anforderungen des Verfahrens problemlos angepaßt werden. Unterschiedliche Baugrößen können verschiedenen "Dosiermengenbereichen" zuordnet werden; infolge der rotierenden Arbeitsweise bleibt der auf das Wirkstoffmedium ausgeübte Druck konstant.
Die Einhaltung des gleichmäßigen Druckes, der $\leq$ 12 bar beträgt, ist für die Dosiergenauigkeit von erfindungswesentlicher Bedeutung.

Ein weiterer Vorteil dieses Dispensers (11) liegt in der Möglichkeit des Reversierens der Förderrichtung, was einen kurzen Fadenabriß zur Folge hat. Dadurch wird eine Medienanhäufung an den Endpunkten des Auftrages vermieden und eine gleichmäßige Verteilung des Wirkstoffmediums auf der bahnförmigen Matrix (14) sichergestellt.
Dies ist für Zubereitungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahrens von besonderer Bedeutung. Eine ungleichmäßige Verteilung des Wirkstoffes würde zwischen den Grundmaterialschichten (1, 2) eine inhomogene Wirkstoffverteilung in der Matrix des Fertigprodukts zur Folge haben und im Endeffekt das gewünschte Wirkstofffreigabeprofil negativ beeinflussen

Für die gleichmäßige Verteilung der Wirkstoffzubereitung sorgen bei diesem Verfahren die Auftragsdüsen (12). Ihre Anzahl und Anordnung sind so gewählt, daß die zur Verfügung stehende Matrixfläche ebenmäßig mit Wirkstoffmedium versehen wird. Zweckmäßigerweise kann der Auftrag in Mustern wie Streifen, Punkten, Kreisen oder anderen geometrischen Formen angeordnet werden.
Diese können sowohl in intermittierender als auch rotativer Arbeitsweise erzeugt werden, wobei die zuletzt erwähnte vorzuziehen ist, da sie in der Regel höhere Produktionsgeschwindigkeiten ermöglicht.

Bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren werden Wirkstoffe in Form eines fließfähigen Mediums dosiert, wobei dessen Viskosität in breiten Grenzen variieren kann, jedoch mindestens 1000 mPa.s beträgt. Bei Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität kann es nämlich zu unerwünschtem Verlaufen des Mediums auf der Matrix kommen. Dieser negative Effekt würde beim anschliessenden Kaschieren unter Druck zusätzlich verstärkt werden. Bei Einstellung der gewünschten Mindestviskosität sind z. B. viskositätserhöhende Zu-

sätze, wie z.B. AEROSIL ® oder Polymere hilfreich, die entweder natürlichen Ursprungs, wie z.B. Gelatine, Stärkederivate oder synthetischen Ursprungs, wie z.B Polyacrylsäure, sein können.

Zur Einstellung des gewünschten Viskositätsbereiches wird zweckmäßig die Auftragsvorrichtung temperiert.

Der unmittelbar nach dem Zudosieren des Wirkstoffs stattfindende Kaschiervorgang kann erfindungsgemäß bei einem Druck zwischen 2 und 10 bar ausgeführt werden. Als besonders vorteilhaft ist der Druckbereich 3-5 bar zu nennen. Beim Kaschieren werden beide Grundmaterialschichten (1, 2) zusammengefügt und durch Druckeinwirkung irreversibel verbunden. Der Kaschierdruck muß dabei so gewählt werden, daß das Wirkstoffmedium an den Rändern der bandförmigen Matrix (14) nicht austritt und die Grenzflächen der Grundmaterialschichten (1, 2) untrennbar verbunden werden.

Eine besonders vorteilhafte Möglichkeit der Gestaltung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens besteht darin, daß Grundmaterialschichten (1, 2) und die daraus entstehende Matrix (14) selbstklebend ausgerüstet sind. Dies erleichtert wesentlich die Ausbildung der einschichtigen Matrix (14) und erhöht zusätzlich die Scherstabilität des Fertigproduktes.
Bei der Durchführung des Herstellverfahrens kann auch das Wirkstoffmediumklebende Eigenschaften aufweisen. Dies kann der Fachmann durch klebrigmachende Zusätze, wie z.B. Harze problemlos erzielen.

Die bei dem Verfahren verwendeten matrixbildenden Schichten (1, 2) können aus verschiedenen Materialien bestehen. Wesentlich für die Erfindung ist jedoch, daß sie hinsichtlich ihrer Zusammensetzung identisch sind und ein Polymer oder

Polymergemisch enthalten. Grundsätzlich kommen alle Polymere in Frage, die Wirkstoffe aufnehmen und freigeben können und sich zu Filmen verarbeiten lassen. Als besonders geeignete Matrixpolymere sind hierzu zu nennen: Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Blockcopolymere, z.B. Styrol/Butadien/-Styrol oder Styrol/Isopren/Styrol, Polyisobutylen, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylester, Polyamid, Polyester, Cellulosederivate und Silikone.
Die Auswahl des Polymers für Grundmaterialschichten (1, 2) richtet sich nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wirkstoffs.

Als Wirkstoffe können je nach Verwendung der Zubereitung nach der Erfindung Substanzen aus verschiedenen Stoffgruppen, wie z.B. Pflanzenschutzmittel, Biozide, Düngemittel, Pflanzenstärkungsmittel, kosmetische Aktivstoffe und Duftstoffe, eingesetzt werden. Die nach Zudosieren und Kaschieren in der Mitte der Matrix (14) fest eingeschlossenen Wirkstoffe gemäß Abbildung 2 diffundieren in Übereinstimmung mit den Fickschen Diffusionsgesetzen, bis sie eine weitgehend gleichmäßige Verteilung innerhalb der Matrix (14) erreicht haben. Dieser Vorgang, die sogenannte "Reifung" ist wirkstoffspezifisch sowie zeit-und temperaturabhängig und kann vom Fachmann bestimmt werden. Vorteilhafte Ausführungsformen enthalten einen oder mehrere der Wirkstoffe Dimethoat, Imidacloprid, Fenpropidin, Acephat und Acetamiprid.

Durch die Art der Arbeitsparameter bei der Laminatlagerung kann die Dauer dieser Phase des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens auf eine gewünschte Zeit verkürzt werden. Dabei ist jedoch wichtig, daß die Lagertemperatur den für den jeweiligen Wirkstoff kritischen Bereich nicht überschreitet. Als günstige Lagertemperatur ist der Bereich 15- 30 °C und insbesondere 20-24 °C zu nennen.

In Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Wirkstoffmatrix (14) nach abgeschlossener Reifungslagerung bei einer Temperatur zwischen 3 und 10 °C gekühlt werden. Dieses beeinflußt positiv die Kohäsion und somit die Scherfestigkeit der Matrix (14) und begünstigt ihre mechanische Festigkeit beim Stanzen bzw. Schneiden.

Die erfindungsgemäß hergestellte einschichtige Matrix gemäß Abbildung 2 wird in weiteren Prozeßschritten mit anderen Funktionsschichten kombiniert und anschließend zu einzelnen pflasterartigen Zubereitungen konfektioniert.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Beispiels, das eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellt, beschrieben.

Beispiel

In Abb.1 ist die Bahn (1a) ein beispielsweise 54 mm breites Laminat, das,von unten nach oben gesehen, aus einer 36 µm dicken PET-Trägerfolie, einer 125 g/m² starken Grundmaterialschicht aus Polyacrylat und einer silikonisierten Schutzschicht (Papier 95 g/m²), besteht. Die zweite Bahn Laminat (2a) hat ebenfalls die Breite von 54 mm und umfaßt, von unten nach oben gesehen, 95 g/m² starkes silikonisiertes Papier, eine 125 g/m² starke Grundmaterialschicht, identisch mit der des Laminates (1a), und eine 80 µm dicke silikonisierte PE-Schutzfolie.
Vor dem Dosieren werden die Schutzschichten (3, 4) der beiden Laminate (1a, 2a) abgezogen und von den Aufwicklungen (5) und (6) aufgenommen. Die verbleibenden Laminate werden ins Kaschierwerk (13) so eingezogen, daß die bahnförmige Grundmaterialschicht des Laminates (1a) mit der auf der Gegenwalze liegenden Bahn kongruent ist.

Die Wirkstoffzubereitung mit einer Viskosität von 1100 mPa.s, die 52,46 Gew.% Dimethoat, 34,76 Gew.% N-methylpyrrolidon und 12,78 Gew.% kolloidales Siliziumdioxid enthält, wird mittig auf den Grundmaterialstreifen (Polyacrylatfilm) des Laminates (1a) mittels dreier Auftragsdüsen (12) kontinuierlich dosiert, wobei die Dosierung bei einer Pumpendrehzahl 850 Upm und einer Maschinenlaufgeschwingkeit von 20 m/min erfolgt. Es werden Wirkstoffmengen von 0,386 g auf 0,64 m des Laminates (1a) aufgebracht. Unmittelbar nach dem Zudosieren des Wirkstoffmediums wird dieses mit der zweiten Grundmaterialschicht (2a) abgedeckt. Dieser als Kaschieren bezeichnete Vorgang wird unter einem Druck von 3 bar ausgeführt.
Das so erhaltene dimethoathaltige Matrixlaminat (14) wird 14 Tage bei 20 °C zwecks Reifung und anschließend 24 Stunden bei 6 °C gelagert.

Die Fertigstellung der Zubereitung durch Vereinen der Matrix (14) mit einer Endabdeckung sowie die nachfolgende Konfektionierung erfolgen in einer Stanz- und Konfektionieranlage.

A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum Herstellen einer flächigen Zubereitung mit wenigstens einer einschichtigen Wirkstoffmatrix zur kontrollierbaren Abgabe von Wirkstoff an die Umgebung der Applikationsstelle, wobei die Wirkstoffe ausgewählt sind aus Pflanzenschutzmitteln, Bioziden, Düngemitteln, Pflanzenstärkungsmitteln, kosmetischen Aktivstoffen oder Duftstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix unter Verwendung wenigstens zweier in ihrer Zusammensetzung gleichartiger Schichten (1, 2) eines Grundmaterials in den zeitlich und räumlich getrennten Schritten hergestellt wird:

a) Bereitstellen zweier vorfertigbarer, in ihrer Zusammensetzung gleichartiger Schichten (1, 2) eines Grundmaterials,

b) Auftragen von Wirkstoff auf wenigstens eine der beiden Schichten (1, 2),

c) Aufeinanderlegen der beiden Schichten (1, 2) unter Einschluss des Wirkstoffauftrags und irreversibles Zusammenfügen unter Druckanwendung zu einem Laminat,

d) Lagern des Laminats mit vorgebbarer Dauer unter definierten Bedingungen unter Migration des Wirkstoffs in die Grundschichten (1, 2) und Verbinden an deren Grenzflächen unter Ausbildung einer homogenen Matrix mit weitgehend gleichmässiger Wirkstoffverteilung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Volumendosierung des Wirkstoffmediums durch Einwirkenlassen bei einem Druck $\leq$ 12 bar vorgenommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusammenfügen der Grundmaterialschichten (1, 2) unter einer Kaschierpressung zwischen 2 und 10 bar, bevorzugt zwischen 3 und 5 bar vorgenommen wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lagerung der wirkstoffhaltigen Matrix (14) bei einer Temperatur zwischen 15 und 30 °C, bevorzugt zwischen 20-24 °C, mit einer Dauer von mindestens 48 Stunden vorgenommen wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Wirkstoff in Form eines fliessfähigen Mediums mit einer Viskosität von mindestens 1000 mPa.s aufgetragen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Wirkstoffmedium mit einem Anteil von Hilfsstoffen aufgetragen wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoffauftrag kontinuierlich oder intermittierend vorgenommen wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wirkstoffhaltige Matrix (14) selbstklebend ausgerüstet wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen die Matrix-Grundmaterialschichten (1, 2) flüchtige oder thermolabile Wirkstoffe inkorporiert werden.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrixgrundmaterial

wenigstens ein Polymer aus einer der Gruppen wie folgt ausgewählt wird: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Blockcopolymer, z.B. Styrol/Butadien/Styrol oder Strol/Isopren/Styrol, Polyisobutylen, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylester, Polyamid, Polyester, Cellulosederivate und Silikone.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Wirkstoffmedium verwendet wird, welches klebrigmachende Substanzen enthält.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Wirkstoff verwendet wird, der ein Gemisch aus z,e-9,12 Tetradecadienol und z,e-9,12 Tetradecadien-1-yl-acetat ist.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrixschichten einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in die Matrix mindestens einer der Wirkstoffe Dimethoat, Imidacloprid, Fenpropidin, Acephat und Acetamiprid inkorporiert wird.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirkstoffmedium in regelmässiger oder unregelmässiger Flächenverteilung auf wenigstens eine der Matrixschichten (1, 2), z.B. auch in Form von Mustern oder Streifen, aufgetragen wird.

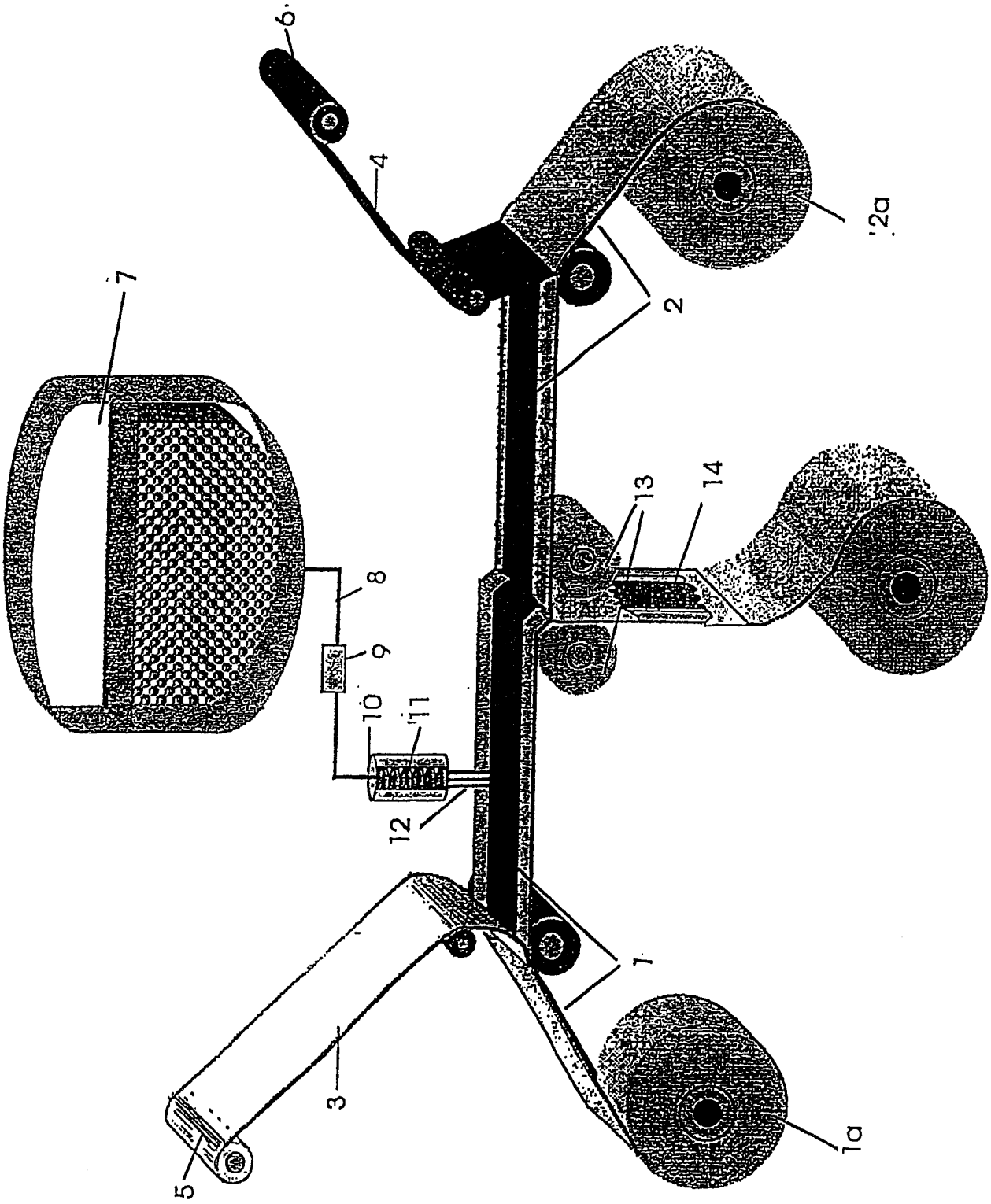


FIG.1

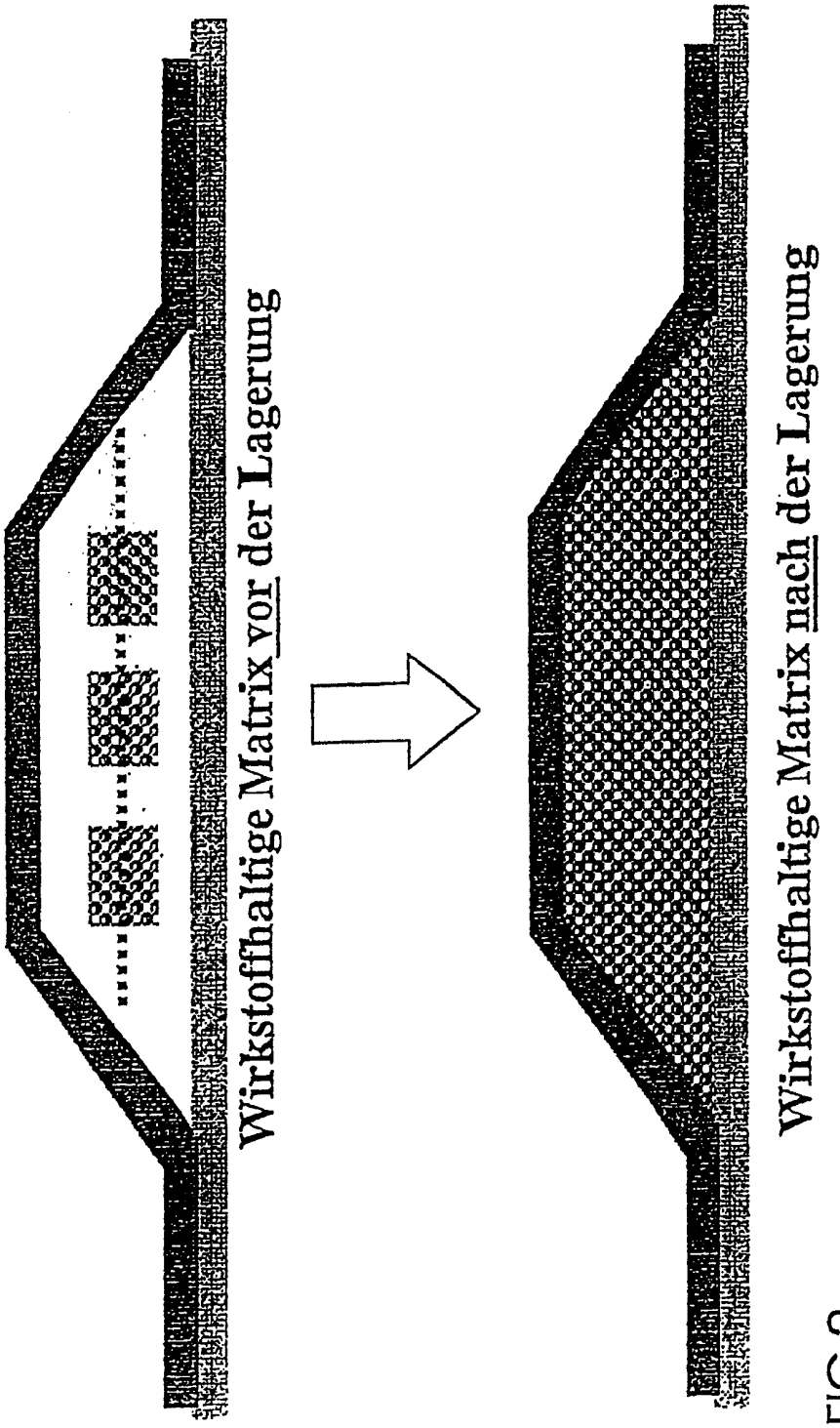

Wirkstoffhaltige Matrix vor der Lagerung
Wirkstoffhaltige Matrix nach der Lagerung

FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern ıal Application No
PCT/EP 00/01438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B31/12 //A01N25/34

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 B32B A01N A61K

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	GB 2 131 740 A (MULTIFOIL PTY LTD) 27 June 1984 (1984-06-27) abstract page 1, line 38 - line 118 page 2, line 27 - line 36 page 2, line 121 -page 3, line 34 page 3, line 112 - line 116 ---	1,3,5-7, 10,11, 13,15
X	GB 2 098 541 A (CALIGEN FOAM LTD) 24 November 1982 (1982-11-24) abstract; figure page 1, line 1 - line 28 page 2, line 27 - line 35 --- -/--	1,3,7,9, 11

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
11 May 2000	18/05/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Lanaspeze, J

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr ,nal Application No
PCT/EP 00/01438

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 792 513 A (KOSLOW EVAN E ET AL) 11 August 1998 (1998-08-11) column 2, line 23 -column 3, line 11 figure 1 -----	1,7,15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr ıal Application No
PCT/EP 00/01438

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2131740 A	27-06-1984	AU 2193483 A	07-06-1984
		ES 527731 D	01-11-1984
		ES 8500849 A	01-02-1985
		FR 2537095 A	08-06-1984
		IT 1169352 B	27-05-1987
		JP 60034838 A	22-02-1985
		PT 77763 A,B	01-01-1984
		ZA 8308989 A	25-07-1984
GB 2098541 A	24-11-1982	NONE	
US 5792513 A	11-08-1998	CA 2226231 A	07-09-1998
		EP 0862997 A	09-09-1998
		JP 11005058 A	12-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 00/01438

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B31/12 //A01N25/34

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B A01N A61K

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	GB 2 131 740 A (MULTIFOIL PTY LTD) 27. Juni 1984 (1984-06-27) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 38 - Zeile 118 Seite 2, Zeile 27 - Zeile 36 Seite 2, Zeile 121 -Seite 3, Zeile 34 Seite 3, Zeile 112 - Zeile 116 ---	1,3,5-7, 10,11, 13,15
X	GB 2 098 541 A (CALIGEN FOAM LTD) 24. November 1982 (1982-11-24) Zusammenfassung; Abbildung Seite 1, Zeile 1 - Zeile 28 Seite 2, Zeile 27 - Zeile 35 ---	1,3,7,9, 11
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Mai 2000	18/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Lanaspeze, J

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr nales Aktenzeichen
PCT/EP 00/01438

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 792 513 A (KOSLOW EVAN E ET AL) 11. August 1998 (1998-08-11) Spalte 2, Zeile 23 -Spalte 3, Zeile 11 Abbildung 1 -----	1,7,15

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: ales Aktenzeichen
PCT/EP 00/01438

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2131740 A	27-06-1984	AU 2193483 A	07-06-1984
		ES 527731 D	01-11-1984
		ES 8500849 A	01-02-1985
		FR 2537095 A	08-06-1984
		IT 1169352 B	27-05-1987
		JP 60034838 A	22-02-1985
		PT 77763 A,B	01-01-1984
		ZA 8308989 A	25-07-1984
GB 2098541 A	24-11-1982	KEINE	
US 5792513 A	11-08-1998	CA 2226231 A	07-09-1998
		EP 0862997 A	09-09-1998
		JP 11005058 A	12-01-1999