

(19)



(11)

EP 2 031 047 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.03.2009 Patentblatt 2009/10

(51) Int Cl.:

C11D 3/00 (2006.01) **C11D 3/10** (2006.01)
C11D 3/02 (2006.01) **C11D 3/50** (2006.01)
C11D 7/12 (2006.01) **C11D 7/10** (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07115457.9**

(22) Anmeldetag: **31.08.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: **Symrise GmbH & Co. KG**

37603 Holzminden (DE)

(72) Erfinder:

- **Wiedemann, Jörn**
37603, Holzminden (DE)
- **Wiatr, Barbara**
37632, Holzen (DE)

(74) Vertreter: **Eisenführ, Speiser & Partner**

Patentanwälte Rechtsanwälte
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(54) **Körper und Pulvergemisch zur Freisetzung von CO₂**

(57) Die vorliegende Erfindung beschreibt einen Festkörper oder ein Pulvergemisch zur Freisetzung von CO₂ bei Kontakt mit flüssigem Wasser, umfassend jeweils 10-45 Gew.-% eines Carbonatsalzes und eines Disulfitsalzes.

EP 2 031 047 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Festkörper oder ein Pulvergemisch zur Freisetzung von CO_2 bei Kontakt mit flüssigem Wasser, umfassend jeweils 10 bis 45 Gew.-% eines Carbonatsalzes und eines Disulfitsalzes. Sie betrifft auch die Verwendung eines Disulfitsalzes zur Verbesserung der Lagerstabilität eines ein Carbonatsalz umfassenden Festkörpers oder Pulvergemisches. Sie betrifft insbesondere auch ein Verfahren zum Beduften, Reinigen, Desinfizieren einer Toilette und/oder zum Binden, Überdecken und/oder Verhindern schlechter Gerüche einer Toilette und einen lagerstabilen, in Kontakt mit Wasser sprudelnden Schwimmkörper zur Durchführung dieses Verfahrens.

[0002] Für viele Anwendungen ist es erwünscht, dass Pulver oder Festkörper bei Kontakt mit Wasser Kohlendioxid (CO_2) freisetzen. Dies hilft, die Auflösengeschwindigkeit zu erhöhen und macht den Auflösevorgang bzw. die Wirkung visuell wahrnehmbar. Solche Anwendungen sind beispielsweise Brausetabletten für medizinische Wirkstoffe, Vitamine und/oder Mineralien, Reinigungstabletten für Toiletten, Gebissreinigungstabletten, Reinigungstabletten für Schwimmbäder, Färbemitteltabletten, Desinfektionsmitteltabletten, Badesalzkugeln und vieles mehr. Die schnelle Freisetzung von CO_2 aus einem Festkörper/einem Pulver kann wirkungsvoll durch die Kombination eines Carbonatsalzes mit einer Säure erreicht werden: Diese Kombination bewirkt, sobald sie in Kontakt mit Wasser kommt, schnelle Kohlendioxidfreisetzung. Dagegen können im Regelfall die Säure und das Carbonatsalz im festen Zustand miteinander in Kontakt sein, ohne dass eine entsprechende Reaktion unter Abspaltung von CO_2 auftritt.

[0003] Die Lagerung der beschriebenen Kombination aus Carbonatsalz und einer Säure ist jedoch problematisch, da Luftfeuchtigkeit ungewollt die CO_2 -Freisetzungsreaktion auslösen kann. Insbesondere ist daher eine längere Lagerung an Orten mit hoher Luftfeuchtigkeit wie z.B. in Küchen oder Badezimmern oder auch im Freien nur eingeschränkt oder gar nicht möglich. Aus diesem Grund sind die oben genannten Produkte wie Brausetabletten oder Badesalzkugeln entweder fest verschlossen mit Trockenmitteln gelagert oder wasserdicht eingeschweißt. Dies ist für bestimmte Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. in einem WC-Spender nicht möglich, da die Dosierung automatisch, z.B. mit dem Bewegen des WC-Deckels erfolgen soll, so dass ein Aufreißen oder Aufschrauben einer Verpackung nicht in Frage kommt. Die Konstruktion eines WC-Spenders, der die Kombination aus Carbonatsalz und Säure ausreichend vor Luftfeuchtigkeit schützt, ist zwar denkbar, aber so teuer, dass eine Marktverträglichkeit nicht gegeben wäre.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine lagerstabile Stoffmischung anzugeben, die bei Kontakt mit flüssigem Wasser CO_2 freisetzt.

[0005] Erfindungsgemäß gelöst wird diese Aufgabe durch einen Festkörper oder ein Pulvergemisch zur Freisetzung von CO_2 bei Kontakt mit flüssigem Wasser, umfassend jeweils 10 bis 45 Gew.-% bevorzugt 15 bis 42,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% eines Carbonatsalzes und eines Disulfitsalzes, wobei die jeweils bevorzugte Anteilsmenge unabhängig von der anderen Komponente auch nur für einen der beiden Salztypen gelten kann.

[0006] Bei der Verwendung von Natrium als Gegenion und Hydrogencarbonat als Anion des Carbonatsalzes sollten stöchiometrisch betrachtet aus einem Mol Natriumdisulfit $\text{MG}=190,1$ und zwei Mol Natriumhydrogencarbonat $\text{MG}=84,0$ zwei Mol Kohlendioxid, ein Mol Wasser und zwei Mol Natriumsulfat entstehen. Daraus ergibt sich ein Gewichtsverhältnis von Natriumdisulfit zu Natriumhydrogencarbonat von 190,1 zu 168,0.

[0007] Praktisch erhält man bei der erfindungsgemäß bevorzugten Erhöhung des Natriumdisulfits auf die 1,5-fache, weiter bevorzugt die zweifache Menge (gewichtsbezogen) des Natriumhydrogencarbonats bessere Kohlendioxidausbeuten. Bei der Verwendung von anderen Kationen als Na^+ als Gegenionen ergeben sich entsprechend der Molekularmassen der entsprechenden Gegenionen etwas andere bevorzugte Massenverhältnisse von Disulfit- zu Hydrogencarbonatsalz.

[0008] Anders ausgedrückt ist für den erfindungsgemäßen Festkörper/das erfindungsgemäße Pulvergemisch bevorzugt, wenn das stöchiometrische Verhältnis von Disulfit- zu Hydrogencarbonatanionen 1,5 : 2, weiter bevorzugt 1 : 1 beträgt bzw. das Verhältnis Disulfit- zu Carbonatanionen 1,5 : 1, weiter bevorzugt 2 : 1 beträgt.

[0009] Der erfindungsgemäße Festkörper oder das erfindungsgemäße Pulvergemisch sind lagerstabil, d.h. sie können bei Raumtemperatur bei einer Luftfeuchtigkeit von 100 % für über 20 Tage gelagert werden, ohne dass eine wesentliche Deformierung der Festkörper durch die Reaktion des Disulfits (nach Hydrolyse) mit dem Carbonatsalz erfolgt. Mit Bernsteinsäureanhydrid zerfällt zum Vergleich der Festkörper nach 6 Tagen, mit Zitronensäure nach 3 Tagen, mit Phthalsäureanhydrid nach 2 Tagen und mit Weinsäure nach weniger als einem Tag.

[0010] Überraschenderweise beruht der Effekt der verbesserten Lagerstabilität nicht allein auf der Tatsache, dass ein Disulfitsalz das Salz eines Säureanhydrids ist und erst durch Reaktion mit Wasser die jeweiligen Säureanionen freigesetzt werden: Eine Verbesserung der Lagerstabilität durch die Verwendung anderer Säureanhydride ist im Vergleich mit Disulfit deutlich geringer oder bleibt völlig aus (s.o.).

[0011] Durch die Verwendung von Natriumdisulfit (Natriumpyrosulfit) ist es möglich, Festkörper oder Pulvergemische zur Freisetzung von CO_2 bei Kontakt mit flüssigem Wasser langfristig und ohne besondere Schutzmaßnahmen wie z.B. eine Hülle aus wasserundurchlässigem Material oder ein wasserdichtes Gefäß zu lagern. So wird beispielsweise erst die Anwendung in einem WC-Spender ermöglicht.

[0012] Natriumdisulfit besitzt eine Reihe von Vorteilen für den Einsatz in einem Festkörper oder Pulvergemisch zur

Freisetzung von CO₂:

- Es bindet bei einer Hydrolyse Wasser, so dass bei wenig zur Verfügung stehendem Wasser (hohe Luftfeuchtigkeit) unerwünschtes Wasser gebunden wird.
- Die Hydrolyse erfolgt schnell, so dass unerwünschte Feuchtigkeit (Luftfeuchtigkeit) schnell im erfindungsgemäßen Festkörper oder Pulvergemisch gebunden wird, so dass selbst wenn bereits hydrolysiertes Natriumdisulfit - also Natriumhydrogensulfit vorliegt, es zu keiner Anfeuchtung des erfindungsgemäßen Festkörpers oder Pulvergemisches kommt, die eine Säurebasereaktion und damit die Freisetzung von CO₂ ermöglichen würde. Die schnelle Hydrolyse führt dagegen bei einem Überschuss von Wasser dazu, dass schnell ausreichend Sulfitanionen bzw. Hydrogensulfitanionen gebildet werden können, um verhältnismäßig große Mengen CO₂ freizusetzen.
- Salze von Disulfiten liegen nicht als Säure vor, stellen aber unter Hydrolysebedingungen schnell die für die Reaktion mit Carbonatsalzen nötigen Verbindungen bzw. Ionen zur Verfügung.

[0013] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Pulvergemisch, wobei das Carbonatsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus K₂CO₃, KHCO₃, Na₂CO₃ und NaHCO₃ und/oder das Disulfit Salz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na₂S₂O₅ und K₂S₂O₅.

[0014] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Festkörper oder ein erfindungsgemäßes Pulvergemisch, umfassend ein Parfümöl, ein Tensid, ein Bindemittel, einen wasserlöslichen Farbstoff, ein Desinfektionsmittel, ein Bleichmittel und/oder einen Stoff zum Binden, Überdecken, Neutralisieren und/oder Verhindern schlechter Gerüche. Je nach geplanter Anwendung können jeweils einer oder mehrere Vertreter der genannten Substanzgruppen sowie eine, mehrere oder alle Substanzgruppen in dem erfindungsgemäßen Festkörper oder Pulvergemisch enthalten sein.

[0015] Die im erfindungsgemäßen Festkörper oder Pulvergemisch enthaltene Menge an Parfümöl wird durch den Fachmann je nach gewünschter Duftintensität gewählt. Ihr Anteil beträgt 0 bzw. 0,00001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 9 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%. Besonders geeignet ist eine Menge von 3 bis 7 Gew.-%. Alle in diesem Text gemachten Angaben an Gew.-% beziehen sich jeweils auf die Gesamtmasse des erfindungsgemäßen Festkörpers bzw. des erfindungsgemäßen Pulvergemisches.

[0016] Bevorzugte Tenside sind sek. Alkansulfonate, aber auch Alkylestersulfonate, Alkylsulfate, -carboxylate, -phosphate, -sulfonate, Arylalkylsulfonate, Alkylethersulfate und Mischungen aus den genannten Verbindungen. Im folgenden sollen einige der in Frage kommenden Typen von anionischen Tensiden näher beschrieben werden:

[0017] Sekundäre Alkansulfonate: sekundäre Alkansulfonate sind Tenside der Formel R-SO₃M, deren Alkylgruppe R gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt ist und die auch Hydroxylgruppen tragen können, wobei die endständigen Kohlenstoffatome der Alkylkette keine Sulfonatgruppe aufweisen. Gegenion M kann Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-Alkanol-Ammonium, Calcium-, Magnesiumion oder Mischungen daraus sein. Bevorzugt sind Natriumsalze der sekundären Alkansulfonate.

[0018] Alkylestersulfonate: Alkylestersulfonate stellen lineare Ester von C₈-C₂₀-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren) dar, die durch SO₃ sulfoniert werden.

[0019] Alkylsulfate: Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO₃M, worin R bevorzugt einen C₁₀-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt einen C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren Mischungen.

[0020] Alkylethersulfate: Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)_mSO₃M, worin R einen unsubstituierten C₁₀-C₂₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 24 C-Atomen, bevorzugt einen C₁₂-C₂₀-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen 0,5 und 6, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon. Als Beispiele seien genannt C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat(1,0)-sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat(2,25)sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat(3,0)sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat(4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.

[0021] Andere anionische Tenside die zum Einsatz geeignet sind, sind C₈-C₂₄-Olefin-sulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenolethersulfate, primäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkylether-

phosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate und Diester der Sulfosuccinate, Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel $RO(CH_2CH_2)_kCH_2COOM$ worin R ein C_8 - C_{22} Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein lösliches Salz bildendes Kation ist.

[0022] Besonders bevorzugt sind Tenside mit hohem HLB-Wert (der HLB-Wert beschreibt das Verhältnis zwischen hydrophilen und lipophilen Anteilen des Tensidmoleküls), also hohem Anteil hydrophiler Gruppen, genannt Solubilisatoren, insbesondere bei Raumtemperatur feste Solubilisatoren wie z.B. Fettalkoholetoxylate höherer molekularer Masse. Beispiele hierfür sind Polyethylenglycol-25-Palmitin/Stearinsäuremischungen (HLB=41), Polyethylenglycol-50-Palmitin/Stearinsäuremischungen (HLB=43), Polyethylenglycol-80-Palmitin/Stearinsäuremischungen (HLB=55). Bevorzugt ist in diesem Zusammenhang Polyethylenglycol-(25)-stearylether

[0023] Im Regelfall werden die Solubilisatoren nicht als Einzelstoffe sondern als Stoffgemische mit unterschiedlichen Ethoxylierungsgraden und unterschiedlich langen Alkylketten eingesetzt.

[0024] Die eingesetzte Menge an Solubilisatoren richtet sich je nach Anteil der apolaren Bestandteile in einem erfindungsgemäßen Festkörper oder Pulvergemisch. Regelmäßig apolar ist sofern vorhanden Parfümö. Erfindungsgemäß liegt der Anteil an festem Solubilator bei 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%.

[0025] Sind zusätzliche Eigenschaften wie Schaum oder erhöhte Reinigungsleistung beim Einsatz des erfindungsgemäßen Festkörpers oder des erfindungsgemäßen Pulvergemisches erwünscht, können auch besonders Tenside mit den entsprechenden Eigenschaften zugemischt werden.

[0026] Sofern insbesondere mehrere erfindungsgemäße Festkörper gemeinsam gelagert werden, ist es von Vorteil, wenn dem Festkörper ein Bindemittel zugefügt wird, um ein Aneinanderkleben der erfindungsgemäßen Festkörper zu verhindern.

[0027] Bevorzugte Bindemittel sind Stärke, Gummi arabicum, Talkum, Gelatine, Polyvinylpyrrolidon und substituierte Zellulosen besonders bevorzugt sind Hydroxyethylzellulose.

[0028] Bevorzugt beträgt der Anteil an Bindemittel im erfindungsgemäßen Festkörper oder Pulvergemisch 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt ist ein Anteil von 0,1 bis 1 Gew.-%.

[0029] Bevorzugt enthält ein erfindungsgemäßer Festkörper oder ein erfindungsgemäßes Pulvergemisch auch wasserlösliche Farbstoffe, die je nach Anwendung für ein ansprechendes Äußeres des Festkörpers/Pulvergemisches sorgen können. Darüber hinaus können mit entsprechenden Farbstoffen wasserhaltige Flüssigkeiten in ihrer Farbe durch die Auflösung des erfindungsgemäßen Festkörpers oder des erfindungsgemäßen Pulvers verändert werden. Erfindungsgemäße Festkörper können aus optischen Gründen auch mit einer Schicht Silikonöl überzogen werden, die bevorzugt Glanz verleiht.

[0030] In die Masse eines erfindungsgemäßen Festkörpers oder eines erfindungsgemäßen Pulvergemisches können verschiedene Additive für zusätzliche Wirkungen eingearbeitet werden, welche in einer Toilette vorteilhaft sind. Das können z.B. Desinfektionsmittel, Bleichmittel oder Stoffe sein, die die Wahrnehmung schlechter Gerüche verhindern.

[0031] Bevorzugte Desinfektionsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung wie z.B. Benzalkoniumchlorid, verschiedene Phenolderivate, und Bleichmittel, die gleichzeitig als Desinfektionsmittel wirken (siehe nächster Absatz).

[0032] Es können 0 bis 20 Gewichtsprozent Bleichmittel auf Sauerstoffbasis verwendet werden, wie z. B. Salze der Perborate, Percarbonate, Persulfate, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit, Chlorisocyanurate, sowie Mischungen hiervon. Als Aktivator für diese Sauerstoff-Lieferanten kann z. B. Tetraacetylenhydriamin (TAED) eingesetzt werden

[0033] Riechstoffe, die unangenehme Gerüche überdecken und/oder neutralisieren können, werden vorzugsweise gewählt aus der Gruppe bestehend aus (es werden dabei teils branchenübliche Produktnamen und Markennamen angegeben): 1-Phenyl-2-methyl-2-propylacetat, 2-Methylbutylbutyrat, Aldron (4-[(3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)methyl]-2-methylcyclohexanon), Allyl-2-cyclohexyloxyglycolat, Allyl-2-pentyloxyglycolat, Allyl-3-cyclohexylpropionat, Allylcapronat, Amarocit (1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen), Ambral (Dodecahydro-3,8,8,11a-tetramethyl-5H-3.5a-epoxynaphth[2.1-c]oxepin), Ambrettolid (9-Hexadecen-16-olid), Ambrinol S (1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-2,6,6-trimethyl-2-naphthalinol), Ambrinolepoxid, Ambrocenide (4aR,5R,7aS,9R)-Octahydro-2,2,5,8,8,9a-hexamethyl-4H-4a,9-Methanoazuleno(5,6-d)-1,3-dioxol), Ambroxid (3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]-furan), Amylformiat, Aurelione (7-Cyclohexadecen-1-on und 8-Cyclohexadecen-1-on), Boronal [2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-butenal], Brahmanol [2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopentenyl)-butanol], Buccoxime (1,5-Dimethylbicyclo[3.2.1]octan-8-onoxim), Butylacetat, Cantryl (2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl-1-acetonitril), Cassix 150 (4-Methoxy-2-methyl-2-butanthiol), Chrysantheme [1-(2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-2,2-dimethyl-1-propanon], cis-3-Hexenylacetat, Citronellylbutyrat, Citronellyltiglinat (3,7-Dimethyl-6-octenyl-2-methylcrotonat), Citronitril (3-Methyl-5-phenyl-2-pentennitril), Citrowanil B (alpha-Ethenyl-alpha-methylbenzolpropanitril), Claritone (2,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on), Corps Racine VS [2-(3-Phenylpropyl)pyridin], Coumarone (1-(2-Benzofuranyl)-ethanon), Cyclogalbanat (Allylcyclohexyloxyacetat), Cyclohexylmagnol (alpha-Methylcyclohexanpropanol), Datilat (1-Cyclohexylethylcrotonat), Ethyl-2-methylbutyrat, Ethylisobutytrat, Ethylisovalerat, Ethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-2-ylcarboxylat, Farenal (2,6,10-Trimethyl-9-undecenal),

Filbertone (5-Methyl-2-hepten-4-on), Fleursandol (4-(3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-4,7-methano-1 H-inden-6-yl)-3-methyl-3-buten-2-ol), Florazon (4-Ethyl-alpha,alpha-dimethyl benzolpropanal), Floropal (2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan), Fragolane [(2,4-Dimethyl-[1,3]dioxolan-2-yl)essigsäureethylester], Frutinat (But-2-ensäure-1,3-dimethylbutylester), gamma-Decalactone, Geranylacetat, Geranylbutyrat, Geranyltiglinat (trans-3,7-Dimethyl-2,6-octadienyl-2-methylcrotonat), Globalide [(11/12)-Pentadecen-15-olid], Globanone (8-Cyclohexadecen-1-on), Hexylbutyrat, Hydrocitronitril (beta-Methyl-benzolpentannitril), Indianol (4-[3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-4,7-methano-1 H-inden-5(6)-yl]-3-methyl-3-buten-2-ol), Indoflor (4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-*m*-dioxin), Irisnitril (2-Nonenylnitril), Isoamylacetat, Isoamylisovalerianat, Isodamascon [1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on], Isomuscon (Cyclohexadecanon), Jacinthaflor (2-Methyl-4-phenyl-1,3-dioxolan), Ketamber (Dodecahydro-3,8,8,11a-tetramethyl-5H-3,5a-epoxynaphth[2.1-c]oxepin), Lactojasmon (4-Hexyl-4-methyl-butyrolacton), Leguminal (Propanal-methyl-cis-3-hexenyl-acetal), Macrolide (Oxacyclohexadecan-2-on), Madranol (Mischung verschiedener Hexahydro methylionone), Magnolan (2,4-Dimethyl-5,6-indeno-1,3-dioxan), Majantol [2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)-propanol], Mandaril (3,12-Tridecadiennitril), Menthylacetat, Methylbutyrat, Methylidihydrojasmonat, Methylisobutytrat, Mintonat (3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat), Mugetanol [1-(4-Iso-propylcyclohexyl)-ethanol], Nerolione [1-(3-Methyl-2-benzofuranyl)-ethanol], Octylacetat, Ozonil (2-Tridecennitril), Palisandal (1,1-Dimethoxycyclododecan), Palisandin (Cyclododecylmethylether), Parmanyl [3-(cis-3-Hexenyl)-propan-nitril], Passifloran (3-Acetylthiohexylacetat), Peacholide (cis- und trans-3-Methyl-gamma-decalacton), Prenylsalicylat, Profarnesal (2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal), Projasmon P (2-Heptylcyclopentanon), Pyroprunat (But-2-ensäurebicyclopenten-2-yl-ester), Rholiat (Kohlensäure-ethyl-2,3,6-trimethylcyclohexylester), Rosaphen (2-Methyl-5-phenylpentan-1-ol), Rosenoxid, Sandel 80 (trans-3-Isocamphylcyclohexanol), Sandranol (2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-2-buten-1-ol), Symrose (4-Isoamylcyclohexanol), Symroxane (4-(3-Methylbutyl)-Cyclohexanol (Z)), Tabanon [4-(2-Butenyliden)-3,4,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-on], Terpeneol-4, Timberol (2,2,6-Trimethyl-alpha-propyl-cyclohexanpropanol), Tolyacetataldehyd D para (4-Methyl-Benzeneacetaldehyd), Tricyclodecenypropionat, Tropicol (2-Mercapto-2-methyl-pentan-1-ol), Vertosine [2-(2,4-(oder 3,5)-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-methylenaminobenzoessäuremethylester], Vertral (Octahydro-4,7-methano-1 H-indencarbaldehyd), Vetikolacetat (1,3-Dimethyl-3-phenylbutylacetat), Vetival (4-Cyclohexyl-4-methylpentan-2-on), Ysamber K (Spiro hexahydro-1',1',5',5'-tetramethyl-[1,3-dioxolan-2,8'-(5'H)-[2H-2,4a]-methanonaphthalin]).

[0034] Riechstoffe, die vorteilhafterweise geeignet sind, finden sich z.B. in S. Arctander, Perfume and Flavor Materials, Vol. I und II, Montclair, N. J. 1969, Eigenverlag, oder K. Bauer et al., Common Fragrance and Flavor Materials, 5th Edition, Wiley-VCH, Weinheim 2006. Im Einzelnen seien genannt:

[0035] Extrakte aus natürlichen Rohstoffen wie Etherische Öle, Concretes, Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z.B.

[0036] Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angelicawurzelöl; Anisöl; Baldrianöl; Basilikumöl; Baummoos-Absolue; Bayöl; Beifussöl; Benzoeresin; Bergamotteöl; Bienenwachs-Absolue; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl; Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; Calmusöl; Campheröl; Canangaöl; Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolue; Castoreum-absolue; Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaivabalsam; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl; Cuminöl; Cypressenöl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolue; Eichenmoos-Absolue; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; Fenchelöl; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl; Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjunbalsamöl; Helichrysum-Absolue; Helichrysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolue; Iriswurzelöl; Jasmin-Absolue; Kalmusöl; Kamillenöl blau; Kamillenöl römisch; Karottensamenöl; Kaskarillaöl; Kiefernadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolue; Labdanumresin; Lavandin-Absolue; Lavandinöl; Lavendel-Absolue; Lavendelöl; Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepresst; Linaloeöl; Litsea-cubeba-Öl; Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; Massoirindenöl; Mimosa-Absolue; Moschuskörneröl; Moschustinktur; Muskateller-Salbei-Öl; Muskatnussöl; Myrrhen-Absolue; Myrrhenöl; Myrtenöl; Nelkenblätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolue; Olibanumöl; Opopanaxöl; Orangenblüten-Absolue; Orangenöl; Origanumöl; Palmarosaöl; Patchouliöl; Perillaöl; Perubalsamöl; Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl; Pfefferminzöl; Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholzöl; Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch; Sandelholzöl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Sternanisöl; Styxöl; Tagetesöl; Tannennadelöl; Teebaum-Öl; Terpentinöl; Thymianöl; Tolubalsam; Tonka-Absolue; Tuberosen-Absolue; Vanilleextrakt; Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiveröl; Wacholderbeeröl; Weinhefenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl; Ysopöl; Zibet-Absolue; Zimtblätteröl; Zimtrindenöl sowie Fraktionen davon, bzw. daraus isolierten Inhaltsstoffen.

[0037] Einzel-Riechstoffe aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 3-Caren; alpha-Pinen; beta-Pinen; alpha-Terpinen; gamma-Terpinen; p-Cymol; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien; Styrol; Diphenylmethan; der aliphatischen Alkohole wie z.B. Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6-Dimethylheptanol; 2-Methyl-2-heptanol; 2-Methyl-2-octanol; (E)-2-Hexenol; (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-methylenheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-Dimethyl-7-methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol; der aliphatischen Aldehyde und deren Acetale wie z.B. Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal;

Dodecanal; Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenal; (E)-4-Decenal; 2-Dodecena1; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal; Heptanal-diethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd; 1-(1-Methoxy-propoxy)-(E/Z)-3-hexen; der aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z.B. 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon; 5-Methyl-3-heptanonoxim; 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; 6-Methyl-5-hepten-2-on; der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z.B. 3-Methylthio-hexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat; 1-Menthen-8-thiol; der aliphatischen Nitrile wie z.B. 2-Nonensäurenitril; 2-Undecensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril; 3,12-Tridecadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril; der Ester von aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetoacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-ylacetat; Ethylbutyrat; Butylbutyrat; Isoamylbutyrat; Hexylbutyrat; (E)- und (Z)-3-Hexenyl-isobutyrtat; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat; Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamylloxyacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat; 4-Methyl-2-pentylcrotonat; der acyclischen Terpenalkohole wie z.B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavadulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tigline und 3-Methyl-2-butenate; der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z.B. Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; Geranylacetone; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; der cyclischen Terpenalkohole wie z.B. Menthol; Isopulegol; alpha-Terpineol; Terpinenol-4; Menthan-8-ol; Menthan-1-ol; Menthan-7-ol; Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol; Guajol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tigline und 3-Methyl-2-butenate; der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z.B. Menthon; Isomenthon; 8-Mercapto-menthan-3-on; Carvon; Campher; Fenchon; alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylinonon; beta-n-Methylinonon; alpha-Isomethylinonon; beta-Isomethylinonon; alpha-Iron; alpha-Damascon; beta-Damascon; beta-Damascenon; delta-Damascon; gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on; 1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalen-8(5H)-on; 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; Nootkaton; Dihydronootkaton; 4,6,8-Megastigmatrien-3-on; alpha-Sinensal; beta-Sinensal; acetyliertes Cedernholzöl (Methylcedrylketon); der cyclischen Alkohole wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-ZZ,Z5,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol; der cycloaliphatischen Alkohole wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 1-(4-Isopropylcyclohexyl)ethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-pentan-2-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol; der cyclischen und cycloaliphatischen Ether wie z.B. Cineol; Cedrylmethylether; Cyclododecylmethylether; 1,1-Dimethoxycyclododecan; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedrenepoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan; der cyclischen und makrocyclischen Ketone wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon; 2-Heptylcyclopentanon; 2-Pentylcyclopentanon; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-4-cyclopentadecenon; 3-Methyl-5-cyclopentadecenon; 3-Methylcyclopentadecanon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon; der cycloaliphatischen Aldehyde wie z.B. 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd; der cycloaliphatischen Ketone wie z.B. 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 2,2-Dimethyl-1-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-1-propanon; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphthalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton; der Ester cyclischer Alkohole wie z.B. 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat; Decahydro-2-naphthylacetat; 2-Cyclopentylcyclopentylcrotonat; 3-Pentyltetrahydro-2H-pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylpropionat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylisobutyrtat; 4,7-Methano-octahydro-5, bzw. 6-indenylacetat; der Ester cycloaliphatischer Alkohole wie z.B. 1-Cyclohexylethylcrotonat; der Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren wie z.B. Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; cis- und trans-Methyldihy-

drojasmonat; cis- und trans-Methyljasmonat; Methyl-2-hexyl-3-oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat; der araliphatischen Alkohole wie z.B. Benzylalkohol; 1-Phenylethylalkohol; 2-Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-Methoxybenzylalkohol; 1-(4-Isopropylphenyl)ethanol; der Ester von araliphatischen Alkoholen und aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutytrat; Benzylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-Phenylethylisobutytrat; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat; alpha-Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrat; Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutytrat; 4-Methoxybenzylacetat; der araliphatischen Ether wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacetaldehyddimethylacetat; Phenylacetaldehyddiethylacetat; Hydratropaaldehyddimethylacetat; Phenylacetaldehydglycerinacetat; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin; der aromatischen und araliphatischen Aldehyde wie z.B. Benzaldehyd; Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-isobutylphenyl)propanal; 3-(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtaldehyd; alpha-Butylzimtaldehyd; alpha-Amylzimtaldehyd; alpha-Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd; 3,4-Methylendioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylendioxyphenyl)propanal; der aromatischen und araliphatischen Ketone wie z.B. Acetophenon; 4-Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylacetophenon; 4-Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; 2-Benzofuranylethanon; (3-Methyl-2-benzofuranylethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-Hexamethyl-5-indanylmethylketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethylketon; 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon; der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. Benzoesäure; Phenyllessigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzylbenzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethylphenylacetat; Methylcinnamat; Ethylcinnamat; Benzylcinnamat; Phenylethylcinnamat; Cinnamylcinnamat; Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; Cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat; der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie z.B. 2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäurenitril; 3-Methyl-5-phenylpentensäurenitril; Methylantranilat; Methy-N-methylantranilat; Schiff'sche Basen von Methylantranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; 2-(3-Phenylpropyl)pyridin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin; der Phenole, Phenylether und Phenylester wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thymol; Carvacrol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol; Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat; der heterocyclischen Verbindungen wie z.B. 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on; der Lactone wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-Nonanolid; 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 4-Methyl-1,4-decanolid; 1,15-Pentadecanolid; cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid; 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecandioat; Ethylen-1,13-tridecandioat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin; Octahydrocumarin.

[0038] Besonders bevorzugte Riechstoffe sind Isobornylacetat, Limonen, Ylanat® (Oryclone®; 4-tert.-Butylcyclohexylacetat), Eucalyptol, Dihydromyrcenol, Amylsalicylat, Benzylacetat, Geranylitril, Nerol, Geraniol, 2-Methylundecanal und Phenylethylalkohol.

[0039] Für viele Einsatzbereiche, wie z.B. Füllkörper zum Einsatz zur Toilettenbeduftung oder zum Einsatz in Tablettenform, ist es sinnvoll, einen erfindungsgemäßen Festkörper einzusetzen, der verfestigt wurde unter der Verwendung von Polyethylenglykol. Bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Polyethylenglykole, deren molare Masse über 1000 g/mol liegt. Um die Löslichkeit für bestimmte Verwendungen anzupassen, können auch Mischungen verschiedener Polyethylenglykole verwendet werden. Der Anteil des eingesetzten Polyethylenglykols an der Gesamtmasse des erfindungsgemäßen Festkörpers kann zwischen 1 und 70 Gew.%, bevorzugt 2 bis 50 Gew.%, weiter bevorzugt 3,5 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% betragen. Die verwendeten Polyethylenglykole sollten eine molare Masse zwischen 1000 und 10000 g/mol haben, bevorzugt liegt die Masse zwischen 5000 und 7000 g/mol.

[0040] Ein bevorzugter erfindungsgemäßer Festkörper ist schwimmfähig, d.h. er besitzt eine Dichte die geringer ist als die von Wasser (1 g/cm³). Ein solcher schwimmfähiger Festkörper eignet sich besonders für den Einsatz beim Beduften, Reinigen, Desinfizieren einer Toilette und/oder zum Binden, Überdecken und/oder Verhindern schlechter

Gerüche einer Toilette.

[0041] Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Toiletten zu Beduften, wobei ein gleichzeitiges Reinigen, Desinfizieren und/oder Binden, Überdecken und/oder Verhindern schlechter Gerüche möglich ist. Beispielsweise werden in Körbchen angebrachte Toilettensteine mit Parfümölen und anderen Bestandteilen eingesetzt oder Behälter, die auf verschiedene Weise riechende Flüssigkeiten freisetzen. Hierbei wird im Regelfall der Duft permanent freigesetzt, wobei es wünschenswert wäre den Duft gezielt zu bestimmten Zeiten freizusetzen.

[0042] Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist, erfindungsgemäße Körper z.B. über einen Deckelspender beim Öffnen oder Schließen des WC-Deckels in die WC-Schüssel zu dosieren. Ein entsprechender Dosierspender für Toiletten ist in der WO 2006/040293 A2 beschrieben. Bevorzugt werden in einem solchen Verfahren Kugeln eingesetzt, da diese sich in den entsprechenden Dosiervorrichtungen am zuverlässigsten bewegen lassen.

[0043] Für den Einsatzbereich "Toilette" müssen die erfindungsgemäßen Körper bestimmte Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen sich schnell und an der Wasseroberfläche auflösen. Lösen sie sich zu langsam auf, wird der gewünschte Duft zu spät freigesetzt und schwimmen die Kugeln nicht, dann sinken diese in den hinteren Teil des Toiletten-Siphons ab, wo die Duftstoffabgabe wirkungslos wird, weil sie zu tief im Wasser bzw. auf der falschen Seite des Siphons erfolgt. Dieses Problem wird auch in der Offenlegungsschrift DE 32 09 333 A1 (Verfahren zur Herstellung einer schwimmfähigen Säuretablette für die WC-Reinigung) beschrieben. Die Schwimmfähigkeit der dort beschriebenen Säuretablette beruht darauf, dass für den Auftrieb nötiges Kohlendioxid extrem schnell entsteht und so den Körper mit hochreißt. Ein Teil des Auftriebes beruht auch darauf, dass das Kohlendioxid über einen Schaum temporär in Kontakt mit dem Körper bleibt.

[0044] Die geringe Dichte des bevorzugten erfindungsgemäßen Körpers und damit die Schwimmfähigkeit kann durch Einschluss eines wasserlöslichen Schwimmkörpers, wie z.B. eines Zuckerschaums, durch Lufteinschlüsse in den Körper oder durch einen Hohlkörper erreicht werden. Bevorzugt liegt die Dichte des erfindungsgemäßen Körpers deutlich unter der Dichte des Wassers also $< 0,9 \text{ g/cm}^3$ weiter bevorzugt $< 0,8 \text{ g/cm}^3$. Allerdings kann es von Vorteil sein, wenn eine ausreichend hohe Dichte vorhanden ist, so dass der Körper zu großen Teilen in das Wasser taucht, um so einen möglichst starken Sprudeleffekt zu erzeugen.

[0045] Bevorzugt besteht der schwimmfähige Körper entweder aus aufgeschäumtem Material oder - wie bereits oben angedeutet - aus einem leichten Kern und einer schweren, CO_2 freisetzenden Hülle. Bei der Variante "leichter Kern und schwere Hülle" besteht der Kern aus Material von deutlich geringerer Dichte als Wasser, z.B. aus einer mit Gas aufschäumbaren wasserlöslichen Masse. Die Wasserlöslichkeit der Masse ist bevorzugt für viele Einsatzbereiche, insbesondere aber im Einsatzbereich "WC", da anderenfalls die wasserunlöslichen Teile in der WC-Schüssel verbleiben und aufschwimmen würden und aufgrund ihrer geringen Dichte nur schwer oder nicht weggespült werden würden.

[0046] Eine Masse für einen solchen leichten Kern lässt sich z.B. aus in der Wärme geschmolzenem Zucker durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat herstellen. Der Schaum kann in Hohlformen in die gewünschte Form gepresst werden.

[0047] Eine alternative Möglichkeit ist das Einrühren von Luft in Seifen- (vgl. WO 99/66022, Verfahren zur Herstellung flüssiger Seife und Mischsystem) oder Syndetmasse.

[0048] Unschöne Farbwirkungen bei den erfindungsgemäßen Körpern können durch Farbstoffe, die selbstverständlich bevorzugt wasserlöslich sind, eingefärbt werden. So können beispielsweise im Falle der unterschiedlichen Dichte von Kern und Hülle die beiden des erfindungsgemäßen Körpers aneinander angepasst werden oder aber auch bewusste Farbnuancen/Farbkontraste gesetzt werden.

[0049] Bevorzugte erfindungsgemäße Festkörper besitzen ein Volumen von $0,5 \text{ cm}^3$ bis 34 cm^3 , was in etwa einem Durchmesser für einen kugelförmigen Festkörper von $0,5 \text{ cm}$ bis 2 cm entspricht. Festkörper dieser Größe können besonders gut in einem Dosierspender angewendet werden. Grundsätzlich können sie jede beliebige Form einnehmen wie z.B. Würfelform, Kegelform, Zylinderform, Tablettenform, Pyramidenform, Quaderform oder Kugelform, wobei wie bereits oben angedeutet die Kugelform für den Einsatz im Zusammenhang mit Spendern bevorzugt ist, da sie über die besten mechanischen Eigenschaften verfügt. Besonders geeignet ist in diesem Zusammenhang eine Kugel mit einem Durchmesser von $0,5 \text{ cm}$ bis $0,99 \text{ cm}$, da in diese genügend Parfümölen (bzw. andere Wirkstoffe) für die gewünschte Anwendung (insbesondere bei der Anwendung zum Beduften von Toiletten) eingebracht werden kann. Gleichzeitig sind die Kugeln klein genug, um eine größere Zahl in einem Dosierspender unterzubringen.

[0050] Für die Anwendung im Toilettenbereich beträgt eine bevorzugte Auflösegeschwindigkeit bei Kugeln 5 bis 10 min (abhängig von der Wassertemperatur) und dem Anteil des Salzes zur Carbonatfreisetzung.

[0051] Bestandteil der Erfindung ist auch die Verwendung eines Disulfitsalzes zur Verbesserung der Lagerstabilität eines ein Carbonatsalz umfassenden Festkörpers oder eines ein Carbonatsalz umfassenden Pulvergemisches, der oder das geeignet ist zur Freisetzung von CO_2 bei Kontakt mit flüssigem Wasser.

[0052] Wie weiter oben bereits beschrieben ist die Erkenntnis, dass das Disulfitsalz die Lagerstabilität eines erfindungsgemäßen Festkörpers oder Pulvergemisches im Vergleich mit anderen Säureanhydriden deutlich mehr steigert, ein wesentlicher Kern der Erfindung. Letztendlich lässt sich durch die erfindungsgemäße Verwendung der Einsatzbereich von Festkörpern bzw. Pulvergemischen, die bei Kontakt mit flüssigem Wasser CO_2 freisetzen, wesentlich erweitern.

[0053] Für die erfindungsgemäße Verwendung ist bevorzugt, dass das Carbonatsalz ausgewählt ist aus der Gruppe

bestehend aus K_2CO_3 , $KHCO_3$, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ und/oder das Disulfitsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $Na_2S_2O_5$ und $K_2S_2O_5$.

[0054] Ein Bestandteil der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Beduften, Reinigen, Desinfizieren einer Toilette und/oder zum Binden, Überdecken und/oder Verhindern schlechter Gerüche einer Toilette, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines erfindungsgemäßen Festkörpers oder eines Pulvergemisches,
- b) Bereitstellen einer geeigneten Dosiervorrichtung für den Festkörper oder das Pulver,
- c) Befüllen der Dosiervorrichtung mit dem Festkörper oder dem Pulver und
- d) Anbringen der Dosiervorrichtung in der Toilette, so dass der Festkörper oder das Pulver zu einem vorbestimmten Zeitpunkt so in die Toilette dosiert wird, so dass der Festkörper oder das Pulver mit Wasser in Berührung kommt.

[0055] Vorbestimmte Zeitpunkte können in diesem Zusammenhang z.B. sein: Zeitpunkt der Bewegung des Toilettendeckels, der Bedienung der Spülung, des Betretens oder Verlassens des Toilettenraumes durch eine Person oder regelmäßig beabstandete Zeitpunkte (z.B. elektronisch geregelt). Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich besonders günstig aufgrund der verbesserten Lagerstabilität der Festkörper bzw. des Pulvers durchführen.

Beispiel

[0056] In den nachfolgenden Beispielformulierungen sind alle Angaben - sofern nicht anders angegeben - Gew.-%.

[0057] Dabei wurde jeweils das folgende Parfümöl mit Rosengeruch verwendet:

Gewichtsteile

Acetophenon, 10%ig in DPG	10
n-Undecanal	5
Aldehyd C14 sogenannt (Pfersichaldehyd)	15
Allylamylglycolat 10%ig in DPG	20
Amylsalicylat	25
Benzylacetat	60
Citronellol	80
d-Limonen	50
Decenol trans-9	15
Dihydromyrcenol	50
Dimethylbenzylcarbonylacetat	30
Diphenyloxid	5
Eucalyptol	10
Geraniol	40
Nerol	20
Geraniumöl	15
Hexenol cis-3, 10%ig in DPG	5
Hexenylsalicylat cis-3	20
Indol, 10%ig in DPG	10
Ionon alpha	15
Ionon beta	5
Lilial	60
Linalool	40
Methylphenylacetat	10
Phenylethylalkohol	275
Styrolacetat	20
Terpineol	30
Tetrahydrolinalool	50
Zimtalkohol	10

(fortgesetzt)

Gewichtsteile

5 Summe: 1.000

Beispielformulierung 1:**[0058]**

10

22,00 %	Polyethylenglycol (29) Cetyl/Stearylether (Solubilisator, z.B.: Emuldac AS-25, INCI: Ceteareth-29)
6,78%	Polyethylenglycol (150) (Lösungsmittel, z.B.: Lipoxol 6000, INCI: PEG-150)
31,00%	Carbonatsalz (z.B. Natriumhydrogencarbonat)
35,00%	Natriumdisulfit
15 0,20%	Hydroxyethylzellulose (Bindemittel, z.B.: Natrosol 250 HHR, INCI: Hydroxyethylcellulose)
0,02%	Farbstoff (z.B. Dragocolor Brilliantblau, INCI: Blue 1 C.I. 42090)
5,00%	Parfümöl (INCI: Parfum)

20 Beispielformulierung 2:**[0059]**

25

30,00 %	Polyethylenglycol (29) Cetyl/Stearylether (Solubilisator, z.B.: Emuldac AS-25, INCI: Ceteareth-29)
2,50%	N-(2-Hydroxyethyl)-Kokosfettsäureamid (Schaumverstärker, z.B. Comperlan 100)
7,00%	Polyethylenglycol (150) (Lösungsmittel, z.B.: Lipoxol 6000, INCI: PEG-150)
38,97%	Carbonatsalz (z.B. Natriumhydrogencarbonat)
18,00%	Natriumdisulfit
30 0,20%	Hydroxyethylzellulose (Bindemittel, z.B.: Natrosol 250 HHR, INCI: Hydroxyethylcellulose)
0,01%	Farbstoff (z.B. Dragocolor Brilliantblau, INCI: Blue 1 C.I. 42090)
3,50%	Parfümöl (INCI: Parfum)

35

[0060] Solubilisator und Lösungsmittel werden zusammen aufgeschmolzen und die restlichen Komponenten bei knapp 50°C eingerührt. Die entstehende wachsartige Masse wird auf die Kerne z.B. in der Wärme mit Natriumhydrogencarbonat aufgeschäumtem Zucker hergestellten Kerne aufgebracht und rund gerollt, als Hohlkugel geformt (eventuell als zwei Hälften und dann zusammengefügt) oder aufgeschäumt.

40

[0061] Alle auf die beschriebenen drei verschiedenen Weisen hergestellten Körper hatten Kugelform und einen Durchmesser von etwas weniger als 1 cm. Die Körper lösten sich bei Wasserkontakt bei Raumtemperatur unter Sprudeln und Freisetzen eines gut wahrnehmbaren Duftes innerhalb von 5 bis 10 min vollständig auf.

Patentansprüche

45

1. Festkörper oder Pulvergemisch zur Freisetzung von CO₂ bei Kontakt mit flüssigem Wasser, umfassend jeweils 10-45 Gew.-% eines Carbonatsalzes und eines Disulfitsalzes.

50

2. Festkörper oder Pulvergemisch nach Anspruch 1, wobei das Carbonatsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus K₂CO₃, KHCO₃, Na₂CO₃ und NaHCO₃ und/oder das Disulfitsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na₂S₂O₅ und K₂S₂O₅.

55

3. Festkörper oder Pulvergemisch nach Anspruch 1 oder 2, umfassend ein Parfümöl, ein Tensid, ein Bindemittel, einen wasserlöslichen Farbstoff, ein Desinfektionsmittel, Bleichmittel und/oder Stoffe zum Binden, Neutralisieren, Überdecken und/oder Verhindern schlechter Gerüche.

4. Festkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche umfassend Polyethylenglykol einer molaren Masse von 1000 bis 10000 g/mol.

5. Festkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Festkörper eine Dichte von weniger als 1 g/cm³ besitzt.
6. Festkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Körper ein Volumen von 0,5 cm³-34 cm³ besitzt.
7. Festkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Festkörper Würfelform, Kegelform, Zylinderform, Tablettenform, Pyramidenform, Quaderform oder Kugelform besitzt.
8. Festkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Festkörper die Form einer Kugel mit einem Durchmesser von 0,5 cm bis 0,99 cm besitzt.
9. Festkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Festkörper wenigstens auf Teilen seiner Oberfläche mit einem Silikonöl überzogen wurde.
10. Festkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche oder Pulvergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend 0,00001 bis 10 Gew-% Parfümö. l.
11. Festkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche oder Pulvergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 10, wobei der Festkörper oder das Pulvergemisch einen oder mehrere Riechstoffe umfasst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isobornylacetat, Limonen, Ylanat, Eucalyptol, Dihydromyrcenol, Amylsalicylat, Benzylacetat, Geranyl nitril, Nerol, Geraniol, 2-Methylundecanal und Phenylethylalkohol.
12. Verwendung eines Disulfitsalzes zur Verbesserung der Lagerstabilität eines ein Carbonatsalz umfassenden Festkörpers oder Pulvergemisches, der oder das geeignet ist zur Freisetzung von CO₂ bei Kontakt mit flüssigem Wasser.
13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei das Carbonatsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus K₂CO₃, KHCO₃, Na₂CO₃ und NAHCO₃ und/oder das Disulfitsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na₂S₂O₅ und K₂S₂O₅.
14. Verfahren zum Beduften, Reinigen, Desinfizieren einer Toilette und/oder zum Binden, Überdecken und/oder Verhindern schlechter Gerüche einer Toilette, umfassend die Schritte:
 - a) Bereitstellen eines Festkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder eines Pulvergemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 10 bis 11,
 - b) Bereitstellen einer geeigneten Dosiervorrichtung für den Festkörper oder das Pulver,
 - c) Befüllen der Dosiervorrichtung mit dem Festkörper oder dem Pulver und
 - d) Anbringen der Dosiervorrichtung in der Toilette, so dass der Festkörper oder das Pulver zu einem vorbestimmten Zeitpunkt so in die Toilette dosiert wird, so dass der Festkörper oder das Pulver mit Wasser in Berührung kommt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 11 5457

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 00/41673 A (PHYZZ INC [US]) 20. Juli 2000 (2000-07-20) * Ansprüche 1,3,4,6-8,11-13 * * Seite 3, Zeile 14 - Seite 4, Zeile 14 * * Seite 6, Zeile 20 - Zeile 22 * -----	1-4,6-8, 10,11	INV. C11D3/00 C11D3/10 C11D3/02 C11D3/50 C11D7/12 C11D7/10 C11D17/00
X	US 5 665 742 A (MORI SHINOBU [JP] ET AL) 9. September 1997 (1997-09-09) * Ansprüche 1,6,7 * * Beispiele * * Spalte 3, Zeile 62 - Spalte 4, Zeile 18 * * Spalte 6, Zeile 18 - Zeile 19 * -----	1-4,6-8	
A	WO 02/056728 A (CHEMLINK LAB LLC [US]) 25. Juli 2002 (2002-07-25) * Ansprüche 1,9-11,13 * * Seite 11; Tabelle 2 * * Seite 7, Zeile 18 - Seite 8, Zeile 8 * -----	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 9. Januar 2008	Prüfer Neys, Patricia
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 11 5457

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-01-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0041673 A	20-07-2000	AT 307562 T	15-11-2005
		CA 2360578 A1	20-07-2000
		DE 69928011 D1	01-12-2005
		DE 69928011 T2	03-08-2006
		EP 1143924 A1	17-10-2001
		ES 2251173 T3	16-04-2006

US 5665742 A	09-09-1997	KEINE	

WO 02056728 A	25-07-2002	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2006040293 A2 [0042]
- DE 3209333 A1 [0043]
- WO 9966022 A [0047]