

(19)



(11)

EP 2 069 468 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
26.12.2012 Patentblatt 2012/52

(51) Int Cl.:
C11D 3/50 (2006.01) C11D 17/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07820183.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/059635

(22) Anmeldetag: **13.09.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/040620 (10.04.2008 Gazette 2008/15)

(54) **DUFTMEDIUMABGABESYSTEM**

PERFUME DISPENSING SYSTEM

SYSTÈME DE DISTRIBUTION D'AGENTS ODORANTS

(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**

(30) Priorität: **04.10.2006 DE 102006047230**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.06.2009 Patentblatt 2009/25

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **BARTHEL, Wolfgang
40764 Langenfeld (DE)**
• **ARTIGA GONZALEZ, Rene-Andres
40589 Düsseldorf (DE)**
• **MEINE, Georg
40822 Mettmann (DE)**
• **FILECCIA, Salvatore
46049 Oberhausen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 614 743 WO-A-2004/006967
WO-A-2007/130684 GB-A- 899 100
GB-A- 2 432 843

EP 2 069 468 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Duftmediumabgabesystem, welches einen parfümierten, polymerhaltigen Formkörper umfasst der in einem Entnahmebehältnis bereitgestellt ist.

[0002] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung des Duftmediumabgabesystems zur Dosierung von Duftmittel sowie ein Verfahren zur Beduftung wässriger Systeme.

[0003] Der Einsatz von Riechstoffen zur Erzeugung von Wohlgerüchen ist seit langer Zeit ein wichtiger Bestandteil menschlicher Kultur. Riechstoffe wurden beispielsweise sehr früh für sakrale oder kultische Zwecke eingesetzt. Ein Beispiel hierfür ist die Verbrennung von Weihrauch. In der Regel sollen Riechstoffe dazu dienen, andere, als unangenehm empfundene Gerüche zu überdecken beziehungsweise angenehme, anziehende Gerüche hervorzubringen. Der Einsatz von Riechstoffen hat auch oft den Zweck, den Eindruck von Sauberkeit zu vermitteln.

[0004] Auch die meisten Wasch- und Reinigungsprodukte enthalten Riechstoffe. Diese überdecken den originären Produktgeruch und sorgen für ein angenehmes Geruchsbild.

[0005] EP 16 14 743 A1 beschreibt eine Methode zur länger anhaltenden Beduftung von Textilien mit wasserlöslichen, Parfüm enthaltenden Filmen aus Polysacchariden oder Cellulose-Polymeren.

[0006] Wie sich gezeigt hat, entfaltet der Verbraucher ein Bedürfnis nach immer neuen Düften, und entsprechend werden im Handel fortwährend neu beduftete Produkte angeboten.

[0007] Ein gewisser Mangel liegt jedoch darin, dass die im Handel angebotenen Produkte sehr einheitlich beduftet sind, was die Duftintensität anbetrifft. Die Duftintensität ist dabei abgestimmt auf die Bedürfnisse eines durchschnittlichen Verbrauchers. Entsprechend leiden Verbraucher, welche einen sehr ausgeprägten oder aber einen verminderten Wohlgeruchsbedarf haben, an der einheitlichen Produktbeduftung. Dies betrifft insbesondere jene Produkte, wie Wasch- oder Reinigungsmittel, welche im Zusammenhang mit wässrigen Systemen angewendet werden.

[0008] Vor diesem Hintergrund lag die an die Erfindung gestellte Aufgabe darin, dem Verbraucher die individuelle Parfümierung wässriger Systeme zu ermöglichen. Diese Aufgabe wird vom Gegenstand der Erfindung gelöst.

[0009] Der Gegenstand der Erfindung ist ein Duftmediumabgabesystem, umfassend einen parfümierten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, Formkörper, welcher zumindest 20 Gew.-% Polymer(e) sowie zumindest 10 Gew.-% Riechstoffe enthält, Gew.-% jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, wobei der Formkörper in einem Entnahmebehältnis bereitgestellt ist, und wobei der Formkörper eine geschäumte Folie ist und wobei das im Formkörper enthaltene Parfüm zumindest zu 5 Gew.-% in verkapselter Form vorliegt.

[0010] Ein Duftmedium ist ein Medium, welches Riechstoffe trägt, im vorliegenden Fall handelt es sich um einen parfümierten Formkörper. Ein Duftmediumabgabesystem ist ein Gegenstand, der die, vorzugsweise dosierte bzw. portionierte, Abgabe des Duftmediums, also des parfümierten Formkörpers an den Verbraucher ermöglicht.

[0011] Der Polymeranteil des Formkörpers kann nach einer bevorzugten Ausführungsform auch deutlich über 20 Gew.-% liegen, z.B. bei einem Wert von zumindest 25 Gew.-%, 30 Gew.-%, 35 Gew.-%, 40 Gew.-%, 45 Gew.-%, 50 Gew.-%, 55 Gew.-%, 60 Gew.-%, 65 Gew.-%, 70 Gew.-% oder auch zumindest 75 Gew.-% oder sogar zumindest 80 Gew.-%, wobei Gew.-% auf den gesamten Formkörper bezogen ist. Mögliche Obergrenzen für den Polymeranteil des Formkörpers können z.B. bei einem Wert von maximal 95 Gew.-%, 90 Gew.-%, 85 Gew.-%, 80 Gew.-%, 75 Gew.-%, 70 Gew.-%, 65 Gew.-%, 60 Gew.-%, 55 Gew.-%, 50 Gew.-%, 45 Gew.-%, 40 Gew.-%, 35 Gew.-% oder maximal 30 Gew.-% liegen.

[0012] Der Polymeranteil des Formkörpers kann also z.B. im Bereich von 35 Gew.-% bis 70 Gew.-% liegen oder z.B. im Bereich von 40 Gew.-% bis 80 Gew.-%, usw.

[0013] Nach einer erheblich bevorzugten Ausführungsform ist der parfümierte Formkörper eine streifenförmige, blattförmige, scheibenförmige, oder bahnförmige, vorzugsweise flexible, Folie.

[0014] Eine Folie ist ein dünnes, flächiges Material. In der Regel sind Folien mehr oder weniger flexibel, wobei ihre Flexibilität sowohl von der Dicke der Folienbahn als auch von der Art des eingesetzten Rohstoffs abhängig ist. Bei sehr steifen Produkten spricht man im allgemeinen Sprachgebrauch oft nicht mehr von Folien, sondern eher von Platten. Erfindungsgemäß sind auch Platten umfasst. Die Dicken der Folien können vorzugsweise zwischen etwa 1 und 500 μm liegen. Es sind auch noch dünnere Folien möglich, welche man dann als Membranen bezeichnet. Auch diese sind von der Erfindung umfasst. Es sind auch noch dickere Folien mit Dicken $> 500 \mu\text{m}$ möglich. Auch diese sind von der Erfindung umfasst.

[0015] Bevorzugte Foliendicken liegen z.B. bei Werten $< 400 \mu\text{m}$, $< 300 \mu\text{m}$, $< 200 \mu\text{m}$ oder auch kleiner $< 100 \mu\text{m}$. Es sind auch Dicken von z.B. $< 80 \mu\text{m}$, $< 60 \mu\text{m}$ oder $< 40 \mu\text{m}$ möglich.

[0016] Mögliche Mindestdicken können beispielsweise bei Werten wie z.B. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 μm liegen. Es sind auch Mindestdicken von z.B. 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 oder 50 μm möglich, sogar Werte von wenigstens 60, 70, 80, 90, 100, 150 oder 200 μm sind möglich.

[0017] Eine erfindungsgemäße Folie kann demnach z.B. eine Dicke von 3 bis $< 200 \mu\text{m}$ oder z.B. von 20 bis $< 80 \mu\text{m}$ aufweisen, um nur 2 Beispiele zu nennen.

[0018] Die Länge-Breite-Abmessungen einer bevorzugten streifenförmigen, blattförmigen, scheibenförmigen oder

bahnförmigen Folie, können (unabhängig voneinander) betragen:

- (a) in der Länge vorzugsweise 1 cm bis 30 cm, vorteilhafterweise 2 cm bis 20 cm, in weiter vorteilhafter Weise 3 cm bis 15 cm, insbesondere 4 cm bis 10 cm,
 (b) in der Breite vorzugsweise 1 cm bis 25 cm, vorteilhafterweise 2 cm bis 20 cm, in weiter vorteilhafter Weise 3 cm bis 15 cm, insbesondere 4 cm bis 10 cm.

[0019] Die Mindestlänge der Folie kann auch bei 5, 6, 7 oder 8 cm liegen. Die Mindestbreite der Folie kann ebenfalls bei 5, 6, 7 oder 8 cm liegen.

[0020] Eine erfindungsgemäße Folie kann jede Form haben, beispielsweise quadratisch, rechteckig, dreieckig, oval, kreisförmig. Es sind auch Sonderformen möglich, beispielsweise Herzform, Zahlenform oder Buchstabenform.

[0021] Die erfindungsgemäßen Folien, können transparent oder undurchsichtig sein. Es kann sich z.B. um Solo- oder Verbundfolien handeln.

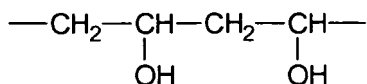
[0022] Während so genannte Verbundfolien, z.B. PA/PE-Folien, mehrere Schichten verschiedener Materialien aufweisen, z.B. eine PA- und eine PE-Schicht, bestehen Solofolien nur aus einem einheitlichen Folienmaterial, das natürlich eine Mischung verschiedener Stoffe, insbesondere eine Polymermischung, umfassen kann. Sowohl Solo- wie Verbundfolien sind von der Erfindung umfasst.

[0023] Wenn Folien aus zwei Schichten des gleichen Materials bestehen, werden sie als Doppelfolien bezeichnet. Ein wesentlicher Grund für die Herstellung von Doppelfolien kann die Erzeugung größerer Foliendicken sein. Eine Variante hierbei ist die Coextrusion von zwei Schichten eines Thermoplasten als Alternative zu einer einzigen dickeren Schicht. Auch Doppelfolien sind von der Erfindung umfasst.

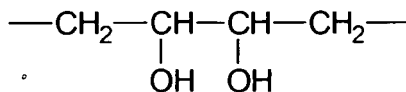
[0024] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die erfindungsgemäßen Folien mehrschichtig ausgebildet.

[0025] Die erfindungsgemäßen Formkörper können ein einzelnes Polymer oder einen Blend verschiedener Polymere umfassen. In bevorzugten Fällen umfasst der Formkörper ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL) und/oder PVAL-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Gelatine, Cellulose und deren Derivate; insbesondere MC, HEC, HPC, HPMC und/oder CMC, und/oder Copolymere sowie deren Mischungen. Ggf. können den Formkörpern dem Fachmann bekannte Weichmacher zur Erhöhung der Flexibilität des Materials oder andere Hilfs- oder Zusatzstoffe beigemischt sein.

[0026] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole als wasserlösliche Polymere ganz besonders bevorzugt. "Polyvinylalkohole" (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

[0027] Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98-99 bzw. 87-89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

[0028] Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Polyvinylalkohol ist weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lässt jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

[0029] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass sie Poly-

vinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfassen, deren Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

[0030] Vorzugsweise werden Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt sind, bei denen der Formkörper Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfasst, deren Molekulargewicht im Bereich von 3.500 bis 100.000 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 g/mol⁻¹, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g/mol⁻¹ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g/mol⁻¹ liegt.

[0031] Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

[0032] Erfindungsgemäß bevorzugte Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfasst, deren durchschnittlicher Polymerisationsgrad zwischen 80 und 700, vorzugsweise zwischen 150 und 400, besonders bevorzugt zwischen 180 bis 300 liegt und/oder deren Molekulargewichtsverhältnis MG(50%) zu MG(90%) zwischen 0,3 und 1, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,8 und insbesondere zwischen 0,45 und 0,6 liegt.

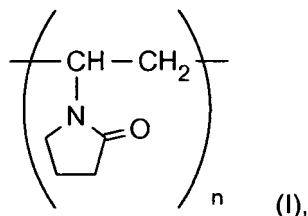
[0033] Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

[0034] Weitere als Material für die Formkörper besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15 - 27	230
Vinex® 2019	88	15 - 27	170
Vinex® 2144	88	44 - 65	205
Vinex® 1025	99	15 - 27	170
Vinex® 2025	88	25 - 45	192
Gohsefimer® 5407	30 - 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 - 51	17.700	100

[0035] Weitere als Material für die Formkörper geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.). Auch geeignet sind ERKOL-Typen von Wacker.

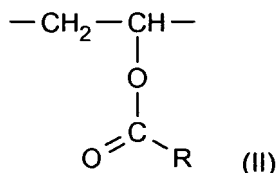
[0036] Eine weiter bevorzugte Gruppe wasserlöslicher Polymere, die erfindungsgemäß in den Formkörpern enthalten sein können, sind die Polyvinylpyrrolidone. Diese werden beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben. Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (I)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500-750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und - K-Wertabhängig - Glasübergangstemperaturen von 130-175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wässrige Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

[0037] Geeignet sind auch Copolymere des Vinylpyrrolidons mit anderen Monomeren, insbesondere Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

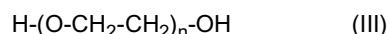
[0038] Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (II)



als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere ($\text{R} = \text{CH}_3$) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

[0039] Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II).

[0040] Weitere geeignete wasserlösliche Polymere sind die Polyethylenglykole (Polyethylenoxide), die kurz als PEG bezeichnet werden. PEG sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel (III)



genügen, wobei n Werte zwischen 5 und > 100.000 annehmen kann.

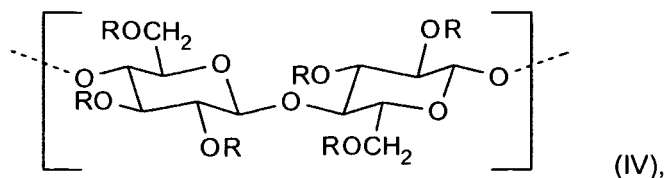
[0041] PEGs werden technisch hergestellt durch anionische Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid (Oxiran) meist in Gegenwart geringer Mengen Wasser. Sie haben je nach Reaktionsführung Molmassen im Bereich von ca. 200-5 000 000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden von ca. 5 bis > 100.000 .

[0042] Die Produkte mit Molmassen $< \text{ca. } 25.000 \text{ g/mol}$ sind bei Raumtemperatur flüssig und werden als eigentliche Polyethylenglykole, Kurzzeichen PEG, bezeichnet. Diese kurzkettigen PEGs können insbesondere anderen wasserlöslichen Polymeren, z.B. Polyvinylalkoholen oder Celluloseethern als Weichmacher zugesetzt werden. Die erfindungsgemäß einsetzbaren, bei Raumtemperatur festen Polyethylenglykole werden als Polyethylenoxide, Kurzzeichen PEOX, bezeichnet. Hochmolekulare Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen daher nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

[0043] Weiter als Material für den Formkörper geeignet ist erfindungsgemäß auch Gelatine, wobei diese vorzugsweise mit anderen Polymeren zusammen eingesetzt wird. Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis $> 250.000 \text{ g/mol}$), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapiteln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises im allgemeinen nur geringe Verwendung.

[0044] Weitere erfindungsgemäß geeignete wasserlösliche Polymere werden nachstehend beschrieben:

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden. Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (IV) beschreiben,



in der R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den

durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wie viel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethyl-cellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl-
 5 bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85-1,35 (DS) bzw. 1,5-3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblichweiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen
 10 Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wässrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

[0045] Bevorzugte erfindungsgemäße Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass sie Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) umfassen, die einen Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl von Methoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise von 1,4 bis 1,9, und eine molare Substitution (durchschnittliche
 15 Anzahl von Hydroxypropoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 0,1 bis 0,3, vorzugsweise von 0,15 bis 0,25, aufweist.

[0046] Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die
 20 im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻- oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefasst, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen
 25 sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen. Terpolymere von Acrylsäure, Methacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat[®]2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer[®] und Amphomer[®] LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

[0047] Erfindungsgemäß geeignete wasserlösliche anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn[®] (NATIONAL STARCH), Luviset[®] (BASF) und Gafset[®] (GAF) im Handel sind.
 Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (V) auf:

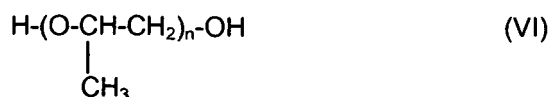


- VinylpyrrolidonNinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex[®] (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex[®] VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold[®] strong (BASF) vertrieben werden.
- Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen.

[0048] Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, dass man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

[0049] Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

[0050] Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel (VI)



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel (VI).

[0051] Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepfropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von

- i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) von Polyethylenglycol und
- iv) einem Vernetzer

[0052] Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

[0053] Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

[0054] Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolymeren enthalten sind.

[0055] Als Vernetzer werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5. Allylgruppen pro Molekül Saccharin eingesetzt.

[0056] Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

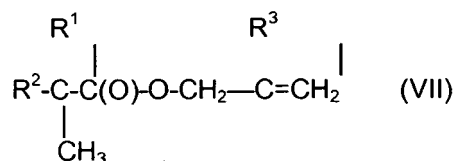
- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere:

- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S- unterbrochen sein können.

- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallylestern der Formel (VII):



worin R³ für -H oder -CH₃, R² für -CH₃ oder -CH(CH₃)₂ und R¹ für -CH₃ oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C₁₋₆-Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹ und R² vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

[0057] Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylrest der Formel (VII).

- Tetra- und Pentapolymere aus

- i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
- ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
- iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
- iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern

- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen verzweigten Monocarbonsäure.

[0058] Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als "permanent kationisch" werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

[0059] Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat[®] und Polymer JR[®] im Handel erhältlich sind, Die Verbindungen Celquat[®] H 100, Celquat[®] L 200 und Polymer JR[®]400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning[®] 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt: diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia[®] Guar und Jaguar[®] vertriebenen Produkte.
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat[®]100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat[®]550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat[®]734 und Gafquat[®]755 im Handel erhältlich.
- vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat[®] angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol

sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der so genannten INCI-Nomenklatur bezeichnet.

[0060] Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer[®]JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere. Der Einsatz kationischer Polymere kann

dazu beitragen, dass die Duftwirkung der Folie bei der Anwendung weiter verbessert wird. Insbesondere kann der Geruch eines bedufteten wässrigen Systems weiter verbessert werden, so dass der Duft länger vorhält und vorzugsweise intensiver ist, bei gleicher eingesetzter Riechstoffmenge. Auch das Aufziehverhalten der Riechstoffe auf in/mit dem parfümierten wässrigen System behandelte Substrate, wie z.B. Textil, kann durch den Einsatz kationischer Polymere verbessert werden, so dass der Wohlgeruch des Substrates länger vorhält und vorzugsweise intensiver ist.

[0061] Der Einsatz kationischer Polymere ist dann besonders wirkungsvoll, wenn vorzugsweise > 2 Gew.-%, vorliegenderweise > 4 Gew.-%, insbesondere > 6 Gew.-% kationischer Polymere in dem Formkörper enthalten sind, Gew.-% bezogen auf den gesamten Formkörper. Obergrenzen können z.B. bei 30, 20 oder 10 Gew.-% kationischem Polymer, bezogen auf den gesamten Formkörper, liegen.

[0062] Das Folienmaterial kann neben dem vorzugsweise wasserlöslichen Polymer bzw. dem wasserdispergierbaren Polymer weitere Inhaltsstoffe enthalten, welche insbesondere die Verarbeitbarkeit der Ausgangsmaterialien zur Folie verbessern. Hier sind insbesondere Weichmacher und Trennmittel zu nennen. Darüber hinaus können Farbstoffe sowie optische Aufheller in die Folie inkorporiert werden, um dort ästhetische Effekte zu erzielen.

[0063] Geeignete Trennmittel, welche vorzugsweise auf die fertigen, getrockneten Folien aufgebracht werden können, sind z.B. Talkum, Stärke oder (physikalisch, chemisch und/oder enzymatisch) modifizierte Stärke sein. Geeignete chemische Modifikationen sind z.B. Vernetzung, Acetylierung, Veresterung, Hydroxyethylierung, Hydroxypropylierung, Phosphorylierung. Das vorzugsweise hydrophobe Trennmittel haftet insbesondere äußerlich an der Folie.

[0064] Durch die Behandlung der Folien mit einem pulverförmigen Trennmittel kann ein mögliches Verkleben der Folien, z.B. als Folge von Lagerung oder hoher Luftfeuchtigkeit, wirkungsvoll verhindert werden.

[0065] Als Weichmacher lassen sich erfindungsgemäß insbesondere hydrophile, hochsiedende Flüssigkeiten einsetzen, wobei gegebenenfalls auch bei Raumtemperatur feste Stoffe als Lösung. Dispersion oder Schmelze eingesetzt werden können. Besonders bevorzugte Weichmacher stammen aus der Gruppe Glykol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Nona-, Deca-, Undeca-, Dodecaethylenglycol, Glycerin, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Mono-, Di-, Triglyceride, Tenside, insbesondere Niotenside, sowie deren Mischungen. Weichmacher werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-%, Insbesondere 5 bis 30 Gew.-% eingesetzt. Obergrenzen können z.B. auch bei 20 oder 10 Gew.-% Weichmacher, bezogen auf den gesamten Formkörper, liegen.

[0066] Als weitere Weichmacher kommen auch Tenside, insbesondere Niotenside, In Betracht.

[0067] Weitere bevorzugt als Weichmacher einzusetzende Substanzen können Glycerincarbonat, Propylenglycol und Propylencarbonat sein.

[0068] Als zusätzliche Additive, die vorzugsweise in bei Raumtemperatur fester Form vorliegen, sind insbesondere hochdisperse Kieselsäuren geeignet. Hier bieten sich pyrogene Kieselsäuren wie das handelsüblich Aerosil® oder Fällungskieselsäuren an. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Additive ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (vorzugsweise hochdisperse) Kieselsäure, Dispersionspulver, hochmolekulare Polyglycole, Stearinsäure und/oder Stearinsäuresalze, und/oder aus der Gruppe der anorganischen Salze wie Natriumsulfat, Calciumchlorid und/oder aus der Gruppe der Inclusionsbildner wie Urea, Cyclodextrin und/oder aus der Gruppe der Superabsorber wie (vorzugsweise vernetzte) Polyacrylsäure und/oder deren Salze wie Cabloc 5066/CTF sowie deren Mischungen, eingesetzt wird/werden.

[0069] Erfindungsgemäß bevorzugte Formkörper können Farbstoffe enthalten. Geeignete Farbstoffe, besitzen vorzugsweise eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zumindest mittelbar in Kontakt tretenden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0070] Bei der Wahl des Färbemittels sollte beachtet werden, dass die Färbemittel eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Licht aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, dass Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber Oxidation aufweisen. Im Allgemeinen gilt, dass wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Formkörpern. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt, bezogen auf den gesamten Formkörper. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper

[0071] Es werden vorzugsweise solche Färbemittel bevorzugt, die in einem Waschprozess oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosoferbsstoffe.

[0072] Als optische Aufheller, welche vorzugsweise im erfindungsgemäßen Formkörper enthalten sein können, eignen sich beispielsweise 1,3,5-Triazinyl-Derivate von 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure (Flavonsäure), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Hymecromon (Methylumbelliferon), Cumarin, Dihydrochinolinon, 1,3-Diarylpyrazolin, Naphthalsäureimid,

über CH=CH-Bindungen verknüpfte Benzoxazol-Systeme, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme und durch Heterocyclen substituierte Pyren-Derivate.

[0073] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die erfindungsgemäßen Folien kein Verpackungsmaterial für Flüssigkeiten oder Feststoffe wie z.B. Wasch- oder Reinigungsmittel, sind also kein Folienmaterial von Waschlappentouchees oder ähnliches.

[0074] Die erfindungsgemäßen Folien können über alle bekannten Verfahren hergestellt werden, wobei aber das Gießverfahren als sehr vorteilhaft anzusehen ist.

[0075] Die Fullenherstellung über thermoplastische Verarbeitung durch Kalandrieren oder Extrudieren ist sehr bevorzugt. Insbesondere die Coextrusion ist bevorzugt.

[0076] Das Blasfolienverfahren und das Flachfolienverfahren sind erfindungsgemäß sehr bevorzugte Verfahren zur Folienherstellung.

[0077] Die Herstellung von Blasfolien ist bekannt. Beispielsweise erfolgt zuerst ein Mischen von Polymermaterial wie z.B. PVOH-Pulver mit Additiven und Stabilisatoren im festen Zustand. Diese Mischung wird im beheizten Extruder aufgeschmolzen. Die erfindungsgemäß erforderlichen Riechstoffe können z.B. zur Schmelze zugesetzt werden. Danach folgt das Aufblasen der Schmelze, das Kühlen und vorzugsweise das Aufwickeln der Folie.

[0078] Blasfolien sind im allgemeinen preiswerter herstellbar als Cast-Folien, jedoch kann die Foliendickenverteilung etwas stärker schlanken und es kann ggf. zu mehr Lufteinschlüssen kommen, was aber auch ein erwünschter Effekt sein kann. In der Regel sind Blasfolien etwas härter und haben weniger Rückstelleigenschaften als Castfolien, wohingegen diese weich, flexibel, fast schon gummiartig sein können und auch hohe Rückstellneigung aufweisen können.

[0079] Wenn Folien aus Lösungen von Polymeren hergestellt werden, spricht man vom Gießverfahren. Die Polymerlösungen können erfindungsgemäß durch Einsatz von Lösungsmitteln, was bevorzugt ist, oder durch chemische Umwandlung unlöslicher Makromoleküle in lösliche Derivate hergestellt werden. Die erfindungsgemäß erforderlichen Riechstoffe können z.B. der Polymerlösung zugesetzt werden. Zur Überführung der Polymerlösungen in Folien gibt es mehrere Methoden. Wenn die Polymerlösung in einem Bad ausgefällt wird, so spricht man vom Naßgießverfahren. Beispielsweise wird bei der Cellophanherstellung eine hochviskose Celluloselösung durch ein Breitschlitzdüse in ein starksaures Fällbad gedrückt.

[0080] Wenn das Lösungsmittel verdampft und dadurch das Polymer als Folie gewonnen wird, so spricht man vom Trockengießverfahren, zu dessen Durchführung vor allem Band- oder Trommelgießmaschinen verwendet werden können.

[0081] Beim Bandgießverfahren (auch Cast-Verfahren oder Chillroll-Verfahren genannt), welches erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbar ist, wird die Polymerlösung, welche erfindungsgemäß Riechstoffe enthält, aus einem Vorratsbehälter vorzugsweise durch eine Düse auf ein in der Regel endloses, vorzugsweise hoch poliertes, Metallband gegossen. Die Bandgeschwindigkeiten hängen stark vom eingesetzten Material und von der angestrebten Foliendicke ab. Sie können vorzugsweise zwischen 2 und 60 Meter pro Minute liegen. Die Folie kann nach dem Verdampfen des größten Teils der Lösungsmittel abgezogen werden. Zur Aufwicklung wird sie vorzugsweise durch einen Trockner mit heißer Umluft oder über Heizwalzen geführt. Resultierende Foliendicken können bei diesem Verfahren beispielsweise 15 bis 300 µm betragen. Es ist möglich und bevorzugt, dass die Polymerlösung, bevor sie auf das Metallband gegossen wird, zuvor über einen Filter gedrückt wird, um ungelöste Teilchen zurückzuhalten, die sonst zur so genannten Stippenbildung führen könnten. Ebenfalls ist es möglich und bevorzugt, die Polymerlösung vor dem Vergießen auf die Metallplatte in einem Entgasungsbehälter zumindest teilweise von enthaltener Luft zu befreien. Die optionale Entgasung erfolgt vorteilhafterweise vor der Duftstoffzugabe.

[0082] Zur Herstellung von Folien wie z.B. PVOH-Folien nach dem Castverfahren wird also z.B. in einem Ansatzbehälter das PVOH-Pulver/Granulat und Weichmacher (z.B. PEG und oder Glycerin) in Wasser aufgelöst. Anschließend wird die Lösung einem Vorratsbehälter zugeführt. Die Lösung wird dann auf z.B. ca. 80°C erhitzt und anschließend über eine Schlitzdüse einem Walzband zugeführt. Im Trocknungsprozeß (Luft-Heizkanal) wird die Lösung als Folie ausgeprägt. Dabei können z.B. im Ansatzbehälter erfindungsgemäß zu dem PVOH-Gemenge Parfümöle zugegeben werden.

[0083] Ähnlich dem Bandgießverfahren ist das Trommelgießverfahren. Bei diesem werden an der Stelle des Metallbandes beheizte Trommeln verwendet, etwa solche mit 2-3 m Durchmesser und Breiten von etwa 2 m.

[0084] Man erhält beim Cast(Gieß)-Verfahren Folien, die gewöhnlich eine durchgehend gleichmäßige Foliendickenverteilung und wenig Lufteinschlüsse zeigen, allerdings ist das Verfahren wegen der energieintensiven Trocknung teuer. Mit dem Cast-Verfahren können dünnere Folien als beim Blasverfahren hergestellt werden. Es können auch hohe Wassergehalte eingestellt werden, z.B. 5-8 Gew.-% Wasser bezogen auf die gesamte Folie.

[0085] Das Cast(Gieß)-Verfahren wird vorzugsweise bei solchen Stoffen angewendet, die nicht oder nur unter Zersetzung schmelzbar sind, wie z.B. Cellulose oder Polyimide. Zur Herstellung von sehr dünnen Folien ist das Castverfahren ebenfalls bevorzugt einsetzbar.

[0086] Walz- oder Sinterverfahren sind prinzipiell auch zur Folienherstellung möglich, jedoch nur in Ausnahmefällen sinnvoll, z.B. zur Herstellung von Tetrafluorethylenfolien und Polyimidfolien.

[0087] Möglich ist beispielsweise auch ein Verfahren zur Herstellung einer Folie, wobei zuerst durch Lösen oder

Dispergieren eines oder mehrerer Polymere in einem flüssigen Trägermedium eine walzfähige Zubereitung hergestellt wird und diese anschließend mit Hilfe einer Walzvorrichtung durch Walzen in die Form einer Folie gebracht wird. Dabei kann gleichzeitig oder anschließend das flüssige Trägermedium verdampft werden.

[0088] Ein flüssiges Trägermedium umfasst vorzugsweise Löse- oder Dispergiermittel wie Wasser, Alkohole, Ether oder Kohlenwasserstoffe oder Gemische aus zwei oder mehreren der genannten Stoffe, wobei die Stoffe oder Stoffgemische bei Raumtemperatur (20°C) flüssig sind. Geeignete Alkohole sind z.B. die ein- oder mehrwertigen Alkohole mit 1 bis 5 C-Atomen wie z.B. Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Glycerin und Propylenglykole.

[0089] In der walzfähigen Zubereitung kann der Gehalt des flüssigen Trägermediums z.B. im Bereich von 20 bis 90 Gew.-% oder 30 bis 70 Gew.-% liegen.

[0090] Eine geeignete walzfähige Zubereitung kann z.B. halbfeste oder teigartige Konsistenz haben oder es kann sich um eine viskose Flüssigkeit handeln, mit welcher ein geeigneter Träger beschichtet wird und durch Walzen mit einer Walzvorrichtung die gewünschte Foliendicke erzeugt wird.

[0091] Die fertige Folie wird dann nach dem Trocknen vom Träger entfernt. Z.B. aus der Gruppe Silikon, Metall, metallisierten Polymeren, Polytetrafluorethylen, Polyether/Polyamid Blockcopolymeren, Polyurethanen, Polyvinylchlorid, Nylon, Alkylen/Styrol Copolymeren, Polystylen, Polyester oder anderen, wiederablösbaren Materialien kann man geeignete Trägermaterialien auswählen. Geeignete Walzvorrichtungen sind z.B. die bekannten, mit mindestens zwei gleich- oder gegenläufigen Walzen oder Rollen versehenen so genannten Forward-Roll- oder Reverse-Roll-Coater, wobei ein Reverse-Roll Verfahren bevorzugt ist.

[0092] Die (nach allen möglichen Verfahren) resultierenden Folien können nachfolgend weiterverarbeitet werden, beispielsweise durch Bedampfen, Beschichten, Bedrucken oder Beflocken. Es ist auch möglich, dass die Parfümierung der Folie erst nach der eigentlichen Folienherstellung erfolgt, z.B. durch Besprühen, Bestreichen oder Eintauchen der Folie in eine parfümhaltige Zubereitung. Es ist aber mehr bevorzugt, wenn die Parfümierung der Folie im Verlaufe der Folienherstellung erfolgt. Möglich ist auch ein gekoppeltes Verfahren, bei dem also sowohl im Verlaufe der Folienherstellung eine Parfümierung erfolgt als auch die fertige Folie anschließend noch einmal parfümiert wird, z.B. durch Besprühen.

[0093] Bei den erfindungsgemäßen Folien handelt es sich um geschäumte Folien. Um geschäumte Folien zu erhalten, werden in die Folien Gasblasen eines geeigneten Gases wie z.B. Luft eingeschlossen.

[0094] Solche Folien mit eingeschlossenen Gasblasen zeichnen sich durch eine besonders gute Haptik aus. Ferner können sie eine verbesserte Wasserlöslichkeit zeigen.

[0095] Bevorzugte geschäumte Folien weisen eine Dichte von $< 1 \text{ kg/m}^3$ auf.

[0096] Zum Einbringen der Gasblasen stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. So kann z.B. ein Bläh- oder Treibmittel verwendet werden. Es kann z.B. ein Aufschäumen durch mechanisches Rühren der noch flüssigen oder zähflüssigen Trägermasse erzielt werden. Es kann z.B. eine ein Gas erzeugende chemische Reaktion provoziert werden. Es kann z.B. ein leichtflüchtiges Lösungsmittel verwendet werden, welches bei erhöhten Temperaturen verdampft wird. Es kann z.B. eine Einleitung eines Gases oder eines verflüssigten Gases in die noch zähflüssige Trägermasse erfolgen.

[0097] Es kann aber bevorzugt sein, Blähmittel zu verwenden. Dies sind Substanzen, die sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung zersetzen, so dass z.B. Stickstoff oder Kohlendioxid, freigegeben werden.

[0098] Carbonate, Hydrogencarbonate, Borhydride, Siliziumoxyhydride usw. sind Beispiele für geeignete anorganische Blähmittel. Bevorzugt einsetzbar sind aber auch alle organischen Blähmittel, wie sie bekanntermaßen bei der Herstellung poröser bzw. blasenhaltiger Kunststoffe eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Folien, wie vorzugsweise geschäumte Folien, können auch in Konfetti-Form vorliegen. Konfetti-Form bedeutet, dass es sich um eine Vielzahl von Folienschnipseln oder Folienfetzen handelt. Der Begriff "Konfetti" ist im allgemeinen Sprachgebrauch bekannt für kleine, bunte Papierschnipsel. Folien in Konfetti-Form müssen nicht unbedingt so klein sein, wie das bekannte Papierkonfetti, welches vor allem bei Fastnachtsumzügen, aber auch bei anderen Feierlichkeiten, wie Kindergeburtstagen oder Hochzeiten, in die Luft geworfen wird. Die Konfetti-Form kann regelmäßig oder unregelmäßig sein, es kann sich beispielsweise um kreisrunde Folienschnipsel handeln, es kann sich beispielsweise um hetzförmige Folienschnipsel handeln. Jede denkbare Form ist möglich und erhältlich beispielsweise durch Ausstanzen des Folienkonfetti aus einer größeren Mutterfolie. Der Einsatz von erfindungsgemäßen Folien in Konfetti-Form kann z.B. bei der Handtextilwäsche vorteilhaft sein, wenn man eine bestimmte Menge der Folien in Konfetti-Form in das Textilbehandlungsbad streut.

[0099] Das Entnahmebehältnis kann ein beliebiges Behältnis sein, welches insbesondere geeignet ist, einen folienförmigen Formkörper zumindest teilweise zu umhüllen und/oder zusammenzuhalten.

[0100] Das Behältnis kann aus z.B. einem flexiblen, halbstarren oder formstabilen Material gebildet sein.

[0101] Ein formstabiles Behältnis hat den Vorteil, insbesondere fragile folienförmige Formkörper vor mechanischen Einflüssen zu schützen und entsprechende Beschädigungen zu verhindern.

[0102] Um ein Aufquellen oder unbeabsichtigte Aktivierung der folienförmigen Formkörper zu verhindern, ist das Behältnis bevorzugt wasserdampfdicht ausgeführt.

[0103] Um eine unbeabsichtigte Emission von Substanzen, wie etwas Duftstoffen, aus den folienförmigen Formkörpern zu verhindern, ist das Behältnis bevorzugt riechstoffdicht ausgebildet.

[0104] In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind an dem Behältnis Mittel zum kindersicheren Öffnen vorgesehen, um einen unbeabsichtigten Kontakt von Kindern mit den folienförmigen Formkörpern zu verhindern.

[0105] Insbesondere sind an dem erfindungsgemäßen Behälter Dosier- und Entnahmehilfen für die folienförmigen Formkörper vorgesehen.

[0106] Bei einem flexiblen Behälter kann es sich z.B. um einen Verpackungsbeutel, wie beispielsweise ein Flachbeutel, Siegelrandbeutel, Bodenbeutel, Doppelbeutel, Raumbbeutel oder Schlauchbeutel handeln, z.B. ein Beutel aus einem mehrschichtigen, folienförmigen und flexiblen Verbundmaterial, wobei der Beutel vorzugsweise eine Aufreißhilfe, wie z.B. einen Aufreißstreifen oder eine Anreißaussparung aufweist.

[0107] Es ist denkbar die rollenförmigen Formkörper einzeln oder in Mehrzahl in einem flexiblen Behälter anzuordnen.

[0108] Die in einem oder mehreren flexiblen Behältern verpackten folienförmigen Formkörper können zur Verwendung in Band- oder Blattspendern vorgesehen sein. Band- oder Blattspendern können auch für unverpackte folienförmigen Formkörper verwendet werden.

[0109] Das Entnahmebehältnis kann auch eine Rolle umfassen oder aus dieser bestehen. Der vorzugsweise streifenförmige, blattförmige, schelbenförmige oder bahnförmige, flexible Formkörper kann also auf einer Rolle aufgewickelt sein, wobei der Formkörper vorzugsweise mit Trennstellen zur portionsweisen Entnahme versehen ist. Solche Entnahmebehältnisse sind beispielsweise aus dem Bereich der Klebebandroller bekannt. Klebebandroller fallen unter den Oberbegriff der Bandspender. Alle Bandspender können als Entnahmebehältnis geeignet sein.

[0110] Wenn das Entnahmebehältnis also eine Rolle umfasst, vorzugsweise ein Bandspender ist, wobei der Formkörper insbesondere mit Trennstellen zur portionsweisen Entnahme versehen ist, so liegt eine bevorzugte Ausführungsform vor.

[0111] Zum Erzeugen von Bandstücken sind auch Vorrichtungen, so genannte Band-Abroller, dienlich, mit denen das Band von einer Rolle abgewickelt und über ein Schneideelement geführt wird. Wenn das freie Ende des Bandes die gewünschte Länge erreicht hat, wird es mit dem Schneideelement abgeschnitten. Bei diesen Vorrichtungen wird die Länge des abzuschneidenden Bandes durch den Benutzer bestimmt, indem er das Band in gewünschter Länge abwickelt und dann abschneidet. Zum Abschneiden muss er das Bandende so über das Schneideelement, typischerweise eine sägeartig gezahnte Schneidklinge entweder aus Metall oder Kunststoff, führen, dass dieses schneidend auf das Band einwirken kann. Solche oder ähnliche Bandspender sind erfindungsgemäß mit Vorteil einsetzbar.

[0112] Besonders bevorzugt sind nachfüllbare Bandspender zur wiederholbaren Aufnahme einer Bandrolle.

[0113] Besonders geeignet sind z.B. auch solche Bandspender, wie sie aus dem Bereich der Korrekturbandspender (Filmübertragungsroller) bekannt sind. Ist das erfindungsgemäße Entnahmebehältnis ein Filmübertragungsroller, so handelt es sich um eine bevorzugte Ausführungsform.

[0114] Ebenfalls dienlich sind Behältnisse zur Ausgabe von Blättern oder Streifen, so genannte Blattspender. Dies sind Vorrichtungen, die einen Stapel von Blättern, Streifen oder Folien usw. enthalten und eine Dosier- bzw. Entnahmehilfe für die Blätter, Streifen oder Folien umfassen.

[0115] Bevorzugt ist dieser Stapel so angeordnet ist, dass bei Entnahme des obersten Blattes das darunter liegende Blatt so ausgerichtet wird, dass es danach ohne Schwierigkeiten entnehmbar ist. Z.B. wird bei solchen Vorrichtungen mit Entnahmeschlitz bei der Entnahme des obersten Blattes das folgende Blatt schon soweit nachgeführt, dass es hernach schon aus dem Entnahmeschlitz ragt und leicht entnommen werden kann.

[0116] Es handelt sich z.B. um einen Block von Folien, die jeweils eine Schicht aus einem flexiblen Polymermaterial aufweisen, welche an einem zweiten Endbereich mit einer Beschichtung aus repositionierbarem Selbstklebematerial versehen sein kann, während sie entlang einem visuell erkennbaren ersten Endbereich in einem Stapel jedenfalls frei von Kleber sind, wobei die benachbarten Enden der Blätter aufeinander ausgerichtet sind und das erste und das zweite Ende aufeinanderfolgender Blätter benachbart angeordnet sind. Der Stapel kann in einer Kammer angeordnet sein, die teilweise in der oberen Wand mit einem Schlitz begrenzt ist, durch welchen der erste Endbereich des obersten Blattes ragt. Durch Relativbewegung zwischen der oberen Wand und dem obersten Blatt wird beim Herausziehen des obersten Blattes durch den Schlitz die Ausrichtung des Schlitzes mit nachfolgenden Bereichen des Blattes bis zu dessen zweitem Ende erreicht, während diese aufeinanderfolgenden Bereiche von dem Stapel abgezogen werden. Der Endbereich des darunterliegenden Blattes wird mit dem Endbereich des obersten Blattes durch den Schlitz bewegt, um so den ersten Endbereich des darunterliegenden Blattes aus dem Schlitz ragen zu lassen, wenn das oberste Blatt entfernt ist. Solche oder ähnliche Blattabgabesysteme sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0117] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Duftmedium-abgabesystem so konfiguriert, dass es die Entnahme von zumindest 3, 4, 5 oder mehr unterschiedlichen Parfümformkörpern ermöglicht. Dies kann beispielsweise ein System sein, welches 3, 4 oder 5 Rollen unterschiedlicher Parfümfilme umfasst. Dies kann man dann auch als 3er, 4er oder 5er-Set bezeichnen. Die Parfümformkörper unterscheiden sich dabei durch ihre Parfümierung, so dass der Verbraucher durch die Dosierung der einzelnen Parfümkörper selbst die Gesamtparfümnote festlegen kann. Der Kreativität des Verbrauchers sind dabei keine Grenzen gesetzt. Die unterschiedliche Parfümierung kann vorteilhafterweise durch unterschiedliche Farbgebung angezeigt werden.

[0118] Die Formkörper einer entsprechenden Set-Konfiguration enthalten dabei vorteilhafterweise unterschiedliche

Riechstoffe, die vorzugsweise nach bestimmten Noten unterschieden werden können.

[0119] Ein weiteres Entnahmebehältnis sind Dosierspender für Formkörper. Solche Dosierspender bestehen gewöhnlich aus einem Gehäuse mit Vorratskammer, deren Boden z.B. eine Auslaßöffnung aufweist, welche in eine Führung für einen Schieber mit Druckplatte und mit Rückstellfeder öffnet, wobei der Schieber einen in seiner Ruhestellung unterhalb der Auslaßöffnung befindlichen Kanal aufweist, dessen Auswurföffnung in Ruhestellung durch eine Abdeckung abgedeckt ist.

[0120] Solche Dosierspenden können parfümierte Formkörper enthalten, so dass man in solchem Falle von einem Duftmediumabgabesystem sprechen kann. Die Dimensionen entsprechender Dosierspender sind selbstverständlich an die Dimensionen des betreffenden Formkörpers angepasst. Solche Dosierspender können erfindungsgemäß bevorzugt sein.

[0121] Die vorliegende Erfindung ermöglicht dem Fachmann einen erheblichen Handlungsspielraum bei der Beduftung wässriger Systemen, wodurch er in die Lage versetzt wird, wässrige Systeme mit ganz individuellen, verfeinerten Duftnoten hervorzubringen. Zu diesem Zwecke können die erfindungsgemäßen Folien, nach einer bevorzugten Ausführungsform auch insbesondere Riechstoffe mit

(a) mandelartigem Geruch, wie vorzugsweise Benzaldehyd, Pentanal, Heptenal, 6-Methylfurfural, Methylbutanal, Furfural und/oder Acetophenon oder

(b) apfelartigem Geruch, wie vorzugsweise (S)-(+)-Ethyl-2-methylbutanoat, Diethylmalonat, Ethylbutyrat, Geranylbutylal, Geranylisopentanoat, Isobutylacetat, Linalylisopentanoat, (E)- β -Damascone, Heptyl-2-methylbutyrat, Methyl-3-methylbutanoat, 2-Hexenal-pentylmethylbutyrat, Ethylmethylbutyrat und/oder Methyl-2-Methylbutanoat oder

(c) apfelschalenartigem Geruch, wie vorzugsweise Ethylhexanoat, Hexylbutanoat und/oder Hexylhexanoat oder

(d) aprikosenartigem Geruch wie vorzugsweise γ -Undecalacton oder

(e) bananenartigem Geruch, wie vorzugsweise Isobutylacetat, Isoamylacetat, Hexenylacetat und/oder Pentylbutanoat oder

(f) bittermandelartigem Geruch wie vorzugsweise 4-Acetyltoluol oder

(g) schwarze Johannisbeere-artigem Geruch wie vorzugsweise Mercaptomethylpentanon und/oder Methoxymethylbutanethiol oder

(h) zitrusartigem Geruch wie vorzugsweise Linalylpentanoat, Heptanal, Linalylisopentanoat dodecanal, Linalylformiat, α -p-Dimethylstyrol, p-Cymenol, Nonanal, β -Cubebene, (Z)-Limonenoxid, cis-6-Ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethylpyren-3-ol, cis-pyranoidlinalcoloxid, Dihydrolinalool, 6(10)-Dihydromyrcenol, Dihydromyrcenol, β -Farnesen, (Z)- β -Farnesen, (Z)-Ocimen, (E)-Limonenoxid, Dihydroterpinylacetat, (+)-Limonen, (Epoxymethylbutyl)-methylfuran und/oder p-Cymen oder

(i) kakaoartigem Geruch wie vorzugsweise Dimethylpyrazin, Butylmethylbutyrat und/oder Methylbutanal oder

(j) kokusnußartigem Geruch, wie vorzugsweise γ -Octalacton, γ -Nonalacton, Methylaurat, Tetradecanol, Methylnonanoat, (3S,3aS,7aR)-3a,4,5,7a-tetrahydro-3,6-dimethylbenzofuran-2(3H)-on, 5-Butyldihydro-4-methyl-2(3H)-Furanon, Ethylundecanoat und/oder δ -Decalacton oder

(k) sahnartigem Geruch wie vorzugsweise Diethylacetal, 3-Hydroxy-2-butanon, 2,3-Pentadion und/oder 4-Heptenal oder

(l) blumenartigem Geruch wie vorzugsweise Benzylalcohol, Phenyllessigsäure, Tridecanal, p-Anisylalcohol, Hexanol, (E,E)-Farnesylacetat, Methylgeranat, trans-Crotonaldehyd, Tetradecylaldehyd, Methylantranilat, Linalooloxid, Epoxylinool, Phytol, 10-epi- γ -Eudesmol, Neroloxid, Ethyldihydrocinnamat, γ -Dodecalacton, Hexadecanol, 4-Mercapto-4-methyl-2-pentanol, (Z)-Ocimene, Cetylalcohol, Nerolidol, Ethyl-(E)-cinnamat, Elemicin, Pinocarveol, α -Bisabolol, (2R,4R)-Tetrahydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-2H-pyran, (E)-Isoelemicin, Methyl-2-methylpropanoat, Trimethylphenylbutanon, 2-Methylanisol, β -Farnesol, (E)-Isoeugenol, Nitro-phenylethan, Ethylvanillat, 6-Methoxyeugenol, Linalool, β -Ionon, Trimethylphenylbutanon, Ethylbenzoat, Phenylethylbenzoat, Isoeugenol und/oder Acetophenone oder

(m) Frische-Geruch wie vorzugsweise Methylhexanoat, Undecanon, (Z)-limonenoxid, Benzylacetat, Ethylhydroxyhexanoat, Isopropylhexanoat, Pentadecanal, β -Elemene, α -Zingiberene, (E)-Limonenoxid, (E)-p-Mentha-2,8-dien-1-ol, Menthon, Piperiton, (E)-3-Hexenol und/oder Carveol oder

(n) Frucht-Geruch wie vorzugsweise Ethylphenylacetat, Geranylvalerat, γ -Heptalacton, Ethylpropionat, Diethylacetal, Geranylbutyrat, Ethylheptylat, Ethyloctanoat, Methylhexanoat, Dimethylheptenal, Pentanon, Ethyl-3-methylbutanoat, Geranylisovalerat, Isobutylacetat, Ethoxypropanol, Methyl-2-butenal, Methylnonanedion, Linalylacetat, Methylgeranat, Limonenoxid, Hydrocinnamylalcohol, Dethylsuccinat, Ethylhexanoat, Ethylmethylpyrazin, β -Cubebene, Nerylacetat, Citronellylbutyrat, Heptylacetat, Nonylacetat, Butylmethylbutyrat, Pentenal, Isopentylidimethylpyrazin, p-menth-1-en-9-ol, Hexadecanon, Octylacetat, γ -Dodecalacton, Epoxy- β -ionon, Ethyloctenoat, Ethylisohexanoat, Isobornylpropionat, Cedrenol, p-menth-1-en-9-yl acetat, Cadinadien, (Z)-3-Hexenylhexanoat, Ethylcyclohexanoat, 4-Methylthio-2-butanon, 3,5-Octadienon, Methylcyclohexancarboxylat, 2-pentylthiophen, α -Ocimene, Butandiol, Ethylvalerat, Pentanol, Isopiperiton, Butyloctanoat, Ethylvanillat, Methylbutanoat, 2-Methylbutylacetat, Propylhexanoat,

Butylhexanoat, Isopropylbutanoat, Spathulenol, Butanol, 6-Dodecalacton, Methylquinoxalin, Sesquiphellandren, 2-Hexenol, Ethylbenzoate, Isopropylbenzoat, Ethyllactat und/oder Citronellylisobutytrat oder

(o) Geranium-artigen Geruch, wie vorzugsweise Geraniol, (E,Z)-2,4-Nonadienal, Octadienon und/oder o-Xylen oder

(p) weintraubenartigem Geruch wie vorzugsweise Ethyldecanoat und/oder Hexanon oder

(q) grapefruitartigem Geruch wie vorzugsweise (+)-5,6-Dimethyl-8-isopropenylbicyclo[4.4.0]dec-1-en-3-on und/oder p-Menthenethiol oder

(r) grasartigem Geruch wie vorzugsweise 2-Ethylpyridin, 2,6-Dimethylnaphthalen, Hexanal und/oder (Z)-3-Hexenol oder

(s) grüner Note, vorzugsweise 2-Ethylhexanol, 6-Decenal, Dimethylheptenal, Hexanol, Heptanol, Methyl-2-butenal, Hexyloctanoate, Nonansäure, Undecanon, Methylgeranat, Isobornylformiate, Butanal, Octanal, Nonanal, Epoxy-2-decenal, cis-Linalool, Pyranoxid, Nonanol, α,γ -dimethylallylalkohol, (Z)-2-penten-1-ol, (Z)-3-hexenylbutanoat, Isobutylthiazol, (E)-2-nonenal, 2-dodecenal, (Z)-4-decenal, 2-octenal, 2-hepten-1-al, Bicyclogermacrene, 2-Octenal, α -Thujene, (Z)- β -Farnesene, (-)- γ -Elemene, 2,4-Octadienal, Fucoserraten, Hexenylacetat, Geranylacetat, Valence-
ne, β -Eudesmol, 1-Hexenol, (E)-2-Undecenal, Artemisia keton, Viridiflorol, 2,6-Nonadienal, Trimethylphenylbutanon, 2,4-Nonadienal, Butylisothiocyanat, 2-Pentanol, Elemol, 2-Hexenal, 3-Hexenal, (+)-(E)-Limonen-oxid, cis-Isocitral, Dimethyloctadienal, Bornylformiat, Bornylisovalerat, Isobutyraldehyd, 2,4-Hexadienal, Trimethylphenylbutanon, Nonanon, (E)-2-Hexenal, (+)-cis-Rosenoxide, Menthone, Coumarin, (Epoxyethylbutyl)-methylfuran, 2-Hexenol, (E)-2-hexenol und/oder Carvylacetat oder

(t) Grüner Tee-artigem Geruch, vorzugsweise (-)-Cubenol oder

(u) kräuterartigem Geruch, vorzugsweise Octanon, Hexyloctanoat, Caryophyllenoxide, Methylbutenol, Safranal, Benzylbenzoat, Bornylbutyrat, Hexylacetat, β -Bisabolol, Piperitol, β -Selinene, α -Cubebene, p-Menth-1-en-9-ol, 1,5,9,9-Tetramethyl-12-oxabicyclododeca-4,7-dien, T-murolol, (-)-Cubenol, Levomenol, Ocimene, α -Thujene, p-Menth-1-en-9-yl acetat, Dehydrocarveol, Artemisia alcohol, γ -Murolene, Hydroxypentanon, (Z)-Ocimene, β -Elemene, δ -Cadinol, (E)- β -Ocimene, (Z)-Dihydrocarvone, α -Cadinol, Calamenen, (Z)-Piperitol, Lavandulol, β -Bourbonene, (Z)-3-Hexenyl-2-methylbutanoat, 4-(1-Methylethyl-benzenemethanol, Artemisia keton, Methyl-2-butenol, Heptanol, (E)-Dihydrocarvon, p-2-Menthen-1-ol, α -Curcumene, Spathulenol, Sesquiphellandren, Citronellylvalerat, Bornylisovalerat, 1,5-Octadien-3-ol, Methylbenzoat, 2,3,4,5-Tetrahydroanisol und/oder Hydroxycalamenen oder

(v) honigartigem Geruch, vorzugsweise Ethylcinnamate, β -Phenethylacetat, Phenyllessigsäure, Phenylethanal, Methylanthranilat, Zimtsäure, β -Damascenone, Ethyl-(E)-cinnamat, 2-Phenylethylalkohol, Citronellylvalerate, Phenylethylbenzoate und/oder Eugenol oder

(w) Hyazinthen-artigem Geruch, vorzugsweise Hotrienol oder

(x) jasminartigem Geruch, vorzugsweise Methyljasmonate, Methylidihydroepijasmonat und/oder Methylepijasmonat oder

(y) lavendelartigem Geruch, vorzugsweise Linalylvalerate und/oder Linalool oder

(z) zitronenartigem Geruch, vorzugsweise Neral, Octanal, δ -3-Carene, Limonen, Geranial, 4-mercapto-4-methyl-2-pentanol, Citral, 2,3-Dehydro-1,8-cineol und/oder α -Terpinen oder

(aa) lilienartigem Geruch, vorzugsweise Dodecanal oder

(bb) magnolienartigem Geruch, vorzugsweise Geranylacetat oder

(cc) mandarinenartigem Geruch, vorzugsweise Undecanol oder

(dd) melonenartigem Geruch, vorzugsweise Dimethylheptenal oder

(ee) Minze-artigem Geruch, vorzugsweise Menthone, Ethylsalicylat, p-Anisaldehyd, 2,4,5,7a-tetra-hydro-3,6-dimethyl-benzofuran, Epoxy-p-menthene, Geranial, (Methylbutenyl)-methylfuran, Dihydrocarvylacetat, β -Cyclocitral, 1,8-Cineol, β -Phellandrene, Methylpentanon, (+)-Limonen, Dihydrocarveol (-)-Carvon, (E)-p-Mentha-2,8-dien-1-ol, Isopulegylacetat, Piperiton, 2,3-Dehydro-1,8-cineol, α -Terpineol, DL-carvon und/oder α -Phellandrene oder

(ff) nußartigem Geruch, vorzugsweise 5-methyl-(E)-2-hepten-4-on, γ -Heptalacton, 2-Acetylpyrrol, 3-Octen-2-on, Dihydromethylcyclopentapyrazin, Acetylthiazol, 2-Octenal, 2,4-Heptadienal, 3-Octenon, Hydroxypentanon, Octanol, Dimethylpyrazin, Methylquinoxalin und/oder Acetylpyrrolin oder

(gg) orangenartigem Geruch, vorzugsweise Methyloctanoat, Undecanon, Decylalcohol, Limonen und/oder 2-Decenal oder

(hh) Orangenschalen-artigem Geruch, vorzugsweise Decanal und/oder β -Carene oder

(ii) pfirsichartigem Geruch, vorzugsweise γ -Nonalacton, (Z)-6-Dodecene- γ -lacton, δ -Decalacton, R- δ -Decenolacton, Hexylhexanoat, 5-Octanolid, γ -Decalacton und/oder δ -Undecalacton oder

(jj) Pfefferminze-artigem Geruch, vorzugsweise Methylsalicylat und/oder l-Menthol oder

(kk) Kiefer-artigem Geruch, vorzugsweise α -p-Dimethylstyrol, β -Pinene, Bornylbenzoat, δ -Terpinen, Dihydroterpinyllacetat und/oder α -Pinen oder

(ll) ananasartigem Geruch, vorzugsweise Propylbutyrat, Propylpropanoat und/oder Ethylacetat oder

(mm) pflaumenartigem Geruch, vorzugsweise Benzylbutanoat, oder

(nn) himbeerartigem Geruch, vorzugsweise β -Ionone oder

(oo) Rose-artigem Geruch, vorzugsweise β -Phenethylacetat, 2-Ethylhexanol, Geranylvalerat, Geranylacetat, Citronellol, Geraniol, Geranylbutyrat, Geranylisovalerat, Citronellylbutyrat, Citronellylacetat, Isogeraniol, Tetrahydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-2,5-cis-2H-pyran, Isogeraniol, 2-Phenylethylalcohol, Citronellylvalerat und/oder Citronellylisobutyrate, oder

(pp) Grüne Minze-artigem Geruch, vorzugsweise Carvylacetate und/oder Carveol, oder

(qq) erdbeerenartigem Geruch, vorzugsweise Hexylmethylbutyrat, Methylcinnamat, Pentenal, Methylcinnamate oder

(rr) süßlichem Geruch, vorzugsweise Benzylalcohol, Ethylphenylacetat, Tridecanal, Nerol, Methylhexanoat, Linalylisovalerat, Undecanaldehyd, Caryophyllenoxid, Linalylacetat, Safranal, Uncineol, Phenylethanal, p-Anisaldehyd, Eudesmol, Ethylmethylpyrazin, Citronellylbutyrat, 4-Methyl-3-penten-2-on, Nonylacetat, 10-Epi- γ -eudesmol, β -Bisabolol, (Z)-6-Dodecen- γ -lacton, β -Farnesene, 2-Dodecenal, γ -Dodecalacton, Epoxy- β -ionon, 2-Undecenal, Styren glycol, Methylfuraneol, (-)-cis-Rosenoxid, (E)- β -Ocimene, Dimethylmethoxyfuranon, 1,8-Cineole, Ethylbenzaldehyd, 2-Pentylthiophen, α -Farnesene, Methionol, 7-Methoxycoumarin, (Z)-3-Hexenyl-2-methylbutanoat, o-Aminoacetophenon, Viridiflorol, Isopiperitone, β -Sinensal, Ethylvanillat, Methylbutanoat, p-Methoxystyrol, 6-Methoxyeugenol, 4-Hexanolid, δ -Dodecalacton, Sesquiphellandren, Diethylmalat, Linalylbutyrat, Guaiacol, Coumarin, Methylbenzoat, Isopropylbenzoat, Safrrole, Durene, γ -Butyrolacton, Ethylisobutyrate und/oder Furfural oder

(ss) Vanille-artigem Geruch, vorzugsweise Vanillin, Methylvanillat, Acetovanillon und/oder Ethylvanillat oder

(tt) wassermelonentartigem Geruch, vorzugsweise 2,4-Nonadienal oder

(uu) holzartigem Geruch, vorzugsweise α -Muuroleone, Cadina-1,4-dien-3-ol, Isocaryophyllene, Eudesmol, α -Ionon, Bornylbutyrat, (E)- α -Bergamoten, Linalooloxid, Ethylpyrazin, 10-epi- γ -Eudesmol, Germacrene B, trans-Sabinenhydrat, Dihydrolinalool, Isodihydrocarveol, β -Farnesene, β -Sesquiphellandren, δ -elemente, α -Calacorene, Epoxy- β -ionon, Germacrene D, Bicyclogermacrene, Alloaromadendrene, α -Thujene, oxo- β -Ionon, (-)- γ -Elemene, γ -Muuroleone, Sabinene, α -Guaiene, α -Copaene, γ -Cadinene, Nerolidol, β -Eudesmol, α -Cadinol, δ -Cadinene, 4,5-Dimethoxy-6-(2-propenyl)-1,3-benzodioxol, [1ar-(1a α ,4a α ,7a α ,7a β ,7b α)]-decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-1H-cycloprop[e]azulen, α -Gurjunen, Guaiol, α -Farnesene, γ -Selinene, 4-(1-Methylethyl)-benzenemethanol, Perillen, Elemol, α -Humulene, β -Caryophyllene und/oder β -Guaiene oder

(vv) Mischungen aus vorgenannten

enthalten.

[0122] So kann der Verbraucher z.B. Geschirrspülwasser mit bananenartigem Geruch erzeugen, Badewasser mit vanilleartigem Geruch oder beispielsweise Fensterspülwasser mit honigartigem Geruch. Er kann durch Kombination unterschiedlicher Formkörper auch völlig neue Geruchsbilder erzeugen.

[0123] Bei entsprechenden Anwendungen kann sich auch ein so genannter aromatherapeutischer Zusatznutzen für den Verbraucher einstellen. Beispielsweise können auch natürliche Duftstoffe etherischer Öle eingesetzt werden. Typische Beispiele sind Kamille, Rosmarin, Thymian, Jasmin, Pfefferminze und Sandelholz. Der Verbraucher kann so durch die Auswahl von Duftstoffen Einfluss auf sein subjektives Wohlfühl nehmen, und z.B. psychosomatisch mitverursachten Beschwerden wie beispielsweise Nervosität oder Stress mit dem Einsatz entsprechend parfümierter Formkörper begleiten. Auch als begleitende Mittel bei Erkältungskrankheiten oder nervösen Magen-Darm-Störungen können entsprechende Formkörper eingesetzt werden, um das subjektive Wohlfühl zu unterstützen. Es handelt sich hier allerdings nicht um ein therapeutisches Verfahren im eigentlichen Sinne, sondern um ein geruchskosmetisches Verfahren.

[0124] Die bereits beschriebene Set-Konfiguration eignet sich beispielsweise auch zur Gestaltung eines Duftkarussells.

[0125] Karussellkonfigurationen sind insbesondere aus dem Bereich der Gewürzkarussells bekannt. Das sind in der Regel drehbare Gebilde, welche zumindest 4 oder mehr, beispielsweise bis zu 12 einzelne, entnehmbare Behälter umfassen, die rundförmig auf einem Ständer oder einer Haltvorrichtung angeordnet sind. Ein solches Duftkarussell mit z.B. 12 Behältern, welche unterschiedliche Duftformkörper umfassen, kann sogar schon als so genannte Duftorgel bezeichnet werden, mit welcher der Verbraucher einen Individualduft komponieren kann.

[0126] Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Formkörper zumindest 12 Gew.-% Parfüm, vorzugsweise zumindest 15 Gew.-% Parfüm, insbesondere zumindest 20 Gew.-% Parfüm, bezogen auf den gesamten Formkörper. Ebenso kann der Formkörper auch noch größere Mengen an Parfüm enthalten, z.B. zumindest 25, 30, 35, 40, 45 oder gar zumindest 60 Gew.-% Parfüm. Sinnvolle Obergrenzen an Parfüm können z.B. bei 80 Gew.-%, 75 Gew.-%, 70 Gew.-%, 65 Gew.-%, 60 Gew.-%, 55 Gew.-%, 50 Gew.-%, 45 Gew.-%, 40 Gew.-%, 35 Gew.-%, 30 Gew.-%, 25 Gew.-%, 20 Gew.-%, 15 Gew.-% oder auch 10 Gew.-% liegen.

[0127] Wenn das enthaltene Parfüm zu mindestens 5, 10 oder 15 Gew.-% aus Riechstoffen mit einem Siedepunkt über 250°C und einem logP-Wert von $\geq 3,0$ besteht, so liegt eine bevorzugte Ausführungsform vor. Es hat sich gezeigt, dass erfindungsgemäße Formkörper, welche solche Mindestmengen an Riechstoffen mit einem Siedepunkt über 250°C und einem logP-Wert von $\geq 3,0$ enthalten, besonders vorteilhafte Dufteigenschaften aufweisen. Beispielsweise kann bei der Verwendung der Formkörper in wässrigen Systemen ein länger anhaltender Dufteindruck erzielt werden. Ebenso

kann das Aufziehverhalten der Riechstoffe auf Substrate, welche in/mit dem parfümierten wässrigen System behandelt werden, weiter verbessert werden, so dass die Substrate, insbesondere Textilien länger und intensiver riechen.

[0128] Der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient eines Duftstoff-Bestandteils ist das Verhältnis zwischen seiner Gleichgewichtskonzentration in Octanol und in Wasser. Da die Verteilungskoeffizienten der Duftstoffbestandteile oft hohe Werte haben, z.B. 1000 oder höher, werden sie zweckmäßiger in der Form ihres Logarithmus zur Basis 10 angegeben, man spricht dann vom so genannten log-P-Wert. Bevorzugte Riechstoffe dieser Erfindung weisen einen logP von $\geq 3,0$ oder höher auf, z. B. von $\geq 3,1$, vorzugsweise $\geq 3,2$, insbesondere $\geq 3,3$.

[0129] Der logP-Wert zahlreicher Riechstoffe ist dokumentiert; zum Beispiel enthält die Pomona92-Datenbank, verfügbar von Daylight Chemical Information Systems, Inc., (Daylight CIS), Irvine, Kalifornien, zahlreiche logP-Werte, zusammen mit Zitaten zur Originalliteratur. Jedoch werden die logP-Werte am zweckmäßigsten durch das "CLOGP"-Programm, das auch von Daylight CIS verfügbar ist, berechnet. Dieses Programm führt auch die experimentellen logP-Werte auf, wenn sie in der Pomona92-Datenbank verfügbar sind. Der "errechnete logP" (ClogP-Wert) wird durch die Fragmentannäherung nach Harsch und Leo bestimmt.

[0130] Im folgenden werden in Tabelle 1 etliche Riechstoffe aufgeführt, welche die Kriterien Siedepunkt $> 250^{\circ}\text{C}$ und $\text{ClogP} \geq 3$ erfüllen. Solche Riechstoffe, welche diese Kriterien erfüllen, werden im weiteren Verlauf auch als beständige Riechstoffe bezeichnet.

Tabelle 1: Beispiele für beständige Riechstoffe

Duftstoffbestandteile	Ungefähr Siedepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	ClogP
Siedepunkt $> 250^{\circ}\text{C}$ und $\text{ClogP} \geq 3,0$		
Allylcyclohexanpropionat	267	3,935
Ambrettolid	300	6,261
Amylbenzoat	262	3,417
Amylcinnamat	310	3,771
Amylzimtaldehyd	285	4,324
Amylzimtaldehyddimethylacetal	300	4,033
iso-Amylsalicylat	277	4,601
Aurantiol	450	4,216
Benzophenon	306	3,120
Benzylsalicylat	300	4,383
para-tert-Butylcyclohexylacetat	+250	4,019
iso-Butylchinolin	252	4,193
beta-Caryophyllen	256	6,333
Cardinen	275	7, 346
Cedrol	291	4,530
Cedrylacetat	303	5,436
Cedrylformiat	+250	5,070
Cinnamylcinnamat	370	5,480
Cyclohexylsalicylat	304	5,265
Cyclamenaldehyd	270	3,680
Dihydroisojasmonat	+300	3,009
Diphenylmethan	262	4,059
Diphenyloxid	252	4,240
Dodecanlacton	258	4,359
iso E super	+250	3,455

EP 2 069 468 B1

(fortgesetzt)

Duftstoffbestandteile	Ungefähr Siedepunkt (°C)	ClogP
Siedepunkt > 250°C und ClogP ≥ 3,0		
Ethylbrassylat	3321	4,554
Ethylmethylphenylglycidat	260	3,165
Ethylundecylenat	264	4,888
Exaltolid	280	5,346
Galaxolid	+250	5,482
Geranylanthranilat	312	4,216
Geranylphenylacetat	+250	5,233
Hexadecanolid	294	6,805
Hexenylsalicylat	271	4,716
Hexylzimtaldehyd	305	5,473
Hexylsalicylat	290	5,260
alpha-Iron	250	3,820
Lilial (p-t-bucinal)	258	3,858
Linalylbenzoat	263	5,233
2-Methoxynaphthalin	274	3,235
Methyldihydrojasmon	+300	4,843
gamma-n-Methylionen	252	4,309
Moschus-Indanon	+250	5,458
Moschus-Keton	MP = 137°C	3,014
Moschus-Tibetin	MP = 136°C	3,831
Myristicin	276	3,200
Oxahexadecanolid-10	+300	4,336
Oxahexadecanolid-1	MP = 35°C	4,336
Patchoulialkohol	285	4,530
Phantolid	288	5,977
Phenylethylbenzoat	300	4,058
Phenylethylphenylacetat	325	3,767
Phenylheptanol	261	3,478
Phenylhexanol	258	3,299
alpha-Santalol	301	3,800
Thibetolid	280	6,246
delta-Undecalacton	290	3,830
gamma-Undecalacton	297	4,140
Vetiverlyacetat	285	4,882

(fortgesetzt)

Duftstoffbestandteile	Ungefähr Siedepunkt (°C)	ClogP
Siedepunkt > 250°C und ClogP ≥ 3,0		
Yara-yara	274	3,235
(a) M.P. ist der Schmelzpunkt; diese Bestandteile haben einen Siedepunkt von höher als 250°C.		

[0131] Diese Tabelle gibt eine hinreichende Anzahl nichteinschränkender Beispiele für beständige Riechstoffe, welche im Rahmen dieser Erfindung bevorzugt einsetzbar sind. Die Formkörper der vorliegenden Erfindung enthalten vorzugsweise mindestens 3 unterschiedliche beständige Riechstoffe, stärker bevorzugt mindestens 4 unterschiedliche beständige Riechstoffe, und noch weiter bevorzugt mindestens 5 unterschiedliche beständige Riechstoffe.

[0132] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Formkörper vorzugsweise ≥ 20 Gew.-%, ≥ 25 Gew.-%, ≥ 30 Gew.-%, ≥ 35 Gew.-%, ≥ 40 Gew.-%, ≥ 45 Gew.-%, ≥ 50 Gew.-%, ≥ 55 Gew.-%, ≥ 60 Gew.-%, ≥ 65 Gew.-%, ≥ 75 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-%, ≥ 85 Gew.-%, ≥ 90 Gew.-% oder sogar ≥ 95 Gew.-% an beständigen Riechstoffen, Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der im Formkörper enthaltenen Riechstoffe.

[0133] Im Duftstoffbereich werden einige Materialien ohne Geruch oder mit sehr schwachem Geruch als Verdünnungsmittel oder Streckmittel für Parfüms verwendet. Nichteinschränkende Beispiele dieser Materialien sind Dipropylenglykol, Diethylphthalat, Triethylcitrat, Isopropylmyristat und Benzylbenzoat. Diese Materialien werden z.B. zum Verdünnen und Stabilisieren einiger anderer Duftstoffbestandteile verwendet. Diese Materialien werden bei der Berechnung der Gesamtmenge der im Formkörper enthaltenen Riechstoffe nicht mitgerechnet.

[0134] Nicht-beständige Riechstoffe sind im Rahmen dieser Erfindung solche Riechstoffe, welche einen Siedepunkt von niedriger als etwa 250°C oder einen ClogP von weniger als etwa 3,0 oder sowohl einen Siedepunkt von weniger als etwa 250°C und einen ClogP von weniger als etwa 3,0 aufweisen. Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden nicht-beständige Riechstoffe vorzugsweise in den Formkörpern der vorliegenden Erfindung minimiert, d.h. die Formkörper enthalten vorzugsweise ≤ 60 Gew.-%, ≤ 55 Gew.-%, ≤ 50 Gew.-%, ≤ 45 Gew.-%, ≤ 40 Gew.-%, ≤ 35 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 25 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-%, ≤ 15 Gew.-%, ≤ 10 Gew.-%, ≤ 5 Gew.-%, ≥ 3 Gew.-%, ≥ 2 Gew.-% oder sogar ≥ 1 Gew.-% an nichtbeständigen Riechstoffen, Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der im Formkörper enthaltenen Riechstoffe.

[0135] Es kann aber vorteilhaft sein, wenn nicht beständige Riechstoffe zumindest in kleinen Mengen verwendet werden, nämlich zur Verbesserung des Formkörpergeruchs als solchem. Vorzugsweise enthalten die Formkörper der vorliegenden Erfindung daher ≥ 1 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 5 Gew.-%, stärker bevorzugt ≥ 10 Gew.-%, noch stärker bevorzugt ≥ 15 Gew.-%, insbesondere sogar ≥ 20, ≥ 25 oder sogar ≥ 30 Gew.-%, an nicht beständigen Riechstoffen, Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der im Formkörper enthaltenen Riechstoffe.

[0136] Das im Formkörper enthaltene Parfüm liegt zumindest zu 5 Gew.-% in verkapselter Form vor. Der Anteil des enthaltenen Parfüms in verkapselter Form kann auch noch größer sein, z.B. bei Werten von zumindest 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 oder 45 Gew.-% liegen. Gew.-% bezieht sich dabei auf die Gesamtmenge des im Formkörper enthaltenen Parfüms.

[0137] Vorzugsweise sind die verkapselten Parfümteilchen durch Feuchtigkeit aktivierbar. Solche Parfümteilchen sind bekannt. Es kann sich beispielsweise um Cyclodextrin/Parfüm-Einschlußkomplexe oder um Parfüm-Mikrokapseln, z.B. mit einem Polysaccharin-Bindemittel handeln. Das Verkapseln des Parfüms minimiert eine vorzeitige Verflüchtigung der Riechstoffe noch weiter. Das verkapselte Parfüm wird erst dann freigesetzt, wenn die Materialien befeuchtet werden.

[0138] Die Parfümkapseln können beispielsweise einen Durchmesser von 100 nm bis z.B. 1 mm aufweisen. Es ist auch möglich, Parfümkapseln zu verwenden, die einen Durchmesser über 1 mm aufweisen.

[0139] Bevorzugte Parfüm-Mikrokapseln haben z.B. einen Durchmesser von 0,5 µm bis 300 µm, vorzugsweise 1 µm bis 200 µm, insbesondere 2 µm bis 100 µm. Der Kapseldurchmesser ist selbstverständlich auf die Foliendicke abzustimmen. Der maximale Kapseldurchmesser kann z.B. auch bei Werten < 90 µm, < 80 µm, < 70 µm, < 60 µm, < 50 µm oder < 40 µm liegen.

[0140] Besonders brauchbare Verfahren der Einkapselung schließen Coacervation, Liposomenbildung, Granulierung, Beschichtung, Emulgierung, Zerstäubung und Sprühkühlen ein.

[0141] Gemäß der vorliegenden Erfindung können die Kapseln in eine vorzugsweise in Wasser lösliche Folie eingearbeitet werden. Die Kapseln sind mit der Folie vorzugsweise nicht mischbar. Vorteilhafterweise sind die Kapseln in der Beschaffenheit hydrophob, um ihre Diffusion in die hydrophile Folie zu verhindern. Beispielsweise können die Kapseln vorzugsweise in situ in der Folie als Teil des Foliengießverfahrens hergestellt werden.

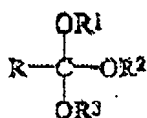
[0142] Der vorzugsweise hydrophobe Bestandteil für die Kapseln ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Paraffin, Wachs, Öl, Vaseline, einem hydrophoben Polymer und Gemischen davon.

[0143] Bei der in-situ-Herstellung wird die z.B. hydrophobe kontinuierliche Phase geschmolzen und kann dann mit entweder einem in Öl löslichen Vorteilsmittel (wie z.B. Parfüm) oder einer diskontinuierlichen Phase oder beidem vermischt werden. Die erhaltene Lösung oder Emulsion oder Dispersion wird mit einer Lösung einer in Wasser löslichen Folie in Wasser (beispielsweise Verhältnis von Folie zu Wasser 1:4) vermischt. Das Gemisch wird vorzugsweise bei einer relativ niedrigen Temperatur hergestellt, um empfindliche Vorteilsbestandteile, falls vorliegend (beispielsweise 30-45°C), zu schützen. Das Ergebnis ist eine Emulsion in der in Wasser löslichen Folie. Die Emulsion wird gegossen und z.B. in einem Ofen gesintert, unter Bildung einer Folie mit Kapseln.

[0144] Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Formkörper Riechstoffvorläufer, welche vorzugsweise erst bei Gegenwart von H₂O Riechstoffe durch Hydrolyse freisetzen. Die Riechstoffvorläufer können vorteilhafterweise ausgewählt sein aus β-Aminoketon-Riechstoffvorläufern, Aldehyd- oder Keton-freisetzenden Riechstoffvorläufern, Alkoholfreisetzenden Riechstoffvorläufern, vorzugsweise Kieselsäureestern sowie Orthocarbonat- und Orthoester-Riechstoffvorläufern.

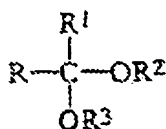
[0145] Vortailhafterweise sind die Riechstoffvorläufer ausgewählt aus Acetalen, Ketalen, Orthoestern, Orthocarbonaten und Mischungen hiervon.

[0146] Ein besonders bevorzugter Riechstoffvorläufer gehorcht der Formel



worin R Wasserstoff, lineares C₁-C₈-Alkyl, verzweigtes C₃-C₂₀-Alkyl, cyclisches C₃-C₂₀-Alkyl, verzweigtes cyclisches C₆-C₂₀-Alkyl, lineares C₆-C₂₀-Alkenyl, verzweigtes C₆-C₂₀-Alkenyl, cyclisches C₆-C₂₀-Alkenyl, verzweigtes cyclisches C₆-C₂₀-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₂₀-Aryl und Mischungen hiervon bedeutet; R¹, R² und R³ stehen unabhängig voneinander für lineares, verzweigtes oder substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, lineares, verzweigtes oder substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes, cyclisches C₃-C₂₀-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₂₀-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₄₀-Alkylenoxy, substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₄₀-Alkylenoxyalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₄₀-Alkylenaryl, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₃₂-Aryloxy, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₄₀-Alkylenoxyaryl, C₆-C₄₀-Oxyalkylenaryl und Mischungen hiervon.

[0147] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist als Riechstoffvorläufer ein Acetal oder ein Ketal der Formel

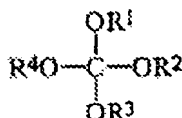


enthalten,

worin R lineares C₁-C₂₀-Alkyl, verzweigtes C₃-C₂₀-Alkyl, cyclisches C₆-C₂₀-Alkyl, verzweigtes cyclisches C₆-C₂₀-Alkyl, lineares C₂-C₂₀-Alkenyl, verzweigtes C₃-C₂₀-Alkenyl, cyclisches C₆-C₂₀-Alkenyl, verzweigtes cyclisches C₆-C₂₀-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₂₀-Aryl und Mischungen hiervon ist; R¹ ist Wasserstoff oder R;

R² und R³ sind jeweils unabhängig voneinander gewählt aus der Gruppe, bestehend aus lineares C₁-C₂₀-Alkyl, verzweigtes C₃-C₂₀-Alkyl, cyclisches C₆-C₂₀-Alkyl, verzweigtes cyclisches C₆-C₂₀-Alkyl, lineares C₆-C₂₀-Alkenyl, verzweigtes C₆-C₂₀-Alkenyl, cyclisches C₆-C₂₀-Alkenyl, verzweigtes cyclisches C₆-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, substituiertes C₇-C₂₀-Aryl und Mischungen hiervon.

[0148] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Riechstoffvorläufer mit folgender Formel enthalten:



worin R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander lineares, verzweigtes oder substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, lineares, verzweigtes oder substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes, cyclisches C₅-C₂₀-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₂₀-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₄₀-Alkylenoxy, substituiertes oder unsubstituiertes C₃-C₄₀-Alkylenoxyalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₄₀-Alkylenaryl, substituiertes oder unsubstituiertes

iertes C₆-C₃₂-Aryloxy, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₄₀-Alkylendioxyaryl, C₆-C₄₀-Oxyalkylenaryl und Mischungen hiervon sind.

[0149] Der Einsatz entsprechender Riechstoffvorläufer führt zu Formkörpern mit einem hervorragendem Duftverhalten in wässrigen Systemen, insbesondere was Länge und Dauer des resultierenden Duftindrucks, auch auf behandelten Substraten, wie insbesondere Textil, anbetrifft. Vor allem die Kombination von Riechstoffvorläufern mit den oben erwähnten beständigen Riechstoffen und/oder kationischem Polymer führt zu Folien mit excellentem Duftverhalten.

[0150] Ein erfindungsgemäßer Formkörper kann vorzugsweise Riechstoffe umfassen, die aus der Gruppe Bergamotteöl, Tangerineöl, Dimethylantranilat, Dihydromyrcenol (2-Methyl-6-methylene-2-octanol), Tetrahydrolinalool, Isobomylacetat, Ethyllinalool, Limonen, Orangenöl, Isobornylacetat, Eucalyptusöl (globulus), Aldehyd C 10, Styrolyacetat, Citronitril ((Z,E)-Methyl-5-phenyl-2-penten-nitril), Undecavertol (4-Methyl-3-decen-5-ol), Styrolyacetat, Tonalid (Acetylhexamethyl tetralin) ausgewählt sind. Diese Riechstoffe können einen besonders guten Frische-Eindruck erwecken, sowohl was den Formkörper selbst betrifft als auch bei dessen Anwendung in wässrigen Systemen.

[0151] Ein erfindungsgemäßer Formkörper kann vorzugsweise Riechstoffe umfassen, die aus der Gruppe Aldehyd C 14, Decalacton gamma, Cyclamenaldehyd, Troenan (5-Methyl-5-propyl-2-(1-methylbutyl)-1,3-dioxane), Canthoxal (2-Methyl-3-(para-methoxy phenyl)-propanal), Citronellol, Geraniol, Moschus, Phenylethylalkohol, Phenirat (2-Phenylethyl 2-Methylpropanoat), Phenylethylisobutytrat, Jasmelia (2H-pyran-4-ol, 3-butyltetrahydro-5-methyl-acetat), Hexylzimtaldehyd (alpha), Ylang, Cyclohexylsalicylat, Hexenylsalicylat (cis-3), Sanelice, Guajakholzöl, Iso E Super (7-Acetyl, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethyl naphthalen), Norlimbanol, Ambroxan (3aR-(3aalpha,5abeta,9aalpha,9bbeta))-Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl naphtho(2,1-b)furan), Zimtalkohol, Cyclopentadecanolide, Nirvanol ((S)-(+)-5-Ethyl-5-phenylhydantoin), Javanol (1-Methyl-2-((1,2,2-trimethyl bicyclo(3.1.0)hex-3-yl)methyl)cyclopropane methanol), Habanolide (Oxacyclohexadecen-2-one), Maltol, Benzylacetone, Cumarin, Benzylsalicylat, Melonal (2,6-Dimethyl-5-Heptenal), Galbanum(öl), Ethylvanillin, Koavone (3-Hepten-2-one,3,4,5,6,6-pentamethyl), Methylpalmitat, Methyloleat und/oder Methylmyristat ausgewählt sind. Diese Riechstoffe können einen besonders guten Pflege-Eindruck erwecken, sowohl was den Formkörper selbst betrifft als auch bei dessen Anwendung in wässrigen Systemen.

[0152] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Formkörper im wesentlichen frei von anderen Bestandteilen als Parfüm und Polymermaterial. Vorzugsweise besteht ein erfindungsgemäßer Formkörper dementsprechend zu ≥ 65 Gew.-%, ≥ 70 Gew.-%, ≥ 75 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-%, ≥ 85 Gew.-%, ≥ 90 Gew.-%, ≥ 95 Gew.-% oder sogar zu ≥ 98 Gew.-% aus den Bestandteilen Polymer und Parfüm.

[0153] Mögliche andere Bestandteile, welche in den erfindungsgemäßen Formkörpern enthalten sein können, sind vorteilhafterweise ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hautpflegemittel, Hydrotrope, Avivagemittel, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

[0154] Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Beduftung oder Duftverstärkung eines wässrigen Systems, vorzugsweise einer Wasch-, Reinigungs- oder Spülflotte, wobei man dem erfindungsgemäßen Duftmediumabgabesystem zumindest eine Portion des parfümierten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, Formkörpers entnimmt und diese dem wässrigen System, insbesondere der Waschflotte, zugibt. Bei der Beduftung im Zusammenhang mit der maschinellen Textilwäsche kann der erfindungsgemäße Formkörper direkt in die Waschtrommel oder aber in die Waschmittelschublade gelegt werden.

[0155] Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zum Aufbringen von Duftstoffen auf Textilgut in einer Waschmaschine durch Zugabe erfindungsgemäßer Formkörper, die dem erfindungsgemäßen Duftmediumabgabesystem entnommen wurden, wobei die Formkörper im Wasch- oder Spülgang eines maschinellen Waschverfahrens zur nassen Wäsche zugegeben werden.

[0156] Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zum Aufbringen von Duftstoffen auf Textilgut in einem automatischen Wäschetrockner durch Zugabe erfindungsgemäßer Formkörper, die dem erfindungsgemäßen Duftmediumabgabesystem entnommen wurden, wobei die Formkörper zu der zu trocknenden feuchten Wäsche in den Trockner gegeben werden.

[0157] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines aus dem erfindungsgemäßen Duftmediumabgabesystem entnommenen Formkörpers zur Beduftung oder Duftverstärkung eines wässrigen Systems, vorteilhafterweise einer Textilwaschflotte, einer Geschirrspülwaschflotte, Badewassers oder einer Reinigungsflüssigkeit zur Säuberung von harten Flächen, wie vorzugsweise Fußböden oder Fenstern. Ebenfalls ist die Beduftung eines WC-Porzellanstandardbeckens (so genanntes Sitzklo) möglich. Dazu gibt man den Formkörper in das Wasser des Syphons, wo dieser dann angenehme Gerüche entfaltet, beispielsweise um bereits vorhandene unangenehme Gerüche zu überdecken.

Patentansprüche

1. Duftmediumabgabesystem, umfassend einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, parfümierten Formkörper, welcher zumindest 20 Gew.-% Polymer(e) sowie zumindest 10 Gew.-% Riechstoffe enthält, Gew.-% jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, wobei der Formkörper in einem Entnahmebehältnis bereitgestellt ist, und wobei der Formkörper eine geschäumte Folie ist und wobei das im Formkörper enthaltene Parfüm zumindest zu 5 Gew.-% in verkapselter Form vorliegt.
2. System nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Entnahmebehältnis ein den Formkörper umschließendes, flexibles oder unflexibles, vorteilhafterweise wiederverschließbares Behältnis, vorzugsweise eine Box umfasst, vorteilhafterweise ein Vorratsbehälter mit Dosiervorrichtung ist, insbesondere ein Dosierspender ist
3. System nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Entnahmebehältnis eine Rolle umfasst, auf welcher der streifenförmige, blattförmige, scheibenförmige oder bahnförmige, flexible Formkörper aufgewickelt ist, wobei der Formkörper vorzugsweise mit Trennstellen zur portionsweisen Entnahme versehen ist.
4. System nach einem der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Formkörper zumindest 12 Gew.-% Parfüm, vorzugsweise zumindest 15 Ges.-% Parfüm, insbesondere zumindest 20 Gew.-% Parfüm, enthält, bezogen auf den gesamten Formkörper.
5. System nach einem der Ansprüche 1-4 **dadurch gekennzeichnet, dass** das enthaltene Parfüm zu mindestens 5 Gew.-% aus Riechstoffen mit einem Siedepunkt über 250°C und einem ClogP-Wert von $\geq 3,0$ besteht.
6. System nach einem der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Formkörper Riechstoffvorläufer enthält, welche vorzugsweise erst bei Gegenwart von H₂O Riechstoffe durch Hydrolyse freisetzen.
7. Verfahren zur Beduftung oder Duftverstärkung eines wässrigen Systems, vorzugsweise einer Waschflotte, **dadurch gekennzeichnet, dass** man dem Duftmediumabgabesystem gemäß einem der Ansprüche 1-6 zumindest eine Portion des parfümierten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, Formkörpers entnimmt und diese dem wässrigen System, insbesondere der Waschflotte, zugibt.
8. Verwendung eines aus dem Duftmediumabgabesystem gemäß einem der Ansprüche 1-6 entnommenen Formkörpers zur Beduftung oder Duftverstärkung eines wässrigen Systems, vorteilhafterweise einer Textilwaschflotte, einer Geschirrspülwaschflotte, Badewassers oder einer Reinigungsflüssigkeit zur Säuberung von harten Flächen, wie vorzugsweise Fußböden oder Fenstern.

Claims

1. Fragrant medium dispensing system that includes a water-soluble or water-dispersible perfumed shaped article that comprises at least 20 wt. % polymer(s) as well as at least 10 wt. % odoriferous substances, each wt. % being based on the total shaped article, wherein the shaped article is supplied in a withdrawal receptacle, and wherein the shaped article is a foamed film and wherein the perfume comprised in the shaped article is present in at least 5 wt. % in encapsulated form.
2. System according to claim 1, **characterized in that** the withdrawal receptacle comprises a flexible or inflexible, advantageously reclosable receptacle, preferably a box, that surrounds the shaped article and is advantageously a storage reservoir with a dosing device, in particular a dosing dispenser.
3. System according to one of claims 1 or 2, **characterized in that** the withdrawal receptacle comprises a roll, on which a strip-shaped, a sheet-shaped, a disk-shaped or a web-shaped, flexible shaped article, is wound, wherein the shaped article is preferably provided with separation points for single portion withdrawal.
4. System according to one of claims 1-3, **characterized in that** the shaped article comprises at least 12 wt. % perfume, preferably at least 15 wt. % perfume, especially at least 20 wt. % perfume, based on the total shaped article.
5. System according to one of claims 1-4, **characterized in that** the comprised perfume consists of at least 5 wt. % of odoriferous substances having a boiling point above 250°C and a ClogP value of ≥ 3.0 .

6. System according to one of claims 1-5, **characterized in that** the shaped article comprises precursors of odoriferous substances that preferable once in the presence of H₂O release odoriferous substances by hydrolysis.
7. Method for perfuming or reinforcing the fragrance of an aqueous system, preferably a laundry liquor, **characterized in that** at least a portion of the perfumed, preferably water-soluble or water-dispersible shaped article is taken out of the fragrant medium dispenser system according to one of claims 1-6 and added to the aqueous system, especially to the laundry liquor.
8. Use of a shaped article taken out of the fragrant medium dispensing system according to one of claims 1-6 for perfuming or reinforcing the fragrance of an aqueous system, advantageously a laundry liquor for textiles, a dishwasher liquor, bath water or a cleaning liquid for cleaning hard surfaces, such as preferably floors or windows.

Revendications

1. Système de distribution d'un agent de fragrance, comprenant un corps moulé parfumé soluble dans l'eau ou apte à être dispersé dans l'eau, qui contient au moins 20 % en poids de polymère(s) et au moins 10 % en poids de substances odoriférantes, les pour cent en poids se rapportant chaque fois au corps moulé dans son ensemble, le corps moulé étant procuré dans un récipient de prélèvement, et le corps moulé représentant une feuille mince transformée en mousse, le parfum que contient le corps moulé étant présent sous forme encapsulée à concurrence d'au moins 5 % en poids.
2. Système selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le récipient de prélèvement comprend de préférence une boîte renfermant le corps moulé, flexible ou non flexible, de manière avantageuse qui peut être refermée, représente de manière avantageuse un récipient de réserve comportant un dispositif de dosage, et représente en particulier un distributeur de doses.
3. Système selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le récipient de prélèvement comprend un rouleau sur lequel est enroulé un corps moulé flexible, en forme de ruban, en forme de feuille, en forme de tranche ou en forme de bande, le corps moulé étant muni de préférence de lignes de coupe pour le prélèvement par portions.
4. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le corps moulé contient au moins 12 % en poids de parfum, de préférence au moins 15 % en poids de parfum, en particulier au moins 20 % en poids de parfum, rapportés au corps moulé dans son ensemble.
5. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le parfum qu'il contient est constitué, à concurrence d'au moins 5 % en poids, par des substances odoriférantes dont le point d'ébullition est supérieur à 250 °C et dont la valeur ClogP est $\geq 3,0$.
6. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le corps moulé contient des précurseurs de substances odoriférantes qui libèrent de préférence des substances odoriférantes par hydrolyse uniquement en présence de H₂O.
7. Procédé pour l'aromatisation ou le renforcement du parfum d'un système aqueux, de préférence d'une lessive, **caractérisé en ce qu'on** prélève, du système de distribution d'un agent de fragrance selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, au moins une portion du corps moulé parfumé soluble dans l'eau ou apte à être dispersé dans l'eau et on l'ajoute au système aqueux, en particulier à la lessive.
8. Utilisation d'un corps moulé prélevé d'un système de distribution d'un agent de fragrance selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour l'aromatisation ou le renforcement du parfum d'un système aqueux, de manière avantageuse d'une lessive pour des textiles, d'une lessive pour le lavage de la vaisselle, de l'eau du bain ou d'un produit d'entretien liquide pour le nettoyage de surfaces dures, telles que de préférence des sols ou des fenêtres.

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

- EP 1614743 A1 [0005]