

Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 7908097

Nederland

⑲ NL

- ⑤4** Geurbevattend polyurethanschuim; werkwijze voor de bereiding daarvan.
- ⑤1** Int.Cl.³: C08G18/08, A61L9/04.
- ⑦1** Aanvrager: Tenneco Chemicals, Inc. te Saddle Brook, New Jersey, Ver.St.v.Am.
- ⑦4** Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

- ②1** Aanvraag Nr. 7908097.
- ②2** Ingediend 5 november 1979.
- ③2** Voorrang vanaf 13 november 1978.
- ③3** Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1** Nummer van de voorrangsaanvraag: 960390.
- ②3** --
- ⑥1** --
- ⑥2** --

- ④3** Ter inzage gelegd 16 mei 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Titel: geurbevattend polyurethanschuim; werkwijze voor de bereiding daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op polyurethanschuim dat een geur bevat, en op een werkwijze voor de bereiding daarvan. De geur komt met een geregelde snelheid vrij, waardoor de polyurethan voorwerpen geschikt zijn om als reukballen, kledingreukzakjes, kamer-
5 luchtverfrissers en dergelijke te worden toegepast.

Verscheidene samenstellingen en voortbrengselen welke bestemd zijn een geur over een lange periode te laten vrijkomen, zijn bekend.

De gebruikte geuren omvatten zowel aromatische als geparfumeerde samenstellingen. Een oude vorm van een dergelijk voortbrengsel, dat nog steeds wordt toegepast, was een reukbal, welke ver-
10 vaardigd werd door een appel of sinaasappel te bedekken met kruidnagelen, welke als kledingreukzakje werd toegepast. Een andere nog steeds gebruikte benadering is het opnemen van gedroogde bladeren of bloemblaadjes in een geperforeerde zak, doos of andere houder.
15 Meer recent zijn verschillende vaste substraten zoals wassen of polymere materialen geïmpregneerd met geuren en bijvoorbeeld als kamerluchtverfrissers toegepast. Bij dergelijke toepassingen is een continue en geregelde afgiftesnelheid van de geur aan het substraat gewenst. Het gebruik van wassen of polymere materialen
20 als substraten of dragers heeft verder het voordeel dat het geurbevattende materiaal gemakkelijk tot vrijwel elke gewenste vorm of afmeting kan worden gevormd of gesneden.

Het Amerikaanse octrooischrift 2.169.055 vermeldt bijvoorbeeld vellen van de weekgemaakte celluloseacetaat, die etherische
25 oliën bevatten; in het Amerikaanse octrooischrift 3.655.129 is een polymeersubstraat beschreven, waarin druppels van een vloeibare, niet-oplosmiddel bevattende geurolie zijn gedispergeerd, en in het Amerikaanse octrooischrift 4.051.159 is bijvoorbeeld een transparant voortbrengsel beschreven, dat een mengsel van een polyamide hars,
30 een alkylalcohol met lange keten en een geurmateriaal omvat. Een iets andere maar verwante benadering is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.544.364. Hierin wordt een vast gehydroxyleerd

7908097

substraat zoals papier of katoen dat met een gedurende lange tijd geurafgevende samenstelling is behandeld, beschreven.

Elk van de bekende samenstellingen heeft enkele nadelen, bijvoorbeeld hoge kosten, onvoldoende afgiftesnelheid van de geur, problemen bij het vormen en vasthouden van een gewenste vorm en dergelijke. Deze nadelen hebben geleid tot een voortdurend onderzoek naar verbeteringen in geurafgevende samenstellingen.

Thans is gevonden dat de nadelen van de bekende samenstellingen kunnen worden overwonnen en verbeteringen kunnen worden verkregen, wanneer bepaalde polyurethanschuimsamenstellingen als dragers voor geuren op de beschreven wijze worden toegepast.

De uitvinding verschaft geurafgevende polyurethanschuimsamenstellingen, bereid door de geuren in schuimvormende reactiemengsels in te sluiten. Deze polyurethanschuimsamenstellingen kunnen flexibel, semiflexibel, of stijf zijn, maar flexibele schuimen hebben de voorkeur.

De schuimen worden gekenmerkt door een continue en geregelde afgiftesnelheid van de daarin aanwezige geur, kunnen in elke gewenste grootte en vorm worden verkregen, en kunnen zowel ladingsgewijze als continu worden geproduceerd. Ze zijn goedkoop, hebben een licht gewicht, zijn praktisch niet breekbaar, kunnen in elke gewenste kleur worden gemaakt, en zijn uitermate geschikt om als luchtverfrissers, kledinggeurzakjes en dergelijke te worden toegepast.

In het kort worden de schuimen volgens de uitvinding bereid door het geurmateriaal vooraf te mengen met een droge deeltjesvormige vulstof, dit voormengsel toe te voegen aan een vloeibaar polyol onder vorming van een tweede mengsel, en vervolgens het tweede mengsel in een reactiezone te leiden tezamen met een organisch di- of polyisocynaat, een blaasmiddel, een katalysator, waarbij een polyurethanschuimvormig reactiemengsel wordt verkregen. Een soortgelijke werkwijze, met als uitzondering dat geen geur wordt toegepast, wordt beschreven in de samenhangende Amerikaanse octrooiaanvraag 780.701. De droge deeltjesvormige vulstof kan bijvoorbeeld klei,

7908097

kalksteen, zeep, wasmiddel of mengsels daarvan zijn. Het zal de deskundige duidelijk zijn, dat andere gewoonlijk bij de vervaardiging van polyurethanschuimen toegepaste materialen (bijvoorbeeld oppervlakteactieve stoffen, kleurstoffen, en vlamvertragers) eveneens in
5 het reactiemengsel kunnen worden opgenomen.

De geurbevattende schuimen volgens de uitvinding kunnen volgens elke bekende werkwijze worden bereid, zowel ladingsgewijze als continu, en in elke gewenste grootte of vorm. Continue werkwijzen hebben de voorkeur, waarbij het schuim in de vorm van broodjes met
10 een nagenoeg cirkelvormige doorsnede, waarbij bijvoorbeeld de werkwijze volgens het Amerikaanse octrooischrift 3,476,845 wordt toegepast, of met een nagenoeg rechthoekige doorsnede. Dergelijke broodjes kunnen vervolgens tot elke geschikte lengte worden gesneden, en tot vellen met elke gewenste dikte worden geschild of gesplitst,
15 waarbij elke bekende werkwijze en apparatuur kunnen worden toegepast.

De vloeibare polyolen, organische di- of polyisocyanaten, blaasmiddelen, en katalysatoren, die volgens de uitvinding kunnen worden toegepast, zijn de bij de bereiding van bekende polyurethanschuimen gebruikte materialen.
20

De gewoonlijk vloeibare polyolen die geschikt zijn om te worden toegepast bij de bereiding van het polyurethanschuim, kunnen polyetherpolyolen, polyesterpolyolen, of mengsels van ten minste één polyetherpolyol en ten minste één polyesterpolyol zijn, hoewel
25 polyetherpolyolen de voorkeur hebben. Ook kan een enkele polyetherpolyol of polyesterpolyol worden toegepast, als ook mengsels van twee of meer polyetherpolyolen of twee of meer polyesterpolyolen. Bovendien kunnen kleine hoeveelheden diolen met laag molekulgewicht in de reactie aanwezig zijn.

30 De gewoonlijk vloeibare polyetherpolyol die volgens de uitvinding wordt toegepast, kan een bij de bereiding van flexibele polyurethanschuimen gewoonlijk toegepast polyol zijn. Het polyol is gewoonlijk een derivaat van 1,2-propyleenoxylde of zowel 1,2-

7908097

propyleenoxyde als ethyleenoxyde, waarbij het ethyleenoxyde tot 30 gew.% van het propyleenoxyde en ethyleenoxyde kan uitmaken. Wanneer ethyleenoxyde wordt toegepast, kunnen de ethyleenoxyde-resten als blokken of afwisselend of willekeurig verdeeld aanwezig
5 zijn. Bij de bereiding van het polyol worden het propyleenoxyde of zowel het propyleenoxyde als het ethyleenoxyde in reactie gebracht met een polyhydriche initiator, bijvoorbeeld glycerol, trimethylol-ethaan, trimethylolpropan of 1,2,6-hexaantriol. Enkele representatieve polyetherpolyolen die volgens de uitvinding kunnen worden
10 toegepast, zijn: Voranol 3140 of CP-3140 van Dow Chemical; PG-412 van Olin; F-3514 van Jefferson Chemical; en E-363 van Union Carbide. In het algemeen zal het toegepaste gewoonlijk vloeibare polyetherpolyol een gemiddeld molekuulgewicht in een gebied van ongeveer 2000 tot ongeveer 7000 en een hydroxylgetal in een gebied van onge-
15 veerd 25 tot ongeveer 150 bezitten.

De polyesterpolyol reactanten die bij de bereiding van het polyurethanschuim kunnen worden toegepast, omvatten alle gewoonlijk bij de bereiding van urethanpolymeerschuimen toegepaste polyesterpolyolen. De polyhydriche polyester reactiecomponent heeft gewoon-
20 lijk een molekuulgewicht van tenminste ongeveer 400 en bij voorkeur tussen ongeveer 500 en ongeveer 5000. Het hydroxylgetal van de verbinding ligt overeenkomstig in een gebied van ongeveer 15 tot ongeveer 300. De gemiddelde hydroxylfunctionaliteit voor de polyesterharsen is bij voorkeur ongeveer 2,2 tot 2,8.

25 Het gebied van polyesterpolyol verbindingen, dat gebruikt kan worden voor het bereiden van polyurethanschuimen volgens de uitvinding is bekend, en de polyesterpolyol verbindingen kunnen bij voorbeeld worden bereid door de reactie van polyhydriche alcohol met een polycarbonzuurverbinding, die beide twee tot ongeveer 36 of
30 meer koolstofatomen in het molekuul bezitten. Het polycarbonzuur omvat zuurvoorlopers zoals de overeenkomstige zuuranhydriden of zuurhalogeniden of zelfs bijvoorbeeld alkylesters. Die carbonzuren met 4-36 koolstofatomen in het molekuul hebben de voorkeur.

7908097

Voorbeelden van dergelijke geprefereerde carbonzuurverbindingen die kunnen worden toegepast zijn bijvoorbeeld aromatische zuren, bijvoorbeeld ftaalzuur, tereftaalzuur, isoftaalzuur, tetrachloorftaalzuur, cycloalifatische zuren, bijvoorbeeld cyclohexaan-1,4-diazijnzuur, maar in het bijzonder de alifatische zuren, bijvoorbeeld tricarballylzuur, oxydipropionzuur, barnsteen-
5 zuur, glutar-
zuur, adipinezuur, axelainezuur, suberine- en sebacinezuren, gehydrogeneerde vetzuurdimeren, of combinaties van dergelijke zuren. De polyesterpolyolen kunnen ook uit de overeenkomstige lactonen,
10 bijvoorbeeld gamma-butyrolacton of epsilon-caprolacton worden bereid.

De bij de bereiding van de polyesterpolyol toegepaste polyhydri-
sche alcohol is gewoonlijk een mengsel van een dihydri-
sche en een trihydri-
sche alcohol. Bij voorkeur wordt een mengsel van poly-
15 olen gebruikt, waarvan de meerderheid een functionaliteit van twee en de minderheid een functionaliteit van drie heeft. Dit mengsel van di- en tri-functionele polyolen wordt gebruikt om een gemiddelde functionaliteit tussen ongeveer 2.2 en 2.8 te verkrijgen. Een functionaliteit van meer dan twee is gewenst om verknoping tijdens de
20 reactie tussen het polyesterpolyol en het polyisocyaanat te verkrijgen.

Opgemerkt wordt dat bepaalde verbindingen, die door de deskundigen tot de polyesterharsen worden gerekend, tevens etherbindingen bevatten, bijvoorbeeld esters die bereid zijn uit dipropyleenglycol. Het primaire karakter van dergelijke harsen wordt echter
25 beschouwd als dat van een ester.

Naast het gewoonlijk vloeibare polyether- of polyesterpolyol, kan het reactiemengsel waaruit het schuim wordt bereid, ook een diol met 2-8 koolstofatomen bevatten, voorzover het gebruik van een dergelijk diol de trek- en scheursterkte van het schuim, in het bijzonder in natte toestand verhoogd. Onder de nuttige diolen bevinden zich ethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, propyleenglycol, dipropyleenglycol, trimethyleenglycol, 1,2-butaandiol,
30

7908097

1,3-butaandiol en 1,4-cyclohexaandimethanol. In het algemeen zal de toegepaste hoeveelheid diol in een gebied van ongeveer 2 tot ongeveer 10 gew.%, gebaseerd op het gewicht van het gewoonlijk vloeibare polyol bedragen.

5 De voor de bereiding van het polyurethanschuim bruikbare organische polyisocyanaten zijn eveneens bekend. Zij bevatten tenminste twee isocyanaatgroepen per molecuul. Bij voorkeur heeft het gekozen isocyanaatmengsel een isocyanaatfunctionaliteit van 2,0 tot 3,0. De meest bruikbare isocyanaten zijn de aromatische polyiso-
10 cyanaten, alleen of gemengd met alifatische, cycloalifatische of heterocyclische polyisocyanaten.

De aromatische diisocyanaten zijn in het algemeen de goedkoopste en reactiefste polyisocyanaten die verkrijgbaar zijn. De aromatische diisocyanaten, in het bijzonder de tolueendiisocyanaat-
15 isomeren, worden technisch toegepast bij de bereiding van schuim volgens het continue eengangs-plaatstapelprocédé. Voor bepaalde doeleinden hebben echter andere polyisocyanaten, in het bijzonder de alifatische, aralkyl en cycloalkyl polyisocyanaten waardevolle eigenschappen en kunnen desgewenst gemengd met bijvoorbeeld tolueen-
20 diisocyanaten worden toegepast. De aralkyl, alifatische en cycloalifatische polyisocyanaten zijn in het bijzonder bruikbaar wanneer bestandheid tegen degradatie en verkleuring als gevolg van oxydatie of licht vereist is. De niet-arylpolyisocyanaten kunnen in het algemeen niet alleen worden toegepast, maar wel in combinatie met de
25 andere typen voor speciale doeleinden.

Geschikte organische polyisocyanaten omvatten bijvoorbeeld n-butyleen diisocyanaat; methyleendiisocyanaat; ~~m~~-xyleendiisocyanaat; p-xyleendiisocyanaat; cyclohexyl-1,4-diisocyanaat; dicyclohexylmethaan-4,4'-diisocyanaat; m-fenyleendiisocyanaat; p-fenyleendiisocyanaat; 3-(alpha-isocyanatoethyl)-fenylisocyanaat; 2,6-diethylbenzeen-1,4-diisocyanaat; difenyl dimethylmethaan-4,4'-diisocyanaat; ethylideendiisocyanaat; propyleen-1,2-diisocyanaat; cyclohexyleen-1,2-diisocyanaat; 2,4-tolylediisocyanaat; 2,6-tolylediisocyanaat;

7908097

3,3'-dimethyl-4'-bifenyleendiisocyaanaat; 3,3'-dimethoxyl-4,4'-bifeny-
leendiisocyaanaat; 3,3-difenyl-4,4'-bifenyleendiisocyaanaat;
4,4'-bifenyleendiisocyaanaat; 3,3'-dichloor-4,4'-bifenyleendiisocya-
naat; 1,5-naftyleendiisocyaanaat; isofofondiisocyaanaat; m-xylyleen-
5 diisocyaanaat; triazinetriisocyaanaat; triketotrihydrotris (isocya-
natofenyl)triazine; en tris(isocyanatofenyl)methaan.

In het algemeen zijn bij het uitvoeren van de urethanpolyme-
risatiereacties de isocyaanaatgroepen en actieve waterstofgroepen
die hiermede reactief zijn de enige belangrijke groepen in de
10 reagerende verbindingen. Acyclische, alicyclische, aromatische en
heterocyclische groepen zijn alle mogelijke substituenten aan de
actieve waterstof en polyisocyaanaat reactiecomponenten.

Tolyleendiisocyaanaat heeft de voorkeur voor reactie met het
gewone vloeibare polyol en het diol wanneer dat wordt toegepast,
15 voor de vorming van het polyurethan en ook voor reactie met het
in het reactiemengsel gevoerde water voor de vorming van koolstof-
dioxyde dat het polyurethan doet expanderen. Liefst is het gebruikte
tolyleendiisocyaanaat een 65% 2,4-isomeer, een 35% 2,6-isomeermengsel
(TDI 65/35), maar andere tolyleendiisocyanaten, bijvoorbeeld het
20 2,4-isomeer in zuivere vorm; het 80% 2,4-isomeer, een 20% 2,6-
isomeermengsel (TDI 80/20); of een 2,4-isomeer, 2,6-isomeermengsel
dat tenminste 65% van het 2,4-isomeer bevat, kunnen eveneens worden
toegepast. Deskundigen zullen gemakkelijk vaststellen hoeveel toly-
leendiisocyaanaat en water in het reactiemengsel moeten worden inge-
25 leid, waarbij de voorbeelden als gids kunnen dienen.

Deeltjesvormige of poedervormige vulstoffen die volgens de
uitvinding kunnen worden toegepast, zijn o.a. kleisoorten, waaronder
zowel onbehandelde kleisoorten als kleisoorten die volgens ver-
schillende bekende methoden een oppervlaktebehandeling hebben onder-
30 gaan, gemalen kalksteen, geprecipiteerd calciumcarbonaat waaronder
oppervlaktebehandelde typen, aluminiumoxyde, aluminiumsilicaat,
baryten, wollastoniet of ander calciumsilicaat, siliciumoxyde,
zirkoonoxyde, titaandioxyde, zeep, en synthetische wasmiddelen in

7908097

in vaste vorm.

Het synthetische wasmiddel kan bijvoorbeeld een alkylaryl-sulfonaat wasmiddel zijn, bijvoorbeeld een natriumalkylbenzeensulfonaat of natriumalkylnaftaleensulfonaat. Wanneer het toegepaste sulfonaat een alkylbenzeensulfonaat is, zal de benzeenring van het sulfonaat gewoonlijk slechts één alkylsubstituent dragen en deze substituent 8 tot 18 koolstofatomen bezitten. Tot dergelijke alkylbenzeensulfonaten behoren natriumlineairdodecylbenzeensulfonaat, natriumkerylbenzeensulfonaat, natriumtridecylbenzeensulfonaat en natriumnonylbenzeensulfonaat. Anderzijds zal wanneer het toegepaste sulfonaat een alkyl-naftaleensulfonaat is, de naftaleenring van het sulfonaat gewoonlijk een of twee alkylsubstituenten dragen en het totale aantal koolstofatomen in de alkylsubstituenten 3-10 zijn. Tot dergelijke sulfonaten behoren natriummonoisopropylnaftaleensulfonaat, natriumdiisopropylnaftaleensulfonaat, natriumdiamylnaftaleensulfonaat en natriummonocaprylnaftaleensulfonaat. De sulfonaten in vaste vorm zijn in de handel verkrijgbaar in een 40-90 gew.-%-ige actieve vorm, waarbij de rest in hoofdzaak natriumsulfaat is. Bij het uitvoeren van de uitvinding wordt bij voorkeur de 90%-actieve vorm gebruikt, d.w.z. de meest actieve vorm die in de handel verkrijgbaar is, maar andere vormen kunnen ook worden toegepast. Wanneer het sulfonaat gemengd met water in de handel wordt gebracht, dient het water om koolstofdioxide op te wekken waarmee door reactie met de isocyanaten schuim kan worden gevormd.

Bruikbare kleivulstoffen zijn beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.080.256. Zoals hierin beschreven kunnen dergelijke samenstellingen worden bereid door een procedure, waarbij kaolien bekleed wordt met een kleine hoeveelheid (bijvoorbeeld ongeveer 0,2 tot ongeveer 2 gew.%, gebaseerd op het gewicht van het kaolien) van een polyamine, bijvoorbeeld ethyleendiamine, hexamethyleendiamine, tetraethyleendiamine, diethyleentriamine, tetraethyleen-pentamine en guanidine.

Andere bruikbare kleivulstoffen zijn beschreven in het Ameri-

7908097

kaanse octrooischrift 3.151.993. Zoals hierin beschreven kunnen dergelijke vulstoffen worden bereid volgens een procedure, waarbij kaolinietdeeltjes bekleed worden met aluminiumhydroxyde, dat in situ bij een pH tussen ongeveer 7,5 en 9 is neergeslagen. Volgens de uitvinding wordt bij voorkeur klei, kalksteen, zeep, lineair dodecylbenzeennatriumsulfonaat, combinaties van klei en lineair dodecylbenzeennatriumsulfonaat, of combinaties van klei en zeep toegepast. Andere deeltjesvormige of poedervormige vulstoffen kunnen ook worden gebruikt, waaronder de stoffen die bij de bereiding van gebruikelijke urethanschuimen worden toegepast. De enige beperkingen zijn dat de vulstoffen de urethanschuimvormingsreactie niet nadelig beïnvloeden, en niet met de te gebruiken geur reageren of de geur is zodanige mate absorberen dat de afgifte van het gereede schuim teveel belemmerd of geheel verhinderd wordt. De deeltjesgrootte van de vulstof is niet kritisch, kan over een ruim gebied worden gevarieerd, hoewel zeer grove deeltjes in het algemeen ongewenst zijn omdat ze aan de esthetische eigenschappen van het gereede schuim afbreuk kunnen doen. Bij voorkeur worden vulstoffen gebruikt met een deeltjesgrootte van 50 μm of minder wat de grootste dimensie betreft, hoewel grotere deeltjesafmetingen desgewenst kunnen worden gebruikt zonder dat daarmee de uitvinding wordt verlaten.

De hoeveelheid vulstof kan over een ruim gebied worden gevarieerd, afhankelijk van de toe te voegen hoeveelheid geur en de viscositeit van het mengsel van geur, vulstof en vloeibaar polyol. Het mengsel heeft bij voorkeur een voldoende lage viscositeit om als vloeistof te kunnen worden gehanteerd. Gevonden is dat vulstofgehalten tussen ongeveer 5 en ongeveer 100 gewichtsdelen per 100 gewichtsdelen polyol in het algemeen bevredigend zijn, hoewel grotere of kleinere hoeveelheden desgewenst kunnen worden gebruikt.

Elk type geur kan volgens de uitvinding worden toegepast, mits dit niet reageert met organische di- of polyisocyanaten en het bij de tijdens de vorming van polyurethanschuimen optredende temperaturen tegen de warmte bestand is. Geuren zijn gewoonlijk complexe

7908097

mengsels. Bij voorkeur worden geuren gebruikt die esters, terpenen, aldehyden en/of ketonen bevatten. Geuren die functionele groepen bevatten welke reactief zijn ten opzichte van organische polyisocyanaten en hun geur na de reactie verliezen, en geuren die een
5 zeer laag kookpunt hebben of zeer warmtegevoelig zijn en derhalve tijdens de exotherme schuimreactie verloren zouden gaan of vernietigd zouden worden, zijn in het algemeen ongeschikt. De hoeveelheid geur is niet kritisch en kan binnen een ruim gebied worden gevarieerd, afhankelijk van factoren zoals de gewenste intensiteit van de
10 geur voor een bepaalde toepassing en de gewenste nuttige levensduur van de geurafgevendende schuimsamenstelling. In het algemeen zal het gewenst zijn om een hoog geurgehalte op te nemen teneinde een lange nuttige levensduur te realiseren. Bij wijze van toelichting is gevonden dat geurgehaltenes van ongeveer 0,25 tot ongeveer 20 gewichts-
15 delen per 100 gewichtsdelen polyol in het schuimvormende reactiemengsel bruikbaar zijn hoewel kleinere of grotere gehaltenes desgewenst kunnen worden gebruikt. Bij voorkeur wordt ongeveer 1 - 5 gewichtsdelen per 100 gewichtsdelen polyol gebruikt.

De uitvinding wordt aan de hand van de voorbeelden nader
20 toegelicht.

Voorbeeld I

Een innig mengsel werd bereid door 35 gewichtsdelen Kaogen 7 (een merk klei met een middendiameter van ongeveer 0,77 μ m, van Georgia Kaolin Co.), 60 gewichtsdelen lineair dodecylbenzeennatriumsulfonaat, en 6 gewichtsdelen van een geur (Herbal 776867, van
25 Bush Boake Allen Inc.) met elkaar te mengen. Dit eerste mengsel werd vervolgens uniform gedispergeerd in 100 gewichtsdelen van een vloeibaar polyether polyol (CP-3140 van Dow Chemical Co.) met een molecuulgewicht van ongeveer 3800 en een hydroxyl getal van ongeveer
30 45 onder vorming van een tweede mengsel. Het tweede mengsel werd vervolgens innig gemengd met 38,4 gewichtsdelen tolyleendiisocyanaat (65/35 verhouding van 2,4-isomeer/2,6-isomeer), 0,5 gewichtsdelen

7908097

water, 5,0 gewichtsdelen 1,4-cyclohexaandimethanol (CHDM), 1,8 gewichtsdelen van een 33%-ige oplossing van triethyleendiamine in dipropyleenglycol (33LV), 0,35 gewichtsdelen tin (II) octoaat, 0,1 gewichtsdelen L-6202 (een silicoon oppervlakteactief middel van Union Carbide Corp.), en 5,0 gewichtsdelen van een groen pigmentdispersie. Dit reactiemengsel met een TDI-index van 123 had een oproomtijd van 6 seconden en een rijzingstijd van 210 seconden. Het resulterende schuim was sterk, flexibel en veerkrachtig, en had een uniforme celstructuur. Het schuim gaf na afkoeling tot kamertemperatuur en snijden tot stukjes van 7,6 x 6,4 x 1,6 cm een aangename kruidengeur en bleef deze gedurende tenminste 3 maanden bij gewone omstandigheden houden.

Dit voorbeeld dient ter vergelijking en heeft betrekking op
Voorbeeld II samenstelling van

Dit voorbeeld dient ter vergelijking en heeft betrekking op een identieke samenstelling als in voorbeeld I is beschreven, waarin echter geen geur aanwezig is. Het reactiemengsel had een oproomtijd van 6 seconden en een rijzingstijd van 200 seconden. Het resulterende schuim was sterk, flexibel en veerkrachtig en had een uniforme celstructuur.

Met uitzondering van de door het produkt van voorbeeld I afgegeven geur, waren de schuimen van beide voorbeelden vrijwel identiek, waarbij bleek dat de aan het reactiemengsel toegevoegde geur geen nadelige invloed op de schuimvormingsreactie had.

Voorbeeld III

Men herhaalde voorbeeld I, behalve dat 6 gewichtsdelen van een citrusgeur (Citrus 777050 van Bush Boake Allen, Inc.) in plaats van de kruidengeur werd gebruikt. De resultaten waren nagenoeg gelijk, waarbij de schuimstukjes aanhoudend citrusraroma gedurende een lange tijdsperiode afnamen.

7908097

Voorbeeld IV

Men herhaalde voorbeeld I, behalve dat de volgorde van toevoeging van de ingrediënten werd veranderd. In dit vergelijkings-
voorbeeld, dat niet onder de uitvinding valt, werd een eerste meng-
5 sel bereid door de kruidengeur te mengen met het polyetherpolyol,
vervolgens het dodecylbenzeennatriumsulfonaat toe te voegen, gevolgd
door de klei onder vorming van een tweede mengsel. Het tweede meng-
sel werd vervolgens gemengd met de andere schuimvormende reactanten
zoals in voorbeeld I. Het schuim was identiek wat uiterlijk en
10 eigenschappen betreft aan dat van voorbeeld 1, en werd gesneden tot
stukjes van 7,6 x 6,4 x 1,6 cm. De schuimstukjes gaven aanvankelijk
een aangename kruidengeur af, maar deze verdween snel. Verse opper-
vlakken werden blootgesteld door een gedeelte van het schuimstukje
af te snijden, waarbij de kruidengeur opnieuw werd afgegeven maar
15 zoals eerder snel verdween. Dit voorbeeld toont het belang van de
juiste volgorde van toevoegen bij het vormen van de eerste en tweede
mengsels.

Voorbeelden V - VIII

Dit zijn vergelijkingsvoorbeelden, die de invloed van toe-
20 voeging van geuren aan gebruikelijke polyuetherthanschuimvormende
reactiemengsels die geen droge deeltjesvormige stoffen bevatten aan-
tonen.

In voorbeeld V werd schuim bereid door 100 gewichtsdelen van
GP3000-1 (een polyetherpolyol met een molecuulgewicht van 3000 van
25 Choate Chemical Co.), 1,25 gewichtsdelen L6202 (siliconen oppervlak-
teactief middel), 4,5 gewichtsdelen water, 0,1 gewichtsdelen NIAX-1
A-1 (70%-ige oplossing van bis (2-dimethylaminoethyl) ether in
dipropyleenglycol van Union Carbide Corp.), 0,033 gewichtsdelen van
een 33%-ige oplossing van triethyleendiamine in dipropyleenglycol,
30 0,27 gewichtsdelen tin (II) octoaat en 56,35 gewichtsdelen tolyleen-
diisocyaanaat (80/20 mengsel van 2,4-isomeer/2,6 isomeer). met elkaar
te mengen. Dit mengsel, dat een index van 108 had, had een oproom-

7908097

tijd van 12 seconden en een rijzingstijd van 75 seconden, vormde een sterk, veerkrachtig schuim met uniforme celstructuur en had een dichtheid van $24,99 \text{ kg/m}^3$.

De voorbeelden VI, VII en VIII waren gelijk aan voorbeeld V, behalve dat het tin (II) octoaatgehalte verhoogd werd tot 0,35 gewichtsdel en 2,5 gewichtsdel van een geur werd toegevoegd. In voorbeeld VI was de geur Herbal 777049, in voorbeeld VII Citrus 777050 en in voorbeeld VIII Ivory 777051 (alle van Bush Boake Allen, Inc.). Elk van deze drie voorbeelden had een index van 108. In voorbeeld VI was de oproemtijd 12 seconden en de rijzingstijd 80 seconden; in voorbeeld VII waren deze waarden 13 seconden en 115 seconden; en in voorbeeld VIII waren deze waarden 9 seconden en 70 seconden. De dichtheden van de verkegen schuimen, die sterk leken op dat van voorbeeld V wat uiterlijk en eigenschappen betrof, waren $26,91 \text{ kg/m}^3$ voor voorbeeld VI, $22,59 \text{ kg/m}^3$ voor voorbeeld VII, en $25,31 \text{ kg/m}^3$ voor voorbeeld VIII.

Vers bereid gaven elk van de voorbeelden VI, VII en VIII aangename geuren af, maar in minder dan twee weken bij kamertemperatuur kon geen of weinig geur meer worden waargenomen. Verse oppervlakken werden blootgesteld door elk van de schuimstukjes te snijden en de geuren werden opnieuw in het begin geëmitteerd, maar verdwenen opnieuw snel. Deze voorbeelden tonen aan, dat bij afwezigheid van droge deeltjesvormige vulstoffen bij de vorming van de eerste mengsels met de geur op de wijze zoals eerder is beschreven, geuren in gebruikelijke polyurethanschuimen in het inwendige van de schuimstructuur worden ingevangen en slechts van vers blootgestelde oppervlakken worden afgegeven.

Voorbeeld IX

Dit is een voorbeeld volgens de uitvinding, waarin het gebruik van kalksteen als deeltjesvormige vulstof wordt geïllustreerd. Een eerste mengsel werd bereid door 100 gewichtsdel gemalen kalksteen met een gemiddelde deeltjesgrootte van ongeveer $50 \mu\text{m}$ en 5 gewichtsdel van een geur (Herbal 777510 van Bush Boake Allen, Inc)

7908097

innig te mengen. Het eerste mengsel werd vervolgens met 100 gewichts-
delen CP-3140 (een polyetherpolyol met een molecuulgewicht van
3800 van Dow Chemical Corp.) gemengd onder vorming van een tweede
mengsel. Het tweede mengsel werd vervolgens innig gemengd met
5 31,6 delen tolyleendiisocyaanat (75/25 verhouding van 2,4-isomeer/
2,6-isomeer), 2,3 gewichtsdelen water, 2,0 gewichtsdelen L-6202,
0,23 gewichtsdelen NIAX A-1, 0,13 gewichtsdelen van een 33%-ige op-
lossing van triethyleendiamine in dipropyleenglycol, en 1,0 gewichts-
deel tin (II) octoaat. Dit reactiemengsel, dat een index van 105 had,
10 had een oproomtijd van 5 seconden en een rijzingstijd van 120 secon-
den. Het resulterende schuim had een uniforme celstructuur en een
dichtheid van $62,00 \text{ kg/m}^3$. Het gaf een aangename kruidengeur gedu-
rende een langdurige tijdsperiode van tenminste 3 maanden bij nor-
male omstandigheden.

15 Voorbeeld XI

Dit is wederom een voorbeeld volgens de uitvinding, waarin
het gebruik van klei als deeltjesvormige vulstof werd geïllustreerd.
Een eerste mengsel werd bereid door 30 gewichtsdelen klei (Kaogen 7)
en 5 gewichtsdelen van een geur (Herbal 777510) innig te mengen.
20 Het eerste mengsel werd vervolgens met 100 gewichtsdelen CP-3140
gemengd om een tweede mengsel te vormen. Het tweede mengsel werd
vervolgens innig gemengd met 25,2 delen tolyleendiisocyaanat
(75/25 verhouding van 2,4-isomeer/2,6-isomeer), 1,7 gewichtsdelen
water, 2,0 gewichtsdelen L-6202, 0,1 gewichtsdelen A-1, 0,13 gewichts-
25 delen van een 33 gew.%-ige oplossing van triethyleendiamine in
diethyleenglycol, en 1,0 gewichtsdelen tin (II) octoaat. Dit
reactiemengsel, dat een index van 105 had, bezat een oproomtijd van
8 seconden en een rijzingstijd van 200 seconden. Het resulterende
schuim had een uniforme celstructuur en een dichtheid van $69,85$
30 kg/m^3 . Het gaf een aangename kruidengeur af gedurende ten minste
drie maanden bij normale omstandigheden.

7908097

Voorbeelden XI - XIV

De voorbeelden XI, XIII en XIV zijn extra voorbeelden volgens de uitvinding, terwijl voorbeeld XII ter vergelijking dient en geen geur bevat. Voorbeeld XI was een voorbeeld waarin lineair dodecyl-
5 benzeennatriumsulfonaat (ultrawet K van Arco Chemical Corp.) en klei als vulstof werden toegepast. In de voorbeelden XII en XIII was de vulstof klei en zeep, en in voorbeeld XIV was de vulstof zeep. De gebruikte zeep was een kokostalkzeep, die eerst tot een vochtgehalte van 0,07% was gedroogd. De gebruikte geur was Oriental 777509 van
10 Bush Boake Allen, Inc. Elk van deze voorbeelden had een index van 120. De reactiemengsels hadden in gewichtsdelen de volgende samenstellingen:

<u>Voorbeeld No.</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>	<u>XIII</u>	<u>XIV</u>
CP - 3140	100	100	100	100
15 zeep	—	30	30	30
Ultrawet K	60	—	—	—
Kaogen 7	35	15	15	—
CHDM	5,0	—	—	—
water	1,0	1,7	1,7	1,7
20 L - 6202	0,2	0,067	0,067	0,067
Dabco 33LV	1,8	0,68	0,68	0,68
rood pigment	1,0	1,0	1,0	1,0
tin (II) octoaat	1,0	—	—	—
tolueendiisocynaat (65/35)	33,1	29,1	29,1	29,1
25 geur	6,2	—	6,2	6,2

Bij de bereiding van deze schuimen werden eerste mengsels gevormd door Ultrawet K, Kaogen 7 en geur (voorbeeld XI), zeep en Kaogen 7 (voorbeeld XII), zeep, Kaogen 7, en een geur (voorbeeld XIII), of zeep en geur (voorbeeld XIV) te mengen. In elk voorbeeld
30 werd vervolgens een tweede mengsel gevormd door het eerste mengsel in het polyol CP-3140 te dispergeren. Het tweede mengsel werd ver-

7908097

volgens innig gemengd met de andere componenten, zoals in de vorige voorbeelden.

- De volgende rijzings- en oproomtijden werden tijdens de schuimvormingsreacties gemeten, en de dichtheden werden aan de resulterende schuimen gemeten:

	<u>XI</u>	<u>XII</u>	<u>XIII</u> ¹	<u>XIV</u>
oproomtijd	12	9	10	11
rijzingstijd (sec)	480	200	265	280
dichtheid, kg/m ³	81,38	70,17	64,40	62,00

- De voorbeelden XII, XIII en XIV waren enigszins vast, maar gemakkelijk fijngemaakt onder vorming van opencellige, flexibele, veerkrachtige schuimen. De geurbevattende schuimen van de voorbeelden XI, XIII en XIV gaven een aangenaam aroma gedurende tenminste drie maanden bij normale omstandigheden.

Voorbeelden XV - XVIII

- Deze voorbeelden illustreren het gebruik van een polyester-polyol in het schuimvormige reactiemengsel, in plaats van een polyetherpolyol. Het polyester werd bereid uit adipinezuur, diethyleenglycol en een kleine hoeveelheid trimethylolethaan en had een moleculgewicht van ongeveer 2700 en een hydroxylgetal van 56.
- Voorbeeld XV was ter vergelijking, en de voorbeelden XVI, XVII en XVIII waren volgens de uitvinding waarbij als geur Oriental 777509 van Bush Boake Allen, Inc. werd gebruikt. Elk van deze voorbeelden had een index van 103. De reactiemengsels hadden de volgende samenstellingen in gewichtsdelen:

7908097

<u>Voorbeeld No.</u>	<u>XV</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>	<u>XVIII</u>
polyester polyol	100	100	100	100
water	3,6	3,6	3,6	3,6
siliconenoppervlakte-				
5 actief middel	1,2	1,2	1,2	1,2
NIAX ESN (3-dimethyl-				
aminopropionitrile	1,0	1,0	1,0	1,0
N-hexadecyldimethylamine	0,3	0,3	0,3	0,3
oranje pigment	1,5	1,5	1,5	1,5
10 Kaogen 7	---	10	10	10
tin (II) octoat/				
Kronitex 100 (FMC Corp.)	0,05	0,05	0,1	0,2
1/1				
geur	---	1,0	1,0	1,0
tolyleendiisocyaanat				
15 (80/20)	44,1	44,1	44,1	44,1

Bij de voorbeelden XVI - XVIII werden eerste mengsels bereid door klei en geur te mengen, vervolgens tweede mengsels bereid door het eerste mengsel in het polyesterpolyol te dispergeren, en vervolgens de tweede mengsels innig gemengd met de rest van de ingrediënten.

20 De volgende rijzings- en oproomtijden werden gedurende de schuimvormingsreacties gemeten, en de dichtheden werden aan de resulterende schuimen gemeten:

	<u>XV</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>	<u>XVIII</u>
oproomtijd (sec)	8	9	8	8
rijzingstijd (sec)	90	120	110	90
25 dichtheid, kg/m ³	35,88	43,25	41,33	36,21

Alle schuimen waren flexibel en weerkrachtig. De schuimen volgens voorbeelden XVI - XVIII gaven een aangename geur gedurende lange tijdsperiodes van drie maanden bij normale omstandigheden.

7908097

C O N C L U S I E S

=====

1. Werkwijze voor het bereiden van een polyurethanschuim dat een deeltjesvormige vulstof en geur bevat, met het kenmerk, dat men tenminste één deeltjesvormige vulstof met tenminste één geurmateriaal mengt onder vorming van een eerste mengsel, het eerste
5 mengsel met tenminste één vloeibaar polyol onder vorming van een tweede mengsel mengt, en vervolgens het tweede mengsel met tenminste één organisch polyisocyaan, water en tenminste één catalysator mengt, waarbij een polyurethanschuim wordt verkregen dat geur met een geregelde en continue snelheid kan afgeven.
- 10 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de deeltjesvormige vulstof klei is.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de klei kaolien is, bekleed met 0,2 - 2 gew.% gebaseerd op het gewicht van het kaolien van een polyamine.
- 15 4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het polyamine ethyleendiamine is.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de deeltjesvormige vulstof kalksteen is.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de deeltjesvormige vulstof een combinatie van klei en zeep is.
20
7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de deeltjesvormige vulstof een combinatie van klei en een synthetisch wasmiddel is.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het synthetisch wasmiddel lineair dodecylbenzeennatriumsulfonaat is.
25
9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de deeltjesvormige vulstof zeep is.
10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polyol een polyether polyol is.
- 30 11. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het

7908097

polyol een polyesterpolyol is.

12. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het organische polyisocyaanaat een 65/35% mengsel van 2,4-tolyleendiisocyaanaat/2,6-tolyleendiisocyaanaat is.

5 13. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het organische polyisocyaanaat een 75/25% mengsel van 2,4-tolyleendiisocyaanaat/2,6-tolyleendiisocyaanaat is.

14. Polyurethanschuim dat een deeltjesvormige vulstof en een geur bevat, verkregen ondertoepassing van de werkwijze volgens

10 een of meer van de conclusies 1 - 13.

7908097