

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

14. Januar 2016 (14.01.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/005149 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/00 (2006.01) **C08L 75/04** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/063385

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juni 2015 (16.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 213 290.8 9. Juli 2014 (09.07.2014) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **DIENDORF, Jörg** [DE/DE];
Raadter Str. 17, 45149 Essen (DE). **LANDERS, Ruediger**
[DE/DE]; Heidbergweg 47, 45257 Essen (DE).
EMMRICH-SMOLCZYK, Eva [DE/DE]; Kamperfeld
21, 45133 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: LOW-ODOR POLYURETHANE SYSTEMS

(54) Bezeichnung : GERUCHSARME POLYURETHANSYSTEME

(57) Abstract: In order to provide low-odor polyurethane systems, in particular foams, an additive that is rich in odoriferous substances is used during synthesis of polyurethane systems, at least 5 wt% of the odiferous substances used having a ClogP value > 4 and a boiling point > 275°C.

(57) Zusammenfassung: Die Bereitstellung geruchsarmer Polyurethansysteme, insbesondere Schäume, wird ermöglicht durch den Einsatz eines riechstoffhaltigen Additives bei der Herstellung von Polyurethansystemen, wobei mindestens 5 Gew.-% der enthaltenen Riechstoffe einen ClogP-Wert > 4 und einen Siedepunkt > 275°C aufweisen.



WO 2016/005149 A1

Geruchsarme Polyurethansysteme

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Polyurethane und betrifft insbesondere ein riechstoffhaltiges Additiv für die Herstellung von Polyurethansystemen, eine Zusammensetzung für die Herstellung eines Polyurethansystems, die Verwendung von riechstoffhaltigen Additiven im Zusammenhang mit Polyurethanschäumen, ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethansystems, ein Polyurethansystem sowie dessen Verwendung.

Polyurethansysteme im Sinne dieser Erfindung sind z. B. Polyurethanbeschichtungen, Polyurethanadhäsive, Polyurethandichtmittel, Polyurethanelastomere oder insbesondere Polyurethanschäume/ -schaumstoffe.

Polyurethanschäumstoffe finden aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen und physikalischen Eigenschaften in den verschiedensten Bereichen Verwendung. Einen besonders wichtigen Markt für verschiedenste Typen von PUR-Schäumen, wie konventionelle Weichschäume auf Ether- und Esterpolyolbasis, Kaltschäume (häufig auch als HR-Schäume bezeichnet), viskoelastische Schäume, Hartschäume, Integralschäume und mikrozelluläre Schäume, sowie Schäume deren Eigenschaften zwischen diesen Klassifizierungen liegen, wie z. B. halbharte Systeme, stellt z.B. die Automobil- und die Möbelindustrie dar. Es werden z. B. Hartschäume als Dachhimmel, Esterschäume zur Innenverkleidung der Türen sowie für ausgestanzte Sonnenblenden, viskoelastische Kalt- und Weichschäume für Sitzsysteme, Polstermöbel und Matratzen verwendet.

Aufgrund ihrer herausragenden mechanischen und physikalischen Eigenschaften stoßen Polyurethanschäumstoffe auch beim Endverbraucher auf eine außerordentliche Akzeptanz und werden stark nachgefragt, z.B. im Zusammenhang mit Matratzen.

Ungünstig ist allerdings, dass Polyurethanschäumstoffe bzw. diese enthaltende Produkte, wie z.B. Matratzen, in der Regel mit einem Geruch behaftet sein können. Beispielsweise wird von Konsumenten angegeben, dass entsprechende Matratzen zumindest in den ersten Tagen nach dem Auspacken mehr oder weniger unangenehm riechen würden, wobei der Geruch z.B. mal als süßlich, mal als muffig, mal als stechend wahrgenommen wird. Bei manchen dieser Produkte wird der als störend empfundene Geruch vom Konsumenten auch nach einem Monat noch bemängelt.

Obwohl von diesen Gerüchen keine unmittelbare Gesundheitsgefahr ausgeht, werden sie dennoch vom Konsumenten grundsätzlich als nicht hinnehmbare Belästigung eingestuft. Einige Verbraucher haben sogar gesundheitliche Bedenken und wollen die Produkte wegen des Geruchs nach Möglichkeit gar nicht verwenden, obschon objektiv keine gesundheitlichen Bedenken gerechtfertigt sind, wie Ergebnisse von Schadstoffmessungen belegen.

Aus diesem Grunde sind die Schaumhersteller, insbesondere aus der Möbelindustrie und Matratzenindustrie, bemüht, Maßnahmen zu ergreifen, die der Geruchsproblematik gerecht werden.

Solche Maßnahmen bestehen z.B. darin, die frisch hergestellten Matratzen im Werk sehr gründlich auslüften zu lassen, bevor sie verpackt werden und in den Vertrieb gehen. Dies ist aber nachteilig, weil dadurch eine Verzögerung in der Produktionskette entsteht und zudem eine erhöhte Lagerkapazität notwendig ist. Eine weitere Maßnahme besteht darin, den vom Konsumenten als unangenehm eingestuften Eigengeruch der Matratzen durch einen angenehmen Duft zu überdecken. Hierzu wird dann Parfüm eingesetzt. Auch diese Lösung ist grundsätzlich nur suboptimal und wird in der Regel gerade im Matratzenbereich vom Konsumenten vehement abgelehnt. Der von der Matratze abgehende, überdeckende Parfümgeruch wird nämlich vom darauf ruhenden Verbraucher sehr deutlich wahrgenommen und ebenfalls als belästigend eingestuft. Zum Teil wird sogar angegeben, dass der Parfümgeruch zu Kopfschmerzen und zu Schlafproblemen führt. Außerdem ist es schwierig, den unterschiedlichen Duftpräferenzen der Verbraucher gerecht zu werden.

Es besteht somit weiterhin sowohl von Verbraucher- wie auch von Industrieseite der Wunsch nach möglichst geruchsarmen Polyurethanschäumen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb die Bereitstellung von möglichst geruchsarmen Polyurethanen, insbesondere Polyurethanschäumen.

Überraschenderweise konnte nun gefunden werden, dass riechstoffhaltige Additive, wobei mindestens 5 Gew.-% der darin enthaltenen Riechstoffe, Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge aller im Additiv enthaltenen Riechstoffe, einen ClogP-Wert > 4 und einen Siedepunkt $> 275^{\circ}\text{C}$ aufweisen, die Bereitstellung von möglichst geruchsarmen bis hin zu geruchsneutralen Polyurethanen, insbesondere Polyurethanschäumen, ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein riechstoffhaltiges Additiv für die Herstellung von Polyurethansystemen, insbesondere eines Polyurethanschaums, wobei mindestens 5 Gew.-% der im Additiv enthaltenen Riechstoffe, bezogen auf die Gesamtmenge aller im Additiv enthaltenen Riechstoffe, einen ClogP-Wert > 4 und einen Siedepunkt $> 275^{\circ}\text{C}$ aufweisen.

Dieser Gegenstand löst die erfindungsgemäße Aufgabe. Immer dann also, wenn in einem Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Systemen das erfindungsgemäße Additiv zur Anwendung gelangt, wird die Bereitstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethanschäumen ermöglicht, welche einen reduzierten Geruch vorzugsweise bis hin zur Geruchsneutralität aufweisen.

Der Erfindungsgegenstand ermöglicht es, dass die von Polyurethansystemen ausgehende Geruchsbelästigung zuverlässig minimiert oder vorteilhafterweise sogar vollständig verhindert werden kann. Dies ermöglicht z.B. in der Folge die Bereitstellung solcher Matratzen, die bereits am ersten Tag nach dem Auspacken deutlich weniger oder gar nicht mehr riechen.

Dies ist eine ganz erhebliche Verbesserung gegenüber den bisherigen Vorschlägen aus dem Stand

der Technik, denn das erfindungsgemäße Additiv ermöglicht somit zum ersten Mal die Bereitstellung von Polyurethansystemen (insbesondere Polyurethanschaum), in welcher die Geruchsproblematik bewältigt wird. Die Intensität des Geruches wird reduziert; die Akzeptanz des möglicherweise verbliebenden Restgeruches wird vergrößert, d.h. der Geruch des herkömmlichen PU-Systems, insbesondere Schaum wird als unangenehmer eingestuft als derjenige, bei dem das erfindungsgemäße Additiv bei ansonsten gleicher Herstellungsweise zur Anwendung gelangt; das resultierende PU-System, insbesondere Schaum, ist geruchsneutraler; im optimalen Falle kann sogar eine Geruchsauslöschung stattfinden.

Der Begriff „Riechstoff“ ist dem Fachmann wohlbekannt. Hierunter werden chemische Verbindungen mit vom Menschen wahrnehmbaren Geruch verstanden. Typische Beispiele für Riechstoffe sind z.B. Geraniol (blumiger Geruch), Citral (Geruch nach Citrusfrüchten), Hex-3-en-1-ol (Geruch nach Gras und grünen Blättern), Thujone (krautiger Geruch), (-)-Carvon (minziger Geruch), Santalol (holziger Geruch). Erfindungsgemäß bevorzugte Riechstoffe sind Duftstoffe, also Riechstoffe mit für den Menschen angenehmer Geruchswirkung. Der Begriff „Duftstoffe“ ist dem Fachmann bekannt. Duftstoffe werden beispielsweise in alkoholischer Lösung zur Herstellung von Parfüms verwendet, um einen nachhaltigen Wohlgeruch zu erzeugen. Das Gegenteil von Duftstoffen sind Riechstoffe mit kakosmophoren Gruppen, wie z. B. 3-Methyl-1-butanthiol, die eine übelriechende Geruchswirkung auf den Menschen haben.

Der „ClogP-Wert“ ist dem Fachmann ebenfalls wohlbekannt, insbesondere auch aus der Patentliteratur. Er ist zurückzuführen auf den Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. Der Octanol/Wasser- Verteilungskoeffizient einer chemischen Verbindung, wie z.B. einem Riechstoff, ist das Verhältnis zwischen seiner Gleichgewichtskonzentration in Octanol und in Wasser. Da diese Verteilungskoeffizienten 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.

Der experimentelle logP-Wert zahlreicher Riechstoffe ist in der Literatur dokumentiert. Jedoch können die logP-Werte am zweckmäßigsten durch das "CLOGP"-Programm, das über die Daylight Chemical Information Systems, Inc., (Daylight CIS), Irvine, Kalifornien verfügbar ist, berechnet werden.

Die so "errechneten logP-Werte" (= clogP-Werte), welche die zuverlässigsten und am verbreitetsten verwendeten Schätzwerte für diese physikochemische Eigenschaft sind, werden im Rahmen dieser Erfindung daher bei der Auswahl der Parfüminhaltsstoffe verwendet. Die "errechneten logP-Werte" sind in der Literatur ebenfalls dokumentiert oder über das "CLOGP"-Programm der Daylight Chemical Information Systems zugänglich. Liegen nur experimentelle logP vor, so ist es möglich, den experimentellen logP-Wert an Stelle des ClogP-Wert zu verwenden.

Der "errechnete logP" (das ist der ClogP-Wert) ist durch die Fragmentannäherung nach Harsch und Leo bestimmbar (siehe A. Leo, in Comprehensive Medicinal Chemistry, Bd. 4, C. Harsch, P. G. Sammens, J. B. Taylor und C. A. Ransden, Hrsg., S. 295, Pergamon Press, 1990, hierin durch den Bezug eingeschlossen). Die Fragmentannäherung basiert auf der chemischen Struktur jedes der

Duftstoffbestandteile und berücksichtigt die Zahlen und Typen von Atomen, die Atombindungsfähigkeit und die chemische Bindung.

Die Siedepunkte zahlreicher Riechstoffe sind z.B. in "Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals)", S. Arctander, veröffentlicht durch den Autor 1969, angegeben, hierin durch den Bezug mit eingeschlossen. Andere Siedepunktswerte können z.B. von verschiedenen, bekannten Chemiehandbüchern und Datenbanken erhalten werden. Wenn ein Siedepunkt nur bei einem unterschiedlichen Druck angegeben ist, in der Regel einem niedrigeren Druck als dem Normaldruck von 760 mm Hg, kann der Siedepunkt bei Normaldruck ungefähr mit Hilfe der Siedepunkt-Druck-Nomographen, wie die in "The Chemist's Companion", A. J. Gordon und R. A. Ford, John Wiley & Sons Publishers, 1972, S. 30-36, angegebenen, geschätzt werden, hierin durch den Bezug mit eingeschlossen.

Erfindungsgemäß ist es erforderlich, dass das riechstoffhaltige Additiv zumindest zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der im Additiv enthaltenen Riechstoffe, an Riechstoffen mit einem ClogP-Wert > 4 und einem Siedepunkt > 275°C aufweist.

Erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen, deren Herstellung, die Verwendung der Verbindungen zur Herstellung der Polyurethansystem bzw. -schäume sowie die Polyurethansystem bzw. -schäume selbst werden nachfolgend anhand von Beispielhaften Ausführungsformen genauer beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgend Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können. Werden im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Dokumente zitiert, so soll deren Inhalt, insbesondere bezüglich der in Bezug genommenen Sachverhalte vollständig zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören. Werden nachfolgend Angaben in Prozent gemacht, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben um Angaben in Gewichts-%. Werden nachfolgend Mittelwerte angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben um das Zahlenmittel. Werden nachfolgend Stoffeigenschaften, wie z. B. Viskositäten oder ähnliches angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um die Stoffeigenschaften bei 25 °C. Werden in der vorliegenden Erfindung chemische (Summen-) Formeln verwendet, so können die angegebenen Indizes sowohl absolute Zahlen als auch Mittelwerte darstellen. Bei polymeren Verbindungen stellen die Indizes vorzugsweise Mittelwerte dar.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.-%, vorteilhafterweise mindestens 20 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise mindestens 25 Gew.-% und insbesondere mindestens 30 Gew.-% der im Additiv enthaltenen Riechstoffe einen ClogP-Wert > 4 und einen Siedepunkt > 275°C auf, wobei eine

Obergrenze z.B. bei 70 Gew.-%, 60 Gew.-%, 50 Gew.-% oder 40 Gew.-% liegen kann, Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe der im Additiv enthaltenen Riechstoffe.

Riechstoffe mit einem ClogP-Wert > 4 und Siedepunkt > 275°C sind dem Fachmann wohl bekannt, insbesondere sind sie gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ambrettolid, Amylzimtaldehyd, Amylzimtaldehyddimethylacetal, iso-Amylsalicylat, Aurantiol, Benzylsalicylat, Cardinen, Cedrol, Cedrylacetat, Cinnamylcinnamat, Cyclohexylsalicylat, Ethylbrassyat, Exaltolid, Geranylanthranilat, Hexadecanolid, Hexylzimtaldehyd, Hexylsalicylat, Methyl- dihydrojasmon, Oxahexadecanolid-10, Patchoulialkohol, Phantolid, Phenylethylbenzoat, Thibetolid, gamma-Undecalacton und/oder Vetiverylacetat. Grundsätzlich können alle Riechstoffe mit einem ClogP-Wert > 4 und Siedepunkt > 275°C eingesetzt werden. Die vorgenannten Riechstoffe haben sich allerdings besonders bewährt, um die Ziele dieser Erfindung zu verwirklichen und sind besonders förderlich, im Sinne dieser Erfindung z.B. die Intensität des Endproduktgeruches (z.B. einer PU-Matratze) zu reduzieren, die Akzeptanz des möglicherweise verbleibenden Geruchs zu vergrößern und das resultierende Produkt insgesamt geruchsneutraler zu gestalten.

Das riechstoffhaltige Additiv kann neben dem Riechstoff grundsätzlich auch weitere Komponenten umfassen, wie z.B. Lösungsmittel, Emulgatoren und/oder Antioxidationsmittel. Es können auch noch andere Komponenten in dem riechstoffhaltigen Additiv enthalten sein, wie z.B. für PU-Anwendung typische Komponenten, z.B. tertiäre Amine und/oder Silikonstabilisatoren.

Als Lösungsmittel, sofern vorhanden, wird für das riechstoffhaltige Additiv insbesondere Dipropylenglycol verwendet. Andere in der Parfümerie übliche Lösungsmittel, wie insbesondere Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Propanol und Isopropylalkohol können z.B. ebenfalls eingesetzt werden. Dipropylenglycol ist geruchlos und kein Riechstoff im Sinne dieser Erfindung. Typische Lösungsmittel, wie insbesondere die genannten Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Propanol und Isopropylalkohol sowie z.B. Ethanol, Toluol etc. sind keine Riechstoffe im Sinne dieser Erfindung.

Geeignete Antioxidationsmittel für das riechstoffhaltige Additiv sind z.B. Butylhydroxyanisol, Tocopherol(e) sowie Butylhydroxytoluol. Andere, insbesondere in der Parfümerie übliche Antioxidationsmittel können ebenfalls eingesetzt werden.

Geeignete Emulgatoren für das riechstoffhaltige Additiv sind z.B. nichtionische Emulgatoren, also grenzflächenaktive Substanzen, die in wässriger Lösung keine Ionen bilden, wie z.B. Fettalkohole (z.B. Lauryl-, Cetyl-, Stearyl- oder Palmitylalkohol), partielle Fettsäureester mehrwertiger Alkohole mit gesättigten Fettsäuren (zum Beispiel Glycerolmonostearat, Pentaerythritolmonostearat, Ethylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonostearat), partielle Fettsäureester mehrwertiger Alkohole mit ungesättigten Fettsäuren (zum Beispiel Glycerolmonooleat, Pentaerythritolmonooleat), ferner Polyoxyethylenester von Fettsäuren (z. B. Polyoxyethylenstearat), Polymerisationsprodukte aus Ethylenoxid und Propylenoxid an Fettalkoholen (Fettalkoholpolyglycolether) oder Fettsäuren (Fettsäureethoxylate).

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße riechstoffhaltige Additiv > 50 Gew.-%, vorzugsweise > 60 Gew.-%, insbesondere > 70 Gew.-%, Riechstoffe, bezogen auf das gesamte Additiv. Das erfindungsgemäße Additiv kann gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung vorteilhafterweise bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 30 Gew.-% Lösungsmittel, insbesondere Dipropylenglykol enthalten. Geeignete Antioxidationsmittel können gewünschtenfalls in Mengen < 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Additiv enthalten sein, wobei eine Untergrenze bei 0,001 Gew.-% liegen kann. Geeignete Emulgatoren können gewünschtenfalls in Mengen < 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Additiv enthalten sein, wobei eine Untergrenze bei 0,001 Gew.-% liegen kann.

Beispielsweise kann ein erfindungsgemäßes riechstoffhaltiges Additiv 50-95 Gew.-% Riechstoffe, 5-50 Gew.-% Lösungsmittel, insbesondere Dipropylenglykol, optional 0,001-2 Gew.-% Antioxidationsmittel sowie optional 0,001-2 Gew.-% Emulgator(en) umfassen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das erfindungsgemäße riechstoffhaltige Additiv weiterhin ein oder mehrere, vorzugsweise tertiäre Amine, ein oder mehrere Silikonstabilisatoren enthalten.

Insbesondere kann ein erfindungsgemäßes riechstoffhaltiges Additiv Silikonstabilisatoren enthalten, z.B. in einer Menge > 1 Gew.-%, vorteilhafterweise > 30 Gew.-%, bevorzugt > 40 Gew.-%, insbesondere > 50 Gew.-%.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das erfindungsgemäße riechstoffhaltige Additiv mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 15 Gew.-% an Riechstoffen mit einem ClogP-Wert < 3 auf, wobei eine Obergrenze z.B. bei 50 Gew.-%, 40 Gew.-%, 30 Gew.-% oder 20 Gew.-% liegen kann, Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe der im Additiv enthaltenen Riechstoffe.

Riechstoffe mit einem ClogP-Wert < 3 sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt, insbesondere sind die Riechstoffe mit einem ClogP-Wert < 3 gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ausgewählt aus der Gruppe Menthon, Phenoxyethanol, Benzyl dimethylcarbinolacetat, Piperonal, Isobutylsalicylat, Phenoxyethylisobutytrat, Anisaldehyd, Floracetat, Rosenoxid, Cyclal C, Fruten, Ethyl-2-methylbutyrat, Benzylalkohol, Ethyl-2-methyl-pentanoat, Benzylacetat, Phenylethylalkohol, 2,4-Dimethyl-3-Cyclohexen-1-Carbaldehyd, Tricyclodecenylacetat, Methylisobutenyltetrahydropyran, 4-Methoxybenzaldehyd, 3,7-Dimethyl-1,6-Octadien-3-ol 4-Phenylbutan-2-on, Phenylmethylethanoat, Vanillin, Coumarin und/oder Phenylacetaldehyddimethylacetal. Grundsätzlich können alle Riechstoffe mit einem ClogP-Wert < 3 eingesetzt werden. Die vorgenannten Riechstoffe haben sich allerdings wiederum besonders bewährt, um die Ziele dieser Erfindung zu verwirklichen und sind besonders dienlich, im Sinne dieser Erfindung z.B. die Intensität des Endproduktgeruches (z.B. einer PU-Matratze) zu reduzieren, die Akzeptanz des möglicherweise

verbleibenden Geruchs zu vergrößern und das resultierende Produkt insgesamt geruchsneutraler zu gestalten.

Es hat sich im Sinne der Erfindung außerdem noch als vorteilhaft erwiesen, wenn in dem erfindungsgemäßen Additiv zumindest 5 unterschiedliche, vorzugsweise zumindest 10 unterschiedliche und insbesondere zumindest 15 unterschiedliche Riechstoffe enthalten sind.

Es hat sich im Sinne der Erfindung weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn das erfindungsgemäße Additiv Riechstoffe mit einem Siedepunkt $< 250^{\circ}\text{C}$ enthält, vorteilhafterweise in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, beispielsweise 5 bis 30 Gew.-% oder 5 bis 20 Gew.-% oder 5 bis 15 Gew.-%, Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe der im Additiv enthaltenen Riechstoffe, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Linalool, Anisaldehyd, Rosenoxid, Cyclal C, Ethyl-2-methylbutyrat, Allo-ocimene, Allylheptanoat, cis-3-Hexenyltiglate, Citronellol, Carvacrol, Camphen, Benzylbutyrat, trans-Anethol, Citronellylacetat, Citronellylnitri, Cyclohexylethylacetat, Decylaldehyd, Dihydromyrcenol, 3,5,5-Trimethyl-1-hexanol, Lymolene, beta-Myrcene, Nonaldehyd, Para-Cymol, alpha-Pinen, beta-Pinen, alpha-Terpinen, gamma-Terpinen. Grundsätzlich können alle Riechstoffe mit einem Siedepunkt $< 250^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden. Die vorgenannten Riechstoffe haben sich allerdings als besonders vorteilhaft erwiesen, um die Ziele dieser Erfindung zu verwirklichen und sind besonders dienlich, im Sinne dieser Erfindung z.B. die Intensität des Endproduktgeruches (z.B. einer PU-Matratze) zu reduzieren, die Akzeptanz des möglicherweise verbleibenden Geruchs zu vergrößern und das resultierende Produkt insgesamt geruchsneutraler zu gestalten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann ein erfindungsgemäßes Additiv vorteilhafterweise die folgenden Komponenten

- a) mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.-%, vorteilhafterweise mindestens 20 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise mindestens 25 Gew.-% und insbesondere mindestens 30 Gew.-% Riechstoffe mit einem ClogP-Wert > 4 und einem Siedepunkt $> 275^{\circ}\text{C}$ auf, wobei eine Obergrenze z.B. bei 70 Gew.-%, 60 Gew.-%, 50 Gew.-% oder 40 Gew.-% liegen kann,
- b) mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 15 Gew.-% Riechstoffe mit einem ClogP-Wert < 3 , wobei eine Obergrenze z.B. bei 50 Gew.-%, 40 Gew.-%, 30 Gew.-% oder 20 Gew.-% liegen kann,
- c) Riechstoffe mit einem Siedepunkt $< 250^{\circ}\text{C}$, vorteilhafterweise in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, Gew.-% bei a), b), c) jeweils bezogen auf die Summe der im Additiv enthaltenen Riechstoffe,

beinhalten, wobei das erfindungsgemäße Additiv > 50 Gew.-%, vorzugsweise > 60 Gew.-%, insbesondere > 70 Gew.-%, Riechstoffe enthält, bezogen auf das gesamte Additiv, und wobei in dem erfindungsgemäßen Additiv zumindest 5 unterschiedliche, vorzugsweise zumindest 10 unterschiedliche und insbesondere zumindest 15 unterschiedliche Riechstoffe enthalten sind.

Es hat sich im Sinne der Erfindung weiterhin als vorteilhaft erwiesen, optional wenigstens anteilsweise verkapselte Riechstoffe einzusetzen.

Mit verkapselten Riechstoffen sind im Sinne der Erfindung vorzugsweise Riechstoffe gemeint, welche in Mikrokapseln eingekapselt sind. Mikrokapseln und ihre Herstellung sind dem Fachmann als solche bekannt. Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Mikrokapseln kann es sich vorzugsweise um wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Mikrokapseln handeln. Bevorzugt handelt es sich aber um wasserunlösliche Mikrokapseln. Die Aktivstofffreisetzung aus der Mikrokapsel kann während und/oder nach der PU-Schaumherstellung erfolgen.

Insbesondere ist es bevorzugt, dass es sich bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Mikrokapseln um wasserunlösliche Mikrokapseln handelt, wobei das Wandmaterial der Mikrokapseln Polyurethane, Polyolefine, Polyamide, Polyester, Polysaccharide, Epoxydharze, Silikonharze und/oder Polykondensationsprodukte aus Carbonyl-Verbindungen und NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen umfassen kann. Insbesondere sind die wasserunlöslichen Mikrokapseln aufreibbar.

Der Begriff aufreibbare Mikrokapseln meint solche Mikrokapseln, welche durch mechanisches Reiben oder durch Druck, wie er z.B. beim Liegen des menschlichen Körpers auf einer Matratze entsteht, geöffnet bzw. aufgerieben werden können, so dass eine Inhaltsfreisetzung erst als Resultat einer mechanischen Einwirkung resultiert. Bevorzugte erfindungsgemäß einsetzbare Mikrokapseln weisen Durchmesser im Bereich von 0,05 bis 500 µm auf, vorzugsweise zwischen 5 und 150 µm, insbesondere zwischen 10 und 100 µm, z.B. 10-80 µm. Die den Kern bzw. (gefüllten) Hohlraum umschließende Schale der Mikrokapseln hat eine Dicke im Bereich zwischen vorteilhafterweise rund 0,01 und 50 µm, vorzugsweise zwischen rund 0,1 µm und etwa 30 µm, insbesondere zwischen rund 0,5 µm und etwa 8 µm. Insbesondere Mikrokapseln, welche die vorgenannten Durchmesser und Schalendicken aufweisen, sind aufreibbar im Sinne der Erfindung.

Das Vorgehen bei der Mikrokapselherstellung als solches ist dem Fachmann wohlbekannt. Geeignete Verfahren zur Mikrokapselherstellung sind dem Fachmann vertraut und sind z.B. in US 387052, in US 3516941, in US 3415758 oder auch in EP 0026914 A1 beschrieben. Letztgenannte beschreibt beispielsweise die Mikrokapselherstellung durch säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C1-C4-Alkylethern in Wasser, in dem das den Kapselkern bildende hydrophobe Material dispergiert ist, in Gegenwart eines Schutzkolloids. Bevorzugt können beispielsweise Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln oder Melamin-Formaldehyd-Mikrokapseln oder Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln eingesetzt werden, z.B. erhältlich von der 3M Corporation oder der BASF. Geeignete Mikrokapseln werden z.B. auch in WO 2001/049817 A2 beschrieben.

Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäß einsetzbaren wasserunlöslichen Mikrokapseln, wie insbesondere die z.B. Aminoplast-Kapseln, beim Schäumungsprozess besonders gut und homogen in den resultierenden Körper, beispielsweise eine Matratze einarbeitbar sind.

Nach der Herstellung des Körpers, z.B. der Matratze weisen diese Kapseln dann üblicherweise eine gewisse Brüchigkeit auf, so dass durch Einwirken mechanischer Kraft eine gezielte Duftfreisetzung aus der Kapsel stattfinden kann. Auf diese Weise kann auch nach längerer Lagerung bei Einwirken mechanischer Kraft gezielt ein Wohlgeruch hervorgerufen werden.

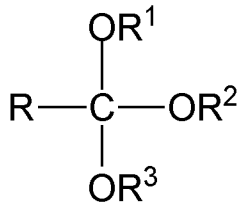
- 5 Wenn das erfindungsgemäße Additiv Inhaltsstoffe zur Pflege der Haut wie z.B. Mandelöl, Grüner-Tee-Extrakt oder Aloe-Vera-Zubereitungen, D-Panthenol, Plankton-Extrakt, Vitamin C, Harnstoff und/oder Glycin enthält, insbesondere in mikroverkapselter Form (vorzugsweise wasserunlösliche Mikro kapseln), so liegt ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor. Beispielsweise können (vorzugsweise wasserunlösliche) Mikro kapseln eingesetzt werden, welche sowohl Riechstoffe
10 als auch Inhaltsstoffe zur Pflege der Haut enthalten. Bevorzugt einsetzbare hautpflegende Aktivstoffe sind vorzugsweise auch etherische Öle, wie z.B. Angelica fine - Angelica archangelica, Rosenholz - Aniba rosae odora, Salbei - Salvia officinalis.

- Auf diese Weise gelingt eine gezielte Ausrüstung von PU-Systemen, wie Z.B. PU-Schaum, beispielsweise mit hautpflegenden Kapselsystemen. Beispielsweise kann auf diese Weise eine
15 Matratze bereitgestellt werden, welches beim Gebrauch hautpflegende Stoffe abgibt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Additiv Riechstoffvorläufer.

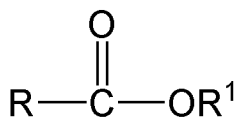
- Der optionale Einsatz von Riechstoffvorläufern in den erfindungsgemäßen Additiven ist ebenfalls sehr vorteilhaft, vorzugsweise wenn diese in der erfindungsgemäß einsetzbaren (vorzugsweise
20 wasserunlöslichen) Mikro kapsel enthalten sind. Ein Riechstoffvorläufer ist eine Verbindung, welche durch das Aufbrechen einer chemischen Bindung, beispielsweise durch Hydrolyse, ein erwünschtes Geruchs- und/oder Duftstoffmolekül freisetzt. Typischerweise wird zur Bildung eines Riechstoffvorläufers ein gewünschtes Duftstoffrohmaterial chemisch mit einem Träger, vorzugsweise einem geringfügig flüchtigen oder mäßig flüchtigen Träger, verbunden. Die Kombination führt zu
25 einem weniger flüchtigen und stärker hydrophoben Riechstoffvorläufer mit verbesserter Anlagerung auf Stoffen. Der Riechstoff wird danach durch Aufbrechen der Bindung zwischen dem Duftstoffrohmaterial und dem Träger freigesetzt, beispielsweise durch eine Veränderung des pH-Werts (z. B. durch Transpiration), Luftfeuchtigkeit, Wärme und/oder Sonnenlicht. Das Duftstoffrohmaterial für Verwendung in Duftstoffvorläufern sind typischerweise gesättigte oder
30 ungesättigte, flüchtige Verbindungen, die einen Alkohol, einen Aldehyd und/oder eine Ketongruppe enthalten. Zu den hierin nützlichen Duftstoffrohmaterialien gehören jegliche wohlriechenden Substanzen oder Mischungen von Substanzen.

Besondere vorteilhafte, erfindungsgemäß einsetzbare Riechstoffvorläufer gehorchen der folgenden Formel



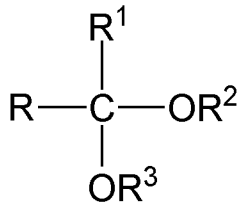
in welcher R Wasserstoff, lineares C1-C8-Alkyl, verzweigtes C3-C20-Alkyl, cyclisches C3-C20-Alkyl, verzweigtes cyclisches C6-C20-Alkyl, lineares C6-C20-Alkenyl, verzweigtes C6-C20-Alkenyl, cyclisches C6-C20-Alkenyl, verzweigtes cyclisches C6-C20-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C6-C20-Aryl und Mischungen hiervon bedeutet; R¹, R² und R³ unabhängig 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 bedeuten. Der Einsatz solcher Substanzen, insbesondere in den erfindungsgemäß einsetzbaren (vorzugsweise wasserunlöslichen) Mikrokapseln, entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

Eine bevorzugte Ausführungsform liegt vor, wenn der erfindungsgemäß einsetzbare Riechstoffvorläufer Verbindungen freisetzt, gehorchend der folgenden Formel



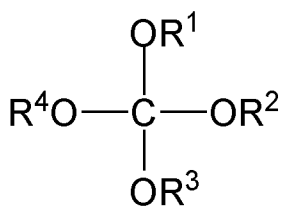
in welcher R Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl und Mischungen hiervon ist; R¹ gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 4-(1-Methylethyl)cyclohexanmethyl, 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-ylmethyl, 2,4-Dimethylcyclohex-1-ylmethyl, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-ylmethyl, 2-Phenylethyl, 1-(4-Isopropylcyclohexyl)ethyl, 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propan-1-yl, 3-Phenyl-2-propen-1-yl, 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-2-buten-1-yl, 3-Methyl-5-phenylpentan-1-yl, 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-4-penten-2-yl, 2-Methyl-4-phenylpentan-1-yl, cis-3-Hexen-1-yl, 3,7-Dimethyl-6-octen-1-yl, 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-yl, 7-Methoxy-3,7-dimethyloctan-2-yl, 6,8-Dimethylnonan-2-yl, cis-6-Nonen-1-yl, 2,6-Nonadien-1-yl, 4-Methyl-3-decen-5-yl, Benzyl, 2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenyl, 2-Methoxy-4-(2-propenyl)phenyl und Mischungen hiervon. Der Einsatz solcher Substanzen, insbesondere in den erfindungsgemäß einsetzbaren (vorzugsweise wasserunlöslichen) Mikrokapseln, entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

Weitere besonders vorteilhafte, erfindungsgemäß einsetzbare Riechstoffvorläufer, sind Acetale oder Ketale, vorzugsweise gehorchend der folgenden Formel



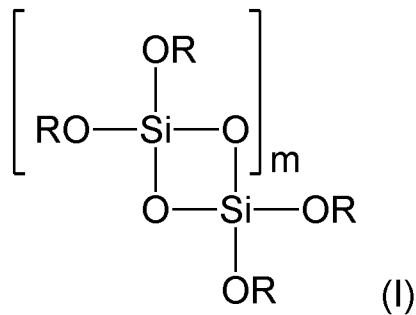
in welcher R lineares C1-C20-Alkyl, verzweigtes C3-C20-Alcyl, cyclisches C6-C20-Alkyl, verzweigtes cyclisches C6-C20-Alkyl, lineares C2-C20-Alkenyl, verzweigtes C3-C20-Alkenyl, cyclisches C6-C20-Alkenyl, verzweigtes cyc-lisches C6-C20-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C6-C20-Aryl und Mischungen hiervon ist; R¹ Wasserstoff oder R ist; R² und R³ jeweils unabhängig voneinander gewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus line-ares C1-C20-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-Al-kenyl, C6-C20-Aryl, substituiertes C7-C20-Aryl und Mischungen hiervon. Der Einsatz solcher Substanzen, insbesondere in den erfindungsgemäß einsetzbaren (vorzugsweise wasserunlöslichen) Mikrokapseln, entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

Weitere besonders vorteilhafte, erfindungsgemäß einsetzbare Riechstoffvorläufer gehorchen der folgenden Formel

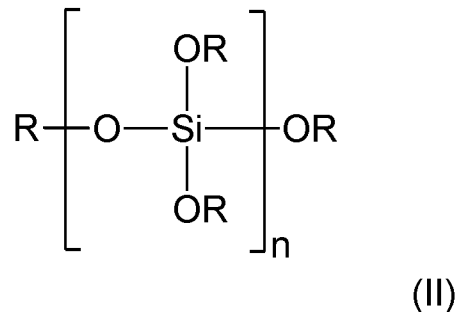


in welcher R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander lineares, verzweigtes oder substituiertes C1-C20- Alkyl; lineares, verzweigtes oder subsituiertes C2-C20-Alkenyl; substituiertes oder unsubstituiertes, cyclisches C5-C20-Al-ky; substituiertes oder unsubstituiertes C6-C20-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes C2-C40-Alkylenoxy; substituiertes oder unsubstituiertes C3-C40-Alkylenoxyalkyl; substituiertes oder unsubstituiertes C6-C40-Alky-lenaryl; substituiertes oder unsubstituiertes C6- C32-Aryloxy; substituiertes oder unsubstituiertes C6-C40-Alkylen-oxyaryl; C6-C40-Oxyalkylenaryl; und Mischungen hiervon sind. Der Einsatz solcher Substanzen, insbesondere in den erfindungsgemäß einsetzbaren (vorzugsweise wasserunlöslichen) Mikrokapseln, entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die eingesetzten Riechstoffe Kieselsäureester-Mischungen umfassen, welche Kieselsäureester der hier unmittelbar folgenden Formeln (I) und (II)



und



enthalten, wobei alle R unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die H, die geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten C1-6-Kohlenwasserstoffreste und die Riechstoffalkoholreste und/oder Biozidalkoholreste enthält, und m Werte aus dem Bereich 1 bis 20 und n Werte aus dem Bereich 2 bis 100 annimmt. Vorzugsweise enthalten die Kieselsäureester der Formeln (I) und (II) jeweils zumindest einen Riechstoffalkoholrest und/oder Biozidalkoholrest.

Die Kieselsäureester-Mischungen können insbesondere in den erfindungsgemäß einsetzbaren (vorzugsweise wasserunlöslichen) Mikrokapseln zum Einsatz gelangen. Es konnte überraschend gefunden werden, dass die Anwesenheit der Kieselsäureester-Mischungen dazu führt, dass der erfindungsgemäß angestrebte Zweck noch weiter verbessert werden kann.

Besonders geeignete Riechstoffvorläufer sind Reaktionsprodukte von Verbindungen, die mindestens eine primäre und/oder sekundäre Amingruppe umfassen, beispielsweise einem aminofunktionellen Polymer, insbesondere einem aminofunktionellen Silikon, und einem Duftstoffbestandteil, der aus Keton, Aldehyd und Mischungen davon ausgewählt ist. Der Einsatz solcher Substanzen, insbesondere in den erfindungsgemäß einsetzbaren (vorzugsweise wasserunlöslichen) Mikrokapseln, entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

Das erfindungsgemäße Additiv wird, wie beschrieben, zur Herstellung von Polyurethansystemen eingesetzt. Die Herstellung der Polyurethansysteme unter Einsatz des erfindungsgemäß Additivs kann vorteilhafterweise auf die übliche Weise erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethansystems durch Umsetzung einer oder mehrerer Polyolkomponenten mit einer oder mehrerer Isocyanatkomponenten in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren, die die

Reaktionen Isocyanat-Polyol und/oder Isocyanat-Wasser und/oder die Isocyanat-Trimerisierung katalysieren, wobei ein erfindungsgemäßes riechstoffhaltiges Additiv, wie zuvor beschrieben, eingesetzt wird. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Polyurethansysteme kann es vorteilhaft sein, wenn außerdem Wasser, physikalische Treibmittel, Flammenschutzmittel und/oder weitere Additive zugegeben werden.

Bei dem Polyurethansystem kann es sich insbesondere um Polyurethanbeschichtungen, Polyurethanadhäsive, Polyurethandichtmittel, Polyurethanelastomere oder insbesondere Polyurethanschäumen/-schaumstoffe handeln.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polyurethansystem, insbesondere Polyurethanschaum/-schaumstoff, hergestellt unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Additivs wie zuvor beschrieben, insbesondere aufweisend 0,00001 bis 5 Gew.-% des Additives. Bei dem Polyurethanschaum/-schaumstoff handelt es sich insbesondere um Polyurethanhartschaum, Polyurethanweichschaum, viskoelastischen Schaum, HR-Schaum, halbharten Polyurethanschaum, thermoverformbaren Polyurethanschaum oder Integralschaum.

Als Isocyanatkomponente können in dem erfindungsgemäßen Verfahren alle Isocyanate, insbesondere die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate eingesetzt werden. Geeignete Isocyanate im Sinne dieser Erfindung sind vorzugsweise alle multifunktionalen organischen Isocyanate, wie beispielsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und seine Isomeren, Toluoldiisocyanat (TDI), Hexamethylendiisocyanat (HMDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI). Besonders geeignet ist das als „polymeres MDI“ („crude MDI“) bekannte Gemisch aus MDI und höher kondensierten Analogon mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 4, sowie die verschiedenen Isomere des TDI in reiner Form oder als Isomerengemisch. Besonders bevorzugte Isocyanate sind Mischungen von TDI und MDI.

Als Polyolkomponente geeignete Polyole im Sinne dieser Erfindung sind vorzugsweise alle organischen Substanzen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, sowie deren Zubereitungen einsetzbar. Bevorzugte Polyole sind alle zur Herstellung von Polyurethansystemen, insbesondere Polyurethanschaumstoffen üblicherweise verwendeten Polyetherpolyole und Polyesterpolyole.

Polyetherpolyole können z. B. durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen oder Aminen mit Alkylenoxiden gewonnen werden. Polyesterpolyole basieren vorzugsweise auf Estern mehrwertiger Carbonsäuren (die entweder aliphatisch, beispielsweise Adipinsäure, oder aromatisch, beispielsweise Phthalsäure oder Terephthalsäure, sein können) mit mehrwertigen Alkoholen (meist Glycolen). Zudem können auf natürlichen Ölen basierende Polyether (natural oil based polyols, NOPs) eingesetzt werden. Diese Polyole werden aus natürlichen Ölen wie z.B. Soja- oder Palmöl gewonnen und können unmodifiziert oder modifiziert verwendet werden.

Eine weitere Klasse von Polyolen sind solche, die als Prepolymere durch Umsetzung von Polyol mit Isocyanat in einem Molverhältnis von 100 zu 1 bis 5 zu 1, bevorzugt 50 zu 1 bis 10 zu 1 erhalten werden. Solche Prepolymere werden vorzugsweise gelöst in Polyol eingesetzt, wobei das Polyol bevorzugt dem zur Herstellung der Prepolymeren eingesetzten Polyol entspricht.

Noch eine weitere Klasse von vorzugsweise einsetzbaren Polyolen stellen die sogenannten Füllkörperpolyole (Polymerpolyole) dar. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie feste organische Füllstoffe bis zu einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% oder mehr in disperser Verteilung enthalten. Man kann z.B. unter anderem verwenden:

SAN-Polyole: Dies sind hochreaktive Polyole, welche ein Copolymer auf der Basis Styrol/Acrylnitril (SAN) dispergiert enthalten.

PHD-Polyole: Dies sind hochreaktive Polyole, welche Polyharnstoff ebenfalls in dispergierter Form enthalten.

PIPA-Polyole: Dies sind hochreaktive Polyole, welche ein Polyurethan, beispielsweise durch in situ-Reaktion eines Isocyanats mit einem Alkanolamin in einem konventionellen Polyol gebildet, in dispergierter Form enthalten.

Der Festkörperanteil, der je nach Anwendung bevorzugt zwischen 5 und 40 Gew.-%, bezogen auf das Polyol liegen kann, ist für eine verbesserte Zellöffnung verantwortlich, so dass das Polyol insbesondere mit TDI kontrolliert verschäumbar wird und kein Schrumpfen der Schäume auftritt. Der Festkörper wirkt damit als wesentliche Prozesshilfe. Eine weitere Funktion besteht darin, über den Feststoffanteil die Härte zu kontrollieren, denn höhere Festkörperanteile bewirken eine höhere Härte des Schaums.

Die Formulierungen mit feststoffhaltigen Polyolen sind deutlich weniger eigenstabil und bedürfen daher neben der chemischen Stabilisierung durch die Vernetzungsreaktion eher auch zusätzlich einer physikalischen Stabilisierung.

Je nach Feststoffgehalt der Polyole können diese z.B. alleine oder z.B. in Abmischung mit den oben genannten ungefüllten Polyolen eingesetzt werden.

Ein im Rahmen dieser Erfindung bevorzugtes Verhältnis von Isocyanatkomponente zu Polyolkomponente, ausgedrückt als Index, liegt im Bereich von 10 bis 1000, bevorzugt 40 bis 350. Dieser Index beschreibt das Verhältnis von tatsächlich eingesetztem Isocyanat zu (für eine stöchiometrische Umsetzung mit Polyol) berechnetem Isocyanat. Ein Index von 100 steht für ein molares Verhältnis der reaktiven Gruppen von 1 zu 1.

Geeignete Katalysatoren, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, sind vorzugsweise Substanzen, die die Gelreaktion (Isocyanat-Polyol), die Treibreaktion (Isocyanat-

Wasser) oder die Di- bzw. Trimerisierung des Isocyanats katalysieren. Typische Beispiele sind Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethylhexandiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Pentamethyldipropylentriamin, Triethylendiamin, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, N-Ethylmorpholin, Tris(dimethylaminopropyl)hexahydro-1,3,5-triazin, Dimethylaminoethanol, Dimethylaminoethoxyethanol und Bis(dimethylaminoethyl)ether, Zinnsalze organsicher Carbonsäuren, Zinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat und Kaliumsalze wie Kaliumacetat. Der Einsatz reaktiver Amine, wie z.B. Dimethylaminoethoxyethanol, die im Polyurethansystem, insbesondere –schaum, chemisch gebunden werden, entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

Geeignete Einsatzmengen dieser Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren richten sich nach dem Typ des Katalysators und liegen üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 5 pphp (= Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyol) bzw. 0,1 bis 10 pphp für Kaliumsalze.

Geeignete Wasser-Gehalte im erfindungsgemäßen Verfahren hängen davon ab, ob zusätzlich zum Wasser noch physikalische Treibmittel eingesetzt werden oder nicht. Bei rein Wasser-getriebenen Schäumen liegen die Werte typischerweise bei vorzugsweise 1 bis 20 pphp, werden zusätzlich andere Treibmittel eingesetzt, verringert sich die Einsatzmenge auf üblicherweise z.B. 0 oder z.B. 0,1 bis 5 pphp. Zur Erlangung hoher Schaumraumgewichte werden vorzugsweise weder Wasser noch andere Treibmittel eingesetzt.

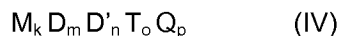
Geeignete physikalische Treibmittel im Sinne dieser Erfindung sind Gase, beispielsweise verflüssigtes CO₂, und leichtflüchtige Flüssigkeiten, beispielsweise Kohlenwasserstoffe mit 4 oder 5 Kohlenstoff-Atomen, bevorzugt cyclo-, iso- und n-Pentan, Fluorkohlenwasserstoffe, bevorzugt HFC 245fa, HFC 134a und HFC 365mfc, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, bevorzugt HCFC 141b, Sauerstoff-haltige Verbindungen wie Methylformiat und Dimethoxymethan, oder Chlorkohlenwasserstoffe, bevorzugt Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan. Des Weiteren eignen sich Ketone (z.B. Aceton) oder Aldehyde (z.B. Methylal) als Treibmittel.

Als Stabilisatoren können die im Stand der Technik genannten Substanzen verwendet werden. Vorteilhafterweise können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein oder mehrere Stabilisatoren enthalten. Dabei handelt es sich insbesondere um Kohlenstoffatome aufweisende Siliziumverbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus den Polysiloxanen, Polydimethylsiloxanen, organomodifizierten Polysiloxanen, Polyethermodifizierten Polysiloxanen und Polyether-Polysiloxan-Copolymeren.

Als ein oder mehrere Kohlenstoffatome aufweisende Siliziumverbindungen können die im Stand der Technik genannten Substanzen verwendet werden. Vorzugsweise werden solche Si-Verbindungen eingesetzt, die für den jeweiligen Schaumtypen besonders geeignet sind. Geeignete Siloxane sind beispielsweise in den folgenden Schriften beschrieben: EP 0839852, EP 1544235, DE 102004001408, WO 2005/118668, US 2007/0072951, DE 2533074, EP 1537159 EP 533202, US

3933695, EP 0780414, DE 4239054, DE 4229402, EP 0867465. Die Herstellung der Si-Verbindungen kann wie im Stand der Technik beschrieben erfolgen. Geeignete Beispiele sind z. B. in US 4147847, EP 0493836 und US 4855379 beschrieben.

- 5 Insbesondere können organisch modifizierte Si-Verbindungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte, einsetzbare organisch modifizierte Si-Verbindungen sind z.B. solche gemäß nachfolgender Formel (IV)



mit

10 $M = [R^2 R^1_2 SiO_{1/2}]$

$$D = [R^1 R^1 SiO_{2/2}]$$

$$D' = [R^3 R^1 SiO_{2/2}]$$

$$T = [R^1 SiO_{3/2}]$$

$$Q = [SiO_{4/2}]$$

- 15 $k = 0$ bis 22, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2

$m = 0$ bis 400, bevorzugt 0 bis 200, besonders bevorzugt 2 bis 100

$n = 0$ bis 50, bevorzugt 0,5 bis 20, besonders bevorzugt 0,7 bis 9

$o = 0$ bis 10, bevorzugt 0 bis 5, insbesondere bevorzugt 0

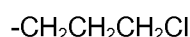
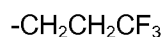
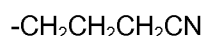
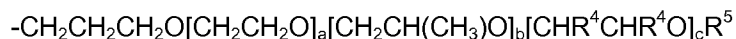
$p = 0$ bis 10 bevorzugt 0 bis 5, insbesondere bevorzugt 0

- 20 $R^2 = R^1$ oder R^3

$R^1 =$ unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylreste oder H, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl oder Phenyl, bevorzugt Methyl oder Phenyl

$R^3 =$ organische Modifikationen z.B. Polyether oder ein einwertiger Rest mit 1 bis 30 C-Atomen mit wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, S, O, P, F, Cl, Br

- 25 Bevorzugt sind R^3 in Formel (IV) Reste aus der Gruppe,



- 30 mit

$R^5 =$ Alkyl, Aryl, Urethan, Carboxyl, Silyl oder H, bevorzugt H, -Me, oder -C(O)Me

$R^4 =$ Alkyl, Aryl, die ggf. durch Sauerstoff unterbrochen sein können, insbesondere bevorzugt H, Me, Et oder Ph,

$a = 0$ bis 100, bevorzugt 0,5 bis 70, besonders bevorzugt 1 - 40

- 35 $b = 0$ bis 100, bevorzugt 0,5 bis 70, besonders bevorzugt 0 - 40

$c = 0$ bis 50, bevorzugt 0 bis 15, insbesondere bevorzugt 0

$a + b + c > 3$.

Insbesondere können unmodifizierte Si-Verbindungen eingesetzt werden.

- 40 Besonders bevorzugte, einsetzbare unmodifizierte Si-Verbindungen sind z.B. solche der nachfolgenden Formel (V)



mit

M, D wie bei voriger Formel (IV) definiert, und

q = 2

5 r = 0 bis 50, bevorzugt 1 bis 40, besonders bevorzugt 2 bis 30.

Besonders bevorzugt können die oben genannten Si-Verbindungen, insbesondere der Formel (IV) und/oder (V) einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden. In Fall von Mischungen kann zusätzlich ein Kompatibilisator eingesetzt werden. Dieser kann ausgewählt sein aus der Gruppe
10 aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt aliphatische Polyether oder Polyester.

Es kann vorteilhaft sein, wenn in den Siloxanverbindungen der Formel (IV) mindestens 10 Äquivalenz-% (und höchstens 50 Äquivalenz-%) der Reste R² Alkyl-Gruppen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen sind
15 (bezogen auf die Gesamtzahl der Reste R² in der Siloxanverbindung).

Vorzugsweise können von 0,05 bis 10 Massenteile Siliziumverbindungen pro 100 Massenteile Polyolkomponenten eingesetzt werden.

Insbesondere der Einsatz der vorgenannten Siliziumverbindungen in Kombination mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Additiven ermöglicht sehr gute Resultate im Hinblick auf die erfindungsgemäß angestrebten Polyurethane.
20

Neben oder an Stelle von Wasser und ggf. physikalischen Treibmitteln, können auch andere chemische Treibmittel, die mit Isocyanaten unter Gasentwicklung reagieren, wie beispielsweise Ameisensäure oder Carbonate in der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzung vorhanden sein.
25

Geeignete optionale Flammenschutzmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind bevorzugt flüssige organische Phosphorverbindungen, wie halogenfreie organische Phosphate, z.B. Triethylphosphat (TEP), halogenierte Phosphate, z.B. Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP) und Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und organische Phosphonate, z.B. Dimethylmethanphosphonat (DMMP), Dimethylpropanphosphonat (DMPP), oder Feststoffe wie Ammoniumpolyphosphat (APP) und roter Phosphor. Des Weiteren sind als Flammenschutzmittel halogenierte Verbindungen, beispielsweise halogenierte Polyole, sowie Feststoffe wie Blähgraphit und Melamin geeignet.
30

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Polyurethansysteme, insbesondere Polyurethanschäume hergestellt werden, die besonders geruchsneutral sind.
35

Die Bezeichnung Polyurethan ist im Sinne der Erfindung insbesondere als Oberbegriff für ein aus Di- bzw. Polyisocyanaten und Polyolen oder anderen gegenüber Isocyanat reaktive Spezies, wie z.B. Aminen, hergestelltes Polymer zu verstehen, wobei die Urethan-Bindung nicht ausschließlicher oder
40 überwiegender Bindungstyp sein muss. Auch Polyisocyanurate und Polyharnstoffe sind ausdrücklich mit eingeschlossen.

Die erfindungsgemäße Herstellung von Polyurethansystemen, insbesondere Polyurethanschaumstoffen bzw. die Herstellung der Polyurethansysteme/Polyurethanschaumstoffe kann nach allen dem Fachmann geläufigen Verfahren erfolgen, beispielsweise im Handmischverfahren oder bevorzugt mit Hilfe von Hochdruck- oder Niederdruck-Verschäumungsmaschinen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Eine diskontinuierliche Durchführung des Verfahrens ist bevorzugt bei der Herstellung von Formschäumen, Kühlschränken oder Paneelen. Eine kontinuierliche Verfahrensführung ist bei der Herstellung von Dämmplatten, Metallverbundelementen, Blöcken oder bei Sprühverfahren bevorzugt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können die erfindungsgemäß verwendeten riechstoffhaltigen Additive vorzugsweise direkt vor oder aber auch erst während der Reaktion (zur Ausbildung der Urethanbindungen) zugemischt werden. Bevorzugt erfolgt die Zusammenführung/Zudosierung der Verbindung in einem Mischkopf, sowie auch in einem Batchverfahren für fertige Polyolsysteme. Auch eine nachträgliche Zugabe des Additivs zum ansonsten fertigen Produkt ist von der Erfindung mitumfasst.

Die erfindungsgemäßen Polyurethansysteme können vorzugsweise 0,0001 bis 10 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,005 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Polyurethansystems, des erfindungsgemäßen Additivs enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polyurethansysteme können vorzugsweise ein Polyurethanschaum, insbesondere z. B. ein Polyurethanhartschaum, ein Polyurethanweichschaum, ein viskoelastischer Schaum, ein HR-Schaum, ein halbharter Polyurethanschaum, ein thermoverformbarer Polyurethanschaum oder ein Integralschaum, bevorzugt ein Polyurethan HR-Schaum sein.

Die erfindungsgemäßen Polyurethansysteme, bevorzugt Polyurethanschäume, können z. B. als Kühlschranksisolierung, Dämmplatte, Sandwichelement, Rohrisolation, Sprühschaum, 1- & 1,5-Komponenten-Dosenschaum (ein 1,5-Komponenten-Dosenschaum ist ein Schaum der durch zerstören eines Behälters in der Dose erzeugt wird), Holzimitat, Modellschaum, Verpackungsschaum, Matratze, Möbelpolster, Automobil-Sitzpolster, Kopfstütze, Instrumententafel, Automobil-Innenverkleidung, Automobil-Dachhimmel, Schallabsorptionsmaterial, Lenkrad, Schuhsohle, Teppichrückseitenschaum, Filterschaum, Dichtschaum, Dichtmittel und Kleber oder zur Herstellung entsprechender Produkte verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethanschaum, umfassend wenigstens einen Urethan- und/oder Isocyanurat-Katalysator, wenigstens ein Treibmittel, wenigstens eine Isocyanatkomponente und ein erfindungsgemäßes Additiv.

Der Begriff der Zusammensetzung in diesem Sinne umfasst auch Mehrkomponentenzusammensetzungen, bei denen zwei oder mehr Komponenten zu mischen sind, um eine chemische Reaktion zu erzeugen, welche zur Herstellung von Polyurethanschaum führt. Der Begriff der Zusammensetzung in diesem Sinne umfasst insbesondere das Gemisch (Mischung) wenigstens eines Urethan- und/oder Isocyanurat-Katalysators, wenigstens eines Treibmittels, wenigstens einer Isocyanatkomponente und wenigstens einer Polyolkomponente sowie eines erfindungsgemäßen Additivs.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethanschaum kann Polyol z.B. in Mengen von 25 bis 75 Gew.-%, Wasser z.B. in Mengen von 1 bis 7 Gew.-%, Katalysator z.B. in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.-%, physikalisches Treibmittel z.B. in Mengen von 0 bis 25 Gew.-% (z.B. 0,1 bis 25 Gew.-%), Stabilisatoren (wie z. B. Si-haltige und nicht Si-haltige, insbesondere Si-haltige und nicht Si-haltige organische Stabilisatoren und Tenside) z.B. in Mengen von 0,3 bis 5 Gew.-%, Isocyanat z.B. in Mengen von 20 bis 50 Gew.% und das erfindungsgemäß einzusetzende Additiv z.B. in Mengen von 0,00001 bis 5 Gew.-% (vorzugsweise 0,00005 bis 2,5 Gew.-%), enthalten.

Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen dieser vorgenannten Zusammensetzungen wird insbesondere mit Blick auf das einzusetzende Additiv auf die vorangegangene Beschreibung verwiesen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Additive zur Verbesserung des Geruches von Polyurethanschäumen und/oder zur Bereitstellung von geruchsneutralen Polyurethanschäumen. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Additive kann dabei, wie zuvor beschrieben, zu dem Polyurethansystem (insbesondere Polyurethanschaumstoff), vorzugsweise in einer Menge von 0,00001 bis 10 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,005 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethansystems (insbesondere Polyurethanschaumstoffs) erfolgen, wobei die Zugabe vor, während oder nach der Herstellung des Polyurethansystems (insbesondere des Polyurethanschaumstoffs) erfolgen kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polyurethansystem (insbesondere Polyurethanschaumstoff), enthaltend Additive, wie zuvor beschrieben, in einer Menge von vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,005 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,10 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethansystems (insbesondere Polyurethanschaumstoffs), insbesondere erhältlich durch Zugabe der Additive vor, während oder nach der Herstellung des Polyurethansystem, insbesondere Polyurethanschaumstoffs.

Gewünschtenfalls kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergänzend auch noch auf den optionalen Einsatz an sich bekannter Geruchsabsorber zurückgegriffen werden. Hierzu zählen zum einen Silicate, wie vorzugsweise Schichtsilicate, wie z.B. Montmorillonit, Kaolinit, Bentonit und Talkum. Weitere optional ergänzend einsetzbare Geruchsabsorber sind beispielsweise Zeolithe, Zinkricinoleat, Cyclodextrine sowie Chlorophyll. Dabei hat sich im Rahmen der Erfindung

insbesondere der ergänzende, allerdings rein optionale Einsatz von Zinkricinoleat und/oder Cyclodextrinen bewährt. Bezogen auf das Gewicht des resultierenden PU-Systems, insbesondere -schaums, können die soeben genannten optional einsetzbaren bekannten Geruchsabsorber gewünschtenfalls in Mengen bis zu 5 Gew.-% eingesetzt werden, z.B. gewünschtenfalls in Mengen von 0,001 bis 3 Gew.-%.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethansysteme, insbesondere -schäume, als Kühltischisolierung, Dämmplatte, Sandwichelement, Rohrisolation, Sprühschaum, 1- & 1,5-Komponenten-Dosenschaum, Holzimitat, Modellschaum, Verpackungsschaum, Matratze, Möbelpolster, Werkstoff in Kraftfahrzeuginnenräumen, Automobil-Sitzpolster, Kopfstütze, Instrumententafel, Automobil-Innenverkleidung, Automobil-Dachhimmel, Schallabsorptionsmaterial, Lenkrad, Schuhsole, Teppichrückseitenschaum, Filterschaum, Dichtschaum, Dichtmittel und Kleber oder zur Herstellung entsprechender Produkte, insbesondere als Werkstoff in Kraftfahrzeuginnenräumen.

In den nachfolgend aufgeführten Beispielen wird die vorliegende Erfindung beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der gesamten Beschreibung und den Ansprüchen ergibt, auf die in den Beispielen genannten Ausführungsformen beschränkt sein soll.

Beispiele

Zur Bewertung der Schlechtgeruchseliminierung wurde ein erfindungsgemäßes riechstoffhaltiges Additiv in einem Polyurethan-Weichschaumstoff (A) verschäumt.

- 5 Das erfindungsgemäße riechstoffhaltige Additiv genügte in seinen Bestandteilen der folgenden Rahmenrezeptur:

25-30 Gew.-% Riechstoffe mit einem ClogP-Wert > 4 und einem Siedepunkt > 275°C,

10-15 Gew.-% Riechstoffe mit einem ClogP-Wert < 3,

30-45 Gew.-% Lösungsmittel (DPG)

- 10 10-25 Gew.-% weitere Riechstoffe

0,1-2 Gew.-% Emulgator, Antioxidationsmittel

Zum Vergleich wurde anstelle des erfindungsgemäßen Additives der Riechstoff Limonen (Siedepunkt 177,6 °C; clogP 4,35) in ansonsten gleicher Weise in einem Polyurethan-Weichschaumstoff (B) verschäumt.

15

Der Anteil der dabei jeweils gesamt eingesetzten Riechstoffe betrug jeweils 0,1 Gewichtsteile bezogen auf die angegebene Rezeptur.

- 20 Die beiden derart mit Riechstoffen versetzten Schäume wurden jeweils mit einem Schaum (C) verglichen, dem gar kein Riechstoff zugegeben wurde.

Die Herstellung der Schäume erfolgte nach folgenden Angaben bei 22 °C und 753 mm Hg Luftdruck in einer Kastenform aus Holz mit Polyethylen-Folie als Trennmittel:

25

- 0,07 Gewichtsteile Kosmos® 29 (Zinn(II) 2-ethylhexanoat)

- 30 Gewichtsteile Polyol CP 3322 (marktübliches Polyol der Firma DOW)

- 70 Gewichtsteile Polyol CP 755 (marktübliches Polyol der Firma DOW)

- 7 Gewichtsteile Polyol CP 1421 (marktübliches Polyol der Firma DOW)

- 30 - 1,95 Gewichtsteile Wasser

- 0,2 Gewichtsteile Tegoamin® BDE (Bis(dimethylaminoethyl)ether-Lösung)

- 0,3 Gewichtsteile Tegoamin® 33 (Triethylendiamin-Lösung)

- 0,2 Gewichtsteile Tegoamin® DMEA (Dimethylethanolamin-Lösung)

- 0,3 Gewichtsteile Ortegol® 76 (Zellöffner-Additiv)

- 35 - 0,9 Gewichtsteile Tegostab® BF 2470 (Silikon-Schaumstabilisator)

- 40,3 Gewichtsteile Toluylendiisocyanat (TDI 80) (entsprechend einem Index von 85).

und 0,1 Gewichtsteile Riechstoffe (via riechstoffhaltiges Additiv bei Schaum A; via Limonen bei Schaum B; ohne Riechstoff bei Schaum C).

- 40 In einem Pappbecher werden der Zinnkatalysator Zinn(II)-2-ethylhexanoat, die drei Polyole, das Wasser und die drei Aminkatalysatoren vorgelegt und für 60 s mit einem Scheibenrührer bei 1000

U/min vermischt. Hierzu wird auch das riechstoffhaltige Additiv (für Schaum A) bzw. das Limonen (für Schaum B) zugemischt. Anschließend wird das Isocyanat zugegeben und mit dem gleichen Rührer für 7s bei 1500 U/min eingearbeitet. Dabei beginnt die Mischung im Becher aufzuschäumen. Deshalb wird sie direkt nach dem Ende des Rührens in eine Verschäumungsbox gegossen. Diese hat eine Grundfläche von 17 x 17 cm und eine Höhe von 30 cm. Nach Außen verhindert eine 5 cm dicke Isolierung aus PU-Schaum ein zu schnelles Abkühlen. Innen ist die Box mit einer Kunststoffolie ausgelegt, um den ausgehärteten Schaum anschließend entnehmen zu können. Der Schaum steigt nach dem Eingießen in der Verschäumungsbox auf.

Der fertige Schaum wurde anschließend in geruchsneutralen Kunststofftüten luftdicht aufbewahrt. Für die Geruchsbewertung des Schaums wurden Würfel der Größe 10·10·10 cm³ ausgeschnitten und in Gläser mit einem Volumen von 1 L überführt, aus denen die Proben abgerochen wurden. Die Gläser wurden mit einem Schraubdeckel verschlossen. Die geruchliche Überprüfung erfolgte nach 24 stündiger Lagerung der Gläser bei 22°C.

Die geruchliche Überprüfung wurde von einem trainierten Panel mit einer Anzahl von 11 Personen bewertet. Hierbei wurden zwei Parameter abgefragt:

- Intensität des Geruchs = Ausmaß des Geruches
- Akzeptanz des Geruchs = Ausmaß des Missempfindens

Die Schaumproben (A), (B) wurden jeweils gegen (C) verglichen.

Vergleich: Unbehandelter Schaum (C) und Schaum mit erfindungsgemäßigem Additiv (A)

Intensität des Geruchs	C (Vergleichsprobe) riecht stärker	9
	A (Probe mit Additiv) riecht stärker	2
	Kein Unterschied/nicht sicher	0
Akzeptanz des Geruchs	C (Vergleichsprobe) riecht unangenehmer	10
	A (Probe mit Additiv) riecht unangenehmer	0
	Kein Unterschied/nicht sicher	1
Charakteristik des Geruchs der erfindungsgemäßen Probe (A)	Probe riecht parfümiert	2
	Probe riecht neutral	8
	kein Unterschied/nicht sicher	1

Wie die Tabelle zeigt, konnte durch das Additiv die Intensität des Geruches gegenüber der Vergleichsprobe reduziert werden. Außerdem wurde der Geruch der Vergleichsprobe als unangenehmer empfunden. Dabei stuft eine deutliche Mehrzahl der Probanden die erfindungsgemäße Probe als geruchsneutral ein.

Die geruchliche Überprüfung wurde von den Probanden noch 2 mal wiederholt, wobei die vorgenannten Ergebnisse in genau der gleichen Weise bestätigt wurden.

Vergleich: Unbehandelter Schaum (C) und Schaum Limonen (B)

Intensität des Geruchs	C (Vergleichsprobe) riecht stärker	4
	B (mit Limonen parfümierte Probe) riecht stärker	5
	Kein Unterschied/nicht sicher	2
Gefallen des Geruchs	C (Vergleichsprobe) riecht unangenehmer	6
	B (mit Limonen parfümierte Probe) riecht unangenehmer	1
	Kein Unterschied/nicht sicher	4
Charakteristik des Geruchs der mit Limonen parfümierten Probe (C)	Probe riecht parfümiert	10
	Probe riecht neutral	1
	kein Unterschied/nicht sicher	0

Wie die Tabelle zeigt, konnte durch den zugesetzten Riechstoff die Intensität des Geruches gegenüber der Vergleichsprobe nicht reduziert werden. Die Mehrheit der Probanden vertrat die Ansicht, dass die parfümierte Probe sogar noch stärker riecht. Der Geruch der Vergleichsprobe wurde als unangenehmer empfunden. Die ganz überwiegende Mehrzahl der Probanden stuft die mit Limonen parfümierte Probe als nicht geruchsneutral ein.

Auch diese geruchliche Überprüfung wurde von den Probanden noch 2 mal wiederholt, wobei die vorgenannten Ergebnisse in genau der gleichen Weise bestätigt wurden.

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Probanden einem Schaum, der mit einem erfindungsgemäßen Additiv behandelt wurde, als weniger intensiv riechend beurteilt haben, wobei der verbleibende Restgeruch auf größere Akzeptanz stieß als der Geruch des unbehandelten Objektes. Zusätzlich urteilten sie überwiegend, dass die Probe nicht wie mit Parfüm überdeckt riecht, sondern
5 eher als geruchsneutral einzustufen ist, was als Hinweis auf eine Schlechtgeruchsauslöschung zu werten ist.

Bei Einsatz des nicht erfindungsgemäßen Riechstoffes wurde dagegen mehrheitlich keine Reduktion der Geruchsintensität beobachtet. Die behandelte Probe roch vielmehr wie mit Parfüm überdeckt.
10 Hinweise auf eine Schlechtgeruchsauslöschung konnten nicht gefunden werden.

Patentansprüche:

1. Riechstoffhaltiges Additiv für die Herstellung von Polyurethansystemen, insbesondere eines Polyurethanschaums, wobei mindestens 5 Gew.-% der enthaltenen Riechstoffe, bezogen auf die Gesamtmenge aller im Additiv enthaltenen Riechstoffe, einen ClogP-Wert > 4 und einen Siedepunkt > 275°C aufweisen.
2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.-%, vorteilhafterweise mindestens 20 Gew.-%, in weiter vorteilhafter Weise mindestens 25 Gew.-% und insbesondere mindestens 30 Gew.-% der enthaltenen Riechstoffe, bezogen auf die Gesamtmenge aller im Additiv enthaltenen Riechstoffe, einen ClogP-Wert > 4 und einen Siedepunkt > 275°C aufweisen.
3. Additiv nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Riechstoffe mit ClogP-Wert > 4 und Siedepunkt > 275°C ausgewählt sind aus der Gruppe Ambrettolid, Amylzimtaldehyd, Amylzimtaldehyddimethylacetal, iso-Amylsalicylat, Aurantiol, Benzylsalicylat, Cardinen, Cedrol, Cedrylacetat, Cinnamylcinnamat, Cyclohexylsalicylat, Ethylbrassylat, Exaltolid, Geranylanthranilat, Hexadecanolid, Hexylzimtaldehyd, Hexylsalicylat, Methyldihydrojasmon, Oxahexadecanolid-10, Patchoulialkohol, Phantolid, Phenylethylbenzoat, Thibetolid, gamma-Undecalacton und/oder Vetiverylacetat.
4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 15 Gew.-% der enthaltenen Riechstoffe, bezogen auf die Gesamtmenge aller im Additiv enthaltenen Riechstoffe, einen ClogP-Wert < 3 aufweisen.
5. Additiv nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Riechstoffe mit einem ClogP-Wert < 3 ausgewählt sind aus Menthon, Phenoxyethanol, Benzylmethylcarbinolacetat, Piperonal, Isobutylsalicylat, Phenoxyethylisobutytrat, Anisaldehyd, Floracetat, Rosenoxid, Cyclal C, Fruten, Ethyl-2-methylbutyrat, Benzylalkohol, Ethyl-2-methyl-pentanoat, Benzylacetat, Phenylethylalkohol, 2,4-Dimethyl-3-Cyclohexen-1-Carbaldehyd, Tricyclodecenylacetat, Methylisobutenyltetrahydropyran, 4-Methoxybenzaldehyd, 3,7-Dimethyl-1,6-Octadien-3-ol 4-Phenyl-butan-2-on, Phenylmethylethanoat, Vanillin, Coumarin und/oder Phenylacetaldehyddimethylacetal.
6. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zumindest 5 unterschiedliche, vorzugsweise zumindest 10 unterschiedliche und insbesondere zumindest 15 unterschiedliche Riechstoffe umfasst.
7. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die enthaltenen Riechstoffe wenigstens zum Teil mikroverkapselt sind.

8. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Riechstoffvorläufer enthalten sind.

9. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungsmittel, Antioxidationsmittel, (vorzugsweise tertiäre) Amine, Silikonstabilisatoren und/oder Emulgatoren enthalten sind.

10. Zusammensetzung für die Herstellung eines Polyurethansystems, insbesondere eines Polyurethanschaums, dadurch gekennzeichnet dass sie ein Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 9 sowie ein oder mehrere organische Isocyanate mit zwei oder mehr Isocyanat-Funktionen, ein oder mehrere Polyolen mit zwei oder mehr gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, Katalysator(en) für die Reaktionen Isocyanat-Polyol und/oder Isocyanat-Wasser und/oder die Isocyanat-Trimerisierung, Wasser, optional physikalische Treibmittel, optional Flammenschutzmittel und ggf. weitere Additive aufweist.

11. Verwendung von Additiven nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verbesserung des Geruches von Polyurethanschäumen.

12. Verwendung von Additiven nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Bereitstellung von geruchsneutralen Polyurethanschäumen.

13. Verwendung von Additiven nach einem der Ansprüche 11 oder 12, wobei die Additive vor, während oder nach der Herstellung der Polyurethanschäume zugesetzt werden.

14. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethansystems durch Umsetzung einer oder mehrerer Polyolkomponenten mit einer oder mehrerer Isocyanatkomponenten in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren, die die Reaktionen Isocyanat-Polyol und/oder Isocyanat-Wasser und/oder die Isocyanat-Trimerisierung katalysieren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 9 eingesetzt wird.

15. Polyurethansystem, hergestellt unter Verwendung einer Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, insbesondere aufweisend 0,00001 bis 5 Gew.-% des Additives nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

16. Verwendung von Polyurethansystemen gemäß Anspruch 15 als Kühlschrankisolierung, Dämmplatte, Sandwichelement, Rohrisolation, Sprühschaum, 1- & 1,5-Komponenten-Dosenschaum, Holzimitat, Modellschaum, Verpackungsschaum, Matratze, Möbelpolster, Werkstoff in Kraftfahrzeuginnenräumen, Automobil-Sitzpolster, Kopfstütze, Instrumententafel, Automobil-Innenverkleidung, Automobil-Dachhimmel, Schallabsorptionsmaterial, Lenkrad, Schuhsohle, Teppichrückseitenschaum, Filterschaum, Dichtschaum, Dichtmittel und Kleber oder zur Herstellung entsprechender Produkte, insbesondere als Werkstoff in Kraftfahrzeuginnenräumen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/063385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/00 C08L75/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2008/013042 A1 (HABASSI CHEFIK [FR] ET AL) 17 January 2008 (2008-01-17) claims 30, 35, 40, 41 -----	1,2,4, 6-16 3,5
X	JP 2004 002591 A (ACHILLES CORP) 8 January 2004 (2004-01-08) paragraph [0043] - paragraph [0046]; claims 1-8 -----	1-16
X	WO 2010/039452 A2 (INVISTA TECH SARL [CH]; LAMBERT JAMES MICHAEL [US]; IAVARONE CHARLES F) 8 April 2010 (2010-04-08) page 13, line 1 - page 17, line 7; claims 1,7 -----	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2015

Date of mailing of the international search report

31/07/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheid, Günther

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/063385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008013042	A1	17-01-2008	AT 410456 T 15-10-2008
			BR PI0512368 A 11-03-2008
			CN 101006114 A 25-07-2007
			EP 1771489 A1 11-04-2007
			FR 2871806 A1 23-12-2005
			JP 4982362 B2 25-07-2012
			JP 2008503635 A 07-02-2008
			KR 20070039055 A 11-04-2007
			US 2008013042 A1 17-01-2008
			WO 2006005874 A1 19-01-2006

JP 2004002591	A	08-01-2004	JP 4065147 B2 19-03-2008
			JP 2004002591 A 08-01-2004

WO 2010039452	A2	08-04-2010	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08K5/00 C08L75/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08K C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 2008/013042 A1 (HABASSI CHEFIK [FR] ET AL) 17. Januar 2008 (2008-01-17) Ansprüche 30, 35, 40, 41 -----	1,2,4, 6-16 3,5
X	JP 2004 002591 A (ACHILLES CORP) 8. Januar 2004 (2004-01-08) Absatz [0043] - Absatz [0046]; Ansprüche 1-8 -----	1-16
X	WO 2010/039452 A2 (INVISTA TECH SARL [CH]; LAMBERT JAMES MICHAEL [US]; IAVARONE CHARLES F) 8. April 2010 (2010-04-08) Seite 13, Zeile 1 - Seite 17, Zeile 7; Ansprüche 1,7 -----	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juli 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/07/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scheid, Günther

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063385

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2008013042	A1	17-01-2008	AT	410456 T	15-10-2008
			BR	PI0512368 A	11-03-2008
			CN	101006114 A	25-07-2007
			EP	1771489 A1	11-04-2007
			FR	2871806 A1	23-12-2005
			JP	4982362 B2	25-07-2012
			JP	2008503635 A	07-02-2008
			KR	20070039055 A	11-04-2007
			US	2008013042 A1	17-01-2008
			WO	2006005874 A1	19-01-2006

JP 2004002591	A	08-01-2004	JP	4065147 B2	19-03-2008
			JP	2004002591 A	08-01-2004

WO 2010039452	A2	08-04-2010	KEINE		
