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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. September 2008 (25.09.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/113820 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 77/38 (2006.01) *A61Q 13/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/053287

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2008 (19.03.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 012 909.4 19. März 2007 (19.03.2007) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS GMBH** [DE/DE]; Gebäude V 7, 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **LANGE, Horst** [DE/DE]; Tiefbauweg 34, 44879 Bochum (DE). **ROOS, Christopher** [DE/DE]; Rybniker Strasse 6, 51065 Köln (DE). **WAGNER, Roland** [DE/DE]; Himmerichweg 60, 53227 Bonn (DE). **KROPFGANS, Martin** [DE/DE]; Auf dem Broich 22, 51519 Odenthal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(54) Title: REACTIVE POLYORGANOSILOXANES MODIFIED WITH AROMATIC SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: MIT DUFTSTOFFEN MODIFIZIERTE, REAKTIVE POLYORGANOSILOXANE

(57) Abstract: The invention relates to polyorganosiloxanes modified with aromatic substances and comprising reactive groups, to a method for coating a substrate using the polyorganosiloxanes according to the invention, to the use of the polyorganosiloxanes according to the invention for releasing the aromatic substance, to a method for producing the polyorganosiloxanes according to the invention, and to the use thereof for example in cleaning agents or detergents, in care products, in products for finishing surfaces, and in cosmetics.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft mit Duftstoffen modifizierte, reaktive Gruppen aufweisende Polyorganosiloxane, ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrates unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane, Verwendung der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane zur Freisetzung des Duftstoffes, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane sowie deren Verwendung beispielsweise in Reinigungs- bzw. Waschmitteln, in Pflegemitteln, in Mitteln zur Ausrüstung von Oberflächen und in der Kosmetik.

WO 2008/113820 A2

MIT DUFTSTOFFEN MODIFIZIERTE, REAKTIVE POLYORGANOSILOXANE

BESCHREIBUNG:

Die Erfindung betrifft mit Duftstoffen modifizierte, reaktive Gruppen aufweisende Polyorganosiloxane, ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrates unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane, Verwendung der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane zur Freisetzung des Duftstoffes, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane sowie deren Verwendung beispielsweise in Reinigungs- bzw. Waschmitteln, in Pflegemitteln, in Mitteln zur Ausrüstung von Oberflächen und in der Kosmetik.

Bei vielen Anwendungen von kosmetischen Produkten und Produkten des täglichen Bedarfs zur Textil- und Haushaltsreinigung oder –pflege möchte man in der Anwendung einen möglichst lang anhaltenden spezifischen Wohlgeruch erzielen, der vom Anwender als angenehm empfunden wird.

Dazu ist vorgeschlagen worden, Reaktionsprodukte aus linearen Aminoalkylpolysiloxanen mit Keton- oder Aldehyd-Gruppen einzusetzen (EP 1062265 A1). Die vorgeschlagenen Produkte unterliegen bei Kontakt mit Feuchtigkeit bei niedrigen pH-Werten einer hydrolytischen Spaltung, wobei das Keto-Gruppen oder Aldehyd-Gruppen enthaltende Riechstoffmolekül sowie das Aminoalkylpolysiloxan zurückgebildet werden. Allerdings kann es in der Anwendung durch die Rückbildung von Aminoalkylpolysiloxanen zu störenden Sekundär-Geruchseindrücken kommen, die insbesondere in dem Ausmaß stärker werden, indem der freigesetzte Riechstoff verfliegt und der Eigengeruch des Aminoalkylpolysiloxans zum Tragen kommt. Ein weiteres Problem dieser Verbindungen besteht darin, dass sie insbesondere in flüssigen Systemen leicht von den Substraten abgespült werden und damit auch ein Verlust der Duftstoffkapazität einhergeht.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabenstellung zugrunde, duftstoffmodifizierte Polyorganosiloxane bereitzustellen, die einerseits eine hohe Substantivität (d.h. Dauerhaftigkeit des Anhaftens an ein Substrat) sowie andererseits einen möglichst geringen Geruch nach Freisetzung des Duftstoffes daraus aufweisen. Dies ist insbesondere aufgrund der gewünschten hohen Substantivität unbedingt erforderlich. Darüber hinaus ermöglicht es die verbesserte Substantivität, dass selbst nach Freisetzung des Duftstoffes, das zurückbleibende Polyorganosiloxan seine nutzbringenden weiteren Eigenschaften, wie seine oberflächenmodifizierenden Eigenschaften, wie weichmachende Eigenschaften dauerhaft ausübt. Weiterhin ermöglicht die Erhöhung der Substantivität der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane nicht nur die Verlängerung der Duftstofffreisetzungsdauer sondern erlaubt auch eine höhere Auftragsmenge, welche zu einer konzentrierteren Freisetzung von Duftstoff führt, mithin zu einem stärkeren Duft. Dies erlaubt es darüber hinaus, auch solche Duftstoffe zu verwenden, deren Duft erst bei höheren Konzentrationen wahrnehmbar ist. Die geringe Substantivität der bekannten duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxane führt weiterhin insbesondere in flüssigen Anwendungen, wie Waschvorgängen, zu einer relativ hohen Freisetzung der Polyorganosiloxane, was zu unerwünschten Begleiterscheinungen in der Anwendung, z.B. durch Reduzierung erwünschter Schaumbildung in Reinigerformulierungen oder zur unerwünschten Bildung einer Silikonphase, welche sich auf dem Substrat zu störend wirkenden fettig anmutenden, nur sehr schwer zu entfernenden Silikonflecken führen kann. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen, reaktive Gruppen aufweisenden duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxane besteht darin, dass man über die reaktiven Gruppen bei Bedarf weitere aktive Moleküle, wie zum Beispiel andere Duftstoffe im Sinne eines Duftstoffbouquets, gegebenenfalls die Duftstoffe auch mit unterschiedlicher Freisetzungskinetik, in das Polyorganosiloxan einführen kann. Auf diese Weise gelingt insbesondere die Einführung verschiedener Duftstoffe, um so eine charakteristische Duftnote zu erzielen und den wahrgenommenen Duftcharakter nach Applikation über die Zeit zu kontrollieren und zu verändern. Diese Möglichkeiten bestehen nach dem

Stand der Technik nicht. Auch werden dort lediglich Polyorganosiloxane mit linearer Struktur ohne reaktive Gruppen beschrieben, so dass sie aufgrund ihrer Struktur keine besonders ausgeprägte Affinität zu der zu behandelnden Oberflächen besitzen und weder eine günstige Abscheideeffizienz auf einer behandelten Substratoberfläche noch eine gute Persistenz auf der behandelten Oberfläche besitzen. Das nach der Abspaltung des Duftstoffes aus dem erfindungemäßen Polyorganosiloxan erhaltene duftstofffreie Organopoplysiloxan entfaltet aufgrund seiner hohen Substantivität seine pflegende oder konditionierende Wirkung auf den Substraten ohne durch einen unangenehmen Geruch in Erscheinung zu treten.

Dementsprechend stellte sich die Aufgabe, eine geeignete, technisch und wirtschaftlich gleichermaßen attraktive Alternative zum Stand der Technik zu finden sowie ein einfaches Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen zu finden, die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik vermeidet.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch die Bereitstellung von mit Duftstoffen modifizierten, reaktive Gruppen aufweisenden Polyorganosiloxanen.

Bei den genannten reaktiven Gruppen handelt es sich insbesondere um solche, die zur Reaktion mit einem Substrat und/oder zur Kondensation fähig sind.

Substrate, welche mit den erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane reagieren könne, schließen beispielsweise die Folgenden ein: Fasern, Textilien, Putze, Papier, Tapeten, Formkörper, Keramik, Lackschichten, Folien, Haare, Haut, Holz, Glas, Kunststoffe, etc..

Die reaktiven Gruppe in den erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen schließen insbesondere solche der Formel (I) ein:

$-SiR^2_nX_{3-n}$ (I), worin

n = 0 bis 2,

R^2 ausgewählt wird aus gegebenenfalls substituiertem Alkyl und Phenyl,

X ausgewählt wird Halogen, $-OR^3$, $-OC(O)R^3$, $-N=CR^3_2$, $-NR^3_2$, $-NC(O)R^3$, $-R^4-Y$,

worin R^3 ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertem Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Alkenyl, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und Aryl,

R^4 ein zweiwertiger gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aufweisender organischer Rest ist, und

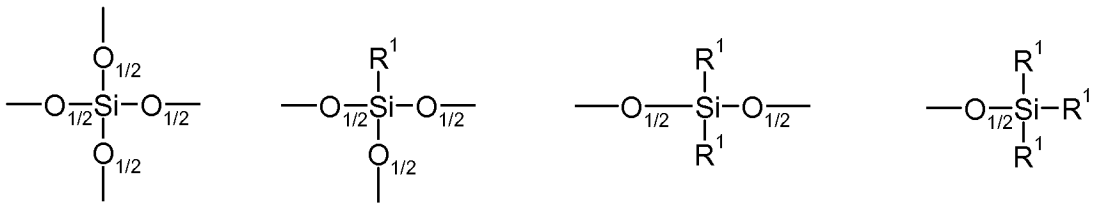
Y ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus –NCO, -OH, $-NR^3_2$, -C(O)Cl, $-SO_2Cl$, $-SO_2$-vinyl (Vinylsulfon), Triazinyl, Halogentriazinyl, Pyrimidinyl.

Funktionelle Gruppen auf dem Substrat, welche mit den vorstehenden reaktiven Gruppen der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane reagieren können, sitzen insbesondere an der Oberfläche der Substrate, und werden beispielsweise aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus: Hydroxy, Amino, Carboxy, Carbonyloxy (Ester), Disulfid, Mercapto, etc.

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane sind insbesondere durch die Umsetzung von funktionalisierten, reaktive Gruppen aufweisenden Polyorganosiloxanen mit Duftstoffen oder durch Kondensation von duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxanen oder Organosilanen erhältlich.

Erfindungsgemäß in den Polyorganosiloxanen enthaltene Duftstoffe weisen bevorzugt mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Keto-, Aldehyd- und/oder Hydroxy-Gruppen besteht, welche mit geeigneten funktionellen Gruppen der als Ausgangsmaterial verwendeten Polyorganosiloxane oder Organosilane reagieren. Demzufolge weisen die als Ausgangsverbindungen eingesetzten funktionalisierten Polyorganosiloxane oder Organosilane mindestens eine funktionelle Gruppe auf, die zur Reaktion mit Keto-, Aldehyd- und/oder Hydroxy-funktionalisierten Duftstoffen fähig sind, wobei nach der Umsetzung mit dem Duftstoff erfindungsgemäß mindestens eine reaktive Gruppe im erhaltenen Polyorganosiloxan verbleiben muss. Die besagten funktionellen Gruppen an den Polyorganosiloxanen oder Organosilanen, welche mit dem Duftstoff reagieren, werden bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt, die aus jeweils an ein Siliciumatom gebundenen Aminoalkylgruppen, Hydroxyalkylgruppen und Alkoxygruppen besteht. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass es sich bei den genannten funktionellen Gruppen auch um die am Polyorganosiloxan verbleibenden reaktiven Gruppen handeln kann. So kann die funktionelle Gruppe beispielsweise eine Alkoxysilylgruppe sein, welche nur zum Teil mit einem Duftstoffalkohol reagiert, so dass Alkoxysilylgruppen im resultierenden Polyorganosiloxan der Erfindung verbleiben und somit für die Reaktion mit einem Substrat oder die Kondensation der Polyorganosiloxane (nach Wasserzutritt) zur Verfügung stehen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die als Ausgangsverbindungen verwendeten funktionalisierten Polyorganosiloxane oder Organosilane mindestens einen primären oder sekundären Aminrest auf.

Die duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxane im Sinne der Erfindung weisen insbesondere die folgenden Silizium-Struktureinheiten auf:



worin

R^1 aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

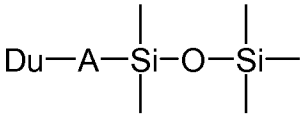
- gegebenenfalls substituiertem, geradkettigem, verzweigtem oder cyclischem gesättigtem oder ungesättigtem, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochenem Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Aryl, insbesondere Methyl, Ethyl, Vinyl, Allyl, Propyl, Octyl, Dodecyl, Capryl, Stearyl, Phenyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Limonenyl, Cyclohexylethyl, Norbornenyl,

- Duftstoffabgebenden Gruppen, die befähigt sind, ein oder mehrere Duftstoffmoleküle abzuspalten,

- Reaktive zur Reaktion mit Substraten befähigte Gruppen,

wobei die mit Duftstoffen modifizierten, Polyorganosiloxane im Mittel je Molekül mindestens eine duftstoffabgebende Gruppe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane enthalten zweckmäßig mindestens ein Strukturelement der Formel:



, worin

die Gruppe ´Du´ eine sich aus dem Duftstoff ableitende Struktureinheit darstellt, aus der der Duftstoff durch Abspaltung wieder freigesetzt wird,

A eine siliziumfreie Spacereinheit darstellt, und

die freien Valenzen an den Siliziumatomen abgesättigt sind durch Reste, die aus organischen Resten und Siloxanresten ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der freien Valenzen durch einen Siloxanrest abgesättigt ist.

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane enthalten zweckmäßig im Mittel mindestens zwei, bevorzugt mindestens 5, noch bevorzugter mindestens 8, bevorzugt höchstens 1000, bevorzugter höchstens 200, noch bevorzugter höchstens 50 Siloxygruppen pro Molekül.

Duftstoff-umfassende Struktureinheiten leiten sich insbesondere von Keto-, Aldehyd- und/oder Hydroxy-Gruppen enthaltende Duftstoffe ein.

Geeignete Ketone, Aldehyde oder Akohole, die traditionell bei der Parfümherstellung verwendet werden, sind beispielsweise die in ,,Perfume and Flavor Chemicals", Band I und II, S. Arctander, Allured Publishing, 1994, ISBN 0-931 71 0-35-5, genannten.

Duftstoff-Ketone umfassen beispielsweise: Buccoxim; iso-Jasmon; Methyl-beta-naphthylketon; Moschusindanon; Tona-Iid/Musk plus; alpha-Damascon, beta-Damascon, delta-Damascon, iso-Damascon, Damascenon, Damarose, Methyl-dihydrojasmonat, Menthon, Carvon, Kampfer, Fenchon, alpha-Ionon, beta-Ionon, gamma-Methyl genannt Ionon, Fleuramon, Dihydrojasmon, cis-Jasmon, iso-E-Super®, Methylcedrenylketon oder Methylcedrylon, Acetophenon, Methylacetophenon, para-Methoxyacetophenon, Methyl-beta-naphtylketon, Benzylaceton, Benzophenon, para-Hydroxyphenylbutanon, Sellerie-Keton oder Livescone, 6-Isopropyldecahydro-2-naphton, Dimethyloctenon, Frescomenthe, 4-(1-Ethoxy-

vinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon, Methylheptenon, 2-(2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)propyl)cyclopentanon, 1-(p-Menthen-6(2)yl)-1-propanon, 4-(4-Hydroxy-3-methoxypheny1)-2-butanon, 2-Acetyl-3,3-dimethylnorbornan, 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)indanon, 4-Damascol, Dulcinyl oder Cassion, Gelson, Hexalon, Isocyclemon E, Methylcyclocitron, Methyllavendelketon, Orivon, para-tert.-Butylcyclohexanon, Verdon, Delphon, Muscon, Neobutenon, Plicaton, Velouton, 2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on, Tetrameran.

Vorzugsweise werden die Parfümketone ausgewählt aus alpha-Damascon, delta-Damascon, iso-Damascon, Carvon, gamma-Methylionon, Iso-E-Super® (7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethylnaphthalin), 2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on, Benzylaceton, beta-Damascon, Damascenon, Methyldihydrojasmonat, Methylcedrylon und Mischungen davon.

Besonders bevorzugt ist alpha-Damascon.

Duftstoff-Aldehyde umfassen beispielsweise: Adoxal; Anisaldehyd; Cymal; Ethylvanillin; Florhydral; Helional; Heliotropin; Hydroxycitronellal; Koavon; Lauraldehyd; Lyral; Methylnonylacetaldehyd; p-t-Bucinal, Phenylacetaldehyd, Undecylenaldehyd, Vanillin, 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal, 3-Dodecen-1-al, alpha-n-Amylzimtaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, Benzaldehyd, 3-(4-tert-Butylphenyl)-propanal, 2-Methyl-3-(para-methoxyphenyl)propanal, 2-Methyl-4-(2,6,6-timethyl-2(1)-cyclohexen-1-yl)butanal, 3-Phenyl-2-propenal, cis-/trans-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-al, 3,7-Dimethyl-6-octen-1-al, [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)-oxy]acetaldehyd, 4-Isopropylbenzyaldehyd, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 2-Methyl-3-(isopropylphenyl)propanal, 1-Decanal; Decylaldehyd, 2,6-Dimethyl-5-heptenal, 4-(Tricyclo[5.2.1.0(2,6)]-decyliden-8)-butanal, Octahydro-4,7-methan-1 H-indencarboxaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, para-Ethyl-alpha,alpha-dimethylhydrozimtaldehyd, alpha-Methyl-3,4-(methylendioxy)-hydrozimtaldehyd, 3,4-Methylendioxybenzaldehyd, alpha-n-Hexylzimtaldehyd, m-Cymen-7-

carboxaldehyd, alpha-Methylphenylacetaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, Undecenal, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 4-(3)(4-Methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexencarboxaldehyd, 1-Dodecanal, 2,4-Dimethylcyclohexen-3-carboxaldehyd, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cylohexen-1-carboxaldehyd, 7-Methoxy-3,7-dimethyloctan-1-al, 2-Methylundecanal, 2-Methyldecanal, 1-Nonanal, 1-Octanal, 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal, 2-Methyl-3-(4-tert-butyl)-propanal, Dihydrozimtaldehyd, 1-Methyl-4-(4-methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexen-l-carboxaldehyd, 5- oder 6-Methoxyhexahydro-4,7-methanindan-1- oder -2-carboxaldehyd, 3,7-Dimethyloctan-1-al, 1-Undecanal, 10-Undecen-1-al, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 1-Methyl-3-(4-methylpentyl)-3-cyclohexen-carboxaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyl-octanal, trans-4-Decenal, 2,6-Nonadienal, para-Tolylacetaldehyd, 4-Methylphenylacetaldehyd, 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, ortho-Methoxyzimtaldehyd, 3,5,6-Trimethyl-3-cyclohexencarboxaldehyd, 3,7-Dimethyl-2-methylen-6-octenal, Phenoxyacetaldehyd, 5,9-Dimethyl-4,8-decadienal, Päonienaldehyd (6,10-Dimethyl-3-oxa-5,9-undecadien-1-al), Hexahydro-4,7-methanindan-1-carboxaldehyd, 2-Methyloctanal, alpha-Methyl-4-(1-methylethyl)benzolacetaldehyd, 6,6-Dimethyl-2-norpinen-2-propionaldehyd, para-Methylphenoxyacetaldehyd, 2-Methyl-3-phenyl-2-propen-1-al 3,5,5-Trimethylhexanal, Hexahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 3-Propylbicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-carbaldehyd, 9-Decenal, 3-Methyl-5-phenyl-1-pentanal, Methylnonylacetaldehyd, Hexanal, trans-2-Hexenal, 1-p-Menthen-q-carboxaldehyd und Mischungen davon.

Bevorzugte Aldehyde werden ausgewählt aus: 1-Decanal, Benzaldehyd, Florhydral, 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, cis-/trans-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-al, Heliotropin, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 2,6-Nonadienal; alpha-n-Amylzimtaldehyd, alpha-n-Hexylzimtaldehyd, p-t-Bucinal, Lyral, Cymal, Methylnonylacetaldehyd, Hexanal, trans-2-Hexenal und Mischungen davon.

Bevorzugte Duftstoffalkohole werden beispielsweise ausgewählt aus 2-Methylbutanol, 3-Pentanol, n-Pentanol, 2-Pentanol, n-Nexanol, 2-Methylpentanol, 1-Decanol, Sandela, Nonadol, Dimetol, Thymol, 1-Heptanol, Menthol, Eugenol, Vanillin, o-Vanillin, 4-(p-Hydroxyphenyl)-2-Butanone, Syringealdehyd, Prenol, cis-3-Hexanol, trans-3-Hexanol, cis4-Heptenol, trans-2-Octenol, trans-2-cis-6-Nona-dienol, Geraniol, Nerol, Ebanol, Citronellol, Crotylalkohol, Oleylalkohol, Linalool, α-Terpineol, β-Phenethyl Al-kohol, Zimtalkohol, Benzylalkohol, α-Methylbenzylalkohol, Nonylalkohol, 1-Octanol, 3-Octanol, Phenethylsalicylat, Hydrozimtalkohol, cis-6-Nonen-1-ol, trans-2-Nonen-1-ol, Methyl salicylat, cis-3-Octen-ol Anisylalkohol, Carvacrol, Dihydrocarveol, Benzylsalicylat, Tetrahydrogeraniol, Ethylsalicylat, Ethylvanillin, Isoeugenol, Isopu-legol, Laurylalkohol, Tetrahydrolinalool, 2-Phenoxyethanol, Citronellol, Eugenol, Farnesol, Thymol und Geraniol. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise beschrieben in der EP 0 799 885, EP 0 771 785, WO 96/38528, US 5 958 870.

Siliziumfreie Spacereinheiten werden insbesondere ausgewählt aus zweiwertigen, gesättigten, ein oder mehrer Heteroatome aufweisenden Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden in den bevorzugt verwendeten Methylsiloxan-Verbindungen eine oder mehrere Methylgruppen durch Phenylgruppen ersetzt, um harzartige, beispielsweise bei 40 bis 120 °C schmelzende Verbindungen zu erhalten, um die Verbindung einerseits in fester Form lagern zu können, und andererseits beispielsweise während eines Waschvorgangs eine Verflüssigung der Verbindung, mithin eine bessere Verteilbarkeit zu erzielen.
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Feststoffe gelartig und weisen die erfindungsgemäßen verzweigten duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxane einen Penetrometer-Wert (DIN ISO 2137 2. Ausgabe – 1985-11-01) bei 25 °C von weniger als 50 mm / 6 sec mit dem Kegel C2 (62,5 g) im Becher B2 auf.

Die Begriff Feststoff umfasst auch elastomere Feststoffe, die nach DIN 53505 mindestens eine Härte nach Shore A von mehr als 10 ° aufweisen, wenn man eine geformte Platte, einen Schmelzkörper bzw. einen Preßling mit 6 mm Dicke bei 25 °C vermißt.

D.h.die erfindungsgemäßen duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxane sind bei Raumtemperatur (25 °C) in einer bevorzugten Ausführungsform zähflüssige bis nicht-fließfähige, feste, insbesondere feste Massen. Ein Vorteil dieser Ausführungsform besteht neben der geringen Geruchsintensität des nach der Abspaltung des Duftstoffs zurückbleibenden funktionalisierten verzweigten Polysiloxans aufgrund seines geringen Dampfdrucks, in der Möglichkeit, die nicht-fließfähigen, insbesondere feste Massen, gegebenenfalls nach ihrer Zerkleinerung, in feste Formulierungen, wie pastenförmige oder insbesondere pulverförmige Formulierungen, wie Waschmittelpulver einzuarbeiten. Auf diese Weise kann insbesondere die Notwendigkeit entfallen die Polyorganosiloxane auf feste Träger aufzuziehen und man erhält so bezogen auf das Gewicht oder Volumen relativ hohe Duftstoffkonzentrationen, so dass die Polyorganosiloxane eine hohe Duftkapazität bereitstellen.

Durch die Verwendung von Phenylsiloxygruppen, insbesondere die Verwendung der Struktureinheit $PhSiO_{3/2}$ in den erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen werden vorzugsweise bei 40 bis 120 °C schmelzbare Verbindungen erhalten, mit den zuvor erwähnten Vorteilen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Polyorganosiloxane daher bevorzugt mindestens eine Phenylsiloxygruppe bevorzugt mindestens eine $PhSiO_{3/2}$-Einheit auf.

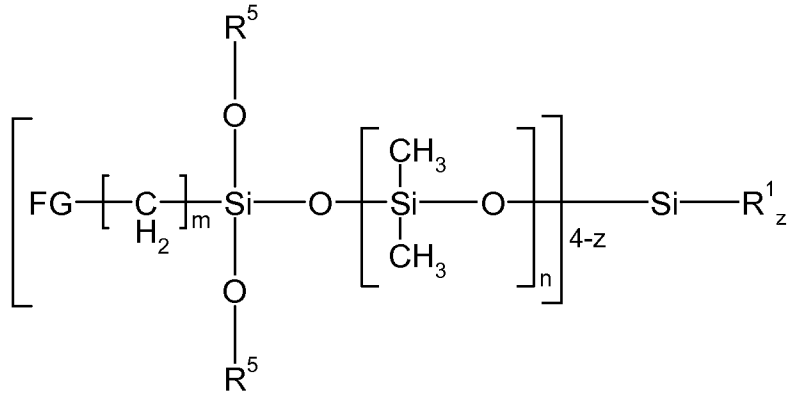
Schmelzpunkt oder- bereich heißt, dass man in einem Differential-Thermo-Kalorimeter (DSC) die Schmelztemperatur dadurch bestimmt, dass bei dieser Temperatur eine Schmelzenthalpie von > 0 Joule gemessen wird, wenn man die Probe von einer darunter liegenden Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 0,5-5 °K /min aufheizt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man reaktive Siloxanstrukturen aus, die sich mit dem Substrat, vorzugsweise mit der Faser von Textilien in der Weise

verbinden, dass die Reaktionsprodukte aus Siloxanduftstoff und Faser unterhalb von 180 °C, noch bevorzugter unterhalb 250 °C zu keiner Verfärbungen auf dem Substrat führen. Verfärbungen bedeutet, dass weiße Gewebestücke nach der Temperaturbelastung von bis zu 180 °C, noch bevorzugter bis zu 250 °C während 5 min keine Verfärbung aufweisen, die über einem unbehandelten Gewebe nach dieser Behandlung liegt und somit auch extreme Erwärmung unter einem Bügeleisen über 5 min ohne nachteilige Verfärbungen überstehen .
Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Polyorganosiloxane, bevorzugt Polydimethylsiloxane, weisen bevorzugt mindestens eine funktionelle Gruppe auf, die zur Reaktion mit den Keto-, Aldehyd- und/oder Hydroxy-funktionalisierten Duftstoffen fähig ist. Diese funktionelle Gruppe schließt insbesondere Gruppen ein, die ausgewählt werden aus jeweils an ein Siliciumatom gebundenen Aminoalkylgruppen, sek.-Aminoalkylgruppen, wie z.B. Alkylaminoalkylgruppen, Cycloalkyl-, wie Cyclohexyl-Aminoalkylgruppen, oder Arylaminoalkylgruppen, Hydroxyalkylgruppen und Alkoxygruppen. Diese Gruppen schließen erfindungsgemäß auch Polyaminoalkyl und Polyhydroxyalkylgruppen ein, welche geeignet sind, je Rest R^1 mehr als ein Duftstoffmolekül abzugeben.

Bevorzugte Si-gebundene Aminoalkylgruppen sind insbesondere die Aminopropyl- und die Aminomethylgruppe. Bevorzugte Hydroxyalkylgruppen sind analog die Hydroxypropyl- und die Hydroxymethylgruppe.

Bei den, derartige funktionelle Gruppen aufweisenden, Ausgangsverbindungen kann es sich beispielsweise um folgende Verbindungen handeln:



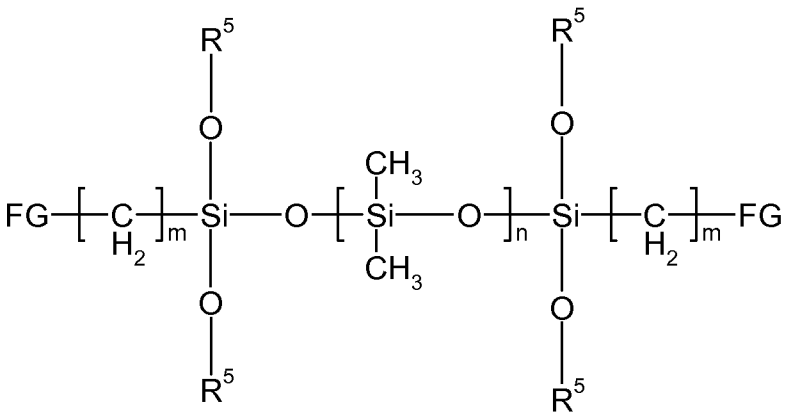
worin FG die funktionelle, zur Reaktion mit einem Duftstoff befähigte Gruppe ist,

R^1 wie oben definiert ist,

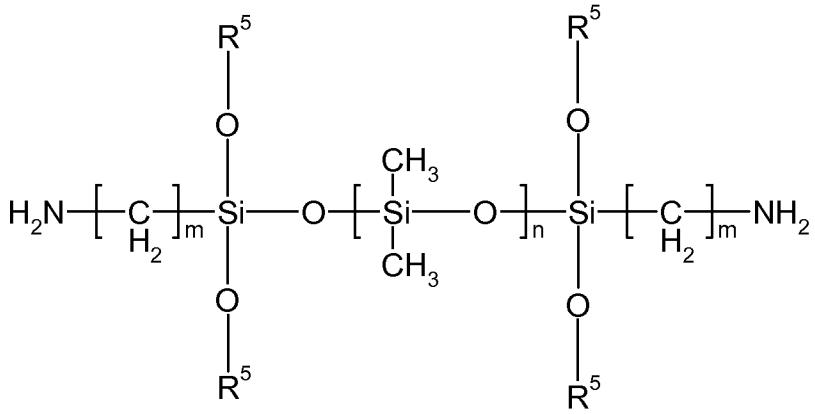
R^5 ein C_1 bis C_{10}-Alkyl, C_6-C_{10}-Cycloalkyl oder Aryl-Rest ist,

m = 1 bis 8, und

z = 0, 1, 2 oder 3 ist,



worin R^5, FG n und m wie oben definiert sind, wie insbesondere Verbindungen der Formel:

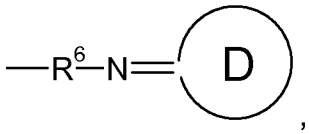


worin R^5, m und n wie oben definiert sind,

wie z.B. $H_2NCH_2CH_2CH_2$-Si(OEt)$_2$-[SiMe$_2$O]$_{10}$-OSi(OEt)$_2$-$CH_2CH_2CH_2NH_2$.

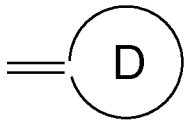
Durch Umsetzung der vorstehend erwähnten funktionellen, zur Reaktion mit dem Duftstoff befähigten Gruppe, werden beispielsweise folgende duftstoffabgebende Gruppen –A–Du gebildet:

Zum Beispiel bildet sich aus einem Aminoalkyl-Rest am Silizium eines Siloxanrestes und einem Keto- und/oder Aldehyd-enthaltenden Duftstoff bildet sich folgende Gruppe –A–Du mit ´D´ = Duftstoffmolekül ohne bindende Gruppe, d.h. jeweils Substituenten oder Struktureinheiten zur Vervollständigung der Molekülstruktur eines Duftstoffes sind:



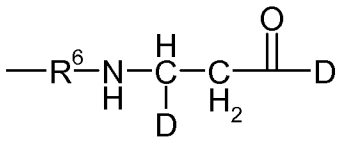
worin

R^6 ein C_1 bis C_8-Alkylenrest ist, und

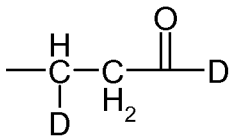


ein Rest ist, der formal aus der Abspaltung von Sauerstoff aus einer O=C-Gruppe eines Duftstoffes hervorgeht.

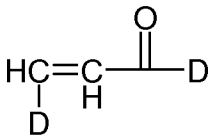
Im Falle α,β-ungesättigter Carbonyl-Duftstoffe kann eine konkurrierende Addition auftreten: z.B. kann der Aminoalkyl-Rest im Siloxan an einen α,β-ungesättigten Carbonyl-Duftstoff addieren, wobei folgender –A–Du entsprechender Rest entsteht:



, worin R^6 wir oben definiert ist, und der Rest

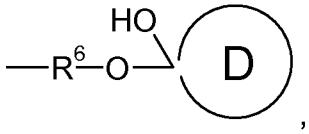


aus dem α,β-ungesättigten Carbonyl-Duftstoff



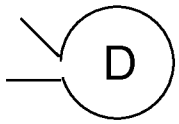
durch Addition des Aminoalkylrestes an die C=C-Doppelbindung des α,β-ungesättigten Carbonyl-Duftstoffs resultiert, wobei D jeweils Substituenten zur Vervollständigung der Molekülstruktur eines Duftstoffes sind.

Weiterhin kann sich beispielweise aus einem Hydroxyalkyl-Rest am Siloxan und einem Keto-und/oder Aldehyd-enthaltenden Duftstoff ein Halbacetal oder Halbketal als Gruppe –A–Du bilden:

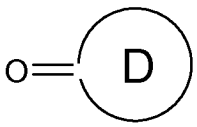


,

worin R^6 wie oben definiert ist, und



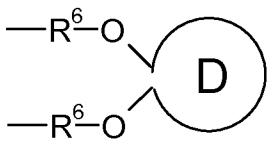
ein Rest ist, der formal aus der Abspaltung von Sauerstoff aus einer O=C-Gruppe eines Duftstoffes hervorgeht, de facto naturgemäß aus der Umsetzung einer Hydroxylalkylgruppe mit der Ketogruppe des Duftstoffes



entsteht.

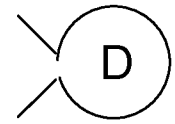
Analog können zwei Hydroxyalkyl-Reste am Siloxan und ein Keto- und/oder Aldehyd-enthaltender Duftstoff ein Acetal bzw. Ketal bilden:

–A–Du entspricht dann formal einem Rest $–(A)_2–Du$ der Formel:

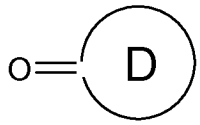


, worin

R^6 wie oben definiert ist und der Rest

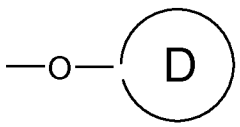


ein Rest ist, der formal aus der Abspaltung von Sauerstoff aus einer O=C-Gruppe eines Duftstoffes

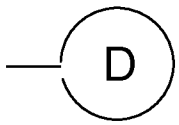


hervorgeht, und de facto aus der Umsetzung zweier Hydroxylalkylgruppen am Silizium mit einer Keto- oder Aldehydgruppe des Duftstoffes entsteht.

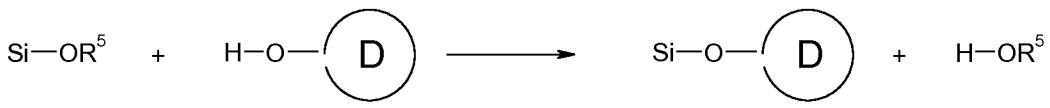
Weiterhin können aus Alkoxygruppen die an das Silizium gebunden vorliegen und Hydroxy-haltigen Duftstoffen folgende Duftstoff-generierende Gruppen gebildet werden:



, worin



formal aus der Abspaltung der Hydroxy-Gruppe aus einem Hydroxy-haltigen Duftstoff hervorgeht, de facto aus der Umsetzung



hervorgeht. Diese Umsetzung schließt auch die Möglichkeit der Umsetzung eines Keto-und/oder Aldehyd-enthaltenden Duftstoffes in seiner Enolform ein.

Beispiele Keto-und/oder Aldehyd-enthaltender Duftstoffe schließen auch Mischungen davon ein.

Die Konzentration der duftstoffabgebenden Gruppen in den erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen beträgt bezogen auf die Anzahl der Siloxy-Einheiten bevorzugt mindestens etwa 1 mol-% bis 200 mol-%. Eine Konzentration von über 100 mol-% wird ermöglicht durch entsprechenden Gebrauch mehrfach –A-Du-substituierten Siloxygruppen. Bevorzugte Konzentrationen liegen bei etwa 10 bis 100 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt die entsprechende Konzentration 12 bis 80 mol-%.

Die mit Duftstoffen modifizierten Polyorganosiloxane der Erfindung weisen zusätzlich zu den duftstoffabgebenden Gruppen –A–Du zur Reaktion mit Substraten befähigte Gruppen auf. Dies birgt wie eingangs bereits dargelegt zahlreiche Vorteile. Zum einen führt sie zu einer Immobilisierung des Polyorganosiloxans auf einem Substrat, worauf das Polyorganosiloxan seine vorteilhaften Wirkungen, die neben der Abgabe des Duftstoffes insbesondere die weichmachenden, hydrophobierenden oder hydrophilierenden Wirkungen beinhalten, insbesondere an der Oberfläche des Substrates entfaltet. Weiterhin kann das mit Duftstoffen modifizierte Polyorganosiloxan nach seiner Immobilisierung auf dem Substrat von dort den Duftstoff verzögert, d.h. insbesondere langanhaltend freisetzen. Weiterhin führt die Immobilisierung mittels der genannten, zum Substrat reaktiven Gruppen dazu, dass das Polyorganosiloxan, nach Abgabe des Duftstoffes aufgrund seiner Immobilisierung praktisch keinen Geruch mehr erzeugt. Bevorzugte Substrate auf die die derart mit zum Substrat reaktiven Gruppen versehenen Polyorganosiloxane reagieren können sind insbesondere Fasern, Putze, Tapeten, Kunststoff-Formkörper, Keramik, Lackschichten, Folien, Haare, Haut und Holz. Bevorzugte zur Reaktion mit Substraten

befähigte Gruppen im Polyorganosiloxan schließen reaktive funktionelle Gruppen der Formel (I) ein:

$-SiR^2_nX_{3-n}$ (I), worin

n = 0 bis 2,

R^2 ausgewählt wird aus gegebenenfalls substituiertem Alkyl und Phenyl,

X ausgewählt wird Halogen, $-OR^3$, $-OC(O)R^3$, $-N=CR^3_2$, $-NR^3_2$, $-NC(O)R^3$, $-R^4-Y$,

worin R^3 ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertem Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Alkenyl, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und Aryl,

R^4 ein zweiwertiger gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aufweisender organischer Rest ist, und

Y ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus –NCO, -OH, $-NR^3_2$, -C(O)Cl, $-SO_2Cl$, $-SO_2$-vinyl (Vinylsulfon), Triazinyl, Halogentriazinyl, Pyrimidinyl.

Die bevorzugte, reaktive zur Reaktion mit einem Substrat befähigte Gruppe ist die Alkoxygruppe.

Die Konzentration der reaktiven Gruppen in den erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen beträgt bezogen auf die Anzahl der Siloxy-Einheiten bevorzugt

mindestens etwa 1 mol-% bis 200 mol-%. Eine Konzentration von über 100 mol-% wird ermöglicht durch entsprechenden Gebrauch mehrfach substituierten Siloxygruppen. Bevorzugte Konzentrationen liegen bei etwa 10 bis 100 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt die entsprechende Konzentration 20 bis 80 mol-%.

Erfindungsgemäß ist auch der Fall eingeschlossen, bei dem die zur Reaktion mit einem Substrat befähigten Gruppen auch zur Kondensation der Polyorganosiloxane untereinander dienen können. Dies schließt insbesondere auch den Fall ein, bei dem ein Teil der reaktiven Gruppen in der Kondensation des Polyorganosiloxans abreagiert und ein anderer Teil der reaktiven Gruppen mit dem Substrat reagiert. Eine reaktive funktionelle die die genannte Doppelfunktion ausüben kann, ist insbesondere die Alkoxy-Silyl-Gruppe.

Die Substrate, an die die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane bevorzugt gebunden werden, weisen an ihrer Oberfläche bevorzugt funktionelle Gruppen auf, die beispielsweise aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus: Hydroxy, Amino, Carboxy, Carbonyloxy (Ester), Disulfid, Mercapto. Besonders bevorzugt weisen die Substrate Hydroxy-Gruppen auf.

Bei den zur Herstellung der Polyorganosiloxane bevorzugt verwendeten Ausgangsverbindungen handelt es sich um Polyorganosiloxane, welche bevorzugt mindestens einen primären oder sekundären Aminrest aufweisen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Polyorganosiloxane auf einem Träger immobilisiert werden. Geeignete Träger schließen beispielsweise ein: Kieselsäuren, Zeolithe, Cyclodextrine, Kaoline, Bentonite, Polyalkylenoxid-Wachse, Polyacrylate, etc. Die Anbindung der Polyorganosiloxane erfolgt dabei insbesondere auf die gleiche Weise, wie bei den zuvor erwähnten Substraten. D.h., reaktive Gruppen der Polyorganosiloxane, wie Alkoxysilyl-Verbindungen können mit den Träger, welche beispielsweise Hydroxygruppen an der Oberfläche des Trägers aufweisen, reagieren.

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane werden naturgemäß insbesondere als Duftstoffe, genauer als duftstoff-freisetzende sogenannte „Profragances“ verwendet, also zur Freisetzung des Duftstoffes verwendet.

In einer Ausführungsform der Erfindung betrifft diese insbesondere ein Verfahren zur Erzeugung eines Duftes, welches die Behandlung des oben bereits erwähnten Substrates mit mindestens einem erfindungsgemäßen Polyorganosiloxan sowie die Freisetzung des Duftstoffes daraus umfasst.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane, welches die Umsetzung von funktionalisierten Polyorganosiloxanen mit den Duftstoffen umfasst, wie oben bereits skizziert. Alternativ können die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane auch durch gegebenenfalls katalysierte Kondensation unter Wasserzutritt, insbesondere von Alkoxysilylgruppen von duftstoff-modifizierten Polyorganosiloxanen oder Organosilanen hergestellt werden. Geeignete duftstoff-modifizierte Organosilane sind beispielsweise in der WO 2005/041908 beschrieben. Die duftstoff-modifizierte Organosilane der WO 2005/041908 sind insbesondere solche vom Typ DU-A-$Si(OR)_3$ welche in dieser Form für die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung gänzlich ungeeignet sind, da sie einen zu hohen Dampfdruck aufweisen, und so nach Abspaltung des Duftstoffes zur Geruchsbeeinträchtigung führen kann.

In einer Ausführungsform der Erfindung, wird das erhaltene Polyorganosiloxan insbesondere durch Sprühtrocknung oder Wirbelschichtgranulation auf ein Trägermaterial gebracht wird. Das dabei entstehende geträgerte Material kann das Polyorganosiloxan durch Adsorption und/oder durch eine chemische Reaktion gebunden an das Trägermaterial enthalten.

Bei der Herstellungsvariante, welche die Umsetzung von funktionalisierten Polyorganosiloxanen oder Organosilanen, die kondensierbare zur Bildung von Si-O-Si-Bindungen befähigte Gruppen aufweisen, mit Duftstoffen und anschließender Kondensation unter Bildung verzweigter Polyorganosiloxane umfasst, findet man überraschenderweise, dass diese Umsetzung so geführt werden kann, dass die eigentlich hydrolyseempfindlichen Alkoxypolysiloxan-Komponenten trotz beispielsweise der unter Wasserabspaltung verlaufenden Kondensation von beispielsweise Aminoalkyl-gruppen mit beispielsweise den ketonischen oder aldehydischen Duftstoffen vollständig oder teilweise erhalten bleiben und so der Kondensation unter Bildung verzweigter Polyorganosiloxane oder der Reaktion mit einem geeigneten Substrat noch zugänglich sind.

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane können vorteilhaft durch sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Umsetzung von entsprechenden Alkoxyaminoalkylpolysiloxanen mit ketonischen und aldehydischen Geruchsstoffen hergestellt werden. Vorzugsweise werden dazu Mischungen der Alkoxyaminoalkylpolysiloxane insbesondere mit den ketonischen oder aldehydischen Duftstoffen eingesetzt, die auf Temperaturen oberhalb 40 °C, bevorzugt oberhalb von 100 °C erhitzt werden. Die Reaktion kann so geführt werden, dass der Reaktionsmischung ein Lösemittel zugesetzt wird, dass mit dem aus der Kondensationsreaktion gebildeten Wasser ein destillativ abtrennbares Azeotrop bildet. Beim Einsatz der Alkoxyaminopolysiloxane kann auf den Einsatz von azeotropbildenden Schleppmitteln zur Abtrennung von Wasser verzichtet werden. Es ist ein besonderer Vorteil dieser Verfahrensweise, dass man in einer Reaktionsstufe sowohl die Anbindung des Duftstoffes als auch die Kondensation durchführen kann, wobei das freigesetzte Wasser die Kondensation der Alkoxysilylgruppen bewirkt. Ein weiterer Vorteil dieser Verfahrensvariante besteht darin, dass dadurch, dass das Wasser nicht entfernt werden braucht, höhere Temperaturen vermieden werden, das die wirtschaftliche Herstellung sehr reiner Produkte erlaubt und aufwendige Trennschritte zur Entfernung unerwünschter Schleppmittel-Restkontaminationen oder Zersetzungsprodukte entbehrlich

macht. Durch Steuerung des Verhältnisses von Alkoxysilylgruppen zur im Reaktionssystem freigesetzten Wassermenge und/oder dem Reaktionssystem zugesetzten Wassermenge, kann die Menge der im Endprodukt verbleibenden Alkoxygruppen, gesteuert werden, und somit die Reaktivität gegenüber bestimmten Substraten erhalten bzw. gesteuert werden.

Die Alkoxygruppen der Polyorganosiloxane oder Organosilane können auch nach der Umsetzung mit dem Duftstoff nach Zusatz von Wasser durch Einsatz geeigneter Kondensationskatalysatoren, wie insbesondere metallorganische Verbindungen, wie z.B. zinnorganische Verbindungen, wie Dibutylzinndilaurat, Organozinnoxide, metallorganische Verbindungen, wie Carboxylate, Alkoholate oder Chelate, des Titans, Calciums, Aluminiums, Zirkons oder Zinks zur Kondensation gebracht werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsformen können dem Reaktionsgemisch aus Alkoxyaminoalkyl-Polysiloxan und dem ketonischen oder aldehydischen Duftstoff vor, während oder nach der Amin-Keton- resp. Amin-Aldehyd-Reaktion zusätzlich Duftstoff-alkohole zugesetzt werden, die zu Umesterungsreaktionen mit den Alkoxysilyl-Gruppen befähigt sind.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden beispielsweise unterschiedliche Duftstoffe mit beispielsweise unterschiedlicher chemischer Anbindung an das Polysiloxan-Polymergerüst enthalten. Aus derartigen Stoffen werden bei Kontakt mit Feuchtigkeit die chemisch angebundenen Geruchsstoffe mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit freigesetzt. Dementsprechend eröffnet diese Ausführungsform die Möglichkeit, durch chemisch unterschiedliche Anbindung und/oder chemisch unterschiedliche Duftstoffe die Duftcharakteristik während des Freisetzungszeitraumes zu verändern.

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane weisen insbesondere auch eine gute Abscheideeffizienz aus einer Applikationslösung, wie einer Emulsion oder Mikroemulsion auf, und ihre hohe Oberflächenaffinität kann genutzt werden, um

oberflächenpflegende oder –konditionierende Effekte, wie z.B. weichmachende, faserelastische Effekte oder farberhaltende, farbvertiefende oder Glanzeffekte zu erzielen.

Die erfindungsgemäßen duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxanen werden beispielsweise in folgenden Funktionen bzw. Anwendungen verwendet, in denen sie als Duftstoffspender bzw. zur Verleihung weiterer Eigenschaften, wie weichmachende Eigenschaften, fungieren:

In Reinigungsmitteln, wie Waschmittel, Geschirrspülmittel, in Pflegemitteln, wie Mittel zur Textilpflege, Duftstreifen auf Basis von Papier oder textilen Materialien, Duftspender in Seifen oder Seifenformulierungen, WC-Duftspender, in Tapeten, in Papier, als Imprägnierungsmittel im Sanitärbereich, in Dufteinlagesohlen, in Bekleidungsbehandlungsmitteln, in Slipeinlagen, als Textilbehandlungsmittel vor während und nach der Wäsche, insbesondere in „Rinse-Off"-Anwendungen, in Mitteln zur Ausrüstung von Oberflächen, wie in Fußbodenpflegemitteln, in der Kosmetik, wie deodorierende Mittel, Make-up, wie Mascara, Hautpflegemittel, Haarkosmetikmittel, wie Shampoos, Haarpflegemittel, Haargele, Styling-Gele.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane in Zusammensetzungen, insbesondere Reinigungsmittel, wie Waschmittel, (Geschirr)-Spülmittel verwendet, wie in den Europäischen Patenten 1095128, 1123376, 1161515, 1062265, 1144578, 1144579, 1360269, 1661978, 1280882, 1383858, WO 2005-105970 sowie in WO 2006-029188 beschrieben. Derartige Reinigungsmittel weisen in der Regel nicht-ionische, anionische und/oder kationische Tenside auf.
Dazu werden die reaktiven Gruppen aufweisenden duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxane insbesondere für den Fall, dass man sie in wässrigen Zusammensetzungen verwendet, zuvor auf einen Träger gebracht oder in einen festen oder flüssigen nicht mischbaren Träger dispergiert oder gekapselt. Für den Fall, dass man sie in einer nicht-wässrigen Zusammensetzung verwendet,

können die duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxane direkt in eine Parfümölzusammensetzung eingemischt werden oder in dem nicht-wässrigen Träger- bzw. Lösemittel vermischt werden.
Die Erfindung stellt weiterhin eine Zusammensetzung der erfindungsgemäßen duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxane bereit, die mindestens eine anorganische oder organische Säure enthält. Es hat sich herausgestellt, dass in derartigen Zusammensetzungen die erfindungsgemäßen duftstoffmodifizierten verzweigten Polyorganosiloxane stabilisiert werden können, und sich derartige Zusammensetzungen daher insbesondere zur Herstellung stabilisierter Konzentrate, sogenannter Parfümöle, eignen. Diese Formen eignen sich naturgemäß insbesondere als Verkaufsform der erfindungsgemäßen duftstoffmodifizierten verzweigten Polyorganosiloxane.

Beispiele geeigneter Säuren schließen beispielsweise, Carbonsäuren, bevorzugt Hydroxycarbonsäuren ein, und Zitronensäure ist dabei sehr bevorzugt. Beispiele anorganischer Säuren schließen ein: Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure.

Die Parfümöle können neben den erfindungsgemäßen duftstoffmodifizierten verzweigtes Polyorganosiloxanen weitere Duftstoffe, Lösungsmittel, wie Alkohole, Ester, Ketone enthalten.
Erfindungsgemäßes duftstoffmodifiziertes verzweigtes Polyorganosiloxanen:
100 Gew.-teile duftstoffmodifiziertes Polyorganosiloxan
0 bis 100 Gew.-Teile Lösemittel, bevorzugt C_1-C_5-Alkylalkohol noch bevorzugter ohne Lösemittel unter Wärmezufuhr,
0,5-1 mol Säure pro basischem Äquivalent Stickstoff, wobei Zitronensäure, Ameisensäure oder HCl bevorzugt sind.

Der Amingehalt durch Titration als Farbumschlag von Tetrabromphenolphthalien in Isopropanol / Xylol 1:1 per Säure-Base-Titration bestimmt wird.

Die erfindungsgemäßen duftstoffmodifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane vermögen aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften auf die mit ihnen behandelten Substrate dauerhaft aufzuziehen, dabei die Oberflächeneigenschaften der Substrate nutzbringend zu modifizieren und dabei gleichzeitig den Duftstoff an die Oberfläche zu fixieren, von welcher er lang anhaltend freigesetzt wird.

Demzufolge betrifft die Erfindung weiterhin Reinigungsmittel, Pflegemittel, Mittel zur Ausrüstung von Oberflächen und kosmetische Mittel, die mindestens ein duftstoffmodifiziertes Polyorganosiloxan der Erfindung enthalten.

Die erfindungsgemäßen, mit Duftstoffen modifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane können bevorzugt in Zusammensetzungen wie Waschmittel-zusammensetzungen, Reinigungszusammensetzungen, insbesondere für harte Oberflächen und Zusammensetzungen für die Körperhygiene verwendet werden, wobei die mit Duft-stoffen modifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane zusammen mit einem oder mehreren Waschmittel- oder Reinigungsmittelbestandteilen gemischt werden.

Das Einarbeiten der erfindungsgemäßen mit Duftstoffen modifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane kann zweckmäßig durch Einarbeiten beispielsweise durch Besprühen oder durch Trockenzugabeerfolgen. Erfindungsgemäß können die mit Duftstoffen modifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane beispielsweise in Waschmittel-Zusammensetzungen eingearbeitet werden, einschließlich solcher in flüssiger und fester Form, wie Pulver und Tabletten, sowie Weichmacherzusammensetzungen einschließlich vor oder nach dem Wasch- bzw. Reinigungsvorgang der Spülung zugesetzten Weichmacher-Zusammensetzungen und dem Trockner zugesetzten Weichmacher-Zusammensetzungen. Hinsichtlich üblicher Weichmacher-Zusammensetzungen, in die die erfindungsgemäßen mit Duftstoffen modifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane der Erfindung eingearbeitet werden können, kann beispielsweise auf die EP-A-971 025 verwiesen werden, deren Offenbarungsgehalt insoweit vollumfänglich hier

einbezogen ist. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen mit Duftstoffen modifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane in eine Waschmittel-Zusammensetzung, bevorzugt in fester Form, gegeben. Fertige Zusammensetzungen, enthalten die erfindungsgemäßen mit Duftstoffen modifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugter 0,2 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%. Waschmittel-Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen mit Duftstoffen modifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane der Erfindung enthalten, weisen vorzugsweise eine Bleichmittelvorstufe, eine Quelle für alkalisches Wasserstoffperoxid auf, die erforderlich ist für die Bildung eines Peroxysäure-Bleichmittels in der Waschlösung, und enthalten vorzugsweise auch andere für Waschmittel-Zusammensetzungen übliche Bestandteile. Diese schließen beispielsweise ein: oder mehrere Tenside, organische und anorganische Builder, Schmutztrage- und Antiwiederablagerungsmittel, Schaumunterdrücker (Antifoam), Enzyme, fluoreszierende Weißmacher, photoaktivierte Bleichmittel, Duftstoffe, Farben, Tonweichmacher, Brausemittel und Mischungen davon. Typische Bestandteile können in EP-A-0 659 876 und EP-A-971 024 gefunden werden, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich in die vorliegende Patentanmeldung eingeschlossen ist. Die Waschmittel-Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen mit Duftstoffen modifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane enthalten, können vorzugsweise Ton enthalten, der beispielsweise in einer Konzentration von 0,05 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugter von 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist. Ein bevorzugter Ton kann ein Bentonit-Ton sein. Sehr bevorzugt sind Smectit-Tonerden, wie zum Beispiel in den US-Patenten Nr. 3,862,058, 3,948,790, 3,954,632 und 4,062,647 und den Europäischen Patenten Nr. EP-A-299 575 und EP-A-313 146 offenbart. Spezifische Beispiele geeigneter Smectit-Tonerden umfassen diejenigen, die ausgewählt sind aus den Klassen der Montmorillonite, Hectorite, Volkonskoite, Nontronite, Saponite und Sauconite, besonders diejenigen, die ein Alkali- oder Erdalkalimetallion innerhalb der kristallinen Gitterstruktur besitzen. Natrium- oder Calciummontmorillonit sind

besonders bevorzugt. Tonerden weisen beispielsweise eine durchschnittliche Partikelgröße von 10 nm bis 800 nm, bevorzugter von 20 nm bis 500 mm, am meisten bevorzugt von 50 nm bis 200 mm. Die hier geeigneten Smectit-Tonerden besitzen typischerweise eine Kationenaustauschkapazität von mindestens 50 meq/100 g. Die kristalline Gitterstruktur der Tonmineralverbindungen kann, in einer bevorzugten Ausführung, einen substituierten kationischen Gewebeweichmacher enthalten. Solche substituierten Tonerden werden „hydrophobisch aktivierte" Tonerden genannt. Die kationischen Gewebeweichmacher sind typischerweise in einem Gewichtsverhältnis von kationischem Gewebeweichmacher zu Ton von 1:200 bis 1:10, vorzugsweise von 1:100 bis 1:20, vorhanden. Geeignete kationische Gewebeweichmacher umfassen die wasserunlöslichen tertiären Amine oder zweifach langkettigen Amidmaterialien, wie in GB-A-1 514 276 und EP-B-0 011 340 offenbart. Ein bevorzugter im Handel erhältlicher „hydrophobisch aktivierter" Ton ist ein Bentonit-Ton, der ungefähr 40 Gew.-% quaternäres Dimethylditalgammoniumsalz (Claytone EM) enthält. Der Ton kann in einer innigen Mischung oder in einem Partikel mit einem Feuchthaltemittel und einer hydrophoben Verbindung, vorzugsweise einem Wachs oder Öl, wie Paraffinöl, vorliegen. Bevorzugte Feuchthaltemittel sind organische Verbindungen, einschließlich Propylenglycol, Ethylenglycol, Dimere oder Trimere von Glykol, am meisten bevorzugt Glycerin. Das Partikel ist vorzugsweise ein Agglomerat. Als Alternative kann das Partikel so beschaffen sein, dass das Wachs oder das Öl und wahlweise das Feuchthaltemittel eine Umhüllung des Tons bilden, oder als Alternative kann der Ton eine Umhüllung für das Wachs oder das Öl und das Feuchthaltemittel sein. Es kann bevorzugt werden, dass das Partikel ein organisches Salz oder Siliciumdioxid oder Silicat umfasst. Der Ton wird jedoch vorzugsweise mit einem oder mehreren Tensiden und wahlweise Buildern und wahlweise Wasser vermischt, wobei die Mischung vorzugsweise nachfolgend getrocknet wird. Vorzugsweise wird eine solche Mischung in einem Sprühtrocknungsverfahren weiter verarbeitet, um ein sprühgetrocknetes Partikel, das den Ton umfasst, zu erhalten. Es kann bevorzugt sein, dass das Flockungsmittel ebenfalls in das Partikel oder die Granalie, die den Ton umfasst,

einbezogen wird. Es kann auch bevorzugt werden, dass die innige Mischung ein Maskierungsmittel umfasst. Die Zusammensetzungen der Erfindung können ein Tonflockungsmittel enthalten, das vorzugsweise in einer Konzentration von 0,005 Gew.-% bis 10 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist. Das Tonflockungsmittel hat die Funktion, die Partikel der Tonverbindung in der Waschlösung zusammenzubringen und so deren Anlagerung auf der Oberfläche der Gewebe während des Waschens zu unterstützen. Als Tonflockungsmittel bevorzugt werden hierin organische Polymermaterialien mit einem durchschnittlichen Gewicht von 100.000 bis 10.000.000, vorzugsweise von 150.000 bis 5.000.000, mehr bevorzugt von 200.000 bis 2.000.000. Geeignete organische Polymermaterialien umfassen Homopolymere oder Copolymere, die Monomereinheiten, ausgewählt aus Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, Acrylamid, Acrylsäure, Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon und Ethylenimin, enthalten. Homopolymere, insbesondere von Ethylenoxid, aber auch von Acrylamid und Acrylsäure, werden bevorzugt. Die Europäischen Patente Nr. EP-A-299 575 und EP-A-313 146 beschreiben bevorzugte organische polymere Tonflockungsmittel zum diesbezüglichen Gebrauch. Das Gewichtsverhältnis von Ton zu dem Flockungsmittelpolymer beträgt vorzugsweise von 1000:1 bis 1:1. Anorganische Tonflockungsmittel sind hierin ebenfalls geeignet, typische Beispiele dafür umfassen Kalk und Alaun. Das Flockungsmittel ist vorzugsweise in einer Waschmittelgrundkorn wie einem Waschmittelagglomerat, -extrudat oder sprühgetrockneten Partikel, das im Allgemeinen ein bzw. einen oder mehrere Tenside und Builder umfasst, vorhanden. Brausemittel können in den Zusammensetzungen der Erfindung wahlweise auch verwendet werden. Beispiele von Säure und Carbonatquellen und anderen Brausesystemen können gefunden werden in: Pharmaceutical Dosage Forms: Tablets, Band 1, Seiten 287 bis 291. Geeignete anorganische Alkali- und/oder Erdalkalicarbonatsalze hierin umfassen Carbonat und Hydrogencarbonat von Kalium, Lithium, Natrium usw., unter denen Natrium- und Kaliumcarbonat bevorzugt werden. Geeignete Bicarbonate zum diesbezüglichen Gebrauch umfassen alle Alkalimetallsalze von Bicarbonat, wie

Lithium, Natrium, Kalium usw., unter denen Natrium- und Kaliumbicarbonat bevorzugt werden. Jedoch kann die Wahl zwischen Carbonat oder Bicarbonat oder Mischungen davon abhängig vom gewünschten pH-Wert in dem wässrigen Medium, in dem die Granalien gelöst werden, getroffen werden. Andere bevorzugte fakultative Bestandteile umfassen Enzymstabilisatoren, polymere Schmutzabweisemittel, Stoffe, die die Übertragung von Farbstoffen von einem Gewebe auf ein anderes während des Reinigungsprozesses hemmen (d. h. Farbstoffübertragungsinhibitoren), polymere Dispergiermittel, Schaumunterdrücker, optische Aufheller oder andere Aufheller oder Weißmacher, antistatische Mittel, andere wirksame Bestandteile, Träger, hydrotrope Stoffe, Verarbeitungshilfen, Farbstoffe oder Pigmente, Lösemittel für flüssige Formulierungen und feste Füllstoffe für Zusammensetzungen in Stückform.

Bevorzugt können die erfindungsgemäßen mit Duftstoffen modifizierten verzweigten Polyorganosiloxane in Wäscheweichmacher-Formulierungen enthalten sein. Diese können neben den erfindungsgemäßen mit Duftstoffen modifizierten verzweigten Polyorganosiloxane, die ebenfalls eine weichmachende Wirkung entfalten, weitere Wäscheweichmacher-Komponenten enthalten, die den behandelten Stoffen Weichheit und antistatische Eigenschaften verleihen Die Wäscheweichmacher-Komponenten können aus kationischen, nichtionischen, amphoteren oder anionischen Wäscheweichermacher-Komponenten ausgewählt werden. Typisch für die kationischen Weichmacher-Komponenten sind die quaternären Ammoniumverbindungen oder deren Aminvor-läufer. Beispiele von Wäscheweichmacher-Wirkstoffen schließen ein; N,N-Di(tallowoyloxyethyl)-N,N-dimethylammoniumchlorid; N,N-Di(canoloyloxyethyl)-N,N-dimethylammoniumchlorid; N,N-Di(tallowoyloxyethyl)-N-methyl,N-(2-hydro-xyethyl)ammoniumchlorid; N,N-Di(canoloyloxyethyl)-N-methyl,N-(2-hydroxy-ethyl)-ammoniumchlorid; N,N-Di(2-tallowoyloxy-2-oxoethyl)-N,N-dimethyl-ammoniumchlorid; N,N-Di(2-canoloyloxy-2-oxoethyl)-N,N-dimethylammonium-chlorid N,N-Di(2-tallowoyloxyethylcarbonyloxyethyl)-N,N-dimethylammonium-chlorid; N,N-Di(2-canoloyloxyethylcarbonyloxyethyl)-N,N-

dimethylammonium-chlorid; N-(2-Tallowoyloxy-2-ethyl)-N-(2-tallowoyloxy-2-oxoethyl)-N,N-dimethyl-ammoniumchlorid; N-(2-Canoloyloxy-2-ethyl)-N-(2-canoloyloxy-2-oxo-ethyl)-N,Ndimethylammoniumchlorid; N,N,N-Tri(tallowoyloxyethyl)-N-methylammonium-chlorid; N,N,N-Tricanoloyloxyethyl)-N-methylammoniumchlorid; N-(2-Tallowoyl-oxy-2-oxoethyl)-N-(tallowoyl)-N,N-dimethylammoniumchlorid; N-(2-Canoloyloxy-2-oxoethyl)-N-(canoloyl)-N,N-dimethylammoniumchlorid; 1,2-Ditallowoyloxy-3-N,N,N-trimethylammoniopropanchlorid; und 1,2-Dicanoloyloxy-3-N,N,N-trimethyl-ammoniopropanchlorid; und Mischungen der obigen Wirkstoffe.

Andere Beispiele für quaternäre Ammonium-Weichmacherverbindungen sind Methylbis(tallowamidoethyl)(2-hydroxyethyl)ammoniummethylsulfat und Methylbis(hydriertes Tallowamidoethyl)(2-hydroxyethyl)ammoniummethylsulfat; diese Materialien sind von Momentive Performance Materials unter den Handelsnamen Varisoft 222 und Varisoft 110 erhältlich. Besonders bevorzugt ist N,N-Di(tallowoyloxyethyl)-N,N-dimethylammoniumchlorid, wo die Talgketten zumindest teilweise ungesättigt sind. Andere geeignete Beispiele für Wäscheweichmacher-Wirkstoffe sind von Fettacylgruppen abgeleitet, in denen die Namen „Tallowoyl" und „Canoloyl" in den obigen Beispielen durch die Namen „Cocoyl, Palmoyl, Lauroyl, Oleoyl, Ricinoleoyl, Stearoyl, Palmitoyl" ersetzt sind, was der Triglyceridquelle entspricht, von der die Fettacyleinheiten abgeleitet sind. Diese alternativen Fettacylquellen können entweder voll gesättigte oder vorzugsweise zumindest teilweise ungesättigte Ketten umfassen. Für Ester-Wäscheweichmacher ist der pH-Wert der Zusammensetzungen wichtig. Der pH-Wert liegt vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 5, vorzugsweise im Bereich von 2,5 bis 4,5, vorzugsweise 2,5 bis 3,5. Der pH dieser Zusammensetzungen kann hierin durch die Zugabe einer Brönsted-Säure reguliert werden. Beispiele für geeignete Säuren schließen anorganische Mineralsäuren, Carbonsäuren, insbesondere die niedermolekularen (C_1- bis C_5)-Carbonsäuren, und Alkylsulfonsäuren ein. Geeignete anorganische Säuren schließen HCl, H_2SO_4, HNO_3 und H_3PO_4 ein. Geeignete organische Säuren schließen Ameisen-, Essig-, Zitronen-, Methylsulfon- und Ethylsulfonsäuren ein. Bevorzugte Säuren sind

Zitronen-, Chlorwasserstoff-, Phso-phor-, Ameisen-, Methylsulfonsäure und Benzoesäuren. Weitere geeignete quaternäre Ammonium-Wäscheweichmacher-Verbindungen sind kationische Stickstoffsalze mit zwei oder mehr langkettigen acyclischen aliphatischen C_8 bis C_{22}-Kohlenwasserstoff-Gruppen oder einer dieser Gruppen und einer Arylalkylgruppe, die entweder allein oder als Teil einer Mischung verwendet werden können, und die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: (i) acyclischen quaternärer Ammoniumsalze, (ii) Diamino-alkoxylierten quaternärer Ammoniumsalze und Mischungen davon. Beispiele sind Dialkyldimethyl-ammoniumsalze, wie Ditallowdimethylammoniumchlorid, Ditallowdimethylammoniummethylsulfat, Di(hydriertes Tallow)dimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Dibehenyldimethylammoniumchlorid. Di(hydriertes Tallow)dimethylammoniumchlorid und Ditallowdimethylammoniumchlorid.

Geeignete Amin-Wäscheweichmacher-Verbindungen werden ausgewählt aus: (i)- Reaktionsprodukten von höheren Fettsäuren mit einem Polyamin, ausgewählt aus Hydroxyalkylalkylendiaminen und Dialkylentriaminen und deren Mischungen. (Hinsichtlich weitere Beispiele siehe „Cationic Surface Active Agents as Fabric Softeners," R. R. Egan, Journal of the American Oil Chemicals' Society, Januar 1978, Seiten 118-121).

Zusätzliche Wäscheweichmacher-Materialien können zusätzlich oder alternativ zu dem kationischen Wäscheweichmacher verwendet werden. Diese können aus nichtionischen, amphoteren oder anionischen Wäscheweichmacher-Materialien ausgewählt sein. Eine Offenbarung solcher Materialien findet sich in US 4,327,133; US 4,421,792; US 4,426,299; US 4,460,485; US 3,644,203; US 4,661,269; US 4,439,335; US 3,861,870; US 4,308,151; US 3,886,075; US 4,233,164; US 4,401,578; US 3,974,076; US 4,237,016 und EP 472,178. Bevorzugte nichtionische Weichmacher sind Fettsäure-Partialester von mehrwertigen Alkoholen oder deren Anhydride. Bevorzugte nichtionische Weichmacher sind die Sorbitanester und die Glycerolester.

Weitere Wäscheweichmacher-Komponenten, die sich für die Verwendung hierin eignen, sind Weichmacher-Tone, wie diejenigen mit geringer Ionentausch-Fähigkeit, die in EP-A-0,150,531 beschrieben sind.

Die Wäscheweichmacher-Verbindungen liegen in Mengen von 1 % bis 80 % der Weichmacher-Zusammensetzungen oder der Waschmittelzusammensetzung vor.
Weiterhin können die Weichmacher-Zusammensetzungen und/oder Waschmittel-Zusammensetzung beispielsweise Aufheller in Mengen von 0,005 Gew.-% bis 5 Gew.-%, wie z.B. 4,4'-Bis[(4-anilino-6-(N-2-bishydroxyethyl-)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure und Dinatriumsalz davon enthalten.

Weiterhin können die Weichmacher-Zusammensetzungen und/oder Waschmittel-Zusammensetzung Dispergierhilfsmittel, wie (1) kationische Alkyltenside mit langen Einzelketten; (2) nichtionische Tenside; (3) Aminoxide; (4) Fettsäuren und (5) deren Mischungen in Mengen von beispielsweise 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% der Zusammensetzung. Beispiele von (1) sind quaternäre kationische Monoalkylammonium-Verbindungen, wie quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel: $[R_{lang}N^{+}(R_{kurz})_3]X^{-}$ worin R_{lang} eine C_8- bis C_{22}-Alkyl- oder Alkenylgruppe ist und R_{kurz} eine C1- bis C6-Alkyl- oder substituierte Alkylgruppe (z. B. Hydroxyalkyl), eine Benzylgruppe, Wasserstoff, eine polyethoxylierte Kette mit 2 bis 20 Oxyethyleneinheiten ist und X^{-} ein Anion ist. Beispiels sind Monolauryltrimethylammoniumchlorid und Monotallowtrimethylammoniumchlorid, Monooleyl- oder Monocanolatrimethylammoniumchlorid, Monokokosnussöl-trimethylammoniumchlorid, Monosojatrimethylammoniumchlorid.

Beispiele von (2) sind nichtionische Tenside, die als Viskositäts/Dispergierfähigkeits-Verbesserer dienen, schließen Additionsprodukte von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid, mit Fettalkohlen, Fettsäuren, Fettaminen usw. ein. Die nichtionischen Tenside hierin sind durch einen HLB-Wert (ein Hydrophil-Lipophil-Gleichgewicht) von 7 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, gekennzeichnet.

Beispiele von (3) schließen Aminoxide mit einer Alkyl- oder Hydroxyalkyl-Einheit von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie Dimethyloctylaminoxid, Diethyldecylaminoxid, Bis(2-hydroxyethyl)dodecylaminoxid, Dimethyldodecylaminoxid, Dipropyltetradecylaminoxid, Methylethylhexadecylaminoxid, Dimethyl-2-hydroxyoctadecylaminoxid und Kokosnussfettalkyldimethylaminoxid ein.

Duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane-enthaltende Waschmittel- bzw. Weichmacherformulierungen können weiterhin Stabilisatoren enthalten, wie Antioxidationsmittel und Reduktionsmittel in einer Konzentration von 0 bis 2 Gew.-%, wie eine Mischung aus Ascorbinsäure, Ascorbinpalmitat, Propylgallat, eine Mischung aus BHT (butyliertem Hydroxytoluol), BHA (butyliertem Hydroxyanisol), Propylgallat und Zitronensäure.
Duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane-enthaltende Waschmittel- bzw. Weichmacherformulierungen können weiterhin Schmutzabweise- bzw. Schmutzauswaschmittel in Konzentrationen von 0 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

Duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane-enthaltende Waschmittel- bzw. Weichmacherformulierungen können weiterhin Schaumverhütung- bzw. Schlammdispergiermittel in Menge von beispielsweise mehr als 2 %, vorzugsweise mindestens 4 % bezogen auf die Formulierung.

Duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane-enthaltende Waschmittel- bzw. Weichmacherformulierungen können weiterhin Bakterizide enthalten, wie Glutaraldehyd, Formaldehyd, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol, in Mengen von beispielsweise 1 bis 1.000 Gew.-ppm Wirkstoff.

Duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane-enthaltende Waschmittel- bzw. Weichmacherformulierungen können weiterhin zusätzliche nicht-gebundene Parfüms enthalten. Dabei kann es sich auch um die zur Herstellung der erfin-

dungsgemäßen duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane verwendeten Duftstoffe handeln. Sie können beispielsweise in einer Konzentration von 0 bis 10 Gew.-% zugesetzt werden.

Duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane-enthaltende Waschmittel- bzw. Weichmacherformulierungen können weiterhin Maskierungsmittel enthalten beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%.

Duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane-enthaltende Waschmittel- bzw. Weichmacherformulierungen können weiterhin Kristallwachstums-Hemmkomponente (u.a.Kalkstein-Inhibierung) beispielsweise in einer Konzentration von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten, wie Organophosphonsäuren.
Duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane-enthaltende Waschmittel- bzw. Weichmacherformulierungen können weiterhin Enzyme enthalten, wie Lipasen, Proteasen, Cellulasen, Amylasen und Peroxidasen, beispielsweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%.

Duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane-enthaltende Waschmittel- bzw. Weichmacherformulierungen können weiterhin flüssige Träger enthalten sein, wie Wasser in Mengen von beispielsweise mehr als 50 Gew.-% der Zusammensetzung, oder organische Lösemitteln, wie niedere Monoalkohole, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol, zweiwertige Alkohole (Glykol usw.), dreiwertige Alkohole (Glycerol usw.) und höhere mehrwertige (Polyol-) Alkohole.

Duftstoffmodifizierte, verzweigte Polyorganosiloxane-enthaltende Waschmittel- bzw. Weichmacherformulierungen können weiterhin herkömmlich Textilbehandlungsmittel enthalten, wie beispielsweise: Farbmittel, Konservierungsstoffe; Tenside; Antischrumpfmittel; Stoffkräuselungsmittel; Detachiermittel; Germizide; Fungizide; Antioxidationsmittel, Antikorrosionsmittel; Enzymstabilisierungsmittel; Materialien, die wirksam sind, um die Farbstoffübertragung von einem Stoff zu einem anderen während des Reinigungsverfahrens zu verhindern (z. B.

Farbübertragungshemmer), hydrotrope Mittel, Verarbeitungshilfsmittel, Farbstoffe oder Pigmente und dergleichen.

Die duftstoffmodifizierten, verzweigten Polyorganosiloxane der Erfindung können weiterhin in Oberflächenbehandlungsmittel im weitesten Sinne verwendet werden, wo sie auf der Oberfläche aufgrund hohen Substantivität aufziehen und langanhaltend Duft verströmen. Typische Beispiele für Materialien mit zu behandelnden Oberflächen sind beispielsweise Geschirr, Böden, Badezimmner, Toiletten, Teppiche, Küchen, Leder, Autositze, Streu oder Tierstreu.

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane vermögen dabei aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften auf die mit ihnen behandelten Substrate dauerhaft aufzuziehen, dabei die Oberflächeneigenschaften der Substrate nutzbringend zu modifizieren und dabei gleichzeitig den Duftstoff an die Oberfläche zu fixieren, von welcher er lang anhaltend freigesetzt zu wird.

Demzufolge betrifft die Erfindung weiterhin Reinigungsmittel, Pflegemittel, Mittel zur Ausrüstung von Oberflächen und kosmetische Mittel, die mindestens ein duftstoffmodifiziertes Polyorganosiloxan der Erfindung enthalten.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrates, welches das Auftragen mindestens eines erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanes auf die Oberfläche des Substrates umfasst.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von duftstoff-modizierten Organosilanen zur Herstellung linearer oder verzweigter duftstoff-modizierten Polyorganosiloxane der Erfindung.

Die Erfindung wird durch folgendes Beispiel veranschaulicht.

Beispiel 1

Herstellung eines Kondensationsproduktes aus alpha-Damascon mit einem Alkoxyaminopolysiloxan

0,5 mol des Alkoxyaminoalkylpolysiloxans $NH_2CH_2CH_2CH_2$-$Si(OEt)_2$-$[Si(OMe)_2]_{10}$ -$OSi(OEt)_2$-$CH_2CH_2CH_2NH_2$ werden mit 1 mol alpha-Damascon zusammengegeben und 12 h unter Rühren bei 125 °C erhitzt. Flüchtige Produkte werden durch eine Destillationsbrücke entfernt. Anschließend werden eventuell verbliebene flüchtige Komponenten durch Destillation im Wasserstrahlvakuum (18 mbar, 3h, 100-140 °C) entfernt. Es wird eine dunkel-bernsteinfarbene, ölige Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 2

Herstellung eines Kondensationsproduktes aus alpha-Damascon mit einem Alkoxyaminopolysiloxan unter weiterem Zusatz von Phenylethanol.

0,5 mol des Alkoxyaminopolysiloxans aus Beispiel 1 werden mit 1 mol alpha-Damascon sowie 0,1 mol Phenylethanol zusammengegeben und 12 h unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Flüchtige Produkte wie Ethanol werden über eine Destillationsbrücke entfernt. Anschließend entfernt man verbliebene flüchtige Komponenten durch Destillation im Wasserstrahlvakuum bei 140 °C und18 mbar, über 2 Stunden. Es wird eine rotbraune ölige Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 3

Herstellung eines vernetzten Kondensationsproduktes aus der Umsetzung von alpha-Damascon mit einem Alkoxyaminosiloxan

Um zu zeigen, dass das Produkt aus Beispiel 1 reaktive (in diesem Fall kondensationsfähige) Gruppen aufweist, wurde es unter kräftigem Rühren mit

Dibutylzinndilaurat an der Luft 50 % Luftfeuchte bei 25 °C versetzt. Nach 6 Stunden erhält an eine dunkel-bernsteinfarbene, zähflüssige Masse mit gelartiger Konsistenz.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Mit Duftstoffen modifizierte, reaktive Gruppen aufweisende Polyorganosiloxane.

2. Polyorganosiloxane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine reaktive Gruppe enthalten, die zur Reaktion mit einem Substrat und/oder zur Kondensation fähig ist.

3. Polyorganosiloxane nach Anspruch 2, worin das Substrat aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: Fasern, Textilien, Putze, Papier, Tapeten, Formkörper, Keramik, Lackschichten, Folien, Haare, Haut, Holz, Glas, Kunststoffe.

4. Polyorganosiloxane nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive Gruppe mindestens eine Gruppe der Formel (I) ist:

$-SiR^2_nX_{3-n}$ (I), worin

n = 0 bis 2,

R^2 ausgewählt wird aus gegebenenfalls substituiertem Alkyl und Phenyl,

X ausgewählt wird Halogen, $-OR^3$, $-OC(O)R^3$, $-N=CR^3_2$, $-NR^3_2$, $-NC(O)R^3$, $-R^4-Y$,

worin R^3 ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertem Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Alkenyl, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und Aryl,

R^4 ein zweiwertiger gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aufweisender organischer Rest ist, und

Y ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus –NCO, -OH, $-NR^3_2$, -C(O)Cl, $-SO_2Cl$, $-SO_2$-vinyl, Triazinyl, Pyrimidinyl.

5. Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat funktionelle Gruppen an der Oberfläche besitzt, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus: Hydroxy, Amino, Carboxy, Carbonyloxy (Ester), Disulfid, Mercapto.

6. Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 5, erhältlich durch die Umsetzung von funktionalisierten Polyorganosiloxanen mit Duftstoffen oder durch Kondensation von duftstoffmodifizierten Polyorganosiloxanen oder Organosilanen.

7. Polyorganosiloxane nach Anspruch 6, worin die Duftstoffe mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Keto-, Aldehyd- und/oder Hydroxy-Gruppen besteht.

8. Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 6 oder 7, worin die als Ausgangsverbindungen eingesetzten funktionalisierten Polyorganosiloxane mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die zur Reaktion mit Keto-, Aldehyd- und/oder Hydroxy-funktionalisierten Duftstoffen fähig sind.

9. Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 6 bis 8, worin die als Ausgangsverbindungen eingesetzten funktionalisierten Polyorganosiloxane oder Organosilane mindestens eine funktionelle Gruppe

aufweisen, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus jeweils an ein Siliciumatom gebundenen Aminoalkylgruppen, Hydroxyalkylgruppen und Alkoxygruppen besteht.

10. Polyorganosiloxane nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die als Ausgangsverbindungen verwendeten funktionalisierten Polyorganosiloxane oder Organosilane mindestens einen primären oder sekundären Aminrest aufweisen.

11. Verfahren zur Beschichtung eines Substrates, welches das Auftragen mindestens eines Polyorganosiloxanes nach einem der Ansprüche 1 und 10 auf die Oberfläche des Substrates umfasst.

12. Verwendung der Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 1 und 10, welche die Freisetzung des Duftstoffes umfasst.

13. Verfahren zur Erzeugung eines Duftes, welches die Behandlung eines Substrates mit mindestens einem Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 und 10 sowie die Freisetzung des Duftstoffes aus dem duftstoff-modifizierten Substrat umfasst.

14. Verfahren zur Herstellung der Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 10, welches die Umsetzung von funktionalisierten Polyorganosiloxanen mit Duftstoffen umfasst

15. Verfahren zur Herstellung der Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 10, welches die Kondensation von duftstoff-modifizierten Polyorganosiloxanen oder Organosilanen umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 14, worin das erhaltene Polyorganosiloxan auf ein Trägermaterial gebracht wird.

17. Verfahren nach Anspruch 20, worin das erhaltene Polyorganosiloxan durch Sprühtrocknung oder Wirbelschichtgranulation auf ein Trägermaterial gebracht wird.

18. Verwendung von duftstoff-modizierten Organosilanen zur Herstellung linearer oder verzweigter duftstoff-modizierten Polyorganosiloxane.

19. Verwendung von Polyorganosiloxanen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in Reinigungsmitteln, in Pflegemitteln, in Mitteln zur Ausrüstung von Oberflächen, in der Kosmetik.

20. Reinigungsmittel, Pflegemittel, Mittel zur Ausrüstung von Oberflächen und kosmetische Mittel enthaltend mindestens ein Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

21. Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein duftstoffmodifiziertes Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und mindestens eine oberflächenaktive Verbindung, ausgewählt aus anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Tensiden.

22. Nicht-wässrige Zusammensetzung enthaltend mindestens ein duftstoffmodifiziertes Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 11 sowie mindestens ein organisches Medium.