



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201603839 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 01 日

(21) 申請案號：104119732 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 18 日

(51) Int. Cl. : *A61L9/01 (2006.01)* *C01F11/08 (2006.01)*

(30) 優先權：2014/06/20 歐洲專利局 14173318.8  
2014/07/29 美國 62/030,154

(71) 申請人：歐米亞國際公司 (瑞士) OMYA INTERNATIONAL AG (CH)  
瑞士

(72) 發明人：奧爾 斯特芬 OHR, STEFFEN (DE)；洪齊克 菲利普 HUNZIKER, PHILIPP  
(CH)；薛可夫 約阿西姆 SCHOELKOPF, JOACHIM (DE)；甘納 派翠克 A  
C GANE, PATRICK A. C. (GB)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：7 共 40 頁

(54) 名稱

控制氣味的方法

METHOD FOR THE CONTROL OF ODOUR

(57) 摘要

本發明係關於一種藉由使表面反應碳酸鈣與氣味劑接觸來控制氣味之方法，其中該表面反應碳酸鈣為天然經研磨或沈澱碳酸鈣與二氧化碳及一或多種酸之反應產物，其中該二氧化碳藉由酸處理就地形成及/或由外部來源提供；係關於該表面反應碳酸鈣用於控制氣味之用途；以及係關於含有表面反應碳酸鈣之用於控制氣味之產品。

The present invention relates to a method for the control of odour by contacting surface-reacted calcium carbonate with odourants, wherein the surface-reacted calcium carbonate is a reaction product of natural ground or precipitated calcium carbonate with carbon dioxide and one or more acids, wherein the carbon dioxide is formed in situ by the acid treatment and/or is supplied from an external source, to the use of the surface-reacted calcium carbonate for the control of odour, as well as to products for the control of odour containing surface reacted calcium carbonate.

指定代表圖：

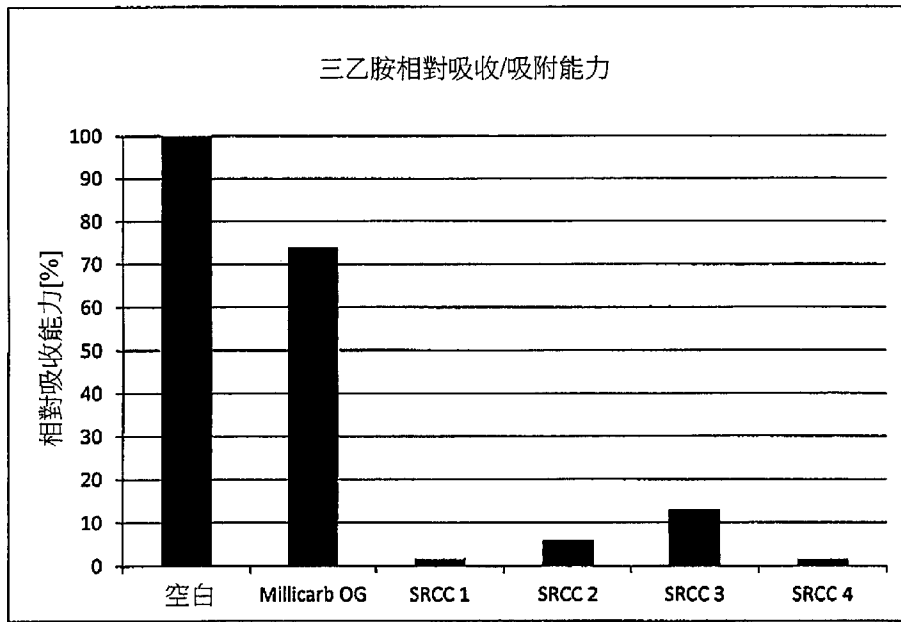


圖 1

## 發明摘要

※ 申請案號：104119732

※ 申請日：104.6.18

※IPC 分類：A61L 9/01 (2006.01)

C01F 11/08 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

控制氣味的方法

METHOD FOR THE CONTROL OF ODOUR

## 【中文】

本發明係關於一種藉由使表面反應碳酸鈣與氣味劑接觸來控制氣味之方法，其中該表面反應碳酸鈣為天然經研磨或沈澱碳酸鈣與二氧化碳及一或多種酸之反應產物，其中該二氧化碳藉由酸處理就地形成及/或由外部來源提供；係關於該表面反應碳酸鈣用於控制氣味之用途；以及係關於含有表面反應碳酸鈣之用於控制氣味之產品。

## 【英文】

The present invention relates to a method for the control of odour by contacting surface-reacted calcium carbonate with odourants, wherein the surface-reacted calcium carbonate is a reaction product of natural ground or precipitated calcium carbonate with carbon dioxide and one or more acids, wherein the carbon dioxide is formed in situ by the acid treatment and/or is supplied from an external source, to the use of the surface-reacted calcium carbonate for the control of odour, as well as to products for the control of odour containing surface reacted calcium carbonate.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

控制氣味的方法

METHOD FOR THE CONTROL OF ODOUR

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種控制氣味之方法，表面反應碳酸鈣用於控制氣味之用途以及用於控制氣味之產品。

## 【先前技術】

【0002】 一般而言，氣味在環境中無處不在。儘管感覺某些氣味為令人愉快的，但亦存在其他導致令人不愉快的感覺且因此持續嘗試由多種方式控制的臭味。

【0003】 臭味的一個來源為例如任何種類廢棄的人類及動物身體排泄物、液體及分泌物。然而，亦存在需要加以控制的其他令人不愉快的氣味的來源，諸如由食物所導致之彼等氣味，例如來自乳製品、肉及魚；或紡織物；傢俱；及牆體。

【0004】 關於人類或動物體液，持續需要控制氣味，且例如在個人衛生用品領域中不斷進行研發以符合所需，該等人衛生用品為諸如衛生巾、護墊、成人失禁用品、嬰兒尿布、紙巾、濕紙巾及面巾紙、用於醫學目的之非編織物等。此類用品通常用以吸收並保留體液及人體排泄之其他泌出物。

【0005】 舉例來說，EP 0 510 619 A1 揭示已證實在某些情況下會有效減少個人衛生之吸收用品中之臭味的多種材料。EP 0 959 846 A1 揭示包含聚

丙烯酸酯超吸收劑及二氧化矽之此類材料。EP 0 811 387 A1 揭示裝備有沸石及二氧化矽氣味控制系統之吸收用品。EP 0 963 186 A1 揭示包含沸石、二氧化矽及聚丙烯酸超吸收劑之氣味控制系統。EP 0 912 149 A1 揭示吸收用品中用於氣味控制之螯合劑，特定言之多官能取代之芳族螯合劑。

【0006】 聚合超吸收劑能夠吸收大體積之液體，但其並不會極其快速。衛生巾及尿布之製造商使用超吸收聚合物用於液體吸收，但在吸入以防止初始漏泄的速度上需要有改良之潛力。

【0007】 此外，許多當前所用之吸收劑頗具特異性且不可同時用於若干臭味。

【0008】 為解決此問題，提出例如吸收劑之組合或吸收劑及鼻阻斷劑。舉例而言，EP 2 258 408 A1 揭示包含氣味控制系統之吸收用品，其中氣味控制組成物包含兩類氣味控制材料，其中第一類氣味控制材料，諸如矽膠、醛或介孔性沸石，藉由對吸收用品中之臭味或有臭味之物質起作用而減少氣味，並且第二類氣味控制材料由於所選材料（例如薄荷醇）之揮發性質藉由阻斷使用者之鼻感受器而減少氣味。

【0009】 此外，例如關於食物相關之用途，許多已知吸收劑當其危害健康時不可使用，因此通常氣味控制藉由密封氣味來源簡單處理，然而其可導致不合需要之加速降解。由此，極理想的是，提供例如包括吸收任何臭氣，例如藉由乳製品、肉或魚產生之臭氣之非危害材料之包裝紙或容器。此同樣適用於控制例如冰箱中之氣味。

【0010】 存在多種用於控制氣味之其他用途以便改良房間氣候等，其中解決此問題之最常見方法當前為諸如藉由使用房間噴霧劑等由一種氣味

交換另一種氣味。然而，此情況並非始終需要，且中間氣味控制更為理想。

**【0011】** 在此態樣中，應注意，能夠吸收例如具有令人不愉快之氣味之液體的任何材料必定不會亦簡單地適合於控制此氣味，亦即氣味劑之揮發性部分，在此情況下，需要移除吸收劑及被吸收物質之複合物以有效移除氣味。

**【0012】** 理想地，控制氣味之藥劑可根據不同機制減少臭味，例如其可經由吸收/吸附機制減少有臭味之分子之量及/或可與有臭味之分子反應使其轉化為低揮發性/非有氣味分子及/或可藉由抑止揮發性抑止有臭味之分子及/或可藉由抑制由微生物之代謝活動所導致之降解過程而防止臭味生成。

**【0013】** 因此，氣味控制有許多應用領域，且鑒於以下事實故持續需要用於其之新穎方法及藥劑：已知方法及藥劑通常不適用於同步控制若干氣味或不可適用某些領域，例如安全或經濟原因。

**【0014】** 目前已發現表面已以某一方式處理之碳酸鈣對於許多待控制之常見臭味具有極佳吸收/吸附特性，鑒於以下事實其為特別有利的：碳酸鈣為常見且容易獲得之對健康狀況並無危害作用之材料。

#### **【發明內容】**

**【0015】** 因此，根據本發明，提供一種使表面反應碳酸鈣與氣味劑接觸來控制氣味之新穎方法，其中該表面反應碳酸鈣為天然經研磨或沈澱碳酸鈣與二氧化碳及一或多種酸之反應產物，其中該二氧化碳藉由酸處理就地形成及/或由外部來源提供。

**【0016】** 經受表面處理之碳酸鈣可為天然經研磨碳酸鈣（ground

calcium carbonate，GCC）或合成，亦即沈澱碳酸鈣（precipitated calcium carbonate，PCC）。

【0017】 天然經研磨碳酸鈣較佳選自含有選自包含以下之群的礦物的碳酸鈣：大理石、白堊、白雲石、石灰石及其混合物。沈澱碳酸鈣較佳選自包含具有文石、六方方解石或方解石礦物晶形或其混合物的沈澱碳酸鈣之群。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0018】

圖 1 說明使用若干已知吸收/吸附劑及本發明之表面反應碳酸鈣粉末進行三乙胺之吸收/吸附試驗之結果。

圖 2 說明使用若干已知吸收/吸附劑及本發明之表面反應碳酸鈣顆粒進行二乙胺及三乙胺之吸收/吸附試驗之結果。

圖 3 說明使用若干已知吸收/吸附劑及本發明之表面反應碳酸鈣顆粒進行丁酸、3-甲基丁酸及己酸之吸收/吸附試驗之結果。

圖 4 說明使用若干已知吸收/吸附劑及本發明之表面反應碳酸鈣粉末及顆粒進行丁酸之吸收/吸附試驗之結果。

圖 5 說明根據比表面積使用若干已知吸收/吸附劑及表面反應碳酸鈣粉末進行丁酸之吸收/吸附試驗之結果。

圖 6 說明有及無表面反應碳酸鈣下尿布中尿液之臭味強度評估試驗之結果。

圖 7 說明有及無表面反應碳酸鈣下尿布中尿液之喜好性評估試驗之結果。

**【實施方式】**

**【0019】** 在一較佳具體實例中，天然或沈澱碳酸鈣在用一或多種酸及二氧化碳處理之前進行研磨。研磨步驟可用熟習此項技術者已知之任何習知研磨裝置（諸如研磨機）來進行。

**【0020】** 在用於製備之較佳方法中，使細微粉碎（諸如藉由研磨）或未細微粉碎之天然及合成碳酸鈣懸浮於水中。較佳地，以漿料之重量計，漿料之天然或合成碳酸鈣之含量在 1 wt% 至 80 wt%，更佳地 3 wt% 至 60 wt%，且甚至更佳地 5 wt% 至 40 wt% 之範圍內。

**【0021】** 在下一步驟中，將酸，在本發明之上下文中為布朗斯特酸（Brønsted acid），亦即  $H_3O^+$  離子供體，添加至含有天然或合成碳酸鈣之水性懸浮液中。該酸較佳在 25°C 下具有 2.5 或小於 2.5 之  $pK_a$ 。若在 25°C 下  $pK_a$  為 0 或小於 0，則酸較佳選自硫酸、鹽酸或其混合物。若在 25°C 下  $pK_a$  為 0 到 2.5，則酸較佳選自  $H_2SO_3 \cdot M^+HSO_4^-$ （ $M^+$  為選自包含鈉及鉀、鋰或其他第 I 族金屬之群的鹼金屬離子）、 $H_3PO_4$ 、草酸或其混合物。

**【0022】** 一或多種酸可以濃溶液或較稀溶液之形式添加至懸浮液中。酸與天然或合成碳酸鈣之莫耳比較佳為 0.05 比 4，更佳為 0.1 比 2。

**【0023】** 作為替代方案，亦有可能在使天然或合成碳酸鈣懸浮之前將酸添加至水中。

**【0024】** 在下一步驟中，用二氧化碳處理天然或合成碳酸鈣。若使用諸如硫酸或鹽酸之強酸對天然或合成碳酸鈣進行酸處理，則自動形成量為足以獲得所需莫耳濃度之二氧化碳。或者或另外，二氧化碳可由外部來源供應。

【0025】 酸處理及用二氧化碳處理可同時進行，此為使用強酸時之情況。亦有可能首先例如用  $pK_a$  在 0 至 2.5 範圍內之中強酸進行酸處理，隨後用由外部來源供應之二氧化碳處理。

【0026】 較佳地，就體積而言懸浮液中氣態二氧化碳之濃度為使得比率（懸浮液之體積）：（氣態  $CO_2$  之體積）為 1:0.05 至 1:20，甚至更佳 1:0.05 至 1:5。

【0027】 在一較佳具體實例中，酸處理步驟及/或二氧化碳處理步驟重複至少一次，更佳若干次。

【0028】 在酸處理及二氧化碳處理之後，在  $20^\circ C$  下量測之水性懸浮液之 pH 自然地達到大於 6.0、較佳大於 6.5、更佳大於 7.0、甚至更佳大於 7.5 之值，從而以 pH 大於 6.0、較佳大於 6.5、更佳大於 7.0、甚至更佳大於 7.5 之水性懸浮液形式製備表面反應天然或合成碳酸鈣。若使水性懸浮液達到平衡，則 pH 值大於 7。當水性懸浮液之攪拌持續足夠時間段，較佳 1 小時至 10 小時、更佳 1 至 5 小時時，可在不添加鹼之情況下調節至 pH 大於 6.0。

【0029】 或者，在達到平衡（其在 pH 值大於 7 時發生）之前，可藉由在二氧化碳處理之後添加鹼來將水性懸浮液之 pH 值增加至大於 6 之值。可使用任何習知鹼，諸如氫氧化鈉或氫氧化鉀。

【0030】 關於表面反應天然碳酸鈣之製備的其他細節揭示於 WO 00/39222 A1、WO 2004/083316 A1、WO 2005/121257 A2、WO 2009/074492 A1、EP 2 264 108 A1、EP 2 264 109 A1 及 US 2004/0020410 A1 中，此等參考文獻之內容在此包括於本申請案中。

【0031】 適用於本發明之表面反應碳酸鈣亦可藉由使經研磨天然碳酸鈣與至少一種水溶性酸及氣態  $\text{CO}_2$  接觸來製備，其中該或該等酸之  $\text{pK}_a$  當在  $20^\circ\text{C}$  下量測時大於 2.5 且小於或等於 7，此與其首先可獲得之氫的電離有關，且此首先可獲得之氫損失時形成之對應陰離子能夠形成水溶性鈣鹽。隨後，另外提供至少一種水溶性鹽，其在含氫鹽之情況下當在  $20^\circ\text{C}$  下量測時具有大於 7 之  $\text{pK}_a$ ，此與首先可獲得之氫之電離相關聯，且其鹽陰離子能夠形成水不溶性鈣鹽。

【0032】 在此態樣中，例示性酸為乙酸、甲酸、丙酸及其混合物，該水溶性鹽之例示性陽離子選自由以下組成之群：鉀、鈉、鋰及其混合物，且該水溶性鹽之例示性陰離子選自由以下組成之群：磷酸根、磷酸二氫根、磷酸一氫根、乙二酸根、矽酸根、其混合物及其水合物。

【0033】 關於此等表面反應天然碳酸鈣之製備的其他細節揭示於 EP 2 264 108 A1 及 EP 2 264 109 A1 中，其內容在此包括於本申請案中。

【0034】 類似地，獲得表面反應沈澱碳酸鈣。如由 WO 2009/074492 A1 可詳細獲知，表面反應沈澱碳酸鈣藉由在水性介質中使沈澱碳酸鈣與  $\text{H}_3\text{O}^+$  離子及與溶解於水性介質中且能夠形成水不溶性鈣鹽之陰離子接觸以形成表面反應沈澱碳酸鈣之漿料而獲得，其中該表面反應沈澱碳酸鈣包含形成於至少部分沈澱碳酸鈣之表面上之該陰離子之不溶性至少部分結晶鈣鹽。

【0035】 該等溶解鈣離子對應於相對於  $\text{H}_3\text{O}^+$  離子溶解沈澱碳酸鈣時自然產生之溶解鈣離子過量之溶解鈣離子，其中該等  $\text{H}_3\text{O}^+$  離子僅以陰離子之相對離子的形式提供，亦即經由以酸或非鈣酸鹽之形式添加陰離子，且不存在任何其他鈣離子或鈣離子產生源。

【0036】 該等過量溶解鈣離子較佳藉由添加可溶性中性或酸式鈣鹽，或藉由添加就地產生可溶性中性或酸式鈣鹽之酸或中性或酸式非鈣鹽來提供。

【0037】 該等  $H_3O^+$  離子可藉由添加該陰離子之酸或酸式鹽或添加同時用以提供所有或部分該等過量溶解鈣離子之酸或酸式鹽來提供。

【0038】 在表面反應天然或合成碳酸鈣之製備的一較佳具體實例中，天然或合成碳酸鈣與酸及/或二氧化碳在至少一種選自由以下組成之群的化合物存在下反應：矽酸鹽、二氧化矽、氫氧化鋁、鹼土金屬鋁酸鹽（諸如鋁酸鈉或鋁酸鉀）、氧化鎂或其混合物。至少一種矽酸鹽較佳選自矽酸鋁、矽酸鈣或鹼土金屬矽酸鹽。此等組分可在添加酸及/或二氧化碳之前添加至包含天然或合成碳酸鈣之水性懸浮液中。

【0039】 或者，矽酸鹽及/或二氧化矽及/或氫氧化鋁及/或鹼土鋁酸鹽及/或氧化鎂組分可在天然或合成碳酸鈣與酸及二氧化碳開始反應時添加至天然或合成碳酸鈣之水性懸浮液中。關於在至少一種矽酸鹽及/或二氧化矽及/或氫氧化鋁及/或鹼土鋁酸鹽組分存在下製備表面反應天然或合成碳酸鈣之其他細節揭示於 WO 2004/083316 A1 中，此參考文獻之內容在此包括於本申請案中。

【0040】 表面反應天然或合成碳酸鈣可保持於懸浮液中，視情況進一步藉由分散劑穩定化。可使用熟習此項技術者已知之習知分散劑。較佳分散劑為聚丙烯酸。

【0041】 或者，可乾燥上文所述之水性懸浮液。

【0042】 將用於本發明中之表面反應天然或沈澱碳酸鈣較佳以乾粉

形式提供。

【0043】 此外，在一較佳具體實例中，表面反應天然或合成碳酸鈣具有使用氦氣及根據 ISO 9277 之 BET 法量測的  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、較佳  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $175 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳 50 至  $145 \text{ m}^2/\text{g}$ ，尤其較佳  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最佳  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  之比表面積。

【0044】 表面反應碳酸鈣較佳具有藉由使用 Malvern Mastersizer 2000 雷射繞射系統量測 0.1 至  $50 \mu\text{m}$ ，較佳 0.5 至  $25 \mu\text{m}$ ，更佳 0.8 至  $20 \mu\text{m}$ ，尤其 1 至 10，例如 4 至  $7 \mu\text{m}$  之體積中值晶粒直徑  $d_{50}$ 。方法及儀器為熟習此項技術者已知且通常用於測定填充劑及顏料之晶粒尺寸。

【0045】 表面反應碳酸鈣較佳具有由如實驗部分中所述之汞壓孔隙率測定法量測計算  $0.150$  至  $1.300 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且較佳  $0.178$  至  $1.244 \text{ cm}^3/\text{g}$  範圍內之粒子內壓比孔隙體積(intra-particle intruded specific pore volume)。累積壓入量資料中可見之總孔隙體積可分成兩個區域，其中  $214 \mu\text{m}$  下至  $1-4 \mu\text{m}$  之壓入量資料顯示起重要作用的任何聚結結構之間的樣品之粗糙填充。此等直徑以下的為粒子自身之精細粒子間填充。若其亦具有粒子內的孔，則此區域呈現雙峰。此三個區域之總和得到粉末之總全部孔隙體積，但主要視初始樣品壓縮/在分佈之粗糙孔端處的粉末之沈降而定。

【0046】 藉由取累積壓入量曲線之第一階導數，揭露基於等效拉普拉斯 (Laplace) 直徑之孔徑分佈 (不可避免地包括孔隙屏蔽)。微分曲線明確顯示粗糙聚結孔結構區域、粒子間孔區域及粒子內孔區域 (若存在)。知道粒子內孔直徑範圍，有可能自總孔隙體積減去剩餘粒子間及聚結物間孔隙體積以單獨以每單位質量的比孔隙體積形式提供內部孔之所需比孔隙體

積。當然減除之相同原理適用於分離關注之其他孔徑區中的任一者。

【0047】 表面反應碳酸鈣之孔徑藉由汞壓孔率測定法量測測定較佳在 10 nm 至 100 nm 範圍內，更佳在 20 nm 與 80 nm 之間，尤其 30 nm 至 70 nm 的範圍內，例如 50 nm。

【0048】 表面反應碳酸鈣可呈粉末及/或顆粒形式。其亦可呈懸浮液或凝膠之一部分（適當時）的形式。其尤其較佳呈粉末及/或顆粒之形式。

【0049】 顆粒可藉由選自熔融、乾式或濕式造粒方法以及碾壓之常見造粒方法來製備。

【0050】 製造包含顆粒之表面反應碳酸鈣之尤其較佳方法描述於未公開之歐洲專利申請案第 14 170 578 號中。根據此濕式造粒法，表面反應碳酸鈣粒子之孔首先用一或多種造粒液體飽和，然而之後添加一或多種黏合劑。

【0051】 在此態樣中，液體一般可為造粒領域中常用之任何液體，且較佳為水，其中其並不充當在生物體中具有特定作用且導致特定反應之活性成分。

【0052】 液體飽和可藉由將液體添加至乾燥或未完全飽和之表面反應碳酸鈣中來實現，或若以懸浮液或濾餅形式提供表面反應碳酸鈣，則其亦可藉由移除過量液體來實現。此可藉由熟習此項技術者已知之技術以熱方式或以機械方式進行。若粒子之整個粒子內孔隙體積藉由液體填充，則將粒子定義為液體飽和的。

【0053】 可使用之黏合劑為造粒技術中熟知之黏合劑，諸如羧甲基纖維素或聚乙烯吡咯啉酮，且在某些條件下亦可具有崩解特性。

【0054】 將量為以表面反應碳酸鈣之重量計 0.5 至 50 wt% 的一或多種呈乾燥形式或呈乳液、分散液或溶液形式之黏合劑添加至液體飽和之表面反應碳酸鈣中。其可與液體飽和之表面反應碳酸鈣同時或在其之後添加至攪拌裝置中，其中可能必須在液體飽和之表面反應碳酸鈣及一或多種黏合劑組合之後調節黏合劑、表面反應碳酸鈣及/或液體飽和碳酸鈣之量。

【0055】 一旦已經分別獲得所需顆粒尺寸或顆粒尺寸分佈，則混合物即具有適當稠度，因此可繼續攪動。

【0056】 造粒設備可選自習知使用之設備以用於造粒目的。因此，攪拌裝置可選自包含以下之群：Eirich 混合器、流體化床乾燥器/造粒機/混合器、Lödige 混合器等。

【0057】 在完成造粒製程之後，藉助於自所得顆粒分離液體來移除液體。

【0058】 所得顆粒可具有廣泛尺寸範圍，其中不同粒級可藉由習知方式（諸如篩分）分離。

【0059】 一般而言，顆粒之體積中值顆粒尺寸可為 0.1-6 mm，較佳 0.2-5 mm，且更佳 0.3 mm 至 4 mm。視顆粒之預期用途而定，可獲得 0.3 至 0.6 mm 或 1 mm 至 4 mm 之粒級，以及 0.6 至 1 mm 或 1 至 2 mm 之晶粒尺寸（藉由篩份化(sieve fractioning)測定）。

【0060】 包含表面反應碳酸鈣之顆粒可具有氮氣及 BET 方法根據 ISO 9277 量測為 1 至 175 m<sup>2</sup>/g，較佳 2 至 145 m<sup>2</sup>/g，更佳 10 至 100 m<sup>2</sup>/g，尤其較佳 20 至 70 m<sup>2</sup>/g，最佳 30 至 40 m<sup>2</sup>/g 之比表面積。

【0061】 藉由本發明方法獲得之顆粒經證明比無黏合劑或根據濕式

造粒但無表面反應碳酸鈣之先前液體飽和下提供的彼等顆粒更穩定。

【0062】 本發明之「氣味」一般定義為一般以極低濃度之一或多種人類或其他動物藉由嗅覺感知之揮發化合物。因此，「氣味劑」為具有嗅味或氣味，亦即揮發性足以傳輸至鼻上部之嗅覺系統之化合物。

【0063】 本發明之待控制之較佳氣味為（但不限於此）造成令人不愉快之感覺的氣味，亦即臭味。

【0064】 此類氣味可來源於氣味劑，其較佳選自包含以下之群：包含於人類及動物體液及分泌物中之氣味劑，該等人類及動物體液及分泌物為諸如月經、血液、血漿、膿液；陰道分泌物、黏液、乳汁、尿液；糞便；嘔吐物及汗液；源自以下之氣味劑：腐臭，諸如人類或動物組織之腐臭；食物，諸如乳製品、肉及魚；水果，諸如榴蓮水果；紡織物；傢俱；汽車內部；及牆體。

【0065】 特定言之，此等氣味劑可選自包含以下之群：胺，諸如三乙胺、二乙胺、三甲胺、二胺基丁烷、四亞甲基二胺、五亞甲基二胺、吡啶、吡啶、3-甲基吡啶；羧酸，諸如丙酸、丁酸、3-甲基丁酸、2-甲基丙酸、己酸；有機硫化合物，諸如硫醇，例如甲硫醇；有機磷化合物，諸如甲基膦、二甲基膦；其衍生物及其混合物。

【0066】 因此，其為本發明之控制氣味之方法之有利具體實例，其將表面反應碳酸鈣用於尿布、女性衛生產品（諸如襯墊、護墊、衛生巾、棉塞）；失禁產品；除臭劑調配物；紙巾、濕紙巾及面巾紙；非編織產品，諸如擦拭物及醫學產品；包裝材料，較佳塑膠、紙或紙板包裝材料，諸如包裝紙、包裝紙板；單層及多層結構；可滲透袋；吸收/吸附襯墊；紙產品，

較佳紙片，其可在有或無黏性層下填充及/或塗佈有表面反應碳酸鈣；動物垃圾；建設及建築材料；堆肥及有機肥料之製備物中。

【0067】 因此，其為提供控制氣味之產品之本發明之另一態樣，其含有表面反應碳酸鈣，且較佳選自包含以下之群：尿布、女性衛生產品（諸如襯墊、護墊、衛生巾及棉塞）；除臭劑調配物；紙巾、濕紙巾及面巾紙；非編織產品，諸如擦拭物及醫學產品；包裝材料，諸如包裝紙、包裝紙板；單層及多層結構；可滲透袋；吸收/吸附襯墊；紙產品，較佳紙片，其可在有或無黏性層下填充及/或塗佈有表面反應碳酸鈣；動物垃圾；建設及建築材料；堆肥及有機肥料之製備物中

【0068】 在此態樣中，任何熟知產品一般可包括之表面反應碳酸鈣，其呈多層系統中之各別層形式，或在現存，例如液體吸收層中作為添加劑；例如在紙或塑膠（例如包裝紙）中作為填充劑；或作為塗層，呈袋形式，或使氣味劑及/或其揮發性相與表面反應碳酸鈣接觸之任何其他形式。

【0069】 亦可有利的是，例如藉助於噴墨印刷、彈性凸版印刷或凹版印刷將表面反應碳酸鈣印刷於諸如紙之材料上。

【0070】 以下圖式、實施例及測試將說明本發明，但並不意欲以任何方式限制本發明。

## 實施例

### 1. 量測方法

【0071】 使用以下量測方法評估實施例及申請專利範圍中所給出之參數。

#### 材料之 BET 比表面積 (SSA)

【0072】 BET 比表面積在藉由在 250°C 下加熱 30 分鐘之時段來調節樣品之後，經由 BET 方法根據 ISO 9277 使用氮氣量測。在此類量測之前，將樣品過濾、沖洗且在烘箱中在 110°C 下乾燥至少 12 小時。

微粒材料之粒徑分佈（直徑 < X 之粒子體積%）、 $d_{50}$  值（體積中值晶粒直徑）及  $d_{98}$  值：

【0073】 使用 Malvern Mastersizer 2000 雷射繞射系統評估體積中值晶粒直徑  $d_{50}$ 。使用 Malvern Mastersizer 2000 雷射繞射系統量測之  $d_{50}$  或  $d_{98}$  值指示直徑值，其使得分別為 50 體積% 或 98 體積% 之粒子之直徑小於此值。使用米氏理論（Mie theory）分析藉由量測獲得之原始資料，其中粒子折射率為 1.57 且吸收指數為 0.005。

【0074】 重量中值晶粒直徑藉由沈降方法測定，其為重力領域中之沈降行為之分析。用 Micromeritics Instrument 公司之 Sedigraph™ 5100 進行量測。方法及儀器為熟習此項技術者已知且常用於測定填料及顏料之晶粒尺寸。在 0.1 wt%  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  之水溶液中進行量測。使用高速攪拌器分散樣品並超音處理。

【0075】 方法及儀器為熟習此項技術者已知且常用於測定填料及顏料之晶粒尺寸。

### 孔隙率/孔隙體積

【0076】 使用最大施加壓力為汞 414 MPa (60 000 psi) (等於 0.004  $\mu\text{m}$  (約 4 nm) 之 Laplace 喉徑) 之 Micromeritics Autopore IV 9500 汞孔率計量測孔隙率或孔隙體積。各壓力步驟使用之平衡時間為 20 秒。樣品材料密封在 5 ml 腔室粉末穿透計中用於分析。使用軟體 Pore-Comp (Gane, P.A.C., Kettle,

J.P., Matthews, G.P.及 Ridgway, C.J., 「Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations」, Industrial and Engineering Chemistry Research, 35(5), 1996, 第 1753-1764 頁) 校正資料以用於汞壓縮、穿透計膨脹及樣品材料壓縮。

## 2. 材料及設備

### 2.1. 設備

- 吸附管 (Sigma Aldrich, 不鏽鋼, 1/4 吋×3 1/2 吋)
- 具有 Tenax®TA 之熱解吸附管 (Sigma Aldrich, 不鏽鋼, 1/4 吋×3 1/2 吋)
- Pocket Pump 210-1000 系列 (SKC 公司, Eighty Four, PA, USA)
- TD-GC-MS (熱解吸附氣相色譜-質譜儀):

*TD TurboMatrix Perkin Elmer*

溫度模式：管 300°C、閥門 195°C、輸送 200°C、捕集下限-20°C、捕集上限 300°C

時間安排：解吸附 10 min、淨化 1.0 min、捕集保持 5.0 min

氣動設置：管柱 95 kPa、出口分流 50 ml/min、入口分流 40 ml/min、解吸附 30 mL/min

*GC法 AutoSystem XL Perkin Elmer*

管柱：Optima 5 Accent 1.0  $\mu$  m, 60m×0.32 mm, Macherey-Nagel

烘箱之溫度：110°C 維持 15 min (胺)

烘箱之溫度：130°C 維持 10 min (酸)

*MS Turbo Mass Perkin Elmer*

溶劑延遲 0.0 min

完全掃描 25 至 350 m/z (物質/電荷) (EI+)

## 2.2. 材料

### 吸收劑

- Millicarb OG (Omya AG; 天然經研磨碳酸鈣;  $d_{50}=3 \mu\text{m}$ )
- 高嶺黏土 (Sigma-Aldrich; CAS 1332-58-7)
- 海沙 (二氧化矽) (CAS 60676-86-0)
- 蛭石 (BET 比表面積:  $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- 矽藻土 (BET 比表面積:  $5.6 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- 活性碳 (BET 比表面積:  $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- 表面反應碳酸鈣 (SRCC) 粉末 1 ( $d_{50}=4.3 \mu\text{m}$ ,  $d_{98} = 8.6 \mu\text{m}$ ,  $\text{SSA} = 51.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )。

【0077】 SRCC 1 藉由在混合容器中製備 8 公升經研磨碳酸鈣之水性懸浮液獲得，其藉由調節來自 Omya Hustadmarmor AS 且如藉由沈積測定之基於質量之粒度分佈為 90 w/w% 的粒子比  $2 \mu\text{m}$  更細之含有在研磨過程中添加之聚丙烯酸酯分散劑之濕磨大理石碳酸鈣之固體含量，以使得獲得以水性懸浮液之總重量計 20 wt% 之固體含量來實現。混合漿料的同時，在  $70^\circ\text{C}$  之溫度下，經 10 分鐘之時段將 1.22 kg 含有 30 wt% 磷酸及 0.4% 十六水合硫酸鋁之水溶液添加至該懸浮液中。在添加溶液之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後自容器移出其且進行乾燥。

【0078】 表面反應碳酸鈣粉末 1 之粒子內壓比孔隙體積為  $0.644 \text{ g}/\text{cm}^3$  (對於  $0.004$  至  $0.26 \mu\text{m}$  之孔直徑範圍)。

- 表面反應碳酸鈣 (SRCC) 2 ( $d_{50} = 3.7 \mu\text{m}$ ,  $d_{98} = 8.1 \mu\text{m}$ ,  $\text{SSA} = 72.7 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ )

【0079】 SRCC 2 藉由在混合容器中製備 8 公升含有在研磨過程中添加之聚丙烯酸酯分散劑之濕磨碳酸鈣之水性懸浮液獲得，其藉由調節來自 Omya Hustadmarmor AS 且如藉由沈積測定之基於質量之粒度分佈為 90 w/w% 之粒子比  $2 \mu\text{m}$  更細之經研磨大理石碳酸鈣之固體含量，以使得獲得以水性懸浮液之總重量計 20 wt% 之固體含量來實現。

【0080】 混合漿料的同時，在  $70^\circ\text{C}$  之溫度下，經 10 分鐘之時段將 1.2 kg 含有 30 wt% 磷酸之水溶液添加至該懸浮液中。開始添加磷酸溶液的同時，經 14 分鐘之時段將 0.92 kg 含有 10 wt% 矽酸鈉之水溶液添加至該懸浮液中。在添加兩種溶液之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後自容器移出其且進行乾燥。

【0081】 表面反應碳酸鈣粉末 2 之粒子內壓比孔隙體積為  $0.491 \text{g}/\text{cm}^3$  (對於  $0.004$  至  $0.14 \mu\text{m}$  之孔直徑範圍)。

- 表面反應碳酸鈣 (SRCC) 粉末 3 ( $d_{50} = 3.5 \mu\text{m}$ ,  $d_{98} = 7.6 \mu\text{m}$ ,  $\text{SSA} = 92.3 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ )。

【0082】 SRCC 3 藉由在混合容器中製備 8 公升經研磨碳酸鈣之水性懸浮液獲得，其藉由調節來自 Omya Hustadmarmor AS 且如藉由沈積測定之基於質量之粒度分佈為 90 w/w% 之粒子比  $2 \mu\text{m}$  更細之含有在研磨過程中添加之聚丙烯酸酯分散劑之濕磨大理石碳酸鈣之固體含量，以使得獲得以水性懸浮液之總重量計 20 wt% 之固體含量來實現。

【0083】 混合漿料的同時，在  $70^\circ\text{C}$  之溫度下，經 10 分鐘之時段將 1.2

kg 含有 30 wt% 磷酸之水溶液添加至該懸浮液中。在開始添加磷酸溶液之後兩分鐘，經 0.5 分鐘之時段將 0.37 kg 含有 25wt% 檸檬酸之水溶液添加至該懸浮液中。在添加兩種溶液之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後自容器移出其且進行乾燥。

【0084】 表面反應碳酸鈣粉末 3 之粒子內壓比孔隙體積為  $0.258 \text{ g/cm}^3$  (對於  $0.004$  至  $0.09 \mu\text{m}$  之孔直徑範圍)。

- 表面反應碳酸鈣 (SRCC) 粉末 4 ( $d_{50} = 5.5 \mu\text{m}$ ,  $d_{98} = 10.6 \mu\text{m}$ ,  $\text{SSA} = 141.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )。

【0085】 SRCC 4 藉由在混合容器中製備 10 公升經研磨碳酸鈣之水性懸浮液獲得，其藉由調節來自 Omya Hustadmarmor AS 且如藉由沈積測定之基於質量之粒度分佈為 90 w/w% 之粒子比  $2 \mu\text{m}$  更細之含有在研磨過程中添加之聚丙烯酸酯分散劑之濕磨大理石碳酸鈣之固體含量，以使得獲得以水性懸浮液之總重量計 16 wt% 之固體含量來實現。

【0086】 混合漿料的同時，在  $70^\circ\text{C}$  之溫度下，經 10 分鐘之時段將 3 kg 含有 30 wt% 磷酸之水溶液添加至該懸浮液中。在開始添加磷酸溶液之後兩分鐘，經 0.5 分鐘之時段將 0.36 kg 含有 25 wt% 檸檬酸之水溶液添加至該懸浮液中。在添加兩種溶液之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後自容器移出其且進行乾燥。

【0087】 表面反應碳酸鈣粉末 4 之粒子內壓比孔隙體積為  $1.025 \text{ g/cm}^3$  (對於  $0.004$  至  $0.33 \mu\text{m}$  之孔直徑範圍)。

表面反應碳酸鈣 (SRCC) 粉末 5 ( $d_{50} = 5.1 \mu\text{m}$ ,  $d_{98} = 9.8 \mu\text{m}$ ,  $\text{SSA} = 51.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )

【0088】 SRCC 5 藉由在混合容器中製備 10 公升經研磨碳酸鈣之水性懸浮液獲得，其藉由調節來自 Omya Hustadmarmor AS 且如藉由沈積測定之基於質量之粒度分佈為 90 w/w% 之粒子比  $2 \mu\text{m}$  更細之含有在研磨過程中添加之聚丙烯酸酯分散劑之濕磨大理石碳酸鈣之固體含量，以使得獲得以水性懸浮液之總重量計 15 wt% 之固體含量來實現。

【0089】 混合漿料的同時，在  $70^\circ\text{C}$  之溫度下，經 10 分鐘之時段將 1.7 kg 含有 30 wt% 磷酸之水溶液添加至該懸浮液中。在添加溶液之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後自容器移出其且進行乾燥。

【0090】 表面反應碳酸鈣粉末 5 之粒子內壓比孔隙體積為  $1.154 \text{ g/cm}^3$  (對於  $0.004$  至  $0.51 \mu\text{m}$  之孔直徑範圍)。

- 表面反應碳酸鈣 (SRCC) 粉末 6 ( $d_{50} = 5.0 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 9.6 \mu\text{m}$ ,  $\text{SSA} = 62.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )

【0091】 SRCC 6 藉由在混合容器中製備 10 公升經研磨碳酸鈣之水性懸浮液獲得，其藉由調節來自 Omya Hustadmarmor AS 且如藉由沈積測定之基於質量之粒度分佈為 90 w/w% 之粒子比  $2 \mu\text{m}$  更細之含有在研磨過程中添加之聚丙烯酸酯分散劑之濕磨大理石碳酸鈣之固體含量，以使得獲得以水性懸浮液之總重量計 15 wt% 之固體含量來實現。

【0092】 混合漿料的同時，在  $70^\circ\text{C}$  之溫度下，經 10 分鐘之時段將 1.7 kg 含有 30 wt% 磷酸之水溶液添加至該懸浮液中。在開始添加磷酸溶液之後四分鐘，經 0.5 分鐘之時段將 41 g 含有檸檬酸三鈉之水溶液以各別流添加至漿料中。在添加溶液之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後自容器移出其且進行乾燥。

【0093】 表面反應碳酸鈣粉末 6 之粒子內壓比孔隙體積為  $1.086 \text{ g/cm}^3$  (對於  $0.004$  至  $0.41 \mu\text{m}$  之孔直徑範圍)。

- 表面反應碳酸鈣 (SRCC) 粉末 7 ( $d_{50} = 5.1 \mu\text{m}$ ,  $d_{98} = 9.8 \mu\text{m}$ ,  $\text{SSA} = 77.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )。

【0094】 SRCC 7 藉由在混合容器中製備 10 公升經研磨碳酸鈣之水性懸浮液獲得，其藉由調節來自 Omya Hustadmarmor AS 且如藉由沈積測定之基於質量之粒度分佈為 90 w/w% 之粒子比  $2 \mu\text{m}$  更細之含有在研磨過程中添加之聚丙烯酸酯分散劑之濕磨大理石碳酸鈣之固體含量，以使得獲得以水性懸浮液之總重量計 15 wt% 之固體含量來實現。

【0095】 混合漿料的同時，在  $70^\circ\text{C}$  之溫度下，經 10 分鐘之時段將 1.7 kg 含有 30 wt% 磷酸之水溶液添加至該懸浮液中。開始添加磷酸溶液的同時，經 10 分鐘之時段將 0.88 kg 含有 7.5 wt% 矽酸鈉之水溶液添加至該懸浮液中。在添加兩種溶液之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後自容器移出其且進行乾燥。

【0096】 表面反應碳酸鈣粉末 7 之粒子內壓比孔隙體積為  $1.108 \text{ g/cm}^3$  (對於  $0.004$  至  $0.41 \mu\text{m}$  之孔直徑範圍)。

- 表面反應碳酸鈣 (SRCC) 粉末 8 ( $d_{50} = 4.4 \mu\text{m}$ ,  $d_{98} = 8.6 \mu\text{m}$ ,  $\text{SSA} = 39.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )。

【0097】 SRCC 8 藉由在混合容器中製備 10 公升經研磨碳酸鈣之水性懸浮液獲得，其藉由調節來自 Omya Hustadmarmor AS 且如藉由沈積測定之基於質量之粒度分佈為 90 w/w% 之粒子比  $2 \mu\text{m}$  更細之含有在研磨過程中添加之聚丙烯酸酯分散劑之濕磨大理石碳酸鈣之固體含量，以使得獲得以

水性懸浮液之總重量計 15 wt%之固體含量來實現。

【0098】 混合漿料的同時，在 70°C 之溫度下，經 10 分鐘之時段將 0.83 kg 含有 30 wt%磷酸之水溶液添加至該懸浮液中。在添加溶液之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後自容器移出其且進行乾燥。

【0099】 表面反應碳酸鈣粉末 8 之粒子內壓比孔隙體積為 0.412 g/cm<sup>3</sup> (對於 0.004 至 0.17 μm 之孔直徑範圍)。

- 表面反應碳酸鈣顆粒 1

【0100】 作為用於造粒之起始物質，製備以下表面反應碳酸鈣粉末 SRCC 9 ( $d_{50}= 6.6 \mu\text{m}$ ， $d_{95}= 13.7 \mu\text{m}$ ， $\text{SSA} = 59.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )：

【0101】 在混合容器中製備 350 公升經研磨碳酸鈣之水性懸浮液，其藉由調節來自 Omya SAS, Orgon 且如藉由沈積測定之基於質量之中值粒度為 1.3 μm 的含有在研磨過程中添加之分散劑之濕磨石灰石碳酸鈣之固體含量，以使得獲得以水性懸浮液之總重量計 10 wt%之固體含量來實現。

【0102】 以 6.2 m/s 之速度混合漿料的同時，在 70°C 之溫度下，經 20 分鐘之時段將 11.2 kg 磷酸以含有 30 wt%磷酸之水溶液形式添加至該懸浮液中。在添加酸之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後自容器移出其且使用噴射乾燥器進行乾燥。

【0103】 此表面反應碳酸鈣之粒子內壓比孔隙體積為 0.939 cm<sup>3</sup>/g (對於 0.004 至 0.51 μm 之孔直徑範圍)。

【0104】 將 400 g 此表面反應碳酸鈣添加至 Lödige 混合器中 (L5 型，5 公升，Gebr. Lödige Maschinenbau 有限公司, Paderborn, Germany)。隨後，使用噴霧瓶添加 400 g 含有 3 wt%羧甲基纖維素鈉溶液 (Sigma Aldrich (平均莫

耳質量 90000 g/mol；CAS 編號 9004-32-4)) 之水，同時用摻合元件（速度在 500 rpm 與最大速度（999 rpm）之間，主要在 700 rpm 與 999 rpm 之間變化）與切割機混合粉末直至材料開始看起來有點凝塊。此後，樣品變為糊狀物。此樣品經由添加 100 g 乾燥表面反應碳酸鈣再次整流。樣品再混合幾分鐘直至形成個別顆粒。隨後，移出樣品且在 90°C 下乾燥 12 小時。

- 表面反應碳酸鈣顆粒 2 及 3

**【0105】** 530 g SRCC 9 粉末用水進行飽和提供 61wt% 之固體含量並且添加至 Lödige 混合器中。隨後，添加 26 g 羧甲基纖維素鈉（平均莫耳質量 90000 g/mol；CAS 編號 9004-32-4）（乾燥），且混合組合若干分鐘以確保適當摻合。隨後，使用噴霧瓶隨時間添加自來水，同時用摻合元件（速度在 500 rpm 與最大速度（999 rpm）之間，主要在 700 與 999 rpm 之間變化）與切割機混合粉末直至材料開始看起來有點凝塊。此時，接著添加稍多水且樣品變為糊狀物。此樣品經由添加 100 g 乾燥表面反應碳酸鈣再次整流。樣品再混合幾分鐘直至形成個別顆粒。此樣品之最終固體為 65 wt%。隨後，移出樣品且在 90°C 下乾燥 12 小時。

**【0106】** 經乾燥樣品在 Retsch 篩上篩分成各別粒級，即 < 0.3 mm、在 0.3 mm 與 0.6 mm 之間、在 0.6 mm 與 1 mm 之間及在 1 mm 與 2 mm 之間。

**【0107】** 對於其他試驗，使用以下粒級，其中  $x$  為顆粒之粒度：

表面反應碳酸鈣顆粒 2：0.6 mm <  $x$  < 1 mm

表面反應碳酸鈣顆粒 3：0.3 mm <  $x$  < 0.6 mm

氣味劑

- 二乙胺（Sigma Aldrich，CAS 109-89-7）

- 三乙胺 (Sigma Aldrich, CAS 121-44-8)
- 丁酸 (Sigma Aldrich, CAS 107-92-6)
- 3-甲基丁酸 (Sigma Aldrich, CAS 503-74-25)
- 己酸 (Sigma Aldrich, CAS 142-62-1)

### 3. 吸收/吸附試驗

#### 3.1. 表面反應碳酸鈣粉末

【0108】 製備 1500 mg/l 三乙胺之水溶液之儲備溶液。

【0109】 為進行吸收/吸附試驗，吸收/吸附管填充有：

實施例 1：無吸收/吸附

實施例 2：0.4 g 1 g 海沙及 0.5 g Millicarb OG 之混合物

實施例 3-6：0.4 g 1 g 海沙及分別 0.5 g SRCC 粉末 1 至 4 之混合物。

【0110】 在吸附管前面，安裝填充有 10  $\mu$ l 製備之基於三乙胺之儲備溶液之小瓶，管之後為具有 Tenax TA 之熱解吸附管。

【0111】 在 5 min 期間，藉助於 pocket pump (SKC) 在室溫 (23°C) 下以 80 ml/min 之速率經由兩個管自氣味劑填充小瓶抽吸空氣。隨後，藉助於 TD-GC-MS 分析 Tenax TA 管中之氣味劑含量。

【0112】 偵測峰下面積按比例對應於氣味劑濃度。因此，氣味劑藉由不同材料吸收/吸附可藉助於峰面積比較。

【0113】 重複試驗若干次。所獲得之平均值概述於圖 1 中，反映各別樣品之所得相對吸收/吸附能力，其中 100%指空白樣品 (實施例 1) 所測定之最大值。

【0114】 自此等結果可清晰看到，僅藉由習知天然經研磨碳酸鈣

(Millicarb OG) 吸收/吸附三乙胺極不良。然而，使用表面反應碳酸鈣之粉末結果看起來相當不同，展示更高程度之吸附。

【0115】 基於此等發現，使用其他氣味劑及表面反應碳酸鈣顆粒進行其他實驗。

### 3.2. 表面反應碳酸鈣顆粒

【0116】 製備於水中具有各別指定濃度之以下儲備溶液：

二乙胺：3000 mg/l

三乙胺：1500 mg/l

丁酸：1000 mg/l

3-甲基丁酸：1000 mg/l

己酸：1600 mg/l

【0117】 為進行吸收/吸附試驗，吸附管填充有：

實施例 7：無吸收/吸附

實施例 8：0.4 g 1 g 海沙及 0.5 g Millicarb OG 之混合物

實施例 9：0.4 g 1 g 沙及 0.5 g 高嶺黏土之混合物

實施例 10：0.4 g 表面反應碳酸鈣顆粒 1

【0118】 在吸附管前面，安裝填充有 10  $\mu$ l 各別儲備溶液之小瓶，管之後為具有 Tenax TA 之熱解吸附管。

【0119】 在 5 min 期間，藉助於 pocket pump (SKC) 在室溫 (23°C) 下以 80 ml/min 之速率經由兩個管自氣味劑填充小瓶抽吸空氣。隨後，藉助於 TD-GC-MS 分析 Tenax TA 管中之氣味劑含量。

【0120】 偵測峰下面積按比例對應於氣味劑濃度。因此，氣味劑藉由

不同材料吸收/吸附可藉助於峰面積比較。

【0121】 重複試驗若干次。所獲得之平均值概述於圖 2 及 3 中，反映各別樣品之所得相對吸收/吸附能力，其中 100%指空白樣品（實施例 7）所測定之最大值。

【0122】 自此等結果可清晰觀察到，僅藉由習知天然經研磨碳酸鈣（Millicarb OG）吸收/吸附三乙胺極不良。與此相反，此等氣味劑基本上藉由表面反應碳酸鈣顆粒完全吸收/吸附。

【0123】 關於藉由高嶺黏土相當充分吸附之丁酸、3-甲基丁酸及己酸，此等結果甚至可以使用表面反應碳酸鈣顆粒改良。

【0124】 此外，與例如天然經研磨碳酸鈣或高嶺黏土相反，表面反應碳酸鈣顆粒 1 能夠同樣充分地吸收/吸附不同化學類別之氣味劑。

【0125】 除此等定量結果之外，進行嗅覺測試，其中證明丁酸、3-甲基丁酸及己酸吸收至其中或吸附於其上的表面反應碳酸鈣顆粒之樣品不具有任何嗅味，然而樣品高嶺黏土具有令人不愉快的嗅味。

【0126】 此研究結果引起下文進一步描述之其他嗅覺測試。

### 3.3 其他丁酸吸收/吸附試驗

【0127】 因為丁酸為食物領域中最令人不愉快的氣味中之一者，所以關於此氣味劑進行其他評估。

【0128】 製備於水中之濃度為 5wt%之丁酸之儲備溶液。

【0129】 為進行吸收/吸附試驗，吸附管填充有：

實施例 11：無吸收/吸附

實施例 12：矽膠

實施例 13：蛭石

實施例 14：矽藻土

實施例 15：活性炭

實施例 16：高嶺黏土

實施例 17：Millicarb OG

實施例 18-21：分別為 SRCC 粉末 5 至 8

實施例 22+23：分別為表面反應碳酸鈣（SRCC）顆粒 2 及 3

稱取 0.2000 g 玻璃填塞料及 0.8000 g 各別吸收/吸附劑（除顆粒以外，其單獨使用）至燒杯中。用剪刀切割混合物直至獲得均勻混合物。分別將 60 mg 吸收劑/玻璃填塞料混合物或 48 mg SRCC 顆粒 2 或 3 填充至吸附管中。在吸附管前面，安裝填充有 10  $\mu$ l 丁酸儲備溶液之小瓶，管之後為具有 Tenax TA 之熱解吸附管。在溶液填充儲備溶液之後，將其於水浴中在 40°C 下加熱。隨後，在 5 min 期間，藉助於袖珍泵（pocket pump）（SKC）在 40°C 下以 80 ml/min 之速率經由兩個管自氣味劑填充小瓶抽吸空氣。隨後，藉助於 TD-GC-MS 分析 Tenax TA 管中之氣味劑含量。

**【0130】** 偵測峰下面積按比例對應於氣味劑濃度。因此，氣味劑經不同材料的吸收/吸附可藉助於峰面積比較。

**【0131】** 重複試驗若干次。所獲得之平均值概述於圖 4 中，反映各別樣品之所得相對吸收/吸附能力，其中 100%指對於空白樣品（實施例 11）所測定之最大值。

**【0132】** 自圖 4 可見，SRCC 粉末及顆粒中之任一者之吸附能力明顯佳於習知天然經研磨碳酸鈣以及蛭石、矽藻土及高嶺黏土。

【0133】 關於矽膠及活性碳，表面反應碳酸鈣粉末提供至少相當之價值，其中必須注意的是矽膠以及活性碳具有顯著較高之比表面積，以使得每表面積之吸附能力明顯高於矽膠及活性碳中之一者（參見圖 5）。

#### 4. 嗅覺試驗

【0134】 在以下試驗中，進行失禁產品中尿液臭味之比較人類感官測量。為此目的，關於臭味強度之參數（強烈臭味/無臭味）及喜好性評估（令人愉快的/令人不愉快的）比較有及無本發明之表面反應碳酸鈣之產品。

##### 4.1. 測量方法

【0135】 臭味可藉由若干臭味參數描述。此等參數之測定描述於不同準則中，使用以下：

- 強度（VDI 3882；嗅覺測定法；氣味強度之測定；技術規則（technical Rule），公開日期：1992 年 10 月；Beuth Verlag）
- 喜好性臭味印象（VDI 3882 及 ISO 16000-28）

【0136】 臭味測量藉由 12 個測試人員及一個監視員執行。測試組經過訓練且根據 DIN EN 13725:2003[1]選擇。

##### 4.1.1. 臭味強度

【0137】 強度之評估根據 VDI 3882 藉助於「不可察覺」（0）至「極其強烈」（6）之類別標度進行。

【0138】 為評估臭味強度，測試人員將其臭味印象指定為以下表 1 中給出之術語：

表 1

嗅味	強度類別標度
極其強烈	6
極強烈	5
強烈	4
相當大	3
弱	2
極弱	1
不可察覺	0

【0139】 在此態樣中，若超過氣味偵測臨限值，其意謂測試人員確定注意到了嗅味，但不能明確指定為某一嗅味品質，則指定為等級 1。

【0140】 隨後，計算測試人員組之對應個別評估之算術平均值。

#### 4.1.2. 喜好性嗅味印象

【0141】 喜好性評估描述嗅味印象為令人愉快或令人不愉快的感覺。為評估喜好性嗅味印象，使用以下嗅味標度：

-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
極其令人不愉快			既非令人愉快亦非令人不愉快			極其令人愉快		

【0142】 隨後，計算測試人員組之對應個別評估之算術平均值。

## 4.2. 實驗程序

### 4.2.1 材料

【0143】 使用以下材料：

- 2 個塊布尿布（100%棉；Alana；購自 dm-drogerie markt 公司）
- Nalophan PET 氣味樣品袋（購自 Odournet 有限公司）
- PureSniff 裝置（購自 Odournet 有限公司）
- 20 g 表面反應碳酸鈣（SRCC）粉末 10（ $d_{50} = 6.1 \mu\text{m}$ ， $d_{98} = 14.2 \mu\text{m}$ ， $\text{SSA} = 144.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ）

【0144】 SRCC 10 藉由在混合容器中製備 350 公升經研磨碳酸鈣之水

性懸浮液獲得，其藉由調節來自 Omya Avenza SPA 且如藉由沈積測定之基於質量之粒度分佈為 90 w/w% 之粒子比  $2\ \mu\text{m}$  更細之含有在研磨過程中添加之分散劑之濕磨大理石碳酸鈣之固體含量，以使得獲得以水性懸浮液之總重量計 16 重量% 之固體含量來實現。混合漿料的同時，在  $70^\circ\text{C}$  之溫度下，經 10 分鐘之時段將 104 kg 含有 30 wt% 磷酸之水溶液添加至該懸浮液中。在開始添加磷酸溶液之後兩分鐘，經 0.5 分鐘之時段將 12.5 kg 含有 25wt% 檸檬酸之水溶液添加至該懸浮液中。

【0145】 在添加兩種溶液之後，再攪拌漿料 5 分鐘，之後自容器移出其且進行乾燥。

【0146】 表面反應碳酸鈣粉末 10 之粒子內壓比孔隙體積為  $0.856\ \text{g}/\text{cm}^3$ （對於  $0.004$  至  $0.33\ \mu\text{m}$  之孔直徑範圍）。

- 三個原發病患之尿液（包括初次晨尿）之混合物

#### 4.2.2 樣品製備

【0147】 將尿布摺疊一次，且將 20 g 表面反應碳酸鈣傾於其上。將尿布再次摺疊以覆蓋表面反應碳酸鈣。將第二塊尿布同樣摺疊，但不含表面反應碳酸鈣。

【0148】 模擬排尿，將尿布各置放於體積為 60 l 之 Nalophan 袋中，且將 10 ml 尿液全部倒於各尿布上。在 2 小時（10 mL）及 4 小時（5 mL）之後執行其他模擬排尿。該等袋填充空氣且在  $36^\circ\text{C}$  下儲存於氣候室中。在 1 min、1 h、2 h、3 h、4 h、6 h 及 8 h 之後獲取嗅味樣品。

#### 4.2.3 樣品評估

【0149】 在獲取樣品之後，將樣品轉移至在裝置之出口（鼻罩）處產

生恆定且可高度重複之氣味樣品體積流量之 PureSniff 裝置中。以此方式，各嗅覺測試人員經恆定展示時間接收具有標準化體積流量之相同樣品，從而保證可重複之氣味評估條件。在任何時間，各測試人員以隨機次序評估各樣品兩次。因此，在任何樣品獲取時間總計評估各樣品 ( $N=$ ) 24 次。

#### 4.3. 結果

**【0150】** 強度評估之總平均值概述於表 2 中且圖示於圖 6 中：

表 2

$N=24$	無表面反應碳酸鈣 (比較)	20 g 表面反應碳酸鈣 (本發明)
1 min	1.52	1.25
1h	3.00	2.13
2h	3.05	2.18
3h	2.85	2.28
4h	2.69	2.22
6h	2.88	2.65
8h	3.17	2.61

**【0151】** 喜好性評估之總平均值概述於表 3 中且圖示於圖 7 中：

表 3

$N=24$	無表面反應碳酸鈣 (比較)	20 g 表面反應碳酸鈣 (本發明)
1 min	-0.73	-0.73
1h	-1.78	-1.20
2h	-1.73	-1.33
3h	-1.73	-1.35
4h	-1.89	-1.53
6h	-1.95	-1.73
8h	-2.14	-1.75

**【0152】** 此等結果極明確展示在含有尿液之尿布中使用表面反應碳酸鈣不僅使嗅味強度減小，而且改良喜好性印象。

#### **【符號說明】**

無

## 申請專利範圍

1. 一種藉由使表面反應碳酸鈣與氣味劑接觸來控制氣味之方法，其中該表面反應碳酸鈣為天然經研磨或沈澱碳酸鈣與二氧化碳及一或多種酸在水性介質中之反應產物，其中該二氧化碳藉由酸處理就地形成及/或由外部來源供應。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，  
其特徵在於該天然經研磨碳酸鈣選自含有碳酸鈣之礦物，該等礦物選自包含以下之群：大理石、白堊、白雲石、石灰石及其混合物；且該沈澱碳酸鈣選自包含具有文石、六方方解石或方解石礦物晶形或其混合物的沈澱碳酸鈣之群。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中任一項之方法，  
其特徵在於該表面反應碳酸鈣呈粉末及/或顆粒、懸浮液及/或凝膠形式，較佳呈粉末及/或顆粒形式。
4. 如前述申請專利範圍中任一項之製程，  
其特徵在於該表面反應碳酸鈣之比表面積使用氮氣及 BET 方法根據 ISO 9277 量測為  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $175 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $145 \text{ m}^2/\text{g}$ ，尤其較佳為  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最佳為  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
5. 如前述申請專利範圍中任一項之製程，  
其特徵在於該等表面反應碳酸鈣粒子之體積中值粒徑  $d_{50}$  為  $0.1$  至  $50 \mu\text{m}$ ，較佳為  $0.5$  至  $25 \mu\text{m}$ ，更佳為  $0.8$  至  $20 \mu\text{m}$ ，尤其為  $1$  至  $10 \mu\text{m}$ ，例如  $4$  至  $7 \mu\text{m}$ 。
6. 如前述申請專利範圍中任一項之製程，

其特徵在於該表面反應碳酸鈣之粒子內壓比孔隙體積(intra-particle intruded specific pore volume)由汞壓孔隙率測定法量測計算在 0.150 至 1.300 cm<sup>3</sup>/g，且較佳 0.178 至 1.244 cm<sup>3</sup>/g 之範圍內。

7. 如前述申請專利範圍中任一項之製程，

其特徵在於該表面反應碳酸鈣呈顆粒形式，該等顆粒之體積中值顆粒尺寸藉由篩份化(sieve fractioning)測定為 0.1 至 6 mm，較佳為 0.2 至 5 mm，更佳為 0.3 至 4 mm，尤其較佳為 0.3 至 0.6 mm 或 1 mm 至 4 mm，最佳為 0.6 至 1 mm 或 1 至 2 mm。

8. 如前述申請專利範圍中任一項之方法，

其特徵在於該表面反應碳酸鈣呈顆粒形式，該等顆粒之比表面積使用氫氣及 BET 方法根據 ISO 9277 量測為 1 至 175 m<sup>2</sup>/g，較佳為 2 至 145 m<sup>2</sup>/g，更佳為 10 至 100 m<sup>2</sup>/g，尤其較佳為 20 至 70 m<sup>2</sup>/g，最佳為 30 至 40 m<sup>2</sup>/g。

9. 如前述申請專利範圍中任一項之方法，

其特徵在於該等氣味劑選自包含以下之群：含於人類及動物體液及分泌物中之氣味劑，該等人類及動物體液及分泌物為諸如月經、血液、血漿、膿液、陰道分泌物、黏液、乳汁、尿液、糞便、嘔吐物及汗液；源自以下之氣味劑：腐臭，諸如人類或動物組織之腐臭；食物，諸如乳製品、肉及魚；水果；紡織物；傢俱；汽車內部；及牆體。

10. 如前述申請專利範圍中任一項之方法，

其特徵在於該等氣味劑選自包含以下之群：胺，諸如三乙胺、二乙胺、三甲胺、二胺基丁烷、四亞甲基二胺、五亞甲基二胺、吡啶、吡啶、3-甲基吡啶；羧酸，諸如丙酸、丁酸、3-甲基丁酸、2-甲基丙酸、己酸；

有機硫化合物，諸如硫醇，例如甲硫醇；有機磷化合物，諸如甲基膦、二甲基膦；其衍生物及其混合物。

11. 如前述申請專利範圍中任一項之方法，  
其特徵在於該表面反應碳酸鈣用於尿布、女性衛生產品（諸如襯墊、護墊、衛生巾及棉塞）；失禁產品；除臭劑調配物；紙巾、濕紙巾及面巾紙；非編織產品，諸如擦拭物及醫學產品；包裝材料，較佳塑膠、紙或紙板包裝材料，諸如包裝紙、包裝紙板；單層及多層結構；可滲透袋；吸附襯墊；紙產品，較佳紙片，其可在有或無黏性層下填充及/或塗佈有表面反應碳酸鈣；動物垃圾；建設及建築材料；堆肥及有機肥料之製備物中。
12. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之表面反應碳酸鈣之用途，其用於控制氣味。
13. 一種用於控制氣味之產品，  
其特徵在於其含有如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之表面反應碳酸鈣用於控制氣味。
14. 如申請專利範圍第 13 項之產品，  
其特徵在於其選自包含以下之群：尿布、女性衛生產品（諸如襯墊、護墊、衛生巾及棉塞）；失禁產品；除臭劑調配物；紙巾、濕紙巾及面巾紙；非編織產品，諸如擦拭物及醫學產品；包裝材料，較佳塑膠、紙或紙板包裝材料，諸如包裝紙、包裝紙板；單層及多層結構；可滲透袋；吸附襯墊；紙產品，較佳紙片，其可在有或無黏性層下填充及/或塗佈有表面反應碳酸鈣；動物垃圾；建設及建築材料；堆肥及有機肥料之製

備物。

# 圖式

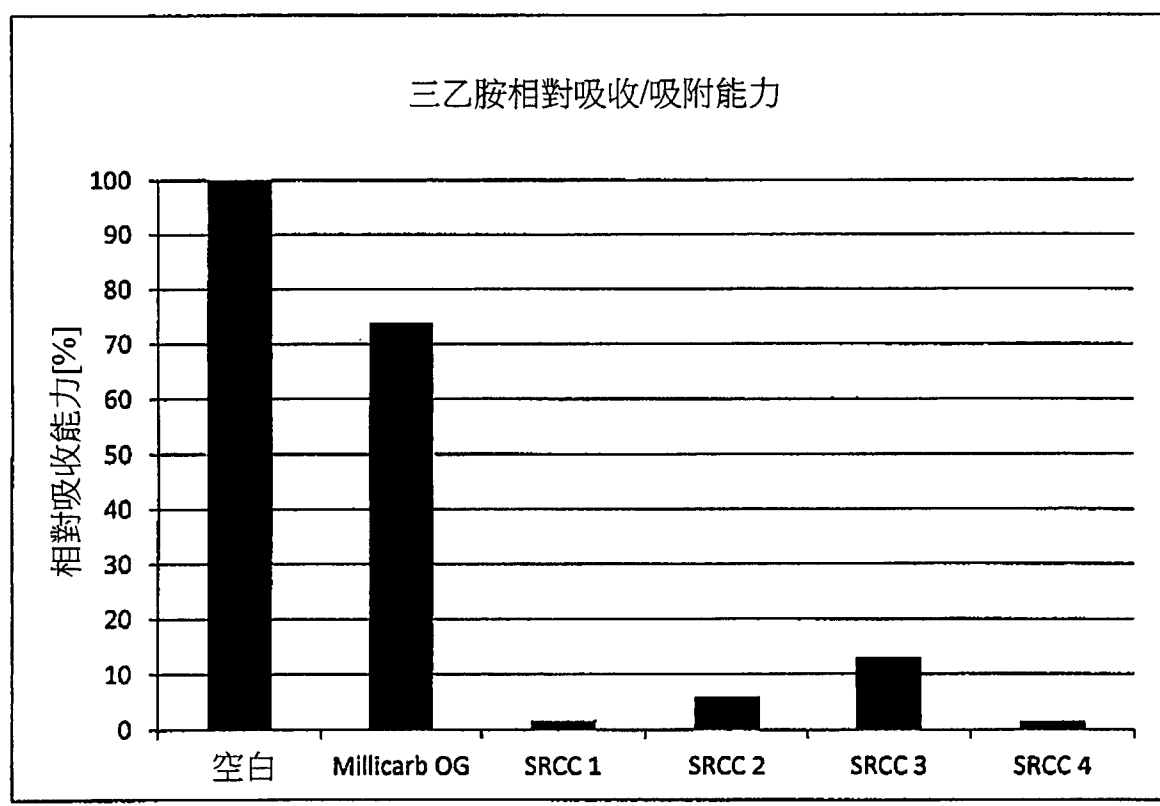


圖1

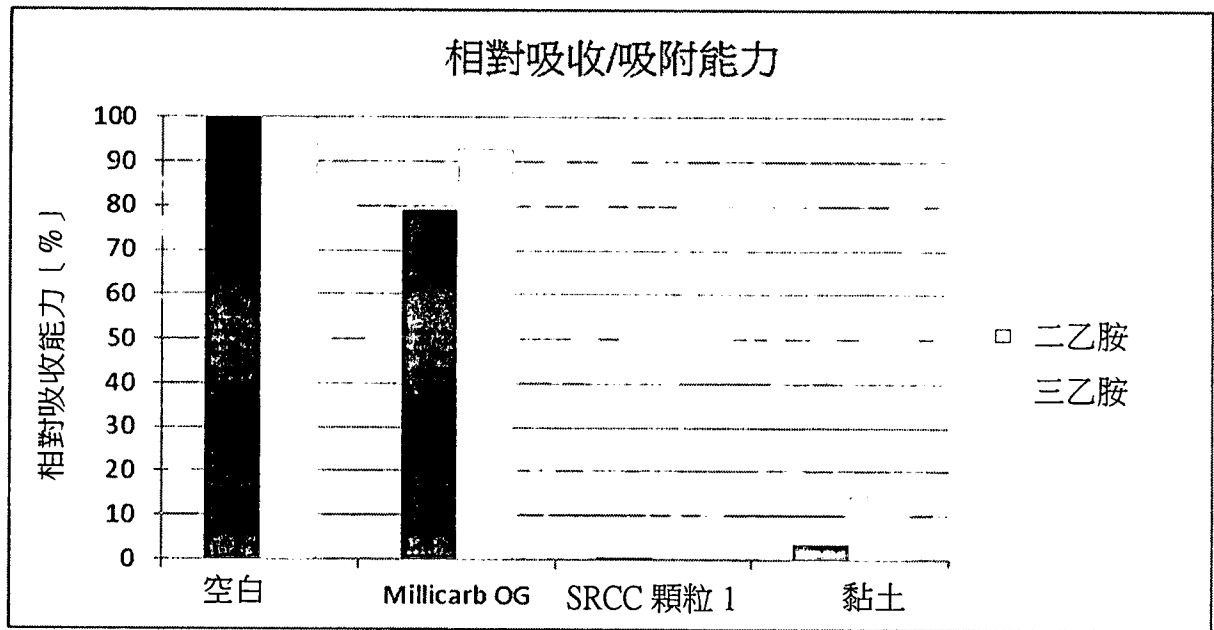


圖 2

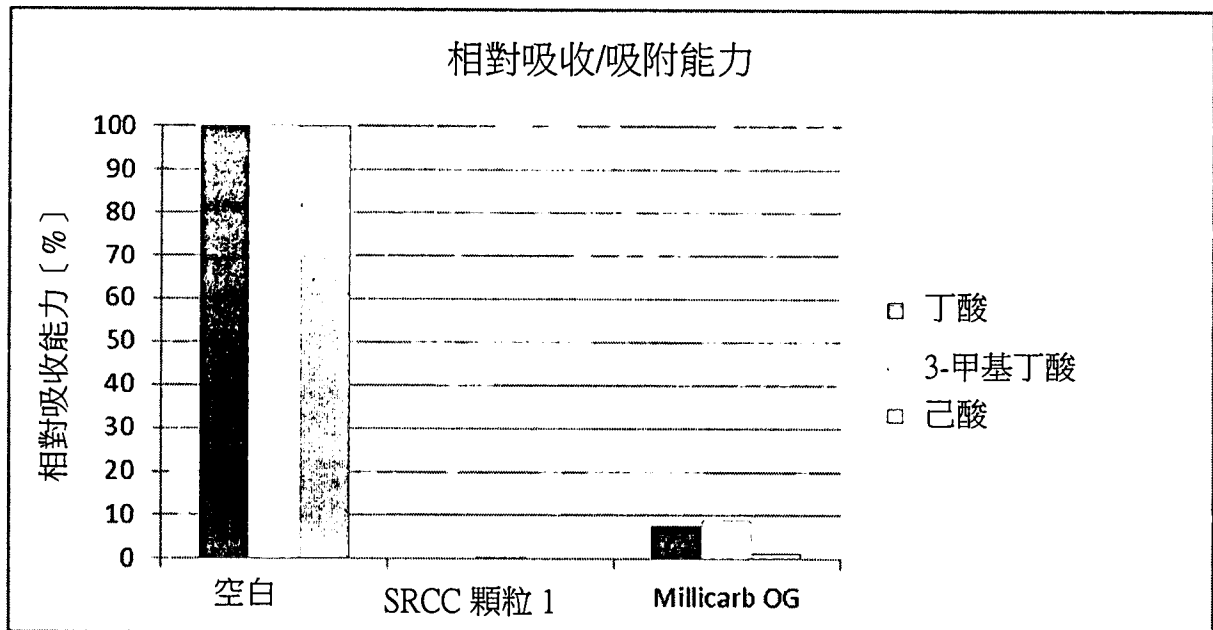


圖 3

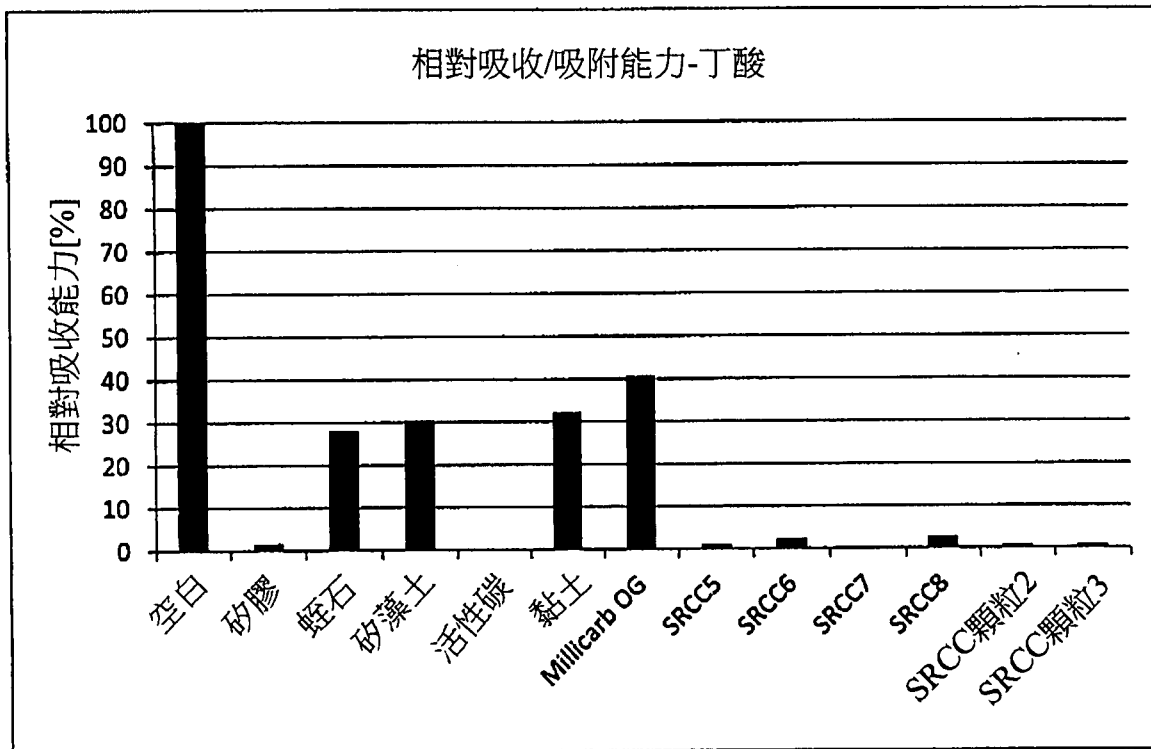


圖4

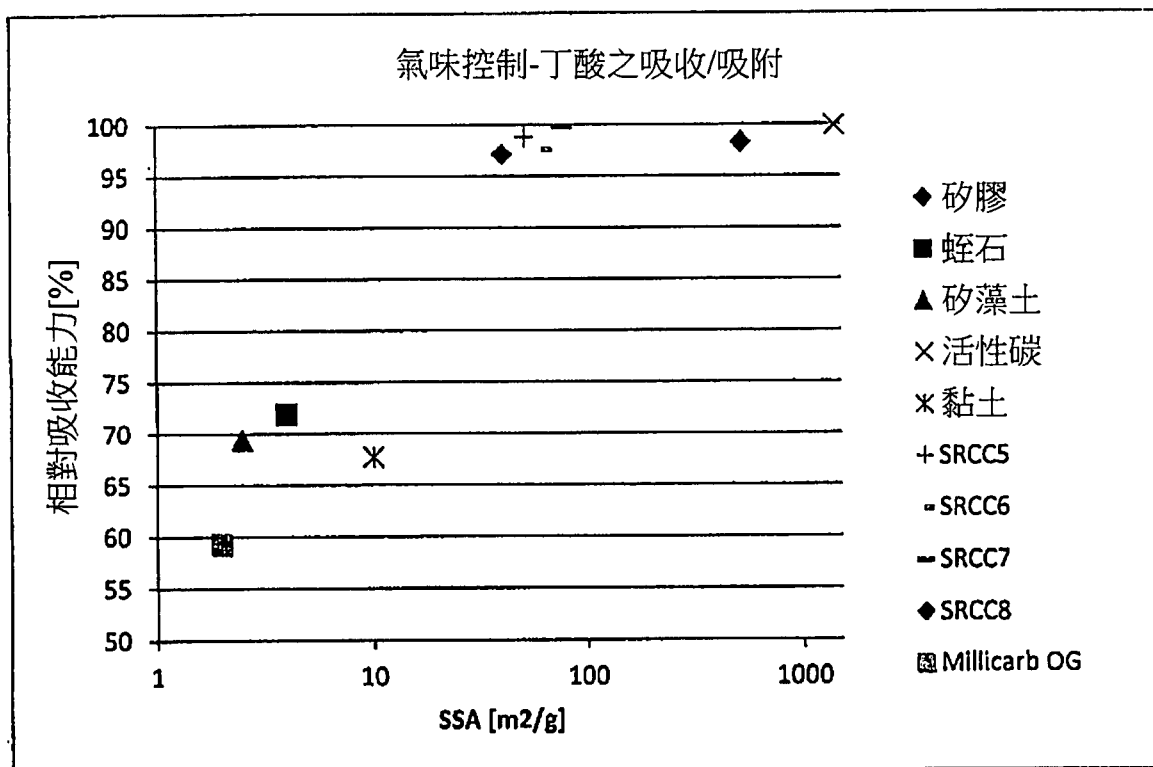


圖5

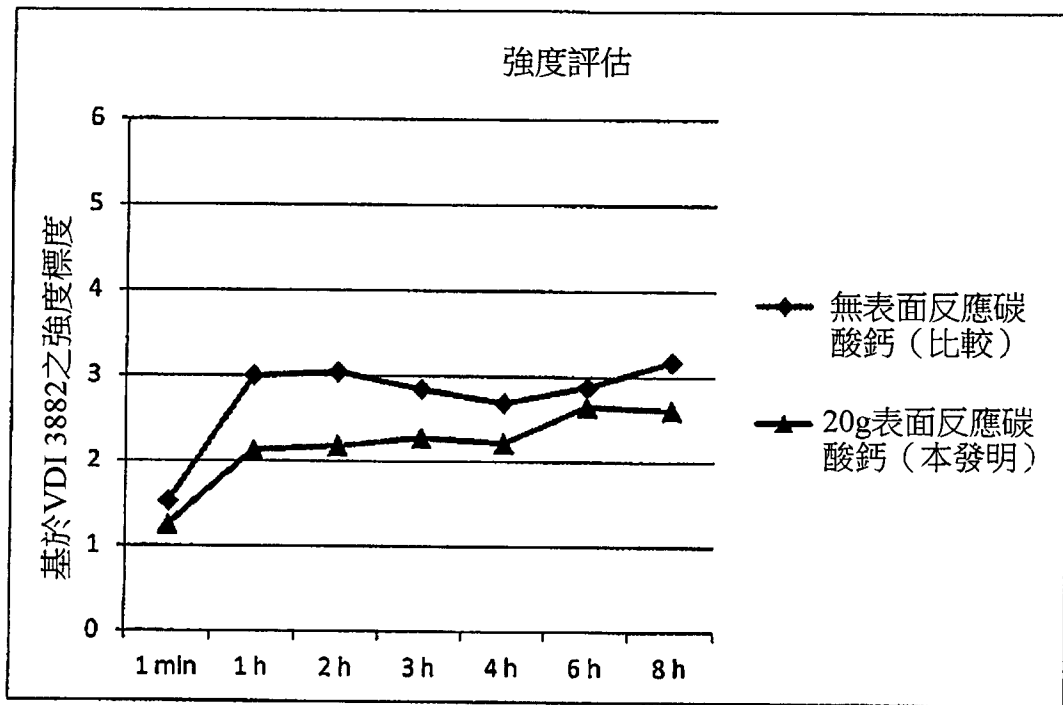


圖6

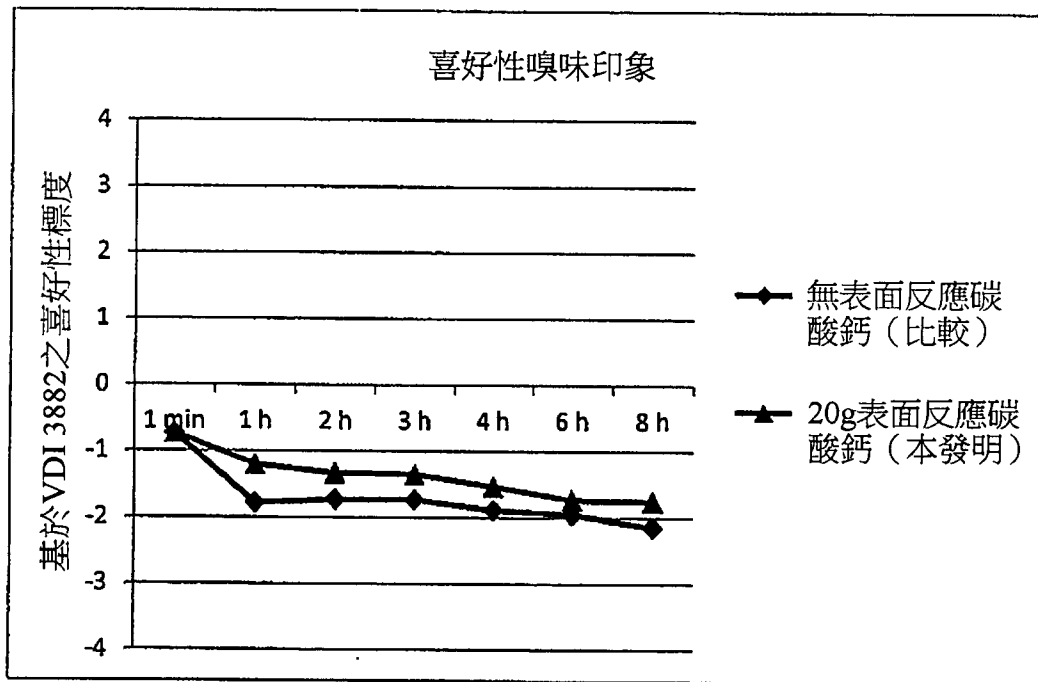


圖7