



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 06 683 T2** 2006.11.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 575 624 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 06 683.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/32846**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 814 608.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/060411**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.10.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.07.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.09.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **05.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **A61L 9/01 (2006.01)**

A61L 9/014 (2006.01)

A61L 15/18 (2006.01)

A61L 15/46 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

328730 23.12.2002 US

(73) Patentinhaber:

Kimberly-Clark Worldwide, Inc., Neenah, Wis., US

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**QUINCY, Roger, III, Cumming, GA 30040, US;
MACDONALD, G., John, Decatur, GA 30033, US**

(54) Bezeichnung: **GERUCHSKONTROLLZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Geruchskontroll-Additive werden üblicherweise aus einer Vielzahl von Gründen in Fasermaterialien eingearbeitet. So ist beispielsweise in dem US-Patent Nr. 6 225 524 (Guarracino, et al.) ein Substrat beschrieben, das eine Geruchskontroll-Zusammensetzung umfasst, die ein absorptionsfähiges Gel-bildendes Material und Siliciumdioxid enthält. Auch in dem US-Patent Nr. 6 376 741 (Guarracino et al.) ist ein Substrat beschrieben, das eine Geruchskontroll-Zusammensetzung umfasst, die Siliciumdioxid und einen Zeolith (d.h. ein kristallines Aluminosilicat) enthält. Unglücklicherweise haben sich die konventionellen Geruchskontroll-Zusammensetzungen als unwirksam erwiesen in Bezug auf die Erzielung der erwünschten hochwirksamen Geruchskontrolle, wenn sie in Kombination mit absorptionsfähigen Gegenständen bzw. Artikeln verwendet werden.

[0002] Es besteht daher ein Bedarf für eine Geruchskontroll-Zusammensetzung, die verbesserte Geruchskontroll-Eigenschaften aufweisen kann, wenn sie auf ein Substrat aufgebracht bzw. angewendet wird.

Zusammenfassung der Erfindung

[0003] Gemäß einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Geruchskontroll-Zusammensetzung, die eine Siliciumoxid-Verbindung (z.B. Siliciumdioxid, ein Metallsilicat und dgl.) umfasst, die aus einer Siliciumquelle und einem Cyclodextrin-Templat (-Matrix) hergestellt worden ist. Die Siliciumquelle kann ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Alkoxysilanen (z.B. Tetraethoxysilanen, Tetrapropoxysilanen, Tetrabutoxysilanen und dgl.), Siliciumhalogeniden (z.B. Siliciumtetrafluorid, Siliciumtetrachlorid, Siliciumtetrabromid und dgl.) und Kombinationen davon. Das Cyclodextrin kann ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin, δ -Cyclodextrin, Derivaten davon (z.B. Hydroxyalkyl- α -cyclodextrin, Alkyl- α -cyclodextrin, Hydroxyalkyl- β -cyclodextrin, Alkyl- β -cyclodextrin, Hydroxyalkyl- γ -cyclodextrin, Alkyl- γ -cyclodextrin und dgl.) und Kombinationen davon. Bei einigen Ausführungsformen weist die Siliciumoxid-Verbindung eine B. E. T.-Oberflächengröße von etwa 100 bis etwa 1500 m²/g und bei anderen Ausführungsformen von etwa 500 bis etwa 1000 m²/g auf. Außerdem kann die Siliciumoxid-Verbindung einen mittleren Porendurchmesser von weniger als etwa 20 nm, bei einigen Ausführungsformen von weniger als etwa 10 nm und bei anderen Ausführungsformen von weniger als etwa 5 nm aufweisen.

[0004] Die Geruchskontroll-Zusammensetzung umfasst ferner ein Übergangsmetall, das etwa 0,2 bis etwa 10 Gew.-%, bei einigen Ausführungsformen etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% und bei anderen Ausführungsformen etwa 1 bis etwa 3 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellt. Das Übergangsmetall kann ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Scandium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Silber und Kombinationen davon und es kann Teil des Kristallgitters der Siliciumoxid-Verbindung sein oder nicht.

[0005] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Geruchskontroll-Zusammensetzung eine Siliciumoxid-Verbindung, die aus einer Siliciumquelle und einem Templat (einer Matrix) hergestellt worden ist. Die Geruchskontroll-Zusammensetzung umfasst ferner ein Übergangsmetall, das etwa 0,2 bis etwa 10 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellt, wobei die Siliciumoxid-Verbindung einen mittleren Porendurchmesser von weniger als etwa 20 nm aufweist.

[0006] Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Substrat, auf das eine Geruchskontroll-Zusammensetzung aufgebracht (angewendet) worden ist. Die Geruchskontroll-Zusammensetzung kann etwa 0,5 bis etwa 25 Gew.-% und bei einigen Ausführungsformen etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% des Substrats darstellen. Die Geruchskontroll-Zusammensetzung umfasst eine Siliciumoxid-Verbindung und ein Übergangsmetall in einer Menge von etwa 0,2 bis etwa 10 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung.

[0007] Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung einen absorptionsfähigen Körperpflege-Gegenstand bzw. -Artikel, der mindestens eine für Flüssigkeit durchlässige Schicht und einen eine Flüssigkeit absorbierenden Kern umfasst. Ein Substrat bildet mindestens einen Teil der für eine Flüssigkeit durchlässigen Schicht, des eine Flüssigkeit absorbierenden Kerns oder Kombinationen davon, wobei das Substrat mit einer Geruchskontroll-Zusammensetzung behandelt ist. Die Geruchskontroll-Zusammensetzung umfasst eine Siliciumoxid-Verbindung und ein Übergangsmetall in einer Menge von etwa 0,2 bis etwa 10 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung. Weitere Merkmale und Aspekte der vorliegenden Erfindung werden nachstehend näher erläutert.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0008] Eine vollständige und nacharbeitbare Beschreibung der vorliegenden Erfindung einschließlich ihrer besten Ausführungsform, die sich an einen Fachmann auf diesem Gebiet richtet, ist insbesondere aus der nachfolgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen zu entnehmen, wobei

[0009] [Fig. 1](#) die entfernte DMDS-Menge in Abhängigkeit von der Alterung in Tagen in Beispiel 2 angibt.

[0010] Die wiederholte Verwendung von Bezugszeichen in der Beschreibung und in der Zeichnung stehen für die gleichen oder analoge Merkmale oder Elemente der Erfindung.

Detaillierte Beschreibung repräsentativer Ausführungsformen Definitionen

[0011] Der hier verwendete Ausdruck "absorptionsfähiger Gegenstand bzw. Artikel" bezieht sich auf jeden Gegenstand bzw. Artikel, der Wasser oder andere Flüssigkeiten absorbieren kann. Zu Beispielen für einige absorptionsfähige Gegenstände bzw. Artikel gehören, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, absorptionsfähige Körperpflege-Artikel, wie z.B. Windeln, Trainingshosen, absorptionsfähige Unterhosen, Erwachsenen-Inkontinenzprodukte, Frauen-Hygieneartikel (z.B. Damenbinden), Schwimmkleidung, Baby-Wischtücher und dgl.; absorptionsfähige medizinische Artikel, wie z.B. Kleidungsstücke, Fensterbildungs- bzw. Fenestration-Materialien, Einlagen bzw. Unterlagen, Bandagen, absorptionsfähige Tücher und medizinische Wischtücher; Lebensmittelservice-Wischtücher; Bekleidungsartikel und dgl. Materialien und Verfahren, die zu der Herstellung solcher absorptionsfähiger Gegenstände bzw. Artikel geeignet sind, sind dem Fachmann auf diesem Gebiet allgemein bekannt.

[0012] Unter dem hier verwendeten Ausdruck "Vliesstoff (nicht-gewebtes Gewebe)" oder Vliesstoff-Bahn" ist eine Bahn zu verstehen, die eine Struktur aus einzelnen Fasern oder Fäden aufweist, die übereinanderliegend angeordnet sind, jedoch nicht in einer identifizierbaren Weise, wie in einem gewirkten Gewebe (Stoff). Vliesstoffe oder Vliesstoff-Bahnen können nach vielen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise unter Anwendung von Meltblowing-Verfahren, Spunbonding-Verfahren, Bonded-Carded-Bahn-Verfahren und dgl.

[0013] Der hier verwendete Ausdruck "Meltblowing" bezieht sich auf ein Verfahren, bei dem Fasern gebildet werden durch Extrudieren eines geschmolzenen thermoplastischen Materials durch eine Vielzahl von feinen, in der Regel kreisförmigen Düsenkapillaren in Form von geschmolzenen Fasern in konvergierende Hochgeschwindigkeitsgas (z.B. Luft)-Ströme, welche die Fasern aus dem geschmolzenen thermoplastischen Material dünner machen unter Herabsetzung ihres Durchmessers, der bis zu einem Mikrofaser-Durchmesser betragen kann. Danach werden die Meltblown-Fasern von dem Hochgeschwindigkeits-Gasstrom transportiert und auf einer Sammeloberfläche abgelagert zur Bildung einer Bahn aus willkürlich verteilten Meltblown-Fasern. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in dem US-Patent Nr. 3 849 241 (Butin, et al.) beschrieben. Allgemein können Meltblown-Fasern Mikrofasern sein, die endlos (kontinuierlich) oder diskontinuierlich sind, die im Allgemeinen einen Durchmesser von weniger als 10 µm haben und im Allgemeinen klebrig sind, wenn sie auf einer Sammeloberfläche abgelagert werden.

[0014] Der hier verwendete Ausdruck "Spunbonding" bezieht sich auf ein Verfahren, bei dem im Wesentlichen kontinuierliche (endlose) Fasern mit einem kleinen Durchmesser gebildet werden durch Extrudieren eines geschmolzenen thermoplastischen Materials aus einer Vielzahl von feinen, in der Regel kreisförmigen Kapillaren einer Spinnöse, wobei der Durchmesser der extrudierten Fasern dann schnell verkleinert wird, beispielsweise durch Ausziehen und/oder durch Anwendung anderer allgemein bekannter Spunbonding-Mechanismen. Ein Verfahren zur Herstellung von Spun-Bonded-Vliesstoff-Bahnen ist beispielsweise beschrieben und erläutert in den US-Patenten Nr. 4 340 563 (Appel et al.), 3 692 618 (Dorschner, et al.), 3 802 817 (Matsuki, et al.), 3 338 992 (Kinney), 3 341 394 (Kinney), 3 502 763 (Hartman), 3 502 538 (Levy), 3 542 615 (Dobo, et al.) und 5 382 400 (Pike, et al.). Spunbond-Fasern sind im Allgemeinen nicht-klebrig, wenn sie auf einer Sammeloberfläche abgelagert werden. Spunbond-Fasern können gelegentlich Durchmesser von weniger als etwa 40 µm haben und haben häufig einen Durchmesser zwischen etwa 5 und etwa 20 µm.

Detaillierte Beschreibung

[0015] Nachstehend werden verschiedene Ausführungsformen der Erfindung anhand eines oder mehrerer Beispiele detailliert beschrieben. Jedes Beispiel dient der Erläuterung der Erfindung, ohne dass diese darauf beschränkt ist.

[0016] Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf eine Geruchskontroll-Zusammensetzung, die eine Siliciumoxid-Verbindung, wie z.B. Siliciumdioxid, ein Metallsilikat und dgl. enthält. Die Siliciumoxide liegen in variierenden Kristallinitätsgraden vor von einem vollkristallinen Material bis zu einem amorphen (nicht-kristallinen) Material und sie können sowohl aus natürlichen Quellen (wie z.B. Diatomeenerde) als auch aus synthetischen Quellen stammen. Bei einer speziellen Ausführungsform kann Siliciumdioxid beispielsweise gebildet werden aus einer Siliciumquelle und einem Templat (Matrix). Die Siliciumquelle kann beispielsweise umfassen Alkoxysilane, Siliciumhalogenide (z.B. Siliciumtetrafluorid, Siliciumtetrachlorid, Siliciumtetrabromid und dgl.) und dgl. Einige geeignete Alkoxysilan-Verbindungen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, umfassen, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, Tetraalkoxysilane, beispielsweise Tetramethoxy-, Tetraethoxy-, Tetrapropoxy- und Tetrabutoxysilane. Spezielle Beispiele für diese Silane sind Tetramethylorthosilan (TMOS) oder Tetraethylorthosilan (TEOS).

[0017] Zur Synthese des mikroporösen Siliciumdioxids kann auch eine Vielzahl von Templaten (Matrizen) verwendet werden. Zu üblichen Beispielen für solche Template (Matrizen) gehören, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, nicht-ionische, kationische, anionische und/oder amphiphile Tenside. Beispielsweise können nicht-ionische Tenside auf Ethylenoxid-Basis als Templat (Matrize) für die Siliciumdioxid-Synthese verwendet werden. In einer anderen Ausführungsform können Cyclodextrine als Templat (Matrize) für die Siliciumdioxid-Synthese verwendet werden. Zu einigen Beispielen für Cyclodextrine, die für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind, gehören, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin, δ -Cyclodextrin, die jeweils aus 6, 7, 8 und 9 D-Glucose-Molekülen bestehen. Derivate der oben genannten Cyclodextrin-Moleküle können ebenfalls erfindungsgemäß verwendet werden, wie z.B. Hydroxyalkyl- α -cyclodextrin, Alkyl- α -cyclodextrin, Hydroxyalkyl- β -cyclodextrin, Alkyl- β -cyclodextrin, Hydroxyalkyl- γ -cyclodextrin, Alkyl- γ -cyclodextrin und dgl. Siliciumdioxid, das unter Verwendung eines Cyclodextrin-Templats hergestellt worden ist, kann eine Vielzahl von Vorteilen aufweisen. Cyclodextrine sind beispielsweise ringförmige Polysaccharide, die mehrere D-Glucose-Moleküle enthalten können und die charakterisiert sind durch einen zylindrischen zentralen hohlen Kanal, der als Aufnahme-Gefäß für verschiedene Moleküle dienen kann. Die inneren Abschnitte dieses Kanals sind im Allgemeinen hydrophob, während die äußeren Abschnitte des Kanals im Allgemeinen hydrophil sind. Wenn die Cyclodextrin-Moleküle in einer wässrigen Lösung vorliegen, werden sie dann in einer langen, kanalartigen Anordnung gestapelt. Wenn die Lösung auf Cyclodextrin-Basis mit einer Siliciumquelle kombiniert wird, können die Cyclodextrin-Moleküle dann die Poren in der resultierenden Siliciumdioxid-Struktur bilden, die ihrer langen, kanalartigen Gestalt entsprechen. Auf diese Weise wirkt das Cyclodextrin als "Nanocasting bzw. Nanogieß"-Material für das Siliciumdioxid und erlaubt die leichte Kontrolle seiner Porengröße durch einfaches Variieren des Cyclodextrin-Moleküls.

[0018] Bezogen auf eine molare Basis kann die Menge der Siliciumquelle in der Reaktionsmischung mindestens gleich sein der und zweckmäßig um das Mehrfache höher sein als die Menge des Templats. Das Molverhältnis von Templat zu Siliciumquelle liegt insbesondere im Allgemeinen in dem Bereich von etwa 10^{-6} bis etwa 1 und bei einigen Ausführungsformen in dem Bereich von etwa 10^{-4} bis etwa 1. Die Wassermenge, die der Mischung aus der Siliciumquelle und dem Templat zugegeben wird, um eine Hydrolyse der Silan-Verbindung zu bewirken, liegt in der Regel in dem Bereich von etwa 1 bis etwa 100 mol und bei einigen Ausführungsformen in dem Bereich von etwa 2 bis etwa 30 mol pro mol der Alkoxysilan-Verbindung.

[0019] Die Hydrolyse der Siliciumquelle und die Gelierung der Mischung werden in der Regel durchgeführt bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 20 bis etwa 150 °C und bei einigen Ausführungsformen in einem Bereich von etwa 40 bis etwa 80 °C. Bei einigen Ausführungsformen können die Hydrolyse und die Silanol-Kondensation der Siliciumquelle durch Zugabe einer Säure oder einer Base zu der Mischung als Katalysator beschleunigt werden. Zu Beispielen für geeignete Säure-Katalysatoren gehören Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure. Wenn nämlich ein kleiner Teil der Alkoxysilan-Verbindung durch ein Siliciumtetrahalogenid, wie z.B. Siliciumtetrachlorid, ersetzt wird, kann, wie oben angegeben, die Hydrolyse des Siliciumtetrachlorids zur Bildung von Chlorwasserstoff führen, der als Katalysator dienen kann, der die Hydrolyse und Gelierung der Alkoxysilan-Verbindung fördert.

[0020] Nach einer ausreichenden Hydrolyse und Gelbildung wird das Silicagel dann getrocknet, um irgendwelche flüssigen Komponenten, wie z.B. Wasser oder Methanol, daraus zu entfernen. Die Temperatur, bei der das Silicagel getrocknet oder dehydratisiert wird, übersteigt normalerweise nicht die Zersetzungstemperatur des Templats. Beispielsweise kann das Silicagel in einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von etwa 50 °C bis etwa 100 °C getrocknet werden unter Bildung einer trockenen Form des Gels. Das getrocknete Silicagel wird dann calciniert zur Herstellung eines Siliciumdioxid-Pulvers. Das Calcinieren kann beispielsweise in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei einer Temperatur durchgeführt werden, die nicht bewirkt, dass die Porenstruktur im Wesentlichen kollabiert, beispielsweise bei einer Tempe-

ratur von etwa 300 °C bis etwa 750 °C und bei einigen Ausführungsformen bei einer Temperatur von etwa 400 °C bis etwa 600 °C. Nach der Calcinierung wird das Templat aus dem Siliciumdioxid entfernt, wobei Poren zurückbleiben, die zum Absorbieren verschiedener übelriechender Verbindungen verwendet werden können.

[0021] Bei einigen Ausführungsformen kann die Siliciumoxid-Verbindung eine kontrollierte mikroporöse Porengrößenverteilung aufweisen, beispielsweise einen mittleren Porendurchmesser von weniger als etwa 20 nm, in einigen Ausführungsformen von weniger als etwa 10 nm, und in einigen speziellen Ausführungsformen von weniger als etwa 5 nm, haben. Die Siliciumoxid-Verbindung weist in der Regel auch eine verhältnismäßig große spezifische Oberfläche auf. Beispielsweise kann die Siliciumoxid-Verbindung eine B. E. T.-Oberflächen-größe von etwa 100 bis 1500 m²/g, bei einigen Ausführungsformen von 400 bis etwa 1200 m²/g und bei einigen speziellen Ausführungsformen von etwa 500 bis etwa 1000 m²/g, aufweisen. Ohne an irgendeine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass eine solche enge Porengrößenverteilung und eine derartige große spezifische Oberfläche das Adsorptionsvermögen der Siliciumoxid-Verbindung für viele übelriechende Verbindungen verbessern kann. Insbesondere wird angenommen, dass eine größere Anzahl von kleineren Poren bewirkt, dass die Siliciumoxid-Verbindung übelriechende Verbindungen selektiver adsorbiert als andere Verbindungen, denen sie ausgesetzt ist.

[0022] Erfindungsgemäß umfasst die Geruchskontroll-Zusammensetzung auch ein Übergangsmetall. Zu Beispielen für geeignete Übergangsmetalle, die erfindungsgemäß verwendet werden können, gehören, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, Scandium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Silber und dgl. Ohne an irgendeine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die Anwesenheit eines Übergangsmetalls in der Geruchskontroll-Zusammensetzung die Lewis-Acidität der Siliciumoxid-Verbindung verstärken und sie somit empfänglicher machen kann für die freien Elektronenpaare vieler übelriechender Verbindungen.

[0023] Das Übergangsmetall kann der Geruchskontroll-Zusammensetzung auf verschiedene Arten einverleibt werden. Beispielsweise kann ein Übergangsmetall-Salz und/oder -Oxid mit der Siliciumoxid-Verbindung kombiniert werden vor, während und/oder nach ihrer Bildung. Beispielsweise können einige Übergangsmetall-Salze erfindungsgemäß verwendet werden, wie z.B., ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, Halogenide, wie Eisenchlorid, Kupferchlorid und dgl.; Sulfate; Nitrate; Acetate; Oxalate; Carbonate und dgl. Bei einigen Ausführungsformen kann das Übergangsmetall-Salz und/oder -Oxid mit den Siliciumoxid-Vorläufermaterialien, wie z.B. der Siliciumquelle und/oder dem Templat, kombiniert werden. Wenn es auf diese Weise kombiniert wird, kann das Übergangsmetall-Salz und/oder -Oxid, wie angenommen wird, einen Teil des Gitters der Siliciumoxid-Verbindung bilden durch Ersatz der Siliciumatome durch das Metall, wodurch ein Übergangsmetallsilicat gebildet wird. Natürlich kann das Übergangsmetall-Salz auch mit der Siliciumoxid-Verbindung kombiniert werden, nachdem diese synthetisiert worden ist. In diesen Fällen wird, wie angenommen wird, das Übergangsmetall in der Regel nicht in das Gitter der Verbindung eingebaut, sodass die resultierende Siliciumoxid-Verbindung etwa 100 Gew.-% Siliciumdioxid enthält.

[0024] Die relative Menge des Übergangsmetalls in der Geruchskontroll-Zusammensetzung kann variieren in Abhängigkeit von der Art des Übergangsmetalls; dem Substrat, den übelriechenden Target-Verbindungen und anderen Faktoren. Beispielsweise verbessert die Anwesenheit des Übergangsmetalls, wie angenommen wird, die Geruchsadsorption der Siliciumoxid-Verbindung bei einer verhältnismäßig niedrigen Konzentration, es wird aber auch angenommen, dass die Geruchsadsorption vermindert wird, wenn es in einer zu hohen Konzentration verwendet wird. So kann in einigen Ausführungsformen das Übergangsmetall etwa 0,2 bis etwa 10 Gew.-% darstellen, bei einigen Ausführungsformen kann es etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% und bei einigen speziellen Ausführungsform etwa 1 bis etwa 3 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellen. Das Siliciumoxid kann etwa 90 bis etwa 99,8 Gew.-%, bei einigen Ausführungsformen etwa 95 bis etwa 99,5 Gew.-% und bei einigen speziellen Ausführungsformen etwa 97 bis etwa 99 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellen.

[0025] Erfindungsgemäß wird die vorstehend beschriebene Geruchskontroll-Zusammensetzung auf ein Substrat aufgebracht (angewendet), um die Geruchsbildung in der Umgebung, der das Substrat ausgesetzt ist, zu vermindern. Die Menge der Zusammensetzung kann variieren in Abhängigkeit von der Art des Substrats und dem gewünschten Anwendungszweck. Bei den meisten Ausführungsformen stellt die Geruchskontroll-Zusammensetzung etwa 0,5 bis etwa 25 Gew.-% des Substrats, bei einigen Ausführungsformen etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% des Substrats und bei einigen speziellen Ausführungsformen etwa 2 bis etwa 8 Gew.-% des Substrats dar. Die Geruchskontroll-Zusammensetzung kann auf ein Substrat aufgebracht werden unter Anwendung einer Vielzahl von allgemein bekannten Auftragsmethoden. So kann beispielsweise die Zusammensetzung in die Matrix des Substrats eingearbeitet oder auf ihre Oberfläche aufgebracht werden. Zu geeigneten Methoden

zum Aufbringen der Zusammensetzung auf ein Substrat gehören das Aufdrucken, das Aufsprühen, das Schmelzextrudieren, das Lösungsmittelbeschichten und dgl. Bei einer speziellen Ausführungsform wird die Geruchskontroll-Zusammensetzung innerhalb der Fasern während der Bildung des Substrats dispergiert.

[0026] Die erfindungsgemäße Geruchskontroll-Zusammensetzung kann einem beliebigen Vertreter einer Vielzahl von unterschiedlichen Substraten einverleibt werden. Beispielsweise kann die Geruchskontroll-Zusammensetzung auf Filme, Vliesstoffe, gewebte Gewebe, Wirkgewebe, nassfestes Papier und dgl. aufgebracht werden. Wenn sie verwendet werden, können Vliesstoffe umfassen, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, Spunbonded-Bahnen (perforierte oder nicht-perforierte Bahnen), Meltblown-Bahnen, Bonded-Carded-Bahnen, Airlaid-Bahnen, Coform-Bahnen, hydraulisch verfilzte Bahnen und dgl.

[0027] In vielen Fällen bildet das Substrat den gesamten oder einen Teil des absorptionsfähigen Gegenstandes bzw. Artikels. Absorptionsfähige Gegenstände bzw. Artikel umfassen im Allgemeinen einen für Flüssigkeit durchlässigen körperseitigen Überzug (Liner), eine für Flüssigkeit durchlässige Aufsaug- bzw. Verteilungsschicht unterhalb des körperseitigen Überzugs (Liners), einen Flüssigkeit absorbierenden Kern unterhalb der Aufsaug- bzw. Verteilungsschicht und einen für Wasserdampf durchlässigen, für Flüssigkeit undurchlässigen äußeren Decküberzug unterhalb des absorptionsfähigen Kerns. Bei einigen Ausführungsformen kann das behandelte erfindungsgemäße Substrat als eine oder mehrere der für Flüssigkeit durchlässigen (Flüssigkeit nicht zurückhaltenden) und absorptionsfähigen Schichten verwendet werden. Ein absorptionsfähiger Kern des absorptionsfähigen Gegenstandes bzw. Artikels kann beispielsweise hergestellt sein aus einer absorptionsfähigen Vliesstoffbahn, die eine Matrix aus hydrophilen Fasern umfasst. Bei einer Ausführungsform kann die absorptionsfähige Bahn eine Matrix aus Cellulose-Flusenfasern enthalten. Ein Typ von Flusenfasern, der erfindungsgemäß verwendet werden kann, ist im Handel erhältlich unter der Handelsbezeichnung CR1654, erhältlich von der Firma U. S. Alliance, Childersburg, Alabama, USA, und dabei handelt es sich um einen gebleichten, sehr absorptionsfähigen Sulfat-Holz-Zellstoff, der in erster Linie Weichholz-Fasern enthält. Bei einer anderen Ausführungsform kann die absorptionsfähige Vliesstoffbahn eine hydroverfilzte Bahn enthalten. Hydroverfilzte Verfahren und hydroverfilzte Verbundmaterial-Bahnen, die verschiedene Kombinationen von unterschiedlichen Fasern enthalten, sind allgemein bekannt. Ein typisches Hydroverfilzungsverfahren umfasst Wasser-Hochdruckströme, welche die Fasern und/oder Filamente verfilzen unter Bildung einer stark verfilzten konsolidierten Faserstruktur, beispielsweise eines Vliesstoffes. Hydroverfilzte Vliesstoffe aus Fasern mit Stapelfaserlänge und kontinuierlichen (endlosen) Filamenten sind beispielsweise beschrieben in den US-Patenten Nr. 3 494 821 (Evans) und 4 144 370, (Bouolton). Hydroverfilzte Verbundmaterial-Vliesstoffe aus einer kontinuierlichen Filament-Vliesstoffbahn und einer Zellstoffschicht sind beispielsweise beschrieben in den US-Patenten Nr. 5 284 703 (Everhart et al.) und 6 315 864 (Anderson et al.).

[0028] Ein anderer Typ einer geeigneten absorptionsfähigen Vliesstoffbahn ist ein Coform-Material, bei dem es sich in der Regel um eine Mischung von Cellulose-Fasern und Meltblown-Fasern handelt. Der hier verwendete Ausdruck "Coform" bezieht sich auf Verbundmaterialien, die eine Mischung oder eine stabilisierte Matrix aus thermoplastischen Fasern und einem zweiten nicht-thermoplastischen Material umfassen. Beispielsweise können Coform-Materialien nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem mindestens ein Meltblown-Düsenkopf in der Nähe einer Rinne angeordnet ist, durch welche andere Materialien der Bahn zugesetzt werden, während die Bahn gebildet wird. Zu solchen anderen Materialien gehören, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, organische Fasermaterialien, wie z.B. Holz- oder Nicht-Holz-Zellstoff, beispielsweise Baumwolle, Reyon, Recycle-Papier, Zellstoff-Flusen und auch superabsorptionsfähige Teilchen, anorganische absorptionsfähige Materialien, behandelte polymere Stapelfasern und dgl. Einige Beispiele für solche Coform-Materialien sind in den US-Patenten Nr. 4 100 324 (Anderson, et al.); 5 284 703 (Everhart. et al.) und 5 350 624 (Georger. et al.) beschrieben.

[0029] Gewünschtenfalls kann die absorptionsfähige Vliesstoffbahn außerdem ein superabsorptionsfähiges Material enthalten. Superabsorptionsfähige Materialien haben die Fähigkeit, eine große Menge Flüssigkeit, bezogen auf ihr Eigengewicht, zu absorbieren. Typische Superabsorbentien, wie sie in Damenbinden verwendet werden, können etwa das 5- bis etwa das 60-fache ihres Gewichtes an Blut absorbieren. Superabsorptionsfähige Materialien werden in einer großen Vielzahl von Formen hergestellt, wie z.B., ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, in Form von Teilchen, Fasern und Flocken. Superabsorbentien, die eine hohe mechanische Stabilität im gequollenen Zustand, die Fähigkeit, eine Flüssigkeit schnell zu absorbieren und ein hohes Flüssigkeits-Bindungsvermögen aufweisen, sind in der Regel sehr gut geeignet in absorptionsfähigen Gegenständen bzw. Artikeln. Gute Superabsorbentien für diese Anwendungszwecke sind, wie gefunden wurde, Hydroxy-funktionelle Polymere. So kann beispielsweise ein ein Hydrogel bildendes Polymer, z.B. ein partiell neutralisiertes vernetztes Copolymer von Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol, verwendet werden. Nachdem das Polymer gebildet worden ist, wird es mit etwa 1 % wasserfreiem Citronensäure-Pulver vermischt. Die Citronen-

säure erhöht, wie gefunden wurde, die Fähigkeit des Superabsorbens, Menses und Blut zu absorbieren. Dies ist insbesondere vorteilhaft für die Verwendung in einer Damenbinde oder in anderen Frauen-Pads. Das fein gemahlene wasserfreie Citronensäure-Pulver, das frei von Wasser ist, wird zusammen mit Spuren Mengen von abgerauchtem Siliciumdioxid mit dem Polymer gemischt, das vorher auf eine geeignete Teilchengröße klassiert sein kann. Diese Mischung kann auch zu einem Verbundmaterial oder einer Laminatstruktur geformt werden. Solche Superabsorbentien können unter anderem erhalten werden von den Firmen Dow Chemical und Stockhausen, Inc. Bei diesem Superabsorbens handelt es sich um ein partiell neutralisiertes Salz eines vernetzten Copolymers von Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol mit einem Absorptionsvermögen unter einer Belastung von mehr als etwa 25. Einige geeignete Superabsorbentien sind beschrieben in den US-Patenten Nr. 4 798 603 (Meyers, et al.), Re. 32, 649 (Brandt et al.) und 4 467 012 (Pedersen, et al.), 4 604 313 und 4 655 757 (beide McFarland et al.), 6 387 495 (Reeves, et al.), sowie in der publizierten Europäischen Patentanmeldung 0 339 461 (Kellenberger).

[0030] Wie oben angegeben, kann die Geruchskontroll-Zusammensetzung auch auf eine für eine Flüssigkeit durchlässige Schicht des absorptionsfähigen Gegenstandes bzw. Artikels, beispielsweise auf den körperseitigen Überzug (Liner) oder die Aufsaug- bzw. Verteilungsschicht aufgebracht werden. Diese für Flüssigkeit durchlässigen Schichten sollen in der Regel dazu dienen, die Flüssigkeit schnell abzutransportieren, und sie halten somit im Allgemeinen nicht zurück oder absorbieren nicht signifikante Mengen einer wässrigen Flüssigkeit. Materialien, welche die Flüssigkeit in dieser Weise transportieren, umfassen, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, thermoplastische Spunbonded-Bahnen, Meltblown-Bahnen, Bonded-Carded-Bahnen, Air-laid-Bahnen und dgl. Zur Herstellung dieser eine Flüssigkeit nicht zurückhaltenden Vliesstoff-Bahnen kann eine große Vielzahl von thermoplastischen Materialien verwendet werden, wie z.B., ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, Polyamide, Polyester, Polyolefine, Copolymere von Ethylen und Propylen, Copolymere von Ethylen oder Propylen mit einem C₄-C₂₀- α -Olefin, Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem C₄-C₂₀- α -Olefin, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Propylen-Vinylacetat-Copolymere, Styrol-Poly(ethylen- α -olefin)-Elastomere, Polyurethane, A-B-Block-Copolymere, worin A aus Poly(vinylaren)-Resten, wie z.B. Polystyrol-Resten aufgebaut ist, und worin B einen elastomeren Mittelblock, wie z.B. aus einem konjugierten Dien oder einem niederen Alken darstellt, Polyether, Polyetherester, Polyacrylate, Ethylenalkylacrylate, Polysobutylen, Poly-1-buten, Copolymere von Poly-1-buten, die Ethylen-1-Buten-Copolymere umfassen, Polybutadien, Isobutylen/Isopren-Copolymeren und Kombinationen der oben genannten Verbindungen.

[0031] Obgleich vorstehend verschiedene Ausführungsformen für Substrate und absorptionsfähige Gegenstände bzw. Artikel beschrieben worden sind, ist klar, dass erfindungsgemäß auch andere Ausführungsformen vorliegen können. Es kann nämlich auch eine Kombination aus der Geruchskontroll-Zusammensetzung in Verbindung mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Substraten verwendet werden, um die Vorteile der vorliegenden Erfindung zu erzielen.

[0032] Erfindungsgemäß kann somit ein Substrat mit verbesserten Geruchskontroll-Eigenschaften hergestellt werden. Es wird angenommen, dass insbesondere die spezielle Auswahl der Siliciumoxid-Verbindung und des Übergangsmetalls einen synergistischen Effekt auf die Fähigkeit der Zusammensetzung, Gerüche zu vermindern, hat. Beispielsweise kann die Geruchskontroll-Zusammensetzung Gerüche, wie z.B. von Schwefel-Verbindungen, beispielsweise Dimethyldisulfid (DMDS); Ammoniak; Amine", wie z.B. Trimethylamin (DMA), Triethylamin (TEA) und dgl.; Aldehyden; Ketonen; Carbonsäuren; chlorierten Ethanen, wie z.B. Trichlorethan; und dgl. vermindern. Die Geruchskontroll-Zusammensetzung kann auch anderen Zwecken dienen. So kann beispielsweise bei einer Ausführungsform der Erfindung die Geruchskontroll-Zusammensetzung zum Adsorbieren von Ethylen verwendet werden, das von Früchten gebildet wird, um eine Fleckenbildung zu verhindern.

[0033] Die vorliegende Erfindung ist unter Bezugnahme auf die nachstehenden Beispiele besser verständlich.

Testverfahren

[0034] Die Geruchsadsorption wurde in den Beispielen unter Anwendung eines Tests bestimmt, der als "Headspace (Kopfraum)-Gaschromatographie-Test" bekannt ist. Der Headspace-Gaschromatographie-Test wurde durchgeführt unter Verwendung eines Agilent Technologies 5890, Serie II Gaschromatographen mit einem Agilent Technology 7694-Headspace-Sampler (der Firma Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland). Als Trägergas wurde Helium verwendet (Druck an der Injektionsöffnung: 1,89 kg/cm² (12,7 psig); Druck in dem Phiolen-Headspace: 2,1 kg/cm² (15,8 psig); Druck in der Speiseleitung 5,2 kg/cm² (60 psig). Es wurde eine DB-624-Kolonnen für das Trimethylamin (TMA) und das Dimethyldisulfid (DMDS) verwendet, die eine Länge von 30 m und einen Innendurchmesser von 0,25 mm hatte. Eine solche Kolonne ist erhältlich von der Firma

J & W Scientific, Inc., Folsom, Kalifornien. Für Ammoniak wurde eine HAYESEP P 60/80-Kolonnen verwendet, die eine Länge von 2,4 m (8 ft) und einen Innendurchmesser von 2,16 mm (0,085 inches) hatte. Eine solche Kolonne ist erhältlich von der Firma Alltech Associates, Inc., Deerfield, Illinois.

[0035] Die Betriebsparameter für die Durchführung der Headspace-Gaschromatographie sind in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Betriebsparameter für die Headspace-Gaschromatographie-Vorrichtung

<u>Headspace-Parameter</u>		
Zonen-Temperatur, °C	Ofen	37
	Schleife	42
	TR-Leitung	47
Behandlungsdauer, min	GC-Zykluszeit	10,0
	Phiolen-Äquil.-Zeit	10,0
	Druckbeaufschlagungszeit	0,20
	Schleifenfüllungszeit	0,20
	Schleifenäquil.-Zeit	0,15
	Injektionszeit	0,30
Phiolen-Parameter	erste Phiolen	1
	letzte Phiolen	1
	Schütteln	[aus]

[0036] Das Testverfahren umfasste das Einführen von 0,005 bis 0,006 g der Probe in eine Phiolen mit einem Headspace (Kopfraum) von 20 cm³. Unter Verwendung einer Spritze wurde ein aliquoter Anteil des übelriechenden Agens (TMA, Ammoniak oder DMDS) ebenfalls in die Phiolen eingeführt. Dann wurde die Phiolen mit einer Kappe und Septum verschlossen und in den Headspace-Gaschromatographie-Ofen von 37 °C gestellt. Nach 10 min wurde eine Hohlnadel durch das Septum in die Phiolen eingeführt. Dann wurde eine 1 cm³-Probe des Headspace (Luft im Innern der Phiolen) in den Gaschromatographen injiziert.

[0037] Am Anfang wurde eine Kontrollphiolen, die nur den aliquoten Anteil des übelriechenden Agens (TMA, Ammoniak oder DMDS) enthielt, getestet, um eine Absorption des übelriechenden Agens von 0 % zu definieren. Zur Berechnung der Menge an übelriechendem Agens in dem Headspace, die aus der Probe entfernt worden war, wurde die Peak-Fläche des übelriechenden Agens aus der Proben-Phiolen verglichen mit der Peak-Fläche des übelriechenden Agens aus der Kontroll-Phiolen. Der Test wurde durchgeführt mit 3,8 mg DMDS (3,6 µl), 1,5 mg NH₃ (6 µl einer 28 %igen NH₃/H₂O-Lösung), 2,0 mg TMA (5,0 µl einer 40 %igen TMA/H₂O-Lösung) und 0,005 bis 0,006 g der Probe. Jede Probe wurde doppelt getestet.

Beispiel 1

[0038] Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit der Geruchskontroll-Zusammensetzung in Bezug auf die Absorption von übelriechenden Verbindungen. Zuerst wurde eine Probe (Probe A) eines Siliciumdioxid-Vorläufers mit einer kontrollierten Porengröße wie folgt hergestellt: 20,0 g Hydroxypropyl-β-cyclodextrin (erhalten von der Firma Cerestar) wurden zu 30,0 g destilliertem Wasser in einem 250 mL-Becher gegeben, das 0,643 g gelöstes Eisensulfat heptahydrat (erhalten von der Firma Aldrich) enthielt. Um den pH-Wert der Lösung auf etwa 2 zu senken, wurde Chlorwasserstoffsäure (37 %ige HCl) zugegeben. Dann wurden 40,0 g Tetramethylorthosilicat (TMOS, 98 %, Aldrich) zugegeben und die Lösung wurde etwa 5 min lang gerührt, bevor sie in einen 500 mL-Rundkolben überführt wurde. Der Kolben wurde dann 10 min lang unter einem Vakuum bei 40 °C an einem

Rotationsverdampfer angeschlossen, um die flüchtigen Bestandteile zu entfernen. Das glasartige Reaktionsprodukt wurde am nächsten Tag aus dem Kolben herausgekratzt und dann in einem Porzellantiegel 17 h lang bei 110 °C getrocknet. Zu Entfernung des Cyclodextrin-Templats wurde die Probe unter Anwendung eines Verfahrens, das hier als "Sauerstoffüberschuss-Verfahren" bezeichnet wird, calciniert, das umfasste die Anordnung des Feststoffes in einem Tiegel mit leicht aufgelegtem Deckel und die Durchführung der Calcinierung in einem Muffelofen an der Luft für 17 h bei 460 °C.

[0039] Das resultierende Eisen-modifizierte Siliciumdioxid der Probe A wies ein Fe/Si-Molverhältnis von 0,009, entsprechend 1,8 Gew.-% Eisen/Si auf.

[0040] Dann wurde die Probe A zur Bestimmung der Geruchsadsorption wie vorstehend beschrieben getestet. Zu Vergleichszwecken wurde auch eine Kontrollprobe getestet, die wie vorstehend angegeben hergestellt worden war, jedoch ohne Zugabe eines Metalls (Kontrolle Nr. 1). Außerdem wurden verschiedene handelsübliche Siliciumdioxid-Zusammensetzungen ebenfalls getestet. Die Kontrolle Nr. 2 war ZS™ 1115 MP, ein von der Firma Rhodia, Inc., Cranbury, New Jersey, bezogenes gefälltes Siliciumdioxid; die Kontrolle Nr. 3 war Tixosil™ 38A, ein von der Firma Rhodia, Inc., Cranbury, New Jersey, bezogenes gefälltes Siliciumdioxid; und die Kontrolle Nr. 4 war Britesorb™ C930, ein Silicagel von Lebensmittelqualität, das von der Firma PQ Corp., Valley Forge, Pennsylvania, erhalten worden war.

[0041] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 in Milligramm entfernter übelriechender Verbindung pro Gramm Probe angegeben.

Tabelle 2: Geruchsadsorptions-Eigenschaften

Probe	mg entferntes NH ₃ /g Probe	mg entferntes TMA/g Probe	mg entferntes DMDS/g Probe
A	64 ± 11	88 ± 9	221 ± 5
Kontrolle Nr. 1	42 ± 1	63 ± 8	187 ± 5
Kontrolle Nr. 2	28 ± 3	29 ± 5	44 ± 4
Kontrolle Nr. 3	53 ± 15	44 ± 2	69 ± 3
Kontrolle Nr. 4	41 ± 1	41 ± 1	81 ± 4

[0042] Wie oben angegeben, ergab die Probe A eine höhere Adsorption von DMDS, TMA und NH₃ als die Kontrollproben.

Beispiel 2

[0043] Eine Probe (Probe B) eines Siliciumdioxid-Vorläufers mit kontrollierter Porengröße wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, dass ein Calciniervorgang, hier als "begrenztes Sauerstoff-Verfahren" bezeichnet, angewendet wurde. Dieses Calciniervorgang umfasste die Anordnung des Feststoffes in einem Tiegel mit einem fest sitzenden Deckel und das Calcinieren in einem Muffelofen an der Luft für 17 h bei 460 °C. Das resultierende Eisen-modifizierte Siliciumdioxid der Probe B wies ein Fe/Si-Molverhältnis von 0,009 entsprechend 1,8 Gew.-% Fe/Si auf.

[0044] Die Oberflächengröße wurde bestimmt durch Anwendung des physikalischen Gasadsorptions (B.E.T.)-Verfahrens von Braunauer, Emmet und Teller, "Journal of American Chemical Society", Band 60, 1938, S. 309, mit Stickstoff als Adsorptionsgas. Die Analyse wurde durchgeführt von der Firma Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia, unter Verwendung eines physikalischen ASAP 2010 Adsorptions-Analysators. Die B.E.T.-Oberflächengröße wurde zu 733 m²/g bestimmt. Der mittlere Porendurchmesser wurde ebenfalls bestimmt aus den Isothermen-Daten und betrug 1,9 nm. Außerdem wurden die Probe A (Beispiel 1) und die Probe B (Beispiel 2) beide etwa 90 Tage lang bei Raumtemperatur und einer relativen Feuchtigkeit von 50 % gealtert. Die Geruchsadsorption von DMDS wurde für die gealterten Proben wie vorstehend beschrieben getestet. Die Ergebnisse sind in der [Fig. 1](#) dargestellt. Wie daraus ersichtlich, schien die durch Calcinieren bei

"begrenzter Luftzufuhr" hergestellte Probe (Probe B) ein besseres Geruchsadsorptionsvermögen für DMDS nach der Alterung zu haben als die Probe, die durch Calcinierung "mit Luftüberschuss" hergestellt worden war (Probe A).

Beispiel 3

[0045] Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit der Geruchskontroll-Zusammensetzung in Bezug auf die Adsorption von übelriechenden Verbindungen. Zu Beginn wurde eine Probe (Probe C) aus einem Siliciumdioxid-Vorläufer mit kontrollierter Porengröße wie folgt hergestellt: 20,0 g Hydroxypropyl- β -cyclodextrin (erhalten von der Firma Cerestar) wurden zu 30,0 g destilliertem Wasser in einem 250 mL-Becher eingeführt, das 0,300 g gelöstes Kupferchlorid (erhalten von der Firma Aldrich) enthielt. Zur Herabsetzung des pH-Wertes der Lösung auf etwa 2 wurde Chlorwasserstoffsäure (37 % HCl) zugegeben. Dann wurden 40,0 g Tetramethylorthosilicat (TMOS, 98 %, Aldrich) zugegeben und die Lösung wurde etwa 5 min lang gerührt, bevor sie in einen 500 mL-Rundkolben überführt wurde. Der Kolben wurde dann an einem Rotationsverdampfer 10 min lang unter Vakuum bei 40 °C angeschlossen, um die flüchtigen Bestandteile zu entfernen. Das glasartige Reaktionsprodukt wurde am nächsten Tag aus dem Kolben herausgekratzt und dann in einem Porzellantiegel 17 h lang bei 110 °C getrocknet. Die Probe C wurde unter Anwendung des Verfahrens im "Sauerstoffüberschuss" wie in Beispiel 1 calciniert. Das resultierende Kupfer-modifizierte Siliciumdioxid der Probe C wies ein Cu/Si-Molverhältnis von 0,008 entsprechend 1,9 Gew.-% Cu/Si auf.

[0046] Dann wurde die Probe C in Bezug auf die Geruchsabsorption wie vorstehend beschrieben getestet und mit den Kontrollproben des Beispiels 1 verglichen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 3 in Milligramm entfernter übelriechender Verbindung pro Gramm Probe angegeben.

Tabelle 3: Geruchsadsorptions-Eigenschaften

Probe	mg entferntes NH ₃ /g Probe	mg entferntes TMA/g Proben	mg entferntes DMDS/g Probe
C	66 ± 1	84 ± 3	191 ± 0
Kontrolle Nr. 1	42 ± 1	63 ± 8	187 ± 5
Kontrolle Nr. 2	28 ± 3	29 ± 5	44 ± 4
Kontrolle Nr. 3	53 ± 15	44 ± 2	69 ± 3
Kontrolle Nr. 4	41 ± 1	41 ± 1	81 ± 4

[0047] Wie vorstehend angegeben, wies die Probe C eine viel höhere Adsorption für TMA und NH₃ auf als die Kontrollproben. Außerdem war auch die DMDS-Adsorption der Probe C viel höher als bei den Kontrollen Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4.

[0048] In einem weiteren Test wurden die Probe C und die Kontrolle Nr. 1 (Beispiel 1) etwa 5 1/2 Monate lang bei Raumtemperatur und einer relativen Feuchtigkeit von 50 % gealtert. Danach wurden die gealterten Proben 10 h lang bei 135 °C an der Luft getrocknet. Die Geruchsadsorption von DMDS wurde für die vorstehend beschriebenen gealterten Proben getestet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: gealterte Geruchsadsorptions-Eigenschaften für DMDS

Probe	mg entferntes DMDS /g Probe (am Anfang)*	mg entferntes DMDS /g Probe (gealtert)	mg entferntes DMDS /g Probe (gealtert und getrocknet)
C	191	84	108
Kontrolle Nr. 1	187	103	137

* gesammelt innerhalb von etwa einem Tag nach Probenherstellung

[0049] Wie oben angegeben, behält die Probe C nach dem Altern und Trocknen einen relativ guten Adsorptionswirkungsgrad bei. Obgleich die Probe C einen niedrigeren relativen Adsorptionswirkungsgrad aufwies als die Kontrolle Nr. 1 nach dem Altern, sei darauf hingewiesen, dass die Porenstruktur und die Oberflächenchemie einer gegebenen Geruchskontroll-Zusammensetzung oder eines gegebenen Substrats nicht für die Verminderung aller Geruchs-Typen geeignet zu sein braucht und dass eine niedrige Adsorption gegenüber einer oder mehreren übelriechenden Verbindungen vor oder nach der Alterung durch eine gute Adsorption gegenüber anderen übelriechenden Verbindungen ausgeglichen werden kann. Außerdem wird, wie oben angegeben, die Verminderung des Adsorptionswirkungsgrades nach dem Altern nach dem Trocknen umgekehrt. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass Wassermoleküle, die innerhalb der gealterten Zusammensetzung vorhanden sind, die Geruchsadsorption etwas vermindern können, insbesondere bei Gerüchen, wie z.B. DMDS, die in Wasser nicht löslich sind. Die Geruchsadsorption kann somit durch Trocknen weiter verbessert werden, um diese überschüssigen Wasser-Moleküle zu entfernen.

Beispiel 4

[0050] Es wurde eine Probe (Probe D) eines Siliciumdioxid-Vorläufers mit kontrollierter Porengröße wie in Beispiel 3 beschrieben hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, dass das in Beispiel 2 angegebene Calciniervorgehen bei "begrenzter Sauerstoffzufuhr" angewendet wurde. Das resultierende Kupfer-modifizierte Siliciumdioxid der Probe D wies ein Cu/Si-Molverhältnis von 0,008 entsprechend 1,9 Gew.-% Cu/Si auf.

[0051] Die Probe C (Beispiel 3), die Probe D (Beispiel 4) und die Kontrolle Nr. 1 (Beispiel 1) wurden etwa 5 Monate lang bei Raumtemperatur und einer relativen Feuchtigkeit von 50 % gealtert. Danach wurden die gealterten Proben 13 h lang an der Luft bei 115 °C getrocknet. Die Geruchsadsorption von DMDS wurden getestet bei den gealterten Proben wie vorstehend beschrieben. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 5 angegeben

Tabelle 5: gealterte Geruchsadsorptions-Eigenschaften für DMDS

Probe	mg entferntes DMDS /g Probe (am Anfang)*	mg entferntes DMDS /g Probe (gealtert)	mg entferntes DMDS /g Probe (gealtert und getrocknet)
C	191	77	90
D	222	104	157
Kontrolle Nr. 1	187	69	nicht getestet

* Gesammelt innerhalb von etwa 1 Tag nach der Probenherstellung

[0052] Wie vorstehend angegeben, schien die durch Calcinierung bei "begrenzter Luftzufuhr" gebildete Probe ein besseres Geruchsadsorptionsvermögen für DMDS nach der Alterung zu haben als die durch Calcinieren bei "Luft-Überschuss" hergestellte Probe. Daraus ist auch zu ersehen, dass durch das Trocknen die DMDS-Geruchsadsorption der durch Calcinieren bei "begrenzter Luftzufuhr" hergestellten Probe in einem stärkeren Ausmaß verbessert wurde als bei der Probe, die bei "Luft-Überschuss" calciniert worden war.

Patentansprüche

1. Geruchskontroll-Zusammensetzung, die eine Siliciumoxid-Verbindung umfasst, die aus einer Siliciumquelle und einem Cyclodextrin-Templat (-Matrix) hergestellt worden ist, wobei die Geruchskontroll-Zusammensetzung außerdem ein Übergangsmetall umfasst, das 0,2 bis 10 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellt.

2. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Siliciumoxid-Verbindung ein Metallsilicat ist, wobei das Übergangsmetall mindestens einen Teil des Metallsilicats darstellt.

3. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Siliciumoxid-Verbindung etwa 100

Gew.-% Siliciumdioxid umfasst.

4. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Siliciumquelle ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Alkoxysilanen, Siliciumhalogeniden und Kombinationen davon.

5. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Siliciumquelle ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Tetraethoxysilanen, Tetrapropoxysilanen, Tetrabutoxysilanen und Kombinationen davon.

6. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Cyclodextrin ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin, δ -Cyclodextrin, Derivaten und Kombinationen davon.

7. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Siliciumoxid-Verbindung eine B.E.T.-Oberflächengröße von 100 bis 1500 m²/g aufweist.

8. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Siliciumoxid-Verbindung eine B.E.T.-Oberflächengröße von 500 bis 1000 m²/g aufweist.

9. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Siliciumoxid-Verbindung einen mittleren Porendurchmesser von weniger als 20 nm aufweist.

10. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Siliciumoxid-Verbindung einen mittleren Porendurchmesser von weniger als 10 nm aufweist.

11. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Scandium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Silber und Kombinationen davon.

12. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Übergangsmetall 0,5 bis 5 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellt.

13. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Siliciumoxid-Verbindung einen mittleren Porendurchmesser von weniger als 20 nm aufweist.

14. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der die Siliciumoxid-Verbindung ein Metallsilicat ist, wobei das Übergangsmetall mindestens einen Teil des Metallsilicats darstellt.

15. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der die Siliciumoxid-Verbindung etwa 100 Gew.-% Siliciumdioxid umfasst.

16. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der die Siliciumquelle ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Alkoxysilanen, Siliciumhalogeniden und Kombinationen davon.

17. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der die Siliciumquelle ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Tetraethoxysilanen, Tetrapropoxysilanen, Tetrabutoxysilanen und Kombinationen davon.

18. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der das Templat (die Matrix) ein Cyclodextrin, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin, δ -Cyclodextrin, Derivaten und Kombinationen davon, darstellt.

19. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der die Siliciumoxid-Verbindung eine B.E.T.-Oberflächengröße von 100 bis 1500 m²/g aufweist.

20. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der die Siliciumoxid-Verbindung eine B.E.T.-Oberflächengröße von 500 bis 1000 m²/g aufweist.

21. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der die Siliciumoxid-Verbindung einen mittleren Porendurchmesser von weniger als 10 nm aufweist.

22. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der die Siliciumoxid-Verbindung einen mittleren Porendurchmesser von weniger als 5 nm aufweist.
23. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Scandium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Silber und Kombinationen davon.
24. Geruchskontroll-Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der das Übergangsmetall 0,5 bis 5 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellt.
25. Substrat, auf das eine Geruchskontroll-Zusammensetzung in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Substrats, aufgebracht ist, wobei die Geruchskontroll-Zusammensetzung umfasst eine Siliciumoxid-Verbindung und ein Übergangsmetall, das 0,2 bis 10 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellt, wobei die Siliciumoxid-Verbindung aus einer Siliciumquelle und einem Cyclodextrin-Templat (-Matrix) hergestellt ist.
26. Substrat nach Anspruch 25, bei dem die Siliciumquelle ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Alkoxysilanen, Siliciumhalogeniden und Kombinationen davon.
27. Substrat nach Anspruch 25, bei dem die Siliciumquelle ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Tetraethoxysilanen, Tetrapropoxysilanen, Tetrabutoxysilanen und Kombinationen davon.
28. Substrat nach Anspruch 25, bei dem das Cyclodextrin ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin, δ -Cyclodextrin, Derivaten und Kombinationen davon.
29. Substrat nach Anspruch 25, bei dem das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Scandium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Silber und Kombinationen davon.
30. Substrat nach Anspruch 25, bei dem die Siliciumoxid-Verbindung eine B.E.T.-Oberflächengröße von 100 bis 1500 m²/g aufweist.
31. Substrat nach Anspruch 25, bei dem die Siliciumoxid-Verbindung eine B.E.T.-Oberflächengröße von 500 bis 1000 m²/g aufweist.
32. Substrat nach Anspruch 25, bei dem die Siliciumoxid-Verbindung einen mittleren Porendurchmesser von weniger als 20 nm aufweist.
33. Substrat nach Anspruch 25, bei dem die Siliciumoxid-Verbindung einen mittleren Porendurchmesser von weniger als 10 nm aufweist.
34. Substrat nach Anspruch 25, bei dem das Übergangsmetall 0,5 bis 5 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellt.
35. Substrat nach Anspruch 25, bei dem die Geruchskontroll-Zusammensetzung 0,5 bis 25 Gew.-% des Substrats darstellt.
36. Substrat nach Anspruch 25, bei dem die Geruchskontroll-Zusammensetzung 1 bis 10 Gew.-% des Substrats darstellt.
37. Absorptionsfähiger Körperpflege-Artikel bzw. -Gegenstand, der umfasst mindestens eine für Flüssigkeit durchlässige Schicht und einen eine Flüssigkeit absorbierenden Kern, in dem ein Substrat mindestens einen Teil der für eine Flüssigkeit durchlässigen Schicht, des die Flüssigkeit absorbierenden Kerns oder Kombinationen davon bildet, wobei auf das Substrat eine Geruchskontroll-Zusammensetzung aufgebracht ist, die umfasst eine Siliciumoxid-Verbindung und ein Übergangsmetall, das 0,2 bis 10 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellt, wobei die Silicium-Verbindung aus einer Siliciumquelle und einem Cyclodextrin-Templat hergestellt ist.
38. Absorptionsfähiger Körperpflegeartikel nach Anspruch 37, in dem die Siliciumquelle ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Alkoxysilanen, Siliciumhalogeniden und Kombinationen davon.

39. Absorptionsfähiger Körperpflegeartikel nach Anspruch 37, in dem die Siliciumquelle ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Tetraethoxysilanen, Tetrapropoxysilanen, Tetrabutoxysilanen und Kombinationen davon.

40. Absorptionsfähiger Körperpflegeartikel nach Anspruch 37, in dem das Cyclodextrin ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin, δ -Cyclodextrin, Derivaten und Kombinationen davon.

41. Absorptionsfähiger Körperpflegeartikel nach Anspruch 37, in dem die Siliciumoxid-Verbindung eine B.E.T.-Oberflächengröße von 400 m bis 1200 m²/g aufweist.

42. Absorptionsfähiger Körperpflegeartikel nach Anspruch 37, in dem die Siliciumoxid-Verbindung einen mittleren Porendurchmesser von weniger als 10 nm aufweist.

43. Absorptionsfähiger Körperpflegeartikel nach Anspruch 37, in dem das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Scandium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Silber und Kombinationen davon.

44. Absorptionsfähiger Körperpflegeartikel nach Anspruch 37, in dem die Geruchskontroll-Zusammensetzung 0,5 bis 25 Gew.-% des Substrats darstellt.

45. Absorptionsfähiger Körperpflegeartikel nach Anspruch 37, in dem die Geruchskontroll-Zusammensetzung 1 bis 10 Gew.-% des Substrats darstellt.

46. Absorptionsfähiger Körperpflegeartikel nach Anspruch 37, in dem das Übergangsmetall 0,5 bis 5 Gew.-% der Geruchskontroll-Zusammensetzung darstellt.

47. Absorptionsfähiger Körperpflegeartikel nach Anspruch 37, der umfasst einen für Flüssigkeit durchlässigen Überzug (Einlage), eine für Flüssigkeit durchlässige Auffang- bzw. Verteilungsschicht, einen für Flüssigkeit absorptionsfähigen Kern und eine für Dampf durchlässige, für Flüssigkeit undurchlässige äußere Hülle, wobei das Substrat mindestens einen Teil des Überzugs (der Einlage), der Auffang- bzw. Verteilungsschicht, des absorptionsfähigen Kerns, der äußeren Hülle oder Kombinationen davon darstellt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Eisen-Siliciumdioxid mit kontrollierter Porengröße: Geruchsdaten

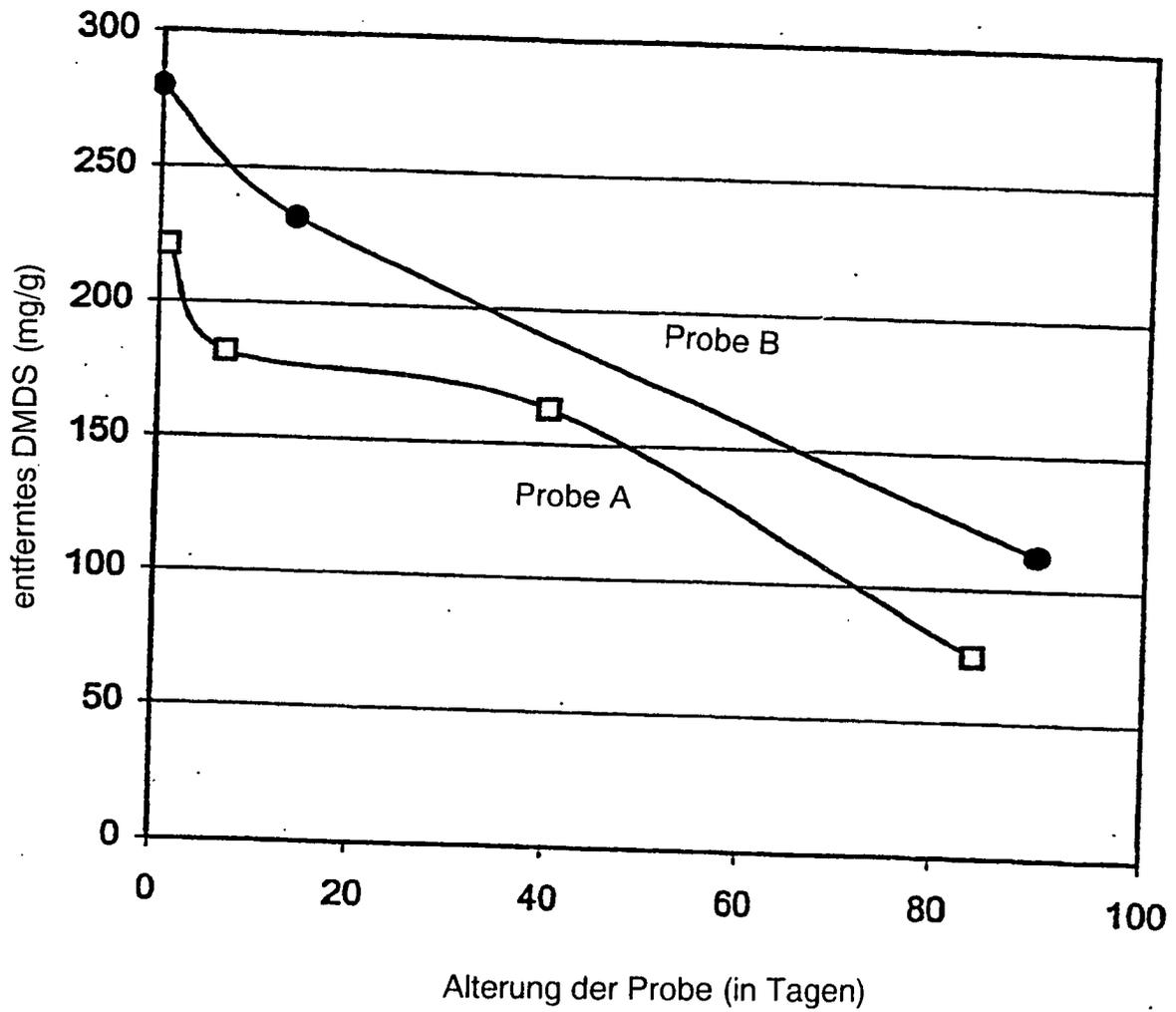


FIG. 1