



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0031981
(43) 공개일자 2016년03월23일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>A61L 9/014</i> (2006.01) <i>C08F 220/10</i> (2006.01)
 <i>C08J 3/24</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>A61L 9/014</i> (2013.01)
 <i>C08F 220/10</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0130367
 (22) 출원일자 2015년09월15일
 심사청구일자 2015년09월15일</p> <p>(30) 우선권주장
 14184712.9 2014년09월15일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 62/050,278 2014년09월15일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 에보닉 테구사 게엠베하
 독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎬 1-11</p> <p>(72) 발명자
 로익, 크리스토프
 독일, 47918 튀니스포르스트, 암 뒤켈쇼프 31
 바테블드, 라우렌트
 독일, 40589 뒤셀도르프, 암 팔더 60</p> <p>(74) 대리인
 청운특허법인</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **냄새 흡착제**

(57) 요약

a) 과산화일황산 및/또는 이의 염 및 또한 b) 제올라이트를 포함하는, 특히 흡수성 위생 제품에의 사용을 위한 냄새 흡착제가 기재된다. 수-흡수성 폴리머 입자로서, 상기 입자는 a) 과산화일황산 및/또는 이의 염 및 또한 b) 제올라이트를 포함하는 혼합물로 덮여지고, 여기서 상기 수-흡수성 폴리머 입자는 부분적으로 중화된 아크릴산에 기초하여 가교된 폴리머를 바람직하게 포함하고, 좀더 특별하게는 표면-후가교된 수-흡수성 폴리머 입자는 또한 기재된다.

(52) CPC특허분류
C08J 3/24 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 과산화일황산 및/또는 이의 염,
- b) 제올라이트를 포함하고, 특히 흡수성 위생 제품에서 사용을 위한 냄새 흡착제.

청구항 2

청구항1에 있어서,

상기 제올라이트에 더하여 과산화일황산 및/또는 이의 염의 전체 양에 기초하여, 0.0001 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.005 내지 3 중량부, 특히 0.01 내지 0.5 중량부의 과산화일황산 및/또는 이의 염, 및 0.0005 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.001 내지 1.5 중량부, 특히 0.01 내지 0.75 중량부의 제올라이트를 포함하는 냄새 흡착제.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 제올라이트는 0.1 내지 50 μ m, 특히 0.5 내지 10 μ m의 입자 크기를 갖는 냄새 흡착제.

청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 냄새 흡착제는 수-흡수성 폴리머 입자 상에서 부동 상태이고, 좀더 특별하게는 고체 분말 형태이며, 여기서 상기 수-흡수성 폴리머 입자는 부분적으로 중화된 아크릴산에 기초하여 가교된 폴리머를 바람직하게 포함하고, 좀더 바람직하게는 표면-후가교된 냄새 흡착제.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 냄새 흡착제는, 제올라이트, 과산화일황산 및/또는 이의 염 및 또한 수-흡수성 폴리머 입자의 전체 질량에 기초하여, 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 95 중량%, 및 특히 적어도 99 중량%의 수-흡수성 폴리머 입자를 포함하는 냄새 흡착제.

청구항 6

- a) 과산화일황산 및/또는 이의 염,

- b) 제올라이트를 포함하는 혼합물로 덮여지고, 특히 적어도 부분적으로 코팅된 수-흡수성 폴리머 입자로서,

여기서 상기 수-흡수성 폴리머 입자는 부분적으로 중화된 아크릴산에 기초하여 가교된 폴리머를 바람직하게 포함하고, 좀더 바람직하게는 표면-후가교된 수-흡수성 폴리머 입자.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

제올라이트와 과산화일황산 및/또는 이의 염으로 덮여진 수-흡수성 폴리머 입자에 기초하여, 상기 제올라이트의 양은 0.0005 내지 5중량%, 바람직하게는 0.001 내지 1.5중량%, 및 특히 0.01 내지 0.75중량%이고, 상기 과산화일황산 및/또는 이의 염은 0.0001 내지 15중량%, 바람직하게는 0.005 내지 3중량%, 및 특히 0.01 내지 0.5중량%인 수-흡수성 폴리머 입자.

청구항 8

수-흡수성 폴리머 입자는 제올라이트와 함께 과산화일황산 및/또는 이의 염의 바람직한 수용액으로 접촉, 바람

직하게는 코팅되며, 여기서 접촉은 특히 분무에 의해 영향을 받는 청구항 4 또는 5에 따른 냄새 흡착제의 제조 공정 또는 청구항 6 또는 7에 따른 수-흡수성 폴리머 입자의 제조공정.

청구항 9

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 따른 냄새 흡착제 또는 청구항 6 또는 7에 따른 수-흡수성 폴리머 입자를 포함하는 위생 제품, 바람직하게는 흡수성 위생 제품, 특히 생리대, 탐폰, 요실금 보조제, 바람직하게는 기저귀.

청구항 10

인간의 배출물, 바람직하게는 소변으로부터 바람직하게 나오는 불쾌한 냄새를 감소시키거나 또는 제거, 특히 배출 시에, 인간 배출물, 바람직하게는 소변에 이미 존재하는 악취 성분으로부터 결과되는 매우 불쾌한 냄새를 감소시키거나 또는 제거하기 위한 청구항 1 내지 5에 따른 냄새 흡착제 또는 청구항 6 또는 7에 따른 수-흡수성 폴리머 입자의 용도.

청구항 11

인간의 배출물, 바람직하게는 소변의 분해 산물로부터 결과하는 불쾌한 냄새의 형성을 방지, 특히 암모니아로 인한 불쾌한 냄새를 억제하기 위한 청구항 1 내지 5에 따른 냄새 흡착제 또는 청구항 6 또는 7에 따른 수-흡수성 폴리머 입자의 용도.

청구항 12

위생 적용에서의 위생 제품의 사용, 특히 위생 적용에서의 위생 제품의 고체/액체 상 위의 기체 공간에서 불쾌한-냄새를 내는 취기제를 감소시키기 위한 청구항 10 또는 11에 따른 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 냄새 흡착, 특히, 수-흡수성 폴리머 입자 및 흡수성 위생 제품과 관련된 분야에 관한 것이다. 본 발명은 냄새 흡착제, 수-흡수성 폴리머 입자, 냄새 흡착제의 제조 공정, 위생 제품 및 불쾌한 냄새를 감소시키고, 제거하거나 또는 방지하기 위한 냄새 흡착제의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 소변, 대변 또는 생리혈 (menses)과 같은 인간 배출물은 필요하다면, 알려진 위생 제품으로 수집될 수 있다. 탐폰 또는 생리대는 예를 들면, 생리혈을 수집하는데 이용될 수 있다. 특히, 소아 또는 유아와 같이 배출 조절이 아직 습득되지 않거나 변실금 및/또는 요실금의 경우에서처럼 배출 조절이 더 이상 적절하지 않은 인간의 소변 및/또는 대변을 수집하는데 기저귀가 착용될 수 있다.

[0003] 이러한 위생 제품은 배출물을 위생적으로 수집하게 할 수 있으며, 예를 들면, 의복, 침구 또는 환경을 더럽히는 것을 방지한다. 특히, 기저귀와 같은 첨단 위생 제품에는 구속 압력에서도 상당한 양의 액체를 결합시키고 보유할 수 있는 수-흡수성 폴리머 입자가 종종 유리하게 부여된다.

[0004] 배출물이 위생 제품에 수집되는 경우에도 전술한 배출물과 연관하여 일어날 수 있는 하나의 문제점은 이러한 배출물로부터 나오는 성가신 냄새 (odor nuisance)이다.

[0005] 예를 들면, 소변은 전형적으로 시간이 지남에 따라 암모니아 냄새가 나기 시작할 것이다. 식사 섭취량, 질병 또는 약물과 같은 다른 인자들에 따라, 소변과 연관된 또 다른 역한 냄새가 있을 수 있다. 예를 들면, 아스파라거스를 먹으면 인간 소변에서 강한 냄새를 유발할 수 있다고 알려져 있다. 이 강한 냄새는 인체 내에서 아스파르트산의 대사에 기인한다. 소변에 대한 바람직하지 않은 냄새로 이어질 수 있는 다른 식품 또는 음료는 예를 들면, 알코올, 양파, 미각 향상제, 방향 및 향미 화학물질 (aroma and flavor chemicals), 커피, 향신료 등을 포함한다. 특히, 향신료 식품은 그 안에 존재하는 화합물들이 종종 인간의 신장에 의하여 완전히 분해되지 않고 소변으로 배출될 수 있기 때문에, 소변에 냄새를 유발시킬 수 있다. 특히, 특정한 식단을 적용받는 환자 및 일반적으로는 특정한 약물을 적용받는 환자 또는 신장 기능이 떨어진 노인들은 성가신 냄새 성분을 갖는 소변을 생성할 수 있다. 요실금을 앓는 환자는 소변 내에 요소와 반응하여 독성이 있는 암모니아를 방출하는 요소 분해 효소를 배출하기가 점점 더 쉬워진다. 생선 냄새 증후군이라고 알려진 장애도 있다. 이는 4차 암모늄 화합물들

의 배출이 증가된 것에 기초한 것이다.

[0006] 그러므로, 소변이 예를 들면, 기저귀와 같은 위생 제품에 수집되면, 곧 소변의 성가신 냄새 성분은 기저귀 착용자 및 자신의 주변 양쪽 모두에 불쾌한 냄새를 방출하게 된다.

[0007] Rompp Chemie Lexikon에 따르면, 소변 성분의 농도는 일부 물질들이 매일 변하는 농도로 배출되는 생리학적 변화에 적용되고, 그래서 소변 조성에 관한 특성은 항상 이른바 24 시간 소변에 기초한다. 건강한 성인의 24 시간 소변에 있는 성분들은 예를 들면, 요소 (평균적으로 약 20 g), 요산 (약 0.5 g), 크레아틴 (약 1.2 g), 암모니아 (약 0.5 g), 아미노산 (약 2 g), 단백질 (약 60 mg), 환원 물질 (약 0.5 g, 이 중 약 70 mg은 D-글루코오스 또는 요소당 (urea sugar)), 시트르산 (약 0.5 g) 및 다른 유기산 및 또는 일부 비타민 (C, B12 및 기타)을 포함한다. 존재하는 무기 이온은 Na^+ (약 5.9 g), K^+ (약 2.7 g), NH_4^+ (약 0.8 g), Ca^{2+} (약 0.5 g), Mg^{2+} (약 0.4 g), Cl^- (약 8.9 g), PO_4^{3-} (약 4.1 g), 및 SO_4^{2-} (약 2.4 g)를 포함한다. 건조 물질 함량은 대략 50 내지 72 g이다. 소변에 대해 확인된 휘발 성분은 알킬퓨란류, 케톤류, 락톤류, 피롤류, 이소티오시안산 알릴, 디메틸 술폰 등을 포함한다. 휘발 성분은 주로 높은 증기압을 갖는, 약 1,000 g/mol 미만의 몰 질량을 갖는 분자이다.

[0008] 이 배경에 대하여, 특히 소변 배출물로 인한 이러한 성가신 냄새를 가능한 한 감소시키는 것에 대한 근본적인 요구가 있다. 그러므로, 언급된 냄새 문제를 다룰 위생 제품을 제공하려는 시도는 부족한 적이 없었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이러한 일반적인 배경과 관련하여 본 발명에서 다룰 문제는 구체적으로는 소변으로부터 나오는 악취를 감소시키는 위생 제품의 제공을 가능하게 하는 문제였다.

[0010] 이후, 본 발명의 맥락에서, 제올라이트 및 과산화일황산 및/또는 이의 염을 병용하면 상기 언급된 문제에 대한 해결책을 가능하게 한다는 것을 알게 되었다.

과제의 해결 수단

[0011] 따라서, 본 발명의 하나의 관점은 a) 과산화일황산 및/또는 이의 염, b) 제올라이트를 포함하고, 특히 흡수성 위생 제품에서 사용을 위한 냄새 흡착제이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이 냄새 흡착제는 소변으로부터 나오는 악취, 특히, 소변의 악취 분해 산물, 예컨대 암모니아에 기인할 뿐만 아니라, 예를 들면, 다이어트, 질환 또는 약물의 결과로서 배출시에 즉각적으로 악취를 내는 소변의 그러한 성분들에 기인하는 악취를 효과적으로 감소시킬 수 있는 장점을 갖는다.

[0013] 특히, 바람직하게는 흡수성 위생 제품에서 본 발명의 냄새 흡착제의 용도는 소변으로부터 나오는 악취를 감소시키고 잠재적인 성가신 냄새를 최소화하는 위생 제품의 간단한 제공을 가능하게 한다.

[0014] 유리하게는, 본 발명의 냄새 흡착제의 성분 a) 및 b)는 서로 상승 작용한다는, 즉, 전체의 효과가 개별 성분 a) 및 b)의 효과보다 더 크다는 것이 발견되었다.

[0015] 과산화일황산 (peroxomonosulfuric acid) 및/또는 이의 염은 그 자체로 알려져 있다. 이 산은 카로 (Caro)의 산이라고도 불리며, $\text{HO-SO}_2\text{-O-OH}$ 에 상응한다. 과산화일황산의 염은 카로에이트 (caroates)로도 알려져 있으며, 이의 예는 과산화일황산수소 칼륨 (potassium hydrogenperoxomonosulfate (KHSO_5)) 및 또한 과산화일황산수소 나트륨 (NaHSO_5)이다. 화학식 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 의 이른바 모노과황산칼륨 삼중염은 본 발명을 전체로서 대하는 본 발명에서 특히 바람직하다.

[0016] 마찬가지로 제올라이트는 그 자체로 알려져 있다. 제올라이트는 결정질 알루미늄실리케이트이며, 수많은 이의 형태는 자연에서 발생하지만, 합성으로 제조될 수도 있다. 일반적인 문헌 및 또한 특허 문헌에서 알려진 합성 제올라이트의 예는 제올라이트 A, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 제올라이트 P, 제올라이트 L, 모테나이트, ZSM 5 및 또한 ZSM 11이다.

- [0017] 제올라이트는 산화규소, 산화알루미늄 및 수많은 금속 이온들로 이루어진 화합물이다. 이의 조성은 $M_z/zO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot H_2O$ 로 표시되며, 여기서, M은 일가 또는 다가 금속, H 및/또는 암모늄 등이고, z는 원자가 (valency), x는 1.8 내지 약 12이며, y는 0 내지 약 8이다. 구조적으로, 제올라이트는 산소 다리 결합을 통해 연결된 SO 및 AlO_4 사면체로 이루어져 있다. 동일 구조 및 동일 크기의 서로 연결된 간극 (voids)으로 이루어진 채널 시스템이 형성된다. 제올라이트의 명명은 이의 기공 개구부에 따른 것이다, 예컨대, 제올라이트 A (4.2 Å), 제올라이트 X (7.4 Å). 가열시, 대부분의 제올라이트는 자신의 결정질 구조를 변화시키지 않고 자신의 물을 계속 방출한다. 그 결과, 제올라이트는 다른 화합물을 수용하고, 이후 예를 들면, 촉매 또는 이온 교환제로서 작용할 수 있다. 또한, 제올라이트는 기공 개구부들보다 더 작은 단면을 갖는 분자들을 격자의 채널 시스템으로 흡수함으로써 체질 (sifting) 효과를 보이기도 한다. 크기가 더 큰 분자들은 배제된다. 알루미늄노실리카이트 골격 (scaffold)에서 AlO_4 4면체의 음전하를 균형 잡는데 양이온이 필요하다.
- [0018] 제올라이트의 합성은 특히 Zeolite Synthesis, ACS Symposium Series 398, Eds. M.L. Ocelli and H.E. Robson (1989) 페이지 2-7에 더 상세히 기재되어 있다. 예를 들면, 골격에 대한 이산화규소/산화알루미늄 비 a > 10 및 높은 수준의 수열 안정성 및 알칼리 수용액에 대한 내성을 갖는, 본 발명의 맥락에서 장점을 가지며 이용될 수 있는 소수성 제올라이트의 합성은 특허 출원 DE 19532500A1에 개시되어 있다.
- [0019] 본 발명의 맥락에서 "제올라이트"라는 표기는 특히, 적어도 하나의 냄새가 나는 유기 분자종을 흡수하기에 충분히 큰 기공 직경을 갖는 임의의 미세기공 결정질 구조 또는 그러한 구조를 포함하는 조성물을 포함한다. 본 발명의 맥락에서 "제올라이트"라는 표기는 높은 흡착능 또는 양이온-교환 성질을 갖는 천연 및 합성 제올라이트에 대한 일반적으로 인식된 표기인 이른바 분자체도 포함한다.
- [0020] 본 발명의 바람직한 하나의 구현예에 있어서, 고-실리콘 제올라이트는 유리하게는 냄새 흡착제 내에 포함된다. 본 발명의 맥락에서 고 실리콘은 특히, 이산화규소/산화알루미늄 비는 10 초과, 바람직하게는 20 초과, 좀더 바람직하게는 50 초과 및 더욱 좀더 바람직하게는 100 초과인 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 500 초과인 이산화규소/산화알루미늄 비는 가장 바람직하다.
- [0021] 본 발명의 목적에 특히 적합한 제올라이트는 예를 들면, Abscents® 표기 하의 UOP 사에서 입수 가능하다. 적합한 제올라이트는 본원에 참조로서 혼입되어 있는 특허 US 4,795,482, U 5,013,335 및 US 4,855,154에 기재되어 있기도 하다.
- [0022] 본 발명에서 특정한 장점을 가지고 유용한 제올라이트는 0.1 내지 50 μm , 특히 0.5 내지 10 μm 의 입자 크기를 갖는다. 이는 본 발명의 바람직한 구현예에 상응한다. 이 크기 범위는 특히, 체액의 취기제 (odorant) 분자에 대하여 냄새의 특히 양호하고 효과적인 흡착을 제공한다.
- [0023] 광학 현미경법, 이미지 분석, 광학 또는 비저항 지대 센싱 (resistivity zone sensing) 등과 같은 다른 기법들도 입자의 크기에 따라 적절할 수도 있다고 하여도 제올라이트의 입자 크기를 결정하는 하나의 적합한 절차는 표준 체 분석이다. 입자 크기를 측정하는 절차는 개별 제올라이트 입자 또는 그러한 입자의 응집체를 고려한다.
- [0024] 약 3 μm 의 입경을 갖는 "Abscents®3000" 제올라이트가 특히 사용될 수 있다. "Abscents®3000" 제올라이트는 미국, 일리노이주, 데스 플레인스 소재 UOP Laboratories에서 구입한 제올라이트이다.
- [0025] 본 발명의 다른 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명의 흡착제는 상기 제올라이트에 더하여 과산화일황산 및/또는 이의 염의 전체 양에 기초하여, 0.0001 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.005 내지 3 중량부, 특히 0.01 내지 0.5 중량부의 과산화일황산 및/또는 이의 염, 및 0.0005 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.001 내지 1.5 중량부, 특히 0.01 내지 0.75 중량부의 제올라이트를 포함한다.
- [0026] 본 발명의 흡착제가 바람직한 일 구현예에서 수-흡수성 폴리머 입자를 포함하는 경우, 흡착제는 과산화일황산 및/또는 이의 염, 제올라이트 및 수-흡수성 폴리머 입자로부터 형성된 전체 양에 기초하여, 0.0001 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 3 중량%, 및 특히 0.01 내지 0.5 중량%의 특히, 모노과황산칼륨 삼중염 형태의 과산화일황산 및/또는 이의 염, 0.0005 내지 5 중량% (바람직하게는 0.001 내지 1.5 중량%, 특히 0.01 내지 0.75 중량%)의 제올라이트를 바람직하게 포함하며, 그러한 경우, 본 발명의 흡착제는 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 95 중량% 및 특히, 적어도 99 중량%의 수-흡수성 폴리머 입자를 유리하게 포함한다.
- [0027] 본 발명의 기술된 냄새 흡착제는 예를 들면, 물과 같은 용매, 특히, 추가적인 흡착제, 예컨대, 활성탄, 시클로텍스트린류 등과 같은 다른 물질을 더 포함할 수 있다. 좀더 특별하게는, 본 발명의 냄새 흡착제는 고체 형태

또는 액체 형태일 수 있으며, 고체 형태 또는 액체 형태로 위생 제품에 도입될 수도 있다.

- [0028] 냄새 흡착제가 수-흡수성 입자 및/또는 섬유와 혼합되고, 특히, 수-흡수성 입자 및/또는 섬유 상에서 부동 (immobilized)이면, 본 발명의 요구에 특히 매우 유리한 것으로 판명되었다.
- [0029]본 발명의 냄새 흡착제가 수-흡수성 폴리머 입자 상에서 부동 상태이고, 좀더 특별하게는 고체 분말 형태인 경우, 여기서 수-흡수성 폴리머 입자는 부분적으로 중화된 아크릴산에 기초하여 가교된 폴리머를 바람직하게 포함하고, 좀더 특별하게는 표면-후가교된 경우, 이는 본 발명의 바람직한 구현예에 상응한다. 여기서, 부동은 "공간적으로 고정"이라는 의미로 이해된다. 좀더 특별하게는, 부동 (immobilization)은 냄새 흡착제로 수-흡수성 폴리머 입자의 적어도 부분적인 코팅에 해당한다.
- [0030]수-흡수성 폴리머 입자에 의존하는 전술된 바람직한 구현예는 특히 양호한 냄새-억제 효과에 대하여 현저하며, 그렇게 제공된 냄새 흡착제는 특히 높은 수준의 저장 안정성을 갖는다. 냄새-억제 효과는 특히 아민 유도체 및 황 유도체의 형태인 카코스모포릭 (kakosmophoric) 기를 갖는 약취제에도 연장된다. 소변이 묻은 후에 냄새-억제 효과가 며칠씩 지속하는 것은 본 구현예의 특정한 장점으로 간주될 수도 있다. 이는 예를 들면, 쓰레기에서 이후에 처분된 소변으로 젖은 기저귀에 관하여는 중요하다. 젖은 기저귀와 그에 따라 쓰레기 용기는 전형적으로 며칠에 걸쳐서 더 강해지는 악취 냄새로 전개될 수 있다. 본 발명 및 특히, 수-흡수성 폴리머 입자에 의존하는 전술한 바람직한 구현예는 여기서 며칠씩 지속하는 성가신 냄새 조절을 제공한다. 그 결과, 본 발명은 쓰레기 용기 내에 처분되는 후-사용 위생 제품에 연장되기도 한다는 점에서, 광범위한 성가신 냄새 조절을 제공한다.
- [0031]기저귀, 탐폰, 생리대 및 다른 위생 제품의 제조에 유용한 수-흡수성 폴리머 입자는 특히 그 자체로 알려져 있으며, 초흡수제라고도 한다. 수-흡수성 폴리머 입자의 제조는 또한 그 자체로 알려져 있으며, 예를 들면, monograph "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and AT. Graham, Wiley-VCH, 1998, 71 내지 103 페이지에 상세히 기재되어 있다. 수-흡수성 폴리머 입자의 성질은 예를 들면, 사용된 가교제의 양을 통해 조정 가능하다. 가교제 양이 증가함에 따라, 원심분리 보유 용량 (Centrifuge Retention Capacity, CRC)은 감소하고, 압력 하에서 흡수는 최대값을 지난다. 이의 성능 특성, 예를 들면, 기저귀에서 염수 유동 전도성 (saline flow conductivity, SFC) 및 압력 하의 흡수를 개선시키기 위해, 수-흡수성 폴리머 입자는 일반적으로 표면 후가교를 거치게 된다. 이는 입자 표면의 가교 밀도, 적어도 부분적으로는 압력 하의 디커플링 흡수 (decoupling absorption) 및 원심분리 보유 용량 (CRC)을 증가시킨다. 이 표면 후가교 조작은 수용성 겔상에서 수행될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, (기본)폴리머 ((base)polymer)의 건조되고, 분쇄되며 체질된 입자는 표면에서 표면 후가교제로 코팅되고, 열적으로 표면-후가교되며 건조된다. 이에 적합한 가교제는 예를 들면, 수-흡수성 폴리머 입자의 적어도 2 개의 카르복실레이트기들과 공유 결합을 형성할 수 있는 화합물을 포함한다.
- [0032]임의의 알려진 수-흡수성 폴리머 입자는 본 발명의 맥락에서 그리고 본 발명의 목적을 위해 의존될 수 있다.
- [0033]본 발명의 바람직한 하나의 구현예에서, 본 발명의 냄새 흡착제는, 제올라이트, 과산화이황산 및/또는 이의 염 및 또한 수-흡수성 폴리머 입자의 전체 질량에 기초하여, 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 95 중량%, 및 특히 99 중량%의 수-흡수성 폴리머 입자를 유리하게 포함한다.
- [0034]임의의 알려진 수-흡수성 폴리머 입자가 본 발명의 맥락에서 의존될 수 있으며, 이의 제조가 주지되어 있다고 하여도, 여기 아래에 기재된 수-흡수성 폴리머 입자가 본 발명의 맥락에서 용도에 특히 바람직하고, 원하는 목적을 얻는 것에 관하여 특히 우수한 결과로 이어지기 때문에, 바람직한 유용한 수-흡수성 폴리머 입자의 제조는 좀더 특별하게 기재될 것이다.
- [0035]본 발명의 맥락에서 유용한 수-흡수성 폴리머 입자는 예를 들면,
- [0036]a) 선택적으로는 염의 형태로 적어도 부분적으로 존재하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화산-관능성 모노머,
- [0037]b) 적어도 하나의 가교제,
- [0038]c) 적어도 하나의 개시제,
- [0039]d) 선택적으로는 a) 하에서 기술된 모노머와 공중합 가능한 하나 이상의 에틸렌성 불포화 모노머,
- [0040]e) 선택적으로는 하나 이상의 수용성 폴리머,
- [0041]f) 물 및
- [0042]g) 선택적으로는 다른 첨가제 및/또는 활성 물질을 포함하는 모노머 용액 또는 현탁액을 중합함으로써 얻어질

수 있다. 이들은 전형적으로 수-불용성이다.

- [0043] 유용한 모노머 a)는 바람직하게는 수용성이다, 즉, 23°C에서 물에서의 용해도는 전형적으로 적어도 1 g/100 g의 물, 바람직하게는 적어도 5 g/100 g의 물, 좀더 바람직하게는 적어도 25 g/100 g의 물 및 가장 바람직하게는 적어도 35 g/100 g의 물이다.
- [0044] 유용한 모노머 a)는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산 및 이타콘산과 같은 에틸렌성 불포화 카르복실산이다. 특히 바람직한 모노머는 아크릴산 및 메타크릴산이다. 아크릴산은 매우 특별히 바람직하다.
- [0045] 더욱 적합한 모노머 a)는 예를 들면, 스티렌술포산 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산 (AMPS)과 같은 에틸렌성 불포화 술포산이다.
- [0046] 불순물은 중합에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 그러므로, 사용된 원료는 최대 순도를 가져야 한다. 그러므로, 모노머 a)를 특별히 정제하는 것은 종종 유리하다. 적합한 정제 공정은 예를 들면, WO 2002/055469 A1, WO 2003/078378 A1 및 WO 2004/035514 A1에 기재되어 있다. 적합한 모노머 a)는 예를 들면, WO 2004/035514 A1에 따라 정제되고 99.8460 중량%의 아크릴산, 0.0950 중량%의 아세트산, 0.0332 중량%의 물, 0.0203 중량%의 프로피온산, 0.0001 중량%의 푸르푸랄, 0.0001 중량%의 말레인산 무수화물, 0.0003 중량%의 디아크릴산 및 0.0050 중량%의 하이드로퀴논 모노메틸 에테르를 포함하는 아크릴산이다. 모노머 a)의 전체 양에서 아크릴산 및/또는 이의 염의 비율은 바람직하게는 50 mol%, 좀더 바람직하게는 적어도 90 mol%, 가장 바람직하게는 적어도 95 mol%이다. 모노머 a)는 전형적으로 중합 억제제, 바람직하게는 저장 안정제로서 하이드로퀴논 모노에테르를 포함할 수 있다.
- [0047] 사용된 모노머 용액은 중화되지 않은 모노머 a)에 기초하여 각각 바람직하게는 250 중량ppm 까지, 바람직하게는 많아야 130 중량ppm, 좀더 바람직하게는 많아야 70 중량ppm 및 바람직하게는 적어도 10 중량ppm, 좀더 바람직하게는 적어도 30 ppm 및 특히 약 50 중량ppm의 하이드로퀴논 모노에테르를 포함할 수 있다. 예를 들면, 모노머 용액은 산기를 지닌 에틸렌성 불포화 모노머를 적절한 함량의 하이드로퀴논 모노에테르와 함께 사용함으로써 제조될 수 있다.
- [0048] 바람직한 하이드로퀴논 모노에테르는 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 (MEHQ) 및/또는 알파-토코페롤 (비타민 E)이다.
- [0049] 적합한 가교제 b)는 예를 들면, 가교에 적합한 적어도 두 개의 기를 갖는 화합물이다. 그러한 기는 예를 들면, 폴리머 사슬 안으로 자유 라디칼적으로 중합될 수 있는 에틸렌성 불포화기, 및 모노머 a)의 산기와 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기이다. 또한, 모노머 a)의 적어도 두 개의 산기와 배위 결합을 형성할 수 있는 예를 들면 다가 금속염은 가교제로서 또한 적합하다.
- [0050] 가교제 b)는 바람직하게는 폴리머 네트워크 안으로 자유 라디칼적으로 중합될 수 있는 적어도 두 개의 중합가능한 기를 갖는 화합물이다. 적합한 가교제 b)는 예를 들면, EP 0 530 438 A1에 기재된 바와 같이 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리알릴아민, 테트라알릴암모늄 클로라이드, 테트라알릴옥시에탄, EP 0 547 847 A1, EP 0 559 476 A1, EP 0 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 2003/104299 A1, WO 2003/104300 A1, WO 2003/104301 A1 및 DE 103 31 450 A1에 기재된 바와 같이 디아크릴레이트 및 트리아크릴레이트, DE 103 31 456 A1 및 DE 103 55 401 A1에 기재된 바와 같이, 아크릴레이트기뿐만 아니라 에틸렌성 불포화기를 더욱 포함하는 혼합된 아크릴레이트, 또는 예를 들면, DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 및 WO 2002/032962 A2에 기재된 바와 같이 가교제 혼합물이다.
- [0051] 바람직한 가교제 b)는 펜타에리스리톨 트리알릴 에테르, 테트라알록시에탄, 메틸렌비스메타크릴아미드, 15-투플리 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (15-tuply ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 트리알릴아민이다. 매우 특히 바람직한 가교제 b)는 예를 들면, WO 2003/104301 A1에 기재된 바와 같이, 아크릴산 또는 메타크릴산과 에스테르화 하여 디아크릴레이트 또는 트리아크릴레이트를 생성하는 폴리에톡시화 글리세롤 및/또는 폴리프로폭시화 글리세롤이다.
- [0052] 3- 내지 10-투플리 (tuply) 에톡시화 글리세롤의 디아크릴레이트 및/또는 트리아크릴레이트는 특히 유리하다. 1- 내지 5-투플리 에톡시화 및/또는 프로폭시화 글리세롤의 디아크릴레이트 또는 트리아크릴레이트는 매우 특히 바람직하다. 3- 내지 5-투플리 에톡시화 및/또는 프로폭시화 글리세롤의 트리아크릴레이트, 특히 3-투플리 에톡

시화 글리세롤의 트리아크릴레이트는 가장 바람직하다.

- [0053] 가교제 b)의 양은 바람직하게는 각각의 경우에 모노머 a)에 기초하여, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 1.5 중량%, 좀더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.3 중량% 내지 0.6 중량%이다. 가교제 함량이 증가함에 따라, 원심분리 보유 용량 (CRC)은 하강하고, 압력 하의 흡수는 최대값을 지난다.
- [0054] 사용된 개시제 c)는 중합 조건 하에서 자유 라디칼을 발생시키는 모든 화합물, 예를 들면, 열적 개시제, 레독스 개시제 또는 광개시제이다. 적합한 레독스 (redox) 개시제는 과산화이황산나트륨/아스코르브산, 과산화수소/아스코르브산, 과산화이황산나트륨/중아황산나트륨 및 과산화수소/중아황산나트륨이다. 과산화이황산나트륨/과산화수소/아스코르브산과 같은 열적 개시제 및 레독스 개시제의 혼합물을 사용하는 것은 바람직하다. 그러나, 사용된 환원 성분은 바람직하게는 2-히드록시-2-술폰나토아세트산의 나트륨염, 2-히드록시-2-술폰나토아세트산의 이나트륨염 및 중아황산나트륨의 혼합물이다. 그러한 혼합물은 Bruggolite® FF6 및 Bruggolite® FF7 (Brugemann Chemicals; 하일브론; 독일)로서 얻어질 수 있다.
- [0055] 산기를 지닌 에틸렌성 불포화 모노머 a)와 공중합될 수 있는 에틸렌성 불포화 모노머 d)는 예를 들면, 아크릴아미드, 메타아크릴아미드, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 및 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트이다.
- [0056] 사용된 수용성 폴리머 e)는 예를 들면, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 전분, 전분 유도체, 메틸 셀룰로오스 또는 히드록시에틸 셀룰로오스와 같은 변성 셀룰로오스, 젤라틴, 폴리글리콜 또는 폴리아크릴산, 바람직하게는, 전분, 전분 유도체 및 변성 셀룰로오스일 수 있다.
- [0057] 전형적으로, 수성 모노머 용액은 사용될 수 있다. 모노머 용액의 물 함량은 바람직하게는 40 중량% 내지 75 중량%, 좀더 바람직하게는 45 중량% 내지 70 중량% 및 가장 바람직하게는 50 중량% 내지 65 중량%이다. 모노머 현탁액, 즉, 과량의 모노머 a)를 갖는 모노머 용액, 예를 들면, 아크릴산나트륨을 사용하는 것도 가능하다. 물 함량이 증가함에 따라, 이후 건조에서 에너지 소비가 증가하게 되고, 물 함량이 하강함에 따라, 중합열은 적절하지 않게 단지 제거될 수 있다.
- [0058] 최적 작용을 위해, 바람직한 중합 억제제는 용존 산소를 필요로 한다. 그러므로, 모노머 용액은 비활성화, 즉, 비활성 기체, 바람직하게는 이산화 질소 또는 탄소를 흘림으로써 중합 전에 용존 산소가 제거될 수 있다. 모노머 용액의 산소 함량은 중합 전에 바람직하게는 1 중량ppm 미만, 좀더 바람직하게는 0.5 중량ppm 미만, 가장 바람직하게는 0.1 중량ppm 미만으로 감소될 수 있다.
- [0059] 적합한 반응기는 예를 들면, 혼련 반응기 또는 벨트 반응기이다. 혼련기 내에서, 수성 모노머 용액 또는 현탁액의 중합에서 형성된 폴리머 겔은 WO 2001/038402 A1에 기재된 바와 같이, 예를 들면, 역회전 교반기 축에 의하여 연속적으로 분쇄된다. 벨트 상에서 중합은 예를 들면, DE 38 25 366 A1 및 US 6,241,928에 기재되어 있다. 벨트 반응기 내에서 중합은 다른 공정 단계, 예를 들면, 압출기 또는 혼련기 (kneader)에서 분쇄되어야 하는 폴리머 겔을 형성한다. 그러나, 수성 모노머 용액을 소적 (droplet)화할 수도 있고 가열된 운반 기체 스트림에서 얻어진 소적들을 중합할 수도 있다. 여기서, WO 2008/040715 A2 및 WO 2008/052971 A1에 기재된 바와 같이, 중합 및 건조의 공정 단계들을 조합하는 것이 가능하다.
- [0060] 결과하는 폴리머 겔의 산기는 통상 부분적으로 중화된다. 중화는 바람직하게는 모노머 스테이지에서 수행된다. 이는 전형적으로 수용액으로서 또는 바람직하게는 고체로서도 중화제 내에서 혼합에 의하여 달성된다. 중화도는 바람직하게는 25 내지 85 mol%, "산성" 폴리머 겔에 대하여 좀더 바람직하게는 30 내지 60 mol%, 가장 바람직하게는 35 내지 55 mol%, "중성" 폴리머 겔에 대하여 좀더 바람직하게는 65 내지 80 mol%, 가장 바람직하게는 70 내지 75 mol%이며, 그리고 종래 중화제가 사용될 수 있는데, 이는 바람직하게는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 금속 탄산염 또는 알칼리 금속 중탄산염 및 또는 이의 혼합물이다. 트리에탄올아민과 같은 암모늄염도 알칼리 금속염 대신에 사용될 수도 있다. 특히 바람직한 알칼리 금속은 나트륨 및 칼륨이지만, 수산화 나트륨, 탄산 나트륨 또는 탄산수소 나트륨 및 또한 이의 혼합물에 매우 특별히 바람직하다.
- [0061] 그러나, 중합에 있어서 폴리머 겔이 형성되는 스테이지에서 중합 이후에 중화를 수행하는 것도 가능하다. 폴리머 겔 스테이지에서 모노머 용액에 직접적으로 중화제의 일부를 첨가하고 중합 이후에만 원하는 최종 중화도를 설정함으로써 중합 이전에 산기를 40 mol%까지, 바람직하게는 10 내지 30 mol% 및 좀더 바람직하게는 15 내지 25 mol%를 중화할 수도 있다. 폴리머 겔이 중합 이후에 적어도 부분적으로 중화되는 경우, 폴리머 겔은 바람직하게는 기계적으로, 예를 들면, 압출기에 의하여 분쇄되는데, 이 경우, 중화제는 분무 (spray)되고, 살포되거나

부어지고 이후 조심스럽게 혼합된다. 이 목적을 위하여, 얻어진 겔 물질은 균질화를 위하여 몇 회 더 압출될 수 있다.

[0062] 결과하는 폴리머 겔은 바람직하게는 잔류 수분 함량이 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 좀더 바람직하게는 1 내지 10 중량% 및 가장 바람직하게는 2 내지 8 중량%가 될 때까지, 벨트 건조기로 건조될 수 있는데, 잔류 수분 함량은 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association, 유럽 일회용품 및 부직포 협회) 권장 시험 방법 No. WSP 230.2-05 "수분 함량 (Moisture Content)"에 의하여 결정된다. EDANA 시험 방법은 예를 들면, 벨기에, B-1030 브루셀, 에비뉴 유진 플라스키 157 소재 EDANA로부터 얻을 수 있다.

[0063] 잔류 수분 함량이 너무 높은 경우에, 건조된 폴리머 겔은 너무 낮은 유리 전이 온도 (T_g)를 가지며, 가까스로 더욱 가공될 수 있다. 잔류 수분 함량이 너무 낮은 경우에, 건조된 폴리머 겔은 너무 부서지기 쉬울 수 있으며, 이후 분쇄 단계에서, 너무 작은 입자 크기 ("미세물질 (fines)")를 갖는 폴리머 입자의 바람직하지 않은 많은 양은 얻어질 수 있다. 건조 이전에 겔의 고체 함량은 바람직하게는 25 중량% 내지 90 중량%, 좀더 바람직하게는 35 중량% 내지 70 중량% 및 가장 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%이다. 그러나, 유동층 건조기 또는 패들 건조기는 건조 목적을 위하여 선택적으로 또한 사용될 수 있다.

[0064] 이후, 건조된 폴리머 겔은 바람직하게는 분쇄되고 분류되며, 분쇄를 위해 사용된 장치는 전형적으로 단일 또는 다중스테이지 롤 밀, 바람직하게는 이- 또는 삼-스테이지 롤 밀, 핀 밀, 해머 밀 또는 진동 밀일 수 있다.

[0065] 생산물 분획으로서 제거되는 폴리머 입자의 평균 입자 크기는 바람직하게는 적어도 200 μm , 좀더 바람직하게는 250 내지 600 μm 및 매우 특별하게는 300 내지 500 μm 이다. 생산물 분획의 평균 입자 크기는 EDANA (유럽 일회용품 및 부직포 협회) 권장 시험 방법 No. WSP 230.2-05 "입자 크기 분포"에 의하여 결정될 수 있는데, 여기서 스크린 분획 질량에 의한 비율은 누적 형태로 플롯팅되며, 평균 입자 크기는 그래프로 결정된다. 여기서, 중간 입자 크기는 누적 50 중량%가 발견되는 메쉬 크기 수치이다.

[0066] 적어도 150 μm 의 입자 크기를 갖는 입자의 비율은 바람직하게는 적어도 90 중량%, 좀더 바람직하게는 적어도 95 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 98 중량%이다.

[0067] 너무 작은 입자 크기를 갖는 폴리머 입자는 염수 유동 전도성 (SFC)를 낮춘다. 그러므로, 과도하게 작은 폴리머 입자 ("미세물질 (fines)")의 비율은 작아야 한다. 그러므로, 과도하게 작은 폴리머 입자는 전형적으로 분리되며 공정 안으로 리사이클링된다. 이는 바람직하게는 중합 전, 도중 또는 직후, 즉, 폴리머 겔의 건조 전에 이루어진다. 과도하게 작은 폴리머 입자는 리사이클링 전 또는 동안에 물 및/또는 수성 계면활성제로 습윤 (moisten)될 수 있다.

[0068] 이후 공정 단계, 예를 들면, 표면 후가교 또는 다른 코팅 단계 이후에 과도하게 작은 폴리머 입자를 제거하는 것은 또한 가능하다. 이 경우, 리사이클링된 과도하게 작은 폴리머 입자는 표면 후가교되거나 다른 방식, 예를 들면, 흡드 실리카로 코팅된다.

[0069] 혼련 반응기가 중합을 위해 사용되면, 과도하게 작은 폴리머 입자는 바람직하게는 중합의 마지막 3 번째 동안에 첨가된다.

[0070] 과도하게 작은 폴리머 입자가 매우 이른 스테이지에서, 예를 들면, 모노머 용액에 직접 첨가되면, 이는 얻어진 수-흡수성 폴리머 입자의 원심분리 보유 용량 (CRC)을 낮춘다. 그러나, 이는 예를 들면, 사용된 가교제 b)의 양을 조정함으로써 보상될 수 있다.

[0071] 과도하게 작은 폴리머 입자가 매우 늦은 스테이지에서, 예를 들면, 중합 반응기의 하류에 연결된 장치, 예를 들면, 압출기에 이르러서야 첨가되면, 과도하게 작은 폴리머 입자는 결과하는 폴리머 겔에 오직 어렵게 혼입될 수 있다. 그러나, 불충분하게 혼입된 과도하게 작은 폴리머 입자는 그라인딩하는 동안에 건조된 폴리머 겔로부터 다시 탈착고, 그러므로 분류 과정에서 다시 제거되며, 리사이클링될 과도하게 작은 폴리머 입자의 양을 증가시킨다.

[0072] 많아야 850 μm 의 입자 크기를 갖는 입자의 비율은 바람직하게는 적어도 90 중량%, 좀더 바람직하게는 적어도 95 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 98 중량%이다.

[0073] 많아야 600 μm 의 입자 크기를 갖는 입자의 비율은 바람직하게는 적어도 90 중량%, 좀더 바람직하게는 적어도 95 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 98 중량%이다.

[0074] 너무 높은 입자 크기를 갖는 폴리머 입자는 자유 팽윤 속도를 낮춘다. 그러므로, 과도하게 큰 폴리머 입자의 비

율은 마찬가지로 작아야 한다. 그러므로, 과도하게 큰 폴리머 입자는 전형적으로 분리되고 건조된 폴리머 겔의 그라인딩 단계 안으로 리사이클링된다.

- [0075] 성질을 더욱 개선시키기 위하여, 폴리머 입자는 표면 후가교될 수 있다. 적합한 표면 후가교제는 폴리머 입자의 적어도 2 가지 카르복실레이트기들과 공유 결합을 형성할 수 있는 기를 포함하는 화합물이다. 적합한 화합물은 예를 들면, EP 0 083 022 A2, EP 0 543 303 A1 및 EP 0 937 736 A2에 기재된 바와 같이, 다관능성 아민, 다관능성 아미도 아민, 다관능성 에폭시드, DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 및 EP 0 450 922 A2에 기재된 바와 같이, 이관능성 또는 다관능성 알코올 또는 DE 102 04 938 A1 및 US 6,239,230에 기재된 바와 같이 β -히드록시 알킬아미드이다. 적합한 표면 후가교제로서 추가적으로 기재된 것은 DE 40 20 780 C1의 사이클릭 카보네이트, DE 198 07 502 A1의 2-히드록시에틸-2-옥사졸리돈과 같은 2-옥사졸리돈 및 이의 유도체, DE 198 07 992 C1의 비스- 및 폴리-2-옥사졸리돈, DE 198 54 573 A1의 2-옥소테트라히드로-1,3-옥사진 및 이의 유도체, DE 198 54 574 A1의 N-아실-2-옥사졸리돈류, DE 102 04 937 A1의 사이클릭 요소류, DE 103 34 584 A1의 비시클릭 아미도 아세탈류, EP 1 199 327 A2의 옥세탄류 및 사이클릭 요소류, 및 WO 2003/031482 A1의 모르폴린-2,3-디온 및 이의 유도체이다. 바람직한 표면 후가교제는 에틸렌 카보네이트, 에틸렌 글리콜 디클리시딜 에테르, 폴리아미드와 에피클로로히드린의 반응 생성물 및 프로필렌 글리콜 및 1,4-부탄디올이다. 매우 특별하게 바람직한 표면 후가교제는 2-히드록시에틸옥사졸리돈-2-온, 옥사졸리돈-2-온 및 1,3-프로판디올이다.
- [0076] 또한, DE 37 13 601 A1에 기재된 바와 같이, 중합가능한 에틸렌성 불포화기를 포함하는 표면 후가교제를 사용하는 것도 가능하다.
- [0077] 표면 후가교제의 양은 각각의 경우에 폴리머 입자에 기초하여, 바람직하게는 0.001 중량% 내지 2 중량%, 좀더 바람직하게는 0.02 중량% 내지 1 중량%, 및 가장 바람직하게는 0.05 중량% 내지 0.75 중량%이다.
- [0078] 본 발명의 바람직한 하나의 구현예에 있어서, 다가 (polyvaent) 양이온은 표면 후가교 이전, 동안 또는 이후에 표면 후가교제에 더하여 입자 표면에 적용된다. 사용 가능한 다가 양이온은 예를 들면, 아연, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬의 양이온과 같은 2가 양이온, 알루미늄의 양이온과 같은 3가 양이온, 티타늄 및 지르코늄의 양이온과 같은 4가 양이온이다. 가능한 카운터이온은 예를 들면, 염화물, 브롬화물, 황산염, 수소 황산염, 탄산염, 수소탄산염, 질산염, 인산염, 수소인산염, 이수소인산염 및 아세테이트 및 락테이트와 같은 카르복실산염이다. 황산 알루미늄 및 질산 알루미늄이 바람직하다. 금속 염류 이외에, 다가 양이온으로서 폴리아민을 사용하는 것은 또한 가능하다. 사용된 다가 양이온의 양은 각각의 경우에 폴리머 입자에 기초하여 0.001 중량% 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.005 중량% 내지 1 중량% 및 좀더 바람직하게는 0.02 중량% 내지 0.8 중량%이다.
- [0079] 표면 후가교는 표면 후가교제의 용액이 건조된 폴리머 입자에 적용, 바람직하게는 분무되는 방식으로 전형적으로 수행된다. 분무 (spray) 적용 이후에, 표면 후가교제로 코팅된 폴리머 입자는 열적으로 건조되며, 표면 후가교 반응은 건조 이전 또는 동안 중 어느 하나에 일어날 수 있다.
- [0080] 표면 후가교제 용액의 분무 적용은 스크류 혼합기, 디스크 혼합기 및 패들 혼합기와 같이 이동하는 혼합 도구가 있는 혼합기에서 바람직하게 수행된다. 패들 혼합기와 같은 수평 혼합기는 특히 바람직하고, 수직 혼합기는 매우 특히 바람직하다. 혼합축 (mixing shaft)의 위치에 의하여 수평 혼합기와 수직 혼합기 사이에 구별이 이루어진다. 즉, 수평 혼합기는 수평으로 설치된 혼합축을 가지며 수직 혼합기는 수직으로 설치된 혼합축을 갖는다. 적합한 혼합기는 예를 들면, 수평 Pflugschar® 플라우셰어 (plowshare) 혼합기 (Gebr. Lodige Maschinenbau GmbH; 파더보른 (Paderborn); 독일), Vrieco-Nauta 연속 혼합기 (Hosokawa Micron BV; 도에틴첵; 네델란드), Processall Mixmill 혼합기 (Processall Incorporated; 신시네티; 미국) 및 Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV; 도에틴첵; 네델란드)이다. 그러나, 유동층에서 표면 후가교제 용액 상에 분무하는 것도 가능하다.
- [0081] 표면 후가교제는 전형적으로 수용액 형태로 사용된다. 비수용성 용매의 함량 또는 용매의 전체 양을 통해 폴리머 입자 안으로 표면 후가교제의 침투 깊이를 조정할 수 있다.
- [0082] 용매로서 물이 독점적으로 사용되는 경우, 계면활성제는 유리하게 첨가된다. 이는 젖음성을 개선시키고 덩어리를 형성하는 경향을 감소시킨다. 그러나, 용매 혼합물, 예를 들면, 이소프로판올/물, 1,3-프로판디올/물 및 프로필렌 글리콜/물을 이용하는 것은 바람직하고, 여기서, 질량면에서 혼합비는 바람직하게는 20:80 내지 40:60이다.
- [0083] 접촉 건조기, 좀더 바람직하게는 패들 건조기, 가장 바람직하게는 디스크 건조기에서 열적 건조가 바람직하게 수행된다. 적합한 건조기는 예를 들면, Hosokawa Bepex® 수평 패들 건조기 (Hosokawa Micron GmbH; 라인가르텐; 독일), Hosokawa Bepex® 디스크 건조기 (Hosokawa Micron GmbH; 라인가르텐; 독일) 및 Nara 패들 건조기

(NARA Machinery Europe; 프레첸; 독일)이다. 또한, 유동층 건조기도 사용될 수 있다. 자켓을 가열시키거나 따뜻한 공기를 불어넣어줌으로써 혼합기 자체 내에서 건조가 이루어질 수 있다. 하류 건조기, 예를 들면, 셸프 건조기, 회전 튜브 오븐 또는 가열 가능한 스크류가 동일하게 적합하다. 유동층 건조기에서 혼합 및 건조에 영향을 주는 것이 특히 유리하다.

- [0084] 바람직한 건조 온도는 100 내지 250℃, 바람직하게는 120 내지 220℃, 좀더 바람직하게는 130 내지 210℃ 및 가장 바람직하게는 150 내지 200℃의 범위이다. 반응 혼합기 또는 건조기 내에서 이 온도에서 바람직한 체류 시간은 바람직하게는 적어도 10 분, 좀더 바람직하게는 적어도 20 분, 가장 바람직하게는 적어도 30 분 및 전형적으로 많아야 60 분이다.
- [0085] 후속적으로, 표면-후가교된 폴리머 입자는, 과도하게 작은 및/또는 과도하게 큰 폴리머 입자를 제거하고 공정 안으로 재순환시켜 다시 분류될 수 있다.
- [0086] 표면-후가교된 폴리머 입자는 코팅 및/또는 재습윤 (remoistening)함으로써 후처리되어 입자의 물성을 더 개선시킬 수 있다.
- [0087] 선택적인 재습윤은 바람직하게는 30 내지 80℃, 좀더 바람직하게는 35 내지 70℃, 가장 바람직하게는 40 내지 60℃에서 수행된다. 과도하게 낮은 온도에서, 수-흡수성 폴리머 입자는 덩어리를 형성하는 경향이 있으며, 더 높은 온도에서, 물은 이미 현저한 정도로 증발한다. 재습윤을 위해 사용된 물의 양은 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 좀더 바람직하게는 2 내지 8 중량% 및 가장 바람직하게는 3 내지 5 중량%이다. 재습윤은 폴리머 입자의 기계적 안정성을 증가시키고, 정적 충전으로의 경향을 감소시킨다. 자유 팽윤 속도 및 투과도 (SFC)를 개선시키기 위한 적합한 코팅은 예를 들면, 수불용성 금속염, 유기 폴리머, 양이온성 폴리머 및 2가 또는 다가 금속 양이온과 같은 무기 비활성 물질이다. 먼지 결합을 위한 적합한 코팅은 예를 들면, 폴리올이다. 폴리머 입자의 원하지 않는 케이킹 (caking) 경향에 반대 작용을 하기 위한 적합한 코팅은 예를 들면, Aerosil® 200와 같은 흡드 실리카 및 Span® 20와 같은 계면활성제이다.
- [0088] 수-흡수성 폴리머 입자는 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 좀더 바람직하게는 2 내지 10 중량% 및 가장 바람직하게는 3 내지 5 중량%의 수분 함량을 가지고, 수분 함량은 EDANA (유럽 일회용품 및 부직포 협회) 권장 시험 방법 No. WSP 230.2-05 "수분 함량"에 의하여 결정된다.
- [0089] 본 발명에서 수-흡수성 폴리머 입자는 전형적으로 적어도 15 g/g, 바람직하게는 적어도 20 g/g, 좀더 바람직하게는 적어도 22 g/g, 특히 바람직하게는 적어도 24 g/g 및 가장 바람직하게는 적어도 26 g/g의 원심분리 보유 용량 (CRC)을 갖는다. 수-흡수성 폴리머 입자의 원심분리 보유 용량 (CRC)은 전형적으로 60 g/g미만이다. 원심분리 보유 용량 (CRC)은 바람직하게는 EDANA (유럽 일회용품 및 부직포 협회) 권장 시험 방법 No. WSP 241.2-05 "원심분리 보유 용량"에 의하여 결정된다. 수-흡수성 폴리머 입자는 49.2 g/cm²의 압력 하에서 전형적으로 적어도 15 g/g, 바람직하게는 적어도 20 g/g, 좀더 바람직하게는 적어도 22 g/g, 특히 바람직하게는 적어도 24 g/g 및 가장 바람직하게는 적어도 26 g/g의 흡수를 갖는다. 수-흡수성 폴리머 입자의 49.2 g/cm²의 압력 하에서 흡수는 전형적으로 35 g/g미만이다. 49.2 g/cm²의 압력 하의 흡수는 49.2 g/cm²의 압력을 설정함으로써 EDANA의 권장 시험 방법 No. WSP 242.2-05 "압력 하의 흡수, 중량측정 결정 (Gravimetric Determination)"와 유사하게 결정된다.
- [0090] 본 발명에서 제공된 다른 실재는 수-흡수성 폴리머 입자를 포함하고, 입자는 a) 과산화일황산 및/또는 이의 염, 특히 모노과황산칼륨 삼중염, b) 제올라이트를 포함하는 혼합물로 덮여지고, 특히 적어도 부분적으로 코팅되며, 여기서 상기 수-흡수성 폴리머 입자는 부분적으로 중화된 아크릴산에 기초하여 가교된 폴리머를 바람직하게 포함하고, 좀더 바람직하게는 표면-후가교된다.
- [0091] 이 관점은 본 발명의 의미 내에서 탁월한 약취 억제를 가능하게 하며, 저장에서 높은 수준의 안정성을 보인다.
- [0092] 본 발명의 바람직한 하나 구현예에 있어서, 제올라이트와 과산화일황산 및/또는 이의 염으로 덮여진 수-흡수성 폴리머 입자에 기초하여, 제올라이트의 양은 0.0005 내지 5중량%, 바람직하게는 0.001 내지 1.5중량%, 및 특히 0.01 내지 0.75중량%이고, 과산화일황산 및/또는 이의 염의 양은 0.0001 내지 15중량%, 바람직하게는 0.005 내지 3중량%, 및 특히 0.01 내지 0.5중량%이다.
- [0093] 본 발명은, 위에서 기재한 바와 같이, 본 발명의 냄새 흡착제를 제조, 또는, 위에서 기재한 바와 같이, 수-흡수성 폴리머 입자를 제조하는 공정을 더욱 제공하고, 이는 바람직하게는 제올라이트와 함께 과산화일황산 및/또는 이의 염의 수용액으로 수-흡수성 폴리머 입자와 접촉시키고, 코팅하는 단계를 포함하며 여기서 접촉은 특히 본

무에 의해 영향받는다.

- [0094] 후처리 첨가제, 특히, 먼지-감소제는 과산화일황산 및/또는 이의 염과 또한 제올라이트와 접촉시키는 단계와 함께 본 발명의 수-흡수성 폴리머 입자의 제조공정에서 유리하게 또한 혼합될 수도 있다.
- [0095] 적합한 먼지-감소제는 폴리글리세롤, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 랜덤 또는 블록 공중합체를 포함한다. 이를 위해 적합한 다른 방진제는 글리세롤, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 펜타에리스리톨과 같은 폴리히드록실 화합물의 폴리에톡실레이트류 또는 폴리프로폭실레이트류를 더욱 포함한다. 이의 예는 n-투폴리 에톡시화 트리메틸올프로판 또는 글리세롤이고, 여기서 n은 1 내지 100 사이의 정수이다. 다른 예는 n-투폴리 에톡시화 이후에 m-투폴리 프로폭시화 트리메틸올프로판 또는 글리세롤과 같은 블록 공중합체이며, 여기서 n은 1 내지 40 사이의 정수이며, m은 1 내지 40 사이의 정수이다. 블록들의 순서는 역방향일 수도 있다. 먼지-감소제는 물로 희석될 수도 있다.
- [0096] 본 발명은 상기 기재된 바와 같이 본 발명의 냄새 흡착제 또는 상기 기재된 바와 같이 본 발명의 수-흡수성 폴리머 입자를 포함하는, 위생 제품, 바람직하게는 흡수성 위생 제품, 특히 생리대, 탐폰, 실금 보조제, 바람직하게는 기저귀를 더욱 제공한다.
- [0097] 위생 제품은 전형적으로 물-불침투성 백시트 (water-impervious backsheet), 물-침투성 탑시트 (water-pervious top sheet) 및 이들 사이에 발명적인 수-흡수성 폴리머 입자 및 섬유, 바람직하게는 셀룰로오스로 구성된 흡수제 코어를 함유한다. 흡수제 코어 내의 발명적인 수-흡수성 폴리머 입자의 비율은 바람직하게는 20 중량% 내지 100 중량%, 좀더 바람직하게는 50 중량% 내지 100 중량%이다.
- [0098] 본 발명은 인간의 배출물, 바람직하게는 소변으로부터 바람직하게 나오는 불쾌한 냄새를 감소시키거나 또는 제거, 특히 배출 시에, 인간 배출물, 바람직하게는 소변에 이미 존재하는 악취 성분으로부터 결과되는 매우 불쾌한 냄새를 감소시키거나 또는 제거하기 위한 본 발명의 냄새 흡착제 또는 본 발명의 수-흡수성 폴리머 입자의 용도를 더욱 제공한다.
- [0099] 본 발명은 인간 배출물, 바람직하게는 소변의 분해 산물로부터 결과되는 불쾌한 냄새의 형성을 방지, 특히, 암모니아로 인한 불쾌한 냄새를 억제하기 위한 본 발명의 냄새 흡착제 또는 본 발명의 수-흡수성 폴리머 입자의 용도를 더욱 제공한다.
- [0100] 위생 적용에서 위생 제품의, 특히 위생 적용에서 위생 제품의 고체/액체상 위의 기체 공간에서의 용도에 있어서 불쾌한 취기제를 감소시키는 것은 전술한 용도의 맥락에서 본 발명의 바람직한 하나의 구현예이다.
- [0101] **실시예:**
- [0102] 절차
- [0103] 유기 분자에 대한 냄새 조절; SPME-GC
- [0104] 결정되어야 하는 초흡수제 0.5 g을 200 ml 원뿔 플라스크로 정확히 칭량하고, 11.0 g의 냄새 각테일로 충전되었다. 플라스크를 격막을 갖는 스톱 어댑터로 밀봉하고, 증기 공간에서 평형에 도달하도록 기후-제어된 캐비닛 내에서 16 시간 동안 37°C에서 되었다. SPME 상은 30 분 동안 증기 공간안으로 도입되었고, 그다음 직접적으로 주입되었다. 취기제의 농도에서 감소 도는 제거는 %로 대응하는 기준 샘플과 관련하여 결정되었다. 감소는 크로마토그램의 평균 면적으로부터 계산되었다. 이 절차의 표준 편차는 5% 미만이다.
- [0105] 기구 매개변수:
- [0106] 플라스크: NS 29를 갖는 200 ml 원뿔 플라스크 = 스톱 어댑터 및 격막이 있는 부피 255 ml
- [0107] 상: Supelco Carboxen/PDMS-블랙
- [0108] GC 칼럼: RESTEK Corp. RTX-50, 30m, 0.53
- [0109] GC: Hewlett Packard 5890
- [0110] 가열 속도: 7 분. 30°C
- [0111] 180°C로 10°C/분

- [0112] 250℃로 30℃/분
- [0113] 냄새 카테일:
- [0114]취기제의 농도
- [0115]디아세틸 250 ppb
- [0116]3-메틸부타날 40 ppb
- [0117]디메틸 트리설파이드 100 ppb
- [0118]p-크레졸 20 ppm
- [0119]냄새 카테일은 약취 모사를 위해 설계된다.
- [0120]방법:
- [0121]폴리머 물질 (분말 A)
- [0122]50% NaOH 200.2 g으로 60 mol% 정도로 중화된 아크릴산 300 g, 물 474.8 g, 폴리에틸렌 글리콜-300 디아크릴레이트 1.62 g, 모노알릴 폴리에틸렌 글리콜-450 모노아크릴레이트 0.89 g으로 이루어진 모노머 용액은 질소로 탈기함으로써 용존 산소가 제거되고 약 4℃의 시작 온도로 냉각되었다. 시작 온도를 달성한 이후에, 개시제 용액 (물 10 g에서 과산화이황산나트륨 0.3 g, 물 10 g에서 35% 과산화수소 용액 0.07 g, 및 물 2 g에서 아스코르브산 0.015 g)을 첨가하였다. 발열 중합 반응은 일어났다. 단열 종말 온도는 약 100℃였다. 형성된 하이드로겔은 실험실 민서 (mincer) (5 mm 브레이커 플레이트)를 이용하여 분쇄되었다. 세분된 샘플은 이후 실험실 순환 공기 건조 캐비닛 내에서 170℃에서 90 분 동안 건조되었다. 건조된 폴리머는 우선 거칠게 부순 이후 2 mm의 개구 크기를 갖는 SM100 절삭 밀을 이용하여 그라인딩하고, 150 내지 850 μm의 입자 크기를 갖는 분말로 체질되었다. 분말 100 g을 에틸렌 카보네이트 1.0 g 및 탈이온수 3.0 g의 용액으로 코팅하였다. 이는 혼합기 내에 존재하는 폴리머 분말에 주사기 (0.45 mm 캐놀라)로 용액을 적용시킴으로써 수행되었다. 이후, 코팅된 분말은 90 분의 기간에 걸쳐서 170℃에서 건조 캐비닛에서 가열되었다.
- [0123]실시예 1, 기준 샘플:
- [0124]사용된 기준 샘플은 더욱 부가적인 처리를 갖지 않은 분말 A였다.
- [0125]실시예 2:
- [0126]분말 A의 100 g은 20% 수성 과산화일황산칼륨 (potassium peroxomonosulfate) 삼중염 (카로의 산) 용액의 1.25 g 및 Abscents® 3000의 0.75 g과 혼합되고, 보틀-인버팅 (bottle-inverting) 혼합기 상에서 약 2 시간 동안 균질되었다. “Abscents® 3000” 제올라이트는 미국, 일리노이주, 테스 플레인스 소재 UOP Laboratories로부터 구입한 것이다.
- [0127]실시예 3:
- [0128]분말 A의 100 g은 20% 수성 과산화일황산칼륨 (potassium peroxomonosulfate) 삼중염 (카로의 산) 용액의 1.25 g 및 Abscents® 3000의 0.50 g과 혼합되고, 보틀-인버팅 혼합기 상에서 약 2 시간 동안 균질화되었다.
- [0129]실시예 4:
- [0130]분말 A의 100 g은 20% 수성 과산화일황산칼륨 (potassium peroxomonosulfate) 삼중염 (카로의 산) 용액의 1.00 g 및 Abscents® 3000의 1.00 g과 혼합되고, 보틀-인버팅 혼합기 상에서 약 2 시간 동안 균질화되었다.
- [0131]실시예 5:
- [0132]분말 A의 100 g은 20% 수성 과산화일황산칼륨 (potassium peroxomonosulfate) 삼중염 (카로의 산) 용액의 0.75 g 및 Abscents® 3000의 1.00 g과 혼합되고, 보틀-인버팅 혼합기 상에서 약 2 시간 동안 균질화하였다.
- [0133]실시예 6:
- [0134]분말 A의 100 g은 20% 수성 과산화일황산칼륨 (potassium peroxomonosulfate) 삼중염 (카로의 산) 용액의 0.50

g 및 Abscents® 3000의 1.00 g과 혼합되고, 보틀-인버팅 혼합기 상에서 약 2 시간 동안 균질화되었다.

실시에 1에 대한 백분율 감소	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6
디아세틸	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
3-메틸-부타나	93.63%	81.62%	96.09%	96.02%	96.10%
DMTS	96.48%	96.86%	97.18%	96.37%	98.48%
p-크레졸	26.35%	14.80%	27.79%	22.87%	26.62%

[0135]

실시에 7:

[0136]

분말 A의 100 g은 20% 수성 과산화일황산칼륨 (potassium peroxomonosulfate) 삼중염 (카로의 산) 용액의 0.25 g 및 Abscents® 3000의 0.75 g과 혼합되고, 보틀-인버팅 혼합기 상에서 약 2 시간 동안 균질화하였다.

[0137]

실시에 8:

[0138]

분말 A의 100 g은 20% 수성 과산화일황산칼륨 (potassium peroxomonosulfate) 삼중염 (카로의 산) 용액의 0.10 g 및 Abscents® 3000의 1.00 g과 혼합되고, 보틀-인버팅 혼합기 상에서 약 2 시간 동안 균질화하였다.

[0139]

상기 기재된 취기제 이외에, 실시에 7 및 8은 하기 주지된 약취를 이용하여 시험하였다:

[0140]

취기제의 농도

[0141]

피롤 2 ppm

[0142]

푸르푸랄 메르캅탄 500 ppb

[0143]

인돌 2.5 ppm

[0144]

디메틸 디설파이드 100 ppb

[0145]

실시에 1에 대한 백분율 감소	실시에 7	실시에 8
피롤	82.42%	42.15%
푸르푸랄 메르캅탄	99.31%	96.75%
(S)-(+ 카르본 (Carvon)	32.54%	55.79%
인돌	81.38%	52.67%
디메틸 디설파이드	97.98%	98.48%
디아세틸	100.00%	100.00%
3-메틸-부타나	92.13%	95.55%
DMTS	94.10%	95.29%
p-크레졸	19.25%	22.60%

[0146]