



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월19일
(11) 등록번호 10-1737976
(24) 등록일자 2017년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/00 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01) C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01) D01F 6/04 (2006.01)
D01F 6/46 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7025461
(22) 출원일자(국제) 2010년03월30일
심사청구일자 2015년03월09일
(85) 번역문출일자 2011년10월27일
(65) 공개번호 10-2011-0133624
(43) 공개일자 2011년12월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/029219
(87) 국제공개번호 WO 2010/117794
국제공개일자 2010년10월14일
(30) 우선권주장
12/414,118 2009년03월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20040110901 A1
W02005116136 A1
EP1559746 A
EP1674522 A

(73) 특허권자
셀레신 테크놀로지스, 엘엘씨
미국 미네소타주 55437 미네아폴리스 어메리칸 불
러바드 웨스트 4567
(72) 발명자
우드, 윌라드 이.
미국 55112 미네소타 아텐 힐즈 심스 코우트 3470
비버슨, 네일 제이.
미국 55127 미네소타 배드나이스 하이츠 사우쓰
베어 애비뉴 417
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 악취 흡수 중합체 및 섬유

(57) 요약

열가소성 폴리올레핀 중합체 조성물, 중합체 칩, 섬유, 직물, 부직포, 필름, 밀폐물, 적층물은 중합체, 변성 중합체 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산을 포함할 수 있다. 또한, 열가소성 폴리올레핀 중합체 조성물은 중합체, 시클로텍스트린에 의해 변성된 중합체 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산을 포함할 수 있다. 중합체 조성물의 카르복시산 부분은 중합체 환경에서 염기성 물질과 반응하고 염기성 물질의 방출을 감소시킬 수 있다. 시클로텍스트린은 환경에서 다른 오염물 또는 냄새를 흡수 또는 포착하도록 작용할 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

(i)(1) 1 중량% 내지 50 중량%의 폴리올레핀 수지와

(2) 1 중량% 내지 47 중량%의 변성 폴리올레핀 수지의 혼합물, 및

(ii) 중합체 조성물을 기준으로 0.25 중량% 내지 2.5 중량%의 C_8 내지 C_{200} 디카르복시산을 포함하고,

상기 변성 폴리올레핀 수지는 폴리올레핀이 시클로텍스트린을 중합체에 결합시킬 수 있는 공유 결합된 연결기를 갖거나, 중합체에 직접 공유결합되거나 연결기를 통해 중합체에 결합된 시클로텍스트린을 갖는 것인 열가소성 중합체 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 디카르복시산이 산 무수물이고 상기 중합체 조성물을 기준으로 0.25 중량% 내지 2.5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열가소성 중합체 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 디카르복시산이 옥타데세닐 치환 숙신산 또는 무수물이고 상기 중합체 조성물을 기준으로 0.5 중량% 내지 1.5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열가소성 중합체 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 0.2 내지 50 미크론의 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 섬유가 직물 또는 부직포의 구성요소인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 7

삭제

청구항 8

(i) 1 중량% 내지 50 중량%의 폴리올레핀 수지의 혼합물, 및

(ii) 중합체 조성물을 기준으로 1 중량% 내지 15 중량%의 C_8 내지 C_{40} 디카르복시산을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 중합체 마스터배치.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 디카르복시산은 산 무수물이고, 상기 산 무수물은 상기 중합체 마스터배치를 기준으로 1 중량% 내지 15 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열가소성 중합체 마스터배치.

청구항 10

10 밀리미터 미만의 주요 치수 및 15 내지 50 밀리그램의 중량을 갖는 성형 폴리올레핀 수지 미립자를 포함하고 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 칩.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 폴리올레핀 웹으로 둘러싸인 폐쇄 체적을 포함하는

것을 특징으로 하는 용기.

청구항 12

제 1 항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 필름은 판지 층 및 폴리올레핀 층을 포함하는 적층물을 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서 상 개시된 사항은 열가소성 중합체 조성물, 일반적으로는 폴리올레핀 조성물에 관한 것이다. 폴리올레핀 물질은 다양한 적용에서 광범위한 악취를 흡수할 수 있다. 추가로, 본 발명은 중합체 물질, 섬유, 직물, 부직포, 필름, 다양한 두께의 중합체 웹, 강성이 있거나 중간의 강성이 있는(semi rigid) 시트, 칩, 차단재 코팅제(barrier coating) 및 다른 유용한 중합체 형상들에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 합성 섬유는 다양한 적용에서 광범위하게 사용되어 왔다. 합성 섬유는 다양한 유형의 유체를 흡수하고, 예를 들어 소변, 상처 삼출물, 혈액 등으로부터의 악취를 중화하기 위해 사용되어 왔다. 의료용품, 기저귀 또는 여성용 위생용품과 같은 몇몇 직물 및 부직포의 적용에서는, 악취를 효과적으로 흡수하기 위한 강한 요구가 있다. 이전의, 전통적인 코팅된 합성 섬유는 악취를 상업적인 가치가 있도록 충분한 수준으로 만족스럽게 흡수할 수 없었다.

[0003] 유체를 흡수할 수 있으며 산성, 염기성 및 극성 및 비극성 비이온성 악취를 포함한 일반적인 악취 물질을 중화 또는 흡수할 수 있는 중합체 조성물 및 섬유를 가질 필요가 있다.

발명의 내용

[0004] 열가소성 중합체 조성물은 폴리올레핀 수지, 변성 폴리올레핀 수지의 혼합물 및 비휘발성, 중합체 상용성(compatible) 카르복시산을 포함한다. 일 실시예에서, 변성 폴리올레핀 수지는 열가소성 중합체와 상용성이 있는 시클로텍스트린(CD) 부분을 포함하는 구조에 공유결합되어 있으며, 시클로텍스트린은 포접 화합물(inclusion complex compound)이 없다. 변성 폴리올레핀 수지는 카르복시산 화합물, 디카르복시산, 또는 무수 화합물을 포함하는 구조를 갖거나, 열가소성 중합체와 상용성이 있는 이와 같은 구조들의 선택을 가질 수 있다.

[0005] 본 개시의 실시예들의 조성물은 개선된 악취 중화 특성을 갖는다. 뜻밖에도, 폴리올레핀, 변성 폴리올레핀 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산을 갖는 본 개시의 조성물로 이루어진 섬유 및 다른 구조물은 넓은 범위의 상이한 악취 및 침투물(permeant)을 중화하는 바람직한 특성을 갖는다. 뜻밖에도, 폴리올레핀, 변성 폴리올레핀, 공유 결합된 시클로텍스트린 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산을 갖는 본 발명의 조성물로 이루어진 섬유 및 다른 구조물은 넓은 범위의 상이한 악취 및 침투물을 중화하는 바람직한 특성을 갖는다. 예를 들어, 한정하려는 의도가 없는 제1 실시예에서, 비휘발성 카르복시산의 카르복시산 부분(moieties)은 염기성

악취 성분, 예를 들어 암모니아, 아민 등을 중화할 수 있다. 제2 실시예에서, 폴리올레핀, 변성 폴리올레핀, 공유 결합된 시클로텍스트린 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산은 염기성으로 반응하는 악취들(basically reacting malodors) 및 그렇지 않으면 카르복시산 부분(예를 들어, 방향족들, 알코올들, 할로겐화물들 및 할로겐화 수소들, 카르복시산들 및 이들의 에스테르 등)과 반응하지 않거나 너무 느리게 반응할 다른 침투물들 또는 포집 화합물들을 흡수할 수 있다. 따라서, 시클로텍스트린과 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산의 조합은 중화 특성들의 측면에서 다목적인 섬유 또는 다른 구조물을 초래한다. 이 모든 특성들은 중합체 조성물의 가공성(예를 들어, 압출성)을 저해하지 않고 달성되었다.

[0006] 본 명세서에서 사용되는 용어 변성 중합체(modified polymer)는 폴리올레핀과 같은 중합체가 시클로텍스트린을 중합체에 결합시킬 수 있는 공유 결합된 연결기를 갖거나, 중합체에 직접 공유결합되거나 연결기를 통해 중합체에 결합된 시클로텍스트린을 갖는 것을 의미한다.

[0007] 여기에서 사용되는 용어 "폴리올레핀 상용성이 있는(polyolefin compatible)" 또는 "중합체 상용성이 있는(polymer compatible)"은 이 명세서에서 사용되는 용어인 변성 폴리올레핀 또는 변성 중합체를 포함하는 조성물에 첨가되거나 접촉될 때에 성분이 조성물에 남아 있고 그렇지 않으면 폴리올레핀 또는 중합체가 가지게 될 인장 강도, 용융 지수, 색상, 냄새와 같은 그 결과로 제조된 폴리올레핀의 적절한 물리적 특성 또는 다른 물리적 특성들을 저해하지 않는다는 것을 의미한다.

[0008] 여기에서 사용되는 용어 "비휘발성"은 쉽게 증발되지 않는, 폴리올레핀에 첨가된 성분이 증발 시에 거의 손실되지 않거나, 예를 들어, 100 내지 260 °C 범위의 중합체 가공 온도에서 낮은 증기압(예를 들어, 1.5 mm Hg 미만)을 갖는다는 것을 의미한다.

[0009] 여기에서 사용되는 용어 "중화한다" 또는 "중화"는 화학적 물질(chemical entity)이 변화되어 바람직하지 않은 특성(예를 들어, 냄새)이 감소 또는 제거되는 것을 의미한다. 이 변화는 흡수, 극단적인 pH, 흡착, 화학 흡착, 화학 반응 또는 이들의 조합에 의해 달성될 수 있다.

[0010] 여기에서 사용되는 용어 "카르복시산"은 적어도 카르복시산, 모노카르복시산, 디카르복시산 및 무수물들을 포함한다.

[0011] 용어 [상 안정성이 있는(phase stable)]은 폴리올레핀 상용성이 있고 안정한 혼합물로 남아있는 물질을 말한다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1 및 도 2는 부직포 제품 샘플의 처리 샘플 및 대조 샘플의 성능 시험 비교의 그래프이다. 이 시험은 암모니아/소변 용액으로 시험한 두 샘플들의 쌍의(paired) 비교 평가를 포함했다.

도 3a, 도 3b 및 도 3c는 유도체화되지 않은 시클로텍스트린 분자의 치수를 도시한다. 중앙 공극은 침투물 또는 이와 같은 오염물을 흡수하기 위한 부위(site)로서 작용할 수 있는 시클로텍스트린 분자 내의 친수성 공간, 중앙 공극 또는 용적(volume)을 포함한다. 도 3a는 α -시클로텍스트린을 나타내고, 도 3b는 β -시클로텍스트린을 나타내고, 도 3c는 γ -시클로텍스트린을 나타낸다. 이러한 시클로텍스트린은 예를 들어 작용기화 폴리올레핀 상의 무수물 기 또는 에폭시드기 또는 둘 모두와의 반응에 이용될 수 있는 분자의 주변에 형성된 히드록실기를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 뜻밖에도, 변성 폴리올레핀, 폴리올레핀 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산을 포함하는 조성물, 이 조성물로 제조한 섬유 및 필름이 염기성 성분, 예를 들어 암모니아 및 아민, 그러나 이들에 한정되지는 않는 것으로부터 발생하는 악취를 효과적으로 중화하는 것이 발견되었다. 이 계들(systems)에서, 중합체 상용성이 있는 카르복시산은 폴리올레핀과 변성 폴리올레핀의 혼합물 내에 용융 혼합될 수 있고 폴리올레핀과 변성 폴리올레핀의 혼합물과 상용성이 있다.

[0014] 뜻밖에도, 공유결합된 시클로텍스트린을 갖는 변성 폴리올레핀, 폴리올레핀 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산을 포함하는 조성물, 이 조성물로 제조한 섬유 및 필름은 염기성 성분, 예를 들어 암모니아 및 아민, 그러나 이들에 한정되지 않는 것으로부터 발생하는 악취 및 비이온성 극성 및 비극성 악취들을 효과적으로 중화하는 것이 발견되었다. 이 계들에서, 중합체 상용성이 있는 카르복시산은 폴리올레핀과 변성 폴리올레핀의 혼합물

내에 용융 혼합될 수 있고 폴리올레핀과 변성 폴리올레핀의 혼합물과 상용성이 있다.

[0015] 일 실시예에서, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 폴리올레핀 수지, 변성 폴리올레핀 수지 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산의 혼합물을 포함한다. 제2 실시예에서, 변성 폴리올레핀 수지는 약 0.1 내지 약 10 중량% 또는 1 내지 9 중량%의 시클로텍스트린을 포함한다. 열가소성 중합체 조성물은 주 비율의 폴리올레핀 수지와 중합체 조성물을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 변성 폴리올레핀 수지와 중합체 조성물을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 0.2 중량% 내지 약 3 중량% 또는 0.5 내지 1.5 중량%의 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산의 혼합물을 포함한다. 상기 카르복시산은 C₈ 내지 C₂₀₀ 디카르복시산 일 수 있다. 또한, 상기 카르복시산은 C₈ 내지 C₄₀ 디카르복시산일 수 있다.

일 구현예에서, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 약 1 내지 50 중량%의 폴리올레핀 수지 및 약 0.01 내지 약 15 중량%의 변성 폴리올레핀을 포함하고, 상기 폴리올레핀은 약 0.5 내지 1500 g-10 min⁻¹의 용융 유동 지수를 포함하고, 상기 변성 폴리올레핀은 약 0.7 내지 800 g-10 min⁻¹의 용융 유동 지수를 갖는 폴리올레핀으로부터 유도된 것을 특징으로 하는 열가소성 중합체 조성물일 수 있다.

일 구현예에서, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 (i)(1) 1 중량% 내지 50 중량%의 폴리올레핀 수지와 (2) 1 중량% 내지 47 중량%의 변성 폴리올레핀 수지의 혼합물, 및 (ii) 중합체 조성물을 기준으로 0.25 중량% 내지 2.5 중량%의 C₈ 내지 C₂₀₀ 디카르복시산을 포함하고, 상기 변성 폴리올레핀 수지는 폴리올레핀이 시클로텍스트린을 중합체에 결합시킬 수 있는 공유 결합된 연결기를 갖거나, 중합체에 직접 공유결합되거나 연결기를 통해 중합체에 결합된 시클로텍스트린을 갖는 것인 열가소성 중합체 조성물일 수 있다.

일 구현예에서, 본 발명의 열가소성 중합체 마스터배치는 (i) 1 중량% 내지 50 중량%의 폴리올레핀 수지의 혼합물, 및 (ii) 중합체 조성물을 기준으로 1 중량% 내지 15 중량%의 C₈ 내지 C₄₀ 디카르복시산을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 중합체 마스터배치일 수 있다.

[0016] 시클로텍스트린에 의해 변성된 폴리올레핀 수지는 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산과의 조합에 사용될 폴리올레핀 또는 폴리올레핀 혼합물 상에 시클로텍스트린 부분을 공유 그래프팅(covalently grafting)함으로써 제조될 수 있다. 그래프팅은 시클로텍스트린(CD)의 히드록실기와 같은 작용기를 폴리올레핀 또는 폴리올레핀 혼합물 상의 에폭시, 산, 산 염화물 또는 무수물 부분과 같은 작용기와 반응시켜서 시클로텍스트린과 폴리올레핀 사이에 결합을 형성함으로써 달성될 수 있다. 다른 실시예에서, 작용기화 폴리올레핀의 무수물 또는 에폭시드 성분을 이용하여 반응 생성물을 형성할 수 있다. 예를 들어, 시클로텍스트린 상의 일차 히드록실기가 모든 무수물 기들을 하프-에스테르(half-ester)로 실질적으로 전환하는 조건 하에서 말레인 무수물 부분과 반응한다. 아주 뜻밖에도, 이와 같은 전환에 의해 모체(parent) 시클로텍스트린을 이용하여 종래의 폴리올레핀 중합체 내의 유기 화합물의 저분자량 수송을 상당히 변화시키는 것이 가능한 것이 발견되었다.

[0017] 본 개시에 따른 실시예들은 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산 성분과 조합되는 상용성이 있는 폴리올레핀 조성물을 형성하는 일반적인 배합 장치에서 작용기화 폴리올레핀과 폴리올레핀을 위한 공정을 포함한다. C₉-C₂₄ 산 및 다중산은 일반적으로 변성 중합체가 없는 PE 또는 PP와 상용성이 없다. 변성 올레핀은 비휘발성 카르복시산 성분을 상용성이 있게 하며, 물품의 표면으로의 카르복시산 성분의 이동을 억제한다. 이는 이 적용을 그들의 비상용성으로 인해 표면으로 흘러나오게 의도된 몰드 이형제 및 윤활제로서 사용되는 지방산 및 비누의 적용과 구별시킨다.

[0018] 게다가, 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산의 증기압 특성은 용융 그래프팅 공정의 온도 프로필에 맞추어져서, 가공 영역에서 위험한 휘발성 성분의 존재를 회피 또는 최소화할 수 있다.

[0019] 본 개시에 따른 변성 폴리올레핀 및 시클로텍스트린 그래프트 중합체 조성물은 얇은 필름, 적층물, 중간 강성이 있는 필름, 강성이 있는 용기 및 섬유와 같은 압출 또는 성형 구조물에 유용하다. 예를 들어, 이 구조물은 유연한 식품 포장재의 밀봉층, 콰(carton) 및 병의 음료 접착 층, 소스, 수프, 푸딩, 아기용 식품 및 와인용의 병 및 단지의 플라스틱 밀폐물(closure) 및 밀봉 요소 층, 플라스틱 연료 탱크의 비접촉층, 및 일회용 기저귀용의 섬유, 직물 및 부직포 조성물의 제조에 사용되는 중합체에 기능성을 제공한다.

[0020] 간단히 말해서, 본 개시는 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산과 혼합된 CD에 공유 결합된 폴리올레핀을 포함한다. CD는 작용기화 폴리올레핀과 반응될 수 있다. 폴리올레핀은 CD와 공유 결합하기 위해 사용될 수 있는 다양한 공지의 반응성 작용기에 의해 변성될 수 있다. 하나의 버전(version)은 폴리올레핀의 변성 또는 작용기화

이며, 여기서 과산화물 개시제가 중합체 상에 화학적 반응성 부분을 추가하기 위해 다양한 불포화 극성 단량체와 함께 사용되며 이는 시클로텍스트린 및 카르복시산으로 알려진 본 개시의 화합물들의 그룹과 조합하여 사용시에 중요한 뜻밖의 적용을 갖는다.

[0021] 다른 실시예들에서, 본 개시는 악취를 중화하도록 작용하는, 중합체를 포함하는 폴리올레핀, 시클로텍스트린에 의해 작용기화된 폴리올레핀 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산에 관한 것이다.

[0022] 게다가, 본 개시는 폴리올레핀과 무수물에 의해 변성된 폴리올레핀 수지의 혼합물 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산을 포함하는 열가소성 마스터배치(masterbatch)에 관한 것이다.

[0023] 또한, 본 개시에 따른 실시예들은 약 10 mm 미만의 주요 치수 및 약 20 내지 50 mg의 중량을 갖고 전술한 바와 같은 본 개시의 조성물을 포함하는 칩을 포함한다.

[0024] 다른 실시예들은 전술한 바와 같은 조성물로 구성되는 폴리올레핀 웹으로 둘러싸인 폐쇄 체적(enclosed volume)을 포함하는 용기를 포함하며, 이러한 용기는 예를 들어 식품의 포장에 유용하다. 게다가, 본 발명의 조성물로 제조한 섬유 및 필름도 본 발명에 따라 포함된다.

[0025] 악취 감소용 조성물에 사용하기 위한 유용한 카르복시산은 비휘발성, 중합체 상용성 물질들을 포함한다. 이 물질들은 조합된 조성물에 사용되고 폴리올레핀에 결합되지 않는다. 이러한 물질들은 고분자량의 히드록시카르빌 치환 카르복시산들 또는 무수물들이다. 이 고분자량의 카르복시산들은 중합체 및 변성 중합체를 포함하는 조성물과 상용성이 있고 비휘발성이며 악취를 흡수, 흡착 또는 중화하도록 작용할 수 있다. 아세트산, 프로피온산 및 부틸산과 같은 저분자량 카르복시산들은 여기에 개시된 고분자량 카르복시산들과 비교하여 제한된 유용성(즉, 증기압 및 냄새)을 갖는다. 일반적으로 이 유용한 고분자량 카르복시산들 또는 무수물들 또는 유도체들은 평균 약 8 내지 약 500개의 탄소 원자, 약 8 내지 약 200개의 탄소 원자, 약 9 내지 약 300개의 탄소 원자, 약 10 내지 약 50개의 탄소 원자, 및 일부의 경우에는 약 8 내지 약 40개의 탄소 원자를 포함하는 히드록시카르빌기들 또는 치환기들을 갖는다. 상기 카르복시산은 C₈ 내지 C₂₀₀ 디카르복시산 일 수 있다. 또한, 상기 카르복시산은 C₈ 내지 C₄₀ 디카르복시산일 수 있다.

[0026] 히드록시카르빌 치환기는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 스티렌, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센 및 1-옥타데센과 같은 중합체들의 그룹으로부터 유도된 적어도 하나의 부분으로부터 유도될 수 있다. 히드록시카르빌 치환기는 C₁₅₋₂₅ 알파-올레핀들로 이루어진 그룹에서 선택된 것들과 같은 알파-올레핀 분획들(fractions)로부터 유도될 수 있다. 유용한 카르복시산들은 모노- 또는 폴리카르복시산들 또는 무수물들이다. 산 성분들은 지방족 또는 방향족일 수 있다. 이 성분들은 극성 치환기들이 산의 탄화수소 특성을 심하게 변화시키기에 충분하게 많은 부분들에 존재하지 않는다면 극성 치환기들을 포함할 수 있다. 일반적인 적당한 극성 치환기들은 클로로 및 브로모와 같은 할로, 옥소, 옥시, 포르밀, 설페닐, 설피닐, 싸이오(thio), 니트로 등을 포함한다. 이러한 극성 치환기는, 만일 존재한다면, 이 성분들의 카르복시기들을 제외한 탄화수소 부분의 전체 중량의 약 10 중량%를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

[0027] 모노카르복시산들은 지방산들, 이소지방산들, 즉, 하나 이상의 저급 비고리형이 매달린 알킬기들(lower acyclic pendant alkyl groups)을 갖는 산들을 포함한다. 이러한 산들은 종종 적어도 약 14개의 포화, 지방족 탄소 원자들을 갖는 주사슬을 포함한다. 이 사슬은 14개 내지 35개의 탄소 원자 및 적어도 하나이지만 보통은 약 4개 이하의 매달린(pendant) 비고리형 알킬기들을 가질 수 있다. 산의 주사슬은 테트라데칸, 펜타데칸, 헥사데칸, 헵타데칸, 옥타데칸 및 아이코산으로부터 유도된 기들에 의해 예시된다. 매달린 기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3차-부틸(tert-butyl), n-헥실, 또는 약 7개까지의 탄소 원자를 갖는 다른 기들과 같은 저급 알킬기일 수 있다. 매달린 기는 또한 하나의 기당 하나 이하의 극성 치환기를 포함하는 클로로메틸, 브로모부틸, 메톡시에틸 등과 같은 극성-치환된 알킬기일 수 있다. 이러한 이소지방산들의 구체적인 예들은 10-메틸-테트라데칸산, 11-메틸-펜타데칸산, 3-에틸-헥사데칸산, 15-메틸-헵타데칸산, 16-메틸-헵타데칸산, 6-메틸-옥타데칸산, 8-메틸-옥타데칸산, 10-메틸-옥타데칸산, 14-메틸-옥타데칸산, 16-메틸옥타데칸산, 15-에틸-헵타데칸산, 3-클로로메틸-노나데칸산, 7,8,9,10-테트라메틸-옥타데칸산, 및 2,9,10-트리메틸-옥타데칸산을 포함한다.

[0028] 이소지방산들은 예를 들어 약 16 내지 약 20개의 탄소 원자를 가진 상업용 지방산들의 이성화에 의해 제조된 측쇄 산들의 혼합물을 포함한다. 유용한 방법은 약 250 °C 초과의 온도 및 약 200 내지 700 psi의 압력에서 지방산을 가열하는 단계, 미정제 이성화 산을 증류하는 단계 및 실질적으로 포화된 이성화 산을 생성하기 위해 증류

액을 수소화하는 단계를 포함한다. 이성화는 광물 점토, 규조토, 염화알루미늄, 염화아연, 염화 제2철, 또는 몇몇의 다른 프리델-크라프트(Friedel-Crafts) 촉매와 같은 촉매에 의해 촉진될 수 있다. 촉매의 농도는 이성화 혼합물의 중량의 약 0.01 중량% 정도로 낮을 수 있지만, 더 흔하게는 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%일 수 있다. 또한, 물도 이성화를 촉진할 수 있으며, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 소량의 물을 이성화 혼합물에 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 이소지방산이 유도될 수 있는 불포화 지방산들은 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 및 톨 유산(tall oil acid)과 같은 상업용 지방산 혼합물을 포함한다.

[0029] 전술한 특허들에서 개시한 바와 같이, 이 고분자량 산들 및 무수물들을 제조하기 위한 몇 가지의 방법이 있다. 일반적으로, 이 방법들은 약 100 내지 300 °C 범위의 온도에서 (1) 에틸렌계 불포화 카르복시산, 산 할로겐화물, 무수물 또는 에스테르 반응물과 (2) 에틸렌계 불포화 탄화수소 또는 염소화 탄화수소의 반응을 포함한다. 염소화 탄화수소 또는 에틸렌계 불포화 탄화수소 반응물은 적어도 약 10개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 염소화 탄화수소 또는 에틸렌계 불포화 탄화수소 반응물은 적어도 약 20개 이상의 탄소 원자, 적어도 약 30개 이상의 탄소 원자, 적어도 약 40개 이상의 탄소 원자, 또는 적어도 약 50개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 게다가, 염소화 탄화수소 또는 에틸렌계 불포화 탄화수소 반응물은 극성 치환기들, 오일을 용해하는 매달린 기들을 포함할 수 있고 위에서 설명한 일반적인 제한들 내에서 불포화될 수 있다.

[0030] 히드로카르빌 치환 카르복시산들을 제조할 때, 카르복시산 반응물은 일반적으로 화학식 $R^{\circ}-(COOH)_n$ (R° 는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 탄소간 공유 결합의 존재에 의해 특징지어지고, n 은 1 내지 약 6, 바람직하게는 1 또는 2의 정수임)에 해당한다. 산성 반응물은 또한 상응하는 카르복시산 할로겐화물, 무수물, 에스테르, 또는 다른 균등한 아실화제 및 이들 중의 하나 이상의 혼합물들일 수도 있다. 보통, 산성 반응물 내의 탄소 원자의 총수는 약 20개를 초과하지 않고, 바람직하게는 약 10개를 초과하지 않고, 일반적으로는 약 6개를 초과하지 않는다. 바람직하게는, 산성 반응물은 적어도 하나의 카르복시 작용기에 대한 알파-위치, 베타-위치에서 적어도 하나의 에틸렌 결합을 갖는다. 예시적인 산성 반응물들은 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 시트라콘산, 시트라콘산 무수물, 메사콘산, 글루타콘산, 클로로말레산, 아코니트산, 크로톤산, 메틸크로톤산, 소르브산, 3-헥센산, 10-데센산 등이 있다. 바람직한 산 반응물들은 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 및 말레산 무수물을 포함한다.

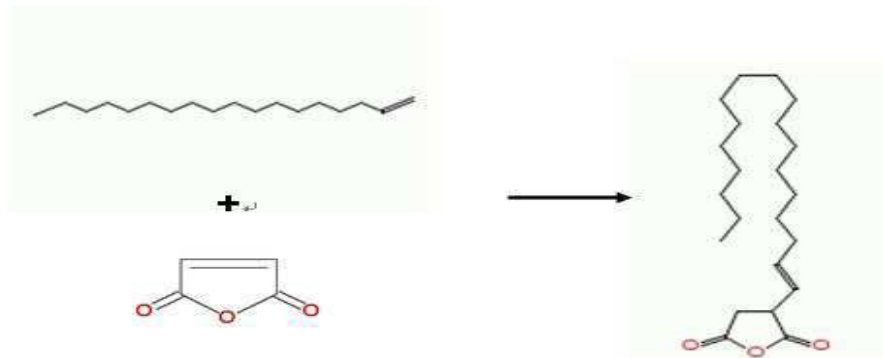
[0031] 이 고분자량 카르복시산들 및 무수물들의 제조에서 사용되는 에틸렌계 불포화 탄화수소 반응물 및 염소화 탄화수소 반응물은 고분자량의 실질적으로 포화된 석유 분획들 및 실질적으로 포화된 올레핀 중합체들 및 상응하는 염소화 생성물들일 수 있다. 약 2 내지 약 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 약 20개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 2 내지 약 12개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 2 내지 약 8개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 2 내지 약 6개의 탄소 원자를 가지는 모노-올레핀들로부터 유도된 중합체들 및 염소화 중합체들이 유용하다. 유용한 중합체들은 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 이소부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 2-메틸-1-헵텐, 3-시클로헥실-1-부텐, 및 2-메틸-5-프로필-1-헥센과 같은 1-모노-올레핀들의 중합체들이다. 또한, 중앙의 올레핀들, 즉, 말단 위치에 올레핀 결합이 없는 올레핀들의 중합체들도 유용하다. 이들은 2-부텐, 3-펜텐, 4-옥텐, 2-도데센 등에 의해 예시된다.

[0032] 또한, 위에서 설명된 것과 같은 1-모노-올레핀들의 공중합체들(interpolymers), 및 1-모노-올레핀들과 방향족 올레핀, 고리형 올레핀 및 폴리올레핀과 같은 다른 공중합가능한 올레핀 물질들의 공중합체들도 또한 에틸렌계 불포화 반응물의 유용한 원천이다. 이러한 공중합체들은 예를 들어 이소부텐과 스티렌, 이소부텐과 부타디엔, 프로펜과 이소프렌, 프로펜과 이소부텐, 에틸렌과 피페릴렌, 이소부텐과 클로로프렌, 이소부텐과 p-메틸-스티렌, 1-헥센과 1,3-헥사디엔, 1-옥텐과 1-헥센, 1-헵텐과 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐과 1-옥텐, 3,3-디메틸-1-펜텐과 1-헥센, 이소부텐과 스티렌 및 피페릴렌 등을 중합하여 제조한 것들을 포함한다.

[0033] 탄화수소/폴리올레핀 상용성 때문에, 본 발명에 따라 유용한 고분자량 카르복시산들 및 무수물들을 제조하는데 사용하기 위해 고려된 공중합체들은 실질적으로 지방족이고 실질적으로 포화될 수 있다. 즉, 이들은 지방족 모노-올레핀으로부터 유도된 단위들의 중량 기준으로 적어도 약 80%, 바람직하게는 적어도 약 95%를 포함해야 한다. 바람직하게는, 이들은 존재하는 탄소간 공유 결합의 총수를 기준으로 약 5% 이하의 올레핀 결합을 포함한다.

[0034] 본 개시의 일 실시예에서, 중합체들 및 염소화 중합체들은 염화 알루미늄, 염소화 알루미늄 또는 삼불화붕소와 같은 루이스산 촉매의 존재 하에 약 35 중량% 내지 약 75 중량%의 부텐 함량 및 약 30 중량% 내지 약 60 중량%의 이소부텐 함량을 갖는 C_4 정제 흐름(refinery stream)을 중합하여 얻어진다. 이 폴리이소부텐들은 이소부텐의 반복 단위 배치를 주로 포함할 수 있다.

- [0035] 고분자량 카르복시산들 및 무수물들의 제조에서 사용되는 염소화 탄화수소들 및 에틸렌계 불포화 탄화수소들은 분자당 약 500개까지의 탄소 원자를 가질 수 있다. 바람직한 고분자량 카르복시산들 및 무수물들은 약 8 내지 500개의 탄소 원자, 약 9 내지 300개의 탄소 원자, 다른 실시예들의 경우에는 약 10 내지 약 50 개의 탄소 원자의 히드록카르빌 기들을 포함하는 것들이다. 또한, 고분자량 카르복시산들 및 무수물들은 전술한 올레핀 중합체와 같은 고분자량 탄화수소를 할로젠화하여 폴리할로젠화된 생성물을 생성하고, 폴리할로젠화된 생성물을 폴리니트릴로 전환한 다음, 폴리니트릴을 가수분해함으로써 제조될 수 있다. 이들은 고분자량 다가 알코올을 과망간산 칼륨, 질산, 또는 유사한 산화제로 산화함으로써 제조될 수 있다. 다른 방법은 클로로폴리이소부텐과 같은 극성-치환된 탄화수소 또는 올레핀과 시트르산을 탈수시켜 제조한 2-펜텐-1,3,5-트리카르복시산과 같은 불포화 폴리카르복시산과 반응을 포함한다.
- [0036] 또한, 고분자량 카르복시산 및 무수물들은 여기에 참조로 포함되는 미국특허 제 3,340,281호에 기재된 방법으로 염소화 카르복시산들, 무수물들, 및 아실 할로젠화물들 등을 전술한 폴리올레핀들 및 치환된 폴리올레핀들과 같은 에틸렌계 불포화 탄화수소들 또는 에틸렌계 불포화 치환된 탄화수소들과 반응시킴으로써 얻어질 수 있다.
- [0037] 저분자량 및 고분자량 카르복시산 무수물들은 상응하는 2산들을 탈수시킴으로써 얻어질 수 있다. 탈수는 산을 바람직하게는 아세트산 무수물과 같은 탈수제의 존재 하에 약 70 °C 초과의 온도까지 가열함으로써 쉽게 달성된다. 고리형 무수물들은 보통 치환된 숙신산 또는 글루타르산과 같은 3개 이하의 탄소 원자에 의해 분리된 산 기들을 갖는 폴리카르복시산들로부터 얻어지는 반면에, 선형 무수물들은 보통 4 개 이상의 탄소 원자에 의해 분리된 산 기들을 갖는 폴리카르복시산들로부터 얻어진다.
- [0038] 여기에서 사용되는 저분자량 및 고분자량 카르복시산들은 아실 할로젠화물들 등과 같은 그것의 산 생성 유도체들(무수물들에 추가하여)을 포함한다. 따라서, 여기의 청구항들에서 사용될 때 용어 "카르복시산"은 또한 이러한 산들의 아실 할로젠화물들을 의미한다. 이 아실 할로젠화물들은 공지된 기법들을 이용하여 카르복시산들 또는 이들의 무수물들을 삼브롬화인, 오염화인 또는 염화싸이오닐과 같은 할로젠화제와 반응시켜서 제조될 수 있다.
- [0039] 말레산 무수물을 일반적인 알파 올레핀에 첨가하면 알케닐 숙신산 무수물이 생성된다. "엔" (ene) 반응은 간접 치환 부가반응이다. 이는 알릴 수소(엔)를 갖는 올레핀과 에노파일(enophile), 예를 들어 말레산 무수물의 반응을 포함한다. 반응은 두 불포화 탄소들 사이에 형성되는 새로운 결합 및 고리형 전환 상태를 통해 말레산 무수물로의 알릴 수소의 이동을 초래한다. 반응은 1-부텐으로부터 C₃₀₊의 일반적인 알파 올레핀 왁스까지의 범위의 일반적인 알파 올레핀들을 사용하여 수행될 수 있다. 말레산 무수물 분자는 알케닐 숙신산 무수물에 반응성 무수물 작용기를 공급하는 반면에, 긴 사슬 알킬 부분은 소수성을 제공한다.

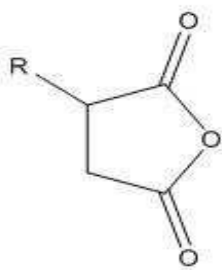


- [0040]
- [0041] 말레산 무수물 유도체들과 같은 상업적으로 이용 가능한 알케닐 숙신산 무수물 물질들은 C₈에서 출발하여 C₁₈까지 진행되는 알케닐 백본을 갖는 생성물을 포함한다. 출발 알케닐의 본성을 변화시킴으로써(즉, 직쇄 형태 대 이성화 형태), 결과로 나오는 알케닐 숙신산 무수물의 물리화학적 특성들(예를 들어, 실온에서 고체 형태 대 액체 형태)이 변성될 수 있다. 상업적으로 이용 가능한 유용한 물질들은 도데세닐숙신산 무수물, n-테트라데세닐숙신산 무수물, 헥사데세닐숙신산 무수물, i-헥사데세닐숙신산 무수물, 옥타데세닐숙신산 무수물, 및 테트라프로페닐숙신산 무수물을 포함한다. 폴리메틸렌 사슬들이 편리성을 위해 특정한 형태에서 보여지며, 본 발명의 조성물에 있는 이 구조들과 일치하는 것은 아니다. 히드록카르빌 치환 숙신산들 및 무수물들은 바람직한 고분자량 카르복시산들 및 무수물들이다. 이 산들 및 무수물들은 말레산 무수물을 올레핀 또는 염소화 폴리올레핀과 같은 염소화 탄화수소와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 반응은 약 100 °C 내지 약 300 °C, 바람직하게는 약 100 °C

내지 200 °C 범위의 온도에서 두 반응물을 가열만하는 것을 포함한다.

[0042]

이 반응의 생성물은 히드로카르빌 치환 숙신산 무수물이며, 치환기는 올레핀 또는 염소화 탄화수소로부터 유도된다. 생성물은, 원한다면, 표준 수소화 과정들에 의해 임의의 에틸렌계 불포화 공유 결합들의 전부 또는 일부를 제거하기 위해 수소화될 수 있다. 히드로카르빌 치환 숙신산 무수물들은 물이나 증기로 처리하여 상응하는 산으로 가수분해될 수 있다. 고분자량 히드로카르빌 치환 숙신산들 및 무수물들은 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



[0043]

상기 식에서, R은 히드로카르빌 치환기다. 바람직하게 R은 약 10 내지 약 500개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 약 15 내지 약 500개의 탄소 원자, 또는 약 18 내지 약 500개의 탄소 원자를 포함한다.

[0045]

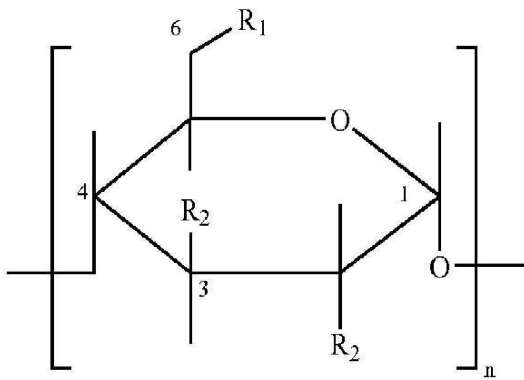
시클로덱스트린(CD)은 시클로덱스트린 글리코트랜스퍼라제(CGTase)와 같은 일정한 효소의 작용에 의해 형성된 α-D-글루코피라노시드 유닛들의 고리형 올리고머이다. 세 가지의 시클로덱스트린(알파, 베타 및 감마)이 상업적으로 이용 가능하며, 각각 6개, 7개 및 8 개의 α-1,4-결합 글루코스 단량체들로 이루어진다(도 3A, 도 3B 및 도 3C 참조). 이 올리고사카라이드들에 대한 가장 안정한 삼차원적 분자 배열이 토로이드(toroid)이며, 토로이드의 더 크고 더 작은 공극(opening)은 일차 히드록실기 및 이차 히드록실기를 나타낸다. 글루코스 단량체들의 특정 결합은 특정 체적의 중공 내부를 갖는 강성이 있는 원뿔대형(truncated conical) 분자 구조를 CD에 제공한다. 친유성(즉, 외부와 비교할 때 탄화수소 물질로 끌려지는)인 이 내부 공동은 시클로덱스트린의 중요한 구조적 특징이며, 분자들(예를 들어, 방향족, 알코올, 할로겐화물, 할로겐화수소, 카르복시산 및 이들의 에스테르 등)을 복합화하는 능력을 제공한다. 복합화된 분자는 시클로덱스트린의 내부 공동에 적어도 부분적으로 맞추어져서 포접 화합물을 초래하는 크기 기준을 만족시켜야 한다.

시클로덱스트린의 일반적인 특성			
CD 특성	α-CD	β-CD	γ-CD
중합도(n=)	6	7	8
분자 크기(Å)			
내경	5.7	7.8	9.5
외경	13.7	15.3	16.9
높이	7.0	7.0	7.0
고유광회전도[α] _D ²⁵	+150.5	+162.5	+177.4
요오드 복합체의 색상	청색	황색	황갈색
증류수에서의 용해도(g/100 mL) 25°C	14.50	1.85	23.20

[0046]

올리고사카라이드 고리는 원뿔대로서의 토러스(torus)를 형성하며, 각각의 글루코스 잔기의 일차 히드록실기들은 토러스의 좁은 말단에 놓여있다. 2차 글루코피라노스 히드록실기들은 넓은 말단에 위치한다. 모체 시클로덱스트린 분자 및 유용한 유도체들은 빈 결합들(vacant bonds)이 고리형 분자의 균형을 나타내고 있는 하기의 화학식(고리 탄소의 통상적인 넘버링을 나타냄)으로 나타낼 수 있다:

[0047]



[0048]

[0049]

[0050] CD의 내부 공동 크기(즉, α , β , γ)가 고려될 수 있고, 표적 휘발성물질 또는 불순물을 갖는 포접 화합물을 형성하는 것에 추가하여 원하는 벌크 중합체(bulk polymer) 및 표면 중합체 특징들을 변화시키기 위해 작용기의 변경이 적당할 수 있다. 특정한 결과를 달성하기 위하여, 하나 이상의 공동 크기 및 작용기가 필요할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따르면, 시클로덱스트린(CD)은 포접 화합물이 실질적으로 없는 화합물이다. 본 발명에 적용되는 바와 같이 용어 [포접 화합물이 실질적으로 없는]은 벌크 중합체 내의 CD의 양이 시클로덱스트린 고리의 중앙 공극에서 중합체 오염물이 없는 CD를 갖는 큰 분획을 포함한다는 것을 의미한다(도 3A, 도 3B 및 도 3C 참조). 중앙 공극은 침투물에 대한 결합 위치로서 사용된다. 사용 시에, 중앙 공극은 침투물 또는 다른 포접 화합물을 포착할 수 있다. 그러나, 몇몇 복합화(complexing)는 사용 전, 예를 들어 제조 동안에 발생할 수 있다. 이 복합화는 잔류 중합체 불순물 및 분해 물질이 복합화를 위한 CD 공동 내의 포접에 이용 가능하게 되기 때문에 발생할 수 있다.

[0052] CD 분자들은 작용기화된 폴리올레핀과의 반응에 이용 가능하며 글루코스 부분의 6 위치에서 일차 히드록실기 및 2 및 3 위치에서 이차 히드록실기를 갖는다. CD 분자의 기하학적 구조 및 고리 치환기들의 화학적 특성 때문에, 모든 히드록실기들의 반응성이 동일하지는 않다. 그러나, 적절한 관리 및 효과적인 반응 조건에서, 건조 CD 분자를 반응시켜서 그래프트된 CD를 얻을 수 있다. 또한, 원한다면, 선택된 치환기들(즉, 일차 히드록실기 상에서만 치환되거나 하나 또는 두 개의 2차 히드록실기 상에서만 선택적으로 치환됨)을 갖는 CD도 그래프트될 수 있다. 또한, 두 개의 상이한 치환기 또는 세 개의 상이한 치환기를 갖는 유도체화 분자의 유도 합성(directed synthesis)도 가능하다. 이 치환기들은 무작위로 위치되거나 특정 히드록실로 유도될 수 있다. 또한, CD 알코올 유도체들(예를 들어, 히드록시에틸 및 히드록시프로필) 및 아미노 유도체들을 반응시켜서 그래프트된 CD를 만들 수 있다.

[0053] 폴리올레핀 수지와 상용성을 갖는 그래프트된 CD 폴리올레핀 물질을 생성하기 위한 바람직한 준비 방안은 CD 분자의 일차 또는 이차 히드록실들에서의 반응을 포함한다. 이는 CD의 히드록실 작용기가 작용기화된 폴리올레핀의 무수물 또는 에폭시드 성분과 반응하여 반응 생성물을 형성한다는 것을 의미한다. CD 분자의 일차 또는 이차 고리 히드록실들 상에서 에스테르 또는 에테르 결합을 형성하는 것은 잘 알려진 반응들을 포함한다. 게다가, 유도체 기들로 치환된 이용 가능한 히드록실들의 전부보다 적은 히드록실들을 갖는 CD는 하나 이상의 잔여의 이용 가능한 히드록실들과 그래프트될 수 있다. 시클로덱스트린 분자들의 일차 $-OH$ 기들은 이차 기들보다 더 쉽게 반응한다. 그러나, 분자는 실질적으로 임의의 위치에서 치환되어 유용한 조성물을 형성할 수 있다. 대체로, 본 발명자들은 넓은 범위의 매달린 치환기 부분들이 분자 상에 사용될 수 있다는 것을 발견했다. 이 유도체화된 시클로덱스트린 분자들은 알킬화된 시클로덱스트린, 히드로카르빌-아미노 시클로덱스트린 등을 포함할 수 있다. 치환기 부분은 유도체화된 물질에 상용성을 제공하는 영역을 포함하여야 한다.

[0054] 매달린 열가소성 중합체를 포함하는 부분들을 갖는 시클로덱스트린의 아미노 또는 아지도 유도체들은 본 발명의 시트, 필름 또는 용기에서 사용될 수 있다. 설폰닐 유도체화 시클로덱스트린 분자를 사용하여 아지드(N_3^{-1}) 이온에 의한 설포네이트 기의 친핵성 치환을 통해 설폰닐기 치환 시클로덱스트린 분자로부터 아미노 유도체를 생성할 수 있다. 뒤이어서, 아지도 유도체들은 환원에 의해 치환 아미노 화합물들로 전환된다. 이러한 유도체들은 대칭 치환된 아민 기들(시클로덱스트린 분자 상에 대칭적으로 배치된 둘 이상의 아미노 또는 아지도 기를 갖는 이 유도체들) 또는 대칭적으로 치환된 아민 또는 아지드 유도체화 시클로덱스트린 분자로 제조될 수 있다. 질소 포함 기들을 생성하는 친핵성 치환 반응으로 인해, 6-탄소 원자에 있는 일차 히드록실기가 질소 포함 기의

도입을 위한 가장 가능성이 있는 부위이다. 본 발명에서 유용할 수 있는 질소 포함 기들의 예들은 아세틸아미노 기들($-\text{NHAc}$), 메틸아미노, 에틸아미노, 부틸아미노, 이소부틸아미노, 이소프로필아미노, 헥실아미노를 포함하는 알킬아미노, 및 다른 알킬아미노 치환기들을 포함한다. 게다가, 아미노 또는 알킬아미노 치환기들은 아민기를 추가로 유도체화하도록 질소 원자와 반응하는 다른 화합물과 반응성이 있을 수 있다. 다른 가능한 질소 포함 치환기들은 디메틸아미노, 디에틸아미노와 같은 디알킬아미노, 피페리디노 및 피페리지노를 포함한다.

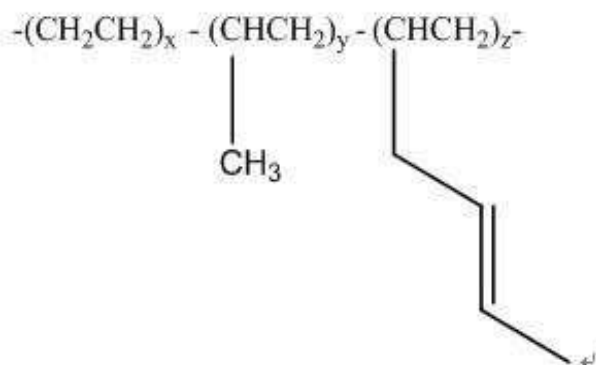
[0055] 시클로텍스트린 분자는 매달린 이미다졸기들, 히스티딘, 이미다졸기들, 피리디노 및 치환 피리디노기들을 포함하는 이종고리형 핵으로 치환될 수 있다.

[0056] 열가소성 수지들

[0057] 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀들뿐만 아니라 에틸렌프로필렌 및 다른 알파 올레핀 단량체들의 공중합체들도 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0058] 상업적인 폴리올레핀 작용기화는 본 기술 분야에 알려진 용액, 용융 및 고체상태 경로를 이용하여 달성된다. 방법은 올레핀 부분을 주로 구성하는 비닐 단량체들과 같은 다른 단량체들과 올레핀들의 공중합체들을 포함하는 폴리올레핀 중합체들 상에 또는 비닐 중합체들 상에 단량체들을 공유 결합시킨다. 본 개시에 따른 변성 또는 비변성 실시예들에서 유용한 폴리올레핀들은 폴리(에틸렌)인 PE, 폴리(프로필렌)인 PP, 폴리(에틸렌-코-프로필렌)인 PEP, 에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체, 및 에틸렌/에틸 아세테이트 공중합체를 포함한다. 폴리올레핀들은 불포화 무수물들 및 카르복시산들과 같은 불포화 화합물들로 작용기화되도록 변성될 수 있다. 임의의 포장 등급(packaging grade)의 비닐 중합체가 사용될 수 있다.

[0059] 폴리올레핀들 및 작용기화 폴리올레핀들은 식품 산업용 다층 필름 및 병에서의 동시압출 타이(coextrusion tie) 수지, 자동차 산업용 엔지니어링 중합체 및 플라스틱 연료 탱크 타이 수지용 상용성화제(compatibilizer), 케이 블용 및 지붕 구조에서 사용되는 충전재용 무할로젠 중합체의 유연화 및 상용성화와 같은 광범위한 산업적 적용을 갖는다. 또한, 작용기화 폴리올레핀들은 식품 접촉용 용기에 적용될 수도 있다. 본 발명에 유용한 작용기화 폴리올레핀들은 말레산염화 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌(Arkema(Philadelphia, Pennsylvania)로부터 이용 가능한 OREVACTM 및 LOTRYLTM, EQUISTAR(Rotterdam, 네덜란드)로부터 이용 가능한 PLEXAR수지, Mitsui Chemicals(Tokyo, 일본)로부터 이용 가능한 ADMER수지, DuPont(Wilmington, Delaware)로부터 이용 가능한 FUSABOND수지, MANAS(인도)로부터 이용 가능한 OPTIMTM 수지, 및 Exxon/Mobil(Houston, Texas)로부터 이용 가능한 EXXELORTM), 작용기화 EP, EVA 및 EPDM(에틸렌-프로필렌-부타디엔 또는 에틸렌-프로필렌-1,4-헥사디엔 중합체와 같은) 에틸렌-옥텐 공중합체, 에틸렌-n 부틸 아크릴레이트-말레산 무수물, 에틸렌-에틸아크릴레이트-말레산 무수물 삼중합체, 및 에틸렌-글리시딜 메타크릴레이트의 공중합체 등이다. 에틸렌-프로필렌-1,4-헥사디엔 공중합체는 하기와 같이 표시될 수 있다:



[0060]

[0061] 상기 식에서, x는 약 70 내지 90 중량%의 에틸렌이 얻어지도록 선택되고, y는 약 10 내지 30 중량%의 프로필렌이 얻어지도록 선택되고, z는 약 5 중량%까지의 1,4-헥사디엔이 얻어지도록 선택된다. 빈 결합들(vacant bonds)은 유사한 기들, H, 또는 말단기들에 연결된다.

[0062] 바람직한 가공 또는 최종 제품 특성을 부여하기 위해 본 기술 분야에 알려져 있는 다른 폴리올레핀들이 본 개시

의 조성물들에 사용될 수 있다. 예를 들어, 폴리부텐을 첨가하여 섬유 강도를 증가시킬 수 있다. 공중합체 또는 혼합물을 생성하기 위해 첨가될 수 있는 다른 올레핀들은 유연성을 부여하기 위해 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 알파 올레핀들을 포함한다.

[0063] 본 개시에 따른 조성물은 용융 중합체 및 시클로텍스트린이 압출기를 통해 이동함에 따라 시클로텍스트린이 작용기화 폴리올레핀과 반응하여, 예를 들어 시클로텍스트린을 폴리올레핀에 공유 결합시키는 에스테르기를 포함하는 반응 생성물이 형성되도록 하는 온도에서 건조 시클로텍스트린 또는 이의 유도체(<0.10% 수분), 작용기화 폴리올레핀 및 선택적으로 제2 폴리올레핀을 압출기내로 공급함으로써 반응성 압출을 이용하여 제조될 수 있다. 비작용기화 폴리올레핀에 대한 작용기화 폴리올레핀의 비율은 특정 적용 및 전환 공정에 대하여 조절될 수 있다.

[0064] 본 발명은 시클로텍스트린, 그래프트 결합체(즉, 무수물 및 에폭시드 등), 및 비휘발성, 중합체 상용성 카르복시산의 화학양론적 반응 생성물에 관한 것이며, 반응 생성물은 마스터배치로서 특히 적합한 변성 중합체를 초래하고, 마스터배치는 뒤이어서 10 내지 20부의 비작용기화 중합체에 대한 1부의 마스터배치 조성물의 중량비에서 하나 이상의 비작용기화 열가소성 중합체 및 열가소성 단성중합체로 희석될 수 있다. 다시 말하면, 중합체와 마스터배치의 혼합물 또는 혼합 후의 작용기화 중합체는 약 0.01 내지 10 중량%의 CD 작용기화 중합체를 포함할 수 있고, 어떤 적용들에서 중합체는 약 0.02 내지 8 중량%의 작용기화 물질, 약 0.02 내지 5 중량%의 작용기화 물질 또는 약 0.02 내지 2 중량%의 작용기화 물질을 포함할 수 있다. 말레산, 푸마르산 또는 말레산 무수물 작용기화 물질이 폴리올레핀에 CD를 결합시키는데 유용하다. 용융 그래프팅을 위한 화학 양론적 비는 그램-몰(그램 화학식량)을 기준으로 계산되며, 1 그램-몰의 CD(α , β 또는 γ 형태)가 1 그램-몰의 그래프트된 무수물, 글리시딜 및 카르복시산 부분에 상당한다.

[0065] 예들

[0066] 스펠본드 섬유 생산

[0067] 가공성 및 암모니아 및 휘발성 아민 화합물의 중화를 분석하기 위해 지방산 및 지방산 유도체를 이용하여 스펠본드 웹이 제조되었다.

[0068] 0.35 mm의 다이 오리피스 직경 및 4:1의 모세관 비를 갖는 Nordson Fiber Systems/Hill Inc. Bicomponent spunbond System이 이용되었다. 급냉 거리는 41 cm, 방사 거리는 60 cm, 형성 거리는 75 cm였다. 이 배열은 2 데니어의 섬유(18u)로서, 20 g/m²의 웹을 생산했다.

[0069] 이성분 스펠본드 라인(Bicomponent Spunbond line)은 상이한 용융 흐름들을 코어 및 시스(Sheath)내로 압출하도록 구성되었다. 예 6의 경우에서만 코어 및 시스 제제(formulation)가 상이하다. 비교예 C1을 제외한 모든 제제는 15부의 농축물(concentrate) 대 85부의 PP 단일중합체의 비율로 지방산, 폴리부텐, MA/PP 및 단일중합체 PP를 포함하는 농축물(마스터배치)를 첨가하여 제조되었다.

[0070] 예 1: 스펠본드 섬유; 93.25% PP 단일중합체, 2.1% 폴리부텐, 3.9% MA/PP, 0.75% 올레산. 약간의 스모킹(smoking).

[0071] 예 2: 스펠본드 섬유; 93.25% PP 단일중합체, 2.1% 폴리부텐, 3.9% MA/PP, 0.75% 스테아르산. 약간의 스모킹.

[0072] 예 3: 스펠본드 섬유; 93.25% PP 단일중합체, 2.1% 폴리부텐, 3.9% MA/PP (높은 MA 함량), 0.75% 옥타데세닐 숙신산 무수물. 낮은 스모킹.

[0073] 예 4: 스펠본드 섬유; 93.25% PP 단일중합체, 2.1% 폴리부텐, 3.9% MA/PP (높은 MA 함량), 0.75% 세박산. 심한 스모킹.

[0074] 예 5: 스펠본드 섬유; 93.25% PP 단일중합체, 2.1% 폴리부텐, 0.0% MA/PP, 0.75% 스테아르산. 심한 스모킹.

[0075] 예 6: 스펠본드 섬유; 93.25% PP 단일중합체, 2.1% 폴리부텐, 3.9% MA/PP (높은 MA 함량), 시스: 0.75% 옥타데세닐 숙신산 무수물; 코어: 0.75% 세박산. 낮은 스모킹.

[0076] 예 7: 스펠본드 섬유; 91.75% PP 단일중합체, 2.1% 폴리부텐, 3.9% MA/PP (높은 MA 함량), 1.5% 알파 CD, 0.75% 옥타데세닐 숙신산 무수물.

[0077] 비교예 C1: 스펠본드 섬유; 100% PP 단일중합체. 스모킹 없음.

- [0078] 비교예 C2: 스펀본드 섬유; 88.45% PP 단일중합체, 10.05% MA/PP (낮은 MA 함량), 1.5% 알과 CD,
- [0079] 비교예 C3: 스펀본드 섬유, 92.5% PP 단일중합체, 2.1% 폴리부텐, 3.9% MA/PP (높은 MA 함량), 1.5% 알과 CD,
- [0080] 지방산이 폴리프로필렌에 혼입되고 섬유로 압출되는 때, 지방산 중 일부는 240 °F(다이로부터 배출 시의 용융된 PP의 온도)에서 기화하고, 배기에 의해 제거되므로 공기 온도가 감소함에 따라 지방산이 급속히 응축된다.
- [0081] 헤드스페이스 암모니아 분석
- [0082] "TEFLON™" 코팅된 면의 격막들(Fisher Scientific P/N 14-965-84로부터 이용 가능)이 구비된 250 mL 단지들(I-Chem item #S121-0250, tall clear WM Septa-Jar™, Fisher-Scientific P/N 05-719-452)내에 약 0.670 g 섬유 견본을 위치시켜서 샘플들이 제조되었다.
- [0083] 빈 교정 표준(empty calibration standards) 단지 및 샘플 단지가 38 °F에서 평형화되었다. 진한 수산화 암모늄(ACS 시약, NH₃로서 28.0-30.0%, Sigma-Aldrich P/N 221228 또는 균등물)을 탈이온수로 2:5-1:10의 비율로 희석함으로써 약 2.9-7.6 중량%의 수산화암모늄 용액이 제조되었다. 단지의 뚜껑을 제거하고 단지의 내측에 암모니아 분취량(aliquot)을 주입함으로써 단지는 10 μ l의 암모니아 용액이 주입되었다. 용액과 부직포 샘플의 접촉을 피하면서 뚜껑을 신속히 교체 및 밀폐시키도록 주의를 기울였다. 다음에, 단지를 38 °F의 오븐에 복귀시키고 30분 후 평가를 위해 제거했다. 주입(inoculation) 과정 및 타이밍이 모든 샘플에 대하여 동일하게 수행되어야 하는 것은 중요하다. 2, 4, 6, 8 및 10 μ l 분취량의 암모니아 용액이 표준으로서 빈 단지에 주입되었다. 2 내지 3 개 단지들의 그룹을 한꺼번에 주입한 다음, 38 °F의 챔버로 30분간 복귀시켰다.
- [0084] 40 mL의 헤드스페이스가 단지의 격막 아래의 단지 헤드스페이스로부터 눈금 있는 유리 재질의 가스가 셀 수 없는 주사기(Fisher-Scientific P/N SG-009660 또는 균등물)에 의해 추출되었으며 기체상 암모니아를 용해시키도록 5 cc의 탈이온수 내로 서서히 버블링시켰다. 그 결과로 얻어지는 암모니아 용액을 페놀프탈레인 종로점까지 눈금 있는 1000 μ l 주사기를 이용하여 0.001~0.004 M HCl로 적정했다. 그 다음에, 단지 내에 존재하는 유리(free) 암모니아의 양을 표준으로부터의 교정 곡선을 이용하여 계산했다.

표 1

- [0085] 정적 헤드스페이스 암모니아 시험의 요약

예	설명	NH ₃ 시험 (μ g)	흡수된 NH ₃ (μ g)		섬유 g 당 시험된 흡수량의 %	
			평균	표준 편차	평균	표준 편차
C1	대조 PP 섬유	1044	80.4	14.2	7.7	1.4
예 1	0.75 % 올레산	1044	797.9	112.6	76.4	10.8
예 2	0.75% 스테아르산	1044	889.5	98.2	85.2	9.4
예 3	0.75% ODSA	1044	852.5	24.9	81.7	2.4
예 4	0.75% 세박산	1044	896.1	48.1	85.8	4.6
예 5	0.75% 스테아르산 (그래프트 없음)	1044	755.2	97.9	72.3	9.4
예 6	0.75 % ODSA 시스 세박 코어	1044	992.3	117.9	95.1	11.3
예 7	0.75% ODSA 포함 1.5% CD	1044	839.6	58.9	80.4	5.6
C2	1.5% CD 낮은 MA	1044	127.0	26.1	12.2	2.5
C3	1.5% CD 높은 MA	1044	130.6	16.6	12.5	1.6

- [0086] 제제 C2는 약 1% 말레산 무수물을 포함하는 MAPP를 이용하여 제조된다. 모든 다른 제제들은 2% 초과인 말레산 무수물을 갖는 MAPP를 사용한다.

표 2

[0087]

비교예 MB C2 및 MB C3 및 예 8

마스터배치	MAPP 중량%(말레산 무수물 함량 중량%)	시클로텍스트린 (중량%)	PP (중량%)	폴리부텐 (중량%)	ODSA (중량%)
MB- C2	67 (1.1)	10	23	N/A*	N/A
MB- C3	26 (3.0)	10	40	14	N/A
MB- 8	26 (3.0)	10	45	14	5

[0088]

*N/A는 첨가 없음을 나타냄

[0089]

그 다음에, 표 2에 열거된 마스터배치 제제들 각각은 15/85 (wt/wt)의 비율로 PP와 혼합되고 17 내지 20 미크론 범위의 직경을 갖는 스펀본드 섬유가 제조되었다.

[0090]

1g의 스펀본드 섬유가 250 mL 단지 내에 위치되었다는 것을 제외하고 전술한 바와 같은 헤드스페이스 암모니아 분석이 뒤이어 수행되었다.

[0091]

비교예 C2 및 C3의 스펀본드 섬유는 0.100 내지 0.150 ug의 암모니아를 제거했고 효율은 약 35%였다. 예 7의 스펀본드 섬유는 0.840 mg의 암모니아를 제거했고 효율은 약 75%였다.

[0092]

시험된 모든 지방산들은 중량/중량 기준으로 유사한 성능을 가졌다. 시험 조건 하에서, 2산들과 1산들 사이의 산기들의 수의 차이는 헤드스페이스로부터 NH₃의 제거 효율에 거의 영향을 미치지 않는다.

[0093]

예 C1, 2, 3 및 5로부터의 섬유의 17 g 샘플들이 섬유 표면 상의 이용 가능한 유기 산들을 가용성화하기 위해 60분 동안 5% 에탄올 용액에서 800ml의 0.05N NH₃로 추출되었다. 건조된 추출물 중량에서 대조 추출물의 중량을 뺀 값이 지방산(2산)의 암모늄 염이 되도록 취해졌다. 섬유 추출의 결과는 아래의 표 3에서 발견될 수 있다.

표 3

[0094]

샘플	설명	섬유 중량	건조된 추출물	추출된 산의 %
C1	대조 PP	34.10	0.0044	이용 불가
예 2	스테아르산	33.44	0.0162	4.7
예 3	ODSA	33.90	0.0152	4.25
예 5	스테아르산 (MAPP 없음)	33.62	0.0314	10.71

[0095]

섬유 내의 5% 미만의 지방산(무수물)의 경우, 섬유에 지방산 첨가의 효율은 MAPP 섬유의 효율과 유사하고 암모니아의 감소는 섬유 1 g 당 500 ug 정도인 것이 예상된다. 그러나, 놀랍게도, 암모니아 감소량은 섬유 표면 상의 지방산이 소량임에도 불구하고 예상 값의 거의 두 배이다. 지방산의 대부분이 표면 상에 존재하지 않는다는 사실에도 불구하고, 이들은 여전히 MAPP 단독보다 아주 큰 효율로 헤드스페이스로부터 암모니아를 제거할 수 있다. 게다가, 부직포 제품 샘플들의 처리 샘플 및 대조 샘플의 성능 비교 시험이 수행되었다. 이 시험은 암모니아/소변 용액을 이용하여 시험된 두 샘플들의 쌍을 이룬 비교 평가를 포함했다. 샘플들은 평가자들의 훈련된 패널 및 훈련되지 않은 패널에 의해 평가되었다. 두 관능(sensory) 패널에 의한 시험 결과는 처리 샘플에서 인지되는 전체 냄새 및 암모니아 및 소변 특성이 대조 시료에서 인지된 것보다 상당히 낮다는 것을 보여준다.

[0096]

상세한 시험에서, 일차 시험 샘플은 다음과 같이 명명되었다:

[0097]

예 7, 0.5% 친수성 표면처리제를 갖는 스펀본드 PP 그래프트된 α-CD + ODSA

[0098]

비교를 위하여, 제공된 대조 샘플은 다음과 같이 명명되었다:

[0099]

비교예 C1, 0.5% 친수성 표면처리제를 갖는 스펀본드 PP 대조군.

[0100]

시험의 목적은 암모니아/소변 용액에 노출 시에 부직포의 처리 샘플이 대조 샘플보다 냄새 강도를 더 많이 감소시킨다는 것을 입증하기 위한 것이었다. 작은 체적의 암모니아/소변 용액이 직물 샘플이 라이닝된 유리 단지의 바닥에 위치되었다. 샘플들이 가열되고 두 샘플들 중 어느 것이 더 낮은 냄새 강도를 갖는지를 결정

하기 위해 평가되었다. 또한, 평가자들은 샘플에서 인식된 냄새 디스크립터 용어들(odor descriptor terms)을 보고했다.

- [0101] ASTM International E2164-01(*Standard Test Method for Directional Difference Test*)를 사용하여, 처리 샘플이 더 낮은 냄새 강도를 갖는지의 여부를 평가했다. 이 표준 방법의 일반적인 본성은 평가자에게 두 개의 샘플을 제시하여 하나의 속성/파라미터(쌍을 이룬 비교)를 기준으로 두 샘플들 사이에 차이가 있는지를 결정하게 하는 것이다. 시험에 필요한 평가자들의 수는 선택된 통계적 검증력에 의존한다.
- [0102] 이 시험에 대해, 5%의 타입 I 에러($\alpha=0.05$)가 허용 가능한 것이 결정되었으며, 실제로는 차이가 없을 때 시험 상으로 차이가 존재하는 5% 위험을 말한다. 게다가, 30%의 타입 II 에러($\beta=0.30$)가 허용 가능하였으며, 이는 실제적으로 차이가 있을 때 시험 상으로는 차이가 없는 30% 위험을 말한다. 높은 수준의 타입 II 위험이 대조 샘플을 선호하게 하므로 높은 수준의 타입 II 위험이 허용 가능하다. 끝으로, 75%의 PMAX 값이 사용되었으며, 이는 우리가 시험하기를 원하는 공통 반응의 비율이다. 다시 말하면, 시험의 결과는 집단의 75% 초과가 찬스(chance) 단독의 수준보다 높은 샘플의 차이를 검출한다는 증거를 제공한다.
- [0103] ASTM E2164는 이 통계적 파라미터에 필요한 평가자들의 수를 결정하기 위한 찾아보기 표(look-up table)를 제공한다. 처리된 샘플은 냄새 강도가 더 낮을 것으로 예상되기 때문에 일방 검증(one-tailed test)이 사용되었다. 따라서, 최소 18명의 평가자 반응이 필요한 것이 표준으로부터 결정되었다.
- [0104] 이 시험에 사용된 암모니아 용액은 1.6-mL의 29% 수산화암모늄 용액을 100-mL의 탈이온수에 위치시켜서 제조되었다. 용액은 잘 혼합되었다. 그 다음에, 이 암모니아 용액은 동결 건조 소변(KOVA-Trol II Low Abnormal Human Urinalysis Control; HYCOR Biomedical, Inc.)을 재구성하기 위해 사용되었다. 이 동결 건조 소변은 30-mL의 암모니아 용액을 사용하여 재구성되었다. 소변은 일반적으로 60-mL의 물을 사용하여 재구성되므로, 암모니아 용액은 소변의 암모니아 냄새를 증가시키기 위해 사용되었고 30-mL만이 더 진한 소변을 제공하기 위해 사용되었다.
- [0105] 샘플들이 테프론이 라이닝된 뚜껑을 갖는 250mL 유리 단지(4.5" 높이, 6" 원주)의 벽을 라이닝하는 직물 샘플의 4.5" x 6" 조각을 사용하여 제조되었다. 샘플들은 단지의 뚜껑에 라벨링된 3자리 숫자로 된 무작위로 생성된 수들로 코드화되었다.
- [0106] 뚜껑을 덮은 단지는 38 °C 오븐에서 30분간 예열되었다. 그 다음에, 자동 피펫을 사용하여 10 μ L의 암모니아/소변 용액을 단지의 바닥에 위치시켰다. 직물이 용액에 직접 접촉하지 않도록 주의를 기울였다. 단지를 뚜껑을 덮고 38 °C 오븐에 다시 위치시키고 30 분 후 관찰을 위해 평가자에게 제공했다. 전체 10 μ L의 용액이 증발되어 약 250 ppm의 암모니아 농도를 제공하였다.
- [0107] 훈련되고 제품 및 물질의 관능 평가의 경험이 있는 13명의 평가자들을 이용하여 직물 샘플의 초기 검사가 수행되었다. 평가자들은 한계값 시험(threshold testing), 스케일링(scaling), 분별 기법, 및 다양한 속성 등급의 적용을 포함한 다양한 관능 검사 방법에 대해 예전에 훈련되었다. 각 평가자는 두 쌍의 처리 및 대조 샘플을 제시받았다. 샘플들의 쌍들은 균형 잡힌 디자인을 위해 무작위의 순서로 제시되며 각각의 샘플 유형은 동일한 횟수로 첫 번째 및 두 번째 순서로 제시되었다.
- [0108] 제시들은 각 쌍에 대한 상이한 샘플 코딩과 함께 독립적으로 수행되었다. 평가자들은 첫 번째 쌍이 오븐으로부터 제거 후 즉시 첫 번째 쌍을 받았다. 평가자들은 첫 번째 단지 샘플의 뚜껑을 제거했고 즉시 단지 개구부의 근처에서 그들의 코로 샘플의 냄새를 맡았다. 평가자들은 두 번째 샘플의 냄새를 맡기 전에 그들의 코를 쉬는데 필요하다고 느낀 만큼 많은 시간을 취하도록 교육되었다. 이는 보통 약 30 내지 60초의 휴식 시간이었다. 평가자는 두 번째 단지의 관찰을 반복했다. 검사 질문서는 평가자에게 샘플들 중 어느 것이 "더 낮은 냄새 강도"를 갖는지를 보고하도록 요구하였다.
- [0109] 첫 번째 관찰을 종료한 후, 검사실로부터 단지들을 제거하고 그 뚜껑들을 상이한 코드가 라벨링된 뚜껑들로 교체했다. 단지들을 2 분간 유지하고 평가자들에게 돌려주었다. 평가자들은 어느 샘플이 냄새 강도가 더 낮은지를 결정하기 위한 평가를 반복했고 각 샘플에 대한 특성 프로파일링 질문서를 완성하도록 요구되었다. 평가자들은 이전에 이에 대한 지시를 받았기 때문에, 두 번째 세트의 샘플을 평가할 때 특정 디스크립터들을 숙지할 필요가 있다는 것을 알고 있었다. 각 샘플마다, 평가자들은 냄새 심미도(hedonic tone), 관찰된 냄새 특성 디스크립터들, 및 주요 냄새 특성 및 감각(느낌) 카테고리들의 상대 강도를 보고했다.
- [0110] 냄새 심미도는 냄새의 유쾌감 또는 불쾌감의 척도이다. 이는 평가자들이 -10(가장 역겨움) 내지 +10(가장 유쾌함)의 등급을 사용하여 그들의 냄새의 지각을 보고하는 주관적 검사 파라미터이다. 제로의 점수는 중성

의 냄새이다. 훈련된 평가자들에 의해 제공된 냄새 심미도 값들은 일반 집단의 의견들을 나타내는 것으로 간주되지 않아야 한다. 그 값들은 동일 패널의 평가자들에 의해 관찰된 것이기 때문에 샘플들 사이의 유체함의 비교를 위해 사용되어야 한다.

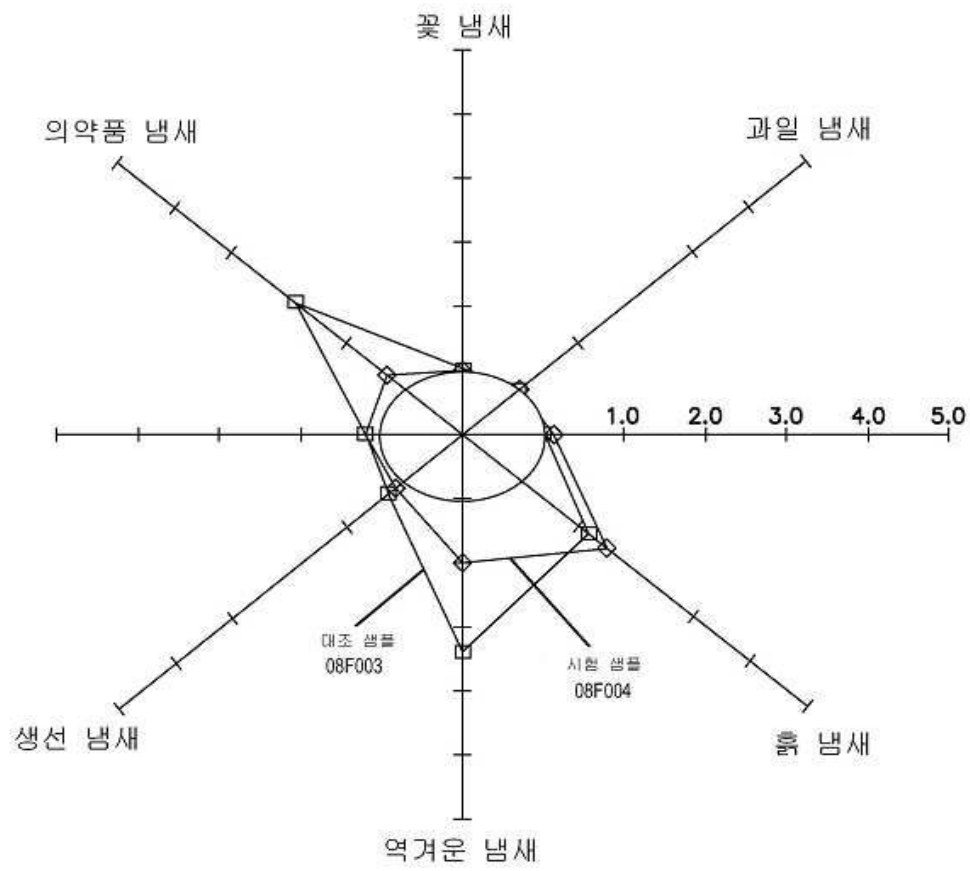
- [0111] 평가자들은 표준 전산화 점수 시트 상의 특성들에 표시를 함으로써 그들이 인지하는 냄새 디스크립터를 보고한다. 냄새 특성들은 8 개의 주요 카테고리로 구성된다: 식물(vegetable) 냄새, 과일(fruity) 냄새, 꽃(floral) 냄새, 의약품 냄새, 화학약품 냄새, 생선 냄새, 역겨운(offensive) 냄새, 및 흙(earthy) 냄새.
- [0112] 디스크립터 용어가 하나의 냄새에 할당되는 경우, 주요 냄새 디스크립터 카테고리는 1(희미함) 내지 5(강함) 등급(0=존재하지 않음)의 상대 강도로 평가될 수 있다. 그 다음에, 냄새 시험 디스크립터 데이터는 스파이더 플롯(레이더 플롯) 포맷 상에 표시되며, 각 축을 따르는 거리는 각각의 카테고리에 대해 0 내지 5 등급을 나타낸다. 플롯은 다른 샘플들에 대한 스파이더 플롯들과 쉽게 비교될 수 있는 [패턴]을 생성한다. 또한, 특정의 냄새 디스크립터들이 막대그래프로 제시되며, 각각의 보고된 디스크립터는 보고 평가자들의 퍼센트와 함께 열거된다.
- [0113] 비강 및 상부 구개에 걸쳐서 위치한 삼차 신경(제5 두개골 신경) 및 다른 신경들은 몇몇의 냄새의 존재를 감지한다(즉, "...과 같은 냄새가 나는(smells like...) "보다는 "...과 같이 느끼는(feels like...) "). 사용될 수 있는 8개의 일반적인 감각 디스크립터들은 가려움(itching), 따끔거림(tingling), 따스함(warm), 화끈거림(burning), 얼얼함(pungent), 톡 쏘(sharp), 시원함(cool), 및 금속성(metallic)을 포함한다. 다시, 평가자들은 이 속성들의 존재의 강도를 0 내지 5 등급으로 평가할 수 있고 그 결과들은 스파이더 플롯 상에 표시된다.
- [0114] 특성 프로파일링을 종료한 후, 두 번째 세트의 샘플을 오븐에서 제거하고 평가자들에게 제시하여 어느 것이 더 낮은 냄새 강도를 갖는지를 결정한다.
- [0115] 두 번째 검사는 훈련되지 않은 평가자들의 소비자 패널을 이용하여 수행되었다. 일반 집단으로부터 20 명의 평가자들이 선택되었다. 평가자들은 18세 이상이고 비흡연자들이었다.
- [0116] 각각의 평가자에게는 두 쌍의 샘플이 무작위 순서로 2번 제시되었고, 따라서 각각의 샘플은 동일한 횟수로 첫 번째 및 두 번째 순서로 제시되었다. 각각의 쌍은 독립적으로 코드화되며, 평가자들은 이들이 동일한 쌍의 샘플이라는 것을 알지 못했다. 각각의 쌍에 대해, 질문서는 평가자에게 어느 샘플이 "더 낮은 냄새 강도"를 갖는지를 보고하도록 요구하였다. 샘플들의 세트를 두 번째 관찰한 후, 평가자들은 냄새 디스크립터들이 존재하는 경우 박스를 체크하여 각 샘플에서 10 개의 냄새 디스크립터 용어의 존재를 보고하도록 요구되었다. 10개의 디스크립터 용어는 다음과 같았다: 꽃 냄새, 식물 냄새, 흙 냄새, 곰팡이 냄새, 유황 냄새, 생선 냄새, 화학약품 냄새, 소변, 암모니아, 및 의약품 냄새(. 또한, 평가자들은 "기타"로 보고하고 그 자신의 용어로서 기재하는 것도 허용되었다.
- [0117] 결과
- [0118] 훈련된 패널
- [0119] 13명의 훈련된 평가자들의 경우, 쌍 비교 시험의 첫 번째 라운드에서, 13명의 평가자들 중 13명은 더 낮은 냄새 강도를 갖는 것으로 처리 샘플(예 7)을 선택했다. 동일 샘플들을 관찰하는 두 번째 라운드에서, 13명 중 11명이 더 낮은 냄새 강도를 갖는 것으로 처리 샘플을 선택했다.
- [0120] 두 번째 세트의 쌍들의 경우, 13명의 평가자들 중 12명이 더 낮은 냄새 강도를 갖는 것으로 처리 샘플(예 7)을 선택했다.
- [0121] 전체적으로, 샘플을 평가하는 첫 번째 라운드의 경우, 26회의 관찰들 중 25회가 더 낮은 강도로서 처리 샘플을 나타내고 있다. 모든 샘플들 중에서, 39회의 관찰들 중 36회가 더 낮은 강도로서 처리 샘플을 나타내고 있다. ASTM E2164의 표 3은 타입 I 에러 및 사용된 평가자들의 수에 근거한 일방 검증에 대한 통계적으로 유의한 결과를 위해 필요한 반응들의 수를 제공한다. 이 표는 13명의 평가자들 중 10명 이상이 처리 샘플을 더 낮은 강도로서 확인하면, 이는 통계적으로 유의한 결과라는 것을 보여준다. 따라서, 모든 시험들에 대한 11 내지 13의 선택은 집단이 더 낮은 냄새 강도를 제공하는 것으로 처리 샘플을 검출할 수 있다는 95% 수준의 증거를 제공한다. 세 세트의 관찰들의 결과를 고려하면, 26회의 확인들 중 25회 및 39회의 확인들 중 36회는 처리 샘플이 더 낮은 냄새 강도를 갖는 것으로 확인된다는 99.9% 초과 신뢰도이다.
- [0122] 훈련된 평가자들에 의해 제공된 평균 냄새 심미도 값은 처리 샘플(예 7)의 경우 -1.6이고 대조 샘플(비교예 C 1)의 경우 -4.9였다. 처리 샘플은 등급의 불쾌한 측으로 향하고 있지만 더 중성(0에 근접)으로 간주될 것이다. 대조 샘플의 냄새 심미도 값은 대조 샘플이 아주 불쾌했다는 것을 암시한다. 그 값들은 통계적으로 상이한 것으

로 확인되었다($p < 0.0001$, $\alpha = 0.05$).

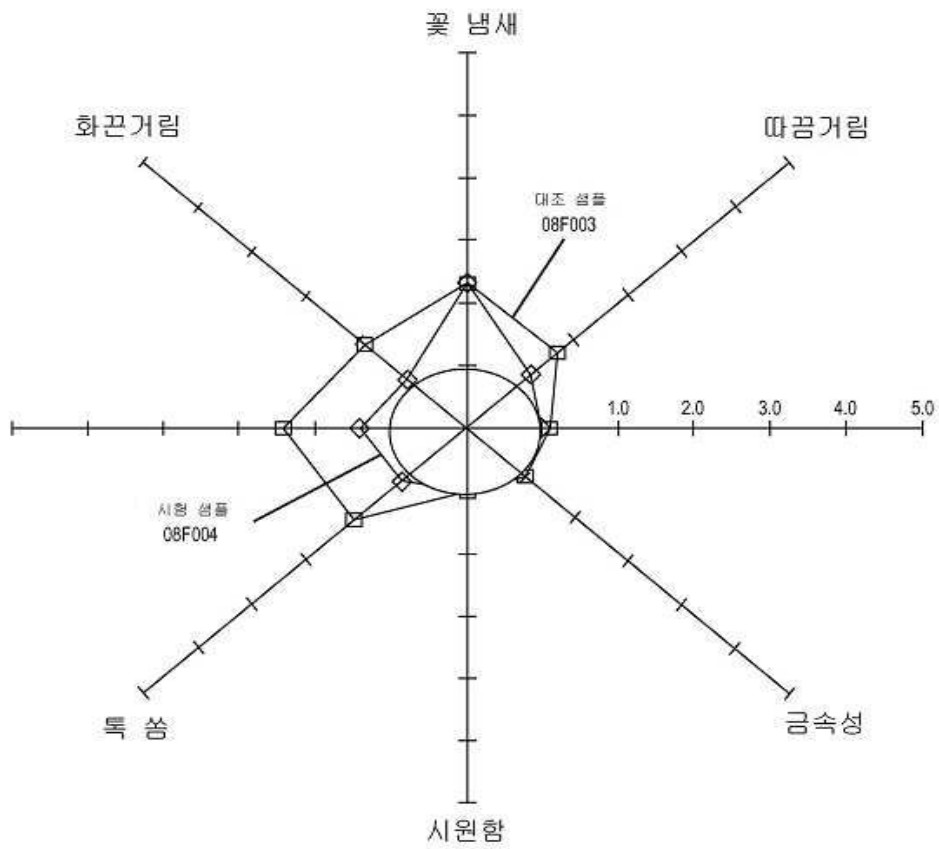
- [0123] 평가자들에 의해 제공된 냄새 디스크립터 용어들은 처리 샘플의 경우 흙 냄새, 퀴퀴함(stale), 역겨움 및 곰팡이 냄새를 포함했고, 대조 샘플의 경우 암모니아, 소변, 역겨움, 및 곰팡이 냄새를 포함했다. 흙 냄새 특성은 처리 샘플에 대하여 가장 높은 빈도로 보고되었다. 암모니아를 포함한 의약품 냄새 및 소변을 포함한 역겨운 냄새는 대조 샘플에 대하여 가장 높은 빈도로 보고되었다.
- [0124] 도 1은 냄새 특성 카테고리의 상대 강도 등급의 요약을 제공한다. 대조 샘플은 의약품 및 역겨운 냄새 특성의 경우 처리 샘플과 비교하여 최대 상대 강도 및 최대 차이를 가졌다. 처리 샘플은 흙 냄새가 대조 샘플보다 약간 더 높았다.
- [0125] 도 2는 냄새 감각(느낌)의 상대 강도의 요약을 제공한다. 대조 샘플은 화끈거림, 얼얼함 및 톡 쏘는 카테고리의 경우 처리 샘플과 비교하여 최대 상대 강도 및 최대 차이를 가졌다. 처리 샘플에 대하여 보고된 유일한 감각은 약한 얼얼함 및 따스함이었으며, 이는 대조 샘플과 동일한 상대 강도 수준이었고, 샘플들이 38 °C 오븐으로부터 제거된 후 수 분내에 평가자들에게 제시되었기 때문일 가능성이 있다.
- [0126] 훈련되지 않은 평가자들의 경우, 쌍 비교 시험의 첫 번째 라운드에서, 20명의 평가자들 중 17 명이 더 낮은 냄새 강도를 갖는 것으로 처리 샘플을 선택했다. 첫 번째 쌍의 샘플들의 두 번째 제시에서는, 20명의 평가자들 중 16명이 더 낮은 냄새 강도를 갖는 것으로 처리 샘플을 선택했다. 두 번째 세트의 샘플의 경우에는, 20명의 평가자들 중 19명이 첫 번째 관찰에서 더 낮은 냄새 강도를 갖는 것으로 처리 샘플을 선택했다. 두 번째 쌍의 두 번째 제시에서는, 20명의 평가자들 중 15명이 더 낮은 냄새 강도를 갖는 것으로 처리 샘플을 선택했다.
- [0127] 전체적으로, 두 세트의 샘플들의 첫 번째 관찰에서는, 40회의 관찰들 중 36회가 냄새 강도가 더 낮은 것으로 처리 샘플을 확인했다. 샘플을 두 번째 관찰할 때, 40회의 관찰들 중 31회가 냄새 강도가 더 낮은 것으로 처리 샘플을 확인했다.
- [0128] 각각의 라운드의 결과를 검토하면, 본 발명자는 집단이 더 낮은 냄새 강도를 제공하는 것으로 처리 샘플을 검출할 수 있다는 것을 95% 확신할 수 있다. 조합된 두 라운드에서 40회의 반응들 중 36회 및 40회의 반응들 중 31회는 집단이 더 낮은 냄새 강도를 제공하는 것으로 처리 샘플을 검출하게 된다는 99.9% 신뢰 수준을 제공한다.
- [0129] 또한, 소비자 패널은 각 세트의 샘플의 두 번째 관찰에서 인식한 냄새 디스크립터를 기록했다. 첫 번째 세트의 샘플들에서, 평가자들 중 30%는 대조 샘플에서 암모니아 및 소변 특성을 보고했고 15% 만이 처리 샘플에 이러한 특성이 존재하는 것을 보고했다. 두 샘플에서 흙 냄새 및 곰팡이 냄새가 가장 빈번하게 인지되었다. 두 번째 세트의 샘플의 경우, 40%는 대조 샘플에서 암모니아를, 20%는 대조 샘플에서 소변을 보고했고, 5%가 처리 샘플에서 이러한 특성들을 보고했다. 게다가, 흙 냄새 및 곰팡이 냄새가 가장 빈번하게 인식되었다.
- [0130] 대조 샘플 비교에 C1과 비교한 처리 샘플 예 7의 방향적 차이(쌍의 비교) 시험은 처리 직물이 대조 직물보다 더 많이 암모니아 및 소변 냄새를 감소시켰다는 것을 기록했다.
- [0131] 훈련된 관능 평가자들의 패널의 결과는 집단이 인식하는 99% 초과와 신뢰도 수준에서 처리 직물은 대조 직물보다 더 많이 악취를 감소시킨다는 것을 보여준다. 훈련된 평가자들은 대조 샘플의 냄새 심미도는 처리 샘플보다 상당히 더 나쁘다는 것을 발견했다. 또한, 이러한 훈련된 평가자들은 대조 샘플이 더 높은 수준의 의약품 냄새 및 역겨운 냄새 및 더 높은 수준의 톡 쏘 및 얼얼함 감각을 가졌다는 것을 보고했다.
- [0132] 또한, 소비자 관능 패널(훈련되지 않은 평가자)에 의한 결과는 일반 집단이 인식하는 99% 초과와 신뢰도 수준에서, 처리 직물이 대조 직물보다 더 많이 악취를 감소시킨다는 것을 보여준다. 또한, 이러한 평가자들은 대조 샘플의 냄새가 처리 샘플보다 더 많은 암모니아 및 소변 냄새를 포함했지만, 두 샘플 모두 흙 냄새 및 곰팡이 냄새를 가진 것으로 인식했다.
- [0133] 본 발명에 따른 실시예 및 예들의 다양한 변경 및 변형이 본 발명의 범위 및 정신을 벗어나지 않고 본 기술 분야의 숙련된 자에게 명백하게 되고, 본 발명은 여기에 기재한 예시적인 실시예 및 예들로 부당하게 한정되지 않아야 하는 것으로 이해되어야 한다.

도면

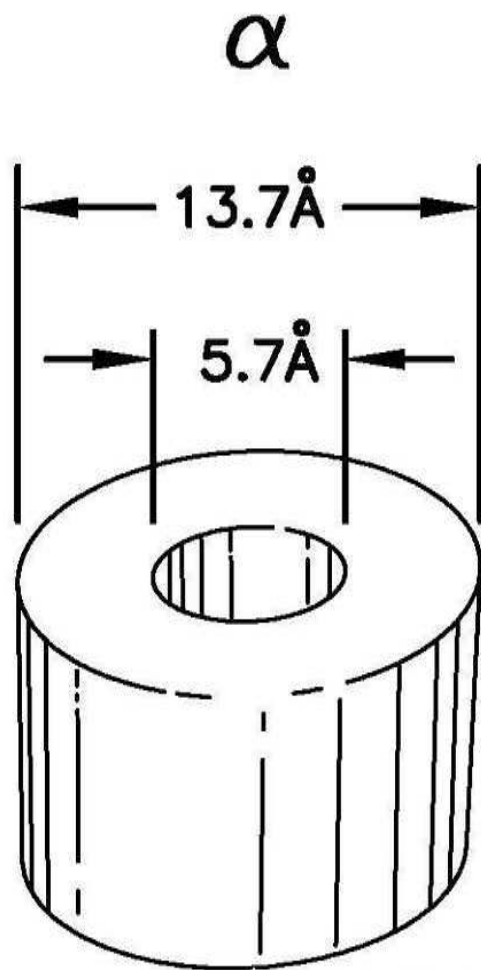
도면1



도면2

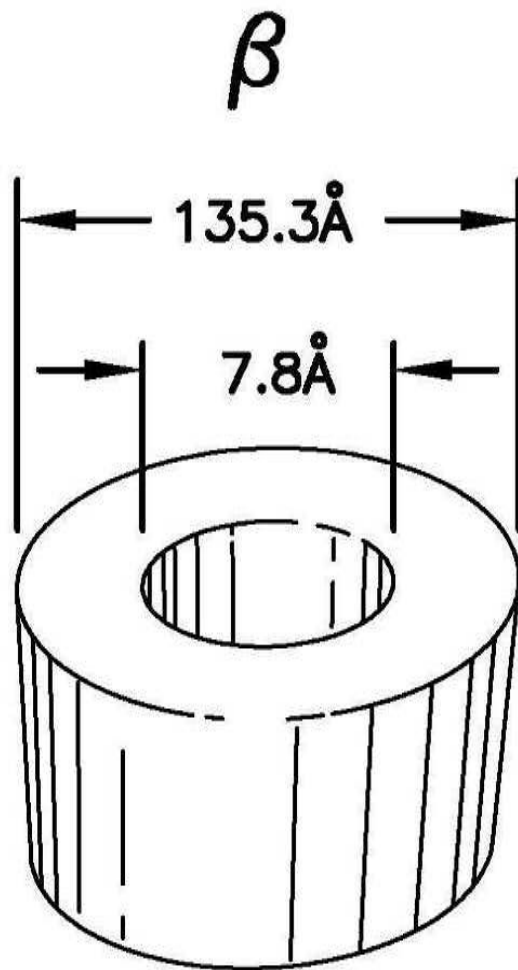


도면3a



시클로덱스트린의 치수

도면3b



시클로덱스트린의 치수

도면3c

