



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102421460 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 18

(21) 申请号 201080021295. 0

A61L 15/46 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 05. 10

(30) 优先权数据

09160285. 4 2009. 05. 14 EP

09165278. 4 2009. 07. 13 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/056313 2010. 05. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02010/130666 DE 2010. 11. 18

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 V·布莱格 T·丹尼尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 钟守期 苏萌

(51) Int. Cl.

A61L 15/38 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

除臭组合物

(57) 摘要

本发明涉及含有吸水性聚合物颗粒和至少一种氧化酶的除臭组合物。

1. 一种气味抑制组合物, 包含吸水性聚合物颗粒和至少一种氧化酶, 所述组合物基本上不含过氧化酶或者所述组合物的特异性催化过氧化酶活性低于 $0.001 \mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot \text{min}$ 。
2. 权利要求 1 的组合物, 其包含所述氧化酶的底物。
3. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其中所述氧化酶为葡萄糖氧化酶。
4. 权利要求 1 至 3 之一的组合物, 其中所述氧化酶为葡萄糖氧化酶并且所述组合物包含葡萄糖。
5. 权利要求 1 至 4 之一的组合物, 其中所述组合物的特异性催化氧化酶活性为 0.01 至 $1000 \mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot \text{min}$ 。
6. 权利要求 1 至 5 之一的组合物, 其中所述组合物包含至少 90 重量%的吸水性聚合物颗粒。
7. 权利要求 1 至 6 之一的组合物, 其中所述吸水性聚合物颗粒包含至少 50 重量%的聚合的丙烯酸。
8. 权利要求 1 至 7 之一的组合物, 其中所述吸水性聚合物颗粒已经过表面后交联。
9. 权利要求 1 至 8 之一的组合物, 其中所述吸水性聚合物颗粒的离心保留容量至少为 15g/g 。
10. 一种制备权利要求 1 至 9 之一中定义的组合物的方法, 其包括实施至少一个以下步骤:
 - i) 将至少一种氧化酶与吸水性聚合物颗粒和任选地所述氧化酶的底物混合和 / 或
 - ii) 将至少一种氧化酶和任选地所述氧化酶的底物与吸水性聚合物一起研磨和 / 或
 - iii) 将至少一种氧化酶和任选地所述氧化酶的底物喷洒于吸水性聚合物颗粒上和
 - iv) 任选地将 i)、ii) 和 / 或 iii) 中获得的组合物与其它吸水性聚合物颗粒一起混合。
11. 一种卫生用品, 包含至少一种权利要求 1 至 9 之一的组合物。
12. 一种卫生用品, 包含吸水性聚合物颗粒、至少一种氧化酶和所述氧化酶的底物, 所述氧化酶基本上不含过氧化酶或者所述氧化酶的特异性催化过氧化酶活性低于 $0.001 \mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot \text{min}$ 。
13. 权利要求 12 的卫生用品, 其中所述氧化酶为葡萄糖氧化酶并且所述底物为葡萄糖。
14. 权利要求 12 或 13 的卫生用品, 其中所述吸水性聚合物颗粒的离心保留容量至少为 15g/g 。
15. 权利要求 11 至 14 之一的卫生用品, 其中所述卫生用品是用于妇女卫生巾的用品、用于轻度和重度失禁的用品或小动物垫褥。

除臭组合物

[0001] 本发明涉及包含吸水性聚合物颗粒和至少一种氧化酶的气味抑制组合物。

[0002] 吸水性聚合物颗粒用于制备尿片、棉塞、卫生棉及其它卫生用品,以及在商用园艺中用作保水剂。吸水性聚合物颗粒还称为超吸收剂 (superabsorbent)。

[0003] 吸水性聚合物颗粒的制备描述于例如专著“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F. L. Buchholz 和 A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998, 71-103 页。

[0004] 吸水性聚合物颗粒的性质可通过例如交联剂的用量进行调节。随着交联剂用量的增加,离心保留容量 (CRC) 下降并且在在 21.0g/cm^2 (AUL0.3psi) 压力下的吸收量经过最大值。

[0005] 为了改进应用特征,例如尿片中溶胀凝胶床 (SFC) 的渗透性以及 49.2g/cm^2 (AUL0.7psi) 的压力下的吸收量,通常对吸水性聚合物颗粒进行表面后交联。这增加了颗粒表面的交联度,其允许 49.2g/cm^2 (AUL0.7psi) 压力下的吸收并使离心保留容量 (CRC) 至少部分去耦。这种表面后交联可在水性凝胶相中实施。然而,优选地,将经过干燥、磨碎和筛分的聚合物颗粒 (基础聚合物) 用表面后交联剂表面涂布,进行热表面后交联并干燥。适于此目的的交联剂为可与吸水性聚合物颗粒的至少两个羧酸酯基团形成共价键的化合物。

[0006] WO 99/08726 A1 教导使用卤代过氧化酶和过氧化氢来源的结合物进行气味抑制。

[0007] WO 2004/112851 A1 描述了含酶组合物,其可用作例如伤口敷料。更具体地,意欲用乳酸盐氧化酶降解伤口中存在的乳酸盐并防止过酸化。

[0008] WO 2006/078868 A2 公开了一种用于食物的防腐体系,由超吸收性材料和细菌抑制剂组成。

[0009] 本发明的目的是提供一种用于制备气味抑制吸水性聚合物颗粒的改进的方法。

[0010] 该目的通过包含吸水性聚合物颗粒和至少一种氧化酶的气味抑制组合物实现,所述组合物基本上不含过氧化酶或者所述组合物的特异性催化过氧化酶活性低于 $0.001\mu\text{mol/g 底物} \cdot \text{min}$ 。

[0011] 在底物氧化的过程中,氧化酶将释放的电子转移至氧以形成过氧化氢。根据 International Union of Biochemistry (IUB) 的 Enzyme Commission 的系统命名,氧化酶属于第一类酶。

[0012] 合适的酶是 EC 1.1.3.x 类的氧化酶例如葡萄糖氧化酶 (EC 号 1.1.3.4)、EC 1.3.3.x 类的氧化酶例如胆红素氧化酶 (EC 号 1.3.3.5)、EC 1.4.3.x 类的氧化酶例如甘氨酸氧化酶 (EC 号 1.4.3.19)、EC 1.5.3.x 类的氧化酶例如聚胺氧化酶 (EC 号 1.5.3.11)、EC 1.6.3.x 类的氧化酶例如 NAD(P)H 氧化酶 (EC 号 1.6.3.1)、EC 1.7.3.x 类的氧化酶例如羟胺氧化酶 (EC 号 1.7.3.4)、EC 1.8.3.x 类的氧化酶例如亚硫酸盐氧化酶 (EC 号 1.8.3.1)、EC 1.9.3.x 类的氧化酶例如细胞色素氧化酶 (EC 号 1.9.3.1)、EC 1.10.3.x 类的氧化酶例如儿茶酚氧化酶 (EC 号 1.10.3.1)、EC 1.16.3.x 类的氧化酶例如亚铁氧化酶 (EC 号 1.16.3.1)、1.17.3.x 类的氧化酶例如黄嘌呤氧化酶 (EC 号 1.17.3.2)、和 EC 1.21.3.z 类的氧化酶例如网硬蛋白氧化酶 (EC 号 1.12.3.3)。

[0013] 有利地,使用葡萄糖氧化酶 (EC 号 1.1.3.4)。甚至更有利的是葡萄糖氧化酶包含

极少的——如果有——过氧化氢酶 (EC 号 1.11.1.6)。

[0014] 所述氧化酶也可以被包封的形式使用,以便只要加入液体,就可获得所述氧化酶,例如借助水溶性聚合物(例如聚乙烯醇)的包衣进行使用。

[0015] 所述气味抑制组合物的特异性催化氧化酶活性优选地为 0.01 至 1000 $\mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot\text{min}$,更优选地为 0.1 至 100 $\mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot\text{min}$,最优选地为 1 至 10 $\mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot\text{min}$ 。

[0016] 所述组合物的特异性催化氧化酶活性可用常规方法测定。然而,最好是测定所述氧化酶本身的催化活性,然后通过计算确定所述组合物的特异性催化氧化酶活性。

[0017] 气味抑制组合物还可包含所述氧化酶的底物。底物是在化学反应中被酶转化的化合物。酶催化反应的第一步在于形成酶-底物复合物,在该反应之后,其导致产物和酶的释放,以便可再次经历该催化循环。酶很可能转化成数种化学结构通常近似的不同底物。本发明上下文中的底物是可根据本发明使用的氧化酶的底物,例如对于葡萄糖氧化酶为 β -D-葡萄糖。

[0018] 使用优选 0.5 至 25 重量%、更优选地 5 至 20 重量%和最优选地 8 至 15 重量%的底物,各自基于所述吸水性聚合物颗粒计。

[0019] 所述底物也可以被包封的形式使用,以便仅在将液体加入至所述氧化酶时才可获得底物,例如借助吸水性聚合物(例如聚乙烯醇)的包衣进行使用。作为替代,也可将用于本发明的氧化酶包封;或者除了以被包封的形式使用所述底物之外还将用于本发明的氧化酶包封。

[0020] 本发明基于氧化酶可减少卫生用品的讨厌气味,尤其是硫化物引起的讨厌气味的发现。这可通过由催化性氧化酶活性获得的过氧化氢而实现。过氧化酶分解过氧化氢。因此,应避免同时使用过氧化酶。

[0021] 本发明的组合物优选地包含至少 90 重量%、更优选地至少 95 重量%、最优选地至少 97 重量%的吸水性聚合物颗粒。

[0022] 所述吸水性聚合物颗粒优选地包含至少 50 重量%的聚合丙烯酸或其盐。此外,所述吸水性聚合物颗粒优选地已经过表面后交联。

[0023] 在本发明的一个优选实施方案中,所述吸水性聚合物颗粒经锌盐涂布。

[0024] 合适的锌盐为,例如,氢氧化锌、硫酸锌、氯化锌、柠檬酸锌、乙酸锌和乳酸锌。优选使用脂肪酸的锌盐,例如蓖麻油酸的锌盐。

[0025] 所用锌盐的量优选地为 0.01 至 5 重量%、更优选地为 0.05 至 3 重量%、最优选地为 0.1 至 1 重量%,各自基于所述吸水性聚合物计。

[0026] 所述锌盐通常作为在合适溶剂(优选水)中的溶液来使用。

[0027] 聚合物颗粒用锌盐另外包衣可对所述吸水性聚合物颗粒的变色倾向具有有利的影响。

[0028] 所述吸水性聚合物颗粒的制备将在下文中详细解释。

[0029] 所述吸水性聚合物颗粒例如通过聚合单体溶液或悬浮液来制备,所述聚合单体溶液或悬浮液包含

[0030] a) 至少一种烯键式不饱和单体,其带有酸基团并且可至少部分被中和,

[0031] b) 至少一种交联剂,

[0032] c) 至少一种引发剂,

- [0033] d) 任选地一种或多种可与 a) 中提及的单体共聚的烯键式不饱和单体,
- [0034] e) 任选地一种多种吸水溶性聚合物,
- [0035] 并且所述吸水性聚合物颗粒通常是不溶于水的。
- [0036] 所述单体 a) 优选地为水溶性的, 即在 23°C 下在水中的溶解度通常为至少 1g/100g 水, 优选至少 5g/100g 水, 更优选至少 25g/100g 水, 最优选至少 35g/100g 水。
- [0037] 合适的单体 a) 为, 例如, 烯键式不饱和羧酸, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸。特别优选的单体为丙烯酸和甲基丙烯酸。极特别优选丙烯酸。
- [0038] 其它合适的单体 a) 为, 例如烯键式不饱和磺酸, 例如苯乙烯磺酸和 2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基丙磺酸 (AMPS)。
- [0039] 杂质可对聚合具有相当大的影响。因此, 所用原料应具有最大的纯度。因此, 通常有利的是特别纯化单体 a)。合适的纯化过程描述于, 例如 WO 2002/055469 A1、WO 2003/078378 A1 和 WO 2004/035514 A1。合适的单体 a) 为, 例如根据 WO 2004/035514 A1 纯化的丙烯酸, 其包含 99.8460 重量%的丙烯酸、0.0950 重量%的乙酸、0.0332 重量%的水、0.0203 重量%的丙酸、0.0001 重量%的糠醛、0.0001 重量%的马来酸酐、0.0003 重量%的二丙烯酸和 0.0050 重量%的氢醌单甲基醚。
- [0040] 单体 a) 总量中丙烯酸和 / 或其盐的比例为优选地至少 50mol%, 更优选地至少 90mol%, 最优选地至少 95mol%。
- [0041] 所述单体 a) 通常包含阻聚剂——优选氢醌单醚——作为储存稳定剂。
- [0042] 所述单体溶液包含优选地最高达 250 重量 ppm、优选至多 130 重量 ppm、更优选地至多 70 重量 ppm、优选地至少 10 重量 ppm、更优选地至少 30 重量 ppm、尤其是约 50 重量 ppm 的氢醌单醚, 各自基于未被中和的单体 a) 计。例如, 所述单体溶液可通过使用带有酸基团的烯键式不饱和单体和适当含量的氢醌单醚而制备。
- [0043] 优选的氢醌单醚为氢醌单甲基醚 (MEHQ) 和 / 或 α -生育酚 (维生素 E)。
- [0044] 合适的交联剂 b) 为含有至少两个适于交联的基团的化合物。此类基团为, 例如, 可自由基聚合成聚合物链的烯键式不饱和基团和可与单体 a) 的酸基团形成共价键的官能团。此外, 可与单体 a) 的至少两个酸基团形成配价键的多价金属盐也适于作为交联剂 b)。
- [0045] 交联剂 b) 优选地为含有至少两个可聚合的基团的化合物, 其可通过自由基聚合进入聚合物网络。合适的交联剂 b) 为, 例如乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三烯丙胺、四烯丙基氯化铵、四烯丙氧基乙烷, 如描述于 EP 0 530 438 A1; 二丙烯酸酯和三丙烯酸酯, 如描述于 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 和 DE 103 31 450 A1; 混合的丙烯酸酯, 其除了丙烯酸酯基团, 还包含烯键式不饱和基团, 如描述于 DE 103 31 456 A1 和 DE 103 55 401 A1; 或交联剂混合物, 如描述于, 例如 DE 195 43 368 A1、DE 196 46 484 A1、WO 90/15830 A1 和 WO 2002/032962 A2。
- [0046] 优选的交联剂 b) 为季戊四基三烯丙醚、四烯丙氧基乙烷、亚甲基二甲基丙烯酰胺、15 重乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三烯丙胺。
- [0047] 极特别优选的交联剂 b) 为多乙氧基化和 / 或多丙氧基化甘油, 其经丙烯酸或甲基

丙烯酸酯化得到二丙烯酸酯或三丙烯酸酯,如描述于例如 WO 2003/104301 A1。3 至 10 重乙氧基化甘油的二丙烯酸酯和 / 或三丙烯酸酯特别有利。极特别优选 1 至 5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。最优选的为 3 至 5 重乙氧基化和 / 或丙氧基化甘油的三丙烯酸酯,尤其是 3 重乙氧基化甘油的三丙烯酸酯。

[0048] 交联剂 b) 的量优选地为 0.05 至 1.5 重量%,更优选地为 0.1 至 1 重量%,最优选地为 0.3 至 0.6 重量%,各自基于单体 a) 计。随着交联剂含量提高,离心保留容量 (CRC) 降低并且 21.0g/cm² 的压力下的吸收经历最大值。

[0049] 所用引发剂 c) 可为在聚合条件下产生自由基的所有化合物,例如热引发剂、氧化还原引发剂、光敏引发剂。合适的氧化还原引发剂为过二硫酸钠 / 抗坏血酸、过氧化氢 / 抗坏血酸、过二硫酸钠 / 亚硫酸氢钠和过氧化氢 / 亚硫酸氢钠。优选使用热引发剂和氧化还原引发剂的混合物,例如过二硫酸钠 / 过氧化氢 / 抗坏血酸。然而,所用还原成分优选地为 2- 羟基 -2- 亚磺基乙酸的钠盐、2- 羟基 -2- 磺基乙酸的二钠盐和亚硫酸氢钠的混合物。这类混合物可作为 Brüggolite® FF6 和 Brüggolite® FF7 而获得 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Germany)。

[0050] 可与带有酸基团的烯键式不饱和单体 a) 共聚的烯键式不饱和单体 d) 为,例如,丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基丙酯、丙烯酸二乙氨基丙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯。

[0051] 所用水溶性聚合物 e) 可为聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、淀粉衍生物、改性纤维素 (例如甲基纤维素或羟乙基纤维素)、明胶、聚乙二醇或聚丙烯酸,优选淀粉、淀粉衍生物和改性纤维素。

[0052] 通常,使用单体水溶液。所述单体溶液的含水量优选地为 40 至 75 重量%,更优选地为 45 至 70 重量%,最优选地为 50 至 65 重量%。也可使用单体悬浮液,即具有过量单体 a) (例如丙烯酸钠) 的单体溶液。随着含水量提高,随后的干燥所需的能量增加,而随着含水量下降,聚合热只能不充分地移除。

[0053] 为了最佳的作用,优选的阻聚剂需要溶解的氧。因此,单体溶液可在聚合之前通过惰性化——即使惰性气体 (优选氮气或二氧化碳) 流经——而不含溶解氧。所述单体溶液的含氧量优选地在聚合之前被降低至少于 1 重量 ppm,更优选地降低至少于 0.5 重量 ppm,最优选地降低至少于 0.1 重量 ppm。

[0054] 合适的反应器为,例如捏合反应器或带式反应器。在捏合机中,将在单体水溶液或悬浮液的聚合中形成的聚合物凝胶连续地粉碎,例如,通过反向旋转搅拌轴粉碎,如描述于 WO 2001/038402 A1。带上的聚合描述于,例如 DE 38 25 366 A1 和 US 6,241,928。带式反应器中的聚合形成的聚合物凝胶必须在另一个加工步骤中粉碎,例如在挤出机或捏合机中。

[0055] 然而,也可使单体水溶液液滴化,并且将所获得的液滴在加热的载气流中聚合。这使得可将聚合和干燥的加工步骤合并,如描述于 WO 2008/040715 A2 和 WO 2008/052971 A1。

[0056] 所得聚合物凝胶的酸基团通常已被部分中和。中和优选地在单体阶段进行。该中和通常通过在作为水溶液或也优选地作为固体的中和剂中混合而完成。中和度优选地为 25

至 85mol%，对“酸性”聚合物凝胶而言更优选 30 至 60mol%，最优选 35 至 55mol%，对“中性”聚合物凝胶而言更优选 65 至 80mol%，最优选 70 至 75mol%，为此可使用常规中和剂，优选碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐及其混合物。作为碱金属盐的替代物，还可使用铵盐。特别优选的碱金属为钠和钾，但极特别优选氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠及其混合物。

[0057] 然而，也可在聚合之后、聚合过程中形成的聚合物凝胶阶段进行中和。还可在聚合之前，通过实际向单体溶液中加入一部分中和剂来中和最高达 40mol%、优选地 10 至 30mol% 且更优选地 15 至 25mol% 的酸基团，并仅在聚合之后的聚合物凝胶阶段才设定所需的最终中和度。当聚合物凝胶在聚合之后被至少部分中和时，优选地将该聚合物凝胶机械粉碎，例如通过挤出机进行粉碎，在该情况下，可将中和剂喷、撒或倒在其上然后仔细混合。为此，可将所得凝胶物质反复挤出使其均匀。

[0058] 然后将该聚合物凝胶优选地用带式干燥器干燥直至残留含湿量优选地为 0.5 至 15 重量%、更优选地 1 至 10 重量%、最优选地 2 至 8 重量%，通过 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的检测方法 No. WSP 230.2-05 “Moisture Content” 来测量残留含湿量。残留含湿量过高的情况下，干燥过的聚合物凝胶具有过低的玻璃化转变温度 T_g ，并且进一步的处理很困难。残留含湿量过低的情况下，干燥过的聚合物凝胶过脆，并且在随后的粉碎步骤中，得到大量不期望的过小粒径的聚合物颗粒（细粉）。干燥之前的凝胶的固体含量优选地为 25 至 90 重量%、更优选地 35 至 70 重量%、最优选地 40 至 60 重量%。然而，也可任选地将流化床干燥器或桨式干燥器用于干燥操作。

[0059] 之后，将干燥过的聚合物凝胶研磨并分级，用于研磨的装置通常可为单级或多级辊磨机（优选两级或三级辊磨机）、针磨机、锤磨机或振动研磨机。

[0060] 作为产品部分被移走的聚合物颗粒的平均粒径为优选地至少 200 μm ，更优选地 250 至 600 μm ，极特别地 300 至 500 μm 。产品部分的平均粒径可通过 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的方法 No. WSP 220.2-05 “Particle Size Distribution” 测量，其中对过筛部分的质量比例以累计形式作图并通过图来确定平均粒径。平均粒径在此为达到累计 50 重量%的筛目大小值。

[0061] 粒径至少为 150 μm 的颗粒的比例优选地为至少 90 重量%、更优选地至少 95 重量%、最优选地至少 98 重量%。

[0062] 粒径过小的聚合物颗粒降低渗透性 (SFC)。因此，过小的聚合物颗粒（细粉）的比例应该较小。

[0063] 因此，通常将过小的聚合物颗粒移除并回收至方法中。该过程优选地在聚合前、聚合中或聚合后立刻——即在干燥该聚合物凝胶前——进行。可在回收之前或回收过程中用水和 / 或水性表面活性剂将过小的聚合物颗粒润湿。

[0064] 也可在稍后的加工步骤中移除过小的聚合物颗粒，例如在表面后交联或另一个涂布步骤之后进行。在此情况下，回收的过小的聚合物颗粒被表面后交联或以另一种方式涂布，例如用热解法二氧化硅。

[0065] 当捏合反应器用于聚合时，过小的聚合物颗粒优选地在后三分之一聚合反应过程中添加。

[0066] 当过小的聚合物颗粒在很早的阶段添加时，例如实际上添加至单体溶液时，这会

降低所得吸水性聚合物颗粒的离心保留容量 (CRC)。然而,这可例如通过调节所用交联剂 b) 的量来补偿。

[0067] 当过小的聚合物颗粒在很晚的阶段加入时,例如直至加入在聚合反应器的下游连接的装置(如挤出机)中时,过小的聚合物颗粒只能很困难地引入至所得聚合物凝胶中。然而,不充分地引入的过小的聚合物颗粒会在研磨过程中从干燥过的聚合物凝胶中再分离,因此在分级的过程中再次被移除,并增加待回收的过小的聚合物颗粒的量。

[0068] 粒径至多为 850 μm 的颗粒的比例为优选地至少 90 重量%、更优选地至少 95 重量%、最优选地至少 98 重量%。

[0069] 粒径至多为 600 μm 的颗粒的比例优选地为至少 90 重量%、更优选地至少 95 重量%、最优选地至少 98 重量%。

[0070] 粒径过大的聚合物颗粒降低溶胀率。因此,过大的聚合物颗粒的比例同样应当较小。

[0071] 因此,通常将过大的聚合物颗粒移除并回收入干燥过的聚合物凝胶的研磨过程。

[0072] 为了进一步改进性质,可将聚合物颗粒进行表面后交联。合适的表面后交联剂为包含可与聚合物颗粒的至少两个羧酸酯基团形成共价键的基团的化合物。合适的化合物为,例如多官能胺、多官能酰氨基胺、多官能环氧化物,如描述于 EP 0 083 022 A2、EP 0 543 303 A1 和 EP 0 937 736 A2;二官能醇或多官能醇,如描述于 DE 33 14 019 A1、DE 35 23 617A1 和 EP 0 450 922 A2;或 β -羟烷基酰胺,如描述于 DE 102 049 38 A1 和 US 6,239,230。

[0073] 另外描述的合适的表面后交联剂为 DE 40 20 780 C1 中的环状碳酸酯;2-噁唑烷酮及其衍生物,例如 DE 198 07 502 A1 中的 2-羟乙基-2-噁唑烷酮、DE 198 07 992 C1 中的二-和多-2-噁唑烷酮、DE 198 54 573 A1 中的 2-氧代四氢-1,3-噁嗪及其衍生物、DE 198 54 574 A1 中的 N-酰基-2-噁唑烷酮;DE 102 04 937 A1 中的环状脲;DE 103 34 584 A1 中的二环酰胺乙缩醛;EP 1 199 327 A2 中的氧杂环丁烷和环状脲;以及 WO 2003/031482 A1 中的吗啉-2,3-二酮及其衍生物。

[0074] 优选的表面后交联剂为碳酸亚乙酯、乙二醇二缩水甘油醚、聚酰胺与表氯醇的反应产物、还有丙二醇与 1,4-丁二醇的混合物。

[0075] 极特别优选的表面后交联剂为 2-羟乙基噁唑烷-2-酮、噁唑烷-2-酮及 1,3-丙二醇。

[0076] 此外,也可使用包含其它可聚合烯键式不饱和基团的表面后交联剂,如描述于 DE 37 13 601 A1。

[0077] 表面后交联剂的量为优选地 0.001 至 2 重量%,更优选地 0.02 至 1 重量%,最优选地 0.05 至 0.2 重量%,各自基于聚合物颗粒计。

[0078] 在本发明的一个优选的实施方案中,在表面后交联之前、过程中或之后,除了施用所述表面后交联剂之外还将多价阳离子施用于颗粒表面。

[0079] 可用于本发明方法的多价阳离子为,例如,二价阳离子(例如锌、镁、钙、铁及镉的阳离子)、三价阳离子(例如铝、铁、铬、稀土元素及锰的阳离子)、四价阳离子(例如钛及锆的阳离子)。可能的抗衡离子为,例如,氯离子、溴离子、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根及羧酸根(例如乙酸根及乳酸根)。优选硫酸铝

及乳酸铝。除了金属盐,还可使用多胺作为多价阳离子。

[0080] 所用多价阳离子的量为,例如,0.001至1.5重量%、优选地0.005至1重量%、更优选地0.02至0.8重量%,各自基于所述聚合物颗粒计。

[0081] 所述表面后交联通常以这样一种方式进行,即将所述表面后交联剂的溶液喷洒至干燥过的聚合物颗粒之上。喷洒之后,将涂覆有表面后交联剂的聚合物颗粒加热干燥,表面后交联反应可在干燥之前或干燥过程中发生。

[0082] 所述表面后交联剂的溶液的喷洒优选地在具有移动的混合工具的混合机(例如螺杆式混合机、圆盘式混合机及桨式混合机)中完成。特别优选诸如桨式混合机的卧式混合机,极特别优选立式混合机。卧式混合机与立式混合机的区别在于混合轴的位置,即卧式混合机具有水平安装的混合轴而立式混合机具有竖直安装的混合轴。合适的混合机为,例如卧式 Pflugschar®犁铧混合机(Gebr. **Lödige** Maschinenbau GmbH; Paderborn ;Germany)、Vrieco-Nauta 连续混合机(Hosokawa Micron BV ;Doetinchem ;the Netherlands)、Processall Mixmill 混合机(Processall Incorporated ;Cincinnati ;US)和 Schugi Flexomix®(Hosokawa Micron BV ;Doetinchem ;the Netherlands)。然而,也可在流化床中喷洒所述表面后交联剂溶液。

[0083] 表面后交联剂通常以水溶液的形式使用。非水溶剂的含量和/或溶剂的总量可用于调节表面后交联剂进入聚合物颗粒的渗透深度。

[0084] 当仅用水作为溶剂时,有利地加入表面活性剂。这可改进润湿性能并降低结块倾向。然而,优选使用溶剂混合物,例如异丙醇/水、1,3-丙二醇/水和丙二醇/水,其中以质量计的混合比优选为20:80至40:60。

[0085] 加热干燥优选地在接触式干燥器,更优选桨式干燥器,最优选圆盘式干燥器中进行。合适的干燥器为,例如,Hosokawa Bepex®卧式桨式干燥器(Hosokawa Micron GmbH ;Leingarten ;Germany)、Hosokawa Bepex®圆盘式干燥器(Hosokawa Micron GmbH ;Leingarten ;Germany)及 Nara 桨式干燥器(NARA Machinery Europe ;Frechen ;Germany)。此外,也可使用流化床干燥器。

[0086] 干燥可在混合机自身中,通过加热夹套或吹入热空气实现。同样合适的为下游干燥器,例如柜式干燥器、旋转管式烘箱或可加热的螺杆。特别有利地是在流化床干燥器中合并干燥。

[0087] 优选的干燥温度在100至250℃、优选120至220℃、更优选130至210℃、最优选150至200℃范围内。此温度下在反应混合机或干燥器中的优选停留时间为优选地至少10分钟,更优选地至少20分钟,最优选地至少30分钟,通常至多60分钟。

[0088] 随后,可将经过表面后交联的聚合物颗粒再分级,将过小和/或过大的聚合物颗粒移除并回收至方法中。

[0089] 为进一步改进性质,可将经过表面后交联的聚合物颗粒涂布或再润湿。

[0090] 再润湿优选地在30至80℃、更优选地35至70℃和最优选地40至60℃下进行。在过低的温度下,吸水性聚合物颗粒倾向于结块,而在较高的温度下,水已明显蒸发。用于再润湿的水的量为优选地1至10重量%、更优选地2至8重量%和最优选地3至5重量%。再润湿提高了聚合物颗粒的机械稳定性并降低了其带静电的倾向。

[0091] 适于改进溶胀率和渗透性(SFC)的涂料为例如无机惰性物质,例如水不溶性金属

盐、有机聚合物、阳离子聚合物和二价或多价金属阳离子。适于粉尘粘结 (dust binding) 的涂料为例如多元醇。适于抵消聚合物颗粒的不期望的结块倾向的涂料为,例如,热解法二氧化硅如 Aerosil® 200 和表面活性剂如 Span® 20。

[0092] 所述吸水性聚合物颗粒的含湿量优选地为 1 至 15 重量%、更优选 2 至 10 重量%、最优选 3 至 5 重量%,通过 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的检测方法 No. WSP 230.2-05 “Moisture Content” 来测量含湿量。

[0093] 所述吸水性聚合物颗粒的离心保留容量 (CRC) 为通常至少 15g/g、优选地至少 20g/g、优选地至少 22g/g、更优选地至少 24g/g、最优选地至少 26g/g。所述吸水性聚合物颗粒的离心保留容量 (CRC) 通常少于 60g/g。通过 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的检测方法 No. WSP 241.2-05 “Centrifuge retention capacity” 来测量离心保留容量 (CRC)。

[0094] 所述吸水性聚合物颗粒在 49.2g/cm² 压力下的吸收量为通常至少 15g/g、优选地至少 20g/g、优选地至少 22g/g、更优选地至少 24g/g、最优选地至少 26g/g。所述吸水性聚合物颗粒在 49.2g/cm² 压力下的吸收量通常少于 35g/g。在 49.2g/cm² 压力下的吸收量以与 EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 推荐的测试方法 No. WSP242.2-05 “Absorption under Pressure” 类似的方法测量,只是确立的压力为 49.2g/cm² 而不是 21.0g/cm²。

[0095] 本发明进一步提供了制备本发明的组合物的方法,通过

[0096] i) 将至少一种氧化酶与吸水性聚合物颗粒混合和 / 或

[0097] ii) 将至少一种氧化酶与吸水性聚合物一起研磨和 / 或

[0098] iii) 将至少一种氧化酶喷洒于吸水性聚合物颗粒上和

[0099] iv) 任选地将 i)、ii) 和 / 或 iii) 中获得的组合物与吸水性聚合物颗粒一起混合。

[0100] 方案 i) 和 iii) 是优选的。

[0101] 在本发明的一个优选实施方案中,所述吸水性聚合物颗粒还与所述氧化酶的底物一起混合,其中方案 i) 至 iv) 同样合适。

[0102] 混合的类型不受任何限制并且可在早至吸水性聚合物颗粒的制备过程中实现,例如在表面后交联后的冷却或随后的分级过程中,或者在特定的混合机中实现。合适的混合机已在上文中针对所述吸水性聚合物颗粒的表面后交联描述。

[0103] 研磨的类型同样不受任何限制。合适的装置已在上文中针对所述吸水性聚合物颗粒的粉碎描述。

[0104] 喷洒的类型不受任何限制。

[0105] 在本发明的另一个优选实施方案中,一种包含吸水性聚合物颗粒和至少一种氧化酶的本发明的组合物 A) 和另一种包含吸水性聚合物颗粒和所述至少一种氧化酶的至少一种底物的组合物 B) 被分开制备然后混合。

[0106] 组合物 A) 与组合物 B) 的混合比为优选地 0.01 至 100,更优选地 0.1 至 10,最优选地 0.5 至 2。

[0107] 混合的类型不受任何限制。

[0108] 在由吸水性聚合物颗粒、至少一种氧化酶和任选地至少一种底物制备粉末混合物的过程中,有利地使用了防尘剂。合适的防尘剂为聚甘油、聚乙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷与

环氧丙烷的无规或嵌段共聚物。适于此目的其它防尘剂为多羟基化合物（例如甘油、山梨糖醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和季戊四醇）的多乙氧基化物或多丙氧基化物。其实例为 n 重乙氧基化的三羟甲基丙烷或甘油，其中 n 为 1 至 100 的一个整数。其它实例为嵌段共聚物，例如整体已被 n 重乙氧基化然后被 m 重丙氧基化的三羟甲基丙烷或甘油，其中 n 为 1 至 40 的一个整数， m 为 1 至 40 的一个整数。嵌段的顺序也可相反。

[0109] 所述氧化酶可作为未处理过的提取物或者以浓缩形式使用。也可使用固定于载体上的氧化酶。合适的载体为，例如，粘土矿物质、膨润土、硅胶、面粉、纤维素、水不溶性磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐和阳离子、非离子或阴离子聚合物、活性炭、氧化铝、二氧化钛、热解法二氧化硅。载体可为粒状或纤维状。与载体结合可通过共价或吸收。

[0110] 在另一个实施方案中，制备了具有较高特异性催化过氧化酶活性的本发明组合物，其特异性催化过氧化酶活性为通常 1 至 10000 $\mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot\text{min}$ ，优选地 5 至 5000 $\mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot\text{min}$ ，更优选地 10 至 1000 $\mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot\text{min}$ 。然后可用其它吸水性聚合物颗粒将由此所得的高度浓缩的组合物稀释至所需最终含量。

[0111] 在另一个优选实施方案中，制备了至少两种基于吸水性聚合物颗粒的组合物的混合物，其中之一包含酶并且另一个包含底物。混合比可为 1 : 99 至最高达 99 : 1。特别优选尺寸类似的吸水性聚合物颗粒的混合物。

[0112] 混合的类型不受任何限制，并且可在早至两种组合物之一的制备过程中实现，例如在表面后交联后的冷却、随后的分级过程中，或者在特定的混合机中实现。合适的混合机已在上文针对所述吸水性聚合物颗粒的表面后交联描述。

[0113] 本发明进一步提供了包含至少一种本发明组合物的卫生用品，和包含吸水性聚合物颗粒、至少一种氧化酶和所述氧化酶的底物的卫生用品，所述氧化酶基本上不含过氧化酶或者所述氧化酶的特异性催化过氧化酶活性低于 0.001 $\mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot\text{min}$ ，尤其是用于妇女卫生巾的卫生用品、用于轻度和重度失禁的卫生用品或小动物垫褥。

[0114] 所述卫生用品通常包括不透水的底面、透水的顶面和二者间的本发明的吸水性聚合物颗粒和纤维素纤维的吸收芯。所述吸收芯中本发明的吸水性聚合物的比例为优选地 20 至 100 重量%，优选地 50 至 100 重量%。

[0115] 本发明的卫生用品也可包括本发明的组合物以外的适当氧化酶的底物。在此情况下，底物仅在加载液体时才会被输送至氧化酶。

[0116] 此外，也可将所述吸水性聚合物颗粒、氧化酶和底物分开引入至所述吸收芯。

[0117] 所述吸水性聚合物颗粒借助下述试验方法进行试验。

[0118] 方法：

[0119] 除非另外申明，测量应在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的环境温度和 $50 \pm 10\%$ 的相对空气湿度下进行。在测量前先将所述吸水性聚合物颗粒充分混合。

[0120] 离心保留容量

[0121] 离心保留容量 (CRC) 通过 EDANA 推荐的测试方法 No. WSP241.2-05 “Centrifuge Retention Capacity” 来测量。

[0122] 细菌诱导的氨释放

[0123] DSM1 介质 (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH) 由 5.0g/L 的来自肉的胨 (Merck KGaA ;Darmstadt ;Germany ;Art. No. 1.07214) 和 3.0g/L 的

肉提取物 (Merck KGaA, Darmstadt ;Germany ;Art. No. 1103979) 制备并被调节至 $\text{pH} = 7.0$ 。用 *Proteus mirabilis* (奇异变形菌) ATCC 14153 将 50mL 的 DSM1 介质接种至 $\text{OD} = 0.1$, 并在 250mL 的有挡板的 Erlenmeyer 瓶中于 37°C 和 220rpm 下孵育 15 小时。由此制备的培养物的细胞密度为约 10^9CFU/ml ($\text{OD} = 2.0-2.5$)。

[0124] 合成尿是由 25g/L 脲 (无菌过滤的)、9.0g/L 氯化钠、0.5g/L 的 β -D-葡萄糖、1g/L 来自肉的脲和 1g/L 的肉提取物制备。所述合成尿在加入无菌过滤的浓缩脲溶液之前进行高压灭菌。

[0125] 将 125mL 的聚丙烯组织学烧杯高压灭菌, 然后加入吸收 50mL 合成尿所需量的吸水性聚合物颗粒 (由离心保留容量计算而得)。然后对 50mL 的合成尿接种 $50\mu\text{L}$ 的细菌菌种溶液, 相应于约 10^6CFU/ml 的总浓度, 并与吸水性聚合物颗粒混合, 然后将带有扩散试管的盖子 (**Drägerwerk** AG&Co. KGaA ;Lübeck ;Germany ;**Dräger** Tube® Ammonia 20/a-D ; Art. No. 8101301) 立刻拧紧。于 37°C 下持续 48 小时观察氨的释放。

实施例

[0126] 实施例是用 Hysorb® B7065 (BASF SE ;Ludwigshafen ;Germany) 进行的, 它是基于丙烯酸钠的市售的表面后交联吸水聚合物颗粒, 其中和度为 70 至 75mol%。

[0127] 这类表面后交联吸水性聚合物颗粒市售可得, 例如购自 BASF Aktiengesellschaft (商品名 HySorb®)、购自 Stockhausen GmbH (商品名 :Favor®) 和购自 Nippon Shokubai Co., Ltd. (商品名 :Aqualic®)。

[0128] 实施例 1

[0129] 将 20g 吸水性聚合物颗粒称量加入装有 0.02g “Gluzyme® Mono 10000BG” (Novozymes A/S ;Bagsvaerd ;Denmark) 的 50mL 玻璃瓶内。“Gluzyme® Mono 10000BG” 为特异性催化活性为 $10000\mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot\text{min}$ 的葡萄糖氧化酶。随后, 将该混合物转移进一个大的瓷研钵 (内径 16cm) 并在其中研磨约 5 分钟。此外, 将样品在转鼓混合机中于 46rpm 再次均匀化 20 分钟。

[0130] 实施例 2

[0131] 将 0.33g “Multifect® G0 5000L” (Genencor International B.V. ;Leiden ;The Netherlands) 称量加入 25mL 青霉素瓶内, 用超纯水补充至 10g。“Multifect® G0 5000L” 为特异性催化活性为 $4000\mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot\text{min}$ 的葡萄糖氧化酶。

[0132] 将 20.0g 吸水性聚合物颗粒加入至一个经过修改的咖啡磨 (Blender 8012 Model 34BL99 ;Waring Laboratory ;US), 其具有不锈钢附件 (内径 8cm, 内部高度 4cm, 工具直径 7cm, 盖子上的添加点离边缘 1.3cm 远, 挡板在盖子上)。经过修改的咖啡磨在 3 级下操作。用具有套管的注射器慢慢加入 0.60g 的酶溶液。添加结束后, 将该吸水性聚合物颗粒转移进玻璃皿并在通风橱中室温放置 30 分钟。

[0133] 实施例 3

[0134] 方法如实施例 2, 只是将 0.33g “GC 199Enzyme Preparation” (Genencor International B.V. ;Leiden ;The Netherlands) 称量加入 25mL 的青霉素瓶, 用超纯水补充至 10g。“GC 199Enzyme Preparation” 是一种特异性催化活性为 $1500\mu\text{mol/g}$ 底物 $\cdot\text{min}$ 的葡萄糖氧化酶。

[0135] 实施例 4

[0136] 方法如实施例 1, 只是将吸收性聚合物颗粒事先与 12.8 重量%的 β -D- 葡萄糖掺混, 并且在合成尿的制备中, 省略 β -D- 葡萄糖。

[0137] 实施例 5

[0138] 将 3.4g 磷酸氢钾称量加入并用去离子水补充至 250mL。将 5.7g 磷酸氢二钾称量加入至第二个标准烧瓶中, 同样地补充至 250mL。随后, 将足量的磷酸氢钾溶液加入至磷酸氢二钾溶液, 以使 pH 为 7 (缓冲溶液)。

[0139] 将 267mg “Gluzyme [®] Mono 10000BG” (Novozymes A/S; Bagsvaerd; Denmark) 在 80g 缓冲液 (酶溶液) 中打浆。

[0140] 将 270g 吸水性聚合物颗粒加入至 CNUM5EV 型 Bosch MultiMixx47 (Robert Bosch **Hausgeräte** GmbH; Munich, Germany), 其具有 3 棒搅拌器并于 3 级下搅拌。8.1g 酶溶液用喷雾器 (800L/h 氮气) 喷洒。之后于 1 级下再搅拌 10 分钟, 然后, 用刷子将覆盖器壁的材料移除之后, 于 1 级下另外搅拌 10 分钟。

[0141] 将 50g 该混合物与 1g β -D- 葡萄糖在瓷研钵 (内径 16cm) 内研磨, 然后在转鼓搅拌器中于 32rpm 匀化 30 分钟。在用于细菌诱导氨释放的合成尿的制备中, 省略 β -D- 葡萄糖。

[0142] 表 1: 试验结果

[0143]

实施例	CRC [g/g]	达到 1500 ppm · h 的氨的时间或 48 h 后的值
Hysorb[®] B7065	29.8	8.75 h
1	30.1	测不到氨
2	29.0	30 ppm.h
3	29.3	45 ppm.h
4	26.4	测不到氨
5	26.9	测不到氨

[0144]