

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. November 2010 (18.11.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/130666 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61L 15/38 (2006.01) A61L 15/46 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/056313

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Mai 2010 (10.05.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

09160285.4 14. Mai 2009 (14.05.2009) EP
09165278.4 13. Juli 2009 (13.07.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAIG, Volker [DE/
DE]; In der Steig 4, 69469 Weinheim-Lützelshausen
(DE). DANIEL, Thomas [DE/DE]; Otto Hahn Str. 9,
67165 Waldsee (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigsha-
fen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: DEODORIZING COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung : GERUCHSINHIBIERENDE ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to deodorizing compositions which contain water-absorbing polymer particles and at least one oxidase.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft geruchsinhibierende Zusammensetzungen, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel und mindestens eine Oxidase.



WO 2010/130666 A2

Geruchsinhibierende Zusammensetzungen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft geruchsinhibierende Zusammensetzungen, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel und mindestens eine Oxidase.

Wasserabsorbierende Polymerpartikel werden zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden auch als Superabsorber bezeichnet.

10

Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel wird in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 71 bis 103, beschrieben.

15

Die Eigenschaften der wasserabsorbierenden Polymerpartikel können beispielsweise über die verwendete Vernetzermenge eingestellt werden. Mit steigender Vernetzermenge sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) durchläuft ein Maximum.

20

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Permeabilität des gequollenen Gelbetts (SFC) in der Windel und Absorption unter einem Druck von 49.2 g/cm² (AUL0.7psi), werden wasserabsorbierende Polymerpartikel im allgemeinen oberflächennachvernetzt. Dadurch steigt der Vernetzungsgrad der Partikeloberfläche, wodurch die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi) und die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) zumindest teilweise entkoppelt werden können. Diese Oberflächennachvernetzung kann in wässriger Gelphase durchgeführt werden. Vorzugsweise werden aber getrocknete, gemahlene und abgesiebte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Oberflächennachvernetzer beschichtet, thermisch oberflächennachvernetzt und getrocknet. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der wasserabsorbierenden Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können.

25

30

35 WO 99/08726 A1 lehrt die Verwendung von Kombinationen aus Haloperoxidasen und Wasserstoffperoxidquellen zur Geruchsinhibierung.

WO 2004/112851 A1 beschreibt enzymhaltige Zusammensetzungen, die beispielsweise als Wundauflagen verwendet werden können. Insbesondere soll Laktatoxidase in Wunden enthaltendes Laktat abbauen und einer Übersäuerung vorbeugen.

40

WO 2006/078868 A2 offenbart ein Konservierungssystem für Lebensmittel, bestehend aus einem superabsorbierenden Material und Bakterieninhibitoren.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung geruchsinhibierender wasserabsorbierender Polymerpartikel.

10 Gelöst wurde die Aufgabe durch geruchsinhibierende Zusammensetzungen, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel und mindestens eine Oxidase, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Peroxidasen ist oder die spezifische katalytische Peroxidaseaktivität der Zusammensetzung weniger als $0,001 \mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ beträgt.

15 Oxidasen übertragen bei der Oxidation des Substrats freiwerdende Elektronen auf Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid. Gemäß der systematischen Nomenklatur der Enzymkommission der International Union of Biochemistry (IUB) gehören die Oxidasen zur ersten Enzymklasse.

20 Geeignete Oxidasen sind Oxidasen der Gruppe EC 1.1.3.x, wie Glukoseoxidasen (EC-Nummer 1.1.3.4), der Gruppe EC 1.3.3.x, wie Bilirubinoxidasen (EC-Nummer 1.3.3.5), der Gruppe EC 1.4.3.x, wie Glyzinoxidasen (EC-Nummer 1.4.3.19), der Gruppe EC 1.5.3.x, wie Polyaminoxidasen (EC-Nummer 1.5.3.11), der Gruppe EC 1.6.3.x, wie NAD(P)H-Oxidasen (EC-Nummer 1.6.3.1), der Gruppe EC 1.7.3.x, wie Hydroxylaminoxidasen (EC-Nummer 1.7.3.4), der Gruppe EC 1.8.3.x, wie Sulfitoxidasen (EC-Nummer 1.8.3.1), der Gruppe EC 1.9.3.x, wie Cytochromoxidasen (EC-Nummer 25 1.9.3.1), der Gruppe EC 1.10.3.x, wie Katecholoxidasen (EC-Nummer 1.10.3.1), der Gruppe EC 1.16.3.x, wie Ferroxidase (EC-Nummer 1.16.3.1), der Gruppe EC 1.17.3.x, wie Xanthinoxidasen (EC-Nummer 1.17.3.2), und der Gruppe EC 1.21.3.z, wie Reticulinoxidasen (EC-Nummer 1.21.3.3).

30 Vorteilhaft wird eine Glukoseoxidase (EC-Nummer 1.1.3.4) eingesetzt. Noch vorteilhafter ist es, wenn die Glukoseoxidase sehr wenig oder gar keine Catalase (EC-Nummer 1.11.1.6) enthält.

35 Die Oxidasen können auch verkapselt eingesetzt werden, so dass sie erst bei Zugabe von Flüssigkeit zur Verfügung stehen, beispielsweise durch eine Beschichtung mit wasserlöslichen Polymeren wie Polyvinylalkohol.

40 Die spezifische katalytische Oxidaseaktivität der geruchsinhibierenden Zusammensetzung beträgt vorzugsweise von $0,01$ bis $1.000 \mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, besonders bevorzugt von $0,1$ bis $100 \mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, ganz besonders bevorzugt von 1 bis $10 \mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Die spezifische katalytische Oxidaseaktivität der Zusammensetzung kann mit üblichen Methoden bestimmt werden. Besser ist jedoch die katalytische Aktivität der Oxidase selber zu bestimmen und die spezifische katalytische Oxidaseaktivität der Zusammensetzung rechnerisch zu ermitteln.

5

Die geruchsinhibierenden Zusammensetzungen können zusätzlich noch das Substrat der Oxidase enthalten. Ein Substrat ist eine Verbindung die vom Enzym in einer chemischen Reaktion umgesetzt wird. Der erste Schritt einer enzymatischen Reaktion besteht in der Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes, der nach der Reaktion zur Freisetzung von Produkt und Enzym führt, so daß der Katalysezyklus erneut durchlaufen werden kann. Ein Enzym kann ggf. mehrere verschiedene Substrate umsetzen, die oft chemisch ähnlich sind. Substrate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Substrate der erfindungsgemäß einsetzbaren Oxidasen, beispielsweise β -D-Glukose für Glukoseoxidase.

10

Es werden vorzugsweise von 0,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 8 bis 15 Gew.-% des Substrates eingesetzt, jeweils bezogen auf die wasserabsorbierenden Polymerpartikel.

15

Die Substrate können auch verkapselt eingesetzt werden, so dass sie erst bei Zugabe von Flüssigkeit der Oxidase zur Verfügung stehen, beispielsweise durch eine Beschichtung mit wasserlöslichen Polymeren wie Polyvinylalkohol. Es ist aber auch möglich stattdessen oder zusätzlich die erfindungsgemäß einzusetzenden Oxidasen zu verkapseln.

20

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass Oxidasen unangenehme Gerüche in Hygieneartikeln vermindern können, insbesondere durch Schwefelverbindungen verursachte unangenehme Gerüche. Möglicherweise wird dies durch infolge der katalytischen Oxidaseaktivität erzeugtes Wasserstoffperoxid bewirkt. Peroxidasen zersetzen Wasserstoffperoxid. Daher ist die gleichzeitige Verwendung von Peroxidasen zu vermeiden.

25

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 97 Gew.-%, wasserabsorbierende Polymerpartikel.

30

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel enthalten vorzugsweise zu mindestens 50 Gew.-% polymerisierte Acrylsäure oder deren Salze. Weiterhin sind die wasserabsorbierenden Polymerpartikel vorzugsweise oberflächennachvernetzt.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel mit einem Zinksalz beschichtet.

40

Geeignete Zinksalze sind beispielsweise Zinkhydroxid, Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinkcitrat, Zinkacetat und Zinklaktat. Vorzugsweise werden Zinksalze von Fettsäuren beispielsweise der Ricinolsäure eingesetzt.

- 5 Die eingesetzte Menge an Zinksalz beträgt vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das wasserabsorbierende Polymer.

- 10 Die Zinksalze werden üblicherweise als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, eingesetzt.

Durch zusätzliche Beschichtung der Polymerpartikel mit Zinksalzen kann die Verfärbungsneigung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel günstig beeinflusst werden.

- 15 Im Folgenden wird die Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel näher erläutert.

- 20 Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden beispielsweise durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, enthaltend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert sein kann,
b) mindestens einen Vernetzer,
c) mindestens einen Initiator,
25 d) optional ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere und
e) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere, hergestellt und sind üblicherweise wasserunlöslich.

- 30 Die Monomeren a) sind vorzugsweise wasserlöslich, d.h. die Löslichkeit in Wasser bei 23°C beträgt typischerweise mindestens 1 g/100 g Wasser, vorzugsweise mindestens 5 g/100 g Wasser, besonders bevorzugt mindestens 25 g/100 g Wasser, ganz besonders bevorzugt mindestens 35 g/100 g Wasser.

- 35 Geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, und Itaconsäure. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

- 40 Weitere geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS).

Verunreinigungen können einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation haben. Daher sollten die eingesetzten Rohstoffe eine möglichst hohe Reinheit aufweisen. Es

ist daher oft vorteilhaft die Monomeren a) speziell zu reinigen. Geeignete Reinigungsverfahren werden beispielsweise in der WO 2002/055469 A1, der WO 2003/078378 A1 und der WO 2004/035514 A1 beschrieben. Ein geeignetes Monomer a) ist beispielsweise eine gemäß WO 2004/035514 A1 gereinigte Acrylsäure mit 99,8460 Gew.-%
5 Acrylsäure, 0,0950 Gew.-% Essigsäure, 0,0332 Gew.-% Wasser, 0,0203 Gew.-% Propionsäure, 0,0001 Gew.-% Furfurale, 0,0001 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, 0,0003 Gew.-% Diacrylsäure und 0,0050 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether.

Der Anteil an Acrylsäure und/oder deren Salzen an der Gesamtmenge der Monomeren
10 a) beträgt vorzugsweise mindestens 50 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 mol-%.

Die Monomere a) enthalten üblicherweise Polymerisationsinhibitoren, vorzugsweise
15 Hydrochinonhalbether, als Lagerstabilisator.

Die Monomerlösung enthält vorzugsweise bis zu 250 Gew.-ppm, bevorzugt höchstens
130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindestens
10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere um
20 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf das unneutralisierte Monomer a). Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ)
25 und/oder alpha-Tocopherol (Vitamin E).

Geeignete Vernetzer b) sind Verbindungen mit mindestens zwei zur Vernetzung geeigneten Gruppen. Derartige Gruppen sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Gruppen, die in die Polymerkette radikalisch einpolymerisiert werden können, und funktionelle Gruppen, die mit den Säuregruppen des Monomeren a) kovalente Bindungen
30 ausbilden können. Weiterhin sind auch polyvalente Metallsalze, die mit mindestens zwei Säuregruppen des Monomeren a) koordinative Bindungen ausbilden können, als Vernetzer b) geeignet.

Vernetzer b) sind vorzugsweise Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Tetraallyloxyethan, wie in EP 0 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 0 547 847 A1, EP 0 559 476 A1,
40 EP 0 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 2003/104299 A1, WO 2003/104300 A1, WO 2003/104301 A1 und DE 103 31 450 A1 beschrieben, gemischte Acrylate, die ne-

ben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 103 31 456 A1 und DE 103 55 401 A1 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 2002/032962 A2 beschrieben.

5

Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittrialylether, Tetraalloxyethan, Methylenbis-methacrylamid, 15-fach ethoxiliertes Trimethylolpropantriacyrat, Polyethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat und Triallylamin.

- 10 Ganz besonders bevorzugte Vernetzer b) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerine, wie sie beispielsweise in WO 2003/104301 A1 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Di- und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glycerins. Ganz besonders bevorzugt sind Di- oder Triacrylate des 1- bis 5-fach ethoxylierten
- 15 und/oder propoxylierten Glycerins. Am meisten bevorzugt sind die Triacrylate des 3- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerins, insbesondere das Triacrylat des 3-fach ethoxylierten Glycerins .

- 20 Die Menge an Vernetzer b) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6 Gew.-%, jeweils bezogen auf Monomer a). Mit steigendem Vernetzergehalt sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² durchläuft ein Maximum.

- 25 Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen Radikale erzeugende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise thermische Initiatoren, Redox-Initiatoren, Photoinitiatoren. Geeignete Redox-Initiatoren sind Natriumperoxodisulfat/Ascorbinsäure, Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat/Natriumbisulfit und Wasserstoffperoxid/Natriumbisulfit. Vorzugsweise werden Mischungen
- 30 aus thermischen Initiatoren und Redox-Initiatoren eingesetzt, wie Natriumperoxodisulfat/Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Als reduzierende Komponente wird aber vorzugsweise ein Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann
- 35 Chemicals; Heilbronn; DE) erhältlich.

- Mit den ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren a) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat.
- 40

Als wasserlösliche Polymere e) können Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, modifizierte Cellulose, wie Methylcellulose oder Hydroxyethylcellulose, Gelatine, Polyglykole oder Polyacrylsäuren, vorzugsweise Stärke, Stärkederivate und modifizierte Cellulose, eingesetzt werden.

5

Üblicherweise wird eine wässrige Monomerlösung verwendet. Der Wassergehalt der Monomerlösung beträgt vorzugsweise von 40 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 45 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 65 Gew.-%. Es ist auch möglich Monomersuspensionen, d.h. Monomerlösungen mit überschüssigem Monomer

10

a), beispielsweise Natriumacrylat, einzusetzen. Mit steigendem Wassergehalt steigt der Energieaufwand bei der anschließenden Trocknung und mit sinkendem Wassergehalt kann die Polymerisationswärme nur noch ungenügend abgeführt werden.

15

Die bevorzugten Polymerisationsinhibitoren benötigen für eine optimale Wirkung gelösten Sauerstoff. Daher kann die Monomerlösung vor der Polymerisation durch Inertisierung, d.h. Durchströmen mit einem inerten Gas, vorzugsweise Stickstoff oder Kohlendioxid, von gelöstem Sauerstoff befreit werden. Vorzugsweise wird der Sauerstoffgehalt der Monomerlösung vor der Polymerisation auf weniger als 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt auf weniger als 0,5 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt auf weniger als 0,1 Gew.-ppm, gesenkt.

20

Geeignete Reaktoren sind beispielsweise Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Knetter wird das bei der Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung oder -suspension entstehende Polymergel durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich zerkleinert, wie in WO 2001/038402 A1 beschrieben. Die Polymerisation auf dem Band wird beispielsweise in DE 38 25 366 A1 und US 6,241,928 beschrieben. Bei der Polymerisation in einem Bandreaktor entsteht ein Polymergel, das in einem weiteren Verfahrensschritt zerkleinert werden muss, beispielsweise in einem Extruder oder Knetter.

25

Es ist aber auch möglich eine wässrige Monomerlösung zu vertropfen und die erzeugten Tropfen in einem erwärmten Trägergasstrom zu polymerisieren. Hierbei können die Verfahrensschritte Polymerisation und Trocknung zusammengefasst werden, wie in WO 2008/040715 A2 und WO 2008/052971 A1 beschrieben.

30

Die Säuregruppen der erhaltenen Polymergele sind üblicherweise teilweise neutralisiert. Die Neutralisation wird vorzugsweise auf der Stufe der Monomeren durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise von 25 bis 85 mol-%, für „saure“ Polymergele besonders bevorzugt von 30 bis 60 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 35 bis 55 mol-%, für „neutrale“ Polymergele besonders bevorzugt von 65 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 70 bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vor-

40

zugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallkarbonate oder Alkalimetallhydrogenkarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat sowie deren Mischungen.

Es ist aber auch möglich die Neutralisation nach der Polymerisation auf der Stufe des bei der Polymerisation entstehenden Polymergels durchzuführen. Weiterhin ist es möglich bis zu 40 mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 mol-%, der Säuregruppen vor der Polymerisation zu neutralisieren indem ein Teil des Neutralisationsmittels bereits der Monomerlösung zugesetzt und der gewünschte Endneutralisationsgrad erst nach der Polymerisation auf der Stufe des Polymergels eingestellt wird. Wird das Polymergel zumindest teilweise nach der Polymerisation neutralisiert, so wird das Polymergel vorzugsweise mechanisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Extruders, wobei das Neutralisationsmittel aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen und dann sorgfältig untergemischt werden kann. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung extrudiert werden.

Das Polymergel wird dann vorzugsweise mit einem Bandrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, beträgt, wobei der Restfeuchtegehalt gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Moisture Content" bestimmt wird. Bei einer zu hohen Restfeuchte weist das getrocknete Polymergel eine zu niedrige Glasübergangstemperatur T_g auf und ist nur schwierig weiter zu verarbeiten. Bei einer zu niedrigen Restfeuchte ist das getrocknete Polymergel zu spröde und in den anschließenden Zerkleinerungsschritten fallen unerwünscht große Mengen an Polymerpartikeln mit zu niedriger Partikelgröße („fines“) an. Der Feststoffgehalt des Gels beträgt vor der Trocknung vorzugsweise von 25 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%. Wahlweise kann zur Trocknung aber auch ein Wirbelbettrockner oder ein Schaufeltrockner verwendet werden.

Das getrocknete Polymergel wird hiernach gemahlen und klassiert, wobei zur Mahlung üblicherweise ein- oder mehrstufige Walzenstühle, bevorzugt zwei- oder dreistufige Walzenstühle, Stiftmühlen, Hammermühlen oder Schwingmühlen, eingesetzt werden können.

Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 200 μm , besonders bevorzugt von 250 bis 600 μm , ganz besonders von 300 bis 500 μm . Die mittlere Partikelgröße der Produktfraktion kann mittels der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) emp-

fohlenen Testmethode Nr. WSP 220.2-05 "Partikel Size Distribution" ermittelt werden, wobei die Massenanteile der Siebfraktionen kumuliert aufgetragen werden und die mittlere Partikelgröße graphisch bestimmt wird. Die mittlere Partikelgröße ist hierbei der Wert der Maschenweite, der sich für kumulierte 50 Gew.-% ergibt.

5

Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von mindestens 150 µm beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

- 10 Polymerpartikel mit zu niedriger Partikelgröße senken die Permeabilität (SFC). Daher sollte der Anteil zu kleiner Polymerpartikel („fines“) niedrig sein.

Zu kleine Polymerpartikel werden daher üblicherweise abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt. Die geschieht vorzugsweise vor, während oder unmittelbar nach der Polymerisation, d.h. vor der Trocknung des Polymergels. Die zu kleinen Polymerpartikel können vor oder während der Rückführung mit Wasser und/oder wässrigem Tensid angefeuchtet werden.

15

Es ist auch möglich in späteren Verfahrensschritten zu kleine Polymerpartikel abzutrennen, beispielsweise nach der Oberflächennachvernetzung oder einem anderen Beschichtungsschritt. In diesem Fall sind die rückgeführten zu kleinen Polymerpartikel oberflächennachvernetzt bzw. anderweitig beschichtet, beispielsweise mit pyrogener Kieselsäure.

20

- 25 Wird zur Polymerisation ein Knetreaktor verwendet, so werden die zu kleinen Polymerpartikel vorzugsweise während des letzten Drittels der Polymerisation zugesetzt. Werden die zu kleinen Polymerpartikel sehr früh zugesetzt, beispielsweise bereits zur Monomerlösung, so wird dadurch die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der erhaltenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel gesenkt. Dies kann aber beispielsweise durch Anpassung der Einsatzmenge an Vernetzer b) kompensiert werden.

30

Werden die zu kleinen Polymerpartikel sehr spät zugesetzt, beispielsweise erst in einem dem Polymerisationsreaktor nachgeschalteten Apparat, beispielsweise einem Extruder, so lassen sich die zu kleinen Polymerpartikel nur noch schwer in das erhaltene Polymergel einarbeiten. Unzureichend eingearbeitete zu kleine Polymerpartikel lösen sich aber während der Mahlung wieder von dem getrockneten Polymergel, werden beim Klassieren daher erneut abgetrennt und erhöhen die Menge rückzuführender zu kleiner Polymerpartikel.

35

- 40 Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens 850 µm, beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

40

Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens 600 µm, beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

- 5 Polymerpartikel mit zu großer Partikelgröße senken die Anquellgeschwindigkeit. Daher sollte der Anteil zu großer Polymerpartikel ebenfalls niedrig sein.

Zu große Polymerpartikel werden daher üblicherweise abgetrennt und in die Mahlung des getrockneten Polymers rückgeführt.

10

Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften oberflächennachvernetzt werden. Geeignete Oberflächennachvernetzer sind Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise polyfunktionelle Amine, polyfunktionelle Amidoamine, polyfunktionelle Epoxide, wie in

15 EP 0 083 022 A2, EP 0 543 303 A1 und EP 0 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 und EP 0 450 922 A2 beschrieben, oder β-Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A1 und US 6,239,230 beschrieben.

20

Des Weiteren sind in DE 40 20 780 C1 zyklische Karbonate, in DE 198 07 502 A1 2-Oxazolidon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidon, in DE 198 07 992 C1 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE 198 54 573 A1 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE 198 54 574 A1 N-Acyl-2-Oxazolidone, in DE 102 04 937

25 A1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A1 bizyklische Amidacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 2003/031482 A1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Oberflächennachvernetzer beschrieben.

- 30 Bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind Ethylenkarbonat, Ethylenglykoldiglycidylether, Umsetzungsprodukte von Polyamiden mit Epichlorhydrin und Gemische aus Propylenglykol und 1,4-Butandiol.

- 35 Ganz besonders bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind 2-Hydroxyethyloxazolidin-2-on, Oxazolidin-2-on und 1,3-Propandiol.

Weiterhin können auch Oberflächennachvernetzer eingesetzt werden, die zusätzliche polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 37 13 601 A1 beschrieben

40

Die Menge an Oberflächennachvernetzer beträgt vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden vor, während oder nach der Oberflächennachvernetzung zusätzlich zu den Oberflächennachvernetzern polyvalente Kationen auf die Partikeloberfläche aufgebracht.

- Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren polyvalenten Kationen sind beispielsweise zweiwertige Kationen, wie die Kationen von Zink, Magnesium, Kalzium, Eisen und Strontium, dreiwertige Kationen, wie die Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Seltenerden und Mangan, vierwertige Kationen, wie die Kationen von Titan und Zirkonium. Als Gegenion sind beispielsweise Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat und Lactat, möglich. Aluminiumsulfat und Aluminiumlaktat sind bevorzugt. Außer Metallsalzen können auch Polyamine als polyvalente Kationen eingesetzt werden.
- 10
15

- Die Einsatzmenge an polyvalentem Kation beträgt beispielsweise 0,001 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,8 Gew.-%. jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.
- 20

- Die Oberflächennachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Oberflächennachvernetzlers auf die getrockneten Polymerpartikel aufgesprüht wird.
- 25 Im Anschluss an das Aufsprühen werden die mit Oberflächennachvernetzer beschichteten Polymerpartikel thermisch getrocknet, wobei die Oberflächennachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

- Das Aufsprühen einer Lösung des Oberflächennachvernetzlers wird vorzugsweise in Mischen mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Scheibenmischer und Schaufelmischer, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind Horizontalmischer, wie Schaufelmischer, ganz besonders bevorzugt sind Vertikalmischer. Die Unterscheidung in Horizontalmischer und Vertikalmischer erfolgt über die Lagerung der Mischwelle, d.h. Horizontalmischer haben eine horizontal gelagerte Mischwelle und Vertikalmischer haben eine vertikal gelagerte Mischwelle. Geeignete Mischer sind beispielsweise Horizontale Pflugschar® Mischer (Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH; Paderborn; DE), Vrieco-Nauta Continuous Mixer (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; NL), Processall Mixmill Mixer (Processall Incorporated; Cincinnati; US) und Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; NL). Es ist aber auch möglich die Oberflächennachvernetzerlösung in einem Wirbelbett aufzusprühen.
- 30
35
40

Die Oberflächennachvernetzer werden typischerweise als wässrige Lösung eingesetzt. Über den Gehalt an nichtwässrigem Lösungsmittel bzw. Gesamtlösungsmittelmenge kann die Eindringtiefe des Oberflächennachvernetzers in die Polymerpartikel eingestellt werden.

5

Wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel verwendet, so wird vorteilhaft ein Tensid zugesetzt. Dadurch wird das Benetzungsverhalten verbessert und die Verklumpungsneigung vermindert. Vorzugsweise werden aber Lösungsmittelgemische eingesetzt, beispielsweise Isopropanol/Wasser, 1,3-Propandiol/Wasser und Propylengly-

10 kol/Wasser, wobei das Mischungsmassenverhältnis vorzugsweise von 20:80 bis 40:60 beträgt.

Die thermische Trocknung wird vorzugsweise in Kontaktrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt.

15 Geeignete Trockner sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; DE), Hosokawa Bepex® Disc Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; DE) und Nara Paddle Dryer (NARA Machinery Europe; Frechen; DE). Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

20 Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner, wie beispielsweise ein Hordentrockner, ein Drehrohrföfen oder eine beheizbare Schnecke. Besonders vorteilhaft wird in einem Wirbelschichttrockner gemischt und getrocknet.

25 Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 250°C, bevorzugt 120 bis 220°C, besonders bevorzugt 130 bis 210°C, ganz besonders bevorzugt 150 bis 200°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten, und üblicherweise
30 höchstens 60 Minuten.

Anschließend können die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel erneut klassiert werden, wobei zu kleine und/oder zu große Polymerpartikel abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt werden.

35

Die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften beschichtet oder nachbefeuchtet werden.

40 Die Nachbefeuchtung wird vorzugsweise bei 30 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 35 bis 70°C, ganz besonders bevorzugt bei 40 bis 60°C, durchgeführt. Bei zu niedrigen Temperaturen neigen die wasserabsorbierenden Polymerpartikel zum Verklumpen und bei höheren Temperaturen verdampft bereits merklich Wasser. Die zur Nachbefeuch-

tung eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 3 bis 5 Gew.-%. Durch die Nachbefeuchtung wird die mechanische Stabilität der Polymerpartikel erhöht und deren Neigung zur statischen Aufladung vermindert.

5

Geeignete Beschichtungen zur Verbesserung der Anquellgeschwindigkeit sowie der Permeabilität (SFC) sind beispielsweise anorganische inerte Substanzen, wie wasserunlösliche Metallsalze, organische Polymere, kationische Polymere sowie zwei- oder mehrwertige Metallkationen. Geeignete Beschichtungen zur Staubbindung sind beispielsweise Polyole. Geeignete Beschichtungen gegen die unerwünschte Verbackungsneigung der Polymerpartikel sind beispielsweise pyrogene Kieselsäure, wie Aerosil® 200, und Tenside, wie Span® 20.

10

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen einen Feuchtegehalt von vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%, auf, wobei der Feuchtegehalt gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Moisture Content" bestimmt wird.

15

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 22 g/g, besonders bevorzugt mindestens 24 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 26 g/g, auf. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 60 g/g. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Centrifuge Retention Capacity" bestimmt.

20

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 22 g/g, besonders bevorzugt mindestens 24 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 26 g/g, auf. Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 35 g/g. Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² wird analog der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption under Pressure" bestimmt, wobei statt eines Drucks von 21,0 g/cm² ein Druck von 49,2 g/cm² eingestellt wird.

30

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, wobei

40

- i) mindestens eine Oxidase mit wasserabsorbierenden Polymerpartikeln zusammen gemischt wird und/oder
- ii) mindestens eine Oxidase mit wasserabsorbierenden Polymerpartikeln zusammen gemahlen wird und/oder
- 5 iii) mindestens eine Oxidase auf wasserabsorbierende Polymerpartikel aufgesprüht wird und
- iv) optional die gemäß i), ii) und/oder iii) erhaltene Zusammensetzung mit wasserabsorbierenden Polymerpartikeln zusammen gemischt wird.

10 Die Varianten i) und iii) sind bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel zusätzlich mit dem Substrat der Oxidase gemischt, wobei ebenfalls die Varianten i) bis iv) geeignet sind.

15

Die Art des Mischens unterliegt keiner Beschränkung und kann bereits bei der Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel, beispielsweise beim Kühlen nach der Oberflächennachvernetzung oder dem anschließenden Klassieren, oder in einem speziellen Mischer erfolgen. Geeignete Mischer wurden bereits oben bei der Oberflächennachvernetzung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beschrieben.

20

Die Art des Mahlens unterliegt ebenfalls keiner Beschränkung. Geeignete Apparate wurden bereits oben bei der Zerkleinerung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beschrieben.

25

Die Art des Aufsprühens unterliegt keiner Beschränkung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine erfindungsgemäße Zusammensetzung A), enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel und mindestens eine Oxidase, und eine weitere Zusammensetzung B), enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel und mindestens ein Substrat der mindestens einen Oxidase, getrennt hergestellt und anschließend gemischt.

30

Das Mischungsverhältnis von Zusammensetzung A) zu Zusammensetzung B) beträgt vorzugsweise von 0,01 bis 100, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10, ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 2.

35

Die Art des Mischens unterliegt keiner Beschränkung.

40

Bei der Herstellung von Pulvermischungen aus wasserabsorbierenden Polymerpartikeln, mindestens einer Oxidase und optional mindestens einem Substrat werden vorteilhaft Entstaubungsmittel eingesetzt. Geeignete Entstaubungsmittel sind Polyglyzeri-

ne, Polyethylenglykole, Polypropylen-glykole, statistische oder Block-Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid. Weitere zu diesem Zweck geeignete Entstaubungsmittel sind die Polyethoxylate oder Poly-propoxylate von Polyhydroxyverbindungen, wie Glycerin, Sorbitol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit. Beispiele hierfür sind n-fach ethoxyliertes Trimethylolpropan oder Glycerin, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 100 darstellt. Weitere Beispiele sind Block-Copolymere, wie insgesamt n-fach ethoxyliertes und dann m-fach propoxyliertes Trimethylolpropan oder Glycerin, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 40 und m eine ganze Zahl zwischen 1 und 40 darstellt. Die Reihenfolge der Blöcke kann auch umgekehrt sein.

Die Oxidase kann als Rohextrakt oder konzentriert eingesetzt werden. Es ist auch möglich immobilisierte Oxidasen auf einen Träger zu verwenden. Geeignete Träger sind beispielsweise Tonminerale, Bentonite, Kieselgele, Mehl, Cellulose, wasserunlösliche Phosphate, Carbonate oder Sulfate, sowie kationische, nichtionische oder anionische Polymere, Aktivkohle, Aluminiumoxide, Titandioxid, pyrogene Kieselsäure. Die Träger können sowohl granulär als auch faserig sein. Die Anbindung an den Träger kann kovalent oder absorptiv sein.

In einer weiteren Ausführungsform wird eine erfindungsgemäße Zusammensetzung hergestellt, die eine höhere spezifische katalytische Peroxidaseaktivität aufweist, üblicherweise 1 bis 1.0000 $\mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, vorzugsweise 5 bis 5.000 $\mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, besonders bevorzugt 10 bis 1.000 $\mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Die so erhaltene hochkonzentrierte Zusammensetzung kann dann mit weiteren wasserabsorbierenden Polymerpartikeln auf den gewünschten Endgehalt verdünnt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus mindestens zwei Zusammensetzungen auf Basis wasserabsorbierender Polymerpartikel hergestellt, von denen eine das Enzym und die andere das Substrat enthält. Das Mischungsverhältnis kann von 1 zu 99 bis zu 99 zu 1 variieren. Besonders bevorzugt ist eine Mischung von ähnlich großen wasserabsorbierenden Polymerpartikeln.

Die Art des Mischens unterliegt keiner Beschränkung und kann bereits bei der Herstellung einer der beiden Zusammensetzungen, beispielsweise beim Kühlen nach der Oberflächennachvernetzung, dem anschließenden Klassieren, oder in einem speziellen Mischer erfolgen. Geeignete Mischer wurden bereits oben bei der Oberflächennachvernetzung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beschrieben.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Hygieneartikel, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Zusammensetzung, und Hygieneartikel, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel, mindestens eine Oxidase und ein Substrat der Oxidase, wobei die Oxidase im Wesentlichen frei von Peroxidasen ist oder die spezifische katalytische Peroxidaseaktivität der Oxidase weniger als 0,001 $\mu\text{mol Sub}$

strat $\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ beträgt, insbesondere Hygieneartikel zur Damenhygiene, Hygieneartikel für leichte und schwere Inkontinenz oder Kleintierstreu.

5 Die Hygieneartikel enthalten üblicherweise eine wasserundurchlässige Rückseite, eine wasserdurchlässige Oberseite und dazwischen einen absorbierenden Kern aus den erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikeln und Cellulosefasern. Der Anteil der erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel im absorbierenden Kern beträgt vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%.

10 Die erfindungsgemäßen Hygieneartikel können das Substrat der entsprechenden Oxidase auch außerhalb der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten. In diesem Fall wird das Substrat erst bei Flüssigkeitsbeladung zur Oxidase transportiert.

15 Weiterhin können die wasserabsorbierenden Polymerpartikel, die Oxidase und das Substrat auch getrennt in den absorbierenden Kern eingebracht werden.

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden mittels der nachfolgend beschriebenen Testmethoden geprüft.

20 Methoden:

Die Messungen sollten, wenn nicht anders angegeben, bei einer Umgebungstemperatur von $23 \pm 2^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von $50 \pm 10\%$ durchgeführt werden. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden vor der Messung gut durchmischt.

25

Zentrifugenretentionskapazität (Centrifuge Retention Capacity)

Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Centrifuge Retention Capacity" bestimmt.

30

Bakterieninduzierte Ammoniakfreisetzung

35 DSM1 Medium (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH) wurde hergestellt aus 5,0 g/l Pepton aus Fleisch (Merck KGaA; Darmstadt; DE; Art. Nr. 1.07214) und 3,0 g/l Fleischextrakt (Merck KGaA; Darmstadt; DE; Art. Nr. 1103979) und auf $\text{pH} = 7,0$ eingestellt. 50 ml DSM1 Medium wurde mit *Proteus mirabilis* ATCC 14153 auf $\text{OD} = 0,1$ angeimpft und in einem 250 ml Erlenmeyerkolben mit Schikane für 15 Stunden bei 37°C und 220 Upm inkubiert. Die so hergestellten Kulturen hatten eine Zelldichte von ungefähr 10^9 KBE/ml ($\text{OD} = 2,0 - 2,5$).

40

Der synthetische Urin wurde hergestellt aus 25 g/l Harnstoff (sterilfiltriert), 9,0 g/l Natriumchlorid, 0,5 g/l β -D-Glukose, 1 g/l Pepton aus Fleisch und 1 g/l Fleischextrakt. Der

synthetische Urin wurde vor Zugabe einer sterilfiltrierten konzentrierten Harnstofflösung autoklaviert.

- 5 125 ml Polypropylen-Histologiebecher wurden autoklaviert und die zur Aufnahme von 50 ml synthetischem Urin notwendige Menge wasserabsorbierende Polymerpartikel vorgelegt (berechnet aus der Zentrifugenretentionskapazität). Dann wurden 50 ml synthetischer Urin mit 50 µL Bakterienstammlösung entsprechend einer Gesamtkonzentration von ca. 10^6 KBE/ml beimpft, mit den wasserabsorbierenden Polymerpartikeln vermischt und sofort der mit einem Diffusionsteströhrchen (Drägerwerk AG & Co. KGaA; Lübeck; DE; Dräger-Röhrchen® Ammoniak 20/a-D; Sach-Nr. 8101301) versehene Deckel aufgeschraubt. Die Ammoniakentwicklung wurde bei 37°C über 48 Stunden beobachtet.

Beispiele

- 15 Die Beispiele wurden mit Hysorb® B7065 (BASF SE; Ludwigshafen; DE), handelsüblichen oberflächennachvernetzten wasserabsorbierenden Polymerpartikeln auf Natriumacrylatbasis mit einem Neutralisationsgrad von 70 bis 75 mol-%, durchgeführt.
- 20 Derartige oberflächennachvernetzte wasserabsorbierende Polymerpartikel sind z.B. von BASF Aktiengesellschaft (Handelsname HySorb®), von Stockhausen GmbH (Handelsname Favor®) und von Nippon Shokubai Co., Ltd. (Handelsname Aqualic®) kommerziell erhältlich.

25 Beispiel 1

- 20g wasserabsorbierende Polymerpartikel wurden mit 0,02g „Gluzyme® Mono 10000 BG“ (Novozymes A/S; Bagsvaerd; DK) in eine 50ml Glasflasche eingewogen. „Gluzyme® Mono 10000 BG“ ist eine Glukoseoxidase mit einer spezifischen katalytischen Aktivität von $10.000 \mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Anschließend wurde die Mischung in den großen Porzellanmörser (16cm Innendurchmesser) überführt und dort für ca. 5 Minuten verrieben. Zusätzlich wurden die Proben nochmals 20 Minuten bei 46Upm im Taumelmischer homogenisiert.

35 Beispiel 2

- Es wurden 0,33g „Multifect® GO 5000L“ (Genencor International B.V.; Leiden; NL) in ein 25ml Penicillinglas eingewogen und mit Reinstwasser auf 10g aufgefüllt. „Multifect® GO 5000L“ ist eine Glukoseoxidase mit einer spezifischen katalytischen Aktivität von $4.000 \mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

20,0 g wasserabsorbierende Polymerpartikel wurden in eine modifizierte Kaffeemühle (Blender 8012 Model 34BL99; Waring Laboratory; US) mit einem Aufsatz aus Edelstahl

- (Innendurchmesser 8cm, Innenhöhe 4cm, Werkzeugdurchmesser 7cm, Zugabepunkt im Deckel 1,3cm vom Rand entfernt, Stromstörer im Deckel) eingefüllt. Die modifizierte Kaffeemühle wurde auf Stufe 3 betrieben. Über eine Spritze mit Kanüle wurden 0,60g der Enzymlösung langsam zugegeben. Nach Ende der Zugabe wurden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel in eine Glasschale umgefüllt und 30 Minuten im Abzug bei Zimmertemperatur offen stehen lassen.

Beispiel 3

- Es wurde verfahren wie unter Beispiel 2, wobei 0,33g „GC 199 Enzyme Preparation“ (Genencor International B.V.; Leiden; NL) in ein 25ml Penicillinglas eingewogen und mit Reinstwasser auf 10g aufgefüllt wurden. „GC 199 Enzyme Preparation“ ist eine Glukoseoxidase mit einer spezifischen katalytischen Aktivität von 1.500 $\mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Beispiel 4

- Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel vorher mit 12,8 Gew.-% β -D-Glukose abgemischt und bei der Herstellung des Synthetischen Urins die β -D-Glukose weggelassen wurde.

Beispiel 5

- 3,4g Kaliumhydrogenphosphat wurden eingewogen und mit entionisiertem Wasser auf 250ml aufgefüllt. In einem zweiten Messkolben wurden 5,7g Dikaliumhydrogenphosphat eingewogen und ebenfalls auf 250ml aufgefüllt. Anschließend wurde so viel Kaliumhydrogenphosphat-Lösung in die Dikaliumhydrogenphosphat-Lösung gegeben, bis ein pH von 7 erreicht wurde (Pufferlösung).

- 267mg „Gluzyme® Mono 10000 BG“ (Novozymes A/S; Bagsvaerd; DK) wurden in 80g Pufferlösung aufgeschlämmt (Enzymlösung).

- 270g wasserabsorbierende Polymerpartikel wurden in einer Bosch MultiMixx47 vom Typ CNUM5EV (Robert Bosch Hausgeräte GmbH; München; DE) mit einem 3-strebigem Rührbesen eingefüllt und auf Stufe 3 gerührt. 8,1g der Enzymlösung wurden mit einem Sprühzerstäuber (800 l/h Stickstoff) aufgesprüht. Anschließend wurde weitere 10 Minuten auf Stufe 1 gerührt und nachdem der Wandbelag mit einem Pinsel entfernt wurde nochmals 10 Minuten bei Stufe 1 gerührt.

- 50g dieser Mischung wurden in einem Porzellanreibschale (16cm Innendurchmesser) mit 1g β -D-Glukose verrieben und anschließend für 30 Minuten bei 32 Upm im Taumelmischer homogenisiert. Bei der Herstellung des synthetischen Urins für die bakterienduzierte Ammoniakfreisetzung wurde die β -D-Glukose weggelassen.

Tab. 1: Testergebnisse

Beispiel	CRC [g/g]	Zeit bis zum Erreichen von 1.500 ppm·h Ammoniak oder Wert nach 48h
Hysorb® B7065	29,8	8,75h
1	30,1	kein Ammoniak mehr nachweisbar
2	29,0	30 ppm·h
3	29,3	45 ppm·h
4	26,4	kein Ammoniak mehr nachweisbar
5	26,9	kein Ammoniak mehr nachweisbar

Patentansprüche

1. Geruchsinhibierende Zusammensetzung, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel und mindestens eine Oxidase, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Peroxidasen ist oder die spezifische katalytische Peroxidaseaktivität der Zusammensetzung weniger als $0,001 \mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ beträgt.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung das Substrat der Oxidase enthält
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidase eine Glukoseoxidase ist.
4. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidase eine Glukoseoxidase ist und die Zusammensetzung Glukose enthält.
5. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische katalytische Oxidaseaktivität der Zusammensetzung von $0,01$ bis $1.000 \mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ beträgt.
6. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens 90 Gew.-% wasserabsorbierende Polymerpartikel enthält.
7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel zu mindestens 50 Gew.-% polymerisierte Acrylsäure enthalten.
8. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel oberflächennachvernetzt sind.
9. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 15 g/g aufweisen.
10. Verfahren zur Herstellung von in einem der Ansprüche 1 bis 9 definierter Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen der folgenden Schritte durchführt, wobei

- 5
- i) mindestens eine Oxidase mit wasserabsorbierenden Polymerpartikeln und optional das Substrat der Oxidase zusammen gemischt wird und/oder
 - ii) mindestens eine Oxidase und optional das Substrat der Oxidase mit wasserabsorbierenden Polymeren zusammen gemahlen wird und/oder
 - 10 iii) mindestens eine Oxidase und optional das Substrat der Oxidase auf wasserabsorbierende Polymerpartikel aufgesprüht wird und
 - iv) optional die gemäß i), ii) und/oder iii) erhaltene Zusammensetzung mit weiteren wasserabsorbierenden Polymerpartikeln zusammen gemischt werden.
- 10
11. Hygieneartikel, enthaltend mindestens eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 15
12. Hygieneartikel, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel, mindestens eine Oxidase und ein Substrat der Oxidase, wobei die Oxidase im Wesentlichen frei von Peroxidasen ist oder die spezifische katalytische Peroxidaseaktivität der Oxidase weniger als $0,001 \mu\text{mol Substrat g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ beträgt.
- 20
13. Hygieneartikel gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidase eine Glukoseoxidase ist und das Substrat Glukose ist.
- 25
14. Hygieneartikel gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 15 g/g aufweisen.
15. Hygieneartikel gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Hygieneartikel ein Artikel zur Damenhygiene, ein Artikel für leichte und schwere Inkontinenz oder Kleintierstreu ist.