(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
6. Dezember 2012 (06.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/163995 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
A61F 13/53 (2006.01) *A61L 15/46* (2006.01)
A61F 13/84 (2006.01) *A61L 15/60* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/060200

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2012 (31.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11168382.7 1. Juni 2011 (01.06.2011) 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)*: **KARIM, Asif** [DE/DE]; D 3,4, 68159 Mannheim (DE). **DANIEL, Thomas** [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 9, 67165 Waldsee (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2012/163995 A1

(54) **Title**: DEODORIZING MIXTURES FOR INCONTINENCE ARTICLES

(54) **Bezeichnung** : GERUCHSINHIBIERENDE MISCHUNGEN FÜR INKONTINENZARTIKEL

(57) **Abstract**: The invention relates to deodorizing mixtures, containing water-absorbing polymer particles and spherical activated carbon, for use in incontinence articles.

(57) **Zusammenfassung**: Geruchsinhibierende Mischungen, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel und sphärische Aktivkohle, zur Verwendung in Inkontinenzartikeln.

Geruchsinhibierende Mischungen für Inkontinenzartikel

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft geruchsinhibierende Mischungen, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel und sphärische Aktivkohle, zur Verwendung in Inkontinenzartikeln.

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.

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.

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.

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 und thermisch oberflächennachvernetzt. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der wasserabsorbierenden Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt die Entstehung unangenehmer Gerüche bei der Anwendung von Hygieneartikeln zu verhindern. Gemäß US 2008/0179 A1, US 2008/0147028 A1, US 2010/0286645 A1, EP 1 358 894 A1 und WO 98/26808 A2 kann hierzu beispielsweise Aktivkohle eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung verbesserter geruchsinhibierender Mischungen zur Verwendung in Inkontinenzartikeln. Die Mischungen sollten insbesondere einen höheren Weißegrad aufweisen.

Weiterhin sollten die zur Herstellung der geruchsinhibierenden Mischungen verwendeten Anlagenteile leicht zu reinigen sein, so dass bei Produktwechseln eine Kontamination der nachfolgenden Produktionskampagne vermieden wird.

Gelöst wurde die Aufgabe durch geruchsinhibierende Mischungen, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel und sphärische Aktivkohle.

Aktivkohle wird üblicherweise als Pulver, gebrochene Partikel oder stäbchenförmige Presslinge eingesetzt. Bei den erfindungsgemäßen sphärischen Aktivkohlen handelt es sich dagegen um weitgehend monodisperse Kugeln.

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,
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.

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.

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.

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.-% 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 beträgt vorzugsweise mindestens 50 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 mol-%.

Die eingesetzte Acrylsäure enthält üblicherweise Polymerisationsinhibitoren, vorzugsweise Hydrochinonhalbether, als Lagerstabilisator.

Die Monomerlösung enthält daher 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 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf die unneutralisierte Acrylsäure. Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung eine Acrylsäure mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) 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 der Acrylsäure kovalente Bindungen ausbilden können. Weiterhin sind auch polyvalente Metallsalze, die mit mindestens zwei Säuregruppen der Acrylsäure 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, Trimethylolpropantriacrylat, 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, 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 neben 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.

Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittriallylether, Tetraallyloxyethan, Methylenbismethacrylamid, 15-fach ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Triallylamin.

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

Die Menge an Vernetzer b) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6 Gew.-%, jeweils bezogen auf Acrylsäure. Mit steigendem Vernetzergehalt sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² durchläuft ein Maximum.

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 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 Chemicals; Heilbronn; Deutschland) erhältlich.

Mit Acrylsäure copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat.

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.

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 überschüssiger Acrylsäure, beispielsweise Natriumacrylat, ein-

zusetzen. Mit steigendem Wassergehalt steigt der Energieaufwand bei der anschließenden Trocknung und mit sinkendem Wassergehalt kann die Polymerisationswärme nur noch ungenügend abgeführt werden.

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.

Geeignete Reaktoren sind beispielsweise Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Kneter 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 Kneter.

Zur Verbesserung der Trocknungseigenschaften kann das mittels eines Kneters erhaltene zerkleinerte Polymergel zusätzlich extrudiert werden.

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 95 mol-%, besonders bevorzugt von 30 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise 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 aufge-

sprüht, 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 Bandtrockner 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 empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" 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 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%. Wahlweise kann zur Trocknung aber auch ein Wirbelbetttrockner 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.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine wässrige Monomerlösung vertropft und die erzeugten Tropfen in einem erwärmten Trägergasstrom polymerisiert. Hierbei können die Verfahrensschritte Polymerisation und Trocknung zusammengefasst werden, wie in WO 2008/040715 A2, in WO 2008/052971 A1 und insbesondere in WO 2011/026876 A1 beschrieben. Bei dieser bevorzugten Ausführungsform wird die Partikelgröße über die Größe der erzeugten Tropfen eingestellt.

Die mittlere Partikelgröße der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 200 µm, besonders bevorzugt von 250 bis 600 µm, ganz besonders von 300 bis 500 µm. Die mittlere Partikelgröße kann mittels der von der EDANA empfohlenen 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.

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

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. Dies 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.

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.

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.

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.

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.-%.

Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von 150 bis 850 µm, beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

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 Polymergels rückgeführt.

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 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 ß-Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A1 und US 6,239,230 beschrieben.

Des weiteren sind in DE 40 20 780 C1 zyklische Karbonate, in DE 198 07 502 A1 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, 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-Oxazolidinone, in DE 102 04 937 A1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A1 bizyklische Amidoacetale, 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.

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

Ganz besonders bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, 2-Oxazolidinon 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

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.

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 Hydroxid, Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat, Citrat und Lactat, möglich. Es sind auch Salze mit unterschiedlichen Gegenionen möglich, beispielsweise basische Aluminiumsalze, wie Aluminiummonoacetat oder Aluminiummonolaktat. Aluminiumsulfat, Aluminiummonoacetat und Aluminiumlaktat sind bevorzugt. Außer Metallsalzen können auch Polyamine als polyvalente Kationen eingesetzt werden.

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.

Die Oberflächennachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Oberflächennachvernetzers auf die getrockneten Polymerpartikel aufgesprüht wird. 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 Oberflächennachvernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Scheibenmischer und Schaufelmischer, durchgeführt. 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; Deutschland), Vrieco-Nauta Continuous Mixer (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande), Processall Mixmill Mixer (Processall Incorporated; Cincinnati; USA) und Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande). Es ist aber auch möglich die Oberflächennachvernetzerlösung in einem Wirbelbett aufzusprühen.

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.

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

Die thermische Trocknung wird vorzugsweise in Kontakttrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt. Geeignete Trockner sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Holo-Flite® dryers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) und Nara Paddle Dryer (NARA Machinery Europe; Frechen; Deutschland). Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner, wie beispielsweise ein Hor-

dentrockner, ein Drehrohrofen oder eine beheizbare Schnecke. Besonders vorteilhaft wird in einem Wirbelschichttrockner gemischt und getrocknet.

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 höchstens 60 Minuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach der thermischen Trocknung gekühlt. Die Kühlung wird vorzugsweise in Kontaktkühlern, besonders bevorzugt Schaufelkühlern, ganz besonders bevorzugt Scheibenkühlern, durchgeführt. Geeignete Kühler sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Holo-Flite® coolers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) und Nara Paddle Cooler (NARA Machinery Europe; Frechen; Deutschland). Überdies können auch Wirbelschichtkühler eingesetzt werden.

Im Kühler werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel auf 20 bis 150°C, vorzugsweise 30 bis 120°C, besonders bevorzugt 40 bis 100°C, ganz besonders bevorzugt 50 bis 80°C, abgekühlt.

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

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

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 Nachbefeuchtung 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. Vorteilhaft wird die Nachbefeuchtung im Kühler nach der thermischen Trocknung durchgeführt.

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 Beschich-

tungen gegen die unerwünschte Verbackungsneigung der Polymerpartikel sind beispielsweise pyrogene Kieselsäure, wie Aerosil® 200, und Tenside, wie Span® 20.

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 empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation" bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, wasserabsorbierende Polymerpartikel.

Die sphärische Aktivkohle kann durch Pyrolyse von kugelförmigem organischem Material, beispielsweise Polystyrol hergestellt werden. Es ist aber auch möglich Glukoselösungen zu pyrolysieren, wie in Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 4, Jahrgang 2009, Seiten 1063 bis 1073, beschrieben. Geeignete sphärische Aktivkohlen sind auch als SARATECH® 100562, SARATECH® 100772 und SARATECH® 101373 (Blücher GmbH, Erkrath, Deutschland) erhältlich.

Die sphärische Aktivkohle hat eine Oberfläche von vorzugsweise 10 bis 10.000 m²/g, besonders bevorzugt von 100 bis 5.000 m²/g, ganz besonders bevorzugt von 1.000 bis 2.000 m²/g.

Die mittlere Partikelgröße der sphärischen Aktivkohle beträgt vorzugsweise mindestens 300 µm, besonders bevorzugt von 350 bis 550 µm, ganz besonders von 400 bis 500 µm. Die mittlere Partikelgröße der Produktfraktion kann mittels der von der EDANA empfohlenen 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.

Der Anteil an sphärischer Aktivkohle mit einer Partikelgröße von 300 bis 600 µm, beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, sphärische Aktivkohle.

Die Art des Mischens unterliegt keiner Beschränkung und kann bereits bei der Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel, beispielsweise beim Kühlen nach der Oberflächen-

nachvernetzung oder dem anschließenden Klassieren, oder in einem speziellen Mischer erfolgen. Geeignete Mischer wurden bereits oben bei der Oberflächennachvernetzung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass sphärische Aktivkohle eine hohe Abriebfestigkeit aufweist und in den erfindungsgemäßen Mischungen isoliert neben den wasserabsorbierenden Polymerpartikeln vorliegt. Die Entstehung von Feinstaub oder ein Einfärben der wasserabsorbierenden Polymerpartikel durch Abrieb wird vermieden.

Die geruchsinhibierenden Mischungen können zusätzlich noch Metallperoxide, Oxidasen und/oder Zeolithe enthalten.

Das Metallperoxid ist vorzugsweise das Peroxid eines Metalls der 1. Hauptgruppe, der 2. Hauptgruppe und/oder der 2. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt das Peroxid eines Metalls der 2. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.

Geeignete Metallperoxide sind beispielsweise Lithiumperoxid, Strontiumperoxid, Bariumperoxid, Natriumperoxid, Magnesiumperoxid und Kalziumperoxid, besonders bevorzugt Zinkperoxid.

Die erfindungsgemäße Mischung enthält vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,8 Gew.-%, des Metallperoxids.

Metallperoxide, insbesondere Zinkperoxid, haben eine gute geruchsinhibierende Wirkung und die damit hergestellten Mischungen eine hohe Lagerstabilität aufweisen.

Die Mischungen enthalten vorzugsweise weniger als 1 ppm, besonders bevorzugt weniger als 10 ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 5 ppm, Schwermetallionen. Schwermetallionen, insbesondere Eisenionen, führen zur katalytischen Zersetzung der Metallperoxide und senken somit die Lagerstabilität der Mischungen.

Geeignete Zeolithe sind beispielsweise Zeolithe mit Kationen der 1. Hauptgruppe, der 2. Hauptgruppe, der 1. Nebengruppe und/oder der 2. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.

Geeignete Kationen sind beispielsweise Zinkkationen, Silberkationen und Kupferkationen, besonders bevorzugt Titankationen.

Die erfindungsgemäße Mischung enthält vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,8 Gew.-%, des Zeoliths.

Zeolithe haben ebenfalls eine gute geruchsinhibierende Wirkung.

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 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).

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.

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

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

Oxidasen können unangenehme Gerüche vermindern, insbesondere durch Schwefelverbindungen verursachte unangenehme Gerüche. Möglicherweise wird dies durch infolge der katalytischen Oxidaseaktivität erzeugtes Wasserstoffperoxid bewirkt. Daher ist die gleichzeitige Verwendung von Peroxidasen zu vermeiden.

Die geruchsinhibierenden Mischungen können zusätzlich noch das Substrat der Oxidase enthalten. Ein Substart 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 Substarte umsetzten, die oft chemisch ähnlich sind. Substrate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Substrate der erfindungsgemäß einsetzbaren Oxidasen, beispielsweise ß-D-Glukose für Glukoseoxidase.

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.

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.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hygieneartikel, enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung, insbesondere Hygieneartikel für leichte und schwere Inkontinenz.

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

Methoden:

Die nachfolgend beschriebenen, mit „WSP“ bezeichneten Standard-Testmethoden werden beschrieben in: „Standard Test Methods for the Nonwovens Industry“, Ausgabe 2005, gemeinsam herausgegeben von den „Worldwide Strategic Partners“ EDANA (Avenue Eugène Plasky, 157, 1030 Brüssel, Belgien, www.edana.org) und INDA (1100 Crescent Green, Suite 115, Cary, North Carolina 27518, USA, www.inda.org). Diese Veröffentlichung ist sowohl von EDANA als auch von INDA erhältlich.

Die Messungen sollten, wenn nicht anders angegeben, bei einer Umgebungstemperatur von 23 ± 2 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 ± 10 % durchgeführt werden. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden vor der Messung gut durchmischt.

Restmonomer

Der Gehalt an Restmonomer der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode WSP Nr. 210.2-05 "Residual Monomers" bestimmt.

Feuchtegehalt

Der Feuchtegehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" bestimmt.

Zentrifugenretentionskapazität (Centrifuge Retention Capacity)

Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation" bestimmt.

Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (Absorption under Load)

Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi) wird analog der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure, Gravimetric Determination" bestimmt, wobei statt eines Drucks von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) ein Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi) eingestellt wird.

CIE-Farbzahl (L, a, b)

Die Farbmessung wird entsprechend dem CIELAB-Verfahren (Hunterlab, Band 8, Jahrgang 1996, Heft 7, Seiten 1 bis 4) mit einem Colorimeter, Modell „LabScan XE S/N LX17309" (HunterLab, Reston, US) durchgeführt. Dabei werden die Farben über die Koordinaten L, a und b eines dreidimensionalen Systems beschrieben. Dabei gibt L die Helligkeit an, wobei L = 0 schwarz und L = 100 weiß bedeutet. Die Werte für a und b geben die Position der Farbe auf den Farbachsen rot/grün bzw. gelb/blau an, wobei +a für rot, -a für grün, +b für gelb und -b für blau steht. Nach der Formel HC60 = L-3b wird der HC60-Wert berechnet.

Die Farbmessung entspricht dem Dreibereichsverfahren nach DIN 5033-6.

Beispiele

Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel:

Beispiel 1

25,1 kg Natriumacrylat (37,5 gew.-%ige Lösung in Wasser) und 2,9 kg Acrylsäure wurden mit 19 g 15-fach ethoxiliertem Trimethylolpropantriacrylat gemischt. Als Initiator wurde eine 15 gew.-%ige wässrige Lösung von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und eine 15 gew.-%ige wässige Lösung von Natriumperoxodisulfat verwendet. Die Initiatoren wurden vor einem Vertropfer über einen statischen Mischer in die Monomerlösung dosiert. Die Vertropferplatte hatte 20 Bohrungen à 200 µm. Die erhaltene Mischung wurde in einen erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm vertropft (12m Höhe, 2m Breite, Gasgeschwindigkeit 0,27 m/s im Gleichstrom). Die Dosiergeschwindigkeit der Monomerlösung betrug 28 kg/h. Die Dossiergeschwindigkeit der Initiatorlösungen betrug jeweils 0,23 kg/h. Die Heizleistung der Gasvorwärmung wurde so geregelt, dass die Gasausgangstemperatur im Vertropfungsturm konstant 124°C betrug.

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel wurden anschließend analysiert. Der Gehalt an Restmonomer betrug 4.500 ppm, der Feuchtegehalt 5,7 Gew.-%, die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) 33,7 g/g und die Absorption unter Druck (AUL0.7psi) 22,7 g/g.

Herstellung der Mischungen:

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

270g wasserabsorbierende Polymerpartikel aus Beispiel 1 und 13,5 g Aktivkohle vom Typ Acticarbone 3S (CECA, La Garenne Colombes, Frankreich) wurden in eine 500ml Plastikvierkantflasche eingewogen. Diese Mischung wurde 15 Minuten bei 49Upm im Taumelmischer homogenisiert und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst (Probe A).

Anschließend wurde die 500ml Plastikvierkantflasche entleert und nicht gereinigt. Es wurden erneut 270g wasserabsorbierende Polymerpartikel aus Beispiel 1 eingewogen, aber keine Aktivkohle. Diese Mischung wurde ebenfalls 15 Minuten bei 49Upm im Taumelmischer homogenisiert und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst (Probe B).

Beispiel 3

270g wasserabsorbierende Polymerpartikel aus Beispiel 1 und 13,5 g sphärische Aktivkohle vom Typ SARATECH® 100562 (Blücher GmbH, Erkrath, Deutschland) wurden in eine 500ml Plastikvierkantflasche eingewogen. Diese Mischung wurde 15 Minuten bei 49Upm im Taumelmischer homogenisiert und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst (Probe A).

Anschließend wurde die 500ml Plastikvierkantflasche entleert und nicht gereinigt. Es wurden erneut 270g wasserabsorbierende Polymerpartikel aus Beispiel 1 eingewogen, aber keine Aktivkohle. Diese Mischung wurde ebenfalls 15 Minuten bei 49Upm im Taumelmischer homogenisiert und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst (Probe B).

Tab. 1: Zusatz von unterschiedlichen Aktivkohlen

	Probe	L	a	b	HC60
Beispiel 1*)		88,62	-1,76	15,10	43,33
Beispiel 2*)	A	13,72	0,08	0,66	11,73
	B	63,70	-0,90	5,74	46,48
Beispiel 3	A	66,96	-1,39	5,25	51,22
	B	88,33	-1,85	14,55	44,69

*) nicht erfindungsgemäß

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß)

270g wasserabsorbierende Polymerpartikel (HySorb® B7055; BASF SE; DE) und 13,5 g Aktivkohle vom Typ Acticarbone 3S (CECA, La Garenne Colombes, Frankreich)wurden in eine 500ml Plastikvierkantflasche eingewogen. Diese Mischung wurde 15 Minuten bei 49Upm im Taumelmischer homogenisiert und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst (Probe A).

Anschließend wurde die 500ml Plastikvierkantflasche entleert und nicht gereinigt. Es wurden erneut 270g wasserabsorbierende Polymerpartikel eingewogen, aber keine Aktivkohle. Diese Mischung wurde ebenfalls 15 Minuten bei 49Upm im Taumelmischer homogenisiert und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst (Probe B).

Beispiel 5

270g wasserabsorbierende Polymerpartikel (HySorb® B7055; BASF SE; DE) und 13,5 g sphärische Aktivkohle vom Typ SARATECH® 100562 (Blücher GmbH, Erkrath, Deutschland) wurden in eine 500ml Plastikvierkantflasche eingewogen. Diese Mischung wurde 15 Minuten bei 49Upm im Taumelmischer homogenisiert und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst (Probe A).

Anschließend wurde die 500ml Plastikvierkantflasche entleert und nicht gereinigt. Es wurden erneut 270g wasserabsorbierende Polymerpartikel eingewogen, aber keine Aktivkohle. Diese Mischung wurde ebenfalls 15 Minuten bei 49Upm im Taumelmischer homogenisiert und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst (Probe B).

Tab. 2: Zusatz von unterschiedlichen Aktivkohlen zu HySorb® B7055

	Probe	L	a	b	HC60
HySorb® B7055		93,10	-1,00	5,67	76,09
Beispiel 4*)	A	14,47	0,12	0,37	13,35
	B	58,78	0,06	1,54	54,17
Beispiel 5	A	63,33	-0,02	0,80	60,92
	B	89,83	-0,95	5,20	74,24

*) nicht erfindungsgemäß

Die Beispiele 4 und 5 wurden mit Hysorb® B7055 (BASF SE; Ludwigshafen; DE), handelsüblichen oberflächennachvernetzten wasserabsorbierenden Polymerpartikeln auf Natriumacrylatbasis mit einem Neutralisationsgrad von 70 mol-%, durchgeführt.

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.

Patentansprüche

1. Geruchsinhibierende Mischungen, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel und sphärische Aktivkohle.

2. Mischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen mindestens 80 Gew.-% wasserabsorbierende Polymerpartikel enthalten.

3. Mischungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine mittlere Partikelgröße von 250 bis 600 µm aufweisen.

4. Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel zu mindestens 90 Gew.-% eine Partikelgröße von 150 bis 850 µm aufweisen.

5. Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 15 g/g aufweisen.

6. Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen mindestens 1 Gew.-% sphärische Aktivkohle enthalten.

7. Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die sphärische Aktivkohle eine mittlere Partikelgröße von 350 bis 550 µm aufweist.

8. Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die sphärische Aktivkohle zu mindestens 90 Gew.-% eine Partikelgröße von 300 bis 600 µm aufweist.

9. Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die sphärische Aktivkohle eine Oberfläche von 10 bis 10.000 m^2/g aufweist.

10. Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen zusätzlich ein Metallperoxid enthalten.

11. Mischungen gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallperoxid Zinkperoxid ist.

12. Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen zusätzlich eine Oxidase enthalten.

13. Mischungen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidase Glukoseoxidase ist.
14. Mischungen gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen zusätzlich Glukose enthalten.

5

15. Hygieneartikel, enthaltend Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/060200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61F13/53 A61F13/84 A61L15/46 A61L15/60
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61F A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 20 2004 015738 U1 (MELITTA HAUSHALTSPRODUKTE [DE]) 9 December 2004 (2004-12-09)	1-3,6-9, 15
A	paragraphs [0001], [0005], [0006], [0019], [0020]; claims 1,4	4,5, 10-14
A	DE 10 2006 019400 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]) 25 October 2007 (2007-10-25) paragraphs [0008], [0009], [0012], [0013], [0038], [0045]; examples 1-3	1-15
A	EP 1 514 678 A1 (INNOVATEC MICROFIBRE TECHNOLOG [DE]) 16 March 2005 (2005-03-16) claims 1,20	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 July 2012	26/07/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Elsässer, Ralf

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/060200

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/130666 A2 (BASF SE [DE]; BRAIG VOLKER [DE]; DANIEL THOMAS [DE]) 18 November 2010 (2010-11-18) page 15, line 15; claim 1	1-15
A	DE 10 2006 039070 A1 (HOEFER STEPHANIE [DE]; SAFINA GELNAZ [DE]) 14 February 2008 (2008-02-14) claims 1,4,6,10	1-15
A	WO 2005/016819 A1 (BLUECHER GMBH [DE]; DE RUITER ERNEST [DE]) 24 February 2005 (2005-02-24) page 1, line 2 - page 2, line 15	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/060200

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 202004015738 U1	09-12-2004	NONE	
DE 102006019400 A1	25-10-2007	CN 101156959 A	09-04-2008
		DE 102006019400 A1	25-10-2007
		TW 200808878 A	16-02-2008
		WO 2007121940 A2	01-11-2007
EP 1514678 A1	16-03-2005	DE 10342123 A1	07-04-2005
		EP 1514678 A1	16-03-2005
		US 2005054256 A1	10-03-2005
WO 2010130666 A2	18-11-2010	CN 102421460 A	18-04-2012
		EP 2429597 A2	21-03-2012
		US 2012058074 A1	08-03-2012
		WO 2010130666 A2	18-11-2010
DE 102006039070 A1	14-02-2008	DE 102006039070 A1	14-02-2008
		EP 2051599 A1	29-04-2009
		WO 2008017296 A1	14-02-2008
WO 2005016819 A1	24-02-2005	AT 526286 T	15-10-2011
		EP 1654196 A1	10-05-2006
		ES 2373555 T3	06-02-2012
		JP 4491793 B2	30-06-2010
		JP 2007501763 A	01-02-2007
		US 2008118425 A1	22-05-2008
		US 2010028245 A1	04-02-2010
		WO 2005016819 A1	24-02-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/060200

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. A61F13/53 A61F13/84 A61L15/46 A61L15/60
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
A61F A61L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 20 2004 015738 U1 (MELITTA HAUSHALTSPRODUKTE [DE]) 9. Dezember 2004 (2004-12-09)	1-3,6-9, 15
A	Absätze [0001], [0005], [0006], [0019], [0020]; Ansprüche 1,4	4,5, 10-14
A	DE 10 2006 019400 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]) 25. Oktober 2007 (2007-10-25) Absätze [0008], [0009], [0012], [0013], [0038], [0045]; Beispiele 1-3	1-15
A	EP 1 514 678 A1 (INNOVATEC MICROFIBRE TECHNOLOG [DE]) 16. März 2005 (2005-03-16) Ansprüche 1,20	1-15

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Juli 2012	26/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Elsässer, Ralf

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/130666 A2 (BASF SE [DE]; BRAIG VOLKER [DE]; DANIEL THOMAS [DE]) 18. November 2010 (2010-11-18) Seite 15, Zeile 15; Anspruch 1	1-15
A	DE 10 2006 039070 A1 (HOEFER STEPHANIE [DE]; SAFINA GELNAZ [DE]) 14. Februar 2008 (2008-02-14) Ansprüche 1,4,6,10	1-15
A	WO 2005/016819 A1 (BLUECHER GMBH [DE]; DE RUITER ERNEST [DE]) 24. Februar 2005 (2005-02-24) Seite 1, Zeile 2 - Seite 2, Zeile 15	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/060200

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 202004015738 U1	09-12-2004	KEINE	
DE 102006019400 A1	25-10-2007	CN 101156959 A	09-04-2008
		DE 102006019400 A1	25-10-2007
		TW 200808878 A	16-02-2008
		WO 2007121940 A2	01-11-2007
EP 1514678 A1	16-03-2005	DE 10342123 A1	07-04-2005
		EP 1514678 A1	16-03-2005
		US 2005054256 A1	10-03-2005
WO 2010130666 A2	18-11-2010	CN 102421460 A	18-04-2012
		EP 2429597 A2	21-03-2012
		US 2012058074 A1	08-03-2012
		WO 2010130666 A2	18-11-2010
DE 102006039070 A1	14-02-2008	DE 102006039070 A1	14-02-2008
		EP 2051599 A1	29-04-2009
		WO 2008017296 A1	14-02-2008
WO 2005016819 A1	24-02-2005	AT 526286 T	15-10-2011
		EP 1654196 A1	10-05-2006
		ES 2373555 T3	06-02-2012
		JP 4491793 B2	30-06-2010
		JP 2007501763 A	01-02-2007
		US 2008118425 A1	22-05-2008
		US 2010028245 A1	04-02-2010
		WO 2005016819 A1	24-02-2005