

(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
30. Dezember 2009 (30.12.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/156358 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
B32B 5/26 (2006.01) *D04H 13/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/057718
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
22. Juni 2009 (22.06.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
08158861.8 24. Juni 2008 (24.06.2008) 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): **RUDOLF, Peter** [DE/DE]; Hinterer Rindweg 5, 68526 Ladenburg (DE). **RAF-FAELE ADDAMO, Antonino** [IT/DE]; Rathenaustraße, 4, 68165 Mannheim (DE). **NÖRENBERG, Ralf** [DE/DE]; Eschenbachstraße 27, 67063 Ludwigshafen (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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, 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 2009/156358 A1

(54) **Title:** IMPROVED MOISTURE-REGULATING COMPOSITE MATERIALS

(54) **Bezeichnung:** VERBESSERTE FEUCHTIGKEITSREGULIERENDE VERBUNDSTOFFE

(57) **Abstract:** The invention relates to improved composite materials, comprising a superabsorbent nonwoven and an upper material with a fluorocarbon finish, methods for the production thereof and the use thereof for regulating moisture. Composite materials of this kind are moisture-regulating, dirt- and oil-repellent and tend less to bulge at points where they come into contact with locally greater amounts of liquid, without their moisture-regulating properties being impaired.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft verbesserte Verbundstoffe, umfassend ein Superabsorbervlies und einen Oberstoff mit Fluorcarbonausrüstung, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Feuchtigkeitsregulierung. Derartige Verbundstoffe sind feuchtigkeitsregulierend, schmutz- und ölabweisend und neigen weniger zu Ausbeulungen bei Kontakt mit lokal größeren Mengen Flüssigkeit, ohne dass ihre feuchtigkeitsregulierenden Eigenschaften beeinträchtigt werden.

Verbesserte feuchtigkeitsregulierende Verbundstoffe

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte feuchtigkeitsregulierende Verbundstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung zur Feuchtigkeitsregulierung.

Unter „Verbundstoff“ ist ein mehrlagiges textiles Flächengebilde zu verstehen. Meist sind die Verbundstoffe zwei- oder dreilagig, wobei jedoch je nach Anwendungszweck
10 oder gewünschten Eigenschaften auch weitere Lagen hinzukommen können. Aus wirtschaftlichen Gründen wird stets versucht werden, einen Verbundstoff mit den gewünschten Eigenschaften aus möglichst wenigen Lagen herzustellen. Verwendet werden derartige Verbundstoffe beispielsweise als Bezüge für Sitzmöbel oder Matratzen, als Sitzbezug, Dachhimmel, Fußmatten oder Innenauskleidung in Kraftfahrzeugen oder
15 als sonstige textile Oberflächen.

Eine Lage des Verbundstoffs wird dabei von einem Oberstoff gebildet, der am Verwendungsort des Verbundstoffs dessen äußere, dem Betrachter oder Benutzer zugewandte Oberfläche bildet, und mindestens eine weitere Lage des Verbundstoffs wird von
20 einem Superabsorbervlies gebildet. Das Superabsorbervlies verleiht dem Verbundstoff feuchtigkeitsregulierende Eigenschaften. Unter Superabsorbervliesen wird wiederum ein Verbund verstanden, nämlich der aus einem Superabsorber und einem als Trägermaterial dienenden textilen Stoff, d.h. einem aus Fasern, Fäden oder Garnen erzeugten flexiblen und flächigen Gebilde. Derartige textile Stoffe sind Vliese, Gewebe,
25 Gewirke, Gestricke oder sonstige textile Stoffe. Der Einfachheit halber wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wie meist üblich nur der Begriff „Vliese“ verwendet, da aus wirtschaftlichen Gründen ganz überwiegend Vliese („nonwovens“) verwendet werden. Gewebe, Gestricke, Gewirke, Nähgewirke oder sonstige textile Stoffe können jedoch ebenso wie Vliese verwendet werden und werden im Rahmen dieser
30 Erfindung vom Begriff „Vlies“ mit erfasst.

Die in Rede stehenden Vliese sind auch unter der Bezeichnung „mit Superabsorber beschichtete Vliese“ bekannt.

35 Superabsorber selbst sind ebenfalls bekannt. Für derartige Materialien sind auch Bezeichnungen wie „hochquellfähiges Polymer“ „Hydrogel“ (oft auch für die trockene Form verwendet), „Hydrogel bildendes Polymer“, „Wasser absorbierendes Polymer“, „absorbierendes gelbildendes Material“, „quellfähiges Harz“, „wasserabsorbierendes Harz“ oder ähnliche gebräuchlich. Es handelt sich dabei um vernetzte hydrophile Polymere, insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren,
40 Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wässrigen Flüssigkeiten

quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate, wobei wasserabsorbierende Polymere auf Basis teilneutralisierter Acrylsäure am weitesten verbreitet sind. Die wesentlichen Eigenschaften von Superabsorbent Polymeren sind ihre Fähigkeiten, ein Vielfaches ihres Eigengewichts an wässrigen Flüssigkeiten zu absorbieren und die Flüssigkeit
5 auch unter gewissem Druck nicht wieder abzugeben. Der trockene Superabsorbent Polymer wandelt sich bei Flüssigkeitsaufnahme in ein Gel, bei der üblichen Wasseraufnahme entsprechend in ein Hydrogel um. Die Vernetzung ist für synthetische Superabsorbent Polymeren wesentlich und ein wichtiger Unterschied zu üblichen reinen Verdickern, da sie zur Unlöslichkeit der Polymeren in Wasser führt. Lösliche Substanzen wären als Superabsorbent
10 Polymer nicht brauchbar. Das mit weitem Abstand wichtigste Einsatzgebiet von Superabsorbent Polymeren ist das Absorbieren von Körperflüssigkeiten. Superabsorbent Polymeren werden beispielsweise in Windeln für Kleinkinder, Inkontinenzprodukten für Erwachsene oder Damenhygieneprodukten verwendet. Andere Anwendungsgebiete sind beispielsweise die als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau, als Wasserspeicher
15 zum Schutz vor Feuer, zur Flüssigkeitsabsorption in Lebensmittelverpackungen oder ganz allgemein zur Absorption von Feuchtigkeit. In Superabsorbent Polymeren ist der Superabsorbent Polymer Bestandteil des Vlieses, er wird beispielsweise durch Polymerisation einer entsprechenden, auf das Vlies aufgetragenen Monomerlösung oder -suspension auf dem Vlies erzeugt oder als fertiger pulver- oder faserförmiger Superabsorbent Polymer bei der
20 Herstellung des Vlieses in dieses eingebracht.

Der Stand der Technik zu Superabsorbent Polymeren wird beispielsweise in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 69 bis 117, zusammenfassend beschrieben.

25 WO 01/56625, EP-A 1 178 149 und US 5,962,068 beschreiben Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Verbundstoffe, bei denen wasserabsorbierende Polymere auf ein Trägermaterial aufpolymerisiert werden. WO 2006/106096 A1 beschreibt feuchtigkeitsregulierende Verbundstoffe, die mindestens ein flächiges Trägermaterial, mindestens eine wasserlösliche hygroskopische Substanz und mindestens ein in Gegenwart der wasserlöslichen hygroskopischen Substanz auf das Trägermaterial aufpolymerisiertes wasserabsorbierendes Polymer enthalten. JP-A 05-105705 betrifft nichtzerfließende Trockenmittel, bestehend aus einem Trägermaterial und hygroskopischen Salzen, wobei die hygroskopischen Salze mittels wasserabsorbierender Polymere auf
30 dem Trägermaterial fixiert werden. WO 2007/023085 A1 lehrt feuchtigkeitsregulierende Verbundstoffe, die beim Kontakt mit relativ hohen Flüssigkeitsmengen (beispielsweise beim Verschütten von Flüssigkeit auf den Verbundstoff) keine unerwünschten Unebenheiten bilden. Die feuchtigkeitsregulierenden Verbundstoffe von WO 2007/023086 A1 enthalten einen Weichmacher, um unerwünschte Steifigkeit zu vermeiden.

40 Die WO 00/64311 offenbart Verbundstoffe bei denen Superabsorbent Polymer auf ein Trägermaterial polymerisiert wurden. Die Verbundstoffe werden zur Feuchtigkeitsregulierung in

Sitzpolstern verwendet. WO 2004/067826 A1 lehrt mehrschichtige textile Flächengebilde, insbesondere solche aus einseitig maschenbeschichteten Vliesstoffen, die Funktionsmittel wie zum Beispiel Superabsorber enthalten können und als Polsterstoff geeignet sind. Die DE 40 01 207 A1, DE 40 34 920 A1, DE 41 27 337 A1, DE 42 06 895 A1, 5 DE 197 26 810 C1 und DE 198 09 156 A1 betreffen die Verwendung feuchtigkeitsregulierender Verbundstoffe in Sitzmöbeln, insbesondere in Kraftfahrzeugsitzen.

Textilien, insbesondere Schlechtwetter- oder Arbeitsbekleidung, aber auch Zeltplanen, werden zur Wasserabweisung oft mit Fluorcarbonen (auch „Fluorcarbonharze“) behandelt, man spricht von „Fluorcarbon-Ausrüstung“, „-Appretur“ oder „-Imprägnierung“. Die 10 Fluorcarbone sind typischerweise Polymere, die perfluorierte Alkylgruppen tragen. Meist wird das Textil mit einer Suspension aus Fluorcarbonen mit Hilfsstoffen, insbesondere weiteren Polymeren und Emulgatoren durch Tauchen in einem Foulard oder Besprühen behandelt. Eine allgemeine Übersicht über Fluorcarbonharze und ihre Anwendung findet sich in M. Lewin et al., Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Part 15 B, 2. Band, Marcel Dekker, New York (1984), Seite S. 172 ff. und S. 178 – 182. D. Lämmermann gibt in Melliand Textilberichte 1991, S. 949-954 einen Überblick über Fluorcarbone und Ausrüstung von Textilien damit, ebenso J.-M. Corpart und A. Des-saint in Melliand-Textilberichte 1997, S. 625-629. EP 429 983 A2 offenbart eine Appre- 20 tur aus Fluorcarbonen und einem kationisch modifizierten Polyurethan. EP 648 887 A1 lehrt die Anwendung einer Mischung aus Fluorcarbon und einem Polymer mit cyclischen Anhydridgruppen. EP 713 939 A2 betrifft die Imprägnierung eines Substrats mittels eines Gemisches aus einem Copolymerisat Perfluoralkylgruppen enthaltender (Meth)acrylate mit bestimmten weiteren Monomeren und einem fluorfreien Po- 25 ly(meth)acrylat. WO 2004/106623 A1 offenbart eine Polyurethan und wahlweise Emulgator enthaltende Fluorcarbon-Appretur.

Ein Problem bei Verwendung von Superabsorbervliesen insbesondere als feuchtigkeitsregulierende Schicht in Verbundstoffen wie beispielsweise Sitzüberzügen, ist die 30 Gefahr starken lokalen Flüssigkeitseintrags, der zur Bildung von lokal stärker gequollenem Superabsorber in Form fühl- und sichtbarer Ausbeulungen oder Aufquellungen führen kann (beispielsweise beim Verschütten von Flüssigkeiten). Es besteht daher Bedarf an verbesserten Superabsorbervliesen.

35 Demgemäß wurden verbesserte Verbundstoffe gefunden, umfassend:
a) ein Superabsorbervlies; und
b) einen Oberstoff mit Fluorcarbonausrüstung.

Weiterhin wurde ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Anwendungen dieser Vliese 40 gefunden.

Es wurde gefunden, dass die Fluorcarbonausrüstung dem Verbundstoff schmutzab-

weisende Eigenschaften verleiht und die Gefahr lokaler Ausbeulungen oder Aufquellungen beim unbeabsichtigten Eintrag größerer Flüssigkeitsmengen reduziert, vor allem indem die Aufnahme der Flüssigkeit durch das Superabsorbervlies verlangsamt wird, jedoch ohne – wie bei der Ausrüstung eines ein Superabsorbervlies enthaltenden Verbundstoffs mit einem typischerweise zur Hydrophobisierung verwendeten, Wasser abweisenden Stoff wie einem typischen Fluorcarbonharz eigentlich zu erwarten wäre – die Feuchtigkeitsregulierung zu beeinträchtigen. Insbesondere ermöglicht die Fluorcarbonausrüstung in vielen Fällen, dass größere Mengen verschütteter Flüssigkeit vor Absorption vor Eindringen in den Verbundstoff und Absorption durch das Superabsorbervlies noch aufgewischt werden können und so das Superabsorbervlies vor unbeabsichtigter Überbeanspruchung mit Flüssigkeit geschützt werden kann.

Das Superabsorbervlies umfasst seinerseits mindestens ein flächiges Trägermaterial (das Vlies) und einen Superabsorber. Es kann weitere Bestandteile enthalten, insbesondere solche, die als Bestandteile von Superabsorbervliesen bereits bekannt sind. Beispiele solcher weiteren Bestandteile sind hygroskopische Substanzen oder Weichmacher. Superabsorbervliese sind bekannt. Jedes handelsübliche Superabsorbervlies kann verwendet werden.

Die Trägermaterialien des Superabsorbervlieses unterliegen keiner Beschränkung. Bevorzugte Trägermaterialien sind Vliese, Gewebe, Gewirke, Nähgewirke, Gestricke oder Mischformen davon, insbesondere Vliese (es sei daran erinnert, dass im Rahmen dieser Erfindung der Einfachheit halber oft nur von „Vliesen“ gesprochen wird, da diese wirtschaftlich am bedeutsamsten sind, Gewebe, Gewirke, Nähgewirke, Gestricke oder sonstige textile Stoffe jedoch ebenso verwendbar sind).

Zu erfindungsgemäß geeigneten Vliesen zählen insbesondere solche aus Kunststofffasern. Die Kunststofffasern können aus allen Polymeren hergestellt werden, aus denen Fasern geformt und aus deren Fasern ein Vlies hergestellt werden kann. Beispiele geeigneter Polymeren sind Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen und dergleichen, Polyester wie Polyethylenterephthalat und dergleichen, Polyamide wie Polyamid 6, Polyamid 6.6, Poly(iminocarboxylpentamethylen) und dergleichen, Acrylfasern und modifiziertes Cellulosematerial wie Celluloseacetat und Rayon sowie deren Mischungen und Copolymere.

Die Herstellung der Kunststofffasern kann durch Schmelzblasen, im Spinnvliesverfahren, durch Extrusion und Verstrecken oder sonstige dem Fachmann bekannte Nass-, Trocken- und Schmelzspinnverfahren erfolgen. Die Kunststofffasern, aus denen das Vlies gebildet wird, können eine endliche Länge aufweisen oder im wesentlichen endlos sein. Werden die Kunststofffasern beispielsweise durch Schmelzblasen gebildet, können sie im wesentlichen endlos sein (wenige sichtbare Enden). Werden die Fasern durch Extrusion und Verstrecken zu einem Spinnkabel oder Spinnband hergestellt,

kann man dieses so verwenden oder auch zu Stapelfasern mit einer Länge von beispielsweise etwa 25 Millimetern bis etwa 75 Millimetern oder Kurzschnitffasern mit einer Länge von etwa 1 Millimeter bis etwa 25 Millimetern zerschneiden. Die Kunststofffasern können in geeigneter Weise einen mikroskopisch mit dem Lichtmikroskop und dem kalibrierten Stufenmikrometer oder durch Ausmessung von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmten maximalen Querschnitt von etwa 0,5 Mikrometer bis etwa 50 Mikrometer aufweisen.

Die Herstellung des Vlieses kann direkt durch Nass- oder Trockenformung, im Spinnvlies- oder Schmelzblasverfahren erfolgen, beispielsweise durch Kardieren oder Vliesbildung im Luftstrom („airlaid“) von Stapel- oder Kurzschnitffasern erfolgen. Auch andere dem Fachmann bekannte Verfahren zur Herstellung von Vliesen sind zur Anwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignet. Das Vlies kann anschließend durch thermisch oder mechanisch verfestigt werden. Zu den dem Fachmann bekannten Verfahren zum Verfestigen von Vliesen zählen Thermobonding, Punktbonding, Pulverbonding, Ultraschallbonding, chemisches Bonding, mechanische Nadelung, Wasserstrahl-Bonding, Vernähen und dergleichen.

Die Fasern können homogene Fasern oder auch Mehrkomponentenfasern, insbesondere Bikomponentenfasern wie Kern-Mantel- oder Seite-an-Seite-Fasern sein.

Das Vlies kann aus einem einzigen Typ von Kunststofffaser bestehen oder aus verschiedenen Polymeren gebildete Kunststofffasern mit verschiedenen Faserlängen oder -durchmessern enthalten. Das Vlies kann zum Beispiel eine Mischung aus (1) Bikomponentenfasern mit Polyethylenmantel und Polypropylenkern, die einen größten Querschnittsdurchmesser von etwa 20 Mikrometern und eine Länge von etwa 38 Millimetern aufweisen, und (2) Polyesterfasern (Polyethylenterephthalat) mit einem größten Querschnittsdurchmesser von etwa 25 Mikrometern und einer Länge von etwa 38 Millimetern enthalten. Die Fasern 1 und 2 können in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 99 bis 99 : 1 vorliegen. Die Fasern können gleichmäßig gemischt oder auf einander gegenüberliegenden ebenen Oberflächen des Vlieses angereichert vorliegen.

Ein geeignetes Vlies besteht im Allgemeinen aus mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, in besonders bevorzugter Form mindestens 25 Gew.-% und in ganz besonders bevorzugter Form mindestens 50 Gew.-% Kunststofffaser. Der Gewichtsanteil Kunststofffaser kann 100 Gew.-% sein. Neben den Kunststofffasern kann das Vlies aber auch 0 bis 90 Gew.-% einer Nichtkunststofffaser wie Zellstoff-Fluff, Baumwoll-Linters, Baumwolle und dergleichen enthalten.

Im Allgemeinen weisen die Polymere, aus denen die Kunststofffasern des Vlieses gebildet sind, inhärent hydrophobe Eigenschaften auf. Dabei wird ein Material als "hydrophob" bezeichnet, wenn der Kontaktwinkel zwischen Wasser und dem Material größer

als 90 Grad ist. Als "hydrophil" wird ein Material bezeichnet, wenn der Kontaktwinkel zwischen Wasser und dem Material kleiner als 90 Grad ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird ein polymeres Material als "inhärent" hydrophob oder hydrophil erachtet, wenn es ohne Auftrag von Zusätzen oder Hilfsmitteln (wie zum Beispiel Tensiden oder Spinnhilfsmitteln) hydrophob bzw. hydrophil ist.

Das Vlies hat im Allgemeinen ein Flächengewicht von mindestens 20 g/m², vorzugsweise mindestens 30 g/m² und in besonders bevorzugter Weise mindestens 50 g/m² sowie im Allgemeinen von höchstens 800 g/m², vorzugsweise von höchstens 400 g/m² und in besonders bevorzugter Weise von höchstens 200 g/m².

Das Vlies hat typischerweise eine Dichte von mindestens 0,005 g/cm³, vorzugsweise mindestens 0,008 g/cm³ und in besonders bevorzugter Form mindestens 0,01 g/cm³ sowie im Allgemeinen von höchstens 0,12 g/cm³, vorzugsweise von höchstens 0,1 g/cm³ und in besonders bevorzugter Form von höchstens 0,08 g/cm³.

Das Vlies kann zusätzlich auch hydrophile Fasern enthalten. Dabei kann es sich um inhärent hydrophile Materialien wie Cellulosefasern, etwa Zellstoff-Fluff, Baumwoll-Linters und dergleichen, Celluloseregeneratfasern wie Rayon oder bestimmte Nylon-Copolymere wie Poly(pentamethylencarbonamid)-(Polyamid-6)/Polyethylenoxid handeln. Alternativ dazu sind hydrophile Fasern auch durch Behandlung von hydrophoben Fasern mit einem Hydrophilierungsmittel erhältlich. Zum Beispiel kann man die hydrophilen Fasern auch aus einem Polyolefin herstellen, das anschließend so mit einem oberflächenaktiven Mittel, etwa einem Tensid, beschichtet wird, so dass die Faser hydrophil wird. Andere Verfahren zur Hydrophilierung von Fasern aus hydrophoben Substanzen sind ebenfalls bekannt und im Rahmen der Erfindung geeignet.

Verfahren zur Herstellung von inhärent hydrophilen Fasern wie Zellstoff-Fluff sind bekannt, ebenso Verfahren zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern wie Rayon oder Verfahren zur Hydrophilierung hydrophober Fasern. Werden die hydrophilen Fasern durch Hydrophilierung hydrophober Fasern hergestellt, haben die Fasern zweckmäßigerweise eine Faserlänge sowie einen Durchmesser in den oben angegebenen Bereichen. Handelt es sich bei den hydrophilen Fasern um inhärent hydrophile wie Zellstoff-Fluff, Rayon, Baumwolle, Baumwoll-Linters und dergleichen, haben die Fasern in der Regel eine Länge von etwa 1,0 Millimeter bis etwa 50 Millimeter und einen Durchmesser von etwa 0,5 Mikrometer bis etwa 100 Mikrometer.

Das Vlies kann einem einzigen Typ hydrophiler Faser, aber auch hydrophile Fasern unterschiedlicher Zusammensetzung, Länge und Durchmesser enthalten.

In einer besonderen Ausführungsform besteht das Vlies aus trocken abgelegten (air-laid) Cellulosefasern wie Zellstoff-Fluff. Zellstoff-Fluff-Fasern werden aufgrund ihrer

leichten Zugänglichkeit und ihres Kostenvorteils gegenüber Synthesefasern bevorzugt verwendet. Ein derartiges Vlies hat im Allgemeinen ein Flächengewicht von mindestens 20 g/m², vorzugsweise mindestens 25 g/m² und in besonders bevorzugter Weise mindestens 50 g/m² sowie im Allgemeinen von höchstens 200 g/m², vorzugsweise
5 höchstens 150 g/m² und in besonders bevorzugter Weise höchstens 125 g/m². Ein derartiges Vlies hat im Allgemeinen eine Dichte von mindestens 0,04 g/cm³, vorzugsweise von mindestens 0,06 g/cm³ und in besonders bevorzugter Form von mindestens 0,08 g/cm³ sowie im Allgemeinen von höchstens 0,20 g/cm³, vorzugsweise von höchstens 0,16 g/cm³ und in besonders bevorzugter Form von höchstens 0,14 g/cm³.

10

Ein weiteres einsetzbares Trägermaterial im Superabsorbervlies ist einer der für Verbundstoffe bei Sitzmöbel-, Matratzen- und Kraftfahrzugsitzbezügen bekannten und oft verwendeten druckelastischen Textilien. Gängige druckelastische Textilien sind beispielsweise Vliesstoffe vom „Multiknit“- , „Maliwatt“- , „Malivlies“- oder „Kunit“-Typ. Derartige
15 Vliese werden beispielsweise durch Nähwirkverfahren erzeugt und zeichnen sich durch teilweise Umorientierung der meist längslaufenden Fasern in Querrichtung aus, so dass eine Verdickung des Vlieses erfolgt und eine gewisse Druckelastizität oder Polsterwirkung erzeugt wird.

20 Das erfindungsgemäße Superabsorbervlies enthält auf oder in dem als Trägermaterial verwendeten Vlies Superabsorber. Dieser wird beispielsweise durch Polymerisation einer entsprechenden, auf das Vlies aufgetragenen Monomerlösung oder -suspension auf dem Vlies erzeugt oder als fertiger pulver- oder faserförmiger Superabsorber bei der Herstellung des Vlieses in dieses eingebracht, indem die Herstellung des Vlieses in
25 Gegenwart von Superabsorberpartikeln erfolgt. In diesem Fall kann jeder bekannte Superabsorber verwendet werden. Die Polymerisation einer auf das Vlies aufgetragenen Monomerlösung führt typischerweise zu besonders fest an den Fasern haftenden und im Vlies gleichmäßig verteilten Superabsorberpartikeln, sie ist zudem technisch vergleichsweise einfach und daher das bevorzugte Verfahren zur Herstellung von Superabsorbervliesen.
30

Die in diesem Verfahren zur anschließenden Polymerisation auf das Vlies aufgetragene (beispielsweise aufgesprühte oder durch Tränkung aufgetragene) Monomerlösung oder -suspension, enthält typischerweise:

35

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert sein kann,
- b) mindestens einen Vernetzer,
- c) mindestens einen Initiator,
- 40 d) wahlweise ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere;
- e) wahlweise ein oder mehrere wasserlösliche Polymere

- f) mindestens ein Lösungsmittel; und
- g) wahlweise weitere Zusätze und/oder Hilfsstoffe.

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).

15

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.

25

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

Üblicherweise ist ein Teil des Monomers a) neutralisiert. Es ist zwar theoretisch möglich, das Monomer im unneutralisierten Zustand zu polymerisieren und anschließend das entstehende Polymergel zu neutralisieren, bei Superabsorbervliesen ist eine ausreichend homogene Neutralisation auf dieser Stufe jedoch meist aufwendig und daher unwirtschaftlich. Vorzugsweise wird daher das Monomer teilneutralisiert. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff in das Monomer oder die Monomerlösung. Der Neutralisationsgrad des Monomeren beträgt im Allgemeinen mindestens 25 mol-%, vorzugsweise mindestens 50 mol-% und in besonders bevorzugter Weise mindestens 60 mol-% sowie im Allgemeinen höchstens 95 mol-%, bevorzugt höchstens 80 mol-%, und in besonders bevorzugter Weise höchstens 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallkarbonate oder Alkalimetallhydrogenkarbonate sowie deren Mi-

40

schungen. 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.

5

Die Monomerlösung enthält als Stabilisator gegen eine unerwünscht frühe Polymerisation 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 das unneutralisierte Monomer a). Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden. Dieser Stabilisator wird gelegentlich auch als „Polymerisationsinhibitor“ bezeichnet, auch wenn damit lediglich eine Inhibierung einer unkontrollierten oder verfrühten Polymerisation bezweckt wird und keine Inhibierung der gewünschten Polymerisation zum Superabsorber.

10

15

Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder alpha-Tocopherol (Vitamin E). Diese Stabilisatoren 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 und so in bequemer Weise die Stabilisierung des Monomers gegen Polymerisation erniedrigt 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

25

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 ausbilden können. Weiterhin sind auch polyvalente Metallsalze, die mit mindestens zwei Säuregruppen des Monomeren a) koordinative Bindungen ausbilden können, als Vernetzer b) geeignet.

30

35

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, Trimethylolpropantriacyrylat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Tetraallyloxyethan, wie in EP 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 547 847 A1, EP 559 476 A1, EP 632 068 A1,

40

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
5 DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 2002/32962 A2 beschrieben.

Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittriallylether, Tetraalloxyethan, Methylenbis-methacrylamid, 15-fach ethoxiliertes Trimethylolpropantriacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat , Trimethylolpropantriacrylat 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
15 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 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 im Allgemeinen 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).

25 Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen Radikale erzeugende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise thermische Initiatoren, Redox-Initiatoren oder Photoinitiatoren. Geeignete Redox-Initiatoren sind Natriumperoxodisulfat/Ascorbinsäure, Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat/Natriumbisulfit und Wasserstoffperoxid/Natriumbisulfit. Oft werden Mischungen aus
30 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. Zur Herstellung von Superabsorbervliesen wird aber auch oft photopolymerisiert, in diesem Fall werden geeignete Photoinitiatoren verwendet. Zu bevorzugten Initiatoren zählen wasserlösliche Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(2-(2-imidazol-2-yl))propandihydrochlorid und 2,2'-Azobis(amidino)propandihydrochlorid, wasserlösliche Benzophenone wie 4-Benzoyl-N,N,N-trimethylbenzolmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-3-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchloridmonohydrat, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioaxanthon-2-yl-
40 oxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-1-[4-(hydroxyethoxy)-

phenyl]-2-methyl-1-Propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on und 4-Benzoyl-N,Ndimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethylbenzolmethanaminiumchlorid. Eine besonders bevorzugte Initiatorenkombination enthält sowohl einen Azoinitiator als auch 2-Hydroxy-1-[4-(hydroxethoxy)phenyl]-2-methyl-1-Propanon.

5

Die Monomerlösung oder -suspension enthält eine ausreichende Menge eines oder mehrerer Initiatoren, um das in der Monomerlösung oder -suspension enthaltene Superabsorber bildende Monomer auszupolymerisieren. Typischerweise liegt die Initiatormenge im Bereich von 0,01 bis 5,0 und bevorzugterweise im Bereich von 0,2 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Monomers a).

10

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

15

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.

20

Die Monomerlösung enthält üblicherweise ein Lösungs- oder Suspensionsmittel f). Da meist mit Lösungen oder relativ geringe Anteile unlöslicher Komponenten enthaltenden Suspensionen (beispielsweise übersättigten Lösungen) gearbeitet wird, ist im folgenden der Einfachheit halber nur von Lösungen die Rede. Es kann jedes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch verwendet werden, mit dem eine zufrieden stellende Auftragung der Monomerlösung auf das Vlies möglich ist. Meist und in bevorzugter Weise wird Wasser verwendet. Der Wassergehalt der Monomerlösung beträgt im Allgemeinen mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 45 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise mindestens 50 Gew.-% sowie im Allgemeinen höchstens 75 Gew.-%, bevorzugterweise höchstens 70 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 65 Gew.-%. Falls die Monomerlösung durch Besprühen auf das Vlies aufgebracht wird, wird die Wassermenge so eingestellt, dass eine gut versprühbare Lösung erhalten wird. Wahlweise kann dies auch durch Verwendung von Verdickern erreicht werden. Im allgemeinen wird eine Viskosität der Sprühlösung von mindestens 20 Centipoise, bevorzugt mindestens 30 Centipoise und in besonders bevorzugter Form von mindestens 40 Centipoise sowie im Allgemeinen höchstens 400 Centipoise, vorzugsweise höchstens 150 Centipoise und in besonders bevorzugter Form von höchstens 100 Centipoise, jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter gemessen, eingestellt. Mit steigendem Wassergehalt steigt der Energieaufwand bei der anschließenden Trocknung und mit sinkendem Wassergehalt kann die Polymerisationswärme nur noch ungenü-

25

30

35

40

gend abgeführt werden.

Die Monomerlösung enthält wahlweise weitere Zusätze oder Hilfsstoffe. Beispiele solcher Zusätze oder Hilfsstoffe sind hygroskopische Substanzen, insbesondere Natriumchlorid, wie etwa in WO 2006/106096 A1 oder JP 05/105705 A beschrieben, Weichmacher, wie in WO 2007/023085 A1 beschrieben, Verdicker oder als solche wirkende Stoffe, beispielsweise feinteilige partikulären Superabsorber, wie in WO 01/56625 A2 beschrieben.

10 Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten der Monomerlösung bei der Herstellung der Monomerlösung ist an sich nicht besonders wichtig, aus sicherheitstechnischen Gründen ist es jedoch bevorzugt, den Initiator zuletzt zuzusetzen.

15 Zur Herstellung eines Superabsorbervlieses wird zunächst die Monomerlösung auf das als Trägermaterial verwendete Vlies aufgebracht. Bequeme Methoden zur Aufbringung sind Aufsprühen oder Auftropfen der Monomerlösung auf das Vlies oder Tränken des Vlieses mit Monomerlösung, bequemerweise durch Durchleiten einer Vliesbahn durch die Monomerlösung in einem Foulard oder vergleichbaren Apparat, mit dem die Aufbringung vorherbestimmter Mengen einer Flüssigkeit auf einen textilen Stoff möglich ist.

20 Die Monomerlösung wird typischerweise in solchen Mengen aufgebracht, dass ein Gehalt an fertigem Superabsorber nach abschließender Trocknung von im Allgemeinen mindestens 20 g/m², bevorzugterweise mindestens 40 g/m² und in besonders bevorzugter Form mindestens 40 g/m² sowie im Allgemeinen höchstens 700 g/m², bevorzugterweise höchstens 500 g/m² und in besonders bevorzugter Form höchstens 400 g/m² erreicht wird.

30 Vorzugsweise wird aufgesprüht. Das Sprühen kann mittels aller herkömmlichen Sprühevorrichtungen erfolgen, beispielsweise durch Düsen. Sowohl Einstoffdüsen als auch Zweistoffdüsen, in denen die Monomerlösung durch ein Gas zerstäubt wird, können verwendet werden. Als Gas kann Luft oder ein Inertgas wie Stickstoff, Argon oder Helium verwendet werden. Bevorzugt ist die Verwendung von Luft, Stickstoff oder eines Stickstoff-Luft-Gemisches. Die Verwendung eines Inertgases wie Stickstoff hat den Vorteil, die Entfernung von Sauerstoff aus der Monomerlösung zu fördern und so die polymerisationsinhibierende Wirkung von Stabilisatoren wie MEHQ herabzusetzen.

40 Nach dem Aufbringen der Monomerlösung auf das Vlies wird dieses Bedingungen unterworfen, bei denen die Monomere polymerisieren. Je nach in der Monomerlösung enthaltenem Initiator umfassen diese Bedingungen beispielsweise die Einwirkung von Hitze, ultravioletten Strahlen, Elektronenstrahlen oder deren Kombination auf das mit der Monomerlösung beaufschlagte Vlies. Die Polymerisation kann diskontinuierlich

oder kontinuierlich durchgeführt werden, zum Beispiel indem das mit Monomerlösung beaufschlagte Vlies auf einem Förderband Bestrahlungs- oder Heizstrecken durchläuft.

5 Wird die Polymerisation thermisch initiiert, unterliegt die Reaktionsvorrichtung keinen besonderen Beschränkungen. Bei diskontinuierlich durchgeführten Polymerisationen kann die auf das Vlies aufgebrachte Monomerlösung in einem Ofen in Luft oder einer inerten Atmosphäre oder auch im Vakuum polymerisiert werden. Bei kontinuierlicher Durchführung durchläuft das Vlies einen Trockner, wie zum Beispiel einen Infrarot-
10 trockner, einen Durchlufttrockner oder dergleichen. Die Polymerisationstemperatur wird in Abhängigkeit von der Dicke des Substrats, der Monomerenkonzentration und der Art und Menge des in der Monomerlösung eingesetzten thermischen Initiators so gewählt, dass vollständige Polymerisation, abgesehen von der im Einzelfall tolerablen Restmonomerenkonzentration, erreicht wird. Die thermische Polymerisation erfolgt typischerweise in einem Temperaturbereich von 20°C bis 150°C und vorzugsweise von 40°C bis
15 100°C. Die Polymerisationszeit richtet sich nach der Polymerisationstemperatur, liegt aber typischerweise im Bereich von einigen Sekunden bis 2 Stunden und vorzugsweise im Bereich von einigen Sekunden bis 10 Minuten.

20 Bei Initiierung der Polymerisation mittel ultravioletter Strahlung wird in üblicher Weise unter Anwendung herkömmlicher UV-Lampen bestrahlt. Die Bestrahlungsbedingungen, wie die Bestrahlungsintensität und -Zeit, richten sich nach dem Typ des eingesetzten Fasersubstrats, der auf dem Substrat aufgetragenen Monomermenge, der Initiatormenge und -art und werden fachüblich gewählt. Typischerweise erfolgt die Bestrahlung unter Anwendung einer UV-Lampe mit einer Intensität im Bereich von 100 bis 700
25 Watt pro Zoll, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 600 Watt pro Zoll, bei einem Abstand zwischen UV-Lampe und Substrat zwischen 2 bis 30 Zentimetern, über einen Zeitraum von 0,1 Sekunden bis 10 Minuten. Die Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen kann im Vakuum, in Gegenwart eines inerten Gases, wie Stickstoff, Argon, Helium und dergleichen oder in Luft erfolgen. Die Bestrahlungstemperatur ist unkritisch, wobei die
30 Bestrahlung des besprühten Vlieses mit befriedigenden Ergebnissen meist bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann.

Zur Initiierung der Polymerisation mittels Elektronenstrahlen eignet sich beispielsweise ein handelsübliches Elektronenstrahlbeschleunigungsgerät wie der Electrocurtain®
35 C B 175 (Energy Sciences, Inc., Wilmington, USA). Im Bereich von 150 bis 300 Kilovolt arbeitende Beschleunigungsgeräte sind verwendbar. Der typischerweise im Bereich von 1 bis 10 Milliampere liegende Strahlstrom solcher Anlagen kann auf die gewünschte Dosis der ionisierenden Strahlung eingestellt werden. Die jeweilige Dosis ionisierender Strahlung variiert etwas und richtet sich nach Faktoren wie der An- oder Abwesenheit von vernetzend wirkenden Monomeren, dem gewünschten Polymerisationsgrad
40 des Polymers, dem gewünschten Vernetzungsgrad und dergleichen. In der Regel ist es wünschenswert, das mit Monomerlösung beaufschlagte Vlies mit Dosen von etwa 1 bis

16 Megarad und vorzugsweise 2 bis 8 Megarad zu bestrahlen. Insbesondere bei Anwendung geringer Dosen ist es wünschenswert, die Monomerlösung von Sauerstoff zu befreien, zum Beispiel indem man vor Aufbringung auf das Vlies Stickstoff durch die Lösung perlt. Die Dosis wird vorzugsweise so gewählt, dass kein Faserabbau auftritt.

5

Nach der Polymerisation wird Superabsorbervlies üblicherweise getrocknet, beispielsweise durch Trocknen im Umluftofen, Durchlaufen eines Warmlufttrockners, Durchlaufen einer mit Infrarotlampen beleuchteten Strecke oder anderen geeigneten und bekannten Maßnahmen und Apparaten zum Trocknen von Stoffbahnen. Es wird so lange getrocknet, bis der gewünschte Feuchtegehalt des Superabsorbers erreicht ist.

10

Das als Trägermaterial verwendete Vlies kann auf einer oder auf beiden Seiten mit Monomerlösung beaufschlagt und bestrahlt werden.

15

Falls gewünscht, kann das Superabsorbervlies nachbehandelt werden. Beispiele möglichen Nachbehandlungen sind die Aufbringung von Weichmachern, Tenside, sonstigen Textilhilfsmitteln, die Einstellung eines gewünschten Feuchtegehalts oder die Oberflächennachvernetzung (oft auch nur „Nachvernetzung“) der Superabsorberpartikel. Die Maßnahmen können auch kombiniert werden.

20

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 83 022 A2,

25

EP 543 303 A1 und EP 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 und EP 450 922 A2 beschrieben, oder β -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-Oxazolidon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidon, in DE 198 07 992 C1 Bis- und

30

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 A1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A1 bityklische Amidacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 2003/31482 A1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Nachvernetzer beschrieben. Bevorzugte Nachvernetzer sind

35

Ethylenkarbonat, Ethylenglykoldiglycidylether, Umsetzungsprodukte von Polyamiden mit Epichlorhydrin und Gemische aus Propylenglykol und 1,4-Butandiol. Ganz besonders bevorzugte Nachvernetzer sind 2-Hydroxyethylloxazolidin-2-on, Oxazolidin-2-on und 1,3-Propandiol. Weiterhin können auch Nachvernetzer eingesetzt werden, die zusätzliche polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in

40

DE 37 13 601 A1 beschrieben.

Falls nachvernetzt wird, beträgt die Menge an Nachvernetzer beträgt im Allgemeinen 0,001 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Superabsorbervmenge im Vlies.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden vor, während oder nach der Nachvernetzung zusätzlich zu den Nachvernetzern oder als Nachvernetzer 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, 10 dreiwertige Kationen, wie die Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Seltenerden und Mangan, vierwertige Kationen, wie die Kationen von Titan und Zirkonium. Als Gegenion sind Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat und Lactat, möglich. Aluminiumsulfat ist bevorzugt. Außer Metallsalzen können auch Poly- 15 amine 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.

- 20 Die Nachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Nachvernetzers auf das getrocknete Superabsorbervlies aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen wird getrocknet, wobei die Nachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Aufsprühen (prinzipiell ist auch Aufbringung durch Tränkung möglich) und Trocknung werden wie oben für die Polymerisation 25 der Monomerlösung beschrieben durchgeführt.

- Die Nachvernetzer werden typischerweise als wässrige Lösung eingesetzt. Über den Gehalt an nichtwässrigem Lösungsmittel bzw. Gesamtlösungsmittelmenge kann die 30 Eindringtiefe des Nachvernetzers in die Superabsorberpartikel 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, 35 wobei das Mischungsmassenverhältnis vorzugsweise von 20:80 bis 40:60 beträgt.

Das Superabsorbervlies wird erfindungsgemäß mit einem Oberstoff laminiert.

- 40 Als Oberstoff ist jeder bekannte Oberstoff für Verbundtextilien verwendbar. Der Oberstoff bestimmt nicht nur den optischen Eindruck der Verbundtextilie, sondern ist auch für den haptischen Eindruck wesentlich. Meistens werden daher Gewebe, Gestricke oder Gewirke oder auch Kunstleder oder ähnliche flächige Kunststoffgebilde in der

gewünschten Farbgebung und im gewünschten Muster verwendet. Insbesondere falls die Rezyklierbarkeit des Verbundstoffs insgesamt eine Rolle spielt, ist es bevorzugt, Oberstoff und Trägervlies des Superabsorbervlieses aus dem gleichen Material herzustellen.

5

Oberstoff und Superabsorbervlies werden auf bei Verbundtextilien übliche Weise laminiert. Zur Erzeugung der dabei gewünschten stoffschlüssigen Verbindung wird beispielsweise flächig oder mit einem Klebenetz verklebt oder durch Aufschmelzen, Verschweißen (etwa thermisch oder per Ultraschall) von Fasern verbunden. Es ist jedoch
10 genauso möglich, die textilen Schichten durch Vernähen oder Versteppen zu laminieren.

Die erfindungsgemäße feuchtigkeitsregulierende Verbundtextilie kann wahlweise neben Oberstoff und Superabsorbervlies weitere Schichten enthalten. Diese werden je
15 nach Einsatzzweck gewählt. Beispiele für mögliche weitere Schichten sind etwa eine strukturgebende Schicht unter einem Kunstleder-Oberstoff, Abstandsgewirke und flammkaschierte Schäume, eine rückseitige textile Schutz- oder Verstärkungsschicht oder eine wasserundurchlässige rückseitige Schicht.

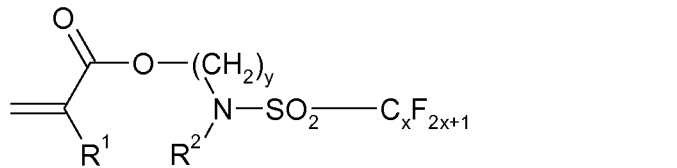
20 Der Oberstoff in der erfindungsgemäßen Verbundtextilie wird mit einer Fluorcarbonausrüstung versehen. Die Fluorcarbonausrüstung von Textilien ist bekannt und weit verbreitet. Appreturen zur Aufbringungen von Fluorcarbonharzen sind gängige Handelswaren und werden in gängigen Apparaten wie etwa Foulards aufgetragen.

25 Unter Fluorcarbonen oder Fluorcarbonharzen werden fluorhaltige organische (Co)polymere bezeichnet, die durch vorzugsweise radikalische (Co)polymerisation von einem oder mehreren einfach oder mehrfach fluorierten (Co)monomeren hergestellt werden können.

30 Beispiele fluorierter (Co)monomere sind fluorhaltige Olefine wie beispielsweise Vinylidenfluorid, Trifluorchlorethylen, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Vinylester von fluorierten oder perfluorierten C₃-C₁₁-Carbonsäuren wie beispielsweise in US 2,592,069 und US 2,732,370 beschrieben, (Meth)acrylsäureester von fluorierten oder perfluorierten Alkoholen wie beispielsweise fluorierten oder perfluorierten C₃-C₁₄-Alkylalkoholen,
35 beispielsweise (Meth)acrylsäureester von HO-CH₂-CH₂-CF₃, HO-CH₂-CH₂-C₂F₅, HO-CH₂-CH₂-n-C₃F₇, HO-CH₂-CH₂-iso-C₃F₇, HO-CH₂-CH₂-n-C₄F₉, HO-CH₂-CH₂-n-C₆F₁₃, HO-CH₂-CH₂-n-C₈F₁₇, HO-CH₂-CH₂-O-n-C₆F₁₃, HO-CH₂-CH₂-O-n-C₈F₁₇, HO-CH₂-CH₂-n-C₁₀F₂₁, oder HO-CH₂-CH₂-n-C₁₂F₂₅, beschrieben beispielsweise in US 2,642,416, US 3,239,557 und US 3,462,296. Sie werden in üblicher Weise polymerisiert.
40

Auch Copolymere von beispielsweise (Meth)acrylsäure und/oder C₁-C₂₀-Alkylester von

(Meth)acrylsäure oder Glycidyl(meth)acrylat mit Estern der Formel I



5 in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R¹ Wasserstoff, CH₃, C₂H₅,

R² CH₃, C₂H₅,

x eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis 12, bevorzugt 6 bis 8,

y eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 11, bevorzugt 1 bis 6,

10

oder Glycidyl(meth)acrylat mit Vinylestern von fluorierten Carbonsäuren sind als halogenhaltige organische (Co)polymere (a) geeignet.

Weitere als halogenhaltige organische (Co)polymere (a) geeignete Copolymere sind

15 Copolymerisate von (Meth)acrylsäureestern fluorierter, insbesondere perfluorierter C₃-

C₁₂-Alkylalkohole wie beispielsweise HO-CH₂-CH₂-CF₃, HO-CH₂-CH₂-C₂F₅,

HO-CH₂-CH₂-n-C₃F₇, HO-CH₂-CH₂-iso-C₃F₇, HO-CH₂-CH₂-n-C₄F₉, HO-CH₂-CH₂-n-

C₆F₁₃, HO-CH₂-CH₂-n-C₈F₁₇, HO-CH₂-CH₂-O-n-C₆F₁₃, HO-CH₂-CH₂-O-n-C₈F₁₇, HO-

CH₂-CH₂-n-C₁₀F₂₁, HO-CH₂-CH₂-n-C₁₂F₂₅, mit (Meth)acrylsäureestern nicht-

20 halogener C₁-C₂₀-Alkohole, beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat,

n-Butyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, n-

Octyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Dodecyl(meth)acrylat, n-

Eicosyl(meth)acrylat.

25 Die Fluorcarbonharze können im Gemisch verwendet werden.

Die Fluorcarbone liegen in der anwendungsfertigen Appretur meist in Form einer mit Emulgatoren stabilisierten wässrigen Suspension vor, die weitere Textilhilfsstoffe, Polymere und Stabilisatoren enthalten kann.

30

Die Fluorcarbonausrüstung des erfindungsgemäßen Verbundstoffs erfolgt durch Behandlung des Oberstoffs vor dessen Laminierung zum Verbundstoff in üblicher Weise, etwa durch Tauchen der Oberstoffbahn in die Appretur und Abquetschen überschüssiger Appretur in einem Foulard, Besprühen mit einer sprühbaren Appretur, Pinsel- oder Schwammauftrag oder Behandlung der Oberstoff-Oberseite des fertigen Verbundstoffs mit einer Fluorcarbon-Appretur durch Besprühen mit einer sprühbaren Appretur sein, Pinsel- oder Schwammauftrag. Im allgemeinen ist es wirtschaftlicher und daher bevorzugt, die Fluorcarbon-Ausrüstung des Oberstoff vor dessen Laminierung zum Verbundstoff durchzuführen und ihn dann in üblicher Weise zu trocknen.

35

Nach Aufbringen der gewünschten Menge an Fluorcarbonappretur wird der Fluorcarbon-ausgerüstete Oberstoff oder Verbundstoff abschließend getrocknet. Die Trocknung erfolgt wie üblich, beispielsweise so wie nach Polymerisation oder Nachvernetzung des Superabsorbervlieses.

Die erfindungsgemäßen Verbundstoffe eignen sich vorzüglich zur Feuchtigkeitsregulierung, insbesondere in Matratzen und Sitzpolstern, beispielsweise in Sitzmöbeln oder Autositzen sowie in sonstigen Innenraumverkleidungen oder Fußmatten

Sitzpolster oder Matratzen, die die erfindungsgemäßen Verbundstoffe enthalten, weisen erhöhten Sitz- oder Liegekomfort auf, weil das Superabsorbervlies im Verbundstoff die relative Luftfeuchtigkeit auf ein angenehmes Maß reguliert und übermäßiges Schwitzen verhindert. Gleichzeitig können die erfindungsgemäßen Verbundstoffe die aufgenommene Feuchtigkeit in Phasen der Nichtbenutzung optimal wieder abgeben und sich schnell regenerieren. Sie sind zudem schmutz- und ölabweisend und neigen aufgrund besserer Flüssigkeitsverteilung weniger stark zu Ausbeulungen bei Kontakt mit lokal größeren Mengen Flüssigkeit. Aufgrund dieses ausgewogenen Eigenschaftsprofils ermöglichen die erfindungsgemäßen Verbundstoffe einen bisher unerreichten Sitz- bzw. Liegekomfort.

Beispiele

Verfahren zur Bestimmung der feuchtigkeitsregulierenden Eigenschaften:

Die Verbundstoffe werden 60 Minuten bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% im Klimaschrank zur Gleichgewichtseinstellung gelagert. Anschließend wird die relative Luftfeuchtigkeit auf 90% erhöht und die Verbundstoffe für 90 Minuten bei 30 °C gehalten (Absorptionsphase). Danach wird die relative Luftfeuchtigkeit auf 40 % gesenkt und die Probe für 100 Minuten bei 40 °C gehalten (Desorptionsphase).

Die Gewichtsänderung durch Absorption/Desorption wird kontinuierlich gemessen und als Gewichtszunahme, bezogen auf g aufgetragenen Superabsorber registriert. Bezugspunkt für die Gewichtszunahme ist das Gewicht nach Gleichgewichtseinstellung nach 60 Minuten.

Beispiel 1

Auf ein Polyethylenterephthalat-Vlies mit einem Flächengewicht von 70 g/m² wurde eine Monomerlösung aufgesprüht und 2 Minuten mittels UV-Strahlung gehärtet. Anschließend wurde für 5 Minuten bei 90°C in einem Gegenstromtrockner getrocknet.

- Die Monomerlösung enthielt 19599 g einer 37,5 Gew.-%igen wässrigen Natriumacrylatlösung (entsprechend 24,5 Gew.-% Natriumacrylat in der gesamten Monomerlösung), 435 g Acrylsäure (8,5 Gew.-%), 900 g Polyethylenglykoldiacrylat (Diacrylat eines Polyethylenglykols mit einer mittleren Molmasse von 400) (3 Gew.-%) als Vernetzer, 66 g 2-Hydroxy-1-[4-(hydroxyethoxy)phenyl]- 2-methyl-1-propanon (0,22 Gew.-%) als Initiator, 1500 g Glycerin (5 Gew.-%) und 7500 g einer 25 Gew.-%igen wässrigen Natriumchloridlösung (6,25 Gew.-% NaCl).
- 5
- 10 Die Menge an Monomerlösung wurde so gewählt, dass die Beladung des Polyethylenterephthalat-Vlieses mit aufpolymerisiertem wasserabsorbierendem Polymer 400 g/m² betrug.
- Drei Muster des so hergestellten Superabsorbervlieses wurden mit einem Polyester-
- 15 Oberstoff, der durch Tauchen mit einer Fluorcarbon-Appretur ausgerüstet worden war, zur Verbundtextilie vernäht, ein weiteres mit unbehandeltem Oberstoff.
- Die feuchtigkeitsregulierenden Eigenschaften dieser vier Muster bestimmt. Diese unterschieden sich bei den vier Mustern nur im Rahmen der Messgenauigkeit voneinander.
- 20

Verbesserte feuchtigkeitsregulierende Verbundstoffe

Patentansprüche

- 5 1. Verbesserte Verbundstoffe, umfassend:
a) ein Superabsorbervlies; und
b) einen Oberstoff mit Fluorcarbonausrüstung.
- 10 2. Verbundstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Superabsorbervlieses ein Polymerfasern enthaltendes Vlies ist.
3. Verbundstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Superabsorbervlieses ein Polyesterfaservlies ist.
- 15 3. Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Superabsorber ein vernetztes Polymer auf Basis teilneutralisierter Acrylsäure ist.
- 20 4. Verfahren zur Herstellung eines Verbundstoffs nach Anspruch 1, umfassend die Schritte
i) Bereitstellen eines Superabsorbervlieses,
ii) Laminieren des Superabsorbervlieses mit einem Oberstoff, und
iii) Aufbringung einer Fluorcarbon-Appretur auf den Oberstoff.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer a= teilneutralisierte Acrylsäure ist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die sauren Gruppen zu mindestens 25 mol-% neutralisiert sind.
- 30 7. Verwendung von Verbundstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Feuchtigkeitsregulierung.
- 35 8. Sitzpolster oder Matratzen, enthaltend Verbundstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/057718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B32B5/26 D04H13/00

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)
 B32B D04H A47C

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 practical, 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	US 2005/075027 A1 (ETCHELLS MARC D [US]; HERLIHY JOSEPH P [US]; HOMONOFF EDWARD C [US]) 7 April 2005 (2005-04-07)	1-5, 8
Y A	paragraphs [0001], [0013], [0020], [0021], [0048], [0051], [0106] - [0107]; claims 46,51; figures 9,10	6-7 9
A	EP 0 495 765 A1 (LIBELTEX NV [BE]) 22 July 1992 (1992-07-22) page 2, lines 22-28,43-48; claims 1,4,10,11,14,20	1-9
Y	WO 2007/023086 A1 (BASF AG [DE]; HERRLICH-LOOS MIRJAM [DE]; HAINDL CORINNA [DE]; CHAMP SA) 1 March 2007 (2007-03-01) cited in the application	6-7
A	page 4, lines 31-40; claims 1,2,5-7,13,14 page 9, lines 9-16	1-5,8-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents :
- | | |
|--|--|
| <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> |
|--|--|

Date of the actual completion of the international search 6 October 2009	Date of mailing of the international search report 12/10/2009
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/057718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005075027	A1	07-04-2005	NONE
EP 0495765	A1	22-07-1992	AT 89346 T 15-05-1993
		WO 9401609 A1	20-01-1994
		DE 69200003 D1	17-06-1993
		DE 69200003 T2	02-12-1993
		DK 0495765 T3	30-08-1993
		ES 2041205 T3	01-11-1993
		FI 920081 A	12-07-1992
		FR 2671565 A1	17-07-1992
		IE 920082 A1	15-07-1992
		JP 2638706 B2	06-08-1997
		JP 5005260 A	14-01-1993
		NO 920141 A	13-07-1992
		US 5292577 A	08-03-1994
WO 2007023086	A1	01-03-2007	CN 101248231 A 20-08-2008
		DE 102005039968 A1	08-03-2007
		EP 1920105 A1	14-05-2008
		JP 2009506226 T	12-02-2009
		US 2008194162 A1	14-08-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/057718

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B32B5/26 D04H13/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B32B D04H A47C

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	US 2005/075027 A1 (ETCHELLS MARC D [US]; HERLIHY JOSEPH P [US]; HOMONOFF EDWARD C [US]) 7. April 2005 (2005-04-07)	1-5,8
Y	Absätze [0001], [0013], [0020], [0021],	6-7
A	[0048], [0051], [0106] - [0107]; Ansprüche 46,51; Abbildungen 9,10	9
A	EP 0 495 765 A1 (LIBELTEX NV [BE]) 22. Juli 1992 (1992-07-22) Seite 2, Zeilen 22-28,43-48; Ansprüche 1,4,10,11,14,20	1-9
Y	WO 2007/023086 A1 (BASF AG [DE]; HERRLICH-LOOS MIRJAM [DE]; HAINDL CORINNA [DE]; CHAMP SA) 1. März 2007 (2007-03-01) in der Anmeldung erwähnt	6-7
A	Seite 4, Zeilen 31-40; Ansprüche 1,2,5-7,13,14 Seite 9, Zeilen 9-16	1-5,8-9

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

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, 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 | <ul style="list-style-type: none"> *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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. Oktober 2009	12/10/2009

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/057718

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005075027	A1	07-04-2005	KEINE
EP 0495765	A1	22-07-1992	AT 89346 T 15-05-1993
			WO 9401609 A1 20-01-1994
			DE 69200003 D1 17-06-1993
			DE 69200003 T2 02-12-1993
			DK 0495765 T3 30-08-1993
			ES 2041205 T3 01-11-1993
			FI 920081 A 12-07-1992
			FR 2671565 A1 17-07-1992
			IE 920082 A1 15-07-1992
			JP 2638706 B2 06-08-1997
			JP 5005260 A 14-01-1993
			NO 920141 A 13-07-1992
			US 5292577 A 08-03-1994
WO 2007023086	A1	01-03-2007	CN 101248231 A 20-08-2008
			DE 102005039968 A1 08-03-2007
			EP 1920105 A1 14-05-2008
			JP 2009506226 T 12-02-2009
			US 2008194162 A1 14-08-2008