

(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
07. Dezember 2017 (07.12.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/207330 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 3/24 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) A61L 15/60 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/062327

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Mai 2017 (23.05.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16172267.3 31. Mai 2016 (31.05.2016) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Straße 38,
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: GRÜNEWALD, Gerald; Zuiderveldroom 45,
2018Z Antwerpen 1 (BE). FUNK, Ruediger; Hein-
rich-Heine-Str.15, 65527 Niedernhausen (DE). WEIS-
MANTEL, Matthias; Deutelbacher Str.2, 63637 Jossgrund
(DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, G-FLP -
C006, 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, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
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, ST,
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUPERABSORBERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUPERABSORBERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing superabsorbers, comprising the steps of: polymerising, drying, crushing, pneumatic conveying, comminuting and classifying, where the gas temperature at the end of the pneumatic conveying step is between 50 and 95°C.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Superabsorbentien, umfassend Polymerisation, Trocknung, Brechen, pneumatischer Förderung, Zerkleinerung und Klassierung, wobei die Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung von 50 bis 95°C beträgt.



WO 2017/207330 A1

Verfahren zur Herstellung von Superabsorbern

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorbern, umfassend Polymerisation, Trocknung, Brechen, pneumatischer Förderung, Zerkleinerung und Klassierung, wobei die Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung von 50 bis 95°C beträgt.
- 10 Superabsorber werden zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet. Die Superabsorber werden auch als wasserabsorbierende Polymere bezeichnet.

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

20 Die Eigenschaften der Superabsorber 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.

25 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 Superabsorberpartikel 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 abgeseibte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Oberflächennachvernetzer beschichtet und thermisch oberflächennachvernetzt. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können.

35 EP 1 118 633 A2, EP 1 130 045 A2, EP 2 258 749 A1 und WO 2012/119969 A1 offenbaren Verfahren zur Herstellung von Superabsorbern.

40 EP 1 118 633 A2 lehrt die Beheizung von Oberflächen bei Lagerung und Transport von Superabsorbern.

EP 1 130 045 A2 lehrt die Kühlung zwischen der Trocknung wässriger Polymergele und der anschließenden Zerkleinerung.

EP 2 258 749 A1 lehrt die Verwendung trockener Gase und glatter Rohrleitungen bei der pneumatischen Förderung.

- 5 WO 2012/119969 A1 lehrt die pneumatische Förderung zwischen Zerkleinerung und Klassierung.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Superabsorbent, wobei insbesondere Störungen beim Klassieren des Grundpolymers vermindert werden sollen.

Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorbent durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, enthaltend

- 15 a) ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert ist,
b) mindestens einen Vernetzer,
c) mindestens einen Initiator,
20 d) optional ein mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbares ethylenisch ungesättigtes Monomer und
e) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere,

umfassend die Schritte

- 25 i) Polymerisation der Monomerlösung oder -suspension,
ii) optional Zerkleinerung des in Schritt i) erhaltenen Polymergels,
iii) Trocknung des in Schritt i) oder Schritt ii) erhaltenen Polymergels in einem Umluftbandtrockner mit mehreren Heizzonen und mindestens einer Kühlzone,
iv) Brechen des in Schritt iii) erhaltenen getrockneten Polymergels,
30 v) optional Grobzerkleinerung der in Schritt iv) erhaltenen Polymerpartikel,
vi) pneumatischer Förderung der in Schritt iv) oder Schritt v) erhaltenen Polymerpartikel,
vii) optional Abtrennung unvollständig getrockneter Polymerpartikel aus den in Schritt vi) erhaltenen Polymerpartikeln, wobei die verbleibenden getrockneten Polymerpartikel in Schritt
35 viii), Schritt ix) oder Schritt x) weiterverarbeitet werden,
viii) optional Klassierung der in Schritt vi) oder Schritt vii) erhaltenen Polymerpartikel, wobei die Grobfraction dem Schritt ix) oder Schritt x) zugeführt wird,
ix) optional Zwischenlagerung der in Schritt vi), Schritt vii) oder Schritt viii) erhaltenen Polymerpartikel,
x) Zerkleinerung der Polymerpartikel der in Schritt vi), Schritt vii), Schritt viii) oder Schritt ix)
40 erhaltenen Polymerpartikel,
xi) optional pneumatischer Förderung der in Schritt x) erhaltenen Polymerpartikel,
xii) Klassierung der in Schritt x) oder Schritt xi) erhaltenen Polymerpartikel und

xiii) optional Oberflächennachvernetzung der in Schritt viii) und/oder Schritt xii) erhaltenen klassierten Polymerpartikel,

dadurch gekennzeichnet, dass die Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi) von 50 bis 95°C, vorzugsweise von 53 bis 90°C, besonders bevorzugt von 56 bis 85°C, ganz besonders bevorzugt von 59 bis 80°C, beträgt.

Die pneumatische Förderung wird beispielsweise in WO 2007/104657 A2, WO 2007/104673 A2, WO 2007/104676 A1, EP 2 471 847 A1 und EP 2 471 848 A1 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die in Schritt vi) erhaltenen Polymerpartikel oder die in oder Schritt vii) nach der Abtrennung der unvollständig getrockneter Polymerpartikel verbleibenden Polymerpartikel in Schritt viii) klassiert, wobei die Grobfraction Schritt ix) oder Schritt x) zugeführt wird.

Die Verweilzeit zwischen dem Ende der Trocknung in Schritt iii) und dem Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi) beträgt vorzugsweise weniger als 30 Minuten, besonders bevorzugt weniger als 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Minuten.

Die Verweilzeit in der pneumatischen Förderung kann als Quotient aus Länge der Förderleitung in m und der mittleren Gasgeschwindigkeit in m/s ermittelt werden, wobei die mittlere Gasgeschwindigkeit das arithmetrische Mittel aus Gasanfangsgeschwindigkeit und Gasendgeschwindigkeit ist. Die Verweilzeit in etwaigen Zwischenbehältern zwischen dem Ende der Trocknung in Schritt iii) und der pneumatischen Förderung in Schritt vi) ist zu addieren. Genauer kann die Verweilzeit über Markierungsexperimente, z.B. eingefärbte Polymerpartikel, bestimmt werden.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betragen die Gastemperaturen am Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi) und die Verweilzeiten zwischen dem Ende der Trocknung in Schritt iii) und dem Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi) beispielsweise von 50 bis 95°C und weniger als 30 Minuten bzw. von 50 bis 95°C und weniger als 20 Minuten bzw. von 50 bis 95°C und weniger als 10 Minuten bzw. von 53 bis 90°C und weniger als 30 Minuten bzw. von 53 bis 90°C und weniger als 20 Minuten bzw. von 53 bis 90°C und weniger als 10 Minuten bzw. von 56 bis 85°C und weniger als 30 Minuten bzw. von 56 bis 85°C und weniger als 20 Minuten bzw. von 56 bis 85°C und weniger als 10 Minuten bzw. von 59 bis 80°C und weniger als 30 Minuten bzw. von 59 bis 80°C und weniger als 20 Minuten bzw. von 59 bis 80°C und weniger als 10 Minuten.

Der Feuchtegehalt der Polymerpartikel in Schritt x) beträgt vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 6 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 4 Gew.-%, wobei der Feuchtegehalt gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" ermittelt wird.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betragen die Gastemperaturen am Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi), die Verweilzeiten zwischen dem Ende der Trocknung in Schritt iii) und dem Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi) und der Feuchtegehalt der Polymerpartikel in Schritt x) beispielsweise von 50 bis 95°C, weniger als 30 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 50 bis 95°C, weniger als 30 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 50 bis 95°C, weniger als 30 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 50 bis 95°C, weniger als 20 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 50 bis 95°C, weniger als 20 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 50 bis 95°C, weniger als 20 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 50 bis 95°C, weniger als 10 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 50 bis 95°C, weniger als 10 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 50 bis 95°C, weniger als 10 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 53 bis 90°C, weniger als 30 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 53 bis 90°C, weniger als 30 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 53 bis 90°C, weniger als 30 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 53 bis 90°C, weniger als 20 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 53 bis 90°C, weniger als 20 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 53 bis 90°C, weniger als 20 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 53 bis 90°C, weniger als 10 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 53 bis 90°C, weniger als 10 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 53 bis 90°C, weniger als 10 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 56 bis 85°C, weniger als 30 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 56 bis 85°C, weniger als 30 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 56 bis 85°C, weniger als 30 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 56 bis 85°C, weniger als 20 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 56 bis 85°C, weniger als 20 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 56 bis 85°C, weniger als 20 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 56 bis 85°C, weniger als 10 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 56 bis 85°C, weniger als 10 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 56 bis 85°C, weniger als 10 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 59 bis 80°C, weniger als 30 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 59 bis 80°C, weniger als 30 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 59 bis 80°C, weniger als 30 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 59 bis 80°C, weniger als 20 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 59 bis 80°C, weniger als 20 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 59 bis 80°C, weniger als 20 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-% bzw. von 59 bis 80°C, weniger als 10 Minuten und von 0,5 bis 10 Gew.-% bzw. von 59 bis 80°C, weniger als 10 Minuten und von 1 bis 6 Gew.-% bzw. von 59 bis 80°C, weniger als 10 Minuten und von 1,5 bis 4 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Kühlleistung der mindestens einen Kühlzone in Schritt iii) zur Regelung der Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi) verwendet.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung einen entscheidenden Einfluss auf den störungsfreien Betrieb der anschließenden Klassierung hat. Diese Temperatur lässt sich leicht über die Kühlleistung am Ende des zur Trocknung des Polymergels verwendeten Umluftbandtrockners einstellen.

- Das getrocknete Polymergel wird in Schritt iv) vorzugsweise mittels einer Stachelwalze oder eines Kreuzflügelzerkleinerers gebrochen. Ein Kreuzflügelzerkleinerer umfasst eine Welle, an der eine Vielzahl von Barren aufgenommen ist. Neben den auf der Welle angeordneten Barren umfasst der Kreuzflügelzerkleinerer eine Vielzahl fest montierter Barren, die in Zwischenräume der auf der Welle angeordneten Barren eingreifen. Das in den Kreuzflügelzerkleinerer eingegebene getrocknete Polymergel fällt auf die fest montierten Barren und bleibt auf diesen liegen. Durch die sich mit der Welle mitdrehenden Barren wird das getrocknete Polymergel gebrochen.
- 5
- 10 Die Polymerpartikel werden in Schritt x) vorzugsweise mittels eines mehrstufigen Walzenstuhls zerkleinert. Geeignete Walzenstühle werden beispielsweise in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 93 bis 95, beschrieben.
- 15 Die Polymerpartikel werden in Schritt viii) und/oder Schritt xii) vorzugsweise mittels einer Taumelsiebmaschine klassiert. Geeignete Taumelsiebmaschinen werden beispielsweise in EP 0 855 232 A2 und WO 2006/0574816 A1 beschrieben.
- Die in Schritt iv) erhaltenen Polymerpartikel werden vorzugsweise in Schritt v) mittels eines Walzenbrechers grobzerkleinert. Ein Walzenbrecher besteht aus zwei gegenläufig rotierenden, ggf. mit Zähnen oder Zapfen bestückten, Walzen zwischen denen die Polymerpartikel zerbrochen werden können. Die Walzen des Walzenbrechers weisen eine im Wesentlichen glatte Oberfläche auf, so dass die Polymerpartikel nicht gemahlen oder zerrieben werden.
- 20
- 25 Die in Schritt x) erhaltenen Polymerpartikel können anschließend in Schritt xi) pneumatisch gefördert werden.
- Aus den in Schritt vi) erhaltenen Polymerpartikeln werden vorzugsweise in Schritt vii) unvollständig getrocknete Polymerpartikel abgetrennt. Die Abtrennung unvollständig getrockneter Polymerpartikel wird beispielsweise in EP 0 948 997 A2 und WO 207/057350 A1 beschrieben.
- 30
- Die in Schritt vii) erhaltenen Polymerpartikel können in Schritt viii) klassiert werden.
- Die in Schritt vi), Schritt vii) oder Schritt viii) erhaltenen Polymerpartikel können anschließend in Schritt ix) zwischengelagert werden. Die hierzu geeigneten Behälter oder Silos unterliegen keiner Beschränkung.
- 35
- Die in Schritt viii) und/oder Schritt xii) erhaltenen Polymerpartikel werden vorzugsweise in Schritt xiii) oberflächennachvernetzt.
- 40

Im Folgenden wird die Herstellung der Superabsorber näher erläutert:

Die Superabsorber werden in Schritt i) durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension hergestellt und sind üblicherweise wasserunlöslich.

- 5 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.
- 10 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
- 15 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 02/055469 A1, der WO 03/078378 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.
- 20

- 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-%.

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

- Die Monomerlösung enthält vorzugsweise bis zu 250 Gew.-ppm, bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindestens 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere um 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.
- 35

- 40 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 des Monomers 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.

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 03/104299 A1, WO 03/104300 A1, WO 03/104301 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 02/032962 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 03/104301 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 0,25 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 1,2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 0,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf unneutralisiertes Monomer a). 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 vorzugsweise ein Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-

sulfinatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure und Natriumbisulfid eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Deutschland) erhältlich.

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

10 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.

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

20 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.

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

40 Zur Verbesserung der Trocknungseigenschaften kann das mittels eines Kneters erhaltene zerkleinerte Polymergel zusätzlich in Schritt ii) 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 85 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.

Das Polymergel wird dann in Schritt iii) mit einem Umluftbandtrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 4 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 Polymergels 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.-%. Anschließend wird das getrocknete Polymergel in Schritt iv) gebrochen und optional in Schritt v) grob zerkleinert.

Das getrocknete Polymergel wird hiernach in Schritt vi) pneumatisch gefördert, in Schritt x) zerkleinert und in Schritt xii) klassiert, wobei zur Zerkleinerung üblicherweise ein- oder mehrstufige Walzenstühle, bevorzugt zwei- oder dreistufige Walzenstühle, Stiftmühlen, Hammermühlen oder Schwingmühlen, eingesetzt werden können.

Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion Schritt xii) abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise von 150 bis 850 μm , besonders bevorzugt von 250 bis 600 μm , ganz besonders von 300 bis 500 μm . Die mittlere Partikelgröße der Produktfraktion kann mittels der von der EDANA 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 Polymerpartikeln mit einer Partikelgröße von größer 150 μm beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 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.

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

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

15 Wird zur Polymerisation ein Knetreaktor verwendet, so werden die zu kleinen Polymerpartikel vorzugsweise während des letzten Drittels der Polymerisation in Schritt i) zugesetzt. Es ist aber auch möglich die zu kleinen Polymerpartikel in einem dem Polymerisationsreaktor nachgeschalteten Schritt ii), beispielsweise in einem Knetter oder Extruder, in das Polymergel einzuarbeiten.

20 Werden die zu kleinen Polymerpartikel sehr früh zugesetzt, beispielsweise bereits zur Monomerklösung, so wird dadurch die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der erhaltenen Polymerpartikel gesenkt. Dies kann aber beispielsweise durch Anpassung der Einsatzmenge an Vernetzer b) kompensiert werden.

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

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

Polymerpartikel mit zu großer Partikelgröße senken die Quellgeschwindigkeit. Daher sollte der Anteil zu großer Polymerpartikel ebenfalls niedrig sein.

35 Zu große Polymerpartikel werden daher üblicherweise abgetrennt und in die Zerkleinerung in Schritt x) rückgeführt. Werden die Polymerpartikel vor der Zerkleinerung in Schritt x) in Schritt ix) zwischengelagert, so werden die abgetrennten zu großen Polymerpartikel vorzugsweise in die Zwischenlagerung in Schritt ix) rückgeführt.

40 Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften in Schritt xiii) oberflächennachvernetzt werden. Geeignete Oberflächennachvernetzer sind Verbindungen, die Grup-

pen 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 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-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 bicyklische Amidoacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 03/031482 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 Gegenionen 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.

- 5 Die Einsatzmenge an polyvalentem Kation beträgt beispielsweise 0,001 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.

10 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 oberflächennachvernetzt und getrocknet, wobei die Oberflächennachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

15 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
20
25 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.

30 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 Oberflächennachvernetzung 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.

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

10 Bevorzugte Reaktionstemperaturen 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 beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten, und üblicherweise höchstens 60 Minuten.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Polymerpartikel nach der Oberflächennachvernetzung 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.

25 Im Kühler werden die Polymerpartikel auf vorzugsweise 40 bis 90°C, besonders bevorzugt 45 bis 80°C, ganz besonders bevorzugt 50 bis 70°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.

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

35 Die Nachbefeuchtung wird vorzugsweise bei 40 bis 120°C, besonders bevorzugt bei 50 bis 110°C, ganz besonders bevorzugt bei 60 bis 100°C, durchgeführt. Bei zu niedrigen Temperaturen neigen die 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
40 Nachbefeuchtung im Kühler nach der thermischen Oberflächennachvernetzung durchgeführt.

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

Beispiele

10

Beispiel 1

Durch kontinuierliches Mischen von entionisiertem Wasser, 50 gew.-%iger Natronlauge und Acrylsäure wurde eine Acrylsäure/Natriumacrylatlösung hergestellt, so dass der Neutralisationsgrad 71,3 mol-% entsprach. Der Feststoffgehalt der Monomerlösung betrug 38,8 Gew.-%.

15

Als mehrfach ethylenisch ungesättigter Vernetzer wurde Polyethylenglykol-400-diacrylat (Diacrylat ausgehend von einem Polyethylenglykol mit einem mittleren Molgewicht von 400 g/mol) verwendet. Die Einsatzmenge betrug 2 kg Vernetzer pro t Monomerlösung.

20

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation wurden pro t Monomerlösung 1,03 kg einer 0,25gew.-%igen wässriger Wasserstoffperoxidlösung, 3,10 kg einer 15gew.-%igen wässrigen Natriumperoxodisulfatlösung und 1,05 kg einer 1gew.-%igen wässrigen Ascorbinsäurelösung eingesetzt.

25

Der Durchsatz der Monomerlösung betrug 20 t/h. Die Reaktionslösung hatte am Zulauf eine Temperatur von 23,5°C.

Die einzelnen Komponenten wurden in folgenden Mengen kontinuierlich in einen Reaktor vom Typ List Contikneter mit einem Volumen 6,3m³ (LIST AG, Arisdorf, Schweiz) dosiert:

30

20 t/h	Monomerlösung
40 kg/h	Polyethylenglykol-400-diacrylat
82,6 kg/h	Wasserstoffperoxidlösung/Natriumperoxodisulfatlösung
21 kg/h	Ascorbinsäurelösung

35

Zwischen dem Zugabepunkt für den Vernetzer und den Zugabestellen für die Initiatoren wurde die Monomerlösung mit Stickstoff inertisiert.

40

Nach ca. 50% der Verweilzeit wurden im Verfahren anfallende Polymerpartikel mit einer Partikelgröße von weniger als 150 µm (1000 kg/h) in den Reaktor dosiert. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktor betrug 15 Minuten.

Das erhaltene Polymergel wurde auf einen Umluftbandrockner aufgegeben. Der Umluftbandrockner hatte sechs Heizzonen und eine Kühlzone. Auf dem Umluftbandrockner wurde das Polymergel kontinuierlich mit einem Luft/Gasgemisch umströmt und getrocknet. Die Verweilzeit im Bandrockner betrug 37 Minuten. In der Kühlzone des Umluftbandrockners wurde das Polymergel auf 100°C abgekühlt.

Das getrocknete Polymergel wurde mittels eines Kreuzflügelzerkleinerers gebrochen und mittels eines Walzenbrechers grobzerkleinert. Anschließend wurden die Polymerpartikel pneumatisch gefördert (pneumatische Förderung 1) und die unvollständig getrockneten Polymerpartikel abgetrennt. Die Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung 1 betrug 75°C. Die Verweilzeit zwischen dem Ende der Trocknung und dem Ende der pneumatischen Förderung 1 betrug ca. 2 Minuten.

Zur Abtrennung der unvollständig getrockneten Polymerpartikel wurde mittels einer Vibrations-siebmaschine klassiert. Es wurden Siebe mit einer Maschenweite von 8 mm und 12 mm eingesetzt. Die Polymerpartikel mit einer Partikelgröße von weniger als 8 mm wurden in einem Silo zwischengelagert.

Anschließend wurden die Polymerpartikel mittels eines zweistufigen Walzenstuhls zerkleinert, pneumatisch gefördert (pneumatische Förderung 2) und mittels einer Taumelsiebmaschine klassiert. Der Wassergehalt der Polymerpartikel betrug 2,5 Gew.-%.

Polymerpartikel mit einer Partikelgröße von weniger als 150 µm wurden in den Reaktor zurückgeführt. Polymerpartikel mit einer Partikelgröße von größer 850 µm wurden in das Silo zurückgeführt. Polymerpartikel mit einer Partikelgröße im Bereich von 150 bis 850 µm wurden oberflächennachvernetzt. Die Klassierung lief mehrere Wochen störungsfrei.

Die Polymerpartikel wurden in einem Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron B.V., Doetinchem, Niederlande) mit einer Oberflächennachvernetzerlösung beschichtet und anschließend in einem NARA Paddle Dryer (GMF Gouda, Waddinxveen, Niederlande) 45 Minuten bei 190°C getrocknet.

Es wurden folgende Mengen in den Schugi Flexomix® dosiert:

7,5 t/h	Polymerpartikel
270,0 kg/h	Oberflächennachvernetzerlösung

Die Oberflächennachvernetzerlösung enthielt 2,8 Gew.-% 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidon, 2,8 Gew.-% Aluminiumsulfat, 66,1 Gew.-% entionisiertes Wasser und 28,3 Gew.-% Isopropanol.

Nach dem Trocken wurde das oberflächennachvernetzte Grundpolymer in einem NARA Paddle-Cooler (GMF Gouda, Waddinxveen, Niederlande) auf ca. 60°C abgekühlt.

5 Die erhaltenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel wiesen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von 28,4 g/g auf.

Beispiel 2

10 Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1. Das Polymergel wurde in der Kühlzone des Umluftbandtrockners auf 80° statt auf 100°C abgekühlt. Die Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung 1 betrug 60°C statt 75°C.

15 Die Klassierung lief mehrere Wochen störungsfrei.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

20 Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1. Das Polymergel wurde in der Kühlzone des Umluftbandtrockners auf 60° statt auf 100°C abgekühlt. Die Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung 1 betrug 40°C statt 75°C.

25 Innerhalb weniger Stunden wurden in der Partikelgrößenfraktion von 150 bis 850 µm größere Agglomerate und in der Taumelsiebmaschine Anbackungen an den Wänden beobachtet.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

30 Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1. Das Polymergel wurde in der Kühlzone des Umluftbandtrockners auf 140° statt auf 100°C abgekühlt. Die Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung 1 betrug 110°C statt 75°C.

35 Innerhalb weniger Tage mussten aufgrund von Beschädigungen einzelne Siebe der Taumelsiebmaschine ausgetauscht werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Superabsorbent durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, enthaltend

5

- a) ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert ist,
- b) mindestens einen Vernetzer,
- c) mindestens einen Initiator,
- 10 d) optional ein mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbares ethylenisch ungesättigtes Monomer und
- e) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere,

umfassend die Schritte

15

- i) Polymerisation der Monomerlösung oder -suspension,
- ii) optional Zerkleinerung des in Schritt i) erhaltenen Polymergels,
- iii) Trocknung des in Schritt i) oder Schritt ii) erhaltenen Polymergels in einem Umluftbandtrockner mit mehreren Heizzonen und mindestens einer Kühlzone,
- 20 iv) Brechen des in Schritt iii) erhaltenen getrockneten Polymergels,
- v) optional Grobzerkleinerung der in Schritt iv) erhaltenen Polymerpartikel,
- vi) pneumatischer Förderung der in Schritt iv) oder Schritt v) erhaltenen Polymerpartikel,
- vii) optional Abtrennung unvollständig getrockneter Polymerpartikel aus den in Schritt vi) erhaltenen Polymerpartikeln, wobei die verbleibenden getrockneten Polymerpartikel in
- 25 Schritt viii), Schritt ix) oder Schritt x) weiterverarbeitet werden,
- viii) optional Klassierung der in Schritt vi) oder Schritt vii) erhaltenen Polymerpartikel, wobei die Grobfraction dem Schritt ix) oder Schritt x) zugeführt wird,
- ix) optional Zwischenlagerung der in Schritt vi), Schritt vii) oder Schritt viii) erhaltenen Polymerpartikel,
- 30 x) Zerkleinerung der Polymerpartikel der in Schritt vi), Schritt vii), Schritt viii) oder Schritt ix) erhaltenen Polymerpartikel,
- xi) optional pneumatischer Förderung der in Schritt x) erhaltenen Polymerpartikel,
- xii) Klassierung der in Schritt x) oder Schritt xi) erhaltenen Polymerpartikel und
- xiii) optional Oberflächennachvernetzung der in Schritt viii) und/oder Schritt xii) erhaltenen
- 35 klassierten Polymerpartikel,

dadurch gekennzeichnet, dass die Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi) von 50 bis 95°C beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt vi) erhaltenen Polymerpartikel oder die in oder Schritt vii) nach der Abtrennung der unvollständig getrockneter Polymerpartikel verbleibenden Polymerpartikel in Schritt viii) klassiert werden, wobei die Grobfraction dem Schritt ix) oder Schritt x) zugeführt wird.
5
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi) von 59 bis 80°C beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit der Polymerpartikel zwischen dem Ende der Trocknung in Schritt iii) und dem Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi) weniger als 30 Minuten beträgt.
10
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt der Polymerpartikel in Schritt x) von 1 bis 10 Gew.-% beträgt.
15
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlleistung der mindestens einen Kühlzone in Schritt iii) zur Einstellung der Gastemperatur am Ende der pneumatischen Förderung in Schritt vi) verwendet wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das getrocknete Polymergel in Schritt iv) mittels einer Stachelwalze oder eines Kreuzflügelzerkleinerers gebrochen wird.
20
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel in Schritt x) mittels mindestens eines mehrstufigen Walzenstuhls zerkleinert werden.
25
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel in Schritt viii) und/oder Schritt xii) mittels mindestens einer Taumelsiebmaschine klassiert werden.
30
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt iv) erhaltenen Polymerpartikel in Schritt v) mittels mindestens eines Walzenbrechers grobzerkleinert werden.
35
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt x) erhaltenen Polymerpartikel in Schritt xi) pneumatisch gefördert werden.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass aus den in Schritt vi) erhaltenen Polymerpartikel in Schritt vii) unvollständig getrockneter Polymerpartikel abgetrennt werden.
40

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt vii) erhaltenen Polymerpartikel in Schritt viii) klassiert werden.
- 5 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt viii) und/oder Schritt xii) erhaltenen Polymerpartikel in Schritt xiii) oberflächennachvernetzt werden.
- 10 15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 15 g/g aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/062327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08J3/24 C08F220/06 B01J20/30 B01J20/26 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)
 B01J C08J C08F 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	EP 2 253 375 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 24 November 2010 (2010-11-24) figure 1 paragraphs [0040], [0043] - [0069], [0082], [0084], [0148], [0150] - [0151], [0154] claims 1-4	1-15
X	EP 2 338 918 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 29 June 2011 (2011-06-29) paragraph [0037] - paragraph [0132] paragraph [0138] - paragraph [0139] claim 1	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 29 August 2017	Date of mailing of the international search report 05/09/2017
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 Kaluza, Nicoleta

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/062327

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 415 822 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 8 February 2012 (2012-02-08) figures 9-13 claims 1-19 paragraph [0039] - paragraph [0139] -----	1-15
A	US 2010/249320 A1 (MATSUMOTO MAKOTO [JP] ET AL) 30 September 2010 (2010-09-30) paragraph [0251] - paragraph [0256] -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/062327

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2253375	A1	24-11-2010	CN 101970101 A	09-02-2011
			CN 101970102 A	09-02-2011
			CN 101970299 A	09-02-2011
			CN 101970316 A	09-02-2011
			CN 101970546 A	09-02-2011
			EP 2253375 A1	24-11-2010
			EP 2253376 A1	24-11-2010
			EP 2253563 A1	24-11-2010
			EP 2253657 A1	24-11-2010
			EP 2263939 A1	22-12-2010
			JP 5350361 B2	27-11-2013
			JP 5524042 B2	18-06-2014
			JP 5558343 B2	23-07-2014
			JP 5635397 B2	03-12-2014
			JP 5706156 B2	22-04-2015
			JP W02009113671 A1	21-07-2011
			JP W02009113672 A1	21-07-2011
			JP W02009113673 A1	21-07-2011
			JP W02009113678 A1	21-07-2011
			JP W02009113679 A1	21-07-2011
			US 2011003926 A1	06-01-2011
			US 2011006140 A1	13-01-2011
			US 2011009590 A1	13-01-2011
			US 2011011491 A1	20-01-2011
			US 2011015351 A1	20-01-2011
			WO 2009113671 A1	17-09-2009
			WO 2009113672 A1	17-09-2009
			WO 2009113673 A1	17-09-2009
			WO 2009113678 A1	17-09-2009
			WO 2009113679 A1	17-09-2009
EP 2338918	A1	29-06-2011	CN 102124039 A	13-07-2011
			EP 2338918 A1	29-06-2011
			JP 5560192 B2	23-07-2014
			JP W02010032694 A1	09-02-2012
			SG 194348 A1	29-11-2013
			US 2011166300 A1	07-07-2011
			WO 2010032694 A1	25-03-2010
EP 2415822	A1	08-02-2012	CN 102378778 A	14-03-2012
			CN 104974358 A	14-10-2015
			EP 2415822 A1	08-02-2012
			JP 5631866 B2	26-11-2014
			JP W02010114058 A1	11-10-2012
			US 2012016084 A1	19-01-2012
			WO 2010114058 A1	07-10-2010
US 2010249320	A1	30-09-2010	CN 101790546 A	28-07-2010
			EP 2189478 A1	26-05-2010
			EP 2690114 A1	29-01-2014
			JP 5405304 B2	05-02-2014
			JP W02009028568 A1	02-12-2010
			US 2010249320 A1	30-09-2010
			WO 2009028568 A1	05-03-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J3/24 C08F220/06 B01J20/30 B01J20/26 A61L15/60 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C08J C08F 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	EP 2 253 375 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 24. November 2010 (2010-11-24) Abbildung 1 Absätze [0040], [0043] - [0069], [0082], [0084], [0148], [0150] - [0151], [0154] Ansprüche 1-4 -----	1-15
X	EP 2 338 918 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 29. Juni 2011 (2011-06-29) Absatz [0037] - Absatz [0132] Absatz [0138] - Absatz [0139] Anspruch 1 -----	1-15
X	EP 2 415 822 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 8. Februar 2012 (2012-02-08) Abbildungen 9-13 Ansprüche 1-19 Absatz [0039] - Absatz [0139] ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
29. August 2017	05/09/2017	
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 Kaluza, Nicoleta	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2010/249320 A1 (MATSUMOTO MAKOTO [JP] ET AL) 30. September 2010 (2010-09-30) Absatz [0251] - Absatz [0256] -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/062327

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung				
EP 2253375	A1	24-11-2010	CN 101970101 A	09-02-2011			
			CN 101970102 A	09-02-2011			
			CN 101970299 A	09-02-2011			
			CN 101970316 A	09-02-2011			
			CN 101970546 A	09-02-2011			
			EP 2253375 A1	24-11-2010			
			EP 2253376 A1	24-11-2010			
			EP 2253563 A1	24-11-2010			
			EP 2253657 A1	24-11-2010			
			EP 2263939 A1	22-12-2010			
			JP 5350361 B2	27-11-2013			
			JP 5524042 B2	18-06-2014			
			JP 5558343 B2	23-07-2014			
			JP 5635397 B2	03-12-2014			
			JP 5706156 B2	22-04-2015			
			JP WO2009113671 A1	21-07-2011			
			JP WO2009113672 A1	21-07-2011			
			JP WO2009113673 A1	21-07-2011			
			JP WO2009113678 A1	21-07-2011			
			JP WO2009113679 A1	21-07-2011			
			US 2011003926 A1	06-01-2011			
			US 2011006140 A1	13-01-2011			
			US 2011009590 A1	13-01-2011			
			US 2011011491 A1	20-01-2011			
			US 2011015351 A1	20-01-2011			
			WO 2009113671 A1	17-09-2009			
			WO 2009113672 A1	17-09-2009			
			WO 2009113673 A1	17-09-2009			
			WO 2009113678 A1	17-09-2009			
			WO 2009113679 A1	17-09-2009			
			EP 2338918	A1	29-06-2011	CN 102124039 A	13-07-2011
						EP 2338918 A1	29-06-2011
JP 5560192 B2	23-07-2014						
JP WO2010032694 A1	09-02-2012						
SG 194348 A1	29-11-2013						
US 2011166300 A1	07-07-2011						
WO 2010032694 A1	25-03-2010						
EP 2415822	A1	08-02-2012	CN 102378778 A	14-03-2012			
			CN 104974358 A	14-10-2015			
			EP 2415822 A1	08-02-2012			
			JP 5631866 B2	26-11-2014			
			JP WO2010114058 A1	11-10-2012			
			US 2012016084 A1	19-01-2012			
			WO 2010114058 A1	07-10-2010			
US 2010249320	A1	30-09-2010	CN 101790546 A	28-07-2010			
			EP 2189478 A1	26-05-2010			
			EP 2690114 A1	29-01-2014			
			JP 5405304 B2	05-02-2014			
			JP WO2009028568 A1	02-12-2010			
			US 2010249320 A1	30-09-2010			
			WO 2009028568 A1	05-03-2009			