

**(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
14. Oktober 2010 (14.10.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/115671 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61L 15/22 (2006.01) *C08K 9/10* (2006.01)
A61L 15/60 (2006.01) *C08L 101/14* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *A61F 13/00* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)
C08K 7/22 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/052931

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. März 2010 (09.03.2010)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102009016404.9 7. April 2009 (07.04.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK STOCKHAUSEN GMBH** [DE/DE]; Bäkerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WATTEBLEED, Laurent** [FR/DE]; Am Falder 60, 40589 Düsseldorf (DE). **TENI, Rainer** [DE/DE]; Pappelstrasse 15, 47447 Moers (DE). **HARREN, Jörg** [DE/DE]; Zum Feuerstein 17, 52499 Baesweiler (DE).

(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, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: USE OF HOLLOW BODIES FOR PRODUCING WATER-ABSORBENT POLYMER STRUCTURES

(54) Bezeichnung : VERWENDUNG VON HOHLKÖRPERN ZUR HERSTELLUNG WASSERABSORBIERENDER POLYMER-VERBUNDEN

WO 2010/115671 A1

(57) Abstract: The present invention relates to water-absorbent polymer structures, at least partially containing hollow bodies having a shell made of an inorganic or organic material. The invention further relates to a method for producing water-absorbent polymer structures, to the water-absorbent polymer structures which can be obtained by said method, to a composite, to a method for producing a composite, to the composite which can be obtained by said method, to chemical products such as foams, moldings or fibers, to the use of water-absorbent polymer structures or a composite in chemical products, such as foams, moldings or fibers, and to the use of hollow bodies having a shell made of an inorganic or organic material.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wasserabsorbierende Polymergebilde, mindestens teilweise beinhaltend Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierende Polymergebilde, die durch dieses Verfahren erhältlichen, wasserabsorbierenden Polymergebilde, einen Verbund, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, den durch dieses Verfahren erhältlichen Verbund, chemische Produkte wie etwa Schäume, Formkörper oder Fasern, die Verwendung wasserabsorbierender Polymergebilde oder eines Verbundes in chemischen Produkten, wie etwa Schäumen, Formkörpern oder Fasern sowie die Verwendung von Hohlkörpern mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material.

VERWENDUNG VON HOHLKÖRPERN ZUR HERSTELLUNG
WASSERABSORBIERENDER POLYMERGEBILDE

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft wasserabsorbierende Polymergebilde, ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymergebilde, die durch dieses Verfahren erhältlichen, wasserabsorbierenden Polymergebilde, einen Verbund, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, den durch dieses Verfahren erhältlichen Verbund, chemische Produkte wie etwa Schäume, Formkörper oder Fasern,
- 10 die Verwendung wasserabsorbierender Polymergebilde oder eines Verbundes in chemischen Produkten, wie etwa Schäumen, Formkörpern oder Fasern sowie die Verwendung von Hohlkörpern mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material.
- 15 Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten, vorzugsweise Urin oder Blut, aufzunehmen und unter Druck zurückzuhalten. Im Allgemeinen betragen diese Flüssigkeitsaufnahmen das mindestens 10-Fache oder gar das mindestens 100-
- 20 Fache des Trockengewichts der Superabsorber bzw. der superabsorbierenden Zusammensetzungen an Wasser. Durch diese charakteristischen Eigenschaften finden diese Polymere hauptsächlich Anwendung in Sanitärartikeln wie Babywindeln, Inkontinenzprodukten oder Damenbinden. Einen umfassenden Überblick über Superabsorber bzw. superabsorbierende Zusammensetzungen, ihre Anwendung und ihre Herstellung geben F. L. Buchholz und A. T. Graham (Herausgeber) in „*Modern Superabsorbent Polymer Technology*“, Wiley-VCH, New York, 1998.
- 25

Die Herstellung der Superabsorber erfolgt in der Regel durch die radikalische Polymerisation säuregruppen-tragender, meist teilneutralisierter Monomere in Ge-

genwart von Vernetzern. Dabei lassen sich durch die Auswahl der Monomerzusammensetzung, der Vernetzer sowie der Polymerisationsbedingungen und der Verarbeitungsbedingungen für das nach der Polymerisation erhaltene Hydrogel Polymere mit unterschiedlichen Absorptionseigenschaften herstellen. Weitere 5 Möglichkeiten bietet die Herstellung von Ppropfpolymerisaten, beispielsweise unter Verwendung chemisch modifizierter Stärke, Cellulose und Polyvinylalkohol nach DE-OS-26 12 846.

Der aktuelle Trend im Windelaufbau geht dahin, noch dünnerne Konstruktionen 10 mit reduziertem Cellulosefaseranteil und erhöhtem Superabsorberanteil herzustellen. Der Vorteil dünnerer Konstruktionen zeigt sich nicht nur in einem verbesserten Tragekomfort, sondern auch in reduzierten Kosten bei Verpackung und Lagerhaltung. Mit dem Trend zu immer dünner werdenden Windelkonstruktionen hat sich das Anforderungsprofil an die Superabsorber deutlich verändert. Von 15 entscheidender Bedeutung ist jetzt die Fähigkeit des Hydrogels zur Flüssigkeitsweiterleitung und -verteilung. Aufgrund der höheren Beladung des Hygieneartikels (Menge an Superabsorber pro Flächeneinheit) darf das Polymer im gequollenen Zustand keine Sperrsicht für nachfolgende Flüssigkeit bilden (Gel-Blocking). Weist das Produkt gute Transporteigenschaften auf, so kann eine optimale Ausnutzung des gesamten Hygieneartikels gewährleistet werden.

Neben der Permeabilität der Superabsorber (angegeben in Form der sogenannten „*Saline Flow Conductivity – SFC*“) und dem Absorptionsvermögen unter einer Druckbelastung ist insbesondere auch die Absorptionsgeschwindigkeit der Superabsorberpartikel (angegeben in Menge an absorbiert Flüssigkeit pro Gramm Superabsorber pro Sekunde) ein entscheidendes Kriterium, welches Aussagen darüber ermöglicht, ob ein diesen Superabsorber in großer Konzentration enthaltender absorbierender Kern, welcher nur einen geringen Fluffanteil aufweist, in der Lage ist, bei seinem ersten Kontakt mit Flüssigkeiten diese schnell zu absor-

bieren (sogenannte „*first aquisition*“). Diese „*first aquisition*“ ist bei absorbierenden Kernen mit hohem Superabsorberanteil unter anderem von der Absorptionsgeschwindigkeit des Superabsorbermaterials abhängig.

- 5 Um die Absorptionsgeschwindigkeit von Superabsorbern zu verbessern, sind aus dem Stand der Technik verschiedene Ansätze bekannt. So kann etwa die Oberfläche des Superabsorbers erhöht werden, indem kleinere Superabsorberpartikel mit einem dementsprechend höheren Oberflächen-Volumen-Verhältnis eingesetzt werden. Dieses allerdings hat zur Folge, dass die Permeabilität und auch andere
- 10 Performance-Kenndaten, wie etwa die Retention, des Superabsorbers verringert werden. Um dieses Problem zu vermeiden, kann auch ohne Verminderung des Partikeldurchmessers eine Erhöhung der Oberfläche der Superabsorberpartikel erzielt werden, indem beispielsweise durch Pulverisieren Superabsorberpartikel mit unregelmäßigen Formen hergestellt werden. Auch ist beispielsweise aus
- 15 US 5,118,719 und aus US 5,145,713 bekannt, Treibmittel in der Monomerlösung während der Polymerisation zu dispergieren, welche beim Erhitzen Kohlendioxid abgeben. Die Porosität des resultierenden Superabsorbers stellt eine größere Oberfläche in den Polymerteilchen bereit, welche letztendlich eine erhöhte Absorptionsgeschwindigkeit ermöglicht. Aus US 5,399,391 ist weiter bekannt, derartige,
- 20 geschäumte Superabsorberpartikel an der Oberfläche nachzuvernetzen, um auf diese Weise auch das Absorptionsvermögen unter einer Druckbelastung zu verbessern. Der Nachteil dieses Ansatzes besteht allerdings darin, dass es infolge der großen Oberfläche der geschäumten Superabsorberpartikel erforderlich ist, die Oberflächenvernetzungsmittel im Vergleich zu nicht geschäumten Superabsorber-
- 25 partikeln in noch größerer Menge einzusetzen, was zwangsläufig auch zu einer erhöhten Vernetzungsdichte im Oberflächenbereich führt. Eine zu hohe Vernetzungsdichte der Oberflächenbereiche führt jedoch zu einer Verminderung der Absorptionsgeschwindigkeit. Darüber hinaus ist der Einsatz von Treibmitteln insfern nachteilig, als das die Menge an gebildetem Gas in der Monomerlösung bei

einem Einsatz von Carbonaten stark von der Temperatur und dem pH-Wert während der Polymerisation abhängt. Darüber hinaus neigen Treibmittel in der Monomerlösung dazu, zu größeren Gasblasen zu agglomerieren, so dass das sich die letztendliche Porosität des Superabsorbermaterials nur schwer kontrollieren lässt.

- 5 Auch lassen sich bei einem Einsatz von Carbonaten die Verweildauer in der Monomerlösung und insbesondere auch der genaue Zeitpunkt der Freisetzung des Kohlendioxids nur schwer regulieren.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die sich aus dem Stand 10 der Technik ergebenden Nachteile im Zusammenhang mit der Herstellung wasserabsorbierender Polymere gebilde mit hoher Absorptionsgeschwindigkeit zu überwinden.

15 Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, wasserabsorbierende Polymere gebilde bereitzustellen, welche sich besonders gut in Hygieneartikeln mit hohem Superabsorberanteil einsetzen lassen. Die wasserabsorbierenden Polymere sollten dabei neben einer vorteilhaft hohen Absorptionsgeschwindigkeit eine besonders hohe Absorption unter einer Druckbelastung, eine besonders hohe Retention und eine besonders hohe Permeabilität aufweisen.

20

Auch lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymere gebilde anzugeben, mit dem es möglich ist, in gut reproduzierbarer Weise Polymere mit den vorstehend beschriebenen Absorptionseigenschaften herzustellen. Weiterhin sollten die durch dieses 25 Verfahren nach dem Trocknen des Polymergels erhaltenen Polymerpartikel nach Durchführung einer Oberflächennachvernetzung einen erkennbar geringeren Abfall der Absorptionsgeschwindigkeit aufweisen als dies bei herkömmlichen wasserabsorbierenden Polymere gebilden der Fall ist.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leisten wasserabsorbierende Polymergebilde, mindestens teilweise beinhaltend Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material.

- 5 Unter der Bezeichnung „*Hohlkörper*“, wie er hierin verwendet wird, werden vorzugsweise ganz allgemein sphärische Gebilde verstanden, welche eine Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material aufweisen, die ein Treibmittel umschließt. Unter einem „*Treibmittel*“ werden erfindungsgemäß vorzugsweise Verbindungen verstanden, die bei Atmosphärendruck und bei einer Temperatur in 10 einem Bereich von -50 bis 100°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0 bis 50°C und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 40°C zumindest teilweise, vorzugsweise gänzlich gasförmig sind. Solche Treibmittel umfassen beispielsweise Gase wie etwa Luft oder aber Flüssigkeiten wie kurzkettige Kohlenwasserstoffe.

15

- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilde beinhalten diese die Hohlkörper in einer Menge in einem Bereich von 0,001 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 7,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 20 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilde.

- 25 Erfindungsgemäß bevorzugte wasserabsorbierende Polymergebilde sind Fasern, Schäume oder Teilchen, wobei Fasern und Teilchen bevorzugt und Teilchen besonders bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte Polymerfasern sind so dimensioniert, dass sie in oder als Garne für Textilien und auch direkt in Textilien eingearbeitet werden können. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Polymerfasern eine Länge im

Bereich von 1 bis 500 mm, bevorzugt 2 bis 500 mm und besonders bevorzugt 5 bis 100 mm und einen Durchmesser im Bereich von 1 bis 200 Denier, bevorzugt 3 bis 100 Denier und besonders bevorzugt 5 bis 60 Denier besitzen.

- 5 Erfnungsgemäß bevorzugte Polymerteilchen sind so dimensioniert, dass sie eine mittlere Teilchengröße gemäß ERT 420.2-02 im Bereich von 10 bis 3000 µm, vorzugsweise 20 bis 2000 µm und besonders bevorzugt 150 bis 850 µm aufweisen. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass der Anteil der Polymerteilchen mit einer Partikelgrösse in einem Bereich von 300 bis 600 µm mindestens 30 Gew.-%, 10 besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wasserabsorbierenden Polymerteilchen, beträgt.

Weiterhin ist es erfungsgemäß bevorzugt, dass die erfungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilde auf teilneutralisierter, vernetzer Acrylsäure basieren. In diesem Zusammengang ist es insbesondere bevorzugt, dass die erfungsgemäßen wasserabsorbierende Polymergebilde vernetzte Polyacrylate sind, welche zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der wasserabsorbierenden Polymergebilde, auf carboxylatgruppentragenden Monomeren bestehen. Es ist erfungsgemäß weiterhin bevorzugt, dass die erfungsgemäßen, wasserabsorbierenden Polymergebilde zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der wasserabsorbierenden Polymergebilde, auf polymerisierter Acrylsäure basieren, die vorzugsweise zu mindestens 20 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 85 Mol-% neutralisiert ist. 25

Als anorganische Materialien, aus denen die Hülle der Hohlkörper besteht, kommen beispielsweise polykristalline Oxide, insbesondere polykristalline Aluminiumoxide, in Betracht, während als organische Materialien insbesondere polymere thermoplastische oder nicht-thermoplastische Materialien bevorzugt sind.

5

Als Hohlkörper mit einer Hülle aus einem organischen Material werden erfindungsgemäß vorzugsweise Hohlkörper ausgewählt aus der folgenden Gruppe verstanden:

- 10 - Hohlkörper, welche eine Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material aufweisen;
- Hohlkörper, welche eine Hülle aus einem polymeren, nicht-thermoplastischen Material aufweisen.

15

Generell können als Hohlkörper

- auf thermoplastischen oder nicht-thermoplastischen Polymeren basierende, gasgefüllte Mikroballons („*gas filled microballoons*“),
- 20 - polyelektrolytische, mehrschichtige Kapseln („*polyelectrolyte multilayer capsules*“),
- auf thermoplastischen oder nicht-thermoplastischen Polymeren basierende, sogenannte Hohlsphären („*hollow spheres*“),
- auf thermoplastischen Polymeren basierende Microsphere-Partikel, wie sie beispielsweise unter der Handelsbezeichnung „EXPANCEL®“ erhältlich sind, oder
- 25 - Hohlkörper mit einer Hülle aus polykristallinem Aluminiumoxid

eingesetzt werden.

Unter einem Hohlkörper, welcher eine Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material aufweist, wird erfindungsgemäß vorzugsweise ein Hohlkörper verstanden, welcher dadurch erhältlich ist, dass ein polymeres, thermoplastisches Material, welches ein Material umschließt, dass bei einer Temperaturerhöhung sein Volumen vergrößert (=Treibmittel), erhitzt wird. Diese Hohlkörper weisen daher eine Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material auf, welches ein Treibmittel umschließt. Als Beispiel eines solchen polymeren, thermoplastischen Materials seien beispielsweise die von der Firma Akzo Nobel, Sundsvall, Schweden, unter der Marke „EXPANCEL®“ erhältlichen Microsphere-Partikel genannt, deren Herstellung unter anderem auch in der WO-A-2007/142593 beschrieben ist. Bei dem Treibmittel handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung, deren Siedepunkt nicht höher ist als die Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur des polymeren, thermoplastischen Materials.

15

Solche, ein Treibmittel umschließenden, polymeren, thermoplastischen Materialien können beispielsweise dadurch erhalten werden, dass die zur Herstellung des polymeren, thermoplastischen Polymers eingesetzten Monomere in einer Suspensionspolymerisation in Gegenwart eines geeigneten Treibmittels, beispielsweise Isobutan, und gegebenenfalls in Gegenwart von Vernetzern, radikalisch polymerisiert werden. Ein solches Verfahren ist unter anderem in der WO-A-2007/142593 eingehend beschrieben. Auch aus den Druckschriften US 3,615,972, US 3,945,956, US 4,287,308, US 5,536,756, US 6,235,800, US 6,235,394, US 6,509,384, USA-2004/0176486, US-A-2005/0079352, GB 1024195, EP-A-0 486 080, EP-A-1 288 272, WO-A-2004/072160, JP-A-1987-286534, JP-A-2005-213379 und JP-A-2005-272633 sind Verfahren zur Herstellung derartiger Materialien bekannt.

Als polymeres, thermoplastisches Material können grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten, polymeren, thermoplastischen Materialien dienen, wobei unter einem „*polymeren, thermoplastischen Material*“ erfindungsgemäß vorzugsweise ein polymeres Material verstanden wird, welches sich unter Wärmezufuhr plastisch verformen lässt. Es ist in diesem Zusammenhang erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt, dass das polymere, thermoplastische Material eine durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmte Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur in einem Bereich von 40°C bis 240°C, besonders bevorzugt 60°C bis 5 220°C und am meisten bevorzugt 80 bis 200°C aufweist.

10

Erfindungsgemäß geeignete, polymere, thermoplastische Materialien, welche die in den erfundungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilden enthaltenen Hohlkörper als Hülle aufweisen, sind insbesondere Polymere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Poly(meth)acrylaten, (Meth)Acrylsäure-Copolymeren, beispielweise Ethylen-(Meth)Acrylsäure-Copolymeren, (Meth)Acrylsäureester-Copolymeren, Maleinsäure-Copolymeren, beispielweise Maleinsäure-Propylen-Copolymeren, Polyurethanen, Vinylacetat-Copolymeren, beispielweise ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder Vinylacetat-Butylacrylat-Copolymeren, Styrol-Copolymeren, beispielweise Butylacrylat-Styrol-Copolymeren, Polycarbonaten sowie Polyvinylalkoholen. Erfindungsgemäß geeignet sind insbesondere

20

- Hohlkörper, deren polymeres, thermoplastisches Material auf Acrylonitril und Vinyltheren basiert, wie sie etwa in WO-A-2007/142593 beschrieben sind, wobei als Vinylether insbesondere Vinylether ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, 25 Isopropylvinylether, Butylvinylether, Isobutylvinylether, tert-Butylvinylether, sec-Butylvinylether und Mischungen daraus eingesetzt werden können, wobei die Copolymeren aus Acrylonitril und dem Vinylether gegebenenfalls auch durch den Einsatz von Vernetzern, wie etwa Divinyl-

benzol, Ethylenglykoldi(meth)acrylat oder von anderen, in WO-A-2007/142593 genannten Vernetzern, vernetzt sein können;

- 5 - Hohlkörper, deren polymeres, thermoplastisches Material auf Acrylonitril, Methacrylonitril, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern basiert, wie sie etwa in WO-A-2007/091961 oder in WO-A-2007/091960 beschrieben sind, wobei auch diese Polymere gegebenenfalls durch den Einsatz der in der WO-A-2007/091961 bzw. in der WO-A-2007/091960 beschriebenen Vernetzer vernetzt sein können.
- 10 - Hohlkörper, deren polymeres, thermoplastisches Material auf Polyvinylidenchlorid basiert, wie etwa die unter der Handelsbezeichnung EXPANCEL® von der Firma Akzo Nobel erhältlichen Produkte.
- 15 In den Hohlkörpern mit der Hülle aus dem polymeren, thermoplastischen Material ist vorzugsweise ein Treibmittel eingeschlossen, welches bei Atmosphärendruck und bei einer Temperatur in einem Bereich von -50 bis 100°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0 bis 50°C und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 40°C zumindest teilweise als ein Gas vorliegt. Bei diesem Treibmittel 20 handelt es sich vorzugsweise um einen Kohlenwasserstoff, beispielsweise einen Kohlenwasserstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methan, Ethan, Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pantan, iso-Pantan, neo-Pantan, Cyclopantan, Hexan, iso-Hexan, neo-Hexan, Cyclohexan, Heptan, iso-Heptan, Oktan, iso-Oktan und iso-Dodekan, um Petrolether oder um halogenierte Kohlenwasserstoffe, bei- 25 spielsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylchlorid, Methylenchlorid, Dichlorethan, Dichlorethylen, Trichlorethan, Trichlorethylen, Trichlorfluoromethan und perfluorinierte Kohlenwasserstoffe, wie etwa Fluor enthaltene Ether. Auch Wasser kann als Treibmittel dienen. Der Siedepunkt des Treibmittels bei Atmosphärendruck liegt vorzugsweise im

Bereich von –50 bis 100°C, besonders bevorzugt 0 bis 50°C und am meisten bevorzugt 20 bis 40°C. Denkbar ist jedoch grundsätzlich auch der Einsatz von Hohlkörpern mit einer Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material, welche mit Luft gefüllt sind.

5

- Neben den vorstehend beschriebenen Hohlkörpern können auch sogenannte gasgefüllte Mikroballons (in der Literatur als „*gas filled microballons*“ bezeichnet), polyelektrolytische, mehrschichtige Kapseln (in der Literatur als “*polyelectrolyte multilayer capsules*” bezeichnet) oder mit gasförmigen oder flüssigen Verbindungen gefüllte Hohlsphären (in der Literatur als „*hollow spheres*“ bezeichnet) eingesetzt werden, wobei die Mikroballons und die Hohlsphären sowohl auf thermoplastischen Polymere als auch auf nicht-thermoplastischen Polymeren als Hüllmaterial basieren können.
- 15 Beispiele für mit Gas gefüllte Mikroballons sind etwa Mikroballons, welche aus einer Hülle aus einem vernetzten Polyvinylalkohol bestehen. Solche Mikroballons sind beispielsweise in Cavalieri et al., „*Stable Polymeric Microballons as Multi-functional Device for Biomedical Uses: Synthesis and Characterization*“, LANGMUIR 2005 (Vol. 21 (19)), Seiten 8.758-8.764 beschrieben. Als Beispiel 20 für geeignete polyelektrolytische, mehrschichtige Kapseln seien diejenigen Kapseln genannt, die in Heuvingh et al., „*Salt softening of polyelectrolyte multilayer capsules*“, LANGMUIR 2005 (Vol. 21 (7)), Seiten 3.165-3.171 beschrieben werden. Beispiele für erfundungsgemäße geeignete Hohlsphären sind beispielsweise die von der Firma Rohm & Haas, Frankreich, unter der Bezeichnung 25 ROPAQUE®, beispielsweise ROPAQUE® ULTRA E Opaque Polymer, vertriebenen sowie in der EP-A-1 757 639 beschriebenen Produkte. Bei diesen Produkten ist eine Flüssigkeit (Wasser) von einer Polymerhülle eingeschlossen, wobei beim Verdampfen der Flüssigkeit diese durch die Polymermembran hindurchtreten kann, so dass ein mit Luft gefüllter Hohlkörper zurückbleibt.

Als Beispiel für einen Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen Material seien die als „*Bubble Alumina*“ bezeichneten und unter den Bezeichnungen GL®, GLHP® oder Duralum® AB von der Firma Rio Tinto Alcan, Frankreich, 5 vertriebenen, auf polykristallinem Aluminiumoxid basierenden Partikel genannt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Polymergebilde ist zumindest ein Teil der Hohlkörper in dem als eine Matrix ausgebildeten, wasserabsorbierenden Polymergebilde eingebettet, 10 wobei es insbesondere bevorzugt ist, dass die Hohlkörper gleichmäßig in den wasserabsorbierenden Polymergebilden verteilt sind.

Eine solche Struktur ist beispielsweise dadurch erhältlich, dass der Hohlkörper mit einer Hülle aus dem anorganischen oder organischen Material der Monomerlösung, welche zur Herstellung der wasserabsorbierenden Polymergebilde eingesetzt wurde, vor oder während der Polymerisation zugesetzt wird oder aber in das im Anschluss an die Polymerisation erhaltene Polymergel eingearbeitet wird, wobei im Falle des Einsatzes eines Hohlkörpers mit einer Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material diese Hohlkörper bereits vor ihrem Einsatz expandiert oder aber in noch nicht expandiertem Zustand eingesetzt werden können. 15 Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilde sind daher vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren beinhaltend die Verfahrensschritte:

i) Radikalische Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung beinhaltend ein polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes, eine Säuregruppentragendes Monomer ($\alpha 1$) oder ein Salz davon, gegebenenfalls ein mit dem Monomer ($\alpha 1$) polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes Monomer ($\alpha 2$), sowie gegebenenfalls einen Vernetzer ($\alpha 3$) unter Erhalt eines Polymergels;

- ii) gegebenenfalls Zerkleinern des Hydrogels;
- iii) Trocknen des gegebenenfalls zerkleinerten Hydrogels unter Erhalt wasserabsorbierender Polymerpartikel;
- iv) gegebenenfalls Zermahlen und Absieben der so erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymerpartikel;
- 5 v) gegebenenfalls weitere Oberflächenmodifizierungen der so erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymerpartikel;

10 wobei mindestens eine der Bedingungen I) und II), gegebenenfalls auch beide Bedingungen I) und II), erfüllt ist bzw. sind:

- I) die Hohlkörper mit einer Hülle aus dem anorganischen oder organischen Material werden den Monomeren im Verfahrensschritt i) zugesetzt;
- II) die Hohlkörper mit einer Hülle aus dem anorganischen oder organischen Material werden in das im Verfahrensschritt i) erhaltene Hydrogel oder in 15 das im Verfahrensschritt ii) erhaltene, zerkleinerte Hydrogel eingearbeitet.

20 Im Verfahrensschritt i) wird zunächst eine wässrige Monomerlösung beinhaltend ein polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes, eine Säuregruppen-tragendes Monomer ($\alpha 1$) oder ein Salz davon, gegebenenfalls ein mit dem Monomer ($\alpha 1$) polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes Monomer ($\alpha 2$), sowie gegebenenfalls einen Vernetzer ($\alpha 3$) unter Erhalt eines Polymergels radikalisch 25 polymerisiert. Die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppen-tragenden Monomere ($\alpha 1$) können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise sind die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppen-tragenden Monomere ($\alpha 1$) zu mindestens 25 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% und darüber hinaus bevorzugt zu 50-80 Mol-% neutralisiert. In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 29 348 A1 verwiesen, deren Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird. Die Neutralisation kann teilweise oder ganz

auch nach der Polymerisation erfolgen. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen 5 Basen ist denkbar. Bevorzugt ist die Neutralisation mit Ammoniak und Alkalimetallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid und mit Ammoniak.

Ferner können bei den erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilden die freien Säuregruppen überwiegen, so dass dieses Polymergebilde einen im 10 sauren Bereich liegenden pH-Wert aufweist. Dieses saure wasserabsorbierende Polymergebilde kann durch ein Polymergebilde mit freien basischen Gruppen, vorzugsweise Amingruppen, das im Vergleich zu dem sauren Polymergebilde basisch ist, mindestens teilweise neutralisiert werden. Diese Polymergebilde werden in der Literatur als „*Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers*“ (MBIEA- 15 Polymere) bezeichnet und sind unter anderem in der WO 99/34843 A1 offenbart. Die Offenbarung der WO 99/34843 A1 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung. In der Regel stellen MBIEA-Polymeren eine Zusammensetzung dar, die zum einen basische Polymergebilde, die in der Lage sind, Anionen auszutauschen, und andererseits ein im Vergleich zu dem basischen 20 Polymergebilde saures Polymergebilde, das in der Lage ist, Kationen auszutauschen, beinhalten. Das basische Polymergebilde weist basische Gruppen auf und wird typischerweise durch die Polymerisation von Monomeren erhalten, die basische Gruppen oder Gruppen tragen, die in basische Gruppen umgewandelt werden können. Bei diesen Monomeren handelt es sich vor allen Dingen um solche, die 25 primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder die entsprechenden Phosphine oder mindestens zwei der vorstehenden funktionellen Gruppen aufweisen. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören insbesondere Ethylenamin, Allylamin, Diallylamin, 4-Aminobuten, Alkyloxycycline, Vinylformamid, 5-Aminopenten, Carbo-

diimid, Formaldacin, Melamin und dergleichen, sowie deren sekundäre oder tertiäre Aminderivate.

Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppen-tragende Monomere (α 1) 5 sind vorzugsweise diejenigen Verbindungen, die in der WO 2004/037903 A2, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt, als ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere (α 1) genannt werden. Besonders bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppen-tragende Monomere (α 1) sind Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei Acrylsäure am meisten 10 bevorzugt ist.

Als mit den Monomeren (α 1) copolymerisierbare, monoethylenisch ungesättigte Monomere (α 2) können Acrylamide, Methacrylamide oder Vinylamide eingesetzt werden. Weitere bevorzugte Co-Monomere sind insbesondere diejenigen, die in 15 der -tragende Monomere (α 1) sind vorzugsweise diejenigen Verbindungen, die in der WO 2004/037903 A2 als Co-Monomere (α 2) genannt werden

Als Vernetzer (α 3) werden vorzugsweise ebenfalls diejenigen Verbindungen eingesetzt, die in der WO 2004/037903 A2 als Vernetzer (α 3) genannt werden. Unter 20 diesen Vernetzern sind wasserlösliche Vernetzer besonders bevorzugt. Am meisten bevorzugt sind dabei N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlorid sowie mit 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Acrylsäure hergestelltes Allylnonaethylenglykolacrylat.

25

Neben den Monomeren (α 1) und gegebenenfalls (α 2) sowie gegebenenfalls dem Vernetzer (α 3) kann die Monomerlösung auch wasserlösliche Polymere (α 4) beinhalten. Bevorzugte wasserlösliche Polymere umfassend teil- oder vollverseiften Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole

oder Polyacrylsäure. Das Molekulargewicht dieser Polymere ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke oder Stärkederivate oder Polyvinylalkohol. Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische wie Polyvinylalkohol, können nicht nur als Pflanzgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen. Denkbar ist auch, diese wasserlöslichen Polymere erst nach der Polymerisation mit dem Polymergel oder dem bereits getrockneten, wasserabsorbierenden Polymergel zu vermischen.

Weiterhin kann die Monomerlösung auch Hilfsmittel (α5) enthalten, wobei zu diesen Hilfsmitteln insbesondere die für die Polymerisation gegebenenfalls erforderlichen Initiatoren oder Komplexbildner, wie beispielsweise EDTA, gehören.

Als Lösungsmittel für die Monomerlösung kommen Wasser, organische Lösungsmittel oder Gemische aus Wasser und organischen Lösungsmitteln in Betracht, wobei die Wahl des Lösungsmittels insbesondere auch von der Art und Weise der Polymerisation abhängt.

Die relative Menge an Monomeren (α1) und (α2) sowie an Vernetzern (α3) und wasserlöslichen Polymeren (α4) und Hilfsmittel (α5) in der Monomerlösung (ohne Berücksichtigung der das polymere Material aufweisenden Hohlkörper) wird vorzugsweise so gewählt, dass das im Verfahrensschritt iii) nach dem Trocknen erhaltene wasserabsorbierende Polymergebilde

- zu 20 bis 99,999 Gew.-%, bevorzugt zu 55 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 70 bis 98,79 Gew.-% auf den Monomeren (α1),
- zu 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise zu 0 bis 44,99 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,1 bis 44,89 Gew.-% auf den Monomeren (α2),
- zu 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,001 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,01 bis 2,5 Gew.-% auf den Vernetzern (α3),

- zu 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise zu 0 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,1 bis 5 Gew.-% auf den wasserlöslichen Polymeren (α4),
- zu 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise zu 0 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,1 bis 8 Gew.-% auf den Hilfsmitteln (α5), und
- 5 - zu 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise zu 1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 3 bis 7 Gew.-% auf Wasser (α6)

basiert, wobei die Summe der Gewichtsmengen (α1) bis (α6) 100 Gew.-% beträgt. Optimale Werte für die Konzentration insbesondere der Monomere, Vernetzer und wasserlöslichen Polymere in der Monomerlösung können durch einfache Vorversuche ermittelt oder aber auch dem Stand der Technik, insbesondere den Druckschriften US 4,286,082, DE-A-27 06 135, US 4,076,663, DE-A-35 03 458, DE 40 20 780 C1, DE-A-42 44 548, DE-A-43 33 056 und DE-A-44 18 818 entnommen werden. Zur radikalischen Polymerisation der Monomerlösung können 10 grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten Polymerisationsverfahren in Betracht kommen. Beispielsweise sind in diesem Zusammenhang Massepolymerisation, die vorzugsweise in Knetreaktoren wie Extrudern erfolgt, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation zu nennen.

20

Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Aus dem Stand der Technik ist ein breites Spektrum von Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Reaktionsverhältnisse wie Temperaturen, Art und Menge 25 der Initiatoren als auch der Reaktionslösung zu entnehmen. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben: US 4,286,082, DE-A-27 06 135 A1, US 4,076,663, DE-A-35 03 458, DE 40 20 780 C1, DE-A-42 44 548, DE-A-43 33 056, DE-A-44 18 818. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der oben genannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Polymerisationsinitiatoren können in der Monomerlösung gelöst oder dispergiert enthalten sein. Als Initiatoren kommen sämtliche dem Fachmann bekannte in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht. Hierunter fallen insbesondere diejenigen Initiatoren, die bereits in der WO-A-2004/037903 als mögliche Initiatoren genannt werden. Besonders bevorzugt wird zur Herstellung der wasserabsorbierenden Polymergebilde ein Redoxsystem bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt.

Auch die inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisation kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilde angewendet werden. Gemäß diesen Prozessen wird eine wässrige, teilneutralisierte Lösung der Monomeren (α_1) und (α_2), gegebenenfalls beinhaltend die wasserlöslichen Polymere (α_4) und Hilfsmittel (α_5), mit Hilfe von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Die Vernetzer (α_3) sind entweder in der Monomerlösung gelöst und werden mit dieser zusammen dosiert oder aber separat und gegebenenfalls während der Polymerisation zugefügt. Gegebenenfalls erfolgt die Zugabe eines wasserlöslichen Polymeren (α_4) als Ppropfgrundlage über die Monomerlösung oder durch direkte Vorlage in die Ölphase. Anschlie-

ßend wird das Wasser azeotrop aus dem Gemisch entfernt und das Polymerisat abfiltriert.

Weiterhin kann sowohl bei der Lösungspolymerisation als auch bei der inversen

5 Suspensions- und Emulsionspolymerisation die Vernetzung durch Einpolymerisation des in der Monomerlösung gelösten polyfunktionellen Vernetzers (α_3) und/oder durch Reaktion geeigneter Vernetzer mit funktionellen Gruppen des Polymeren während der Polymerisationsschritte erfolgen. Die Verfahren sind beispielsweise in den Veröffentlichungen US 4,340,706, DE-A-37 13 601, DE-A-10 28 40 010 und WO-A-96/05234 beschrieben, deren entsprechende Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird.

Im Verfahrensschritt ii) wird das im Verfahrensschritt i) erhaltene Polymergel gegebenenfalls zerkleinert, wobei dieses Zerkleinern insbesondere dann erfolgt,

15 wenn die Polymerisation mittels einer Lösungspolymerisation durchgeführt wird. Das Zerkleinern kann durch dem Fachmann bekannte Zerkleinerungsvorrichtungen, wie etwa einem Fleischwolf, erfolgen.

Im Verfahrensschritt iii) wird das gegebenenfalls zuvor zerkleinerte Polymergel

20 getrocknet. Die Trocknung des Polymergels erfolgt vorzugsweise in geeigneten Trocknern oder Öfen. Beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbettrockner, Tellerrockner, Paddeltrockner oder Infrarottrockner genannt. Weiterhin ist es erfundungsgemäß bevorzugt, dass die Trocknung des Polymergels im Verfahrensschritt iii) bis zu einem Wassergehalt von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis

25 10 Gew.-% erfolgt, wobei die Trocknungstemperaturen üblicherweise in einem Bereich von 100 bis 200°C liegen.

Im Verfahrensschritt iv) können die im Verfahrensschritt iii) erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymergebilde insbesondere dann, wenn sie durch Lösungspo-

lymerisation erhalten wurden, noch zermahlen und auf die eingangs genannte Wunschkorngröße abgesiebt werden. Das Zermahlen der getrockneten, wasserabsorbierenden Polymergebilde erfolgt vorzugsweise in geeigneten, mechanischen Zerkleinerungsvorrichtungen, wie etwa einer Kugelmühle, während das Absieben 5 beispielsweise durch Verwendung von Sieben mit geeigneter Maschenweite erfolgen kann.

Im Verfahrensschritt v) werden die gegebenenfalls zermahlenen und abgesiebten wasserabsorbierenden Polymergebilde oberflächenmodifiziert, wobei diese Oberflächenmodifizierung vorzugsweise eine Oberflächennachvernetzung umfasst. 10

Zur Oberflächennachvernetzung werden die getrockneten und gegebenenfalls zermahlenen und abgesiebten wasserabsorbierenden Polymergebilde aus dem Verfahrensschritt iii) oder iv) aber das noch nicht getrocknete, jedoch vorzugsweise bereits zerkleinerte Polymergel aus dem Verfahrensschritt ii) mit einem vorzugsweise organischen, chemischen Oberflächennachvernetzer in Kontakt gebracht wird. Dabei wird der Nachvernetzer insbesondere dann, wenn er unter den Nachvernetzungsbedingungen nicht flüssig ist, vorzugsweise in Form eines Fluids umfassend den Nachvernetzer sowie ein Lösungsmittel mit den wasserabsorbierenden Polymergebilde bzw. dem Polymergel in Kontakt gebracht. Als Lösungsmittel werden dabei vorzugsweise Wasser, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie etwa Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2- Propanol oder 1-Butanol oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Lösungsmittel eingesetzt, wobei Wasser als Lösungsmittel am meisten bevorzugt ist. Weiterhin ist es bevorzugt, 15 dass der Nachvernetzer in dem Fluid in einer Menge in einem Bereich von 5 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids, enthalten ist. 20

Das in Kontakt bringen des wasserabsorbierenden Polymergebildes bzw. des gegebenenfalls zerkleinerten Polymergels mit dem Fluid beinhaltend den Nachvernetzer erfolgt vorzugsweise durch gutes Vermischen des Fluids mit dem Polymergebilde bzw. dem Polymergel.

5

Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Fluids sind z. B. der Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Polymergebilde mittels rotierender

10 Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer).

Das Polymergebilde bzw. das Polymergel wird bei der Nachvernetzung vorzugsweise mit höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mit höchstens 15 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt mit höchstens 10 Gew.-%, darüber hinaus noch mehr bevorzugt mit höchstens 5 Gew.-% an Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, in Kontakt gebracht.

Bei Polymergebilden in der Form von vorzugsweise kugelförmigen Teilchen ist es erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, dass das in Kontakt bringen derart erfolgt, 20 dass lediglich der Aussenbereich, nicht jedoch der innere Bereich der teilchenförmigen Polymergebilde mit dem Fluid und somit dem Nachvernetzer in Kontakt gebracht werden.

Als Nachvernetzer werden vorzugsweise Verbindungen verstanden, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen Gruppen eines Polymergebildes in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können. Als Nachvernetzer sind diejenigen bevorzugt, die in WO-A-2004/037903 als Vernetzer der Vernetzerklassen II genannt wurden.

Unter diesen Verbindungen sind als Nachvernetzer besonders bevorzugt Kondensationsvernetzer wie beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glyzerin, Polyglyzerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerytrit, Polyvinylalkohol, Sorbitol, 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on sowie 1,3-Dioxolan-2-on.

Nachdem die Polymergebilde bzw. die Polymergele mit dem Nachvernetzer bzw. mit dem Fluid beinhaltend den Nachvernetzer in Kontakt gebracht wurden, werden sie auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 300°C, vorzugsweise 75 bis 275°C und besonders bevorzugt 150 bis 250°C erhitzt, so dass, vorzugsweise wodurch, der Aussenbereich der Polymergebilde im Vergleich zum Innenbereich stärker vernetzt (=Nachvernetzung) und, sofern Polymergel eingesetzt werden, diese zugleich auch getrocknet werden. Die Zeitdauer der Wärmebehandlung wird durch die Gefahr, dass das gewünschte Eigenschaftsprofil der Polymergebilde infolge von Hitzeeinwirkung zerstört wird, begrenzt.

Weiterhin kann die Oberflächenmodifizierung im Verfahrensschritt v) auch die Behandlung mit einer Verbindung enthaltend Aluminium, vorzugsweise Al^{3+} -Ionen, umfassen, wobei es bevorzugt ist, dass diese Behandlung zeitgleich mit der Oberflächennachvernetzung durchgeführt wird, indem eine vorzugsweise wässrige Lösung beinhaltend den Nachvernetzter sowie die Verbindung beinhaltend Aluminium, vorzugsweise Al^{3+} -Ionen, mit den wasserabsorbierenden Polymergebilden in Kontakt gebracht und dann erhitzt wird.

Dabei ist es bevorzugt, dass die Verbindung enthaltend Aluminium in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer 5 Menge in einem Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der wasserabsorbierenden Polymergebilde, mit den wasserabsorbierenden Polymergebilden in Kontakt gebracht wird.

Bevorzugte Aluminium enthaltenden Verbindungen sind wasserlösliche Verbindungen 10 enthaltend Al^{3+} -Ionen, wie etwa $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{-}18\text{H}_2\text{O}$, Aluminiumlactat oder aber wasserunlösliche Aluminiumverbindungen, wie etwa Aluminiumoxide, beispielsweise Al_2O_3 , oder Aluminate. Besonders bevorzugt werden Mischungen aus 15 Aluminiumlactat und Aluminiumsulfat eingesetzt.

15 Es ist nun erfindungsgemäß bevorzugt, dass mindestens eine der Bedingungen I) und II), gegebenenfalls auch beide Bedingungen I) und II), erfüllt ist bzw. sind:

- I) die Hohlkörper mit einer Hülle aus dem anorganischen oder organischen 20 Material werden den Monomeren im Verfahrensschritt i) zugesetzt;
 - II) die Hohlkörper mit einer Hülle aus dem anorganischen oder organischen Material werden in das im Verfahrensschritt i) erhaltene Hydrogel oder in das im Verfahrensschritt ii) erhaltene, zerkleinerte Hydrogel eingearbeitet.
- 25 Im Falle eines Einsatzes von Hohlkörpern mit einer Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material ist es dabei grundsätzlich denkbar, gemäß der Alternative I) oder II) bereits expandierte, polymere, thermoplastische Materialien einzusetzen oder aber polymere, thermoplastische Materialien, die noch nicht expandiert sind (also solche, in denen das beispielsweise im Falle eines Einsatzes von

Kohlenwasserstoffen als Treibmittel das Treibmittel noch in flüssiger Form vorliegt), die jedoch durch die Wärmeentwicklung im Verlaufe der Polymerisation, durch die Wärmezufuhr während des Trocknens oder aber durch die Wärmezufuhr während der Oberflächennachvernetzung expandieren.

5

Gemäß einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens, mit dem die erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Polymergebilde erhältlich sind und bei dem Hohlkörper mit einer Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material eingesetzt werden, liegen die gemäß den Alternativen I) und II) eingesetzten 10 Hohlkörper in Form von Partikeln vor, welche ein mittleres Volumen V_1 aufweisen und durch Erhöhung der Temperatur auf das mittlere Volumen $V_2 > V_1$ expandiert werden können, wobei diese Expansion vorzugsweise während mindestens einer der Verfahrensschritte i) bis v) erfolgt. Im Zusammenhang mit solche partikulären, noch nicht expandierten, polymeren, thermoplastischen Materialien 15 ist es insbesondere bevorzugt, dass mindestens 50 Gew.-% dieser Partikel, noch mehr bevorzugt mindestens 75 Gew.-% dieser Partikel und am meisten bevorzugt mindestens 90 Gew.-% dieser Partikel eine Partikelgröße in einem Bereich von 0,01 bis 60 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 50 μm und noch mehr bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 40 μm aufweisen.

20

Als Beispiele für solche, noch nicht expandierten, polymeren, thermoplastischen Materialien seien beispielsweise die von der Firma Akzo Nobel erhältlichen Produkte EXPANCEL[®]551 DU 20, EXPANCEL[®]551 DU 40, EXPANCEL[®]461 DU 20, EXPANCEL[®]461 DU 40, EXPANCEL[®]051 DU 40, 25 EXPANCEL[®]053 DU 40, EXPANCEL[®]009 DU 80, EXPANCEL[®]091 DU 80, EXPANCEL[®]091 DU 140, EXPANCEL[®]092 DU 80, EXPANCEL[®]092 DU 140, EXPANCEL[®]093 DU 120, EXPANCEL[®]920 DU 40, EXPANCEL[®]930 DU 120, EXPANCEL[®]950 DU 80, EXPANCEL[®]950 DU 120, EXPANCEL[®]642 WU 40, EXPANCEL[®]551 WU 20, EXPANCEL[®]551 WU 40, EXPANCEL[®]551 WU 80,

EXPANCEL®461 WU 20, EXPANCEL®461 WU 40, EXPANCEL®051 WU 40, EXPANCEL®007 WU 40, EXPANCEL®053 WU 40, EXPANCEL®054 WUF 40, EXPANCEL®091 WU 80 und EXPANCEL®920 WUF 40 genannt. Solche partikulären, polymeren, thermoplastischen Materialien umfassen vorzugsweise ein

5 zumindest teilweise noch in flüssiger Form vorliegendes Treibmittel, beispielsweise einen noch in flüssiger Form vorliegenden Kohlenwasserstoff, welches von einer Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material umgeben ist und welches beim Erhitzen zumindest teilweise verdampft und so die Expansion des polymeren, thermoplastischen Materials unter Bildung eines Hohlkörpers bewirkt.

10

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die ein noch nicht expandiertes Treibmittel umschließenden, polymeren, thermoplastischen Materialien üblicherweise eine Temperatur T_{Start} (dies ist die Temperatur, bei der die Expansion des das Treibmittel umschließenden, polymeren, thermoplastischen Materials beginnt) in einem Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 60 bis 160°C und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 70 bis 150°C aufweisen, während die Temperatur T_{max} (dies ist Temperatur, bei der das Maximum der Expansion erreicht ist) vorzugsweise in einem Bereich von in einem Bereich von 100 bis 240°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 120 bis 220°C und am 15 meisten bevorzugt in einem Bereich von 140 bis 210°C liegt.

20

Gemäß einer anderen besonderen Ausführungsform des Verfahrens, mit dem die erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Polymergebilde erhältlich sind und bei dem Hohlkörper mit einer Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material eingesetzt werden, liegen die gemäß den Alternativen I) und II) eingesetzten Hohlkörper in Form von Partikeln vor, welche ein mittleres Volumen V_2 aufweisen und welche dadurch erhältlich sind, dass die Partikel ausgehend von einem mittleren Volumen $V_1 < V_2$ auf das mittlere Volumen V_2 expandiert worden sind.

Im Zusammenhang mit solchen, bei ihrem Einsatz bereits expandierten, polymeren, thermoplastischen Materialien ist es bevorzugt, dass mindestens 50 Gew.-% dieser Partikel, noch mehr bevorzugt mindestens 75 Gew.-% dieser Partikel und am meisten bevorzugt mindestens 90 Gew.-% dieser Partikel eine Partikelgröße in 5 einem Bereich von 20 bis 100 μm und besonders bevorzugt in einem Bereich von 30 bis 60 μm aufweisen.

Als Beispiele für solche, bereits expandierte, partikuläre, polymere, thermoplastische Materialien seien beispielsweise die von der Firma Akzo Nobel erhältlichen 10 Produkte EXPANCEL[®]WE und EXPANCEL[®]DE genannt. Solche polymeren, thermoplastischen Materialien umfassen vorzugsweise ein zumindest teilweise bereits in gasförmiger vorliegendes Treibmittel, beispielsweise einen zumindest teilweise bereits gasförmige vorliegenden Kohlenwasserstoff, welches von einer Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material umgeben ist.

15 Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform des Verfahrens, mit dem die erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Polymergebilde erhältlich sind und bei dem Hohlkörper mit einer Hülle aus einem polymeren, nicht-thermoplastischen Material eingesetzt werden, liegen diese polymeren, nicht-thermoplastische Materialien ebenfalls in Form von vorzugsweise sphärischen Partikeln vor, wobei es bevorzugt ist, dass das mindestens 50 Gew.-% dieser Partikel, noch mehr bevorzugt mindestens 75 Gew.-% dieser Partikel und am meisten bevorzugt mindestens 90 Gew.-% dieser Partikel einen Durchmesser in einem Bereich von 10 nm bis 20 100 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von 25 nm bis 50 μm und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 50 nm bis 30 μm aufweisen.

25 Werden die Hohlkörper mit einer Hülle aus dem anorganischen oder organischen Material gemäß der Alternative I) der Monomerlösung zugesetzt, so können sie unmittelbar in die Monomerlösung eingerührt werden. Denkbar ist jedoch auch,

die zunächst in einem geringen Volumen eines Lösungsmittels, beispielsweise Wasser, zu dispergieren und dann diese Dispersion der Monomerlösung zuzusetzen. Hohlkörper wie etwa die von Rohm & Haas erhältlichen ROPAQUE®-Produkte liegen bereits als Emulsion vor und können gegebenenfalls bereits in 5 Form dieser Emulsion der Monomerlösung zugesetzt werden. Werden die Hohlkörper mit einer Hülle aus dem anorganischen oder organischen Material gemäß der Alternative II) in das Hydrogel oder das zerkleinert Hydrogel eingearbeitet, so werden diese Hohlkörper unmittelbar oder nach Vordispersion in einem Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, mittels geeigneter Knetvorrichtungen in der 10 Gel eingearbeitet.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Polymergebilde weisen diese eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Absorptionsgeschwindigkeit von mindestens 15 0,30 g/g/sec, noch mehr bevorzugt von mindestens 0,35 g/g/sec und am meisten bevorzugt von mindestens 0,40 g/g/sec auf, wobei vorzugsweise eine Absorptionsgeschwindigkeit von 1,0 g/g/sec und noch mehr bevorzugt von 0,6g/g/sec nicht überschritten wird.

20 Darüber hinaus ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die wasserabsorbierenden Polymergebilde mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweisen:

- (β1) eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Absorption unter einem Druck von 50 g/cm² von mindestens 22,0 g/g, vorzugsweise von mindestens 23,5 g/g und am meisten bevorzugt von 24 g/g, wobei vorzugsweise eine Wert von 28 g/g, noch mehr bevorzugt von 27 g/g und am meisten bevorzugt von 26 g/g nicht überschritten wird;
- (β2) eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Retention von mindestens 26 g/g, vorzugsweise von mindestens 26,5 g/g und am meisten

bevorzugt von 27 g/g, wobei vorzugsweise eine Wert von 36 g/g, noch mehr bevorzugt von 34 g/g und am meisten bevorzugt von 32 g/g nicht überschritten wird;

- 5 (β3) eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Permeabilität von mindestens 45×10^{-7} cm³sec/g vorzugsweise von mindestens 75×10^{-7} cm³sec/g und am meisten bevorzugt von mindestens 100×10^{-7} cm³sec/g, wobei vorzugsweise eine Wert von 190×10^{-7} cm³sec/g, noch mehr bevorzugt von 170×10^{-7} cm³sec/g und am meisten bevorzugt von 150×10^{-7} cm³sec/g nicht überschritten wird.

10

Erfindungsgemäß besondere bevorzugte, wasserabsorbierende Polymere gebilde sind dabei diejenigen, die vorzugsweise neben der vorstehend beschriebenen, vorteilhaften Absorptionsgeschwindigkeit folgende Eigenschaften bzw. Eigenschaftskombinationen aufweisen: (β1), (β2), (β3), (β1)(β2), (β1)(β3), (β2)(β3),
15 (β1)(β2)(β3).

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet weiterhin ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymere gebilde, beinhaltend die Verfahrensschritte:

20

- i) Radikalische Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung beinhaltend ein polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes, eine Säuregruppe tragendes Monomer (α1) oder ein Salz davon, gegebenenfalls ein mit dem Monomer (α1) polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes Monomer (α2), sowie gegebenenfalls einen Vernetzer (α3) unter Erhalt eines Polymer gels;
- 25 ii) gegebenenfalls Zerkleinern des Hydrogels;
- iii) Trocknen des gegebenenfalls zerkleinerten Hydrogels unter Erhalt wasserabsorbierender Polymerpartikel;

- iv) gegebenenfalls Zermahlen und Absieben der so erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymerpartikel;
- v) gegebenenfalls weitere Oberflächenmodifizierungen der so erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymerpartikel;

5

wobei mindestens eine der Bedingungen I) und II), gegebenenfalls auch beide Bedingungen I) und II), erfüllt ist bzw. sind:

- I) Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material werden den Monomeren im Verfahrensschritt i) zugesetzt;
 - II) Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material werden in das im Verfahrensschritt i) erhaltene Hydrogel oder in das im Verfahrensschritt ii) erhaltene, zerkleinerte Hydrogel eingearbeitet.
- 15 Hinsichtlich der Verfahrensschritte i) bis v) und der Alternativen (I) und (II) wird auf die verstehenden Ausführungen im Zusammenhang mit den erfindungsgemäß, wasserabsorbierenden Polymergebilde Bezug genommen.

20 Auch im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäß Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymergebilde ist es daher im Falle eines Einsatzes von Hohlkörpern mit einer Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material denkbar, gemäß der Alternative I) oder II) bereits expandierte, polymere, thermoplastische Materialien einzusetzen oder aber noch nicht expandierte, polymere, thermoplastische Materialien.

25

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäß Verfahrens, bei dem Hohlkörper mit einer Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material eingesetzt werden, liegen die gemäß den Alternativen I) und II) eingesetzten Hohlkörper in Form von Partikeln vor, welche ein mittleres Volumen V_1 aufwei-

sen und durch Erhöhung der Temperatur auf das mittlere Volumen $V_2 > V_1$ expandiert werden können, wobei diese Expansion vorzugsweise während mindestens einer der Verfahrensschritte i) bis v) erfolgt. Hinsichtlich der bevorzugten Partikelgröße solcher noch nicht expandierter Materialien sowie hinsichtlich konkreter Beispiele für geeignete Materialien sei auf die vorstehenden Ausführungen im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Materialien verwiesen.

5 Gemäß einer anderen besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem Hohlkörper mit einer Hülle aus einem polymeren, thermoplastischen Material eingesetzt werden, liegen die gemäß den Alternativen I) und II) eingesetzten Hohlkörper in Form von Partikeln vor, welche ein mittleres Volumen V_2 aufweisen und welche dadurch erhältlich sind, dass die Partikel ausgehend von einem mittleren Volumen $V_1 < V_2$ auf das mittlere Volumen V_2 expandiert worden sind. Auch hier sei hinsichtlich der bevorzugten Partikelgröße solcher bereits expandierter Materialien sowie hinsichtlich konkreter Beispiele für geeignete Materialien auf die vorstehenden Ausführungen im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Materialien verwiesen.

10 20 Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material in einer Menge in einem Bereich von 0,001 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 7,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-% eingesetzt werden.

15

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leisten auch die durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhältlichen, wasserabsorbierenden Polymergebilde.

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der eingangs beschriebenen Aufgaben liefert ein Verbund, beinhaltend die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilde bzw. die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymergebilde und ein Substrat. Es ist dabei bevorzugt, dass die

5 erfindungsgemäßen Polymergebilde und das Substrat miteinander fest verbunden sind. Als Substrate sind Folien aus Polymeren, wie beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid, Metalle, Vliese, Fluff, Tissues, Gewebe, natürliche oder synthetische Fasern, oder andere Schäume bevorzugt. Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass der Verbund mindestens einen Bereich umfasst,

10 welcher das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Polymergebilde in einer Menge im Bereich von etwa 15 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise etwa 30 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 50 bis 99,99 Gew.-%, ferner bevorzugt von etwa 60 bis 99,99 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt von etwa 70 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des betreffenden Bereichs

15 des Verbundes, beinhaltet, wobei dieser Bereich vorzugsweise eine Größe von mindestens $0,01\text{ cm}^3$, vorzugsweise mindestens $0,1\text{ cm}^3$ und am meisten bevorzugt mindestens $0,5\text{ cm}^3$ aufweist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verbundes handelt es sich um einen flächenförmigen Verbund, wie er in der WO-A-02/056812 als „*absorbent material*“ beschrieben ist. Der Offenbarungsgehalt der WO-A-02/056812, insbesondere hinsichtlich des genauen Aufbaus des Verbundes, des Flächengewichtes seiner Bestandteile sowie seiner Dicke wird hiermit als Referenz eingeführt und stellt einen Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung dar.

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der Eingangs genannten Aufgaben liefert ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilde bzw. die durch das erfindungsgemäße Verfah-

ren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymergebilde und ein Substrat und gegebenenfalls ein Zusatzstoff miteinander in Kontakt gebracht werden. Als Substrate werden vorzugsweise diejenigen Substrate eingesetzt, die bereits vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verbund genannt wurden.

5

Einen Beitrag zur Lösung der Eingangs genannten Aufgaben liefert auch ein Verbund erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren, wobei dieser Verbund vorzugsweise die gleichen Eigenschaften aufweist wie der vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Verbund.

10

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der Eingangs genannten Aufgaben liefern chemische Produkte beinhaltend die erfindungsgemäßen Polymergebilde oder einen erfindungsgemäßen Verbund. Bevorzugte chemische Produkte sind insbesondere Schäume, Formkörper, Fasern, Folien, Filme, Kabel, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmende Hygieneartikel, insbesondere Windeln und Damenbinden, Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe, Zusätze für Baustoffe, Verpackungsmaterialien oder Bodenzusätze.

20

Auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymergebilde oder des erfindungsgemäßen Verbundes in chemischen Produkten, vorzugsweise in den vorstehend genannten chemischen Produkten, insbesondere in Hygieneartikeln wie Windeln oder Damenbinden, sowie die Verwendung der Superabsorberpartikel als Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe liefern einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben. Bei der Verwendung als Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe ist es bevorzugt, dass die pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe über einen durch den Träger kontrollierten Zeitraum abgegeben werden können.

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der Eingangs genannten Aufgaben liefert die Verwendung von Hohlkörpern mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material zur Herstellung wasserabsorbierender Polymeregebilde. In diesem Zusammenhang besonders bevorzugt ist die Verwendung derjenigen Hohlkörper, die bereits eingangs im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymeregebilden als bevorzugte Hohlkörper genannt wurden.

Die Erfindung wird nun anhand von Figuren, Testmethoden und nicht limitierenden Beispielen näher erläutert.

TESTMETHODEN

Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit

15

Die Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit erfolgte über die Messung der sogenannten „*Free Swell Rate – FSR*“ gemäß dem in der EP-A-0 443 627 auf der Seite 12 beschriebenen Testverfahren.

20 Bestimmung der Absorption unter Druck

Die als „*AAP*“ bezeichnete Absorption gegen einen Druck von 0,7 psi (etwa 50 g/cm²) wird nach der ERT 442.2-02 bestimmt, wobei „ERT“ für „EDANA recommended Test“ und „EDANA“ für „European Disposables and Nonwovens Association“ steht.

Bestimmung der Retention

Die als „*CRC*“ bezeichnete Retention wird nach der ERT 441.2-02 bestimmt.

Bestimmung der Permeabilität

Die Bestimmung der Permeabilität erfolgte durch die Messung der sogenannten
5 „*Saline Flow Conductivity – SFC*“ gemäß dem in der WO-A-95/26209 beschrie-
benen Testverfahren.

BEISPIELE

10 Vergleichsbeispiel

Eine Monomerlösung bestehend aus 320 g Acrylsäure, 248,649 g NaOH (50%ig),
407,022 g entionisiertes Wasser, 0,631 g Polyethylenglykol-300-diacrylat (mit
einem Gehalt an wirksamer Substanz von 76,1 Gew.-%) und 1,31 g Polyethy-
15 lenglyko1-500-O-monoallyletheracrylat (mit einem Gehalt an wirksamer Substanz
von 73,1 Gew.-%) wurde durch Spülen mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff
befreit und auf die Starttemperatur von 4°C abgekühlt. Nach Erreichen der Start-
temperatur wurde die Initiatorlösung (0,3 g Natriumperoxydisulfat in 10,0 g H₂O,
0,07 g 35%-ige Wasserstoffperoxid-Lösung in 10,0 g H₂O und 0,015 g Ascorbin-
20 säure in 2,0 g H₂O) zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur von etwa 110°C er-
reicht war, wurde das entstandene Gel mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei
150°C 2 Stunden lang im Trockenschrank getrocknet. Das getrocknete Polymeri-
sat wurde grob zerstoßen, mittels einer Schneidmühle SM 100 mit einem 2 mm-
sieb gemahlen und auf ein Pulver mit einer Partikelgrösse von 150 bis 710 µm
25 gesiebt (=Pulver A).

Das Pulver A wurde mit einer wässrigen Lösung bestehend aus Ethylencarbonat
(1 Gew.-% bezogen auf das Pulver A), Aluminiumlactat (0,3 Gew.-% bezogen auf
das Pulver A), Aluminiumsulfat (0,3 Gew.-% bezogen auf das Pulver A) und

Wasser (3 Gew.-% bezogen auf das Pulver A) in einem Labormischer vermischt und anschließend im Ofen für 90 min. bei 170°C erhitzt (=nicht erfindungsgemäßes Pulver A).

5 Beispiel 1

Das Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch der Monomerlösung 0,25 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerlösung) EXPANCEL®930 DU 120-Partikel, welche in 50 ml Wasser vordispersiert wurden, zugesetzt wird. Es wurde das erfindungsgemäße Pulver B erhalten.

Beispiel 2

Das Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch der Monomerlösung 0,5 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerlösung) EXPANCEL®930 DU 120-Partikel, welche in 50 ml Wasser vordispersiert wurden, zugesetzt wird. Es wurde das erfindungsgemäße Pulver C erhalten.

Beispiel 3

20

Das Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch der Monomerlösung 0,5 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerlösung) EXPANCEL®091 WU 80-Partikel, welche in 50 ml Wasser vordispersiert wurden, zugesetzt wird. Es wurde das erfindungsgemäße Pulver D erhalten.

25

Die vorstehend erhaltenen Pulver A bis D waren durch die folgenden Eigenschaften gekennzeichnet:

Pulver	AAP _{0,7 psi} [g/g]	CRC [g/g]	SFC [$\times 10^{-7}$ cm ³ sec/g]	FSR [g/g/sec]
A	23,5	27,3	115	0,20
B	23,3	26,7	87	0,38
C	23,1	26,3	90	0,37
D	23,2	26,9	105	0,40

Den Ergebnissen der vorstehenden Tabelle ist zu entnehmen, dass durch den Einsatz der EXPANCEL[®]-Partikel die Absorptionsgeschwindigkeit (FSR-Wert) signifikant verbessert werden kann, ohne dass die übrigen Absorptionseigenschaften
5 (AAP_{0,7psi}, CRC und SFC) entscheidend verschlechtert werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Wasserabsorbierende Polymergebilde, mindestens teilweise beinhaltend
5 Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen
Material.
2. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach Anspruch 1, wobei die
wasserabsorbierenden Polymergebilde auf teilneutralisierter, vernetzter
10 Acrylsäure basieren.
3. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach Anspruch 1 oder 2, wo-
bei zumindest ein Teil der Hohlkörper in dem als eine Matrix ausgebilde-
ten, wasserabsorbierenden Polymergebilde eingebettet ist.
15
4. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach einem der vorhergehen-
den Ansprüche, wobei die Hohlkörper gleichmäßig in den wasserabsor-
bierenden Polymergebilden verteilt sind.
- 20 5. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach einem der vorhergehen-
den Ansprüche, wobei die wasserabsorbierenden Polymergebilde die
Hohlkörper in einer Menge in einem Bereich von 0,001 bis 15 Gew.-%,
bezogen auf das Gesamtgewicht der wasserabsorbierenden Polymerge-
bilde, beinhalten.
25
6. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach einem der vorhergehen-
den Ansprüche, wobei die wasserabsorbierenden Polymergebilde erhält-
lich sind durch ein Verfahren beinhaltend die Verfahrensschritte:

- 5 i) Radikalische Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung beinhaltend ein polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes, eine Säuregruppe-tragendes Monomer ($\alpha 1$) oder ein Salz davon, gegebenenfalls ein mit dem Monomer ($\alpha 1$) polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes Monomer ($\alpha 2$), sowie gegebenenfalls einen Vernetzer ($\alpha 3$) unter Erhalt eines Polymergels;

10 ii) gegebenenfalls Zerkleinern des Hydrogels;

15 iii) Trocknen des gegebenenfalls zerkleinerten Hydrogels unter Erhalt wasserabsorbierender Polymerpartikel;

iv) gegebenenfalls Zermahlen und Absieben der so erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymerpartikel;

20 v) gegebenenfalls weitere Oberflächenmodifizierungen der so erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymerpartikel;

wobei mindestens eine der Bedingungen I) und II) erfüllt ist:

I) die Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material werden den Monomeren im Verfahrensschritt i) zugesetzt;

II) die Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material werden in das im Verfahrensschritt i) erhaltene Hydrogel oder in das im Verfahrensschritt ii) erhaltene, zerkleinerte Hydrogel eingearbeitet.

25 7. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das organische Material ein polymeres, thermoplastisches Material ist, welches ein Treibmittel umschließt.

8. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach Anspruch 7, wobei die Hohlkörper in Form von Partikeln vorliegen, welche ein mittleres Volumen

men V_1 aufweisen und durch Erhöhung der Temperatur auf das mittlere Volumen $V_2 > V_1$ expandiert werden können.

9. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach Anspruch 8, wobei die
5 Expansion der Partikel während mindestens einer der Verfahrensschritte
i) bis v) erfolgt.
10. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach Anspruch 7, wobei die
Hohlkörper in Form von Partikeln vorliegen, welche ein mittleres Volumen
10 V_2 aufweisen und welche dadurch erhältlich sind, dass die Partikel
ausgehend von einem mittleren Volumen $V_1 < V_2$ auf das mittlere Volumen
 V_2 expandiert worden sind.
11. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach einem der Ansprüche 1
15 bis 6, wobei das polymere Material ein polymeres, nicht-
thermoplastisches Material ist.
12. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach einem der Ansprüche 1
bis 7, wobei das anorganische Material ein polykristallines Aluminium-
20 oxid ist.
13. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach einem der vorhergehenden
Ansprüche, wobei diese eine gemäß der hierin beschriebenen Test-
methode bestimmte Absorptionsgeschwindigkeit von mindestens
25 0,3 g/g/sec aufweisen.
14. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach einem der vorhergehenden
Ansprüche, wobei diese mindestens eine der folgenden Eigenschaften
aufweisen:

- (β1) eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Absorption unter einem Druck von 50 g/cm² von mindestens 22,0 g/g;
- (β2) eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Retention von mindestens 26 g/g;
- 5 (β3) eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Permeabilität von mindestens 45×10^{-7} cm³ sec/g.
15. Ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymergebilde, beinhaltend die Verfahrensschritte:
- 10 i) Radikalische Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung beinhaltend ein polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes, eine Säuregruppe-tragendes Monomer (α1) oder ein Salz davon, gegebenenfalls ein mit dem Monomer (α1) polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes Monomer (α2), sowie gegebenenfalls einen Vernetzer (α3) unter Erhalt eines Polymergels;
- 15 ii) gegebenenfalls Zerkleinern des Hydrogels;
- iii) Trocknen des gegebenenfalls zerkleinerten Hydrogels unter Erhalt wasserabsorbierender Polymerpartikel;
- iv) gegebenenfalls Zermahlen und Absieben der so erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymerpartikel;
- 20 v) gegebenenfalls weitere Oberflächenmodifizierungen der so erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymerpartikel;
- wobei mindestens eine der Bedingungen I) und II) erfüllt ist:
- I) Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material werden den Monomeren im Verfahrensschritt i) zugesetzt;
- 25 II) Hohlkörper mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Material werden in das im Verfahrensschritt i) erhaltene

Hydrogel oder in das im Verfahrensschritt ii) erhaltene, zerkleinerete Hydrogel eingearbeitet.

16. Das Verfahren nach Anspruch 15, wobei das organische Material ein polymeres, thermoplastisches Material ist, welches ein Treibmittel umschließt, und wobei die Hohlkörper in Form von Partikeln vorliegen, welche ein mittleres Volumen V_1 aufweisen und durch Erhöhung der Temperatur auf das mittlere Volumen $V_2 > V_1$ expandiert werden können.
5
17. Das Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Expansion der Partikel während mindestens einer der Verfahrensschritte i) bis v) erfolgt.
10
18. Das Verfahren nach Anspruch 14, wobei das organische Material ein polymeres, thermoplastisches Material ist, welches ein Treibmittel umschließt, und wobei die Hohlkörper in Form von Partikeln vorliegen, welche ein mittleres Volumen V_2 aufweisen und welche dadurch erhältlich sind, dass die Partikel ausgehend von einem mittleren Volumen $V_1 < V_2$ auf das mittlere Volumen V_2 expandiert worden sind.
15
19. Das Verfahren nach Anspruch 15, wobei das polymere Material ein polymeres, nicht-thermoplastisches Material ist.
20
20. Das Verfahren nach Anspruch 15, wobei das anorganische Material ein polykristallines Aluminiumoxid ist.
25
21. Wasserabsorbierende Polymergebilde, erhältlich durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20.

22. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach Anspruch 21, wobei diese eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Absorptionsgeschwindigkeit von mindestens 0,3 g/g/sec aufweisen.
- 5 23. Die wasserabsorbierenden Polymergebilde nach Anspruch 21 oder 22, wobei diese mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweisen:
 - (β1) eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Absorption unter einem Druck von 50 g/cm² von mindestens 22,0 g/g;
 - (β2) eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Retention von mindestens 26 g/g;
 - (β3) eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Permeabilität von mindestens 45×10^{-7} g/cm³sec/g.
- 10 24. Ein Verbund, beinhaltend wasserabsorbierende Polymergebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 13 oder 21 bis 23 und ein Substrat.
- 15 25. Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei wasserabsorbierende Polymergebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 14 oder 21 bis 23 und ein Substrat und gegebenenfalls ein Hilfsmittel miteinander in Kontakt gebracht werden.
- 20 26. Ein Verbund, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25.
- 25 27. Schäume, Formkörper, Fasern, Folien, Filme, Kabel, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmende Hygieneartikel, Träger für pflanzen- und pilzwachstumregulierende Mittel, Verpackungsmaterialien, Bodenzusätze oder Baustoffe, beinhaltend wasserabsorbierende Polymergebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 14 oder 21 bis 23 oder den Verbund nach Anspruch 24 oder 26.

28. Verwendung der wasserabsorbierenden Polymere gebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 14 oder 21 bis 23 oder des Verbunds nach Anspruch 24 oder 26 in Schäumen, Formkörpern, Fasern, Folien, Filmen, Kabeln, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmenden Hygieneartikeln, Trägern für pflanzen- und pilzwachstumregulierenden Mitteln, Verpackungsmaterialien, Bodenzusätzen, zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen oder in Baustoffen.
5
- 10 29. Verwendung von Hohlkörpern mit einer Hülle aus einem anorganischen oder organischen Materialien zur Herstellung wasserabsorbierender Polymere gebilde.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/052931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV. A61L15/22	A61L15/60	C08F2/44	C08F20/10	C08K7/22
C08K9/10	C08L101/14	A61F13/00	B32B27/00	
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)

A61L C08F C08K C08L A61F B32B

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 2005/137546 A1 (JOY MARK C [US] ET AL) 23 June 2005 (2005-06-23) paragraphs [0018], [0033], [0036], [0037]; claims 1-21; examples 5-7 -----	1-29
X	US 6 284 362 B1 (TAKAI HITOSHI [JP] ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) column 6, line 31 - column 6, line 49 column 7, line 25 - column 11, line 11 column 20, line 10 - line 27; claims 1-28; examples 1-52 -----	1-29
X	WO 2004/080498 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; HYDE PATRICK D [US]; MENZIES ROBERT) 23 September 2004 (2004-09-23) page 16, line 18 - page 22, line 24; claims 1-34 ----- -/-	1-14, 21-29

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 document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

21 May 2010

28/05/2010

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 Gold, Josef
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No
PCT/EP2010/052931**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/029428 A1 (FINTEX & PARTNERS ITALIA S P A [IT]; CECCONI RICCARDO [IT]; ALLEGRINI) 13 March 2008 (2008-03-13) page 3, line 13 – page 5, line 4; claims 1-35; figure 3; examples 1,2 -----	1-14, 21-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/052931

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2005137546	A1 23-06-2005	BR	PI0417784 A	20-03-2007
		CN	1889987 A	03-01-2007
		EP	1694372 A1	30-08-2006
		JP	2007514833 T	07-06-2007
		US	2007088093 A1	19-04-2007
		WO	2005063313 A1	14-07-2005
US 6284362	B1 04-09-2001	NONE		
WO 2004080498	A1 23-09-2004	AT	332713 T	15-08-2006
		AT	463264 T	15-04-2010
		AU	2004220628 A1	23-09-2004
		BR	PI0408206 A	14-02-2006
		CA	2518554 A1	23-09-2004
		CN	1774271 A	17-05-2006
		DE	602004001515 T2	01-03-2007
		EP	1601386 A1	07-12-2005
		EP	1721623 A2	15-11-2006
		ES	2268627 T3	16-03-2007
		JP	2006523260 T	12-10-2006
		MX	PA05009557 A	17-03-2006
		US	2006173087 A1	03-08-2006
		ZA	200508207 A	28-02-2007
WO 2008029428	A1 13-03-2008	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/052931

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61L15/22 A61L15/60 C08F2/44 C08F20/10 C08K7/22 C08K9/10 C08L101/14 A61F13/00 B32B27/00				
ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61L C08F C08K C08L A61F B32B				
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 2005/137546 A1 (JOY MARK C [US] ET AL) 23. Juni 2005 (2005-06-23) Absätze [0018], [0033], [0036], [0037]; Ansprüche 1-21; Beispiele 5-7 -----	1-29		
	US 6 284 362 B1 (TAKAI HITOSHI [JP] ET AL) 4. September 2001 (2001-09-04) Spalte 6, Zeile 31 – Spalte 6, Zeile 49 Spalte 7, Zeile 25 – Spalte 11, Zeile 11 Spalte 20, Zeile 10 – Zeile 27; Ansprüche 1-28; Beispiele 1-52 -----	1-29		
	WO 2004/080498 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; HYDE PATRICK D [US]; MENZIES ROBERT) 23. September 2004 (2004-09-23) Seite 16, Zeile 18 – Seite 22, Zeile 24; Ansprüche 1-34 -----	1-14, 21-29		
		-/--		
<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 "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				
"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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. Mai 2010		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 28/05/2010		
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 Gold, Josef		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/052931

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/029428 A1 (FINTEX & PARTNERS ITALIA S P A [IT]; CECCONI RICCARDO [IT]; ALLEGRINI) 13. März 2008 (2008-03-13) Seite 3, Zeile 13 – Seite 5, Zeile 4; Ansprüche 1-35; Abbildung 3; Beispiele 1,2 -----	1-14, 21-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP2010/052931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2005137546	A1	23-06-2005	BR CN EP JP US WO	PI0417784 A 1889987 A 1694372 A1 2007514833 T 2007088093 A1 2005063313 A1		20-03-2007 03-01-2007 30-08-2006 07-06-2007 19-04-2007 14-07-2005
US 6284362	B1	04-09-2001		KEINE		
WO 2004080498	A1	23-09-2004	AT AT AU BR CA CN DE EP EP ES JP MX US ZA	332713 T 463264 T 2004220628 A1 PI0408206 A 2518554 A1 1774271 A 602004001515 T2 1601386 A1 1721623 A2 2268627 T3 2006523260 T PA05009557 A 2006173087 A1 200508207 A		15-08-2006 15-04-2010 23-09-2004 14-02-2006 23-09-2004 17-05-2006 01-03-2007 07-12-2005 15-11-2006 16-03-2007 12-10-2006 17-03-2006 03-08-2006 28-02-2007
WO 2008029428	A1	13-03-2008		KEINE		