

(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. Juni 2007 (14.06.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/065840 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**B01J 19/18** (2006.01) **B01F 7/00** (2006.01)  
**C08J 3/00** (2006.01) **A61L 15/60** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/069103

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. November 2006 (30.11.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 058 631.7  
7. Dezember 2005 (07.12.2005) DE

10 2006 006 539.5  
10. Februar 2006 (10.02.2006) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BARTHEL, Holger** [DE/DE]; Helmholtzstr.40, 68723 Schwetzingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

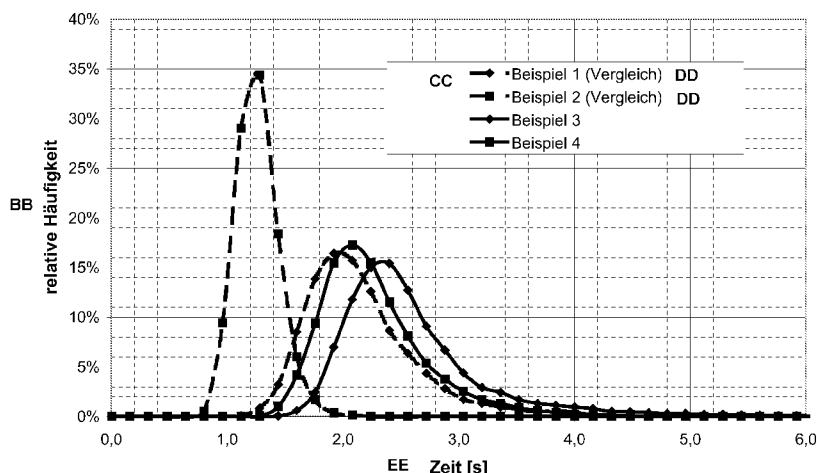
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS MIXING OF POLYMER PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM KONTINUIERLICHEN MISCHEN VON POLYMERPARTIKELN

AA  
Verweilzeitverteilung der Beispiele 1 bis 4



AA ... RESIDENCE TIME DISTRIBUTION OF EXAMPLES 1 TO 4  
BB ... RELATIVE FREQUENCY  
CC ... EXAMPLE  
DD ... (COMPARISON)  
EE ... TIME

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous mixing of water-absorbing polymer particles with liquids or other particles. According to said method, the polymer particles flow in the direction of the product stream as a result of their own weight and at least part of the mixed product is propelled against the direction of the product stream by the rotational displacement of at least one mixing tool that is fixed to a rotating shaft.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/065840 A1



**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Verfahren zum kontinuierlichen Mischen wasserabsorbierender Polymerpartikel mit Flüssigkeiten oder anderen Partikeln, wobei sich die Polymerpartikel aufgrund ihres Eigengewichts in Produktstromrichtung bewegen und zumindest ein Teil des Mischguts durch die Rotationsbewegung mindestens eines an einer rotierenden Welle befestigten Mischwerkzeugs einen Impuls entgegen der Produktstromrichtung erhält.

## VERFAHREN ZUM KONTINUIERLICHEN MISCHEN VON POLYMERPARTIKELN

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Mischen wasserabsorbierender Polymerpartikel mit Flüssigkeiten oder anderen Partikeln, wobei sich die Polymerpartikel aufgrund ihres Eigengewichts in Produktstromrichtung bewegen und zumindest ein Teil des Mischguts durch die Rotationsbewegung mindestens eines an einer rotierenden Welle befestigten Mischwerkzeugs einen Impuls entgegen der  
10 Produktstromrichtung erhält.

Wasserabsorbierende Polymere sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärke-  
15 ether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Polymere werden als wässrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

20 Die Herstellung wasserabsorbierender Polymere ist vielfach beschrieben, siehe beispielsweise "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 69 bis 117.

- 25 Wasserabsorbierende Polymere haben typischerweise eine Zentrifugenretentionskapazität von 25 bis 60 g/g, vorzugsweise von mindestens 30 g/g, bevorzugt von mindestens 32 g/g, besonders bevorzugt von mindestens 34 g/g, ganz besonders bevorzugt von mindestens 35 g/g. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Test-  
30 methode Nr. 441.2-02 "Centrifuge retention capacity" bestimmt.

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Permeabilität, werden wasserabsorbierende Polymere im allgemeinen nachvernetzt. Diese Nachvernetzung kann in wässriger Gelphase durchgeführt werden. Vorzugsweise werden aber  
35 gemahlene und abgeseibte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Nachvernetzer beschichtet, getrocknet und thermisch nachvernetzt. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylatgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können oder die mindestens zwei Carboxylgruppen oder andere funktionelle Gruppen  
40 mindestens zweier verschiedener Polymerketten des Grundpolymers miteinander vernetzen können.

DE-A 35 23 617 offenbart ein Verfahren zur Nachvernetzung wasserabsorbierender Polymerpartikel, wobei ein Polyol in einem, vorzugsweise wäßrigen, Lösungsmittel dosiert wird.

- 5 WO 04/037900 offenbart ein Verfahren zum Mischen wasserabsorbierender Polymerpartikel mit wäßrigen Lösungen, wobei durch eine hohe Bewegungsenergie der Polymerpartikel die Bildung von Agglomeraten während des Mischens vermieden wird.

- 10 WO 05/080479 beschreibt ein Verfahren zur Nachvernetzung wasserabsorbierender Polymerpartikel, wobei zwei getrennte Lösungen dosiert werden. Gemäß der Patentanmeldung werden vorzugsweise Hochgeschwindigkeitsmischer verwendet.

- 15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zum Mischen wasserabsorbierender Polymerpartikel mit wäßrigen Lösungen.

- 20 Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zum kontinuierlichen Mischen wasserabsorbierender Polymerpartikel mit Flüssigkeiten oder anderen Partikeln, wobei sich die Polymerpartikel aufgrund ihres Eigengewichts in Produktstromrichtung bewegen, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des Mischguts durch die Rotationsbewegung mindestens eines an einer rotierenden Welle befestigten Mischwerkzeugs einen Impuls entgegen der Produktstromrichtung erhält.

- 25 Flüssigkeiten sind bei 23°C flüssige Stoffe oder durch Temperaturerhöhung verflüssigte Feststoffe. Geeignete flüssige Stoffe sind beispielsweise flüssige Nachvernetzer oder Nachvernetzerlösungen, die auf wasserabsorbierende Polymerpartikel aufgebracht werden.

- 30 Andere Partikel sind partikuläre Feststoffe, die von den wasserabsorbierenden Polymerpartikeln verschieden sind. Ein geeigneter partikulärer Feststoff ist beispielsweise pyrogene Kieselsäure.

- 35 Die Produktstromrichtung ist die Transportrichtung der Polymerpartikel durch den Mischer, d.h. der Transportweg durch den Mischer vom Mischereingang zum Mischerausgang.

- Die Polymerpartikel bewegen sich von oben nach unten durch den Mischer. Dadurch werden die Polymerpartikel aufgrund ihres Eigengewichts durch die Schwerkraft in Produktstromrichtung beschleunigt.

- 40 Die Vorderkante des Mischwerkzeugs in Rotationsrichtung liegt unterhalb seiner Hinterkante, d.h. das Mischwerkzeug weist einen positiven Anstellwinkel auf und transportiert die Polymerpartikel entgegen der Produktstromrichtung.

Demnach bedeutet ein negativer Anstellwinkel, dass das Mischwerkzeug die Polymerpartikel in Produktstromrichtung transportiert.

5 Die Flüssigkeiten oder anderen Partikel werden üblicherweise von oben in den Mischer dosiert, vorzugsweise mittels geeigneter Düsen aufgesprüht, besonders bevorzugt mittels mindestens einer Zweistoffdüse, ganz besonders bevorzugt mittels mindestens vier Zweistoffdüsen.

10 Bei Verwendung mehrerer Düsen kann die aufzusprühende Flüssigkeit und können die aufzusprühenden anderen Partikel besser verteilt werden. Vorteilhaft können auch mehrere Düsen, beispielsweise zwei, über eine gemeinsame Zuleitung versorgt werden.

15 Durch Verwendung von Mischern, in denen das Mischgut frei fällt, kann die Agglomerationsneigung beim Mischen wasserabsorbierender Polymerpartikel mit wässrigen Flüssigkeiten minimiert werden. Das Mischergebnis wurde bislang über eine ausreichend hohe Umfangsgeschwindigkeit der Spitzen der Mischwerkzeuge erreicht. Dabei wurden Mischwerkzeuge mit negativem Anstellwinkel verwendet und die wasserabsorbierenden Polymerpartikel erhielten durch die Rotation der Mischwerkzeuge einen Impuls  
20 in Produktstromrichtung und quer zur Produktstromrichtung.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass durch Umkehr der bislang üblichen Transportrichtung der Mischwerkzeuge bereits bei moderaten Umfangsgeschwindigkeiten eine Verweilzeitverteilung erreicht wird, für die bislang sehr viel höhere Umfangsgeschwindigkeiten notwendig waren.

Geeignete Mischwerkzeuge sind beispielsweise Messer oder Paddel.

30 Die Anzahl der Mischwerkzeuge beträgt vorzugsweise von 2 bis 64, besonders bevorzugt von 4 bis 32, ganz besonders bevorzugt von 8 bis 16. Es ist möglich, dass sich je 2, 4 oder 8 Mischwerkzeuge in einer gemeinsamen Ebene befinden.

35 Die Mischwerkzeuge können radial seitlich von der Welle abstehen, d.h. der Winkel zwischen der Wellenachse und der Verbindungslinie von der Befestigung des Mischwerkzeugs an der Welle und der Spitze des Mischwerkzeugs beträgt ungefähr 90°.

40 Die Mischwerkzeuge können aber auch paarweise V-förmig seitlich von der Welle abstehen, wobei der durch die paarweise angeordneten Mischwerkzeuge eingeschlossene Winkel vorzugsweise von 30 bis 120°, besonders bevorzugt von 45 bis 105°, ganz besonders bevorzugt von 60 bis 90°, beträgt.

Es ist aber auch möglich beide Anordnungen von Mischwerkzeugen in einem Mischer zu verwenden.

Die Welle ist vorzugsweise einseitig oder zweiseitig gelagert.

5

Die Umfangsgeschwindigkeit der Mischwerkzeuge beträgt typischerweise von 3 bis 20 m/s, vorzugsweise von 4 bis 18 m/s, besonders bevorzugt von 6 bis 15 m/s, ganz besonders bevorzugt von 8 bis 12 m/s.

10 Die Produktstromrichtung ist typischerweise weniger als  $45^\circ$ , vorzugsweise weniger als  $30^\circ$ , besonders bevorzugt weniger als  $15^\circ$ , ganz besonders bevorzugt weniger als  $5^\circ$ , gegenüber der Vertikalen geneigt. Vorzugsweise fallen die Polymerpartikel senkrecht von oben nach unten durch den Mischer, d.h. die Produktstromrichtung ist vertikal.

15 Der Winkel zwischen Produktstromrichtung und Wellenachse beträgt vorzugsweise weniger als  $10^\circ$ , besonders bevorzugt weniger als  $5^\circ$ , ganz besonders bevorzugt weniger als  $1^\circ$ . Vorzugsweise sind Produktstromrichtung und Wellenachse identisch, d.h. der Winkel zwischen beiden ist  $0^\circ$ .

20 Der Anstellwinkel des mindestens einen Mischwerkzeugs beträgt typischerweise von größer  $0$  bis  $30^\circ$ , vorzugsweise von  $5$  bis  $25^\circ$ , besonders bevorzugt von  $10$  bis  $20^\circ$ , ganz besonders bevorzugt von  $15$  bis  $18^\circ$ .

25 Der Mischer weist vorzugsweise eine zylindrische Wand auf. Der Durchmesser des Zylinders beträgt vorzugsweise von  $90$  bis  $500$  mm, besonders bevorzugt von  $120$  bis  $400$  mm, ganz besonders bevorzugt von  $150$  bis  $350$  mm.

30 Das Verhältnis von Durchmesser der Umlaufbahn der äußeren Spitze des Mischwerkzeugs zum größtmöglichen Durchmesser dieser Umlaufbahn beträgt vorzugsweise mindestens  $0,6$ , besonders bevorzugt mindestens  $0,7$ , ganz besonders bevorzugt mindestens  $0,8$ . Der größtmögliche Durchmesser der Umlaufbahn ist der theoretische Durchmesser der Umlaufbahn, bei dem die Spitze des Mischwerkzeugs die der Wellenachse nächstliegende Mischerwand gerade berühren würde. Im Falle eines zylindrischen Mixers mit zentrischer Welle entspricht dieser größtmögliche Durchmesser  
35 der Umlaufbahn dem Innendurchmesser des Mixers.

Der Durchsatz an Polymerpartikeln pro  $m^2$  Querschnittsfläche des Mixers beträgt vorzugsweise von  $10$  bis  $250$  t/h, besonders bevorzugt von  $25$  bis  $150$  t/h, ganz besonders bevorzugt von  $50$  bis  $100$  t/h.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhält zumindest ein Teil des Mischguts durch die Rotationsbewegung mindestens eines an einer rotieren-

den Welle befestigten zusätzlichen Mischwerkzeugs einen Impuls in Produktstromrichtung.

5 Vorzugsweise werden die Mischwerkzeuge, durch die zumindest ein Teil des Mischguts einen Impuls entgegen der Produktstromrichtung erhält, in Produktstromrichtung vor den Mischwerkzeugen, durch die zumindest ein Teil des Mischguts einen Impuls in Produktstromrichtung erhält, angeordnet.

10 Besonders bevorzugt befinden sich alle Mischwerkzeuge an einer gemeinsamen Welle.

Der Anstellwinkel der zusätzlichen Mischwerkzeuge beträgt typischerweise von kleiner 0 bis  $-30^\circ$ , vorzugsweise von  $-2$  bis  $-25^\circ$ , besonders bevorzugt von  $-5$  bis  $-15^\circ$ , ganz besonders bevorzugt von  $-8$  bis  $-12^\circ$ .

15 Beispielsweise ist es möglich die Mischwerkzeuge in drei Ebenen anzuordnen, so dass die Mischwerkzeuge der oberen Mischwerkzeugebene einen positiven Anstellwinkel und die Mischwerkzeuge der unteren beiden Mischwerkzeugebenen einen negativen Anstellwinkel aufweisen.

20 Durch diese Kombination von Mischwerkzeugen mit positivem und negativem Anstellwinkel werden der Produktstromrichtung entgegengesetzte Gasströmungen minimiert oder verhindert.

25 Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Nachvernetzung wasserabsorbierender Polymerpartikel verwendet. Dazu wird vorzugsweise mindestens ein Nachvernetzer als wässrige Lösung verwendet. Die wässrige Lösung kann organische Verbindungen, wie Isopropanol, Propylenglykol oder 1,3-Propandiol, als Cosolvens enthalten.

30 Weiterhin eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Einmischen weiterer Flüssigkeiten, wie Wasser und wässrigen Lösungen, sowie anderer Partikel, wie pyrogene Kieselsäure.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein vertikaler zylindrischer Mischer mit vertikaler Wellenachse verwendet. Die Mischwerkzeuge sind in zwei oder drei Reihen übereinander angeordnet, wobei jede Reihe vier Paare V-förmig angeordneter Mischwerkzeuge mit positivem Anstellwinkel aufweist.

40 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren wasserabsorbierenden Polymerpartikel können durch Polymerisation einer Monomerlösung, enthaltend

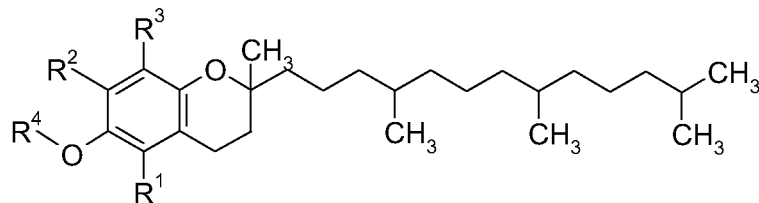
- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer,  
 b) mindestens einen Vernetzer,  
 c) wahlweise ein oder mehrere mit a) copolymerisierbare ethylenisch und/oder allylisch ungesättigte Monomere und  
 5 d) wahlweise ein oder mehrere wasserlösliche Polymere, auf die die Monomere a), b) und ggf. c) zumindest teilweise aufgepfropft werden können,

wobei das dabei erhaltene Polymer getrocknet und klassiert wird, hergestellt werden.

- 10 Geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.
- 15 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-%.

- Die Monomere a), insbesondere Acrylsäure, enthalten vorzugsweise bis zu  
 20 0,025 Gew.-% eines Hydrochinonhalbethers. Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder Tocopherole.

Unter Tocopherol werden Verbindungen der folgenden Formel verstanden



25

wobei R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl, R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Methyl und R<sup>4</sup> Wasserstoff oder ein Säurerest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

30

Bevorzugte Reste für R<sup>4</sup> sind Acetyl, Ascorbyl, Succinyl, Nicotinyll und andere physiologisch verträgliche Carbonsäuren. Die Carbonsäuren können Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren sein.

35

Bevorzugt ist alpha-Tocopherol mit R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Methyl, insbesondere racemisches alpha-Tocopherol. R<sup>4</sup> ist besonders bevorzugt Wasserstoff oder Acetyl. Insbesondere bevorzugt ist RRR-alpha-Tocopherol.

Die Monomerlösung enthält bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindestens 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere bevorzugt um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf Acrylsäure, wobei Acrylsäuresalze rechnerisch als Acrylsäure mit berücksichtigt werden. Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung eine Acrylsäure mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

Die wasserabsorbierenden Polymere sind vernetzt, d.h. die Polymerisation wird in Gegenwart von Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können, durchgeführt. Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Triallylamin, Tetraallyloxyethan, wie in EP-A 0 530 438 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP-A 0 547 847, EP-A 0 559 476, EP-A 0 632 068, WO 93/21237, WO 03/104299, WO 03/104300, WO 03/104301 und DE-A 10331450 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE-A 103 31 456 und DE-A 103 55 401 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE-A 195 43 368, DE-A 196 46 484, WO 90/15830 und WO 02/32962 beschrieben.

Geeignete Vernetzer b) sind insbesondere N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Methylenbismethacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, beispielsweise Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrylat und Allylverbindungen, wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Weiterhin geeignete Vernetzer b) sind Pentaerythritoldi-, Pentaerythritoltri- und Pentaerythritoltetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Ethylenglykoldiallylether, Glycerindi- und Glycerintriallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon. Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind Di(meth)acrylate von Polyethylenglykolen, wobei das eingesetzte Polyethylenglykol ein Molekulargewicht zwischen 300 und 1000 aufweist.

Besonders vorteilhafte Vernetzer b) sind jedoch Di- und Triacrylate des 3- bis 20-fach ethoxylierten Glycerins, des 3- bis 20-fach ethoxylierten Trimethylolpropan, des 3- bis 20-fach ethoxylierten Trimethylolethans, insbesondere Di- und Triacrylate des 2- bis 6-fach ethoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, des 3-fach propoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, sowie des 3-fach gemischt ethoxylierten oder propoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, des 15-fach ethoxylierten Glycerins oder

Trimethylolpropans, sowie des mindestens 40-fach ethoxylierten Glycerins, Trimethylolmethans oder Trimethylolpropans.

5 Ganz besonders bevorzugte Vernetzer b) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerine wie sie beispielsweise in DE-A 103 19 462 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Di- und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glycerins. Ganz besonders bevorzugt sind Di- oder Triacrylate des 1- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerins. Am meisten bevorzugt sind die Triacrylate des 3- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerins. Diese zeichnen sich durch besonders niedrige Restgehalte (typischerweise unter 10 Gew.-ppm) im wasserabsorbierenden Polymer aus und die wässrigen Extrakte der damit hergestellten wasserabsorbierenden Polymere weisen eine fast unveränderte Oberflächenspannung (typischerweise mindestens 0,068 N/m) im Vergleich zu Wasser gleicher Temperatur auf.

15 Die Menge an Vernetzer b) beträgt vorzugsweise 0,001 bis 10 mol-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2 mol-%, jeweils bezogen auf das Monomer a).

20 Mit den Monomeren a) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere c) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureamid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoneopentylmethacrylat.

25 Als wasserlösliche Polymere d) können Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäuren, vorzugsweise Polyvinylalkohol und Stärke, eingesetzt werden.

30 Die Herstellung eines geeigneten Polymers sowie weitere geeignete hydrophile ethylenisch ungesättigte Monomere a) werden in DE-A 199 41 423, EP-A 0 686 650, WO 01/45758 und WO 03/104300 beschrieben.

35 Geeignete Reaktoren sind Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Knetter wird das bei der Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung entstehende Polymergel durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich zerkleinert, wie in WO 01/38402 beschrieben. Die Polymerisation auf dem Band wird beispielsweise in DE-A 38 25 366 und US 6,241,928 beschrieben. Bei der Polymerisation in einem Bandreaktor entsteht ein Polymergel, das in einem weiteren Verfahrensschritt zerkleinert werden muss, beispielsweise in einem Fleischwolf, Extruder oder Knetter.

40

Vorteilhaft wird das Hydrogel nach dem Verlassen des Polymerisationsreaktors noch bei höherer Temperatur, vorzugsweise mindestens 50°C, besonders bevorzugt mindestens 70°C, ganz besonders bevorzugt mindestens 80°C, sowie vorzugsweise weniger als 100°C, gelagert, beispielsweise in isolierten Behältern. Durch die Lagerung, üblicherweise 2 bis 12 Stunden, wird der Monomerumsatz weiter erhöht.

Die Säuregruppen der erhaltenen Hydrogele sind üblicherweise teilweise neutralisiert, vorzugsweise zu 25 bis 95 mol-%, bevorzugt zu 50 bis 80 mol-%, besonders bevorzugt zu 60 bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallcarbonate oder Alkalimetallhydrogencarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie deren Mischungen.

Die Neutralisation wird vorzugsweise auf der Stufe der Monomeren durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung, als Schmelze, oder bevorzugt auch als Feststoff. Beispielsweise kann Natriumhydroxid mit einem Wasseranteil deutlich unter 50 Gew.-% als wachsartige Masse mit einem Schmelzpunkt oberhalb 23°C vorliegen. In diesem Fall ist eine Dosierung als Stückgut oder Schmelze bei erhöhter Temperatur möglich.

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

Das Hydrogel wird dann vorzugsweise mit einem Bandtrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 15 Gew.-%, insbesondere unter 10 Gew.-% liegt, wobei der Wassergehalt gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 430.2-02 "Moisture content" bestimmt wird. Wahlweise kann zur Trocknung aber auch ein Wirbelbettrockner oder ein beheizter Pflugscharmischer verwendet werden. Um besonders weiße Produkte zu erhalten, ist es vorteilhaft bei der Trocknung dieses Gels einen schnellen Abtransport des verdampfenden Wassers sicherzustellen. Dazu ist die Trocknertemperatur zu op-

timieren, die Luftzu- und -abführung muss kontrolliert erfolgen, und es ist in jedem Fall auf ausreichende Belüftung zu achten. Die Trocknung ist naturgemäß umso einfacher und das Produkt umso weißer, wenn der Feststoffgehalt des Gels möglichst hoch ist. Bevorzugt liegt der Feststoffgehalt des Gels vor der Trocknung daher zwischen 30 und 80 Gew.-%. Besonders vorteilhaft ist die Belüftung des Trockners mit Stickstoff oder einem anderen nicht-oxidierenden Inertgas. Wahlweise kann aber auch einfach nur der Partialdruck des Sauerstoffs während der Trocknung abgesenkt werden, um oxidative Vergilbungsvorgänge zu verhindern. Im Regelfall führt aber auch eine ausreichende Belüftung und Abführung des Wasserdampfes zu einem noch akzeptablen Produkt. Vorteilhaft hinsichtlich Farbe und Produktqualität ist in der Regel eine möglichst kurze Trocknungszeit.

Eine weitere wichtige Funktion der Trocknung des Gels ist die hier noch stattfindende Verringerung des Restmonomeregehaltes im Superabsorber. Bei der Trocknung zerfallen nämlich eventuell noch vorhandene Reste der Initiatoren und führen zu einer Einpolymerisation von noch vorhandenen Restmonomeren. Außerdem reißen die verdampfenden Wassermengen noch vorhandene freie wasserdampfflüchtige Monomere, wie beispielsweise Acrylsäure mit, und verringern so ebenfalls den Restmonomeregehalt im Superabsorber.

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

Anschließend kann das erhaltene Polymer nachvernetzt werden. Hierzu geeignete Nachvernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylatgruppen der Polymere kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine, Polyamidoamine, Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie in EP-A 0 083 022, EP-A 0 543 303 und EP-A 0 937 736 beschrieben, mehrwertige Alkohole, wie in DE-C 33 14 019, DE-C 35 23 617 und EP-A 450 922 beschrieben, oder  $\beta$ -Hydroxyalkylamide, wie in DE-A 102 04 938 und US 6,239,230 beschrieben. Geeignet sind ferner Verbindungen mit gemischter Funktionalität, wie Glycidol, 3-Ethyl-3-oxetanmethanol (Trimethylolpropanoxetan), wie in EP-A 1 199 327 beschrieben, Aminoethanol, Diethanolamin, Triethanolamin oder Verbindungen, die nach der ersten Reaktion eine weitere Funktionalität ausbilden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Isobutylenoxid, Aziridin, Azetidin oder Oxetan.

Des Weiteren sind in DE-A 40 20 780 zyklische Karbonate, in DE-A 198 07 502 2-Oxazolidon und dessen Derivate, wie N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidon, in DE-A 198 07 992 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE-A 198 54 573

2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE-A 198 54 574  
N-Acyl-2-oxazolidone, in DE-A 102 04 937 zyklische Harnstoffe, in DE-A 103 34 584  
bicyklische Amidacetale, in EP-A 1 199 327 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in  
WO 03/031482 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Nachvernetzer  
5 beschrieben.

Bevorzugte Nachvernetzer sind Oxazolidon und dessen Derivate, insbesondere  
N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidon.

10 Die Menge an Nachvernetzer beträgt vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, besonders  
bevorzugt 0,01 bis 2,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% jeweils  
bezogen auf das Polymer.

Die Nachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung, vorzugs-  
15 weise eine wässrige Lösung, des Nachvernetzers auf das Hydrogel oder die trockenen  
Polymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen wird thermisch  
getrocknet, wobei die Nachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der  
Trocknung stattfinden kann.

20 Der Nachvernetzer wird vorteilhaft gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mit dem  
Polymer vermischt und anschließend thermisch getrocknet.

Die thermische Trocknung wird vorzugsweise in Kontakttrocknern, besonders bevor-  
zugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt.  
25 Geeignete Trockner sind beispielsweise Bepex®-Trockner und Nara®-Trockner. Über-  
dies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

Die Trocknung kann durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft erfol-  
gen. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner, wie beispielsweise ein Hor-  
30 dentrockner, ein Drehrohrofen oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch  
beispielsweise eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden.

Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 50 bis 250°C, bevorzugt bei 50  
bis 200°C, und besonders bevorzugt bei 50 bis 150°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei  
35 dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 30 Minuten, be-  
sonders bevorzugt unter 10 Minuten.

#### Beispiele

40 Für die Beispiele wurde das Mischverhalten in einem Schugi® Flexomix Typ 335 (Ho-  
sokawa Micron Group, Japan) simuliert.

Der Mischprozess wurde mittels Diskrete-Elemente-Methode (DEM) berechnet. Dabei werden die Bahnkurven jedes einzelnen in der Geometrie befindlichen Partikels unter der Wirkung äußerer Kräfte simultan verfolgt. Die Kräfte, die in diesem Fall Berücksichtigung finden, sind die Schwerkraft sowie Kontaktkräfte, die bei einem Kontakt zwischen zwei Partikeln bzw. zwischen Partikeln und stehenden (Mantelgeometrie) oder bewegten Wänden (Mischwerkzeuge) auftreten. Es wird hier davon ausgegangen, dass ausschließlich Gleitreibung auftritt. Für alle Partikelkontakte wurde ein lineares Feder-Dämpfer-Modell verwendet. Eine Interaktion mit einer Gasströmung wurde nicht betrachtet.

10

Die simulierten Partikel hatten einen Durchmesser von 5 mm und eine Feststoffdichte von  $1640 \text{ kg/m}^3$ . Der Wandreibungswinkel und der innere Reibungswinkel der Partikel beträgt  $42^\circ$ . Die Federkonstante beträgt  $400 \text{ N/m}$  und der effektive Restitutionskoeffizient der Partikel wird zu 0,5 gesetzt. Der Massenstrom der Partikel beträgt  $8 \text{ t/h}$ . Für jedes Partikel wird die Zeit zwischen dem Eintritt in die Geometrie und dem Austritt aus der Geometrie gemessen. Ein stationärer Betriebszustand stellte sich je nach Fahrweise nach 2 bis 5 Sekunden ein. Die Verweilzeitverteilung wurde erst nach Erreichen des stationären Betriebszustandes bestimmt.

20 Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

Die Verweilzeitverteilung wurde für eine Drehzahl von  $1.800 \text{ Upm}$  berechnet. Die Mischwerkzeuge wiesen einen negativen Anstellwinkel von  $18^\circ$  auf, d.h. die Partikel erhielten durch die rotierenden Mischwerkzeuge einem Impuls in Produktstromrichtung.

25

Tab. 1: 1.800 Upm, negativer Anstellwinkel

Zeit [s]	Anzahl	Summe	Häufigkeit [%]	Kumuliert [%]
0,96	2	2	0,02	0,02
1,12	10	12	0,11	0,14
1,28	76	88	0,86	1,00
1,44	284	372	3,21	4,21
1,60	753	1125	8,51	12,72
1,76	1227	2352	13,87	26,59
1,92	1453	3805	16,43	43,02
2,08	1391	5196	15,73	58,75
2,24	1113	6309	12,58	71,34
2,40	766	7075	8,66	80,00
2,56	563	7638	6,37	86,36
2,72	385	8023	4,35	90,72
2,88	249	8272	2,82	93,53
3,04	153	8425	1,73	95,26
3,20	118	8543	1,33	96,60
3,36	86	8629	0,97	97,57
3,52	66	8695	0,75	98,32
3,68	42	8737	0,47	98,79
3,84	52	8789	0,59	99,38
4,00	37	8826	0,42	99,80
4,16	15	8841	0,17	99,97
4,32	3	8844	0,03	100,00

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1. Die Drehzahl wurde auf 700 Upm gesenkt.

5 Tab. 2: 700 Upm, negativer Anstellwinkel

Zeit [s]	Anzahl	Summe	Häufigkeit [%]	Kumuliert [%]
0,64	1	1	0,00	0,00
0,80	130	131	0,56	0,56
0,96	2206	2337	9,44	10,00
1,12	6787	9124	29,03	39,02
1,28	8031	17155	34,35	73,37
1,44	4296	21451	18,37	91,75
1,60	1404	22855	6,00	97,75
1,76	394	23249	1,69	99,44
1,92	89	23338	0,38	99,82
2,08	32	23370	0,14	99,95
2,24	7	23377	0,03	99,98
2,40	2	23379	0,01	99,99
2,56	2	23381	0,01	100,00

Beispiel 3:

10

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 2. Die Mischwerkzeuge wiesen einen positiven Anstellwinkel von 18° auf, d.h. die Partikel erhielten durch die rotierenden Mischwerkzeuge einem Impuls entgegen der Produktstromrichtung.

15 Tab. 3: 700 Upm, positiver Anstellwinkel

Zeit [s]	Anzahl	Summe	Häufigkeit [%]	Kumuliert [%]
1,12	1	1	0,00	0,00
1,28	4	5	0,01	0,02
1,44	20	25	0,07	0,09
1,60	167	192	0,61	0,70
1,76	670	862	2,46	3,16
1,92	1897	2759	6,96	10,13
2,08	3207	5966	11,77	21,90
2,24	4081	10047	14,98	36,88
2,40	4195	14242	15,40	52,28
2,56	3460	17702	12,70	64,99

Tab. 3: 700 Upm, positiver Anstellwinkel (Fortsetzung)

Zeit [s]	Anzahl	Summe	Häufigkeit [%]	Kumuliert [%]
2,72	2475	20177	9,09	74,07
2,88	1824	22001	6,70	80,77
3,04	1195	23196	4,39	85,15
3,20	796	23992	2,92	88,08
3,36	667	24659	2,45	90,52
3,52	463	25122	1,70	92,22
3,68	363	25485	1,33	93,56
3,84	306	25791	1,12	94,68
4,00	260	26051	0,95	95,64
4,16	221	26272	0,81	96,45
4,32	139	26411	0,51	96,96
4,48	136	26547	0,50	97,46
4,64	110	26657	0,40	97,86
4,80	88	26745	0,32	98,18
4,96	90	26835	0,33	98,51
5,12	61	26896	0,22	98,74
5,28	59	26955	0,22	98,95
5,44	47	27002	0,17	99,13
5,60	38	27040	0,14	99,27
5,76	34	27074	0,12	99,39
5,92	31	27105	0,11	99,50
6,08	20	27125	0,07	99,58
6,24	26	27151	0,10	99,67
6,40	13	27164	0,05	99,72
6,56	13	27177	0,05	99,77
6,72	18	27195	0,07	99,83
6,88	10	27205	0,04	99,87
7,04	9	27214	0,03	99,90
7,20	7	27221	0,03	99,93
7,36	2	27223	0,01	99,94
7,52	3	27226	0,01	99,95
7,68	4	27230	0,01	99,96
7,84	2	27232	0,01	99,97
8,00	8	27240	0,03	100,00

Beispiel 4:

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 3. Die Drehzahl wurde auf 575 Upm gesenkt.

5 Tab. 4: 575 Upm, positiver Anstellwinkel

Zeit [s]	Anzahl	Summe	Häufigkeit [%]	Kumuliert [%]
0,96	1	1	0,00	0,00
1,12	3	4	0,01	0,02
1,28	17	21	0,07	0,09
1,44	230	251	1,00	1,09
1,60	965	1216	4,18	5,27
1,76	2168	3384	9,39	14,65
1,92	3572	6956	15,47	30,12
2,08	3984	10940	17,25	47,38
2,24	3581	14521	15,51	62,88
2,40	2661	17182	11,52	74,41
2,56	1872	19054	8,11	82,51
2,72	1239	20293	5,37	87,88
2,88	868	21161	3,76	91,64
3,04	583	21744	2,52	94,16
3,20	397	22141	1,72	95,88
3,36	308	22449	1,33	97,22
3,52	203	22652	0,88	98,09
3,68	137	22789	0,59	98,69
3,84	98	22887	0,42	99,11
4,00	58	22945	0,25	99,36
4,16	54	22999	0,23	99,60
4,32	32	23031	0,14	99,74
4,48	20	23051	0,09	99,82
4,64	13	23064	0,06	99,88
4,80	14	23078	0,06	99,94
4,96	6	23084	0,03	99,97
5,12	2	23086	0,01	99,97
5,28	2	23088	0,01	99,98
5,44	1	23089	0,00	99,99
5,60	2	23091	0,01	100,00

## Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Mischen wasserabsorbierender Polymerpartikel mit Flüssigkeiten oder anderen Partikeln, wobei sich die Polymerpartikel aufgrund ihres Eigengewichts in Produktstromrichtung bewegen, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des Mischguts durch die Rotationsbewegung mindestens eines an einer rotierenden Welle befestigten Mischwerkzeugs einen Impuls entgegen der Produktstromrichtung erhält.  
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Mischwerkzeuge verwendet werden, wobei sich die Mischwerkzeuge auf unterschiedlichen Höhen entlang der Welle befinden können.  
10
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Welle einseitig oder zweiseitig gelagert ist.  
15
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Spitze des Mischwerkzeugs eine Umfangsgeschwindigkeit von 3 bis 20 m/s aufweist.  
20
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Produktstromrichtung um weniger als  $45^\circ$  gegenüber der Vertikalen geneigt ist.  
25
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Winkel zwischen Produktstromrichtung und Wellenachse weniger als  $10^\circ$  beträgt.  
30
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anstellwinkel des Mischwerkzeugs von größer  $0$  bis  $30^\circ$  beträgt.  
35
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischer eine zylindrische Wand mit einem Durchmesser von 90 bis 500 mm aufweist.  
40
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Durchmesser der Umlaufbahn der äußeren Spitze des Mischwerkzeugs zum größtmöglichen Durchmesser dieser Umlaufbahn mindestens 0,6 beträgt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchsatz an Polymerpartikeln pro m<sup>2</sup> Querschnittsfläche des Mixers in Produktstromrichtung von 10 bis 250 t/h beträgt.
- 5 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel einen Durchmesser von weniger als 1 mm aufweisen.
12. Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel gemäß einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11 mit mindestens einem Nachvernetzer, wahlweise als Lösung, gemischt werden.  
10
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des Mischguts durch die Rotationsbewegung mindestens eines an einer rotierenden Welle befestigten zusätzlichen Mischwerkzeugs einen Impuls in Produktstromrichtung erhält.  
15
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sich die zusätzlichen Mischwerkzeuge, durch die zumindest ein Teil des Mischguts einen Impuls in Produktstromrichtung erhält, in Produktstromrichtung hinter den Mischwerkzeugen, durch die zumindest ein Teil des Mischguts einen Impuls entgegen der Produktstromrichtung erhält, befinden.  
20
15. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Anstellwinkel der zusätzlichen Mischwerkzeuge von kleiner 0 bis -30° beträgt.  
25

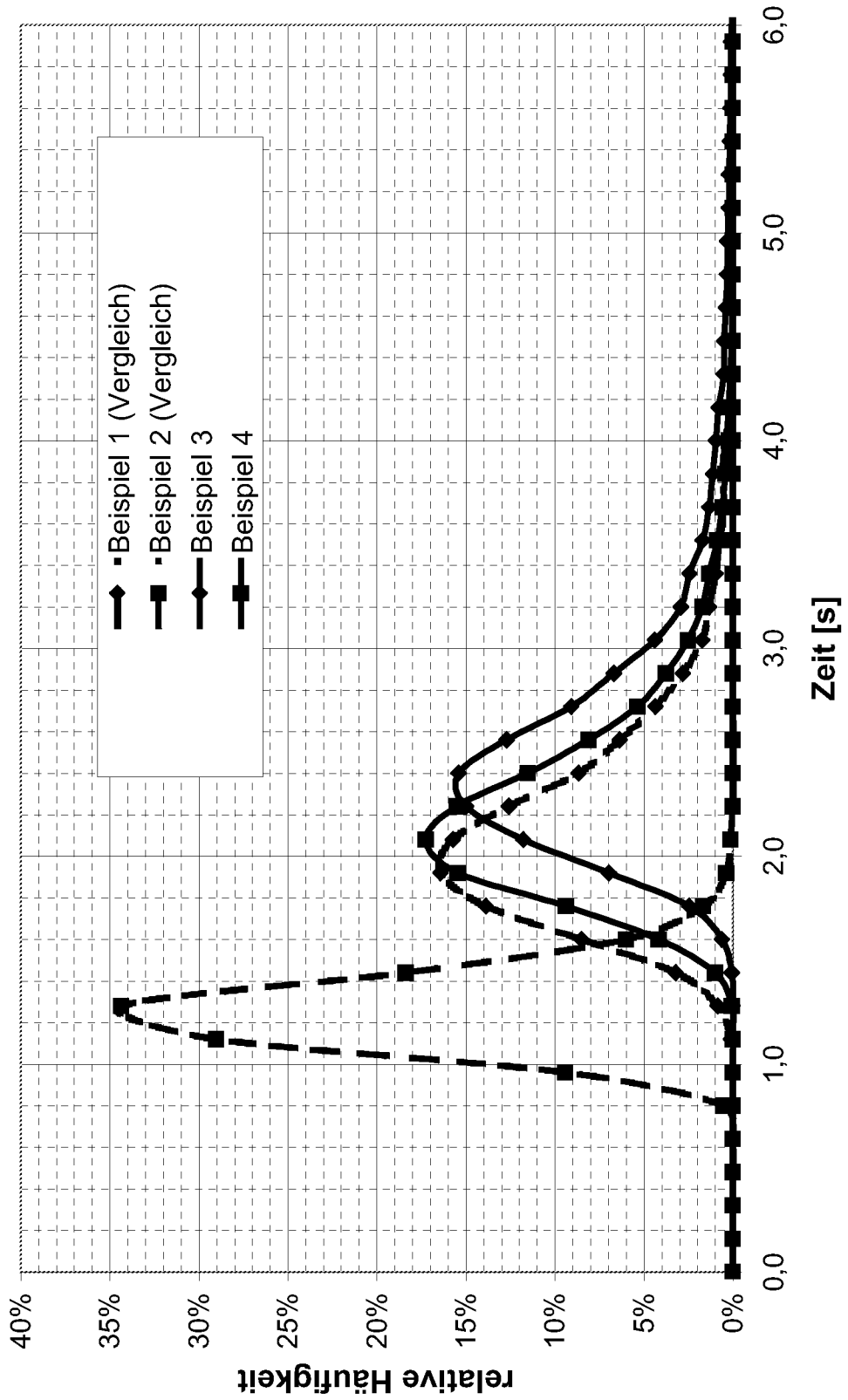


Abb. 1: Verweilzeitverteilung der Beispiele 1 bis 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/069103

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. B01J19/18 C08J3/00 B01F7/00  
 ADD. A61L15/60

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 B01F 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 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	WO 2004/037900 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]; REIMANN ARMIN [DE]; VAN STIPHOUDT MANF) 6 May 2004 (2004-05-06) cited in the application abstract page 1, line 13 - line 21 page 3, line 25 - page 4, line 15 page 7, line 27 - page 8, line 13 claim 2	1-15
A	WO 98/43725 A (NOVA CHEM INT SA [CH]; BURKE ANNETTE LYNN [CA]; FOY EDWARD CHRISTOPHER) 8 October 1998 (1998-10-08) abstract page 5, line 12 - line 21; figure 1 page 8, line 23 - line 30  ----- -/-	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 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

22 March 2007

Date of mailing of the international search report

30/03/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomasson, Philippe

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/069103

*C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 648 784 A2 (BASF AG [DE]) 19 April 1995 (1995-04-19) abstract column 1, line 50 - line 56 column 3, line 15 - line 35; figure 1 -----	1-15
A	EP 0 343 919 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 29 November 1989 (1989-11-29) abstract page 3, line 29 - line 35 page 5, line 48 - line 65; figure 2 -----	1-15
A	DE 26 50 714 A1 (BAYER AG) 11 May 1978 (1978-05-11) page 2, paragraph 1 page 3, paragraph 4 - paragraph 5; figures 1,2 page 5, paragraph 1 - paragraph 2 -----	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/069103

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
WO 2004037900	A	06-05-2004	AU 2003274077	A1 13-05-2004			
			AU 2003296558	A1 13-05-2004			
			BR 0315632	A 23-08-2005			
			WO 2004037903	A2 06-05-2004			
			EP 1563002	A2 17-08-2005			
			US 2006029782	A1 09-02-2006			
			US 2006057389	A1 16-03-2006			
			WO 9843725	A	08-10-1998	AU 6715498	A 22-10-1998
CA 2201224	A1 27-09-1998						
CN 1256643	A 14-06-2000						
DE 69805776	D1 11-07-2002						
DE 69805776	T2 30-01-2003						
EP 0969916	A1 12-01-2000						
ES 2176988	T3 01-12-2002						
JP 2001516279	T 25-09-2001						
US 6024483	A 15-02-2000						
EP 0648784	A2	19-04-1995				DE 4335220	A1 20-04-1995
						ES 2096395	T3 01-03-1997
			JP 7149822	A 13-06-1995			
			US 5625008	A 29-04-1997			
EP 0343919	A2	29-11-1989	CA 1333439	C 06-12-1994			
			CN 1038650	A 10-01-1990			
			DE 68916707	D1 18-08-1994			
			DE 68916707	T2 23-03-1995			
			ES 2055790	T3 01-09-1994			
			JP 1894795	C 26-12-1994			
			JP 2049002	A 19-02-1990			
			JP 6015568	B 02-03-1994			
			RU 2031097	C1 20-03-1995			
			US 5124416	A 23-06-1992			
			DE 2650714	A1	11-05-1978	DE 2520891	A1 11-11-1976
FR 2311042	A1 10-12-1976						
GB 1518229	A 19-07-1978						
IT 1061254	B 28-02-1983						
JP 51137787	A 27-11-1976						

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/069103

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. B01J19/18 C08J3/00 B01F7/00  
 ADD. A61L15/60

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 B01J C08J C08F B01F 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	WO 2004/037900 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]; REIMANN ARMIN [DE]; VAN STIPHOUDT MANF) 6. Mai 2004 (2004-05-06) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 1, Zeile 13 - Zeile 21 Seite 3, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 15 Seite 7, Zeile 27 - Seite 8, Zeile 13 Anspruch 2	1-15
A	WO 98/43725 A (NOVA CHEM INT SA [CH]; BURKE ANNETTE LYNN [CA]; FOY EDWARD CHRISTOPHER) 8. Oktober 1998 (1998-10-08) Zusammenfassung Seite 5, Zeile 12 - Zeile 21; Abbildung 1 Seite 8, Zeile 23 - Zeile 30	1-15

-/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

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 zweifelsfrei erschweigen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. März 2007

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patatlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 ep o nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Thomasson, Philippe

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abzeichen

PCT/EP2006/069103

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 648 784 A2 (BASF AG [DE]) 19. April 1995 (1995-04-19) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 50 - Zeile 56 Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 35; Abbildung 1 -----	1-15
A	EP 0 343 919 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 29. November 1989 (1989-11-29) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 29 - Zeile 35 Seite 5, Zeile 48 - Zeile 65; Abbildung 2 -----	1-15
A	DE 26 50 714 A1 (BAYER AG) 11. Mai 1978 (1978-05-11) Seite 2, Absatz 1 Seite 3, Absatz 4 - Absatz 5; Abbildungen 1,2 Seite 5, Absatz 1 - Absatz 2 -----	1-15

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/069103

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004037900 A	06-05-2004	AU 2003274077 A1	13-05-2004
		AU 2003296558 A1	13-05-2004
		BR 0315632 A	23-08-2005
		WO 2004037903 A2	06-05-2004
		EP 1563002 A2	17-08-2005
		US 2006029782 A1	09-02-2006
		US 2006057389 A1	16-03-2006
		WO 9843725 A	08-10-1998
CA 2201224 A1	27-09-1998		
CN 1256643 A	14-06-2000		
DE 69805776 D1	11-07-2002		
DE 69805776 T2	30-01-2003		
EP 0969916 A1	12-01-2000		
ES 2176988 T3	01-12-2002		
JP 2001516279 T	25-09-2001		
US 6024483 A	15-02-2000		
EP 0648784 A2	19-04-1995		
		ES 2096395 T3	01-03-1997
		JP 7149822 A	13-06-1995
		US 5625008 A	29-04-1997
EP 0343919 A2	29-11-1989	CA 1333439 C	06-12-1994
		CN 1038650 A	10-01-1990
		DE 68916707 D1	18-08-1994
		DE 68916707 T2	23-03-1995
		ES 2055790 T3	01-09-1994
		JP 1894795 C	26-12-1994
		JP 2049002 A	19-02-1990
		JP 6015568 B	02-03-1994
		RU 2031097 C1	20-03-1995
		US 5124416 A	23-06-1992
DE 2650714 A1	11-05-1978	DE 2520891 A1	11-11-1976
		FR 2311042 A1	10-12-1976
		GB 1518229 A	19-07-1978
		IT 1061254 B	28-02-1983
		JP 51137787 A	27-11-1976