

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Juli 2020 (30.07.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/151969 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B29C 41/28 (2006.01) **C08F 6/00** (2006.01)
B65G 39/02 (2006.01) **F26B 17/04** (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01) **F26B 25/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/050625

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Januar 2020 (13.01.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19153227.4 23. Januar 2019 (23.01.2019) EP

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

(72) Erfinder: **CALLOT, Rene**; Scheldelaan 600, 2040 Ant-
werpen (BE). **POSSEMIERS, Karl**; Scheldelaan 600,
2040 Antwerpen (BE). **FUNK, Ruediger**; Carl-Bosch-
Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE). **KRUEGER, Mar-
co**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).
WEISMANTEL, Matthias; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056
Ludwigshafen (DE). **SCHROEDER, Juergen**; Carl-
Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, G-FLP -
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SUPERABSORBENT PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUPERABSORBERPARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing superabsorbent particles by polymerisation of a monomer solution or suspension, comprising the steps of drying the obtained aqueous polymer gel in a circulating-air belt dryer, grinding, classifying, and optionally thermal surface post-cross-linking, wherein the aqueous polymer gel is introduced into the circulating-air belt dryer by means of an oscillating conveyor belt, the conveyor belt being guided by a drive drum and a reversing drum, at least one of the two drums having openings in the running surface, the opening ratio being at least 5%.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -Suspension, umfassend Trocknung des erhaltenen wässrigen Polymergels in einem Umluftbandtrockner, Mahlung, Klassierung, und optional thermische Oberflächennachvernetzung, wobei das wässrige Polymergel mittels eines oszillierenden Förderbandes in den Umluftbandtrockner eingebracht wird, das Förderband über eine Antriebstrommel und eine Umlenkstrommel geführt wird, mindestens eine der beiden Trommeln in der Laufläche Öffnungen aufweist und das Öffnungsverhältnis mindestens 5% beträgt.



WO 2020/151969 A1

Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, umfassend Trocknung des erhaltenen wässrigen Polymergels in einem Umluftbandtrockner, Mahlung, Klassierung, und optional thermische Oberflächennachvernetzung, wobei das wässrige Polymergel mittels eines oszillierenden Förderbandes in den Umluftbandtrockner eingebracht wird, das Förderband über eine
- 10 Antriebstrommel und eine Umlenktrommel geführt wird, mindestens eine der beiden Trommeln in der Lauffläche Öffnungen aufweist und das Öffnungsverhältnis mindestens 5% beträgt.

- Superabsorber werden zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau
- 15 verwendet. Die Superabsorber werden auch als wasserabsorbierende Polymere bezeichnet.

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

- 20 Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Gelbettpermeabilität (GBP) und Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi), werden Superabsorberpartikel im allgemeinen oberflächennachvernetzt. Dadurch steigt der Vernetzungsgrad der Partikeloberfläche, wodurch die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi) und die
- 25 Zentrifugenretentionskapazität (CRC) zumindest teilweise entkoppelt werden können. Diese Oberflächennachvernetzung kann in wässriger Gelphase durchgeführt werden. Vorzugsweise werden aber getrocknete, gemahlene und abgesiebte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Oberflächennachvernetzer beschichtet und thermisch oberflächennachvernetzt. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mit mindestens zwei Carboxylat-
- 30 gruppen der Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können.

- WO 2008/087114 A1, WO 2010/139680 A2 und EP 2 700 667 A1 beschreiben die Beladung der Transportbänder von Umluftbandtrocknern mit wässrigem Polymergel mittels oszillierender Förderbänder.

- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Superabsorbern, insbesondere ein stabilerer Betrieb des verwendeten oszillierenden Förderbandes.

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

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert ist,
- b) mindestens einen Vernetzer und
- c) mindestens einen Initiator,

5

umfassend Trocknung des erhaltenen wässrigen Polymergels in einem Umluftbandtrockner, Mahlung, Klassierung, und optional thermische Oberflächennachvernetzung, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Polymergel mittels eines oszillierenden Förderbandes in den Umluftbandtrockners eingebracht wird, das Förderband über eine Antriebstrommel und eine Umlenkstrommel geführt wird, mindestens eine der beiden Trommeln in der Lauffläche Öffnungen aufweist und das Öffnungsverhältnis mindestens 5% beträgt.

10

Ein oszillierendes Förderband ist ein an einer vertikalen Achse periodisch schwenkbares Förderband. Das Förderband des oszillierenden Förderbandes selber läuft im wesentlichen mit konstanter Geschwindigkeit. Das Förderband des oszillierenden Förderbandes hat eine deutlich geringere Breite als das Förderband des Umluftbandtrockners. Durch die periodische Schwenkbewegung des oszillierenden Förderbandes wird das Förderband des Umluftbandtrockners über die gesamte Breite gleichmäßig mit Polymergel belegt.

15

Die Lauffläche der Trommel ist die Trommeloberfläche abzüglich der Stirnseiten.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Antriebstrommel in der Lauffläche Öffnungen auf.

25

In einer ganz bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Antriebs- und die Umlenkstrommel in der Lauffläche Öffnungen auf.

Die Form der Öffnungen in der Lauffläche unterliegt keinen Beschränkungen. Geeignete Öffnungen sind beispielsweise Gitter, Löcher oder Spalten.

30

Im Folgenden werden Löcher in der Lauffläche als Löcher 1 bezeichnet.

Das Öffnungsverhältnis beträgt vorzugsweise von 10 bis 70%, besonders bevorzugt von 15 bis 60, ganz besonders bevorzugt von 20 bis 50%. Das Öffnungsverhältnis ist der Quotient aus der Summe der Fläche aller Öffnungen in der Lauffläche und der Gesamtlaufläche ohne Berücksichtigung der Öffnungen. Die Fläche der Öffnungen wird für die Berechnung als planar angenommen. Bei Öffnungen mit variabler Fläche, beispielsweise konischen Löchern, wird für die Berechnung die jeweils geringste Fläche angenommen. Die Trommel wird für die Berechnung als Zylinder angenommen, wobei der Zylinderdurchmesser der maximale Durchmesser der Trommel ist.

35

40

Für eine zylindrische Trommel mit einem Durchmesser d von 200 mm und einer Länge l von 1.000 mm ergibt sich eine Gesamtlaufläche ohne Berücksichtigung der Öffnungen von $\pi \cdot d \cdot l = 0,6283 \text{ m}^2$.

- 5 Für 640 Löcher 1 mit einem Durchmesser d von 25 mm ergibt sich die Summe der Fläche aller Öffnungen in der Laufläche zu $640 \cdot \pi \cdot (d/2)^2 = 0,3142 \text{ m}^2$. Damit ergibt sich für dieses Beispiel ein Öffnungsverhältnis von $0,3142 \text{ m}^2 / 0,6283 \text{ m}^2 = 50\%$.

- 10 Für 15 Stangen mit einem minimalen Abstand b von 20 mm und einer Länge l von 1.000 mm ergibt sich die Summe der Fläche aller Öffnungen in der Laufläche zu $15 \cdot b \cdot l = 0,3000 \text{ m}^2$. Damit ergibt sich für dieses Beispiel ein Öffnungsverhältnis von $0,3000 \text{ m}^2 / 0,6283 \text{ m}^2 = 48\%$.

- 15 Lauflächen mit Löchern 1 können beispielsweise durch Bohren von Löchern 1 mit dem gewünschten Durchmesser in die Laufläche hergestellt werden. Der Durchmesser der Löcher 1 beträgt vorzugsweise von 10 bis 50 mm, besonders bevorzugt von 15 bis 40 mm, ganz besonders bevorzugt von 20 bis 30 mm. Die Löcher 1 werden üblicherweise gleichmäßig über die Laufläche verteilt.

- 20 Lauflächen mit Spalten können beispielsweise aus Laufrädern (1) und Stangen (2) aufgebaut sein. Die Figuren 1 und 2 zeigen Stangentrommeln, die aus Laufrädern (1) und Stangen (2) aufgebaut sind. Der minimale Abstand der Stangen (2) beträgt vorzugsweise von 4 bis 30 mm, besonders bevorzugt von 6 bis 20 mm, ganz besonders bevorzugt von 8 bis 12 mm. Die Stangen (2) werden üblicherweise gleichmäßig auf den Laufrädern (1) verteilt.

- 25 Die Trommeln haben einen Durchmesser von vorzugsweise 50 bis 500 mm, besonders bevorzugt von 100 bis 400 mm, ganz besonders bevorzugt von 150 bis 300 mm. Die Trommeln haben eine Länge von vorzugsweise 500 bis 1.400 mm, besonders bevorzugt von 600 bis 1.200 mm, ganz besonders bevorzugt von 700 bis 1.000 mm.

- 30 Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass Polymergel unter das Förderband geraten kann. Dieses Polymergel gelangt dann auf die Laufläche der Antriebs- bzw. der Umlenktrommel. Das Polymergel auf den Lauflächen führt zu Gurtschieflauf, d.h. das umlaufende Förderband wandert auf der Trommel zur Seite. Außerdem führt das Polymergel auf der Laufläche der Antriebstrommel zum Durchrutschen der Trommel, d.h. zur Verminderung der
- 35 Antriebsleistung. Das Polymergel kann durch die Öffnungen in der Laufläche in das Trommelinnere gelangen und wird so von der Laufläche entfernt. Gurtschieflauf und Durchrutschen der Antriebstrommel werden so verhindert.

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die mindestens eine Trommel an der Stirnseite weitere Öffnungen auf. Die Form der Öffnungen an der Stirnseite unterliegt keinen Beschränkungen. Geeignete Öffnungen sind beispielsweise Ausnehmungen oder Löcher.

Im Folgenden werden Löcher in der Stirnseite als Löcher 2 bezeichnet.

5 Geeignet ist beispielsweise eine Trommel mit Löchern 1 in der Lauffläche, wobei die weiteren Öffnungen an der Stirnseite an die Trommeloberfläche angrenzende Ausnehmungen sind. Die Stirnseite solcher Trommeln kann beispielsweise die Form eines sechszackigen Sterns haben.

10 Geeignet ist beispielsweise auch eine aus Laufrädern (1) und Stangen (2) bestehende Stangentrommel, wobei die weiteren Öffnungen an der Stirnseite Löcher 2 in den Laufrädern (1) sind. Eine derartige Stangentrommel zeigen die Figuren 1 und 2. Der Durchmesser der Löcher 2 beträgt vorzugsweise von 10 bis 50 mm, besonders bevorzugt von 15 bis 35 mm, ganz besonders bevorzugt von 20 bis 40 mm. Die Löcher 2 werden üblicherweise gleichmäßig über das Laufrad (1) verteilt.

15 Durch die weiteren Öffnungen in der Stirnseite kann in das Innere der Trommel befindliches Polymergel das Trommelinnere seitlich verlassen. Dies kann durch Ausblasen, beispielsweise mittels Druckluft, zusätzlich unterstützt werden.

20 Der Durchmesser in der Mitte mindestens einer der Trommeln ist vorzugsweise um 2 bis 8%, besonders bevorzugt um 2,5 bis 6%, ganz besonders bevorzugt von um 3 bis 5%, größer als an den Rändern der Trommel. Der Durchmesser ist jeweils der Außendurchmesser der Trommel.

25 Der mittlere Bereich der mindestens einen Trommel kann einen konstanten Durchmesser aufweisen. Der mittlere Bereich umfasst vorzugsweise von 20 bis 80%, besonders bevorzugt von 30 bis 70%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60%, der Gesamtlänge der Trommel.

30 Für eine Trommel mit einer Länge von 1.000 mm, deren Durchmesser vom jeweiligen Ende in Richtung Trommelmitte auf einer Länge von 250 mm ansteigt und ab dort bis zur Mitte der Trommel konstant bleibt, beträgt der mittlere Bereich 50% der Gesamtlänge der Trommel.

Die Figur 3 zeigt den Längsschnitt einer Trommel mit größerem Durchmesser in der Mitte (3).

Trommeln mit größerem Durchmesser in der Mitte erhöhen die Lebensdauer der Förderbänder.

35 Das Förderband weist eine Länge von vorzugsweise 2 bis 10 m, besonders bevorzugt von 2,5 bis 8 m, ganz besonders bevorzugt von 3 bis 6 m, auf, wobei die Länge des Förderbandes der Abstand der Schwenkachse vom Abwurfende ist.

40 Das Förderband weist eine Breite von vorzugsweise 0,5 bis 1,5 m, besonders bevorzugt von 0,6 bis 1,2 m, ganz besonders bevorzugt von 0,7 bis 0,9 m, auf.

Die Förderbandgeschwindigkeit beträgt vorzugsweise von 0,2 bis 2.0 m/s, besonders bevorzugt von 0,3 bis 1,5 m/s, ganz besonders bevorzugt von 0,4 bis 1.0 m/s.

Es können die für diesen Zweck üblichen Förderbänder eingesetzt werden. Die Oberfläche der Förderbänder, d.h. die mit dem Polymergel in Berührung kommende Seite, sollte wasserabweisend sein und bei 23°C einen Randwinkel gegenüber von Wasser von vorzugsweise mindestens 60°, besonders bevorzugt von mindestens 80°, ganz besonders bevorzugt von mindestens 100°, aufweisen. Der Randwinkel ist ein Maß für das Benetzungsverhalten und wird gemäß DIN 53900 gemessen.

Der Wassergehalt des Polymergels auf dem Förderband beträgt vorzugsweise von 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%.

Die Temperatur des Polymergels auf dem Förderband beträgt vorzugsweise von 60 bis 105°C, besonders bevorzugt von 70 bis 100°C, ganz besonders bevorzugt von 80 bis 95°C.

Im Folgenden wird die Herstellung der Superabsorber näher erläutert:

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

Die Monomeren a) sind vorzugsweise wasserlöslich, d.h. die Löslichkeit in Wasser bei 23°C beträgt typischerweise mindestens 1 g/100 g Wasser, vorzugsweise mindestens 5 g/100 g Wasser, besonders bevorzugt mindestens 25 g/100 g Wasser, ganz besonders bevorzugt mindestens 35 g/100 g Wasser.

Geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, und Itaconsäure. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

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

Geeignete Vernetzer b) sind Verbindungen mit mindestens zwei zur Vernetzung geeigneten Gruppen. Derartige Gruppen sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Gruppen, die in die Polymerkette radikalisch einpolymerisiert werden können, und funktionelle Gruppen, die mit den Säuregruppen des Monomers a) kovalente Bindungen ausbilden können. Weiterhin sind auch polyvalente Metallsalze, die mit mindestens zwei Säuregruppen des Monomeren a) koordinative Bindungen ausbilden können, als Vernetzer b) geeignet.

Vernetzer b) sind vorzugsweise Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, 5 Tetraallyloxyethan, wie in EP 0 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 0 547 847 A1, EP 0 559 476 A1, EP 0 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 03/104299 A1, WO 03/104300 A1, WO 03/104301 A1 und DE 103 31 450 A1 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 103 31 456 A1 und DE 103 55 401 A1 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in 10 DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 02/032962 A2 beschrieben.

Die Menge an Vernetzer b) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6 Gew.-%, jeweils berechnet auf die Gesamtmenge an eingesetztem Monomer a). Mit steigendem Vernetzergehalt sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) durchläuft ein Maximum. 15

Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen Radikale erzeugende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise thermische Initiatoren, Redox-Initiatoren, 20 Photoinitiatoren. Geeignete Redox-Initiatoren sind Natriumperoxodisulfat/Ascorbinsäure, Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat/Natriumbisulfit und Wasserstoffperoxid/Natriumbisulfit. Vorzugsweise werden Mischungen aus thermischen Initiatoren und Redox-Initiatoren eingesetzt, wie Natriumperoxodisulfat/Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Als reduzierende Komponente wird vorzugsweise das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure oder ein Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; 25 Deutschland) erhältlich.

30 Üblicherweise wird eine wässrige Monomerlösung verwendet. Der Wassergehalt der Monomerlösung beträgt vorzugsweise von 40 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 45 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 65 Gew.-%. Es ist auch möglich Monomersuspensionen, d.h. Monomerlösungen mit der Löslichkeit überschreitendem Monomer a), beispielsweise Natriumacrylat, einzusetzen. Mit steigendem Wassergehalt steigt der Energieaufwand bei der 35 anschließenden Trocknung und mit sinkendem Wassergehalt kann die Polymerisationswärme nur noch ungenügend abgeführt werden.

Die bevorzugten Polymerisationsinhibitoren benötigen für eine optimale Wirkung gelösten Sauerstoff. Daher kann die Monomerlösung vor der Polymerisation durch Inertisierung, d.h. Durchströmen mit einem inerten Gas, vorzugsweise Stickstoff oder Kohlendioxid, von gelöstem Sauerstoff befreit werden. Vorzugsweise wird der Sauerstoffgehalt der Monomerlösung vor der Po- 40

lymerisation auf weniger als 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt auf weniger als 0,5 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt auf weniger als 0,1 Gew.-ppm, gesenkt.

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

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

15 Die Säuregruppen der erhaltenen Polymergele sind üblicherweise teilweise neutralisiert. Die Neutralisation wird vorzugsweise auf der Stufe der Monomeren durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise von 40 bis 85 mol-%, besonders bevorzugt von 50 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 60 bis 75 mol-%,
20 wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallkarbonate oder Alkalimetallhydrogenkarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat sowie deren Mi-
25 schungen. Feste Carbonate und Hydrogencarbonate können hierbei auch in verkapselter Form eingesetzt werden, vorzugsweise in die Monomerlösung direkt vor der Polymerisation, während oder nach der Polymerisation ins Polymergel und vor dessen Trocknung. Die Verkapselung erfolgt durch Beschichtung der Oberfläche mit einem unlöslichen oder nur langsam löslichen Material (beispielsweise mittels filmbildender Polymere, inerte anorganischer Materialien oder
30 schmelzbaren organischer Materialien), welches die Lösung und Reaktion des festen Carbonats oder Hydrogencarbonats so verzögert, dass erst während der Trocknung Kohlendioxid freigesetzt wird und der entstehende Superabsorber eine hohe innere Porosität aufweist.

Das Polymergel wird dann üblicherweise mit einem Umluftbandtrockner getrocknet bis der Rest-
35 feuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, beträgt, wobei der Restfeuchtegehalt gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" bestimmt wird. Bei einer zu hohen Restfeuchte weist das getrocknete Polymergel eine zu niedrige Glasübergangstemperatur T_g auf und ist nur schwierig weiter zu verarbeiten. Bei einer zu niedrigen
40 Restfeuchte ist das getrocknete Polymergel zu spröde und in den anschließenden Zerkleinerungsschritten fallen unerwünscht große Mengen an Polymerpartikeln mit zu niedriger Partikelgröße („fines“) an. Der Feststoffgehalt des Polymergels beträgt vor der Trocknung vorzugsweise

von 25 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%. Anschließend wird das getrocknete Polymergel gebrochen und optional grob zerkleinert.

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

- 10 Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise von 150 bis 850 μm , besonders bevorzugt von 250 bis 600 μm , ganz besonders von 300 bis 500 μm . Die mittlere Partikelgröße der Produktfraktion kann mittels der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 220.2 (05) "Partikel Size Distribution" ermittelt werden, wobei die Massenanteile der Siebfraktionen kumuliert aufgetragen werden und die mittlere Partikelgröße graphisch bestimmt wird. Die mittlere Partikelgröße ist hierbei der Wert der Ma-
- 15 schenweite, der sich für kumulierte 50 Gew.-% ergibt.

- Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften thermisch oberflächennachvernetzt werden. Geeignete Oberflächennachvernetzer sind Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der Polymerpartikel kovalente Bin-
- 20 dungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise polyfunktionelle Amine, polyfunktionelle Amidoamine, polyfunktionelle Epoxide, wie in EP 0 083 022 A2, EP 0 543 303 A1 und EP 0 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 und EP 0 450 922 A2 beschrieben, oder β -Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A1 und US 6,239,230 beschrieben.

- 25 Die Menge an Oberflächennachvernetzer beträgt vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden zusätzlich zu den Oberflächennachvernetzern polyvalente Kationen auf die Partikeloberfläche aufgebracht.

- Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren polyvalenten Kationen sind beispielsweise zweiwertige Kationen, wie die Kationen von Zink, Magnesium, Kalzium und Strontium, dreiwertige Kationen, wie die Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Seltenerden und Mangan, vierwertige Kationen, wie die Kationen von Titan und Zirkonium. Als Gegenion sind Chlorid, Bromid, Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat und Lactat, möglich. Aluminiumhydroxid, Aluminiumsulfat und Aluminiumlaktat sind bevorzugt.

Die Einsatzmenge an polyvalentem Kation beträgt beispielsweise 0,001 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,8 Gew.-%. jeweils bezogen auf das Polymer.

- 5 Die Oberflächennachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Oberflächennachvernetzers auf die getrockneten Polymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen werden die mit Oberflächennachvernetzer beschichteten Polymerpartikel oberflächennachvernetzt und getrocknet, wobei die Oberflächennachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

10

Das Aufsprühen einer Lösung des Oberflächennachvernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Scheibenmischer und Schaufelmischer, durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Horizontalmischer, wie Schaufelmischer, ganz besonders bevorzugt sind Vertikalmischer. Die Unterscheidung in Horizontalmischer und Vertikalmischer erfolgt über die Lagerung der Mischwelle, d.h. Horizontalmischer haben eine horizontal gelagerte Mischwelle und Vertikalmischer haben eine vertikal gelagerte Mischwelle. Geeignete Mischer sind beispielsweise Horizontale Pflugschar® Mischer (Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH; Paderborn; Deutschland), Vrieco-Nauta Continuous Mixer (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande), Processall Mixmill Mixer (Processall Incorporated; Cincinnati; USA) und Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande). Es ist aber auch möglich die Oberflächennachvernetzerlösung in einem Wirbelbett aufzusprühen.

15

20

25

Die Oberflächennachvernetzer werden typischerweise als wässrige Lösung eingesetzt. Über den Gehalt an nichtwässrigem Lösungsmittel bzw. Gesamtlösungsmittelmenge kann die Eindringtiefe des Oberflächennachvernetzers in die Polymerpartikel eingestellt werden.

30

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

35

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

40

Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 250°C, bevorzugt 110 bis 220°C, besonders bevorzugt 120 bis 210°C, ganz besonders bevorzugt 130 bis 200°C. Die bevorzugte

Verweilzeit bei dieser Temperatur beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten, und üblicherweise höchstens 60 Minuten.

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

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

- 15 Die Nachbefeuchtung wird vorzugsweise bei 30 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 35 bis 70°C, ganz besonders bevorzugt bei 40 bis 60°C, durchgeführt. Bei zu niedrigen Temperaturen neigen die Polymerpartikel zum Verklumpen und bei höheren Temperaturen verdampft bereits merklich Wasser. Die zur Nachbefeuchtung eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 3 bis 5 Gew.-%. Durch die Nachbefeuchtung wird die mechanische Stabilität der Polymerpartikel erhöht und deren Neigung zur statischen Aufladung vermindert. Vorteilhaft wird die Nachbefeuchtung im Kühler nach der thermischen Oberflächennachvernetzung durchgeführt.

- 20 Geeignete Beschichtungen zur Verbesserung der Quellgeschwindigkeit sowie der Gelbettpermeabilität (GBP) sind beispielsweise anorganische inerte Substanzen, wie wasserunlösliche Metallsalze, organische Polymere, kationische Polymere sowie zwei- oder mehrwertige Metallkationen. Geeignete Beschichtungen zur Staubbindung sind beispielsweise Polyole. Geeignete
25 Beschichtungen gegen die unerwünschte Verbackungsneigung der Polymerpartikel sind beispielsweise pyrogene Kieselsäure, wie Aerosil® 200, Fällungskieselsäure, wie Sipernat® D17, und Tenside, wie Span® 20.

- 30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hygieneartikel, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Superabsorber enthalten.

Methoden:

- 35 Die nachfolgend beschriebenen, mit „WSP“ bezeichneten Standard-Testmethoden werden beschrieben in: „Standard Test Methods for the Nonwovens Industry“, Ausgabe 2005, gemeinsam herausgegeben von den „Worldwide Strategic Partners“ EDANA (Herrmann-Debrouxlaan 46, 1160 Oudergem, Belgien, www.edana.org) und INDA (1100 Crescent Green, Suite 115, Cary, North Carolina 27518, USA, www.inda.org). Diese Veröffentlichung ist sowohl von EDANA als
40 auch von INDA erhältlich.

Die Messungen sollten, wenn nicht anders angegeben, bei einer Umgebungstemperatur von $23 \pm 2^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von $50 \pm 10\%$ durchgeführt werden. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden vor der Messung gut durchmischt.

5 Zentrifugenretentionskapazität (Centrifuge Retention Capacity)

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

10

Extrahierbare

Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 270.2 (05) "Extractable" bestimmt.

15

Beispiele

20

Beispiel 1

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

25

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

30

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

35

Der Durchsatz der Monomerlösung betrug 20 t/h. Die Reaktionslösung hatte am Zulauf eine Temperatur von $23,5^\circ\text{C}$.

Die einzelnen Komponenten wurden in folgenden Mengen kontinuierlich in einen Reaktor vom Typ List Contikneter mit einem Volumen $6,3\text{m}^3$ (LIST AG, Arisdorf, Schweiz) dosiert:

40

20 t/h	Monomerlösung
40 kg/h	Polyethylenglykol-400-diacrylat

82,6 kg/h
21 kg/h

Wasserstoffperoxidlösung/Natriumperoxodisulfatlösung
Ascorbinsäurelösung

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

10 Es fand nach ca. 50% der Verweilzeit zusätzlich eine Zudosierung von aus dem Herstellungsprozess durch Mahlung und Siebung anfallendem Feinkorn (1000 kg/h) in den Reaktor statt. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktor betrug 15 Minuten.

Das erhaltene wässrige Polymergel wurde mittels eines oszillierenden Förderbandes auf das Förderband eines Umluftbandtrockners aufgegeben.

15 Der Umluftbandtrockner hatte eine Länge von 48 m. Das Förderband des Umluftbandtrockners hatte eine effektive Breite von 4,4 m.

20 Das oszillierende Förderband hatte eine Länge von 5 m. Das Förderband hatte eine Breite von 0,8 m und eine effektive Breite von 0,5 m. Der Böschungswinkel des wässrigen Polymergels auf dem Förderband betrug ca. 15° . Der Querschnitt der Polymergelschüttung auf dem Förderband betrug ca. $0,04 \text{ m}^2$. Die Geschwindigkeit des Förderbandes betrug $0,5 \text{ m/s}$.

25 Das oszillierende Förderband wurde ausgehend von einer Endlage über einen ersten Schwenkwinkel β_1 von 13° auf eine Winkelgeschwindigkeit von $33^\circ/\text{s}$ beschleunigt, über einen zweiten Schwenkwinkel β_2 von 20° auf eine Winkelgeschwindigkeit von $17^\circ/\text{s}$ abgebremst und über einen dritten Schwenkwinkel β_3 zur anderen Endlage abgebremst. Der Gesamtschwenkwinkel betrug 50° . Ein Doppelhub (von der ersten Endlage zur anderen Endlage und wieder zurück) dauerte ca. 7 s. Das umlaufende Förderband hatte eine Oberfläche aus Polytetrafluorethylen (PTFE).

30 Die Temperatur des wässrigen Polymergels auf dem oszillierenden Förderband betrug 90°C .

35 Als Antriebs- und Umlenktrommel des Förderbandes wurden Stangentrommeln verwendet. Die Trommeln hatten eine Gesamtlänge von 850 mm. Der mittlere Bereich der Trommeln hatte einen Durchmesser von 218,0 mm und eine Länge von 426 mm. Zu den Rändern nahm der Durchmesser der Trommeln um 7,4 mm auf 210,4 mm ab. Der Durchmesser der Trommeln war in der Mitte der Trommel um 3,5% größer als an den Rändern der Trommel. Der Winkel α betrug ca. 1° . Die Stangentrommel hatte 15 Stangen (2) mit einer Breite von ca. 20 mm, einer Höhe von 25 mm und einem minimalen Stangenabstand von ca. 10 mm. Das Öffnungsverhältnis betrug 22%. Die Laufräder (1) hatten jeweils sechs Löcher 2 mit einem Durchmesser von 40 mm.

Im Innern der Trommeln befindliches Polymergel wurde regelmäßig mit Druckluft ausgeblasen.

Das umlaufende Förderband konnte problemlos betrieben werden.

- 5 Auf dem Umluftbandtrockner wurde das wässrige Polymergel kontinuierlich mit einem Luft/Gasgemisch umströmt und getrocknet. Die Verweilzeit im Umluftbandtrockner betrug 37 Minuten.

- 10 Das getrocknete Polymergel wurde gemahlen und auf eine Partikelgrößenfraktion von 150 bis 850 μm abgesiebt.

Die erhaltenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel wiesen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von 34,9 g/g und einen Gehalt an Extrahierbaren von 8,5 Gew.-% auf.

- 15 Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, allerdings wurden Trommeln ohne Öffnungen in der Lauf-
fläche als Antriebs- und Umlenktrommel verwendet (Öffnungsverhältnis von 0%).

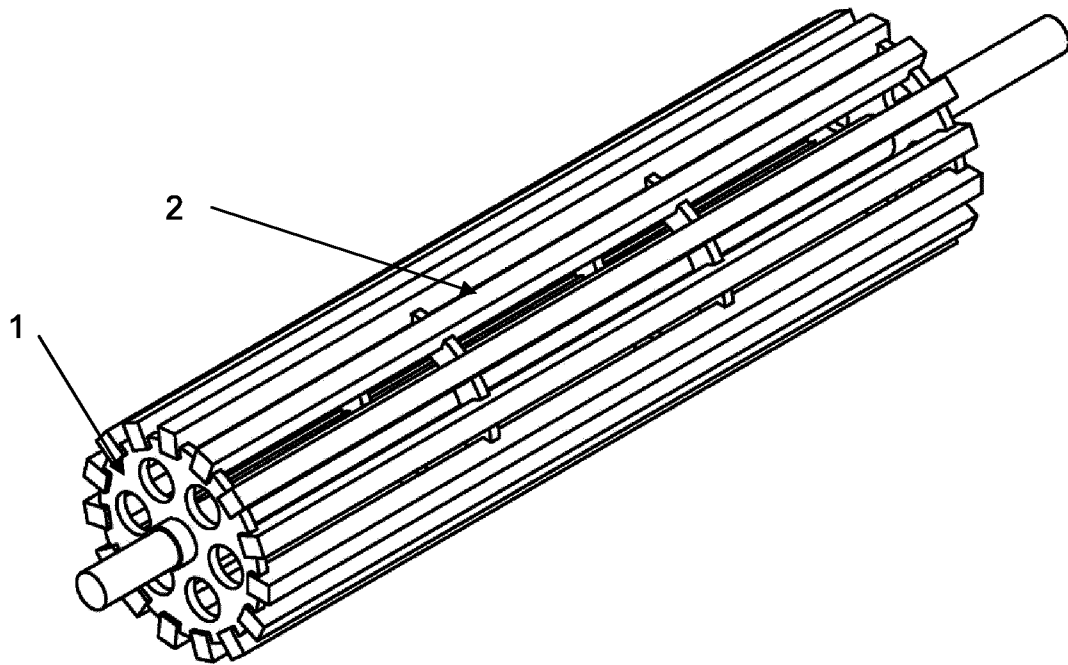
- 20 Während des Betriebs des umlaufenden Förderbandes kamen öfter Polymergelpartikel zwischen das Förderband und Antriebs- bzw. Umlenktrommel. Dadurch kam es zu Gurtschieflauf und zum Durchrutschen der Antriebstrommel.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, enthaltend
- 10 a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert ist,
b) mindestens einen Vernetzer und
c) mindestens einen Initiator,
- 15 umfassend Trocknung des erhaltenen wässrigen Polymergels in einem Umluftbandtrockner, Mahlung, Klassierung, und optional thermische Oberflächennachvernetzung, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Polymergel mittels eines oszillierenden Förderbandes in den Umluftbandtrockner eingebracht wird, das Förderband über eine Antriebstrommel und eine Umlenktrommel geführt wird, mindestens eine der beiden Trommeln in der Lauffläche Öffnungen aufweist und das Öffnungsverhältnis mindestens 5% beträgt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebstrommel in der Lauffläche Öffnungen aufweist.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebstrommel und die Umlenktrommel in der Lauffläche Öffnungen aufweisen.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Öffnungsverhältnis von 20 bis 50% beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lauffläche Löcher 1 aufweist.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Löcher 1 einen Durchmesser von 20 bis 30 mm aufweisen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Trommel eine aus Laufrädern (1) und Stangen (2) bestehende Stangentrommel ist.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der minimale Abstand der Stangen (2) von 8 bis 12 mm beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Trommeln einen Durchmesser von 150 bis 300 mm aufweisen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Trommeln eine Länge von 700 bis 1.000 mm aufweisen.
- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Trommel an der Stirnseite weitere Öffnungen aufweist.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Trommel eine Trommel mit Löchern 1 in der Laufläche ist und die weiteren Öffnungen an der Stirnseite an die Laufläche angrenzende Ausnehmungen sind.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Trommel eine aus Laufrädern (1) und Stangen (2) bestehende Stangentrommel ist und die weiteren Öffnungen an der Stirnseite Löcher 2 in den Laufrädern (1) sind.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass im Trommelinnern befindliches Polymergel ausgeblasen wird.
- 20 15. Hygieneartikel, enthaltend gemäß einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 14 hergestellte Superabsorber.

Fig. 1



5 Fig. 2

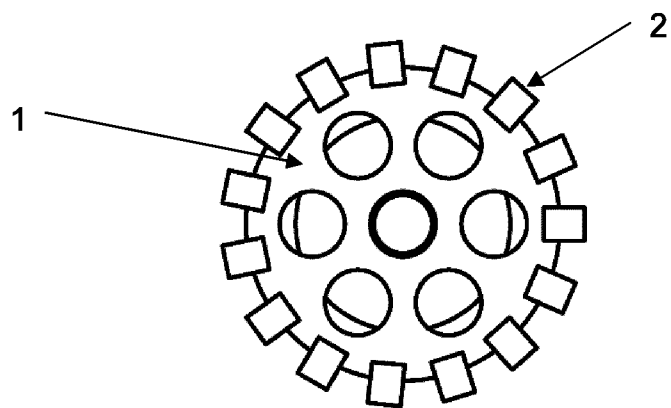


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/050625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C 41/28(2006.01)i; **B65G 39/02**(2006.01)i; **C08F 2/00**(2006.01)i; **C08F 6/00**(2006.01)i; **F26B 17/04**(2006.01)i;
F26B 25/00(2006.01)i

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)

B65G; B29C; F26B; C08F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010139680 A2 (BASF SE [DE]; STUEVEN UWE [DE] ET AL.) 09 December 2010 (2010-12-09) cited in the application	15
Y	page 17, line 1 - line 3; claims 1-12; example 1	1-14
Y	DE 102014007368 A1 (NOLTEWERK GMBH & CO KG [DE]) 26 November 2015 (2015-11-26) paragraphs [0004] - [0007]; claims 1-10; figures 1-4	1-14
Y	GB 297662 A (GEORGE WILLIAM BOUSFIELD; CARL DAVENPORT) 27 September 1928 (1928-09-27) page 1, line 43 - page 2, line 3	1-14
Y	DE 3032747 A1 (MEYER MASCH APP HERBERT [DE]) 11 March 1982 (1982-03-11) claims 1-10; figures 1-7	1-14
Y	WO 2008087114 A1 (BASF SE [DE]; WEISMANTEL MATTHIAS [DE] ET AL.) 24 July 2008 (2008-07-24) cited in the application claim 1; example 2	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2020

Date of mailing of the international search report

23 June 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Gold, Josef

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/050625

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2020064411 A1 (BASF SE [DE]) 02 April 2020 (2020-04-02) page 15, line 10 - line 11	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/050625

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2010139680	A2	09 December 2010	CN	102459368	A	16 May 2012
				EP	2438096	A2	11 April 2012
				JP	2012528909	A	15 November 2012
				JP	2014141686	A	07 August 2014
				US	2012048973	A1	01 March 2012
				WO	2010139680	A2	09 December 2010
DE	102014007368	A1	26 November 2015	AT	515880	A2	15 December 2015
				DE	102014007368	A1	26 November 2015
GB	297662	A	27 September 1928	NONE			
DE	3032747	A1	11 March 1982	NONE			
WO	2008087114	A1	24 July 2008	AT	474858	T	15 August 2010
				CN	101583632	A	18 November 2009
				EP	2121770	A1	25 November 2009
				JP	5553611	B2	16 July 2014
				JP	2010515816	A	13 May 2010
				US	2010041549	A1	18 February 2010
				WO	2008087114	A1	24 July 2008
WO	2020064411	A1	02 April 2020	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B29C41/28	B65G39/02 C08F2/00 C08F6/00 F26B17/04
ADD.	F26B25/00	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B65G B29C F26B C08F		
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 2010/139680 A2 (BASF SE [DE]; STUEVEN UWE [DE] ET AL.) 9. Dezember 2010 (2010-12-09) in der Anmeldung erwähnt	15
Y	Seite 17, Zeile 1 - Zeile 3; Ansprüche 1-12; Beispiel 1	1-14
Y	DE 10 2014 007368 A1 (NOLTEWERK GMBH & CO KG [DE]) 26. November 2015 (2015-11-26) Absätze [0004] - [0007]; Ansprüche 1-10; Abbildungen 1-4	1-14
Y	GB 297 662 A (GEORGE WILLIAM BOUSFIELD; CARL DAVENPORT) 27. September 1928 (1928-09-27) Seite 1, Zeile 43 - Seite 2, Zeile 3	1-14
	-/--	
☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Mai 2020		23/06/2020
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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 30 32 747 A1 (MEYER MASCH APP HERBERT [DE]) 11. März 1982 (1982-03-11) Ansprüche 1-10; Abbildungen 1-7 -----	1-14
Y	WO 2008/087114 A1 (BASF SE [DE]; WEISMANTEL MATTHIAS [DE] ET AL.) 24. Juli 2008 (2008-07-24) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 2 -----	1-14
E	WO 2020/064411 A1 (BASF SE [DE]) 2. April 2020 (2020-04-02) Seite 15, Zeile 10 - Zeile 11 -----	15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/050625

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010139680 A2	09-12-2010	CN 102459368 A	16-05-2012
		EP 2438096 A2	11-04-2012
		JP 2012528909 A	15-11-2012
		JP 2014141686 A	07-08-2014
		US 2012048973 A1	01-03-2012
		WO 2010139680 A2	09-12-2010

DE 102014007368 A1	26-11-2015	AT 515880 A2	15-12-2015
		DE 102014007368 A1	26-11-2015

GB 297662 A	27-09-1928	KEINE	

DE 3032747 A1	11-03-1982	KEINE	

WO 2008087114 A1	24-07-2008	AT 474858 T	15-08-2010
		CN 101583632 A	18-11-2009
		EP 2121770 A1	25-11-2009
		JP 5553611 B2	16-07-2014
		JP 2010515816 A	13-05-2010
		US 2010041549 A1	18-02-2010
		WO 2008087114 A1	24-07-2008

WO 2020064411 A1	02-04-2020	KEINE	
