

(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
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/012182 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D01F 2/00**, 1/10,
C08J 5/18, C08L 1/02, A61L 15/00 // C08L 1:02

Tönisvorst (DE). **HERRMANN, Edgar** [DE/DE]; Sassen-
feld 32, 41334 Nettetal (DE). **SCHÜMANN, Michael**
[DE/DE]; Brentanostr. 27, 47638 Straelen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08529

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Juli 2002 (31.07.2002)

(74) **Gemeinsamer Vertreter: STOCKHAUSEN GMBH
& CO. KG**; Patentabteilung, Postfach 10 04 52, 47704
Krefeld (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 37 171.3 31. Juli 2001 (31.07.2001) DE

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

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **DOHRN, Walde-
mar** [DE/DE]; Grunewaldstr. 83 a, 47929 Greifath
(DE). **BÜTTNER, Reiner** [DE/DE]; J.-Kepler-Str. 24,
07407 Rudolstadt (DE). **KNOBELSDORF, Carmen**
[DE/DE]; Wöhlsdorfer Weg 34, 07318 Saalfeld (DE).
NOTZ, Ingo [DE/DE]; Weimannsdyk 96, 47839 Krefeld
(DE). **WERNER, Georg** [DE/DE]; Kirchplatz 24, 47918

(81) **Bestimmungsstaaten** (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE SHAPED BODIES WITH SUPER-ABSORBENT PROPERTIES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSISCHEN FORMKÖRPERN MIT SUPERABSOR-
BIERENDEN EIGENSCHAFTEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing cellulose shaped bodies with a high water-retention capacity, accord-
ing to the dry/wet extrusion method. According to said method, a solution of between 5 and 20 mass % cellulose in a tertiary amine
oxide is formed, the solution is extruded, the extrudate is drawn in a non-precipitating medium and the shaped bodies are precipi-
tated in an aqueous or alcoholic precipitation bath. The method is characterised in that a solution containing between 0.01 and 250
mass %, (in relation to the cellulose), of at least one super-absorber with a particle size of $\leq 100 \mu\text{m}$ is extruded. The fibres, films
and composite materials thus formed are characterised by a high water-retention capacity and are suitable for producing sanitary
products, nappies or disposable nappies, sanitary towels, tampons, incontinence products, absorbent plasters, coverings for wounds,
dressings, bandages, cleaning cloths, moisture-absorbent clothing, bed undersheets, filter materials or filters, packaging materials or
cable sheathing.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit hohem Wasserrückhaltevermögen nach
dem Trocken-Nassextrusionsverfahren durch Bilden einer Lösung von 5 bis 20 Masse-% Cellulose in einem wasserhaltigen, tertiä-
ren Aminoxid, Extrudieren der Lösung, Verziehen des Extrudats in einem nicht ausfällenden Medium und Ausfällen der Formkörper
in einem wässrigen oder alkoholischen Fällbad, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung mit 0,01 bis 250 Masse-%, bezo-
gen auf Cellulose, wenigstens eines Superabsorbers einer Korngröße von $\leq 100 \mu\text{m}$ extrudiert. Die gebildeten Fasern, Folien und
Verbundwerkstoffe zeichnen sich durch ein hohes Wasserrückhaltevermögen aus und sind geeignet zur Herstellung von Hygienepro-
dukten, Baby- oder Wegwerfwindeln, Damenbinden, Tampons, Inkontinenzartikeln, absorbierenden Pflastern, Wundabdeckungen,
Verbänden, Bandagen, Wischtüchern, feuchtigkeitsabsorbierender Kleidung, Bettunterlagen, Filtermaterialien bzw. Filter, Verpa-
ckungsmaterialien oder Kabelummantelungen.



WO 03/012182 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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.

Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit superabsorbierenden Eigenschaften

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, insbesondere Fasern, Filamente und Folien mit superabsorbierenden Eigenschaften nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren durch Bildung einer Lösung von 5 bis 20 Masse-% Cellulose in einem wasserhaltigen tertiären Aminoxid, Extrudieren der Lösung, Verziehen des Extrudats in einem nicht ausfällenden Medium und Ausfällen der
- 10 Formkörper in einem wässrigen oder alkoholischen Fällbad. Die Erfindung betrifft auch einen Verbundstoff und Produkte, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte cellulosische Formkörper enthalten, insbesondere Hygieneprodukte, vorzugsweise Baby- oder Wegwerfwindeln, Damenbinden, Tampons, Inkontinenzartikel, absorbierende Pflaster, Wundabdeckungen, Verbände, Bandagen, Wischtüchern, feuch-
- 15 tigkeitsabsorbierende Kleidung, insbesondere Sportbekleidung und schweißabsorbierende Schutzbekleidung, Bettunterlagen, Filtermaterial bzw. Filter, Verpackungsmaterialien, insbesondere Lebensmittelverpackungen und Kabelummantelungen sowie die Verwendung des Verbundstoffes zur Herstellung vorgenannter Produkte.
- 20 Es ist bekannt, cellulosische Formkörper, insbesondere Fasern und Folien herzustellen, indem eine Lösung von Cellulose in Aminoxid-Hydrat, vorzugsweise in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat verformt und mit einem Nichtlösungsmittel für die Cellulose, vorzugsweise Wasser oder Alkohol, z.B. Ethylalkohol koaguliert wird. Durch unterschiedliche Formgebung und gleichzeitige Orientierung der Cellulosemoleküle
- 25 erhält man Produkte mit vielfältiger Anwendbarkeit in textilen und technischen Einsatzgebieten.

In der Patentanmeldung US 573 1083 ist die Herstellung von Fasern mit hohem Rückhaltevermögen wässriger Flüssigkeiten beschrieben. Die Patentschrift beschreibt die

30 Herstellung einer carboxylmethylierten Cellulosefaser nach dem Lösungsspinnverfahren. Die gesponnene Cellulosefaser wird durch Nachbehandlung mit Alkalihydroxyden und Chloressigsäurederivaten partiell in Carboxylmethylcellulosefaser umgesetzt. Der Substitutionsgrad liegt bei mindestens 0,1 Carboxylmethylcellulosegruppen pro Glucoseinheit.

Steigende Substitutionsgrade führen zu höheren Quellwerten und abnehmenden Faserfestigkeiten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit hohem Rückhaltevermögen für wässrige Flüssigkeiten bereit zu stellen. Desweiteren soll ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, insbesondere Fasern und Folien geschaffen werden, die aufgrund ihres hohen Rückhaltevermögens für wässrige Flüssigkeiten zur Herstellung von Hygieneprodukten, insbesondere Baby- oder Wegwerfwindeln, Damenbinden, Tampons, Inkontinenzartikeln, absorbierenden Pflastern, Wundabdeckungen, Verbänden, Bandagen, Wischtüchern, feuchtigkeitsabsorbierender Kleidung, vorzugsweise Sportbekleidung sowie schweißabsorbierende Schutzbekleidung, Bettunterlagen, Filtermaterial bzw. Filter, Verpackungsmaterialien, insbesondere Lebensmittelverpackungen oder Kabelummantelungen geeignet sind. Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung und den Ansprüchen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit hohem Wasserrückhaltevermögen nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren gelöst, durch Herstellen einer Lösung von 5 bis 20 Masse-% Cellulose in einem wasserhaltigen, tertiären Aminoxid, Extrudieren der Lösung, Verziehen des Extrudats in einem nicht ausfällenden Medium und Ausfällen der Formkörper in einem wässrigen oder alkoholischen Fällbad, wobei man einer Lösung oder Maische mit 0,01 bis 250 Masse-%, bezogen auf Cellulose, wenigstens ein superabsorbierendes Polymerisat einer Korngröße von $\leq 100 \mu\text{m}$ zusetzt und diese extrudiert und vorzugsweise in Wasser oder Alkohol, z. B. Ethylalkohol, koaguliert.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Lösung oder Maische mit wenigstens einem superabsorbierenden Polymerisat ein tertiäres Aminoxid in einer Konzentration von mindestens 75 % auf.

Als superabsorbierende Polymerisate im Sinne der vorliegenden Erfindung werden wasserunlösliche, vernetzte Polymere verstanden, die dreidimensionale polymere Netzwerke darstellen und in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an Wasser, wässrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie

z.B. Urin oder Blut aufzunehmen und die absorbierte Flüssigkeitsmenge selbst bei Einwirkung eines äußeren Druckes zurückhalten zu können.

Aufgrund der vorgenannten charakteristischen Absorptionseigenschaften solcher vernetzten superabsorbierenden Polymerisate finden sie überall dort Verwendung, wo wässrige Flüssigkeiten absorbiert werden müssen. Ihr Einsatzgebiet ist daher sehr vielfältig. So finden sie beispielsweise Verwendung in der Personal Care Industrie bei der Herstellung von Hygieneartikeln, wie z.B. absorbierenden Sanitärartikeln für die Kinder- und Erwachsenhygiene in Form von Babywindeln, Damenbinden, Tampons, Inkontinenzartikeln sowie Produkten zur Wundabdeckung, in die sie eingearbeitet sind.

Diese Absorptionseigenschaften macht man sich auch in der Verpackungsindustrie zunutze, in dem Nonwoven-Produkte, in die diese wasserquellbaren bzw. superabsorbierenden Polymerisate eingearbeitet sind, als Verpackungskomponente, insbesondere in Form von Saugeinlagen für Fisch- und Fleischschalen verwendet werden.

Weitere Anwendungsgebiete sind die Agrartechnik bzw. Land- und Gartenwirtschaft. Dort werden superabsorbierende Polymerisate u.a. als Bodenhilfsstoffe zur Wasser- und Nährstoffspeicherung, künstlicher Boden zur Pflanzenzucht sowie als Wurzelschutzgele verwendet. In der Kabelindustrie bzw. Nachrichtentechnik werden solche wasserquellbaren Polymerisate als flüssigkeitsabsorbierende Komponenten in strom- oder lichtleitenden Kabeln eingesetzt.

Solche superabsorbierenden Polymerisate sind kommerziell erhältlich. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke/Acrylsäure- Pfcopolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natrium- oder Kalium-Ionen neutralisiert sein können.

Die Herstellung dieser superabsorbierenden Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren, z.B. Massepolymerisation, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsions- und inverse Suspensionspolymerisation. Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt durch Polymerisation oder Copolymerisation wässriger Lösungen von Mischungen aus insbesondere teilneutralisierten, monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren, gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren sowie gegebenenfalls

mit als Pfropfgrundlage geeigneten wasserlöslichen Polymeren und mindestens einem Vernetzungsmittel zu einem Polymergel, das nach mechanischer Zerkleinerung getrocknet, gegebenenfalls nachvernetzt und auf eine bestimmte Korngröße gemahlen bzw. abgesiebt wird. Eine solche Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Hier weist die Patentliteratur ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten sowohl hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch einer Vielzahl an Nachvernetzungsmöglichkeiten auf. Typische Verfahren sind exemplarisch in folgenden Patentschriften beschrieben und werden hiermit durch Verweis in die Beschreibung aufgenommen: US 4 076 663, US 4 286 082, DE 27 06 135, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818.

Alternativ können superabsorbierende Polymerisate auch über inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisationsverfahren gewonnen werden, bei denen eine wässrige Monomerphase in einer Ölphase, die z.B. aus Cyclohexan bestehen kann, mit Hilfsmitteln suspendiert und anschließend polymerisiert wird. Durch azeotrope Destillation entfernt man das sich in den Polymertröpfchen befindende Wasser und isoliert anschließend die Polymerisateilchen durch Abfiltrieren von der Ölphase. Eine Oberflächenvernetzung der Polymerisateilchen kann sowohl in der Suspension als auch nachträglich am isolierten Polymerpulver vorgenommen werden. Das Verfahrensprinzip ist beispielsweise in den Patentschriften US 43 40 706, DE 37 13 601 sowie DE 28 40 010 beschrieben, die hiermit durch Verweis in die Beschreibung mitaufgenommen werden.

Vorzugsweise sind solche superabsorbierenden Polymerisate durch Polymerisation der Komponenten

a.) 55 bis 99,95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen tragenden Monomeren,

b.) 0,05 bis 5,0 Gew.-% wenigstens eines Vernetzungsmittels,

c.) 0 bis 40 Gew.-% weiteren, mit a.) copolymerisierbaren Monomeren,

d.) 0 bis 30 Gew.-% einer wasserlöslichen Pfropfgrundlage,

und sich die Bestandteile a.) bis d.) zu 100 Gew.-% ergänzen, erhältlich, wobei die erhaltenen Polymerisate gegebenenfalls mindestens einmal nachvernetzt sein können.

Als monoethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen tragende Monomeren der Komponente a.) sind hierbei insbesondere monoethylenisch ungesättigte C₃ bis C₁₀ – Monocarbonsäuren sowie deren Alkali- und/oder Ammonium- und/oder Aminsalze zu nennen. Zu diesen Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethylacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Vinyllessigsäure und Allylessigsäure. Aus dieser Gruppe verwendet man Acrylsäure, Methacrylsäure bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze oder deren Mischungen als bevorzugte Monomeren, wobei Acrylsäure sowie deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze als Monomeren besonders bevorzugt sind.

Weitere monoethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen tragende Monomeren sind auch die monoethylenisch ungesättigten C₄ bis C₈ – Dicarbonsäuren, deren Anhydride bzw. deren Alkali- und/oder Ammonium- und/oder Aminsalze. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Methylenmalonsäure, wobei Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid sowie die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Malein- bzw. Itaconsäure bevorzugt sind.

Monoethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen tragende Monomeren sind auch die Hydrolysate von (Meth)acrylnitrilcopolymeren und von Stärke-(Meth)acrylnitril-Pfropfcopolymeren, Hydrolysate von (Meth)acrylamidcopolymeren sowie Verseifungsprodukte von (Meth)acrylsäurecopolymeren mit ethylenisch ungesättigten Estern als Carboxylatgruppen enthaltendes Polymer.

Die sauren, einpolymerisierten Monomerbestandteile der superabsorbierenden Polymerisate sind vorzugsweise mindestens zu 25 Mol.% und bevorzugt zu mindestens 50 Mol.% und besonders bevorzugt zu mindestens 75 Mol.% neutralisiert und liegen, wie zuvor beschrieben, beispielsweise als Natrium-, Kalium-, oder Ammoniumsalz bzw. deren Gemische vor.

Als Vernetzungsmittel der Komponente b.) werden üblicherweise Verbindungen eingesetzt, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen besitzen. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind solche, die mindestens zwei ethylenisch

ungesättigte Doppelbindungen enthalten, wie z. B. Methylenbisacrylamid bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, ferner Ester der ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylate oder Triacrylate, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, sowie deren Alkoxyate mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid, ferner Allylverbindungen und deren Alkoxyate wie Allyl(meth)acrylat, Allyl(EO)₁₋₃₀(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxiethan, Di- und Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure. Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe besitzen, sind beispielsweise die N-Methylolverbindungen von Amiden, wie z.B. Methacrylamid oder Acrylamid und die davon abgeleiteten Ether, aber auch Di- und Polyglycidylverbindungen sind hier zu nennen.

Die Vernetzungsmittel können alleine oder in Kombination in Mengen von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 bis 2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt werden.

Optional können bei der Herstellung von superabsorbierenden Polymerisaten neben den monoethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen tragenden Monomeren sowie dem Vernetzungsmittel (Komponenten a.) und b.)) weitere, in der wässrigen Monomerlösung weitgehend lösliche Comonomere zur Modifizierung der Eigenschaften als Komponente c.) enthalten sein. Solche Comonomere können beispielsweise (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Vinylpyrrolidon, Vinylacetamid, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure, Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Hydroxyethylacrylat, Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylate, Alkylaminoalkyl(meth)acrylate, Alkylaminopropylacrylamide, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid oder deren Gemische sein. Derartige Comonomere sollten einen Anteil von 40 Gew.-% nicht überschreiten, da sie die Quellfähigkeit des resultierenden superabsorbierenden Polymerisates gegebenenfalls beeinträchtigen können.

Darüber hinaus können die superabsorbierenden Polymerisate wasserlösliche Polymere als Komponente d.) als Pfropfgrundlage enthalten, die optional in Mengen bis zu 30 Gew.-% enthalten sind. Dazu zählen unter anderem teil- oder vollverseifte Polyvinylalkohole, Polyacrylsäuren, Polyglykole oder deren Gemische, Polysaccharide wie z.B. Stärke oder Stärkederivate, Cellulose oder Cellulosederivate aber auch Polycarboxy-

polysaccharide. Letztere leiten sich entweder von Polysacchariden ab, die von Natur aus keine Carboxylgruppen enthalten, und durch nachträgliche Modifizierung mit Carboxylgruppen versehen werden oder sie enthalten von Natur aus bereits Carboxylgruppen und werden gegebenenfalls nachträglich durch Modifizierung mit weiteren

5 Carboxylgruppen versehen.

Zur ersten Gruppe von Polysacchariden zählen beispielsweise Stärke, Amylose, Amylopektin, Cellulose und Polygalaktomannane wie Guar und Johannesbrotkernmehl, zur zweiten Gruppe zählen z.B. Xanthane, Alginate, Gummi Arabicum etc..

10 Die Carboxylgruppen sind, wie bereits erwähnt, entweder durch den von Natur aus gegebenen Molekülaufbau vorhanden, beispielsweise durch Uronsäureeinheiten im Polysaccharidmolekül oder werden durch nachträgliche Modifizierung mit carboxylgruppenhaltigen Reagenzien eingebaut bzw. durch Oxidationsreaktionen erzeugt. Unter den Polycarboxypolysacchariden, bei denen die Carboxylgruppen durch nachträgliche

15 Modifizierung eingebaut werden, werden Carboxylalkylderivate bevorzugt, insbesondere die Carboxymethylderivate. Unter den Polycarboxypolysacchariden, bei denen die Carboxylgruppen durch Oxidation des Polysaccharidmoleküls erzeugt werden, werden insbesondere oxidierte Stärken und deren Derivate bevorzugt.

20 Polycarboxypolysaccharide können neben den Carboxylgruppen mit weiteren Gruppen modifiziert sein, insbesondere solchen, die die Wasserlöslichkeit verbessern, beispielsweise Hydroxyalkyl-, insbesondere Hydroxyethylgruppen, sowie Phosphatgruppen.

25 Besonders bevorzugte Polycarboxypolysaccharide sind Carboxymethylguar, carboxylierte Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose und Carboxymethylstärke, oxidierte Stärke, carboxylierte Phosphatstärke, Xanthan und Mischungen aus den einzelnen Polycarboxypolysacchariden. Insbesondere wird Carboxymethylcellulose bevorzugt eingesetzt.

30

Polycarboxypolysaccharidderivate mit niedrigen und hohen Carboxyl-Substitutionsgraden sind einsetzbar. Üblicherweise weisen sie jedoch einen durchschnittlichen Carboxyl-Substitutionsgrad im Bereich von 0,3 bis 1,5 auf, wobei Polycar-

boxypolysaccharidderivate mit einem Substitutionsgrad im Bereich von 0,4 bis 1,2 bevorzugt eingesetzt werden.

Hinsichtlich der Komponente d.) ist noch anzumerken, dass die Molekulargewichte der als Ppropfgrundlage zugesetzten Polymeren an die Gegebenheiten der Polymerisationsbedingungen angepaßt sein müssen. So kann es z.B. im Falle einer wässrigen Lösungspolymerisation erforderlich sein, nur niedrig- oder mittelmolekulare Polymere einzusetzen, während dieser Faktor bei der Suspensionspolymerisation lediglich eine untergeordnete Rolle spielt.

Weiterhin ist bekannt, dass superabsorbierende Polymerisate durch das Verfahren der nachträglichen Oberflächenvernetzung in ihrem Eigenschaftsprofil verbessert werden können. Während einer solchen Nachvernetzung werden die Carboxylgruppen der Polymermoleküle an der Oberfläche der superabsorbierenden Polymerisateilchen mit Vernetzungsmitteln bei erhöhter Temperatur vernetzt. Als Nachvernetzungsmittel werden Verbindungen eingesetzt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen und die die funktionellen Gruppen des Polymerisates an der Oberfläche der Polymerteilchen vernetzen können. Dabei sind Alkohol-, Amin-, Aldehyd-, Glycidyl-, Epichlor- und Isocyanatfunktionen bevorzugt, wobei auch Vernetzermoleküle mit mehreren verschiedenen Funktionen, aber auch mehrwertige Metallsalzverbindungen einsetzbar sind. Typische Beispiele für Nachvernetzungsmittel sind: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbit, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Polyepoxide wie z.B. Ethylenglykoldiglycidylether, Aziridine und Polyisocyanate. Bevorzugt wird mit Ethylencarbonat als Nachvernetzungsmittel gearbeitet. Die Nachvernetzungsmittel werden in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf das nachzuvernetzende Polymerisat eingesetzt, wobei gegebenenfalls die nachträgliche Oberflächenvernetzung mehrfach wiederholt werden kann.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden, Carboxylatgruppen enthaltenden Polymere können als Carboxylgruppen tragende Monomere beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure bzw. deren Gemische eingesetzt werden. Die Verwendung von Acrylsäure allein bzw. deren Gemische ist bevorzugt.

Neben Polymerisaten, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure erhalten werden, werden bevorzugt solche verwendet, die zusätzliche Anteile von pfropfpolymerisierter Stärke und/oder Polyvinylalkohol enthalten.

5

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Zumischung von superabsorbierenden Polymerisaten, wie zuvor beschrieben, zu Lyocellspinnlösungen möglich ist, ohne dass die Polymerisate aufquellen und dadurch die Verspinnbarkeit der Lösung bzw. der Spinnprozeß als solcher beeinträchtigt wird. Insbesondere wurde gefunden, dass
10 eine Quellung der superabsorbierenden Polymerisate in wässrigen Aminoxidlösungen nahezu unterbleibt, wenn sich die Konzentration des eingesetzten Aminoxides, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-Oxid, an die des entsprechenden Monohydrates annähert. Erfindungsgemäß werden die superabsorbierenden Polymerisate in tertiärem Aminoxid oder damit hergestellten Spinnlösungen suspendiert, dessen Konzentration
15 bei 75 bis 90 % liegt. Vorzugsweise liegt die Konzentration des tertiären Aminoxids zwischen 80 und 88% und besonders bevorzugt zwischen 84 und 87 %.

Weiterhin war überraschend, dass die nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren her-
20 gestellten cellulosischen Formkörpern, insbesondere Fasern und Folien, in denen die oben beschriebenen superabsorbierenden Polymerisate eingelagert sind, für wässrige Flüssigkeiten sehr gut zugänglich sind, obwohl zu erwarten gewesen wäre, dass die Einlagerung der Polymerisate in den cellulosischen Formkörper zu einer signifikanten Verminderung ihrer superabsorbierenden Eigenschaften führt. Solches wurde jedoch
25 nicht beobachtet.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die zur Extrusion eingesetzte Lösung 1 bis 200 Masse-%, bezogen auf Cellulose, wenigstens ein superabsorbierendes Polymerisat, vorzugsweise 1 bis 150 Masse-%. Be-
30 sonders bevorzugt werden Lösungen, die bezogen auf Cellulose 1 bis 100 Masse-% wenigstens ein superabsorbierendes Polymerisat enthalten.

Vorzugsweise liegt die Korngröße der eingesetzten superabsorbierenden Polymerisate in dem Bereich $\leq 20 \mu\text{m}$. Grundsätzlich gibt es keine Beschränkung hinsichtlich der

unteren Grenze der Korngröße geeigneter Polymerisate. Beispielfhaft seien nur geeignete Sieblinien mit Korngrößen von $\geq 0,05 \mu\text{m}$, $0,1 \mu\text{m}$, $0,5 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ genannt.

Es können handelsübliche superabsorberabsorbierende Polymerisate eingesetzt werden, deren Korngröße jedoch im allgemeinen weit oberhalb des erfindungsgemäßen Bereiches liegen. Die für die Einarbeitung in die Lösung erforderliche Korngröße erreicht man durch die Aufmahlung dieser handelsüblichen Polymerisate. Zweckmäßigerweise stellt man die Korngröße der superabsorbierenden Polymerisate durch Mahlung und Sichtung in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle mit Turboplex-Feinsichtung ein.

Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens ein superabsorbierendes Polymerisat eingesetzt, dass durch Polymerisation der Komponenten

- a.) 55 bis 99,95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen tragenden Monomeren, die gegebenenfalls teilneutralisiert sind
 - b.) 0,05 bis 5,0 Gew.-% wenigstens eines Vernetzungsmittels,
 - c.) 0 bis 40 Gew.-% weiteren, mit a.) copolymerisierbaren Monomeren,
 - d.) 0 bis 30 Gew.-% einer wasserlöslichen Pfropfgrundlage,
- und sich die Bestandteile a.) bis d.) zu 100 Gew.-% ergänzen, erhältlich ist.

Besonders bevorzugt sind schwach vorvernetzte, teilneutralisierte superabsorbierende Polymerisate, die an der Oberfläche mindestens einmal nachvernetzt sind.

Die Bildung der mit dem superabsorbierenden Polymerisat beladenen, extrudierbaren Lösung kann in verschiedenen Ausführungsformen erfolgen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Lösung oder Maische mit wenigstens einem superabsorbierenden Polymerisat ein tertiäres Aminoxid in einer Konzentration von mindestens 75 % auf. Bei einer Ausführungsform dispergiert man wenigstens ein superabsorbierendes Polymerisat in der bereits gebildeten Celluloselösung.

Bei einer weiteren Ausführungsform dispergiert man wenigstens ein superabsorbierendes Polymerisat in vorzugsweise 85%igem N-Methylmorpholin-N-Oxid und setzt diese Dispersion der bereits gebildeten Spinnlösung zu. Dieses Verfahren hat den Vorteil,

dass die Bildung der Suspension des feintitrigen superabsorbierenden Polymerisats in 85%igem N-Methylmorpholin-N-Oxid leichter möglich ist als die Dispergierung in der gebildeten Celluloselösung.

5 In beiden Fällen ist das superabsorbierende Polymerisat ein einheitliches Produkt oder eine Mischung aus mehreren unterschiedlich aufgebauten Polymerisaten. Das Polymerisat oder die eingesetzte Polymerisatmischung ist in der Celluloselösung unlöslich und wird bei der Ausfällung der Cellulose in diese eingelagert, wobei eine solche Struktur entsteht, dass das superabsorbierende Polymerisat für die zu bindende wässrige Flüssigkeit gut zugänglich bleibt.

Im allgemeinen stellt man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Fasern, Filamente oder Folien her. Es kann mit runden oder profilierten Düsenlochbohrungen, Hohl Düsen oder Schlitzdüsen gearbeitet werden. Lösungsmittel im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind tertiäre Aminoxide, wobei N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat als Lösungsmittel besonders bevorzugt ist.

Der ausgefällte Formkörper wird anschließend zur Entfernung des Aminoxids mit Wasser oder wässrigen alkoholischen Lösungen gewaschen und getrocknet.

20 Durch die Aufmahlung und Dispergierung der superabsorbierenden Polymerisate in der Extrusionslösung können cellulosische Formkörper, insbesondere Fasern, Filamente und Folien geschaffen werden, die in Abhängigkeit der inkorporierten Anteile ein unterschiedliches Aufnahmevermögen für wässrige Flüssigkeiten zeigen, wie Diagramm I (Fig. 1) entnommen werden kann. Fasern und Filamente behalten weitgehend ihren textilen Charakter durch die homogene Verteilung des Superabsorbers über den gesamten Faserquerschnitt. Insbesondere Fasern und Filamente mit niedrigen Anteilen an inkorporiertem superabsorbierenden Polymerisaten, vorzugsweise zwischen 1 bis 25 % können nach den bekannten textilen Techniken zu Vliesen, Garnen und Flächen gebildet weiter verarbeitet werden. Eine Abmischung mit anderen Fasern wie z. B. Polyesterfasern ist möglich.

Die Aufgabe wird ferner durch einen Verbundstoff, insbesondere als textiles Flächen gebilde Vlies, Filz oder Garn, gelöst, der wenigstens teilweise aus den cellulosischen Formkörpern, insbesondere Fasern besteht, die nach einem der Ansprüche des erfin-

5 dungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind. Dieser Verbundstoff kann gänzlich aus erfindungsgemäß hergestellten, mit Superabsorbent beladenen Lyocellfasern bestehen. Der Verbundstoff kann auch auf Basis einer Mischung von unterschiedlichen superabsorbierenden Polymerisaten modifizierten cellulosischen Fasern bestehen, wobei ein Verbundstoff mit ähnlichen Wirkungen erhalten wird, als wenn ein Fasermaterial mit zwei oder mehr unterschiedlichen superabsorbierenden Polymerisaten beladen wird. Beispielfhaft sind hier vernetzte Copolymerisate aus Acrylsäure/Natriumacrylat und vernetzte Copolymerisate aus Isobutylene/Maleinsäureanhydrid zu nennen.

10 Schließlich ist es auch möglich, ein textiles Flächengebilde aus erfindungsgemäß mit superabsorbierenden Polymerisaten beladenen Fasern sowie aus normalen Lyocellfasern oder anderen Fasern, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyacryl oder Zellstoff, herzustellen.

15 Der erfindungsgemäße Verbundstoff eignet sich zur Verwendung bei der Herstellung von Hygieneartikeln, insbesondere Baby- oder Wegwerfwindeln, Damenbinden, Tampons oder Inkontinenzartikeln, Wundabdeckungen, insbesondere absorbierende Pflaster, Verbände oder Bandagen, Wischtücher, feuchtigkeitsabsorbierende Bekleidungsstücken, Bettunterlagen, Filtermaterialien bzw. Filter, Verpackungsmaterialien, insbesondere Lebensmittelverpackungen sowie Kabelummantelungen.

20 Die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde können z. B. in feuchtigkeitsabsorbierenden Bekleidungsstücken, z.B. in Sportbekleidung und in schweißabsorbierender Schutzbekleidung eingesetzt werden.

25 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Hygieneartikel, insbesondere Baby- oder Wegwerfwindeln, Damenbinden, Tampons oder Inkontinenzartikel, Wundabdeckungen, insbesondere absorbierende Pflaster, Verbände oder Bandagen, Wischtücher, feuchtigkeitsabsorbierende Bekleidungsstücke, Bettunterlagen, Filtermaterialien bzw. Filter, Verpackungsmaterialien, insbesondere Lebensmittelverpackungen, Kabelummantelungen, die cellulosische Formkörper enthalten, die nach einem der Ansprüche des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt worden sind.

Zur weiteren Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der für die Verwendung der Verfahrensprodukte relevanten Eigenschaften dienen die folgenden Beispiele:

5

Beispiel 1:

- 10 Einer 12 Masse-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat wird ein pulverförmiges superabsorbierendes Polymerisat auf der Basis eines schwach vernetzten Copolymerisates aus Acrylsäure und Natriumacrylat, das einer Oberflächennachvernetzung unterzogen worden ist, mit einer Korngröße $\leq 15 \mu\text{m}$ in einem Gewichtsanteil von 5 Masse-%, bezogen auf den Celluloseanteil, zugesetzt. Diese Spinnlösung wird in einem Knetter homogenisiert und bei einer Temperatur von ca.
- 15 90°C durch eine Spinn Düse mit 330 Loch und einem Düsenlochdurchmesser von 140 μm gesponnen. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 25 m/min. Der multifile Faden wird durch mehrere Waschbäder geführt, um das N-Methylmorpholin-N-Oxid zu entfernen. Der Faden wird in Stapel von 40 mm geschnitten, bei ca. 80°C getrocknet.
- 20 Die Fasern haben einen Titer von 0,17 tex, eine Dehnung von 10,8% und eine Reißkraft von 42,3 cN/tex. Das Wasserrückhaltevermögen nach DIN 53814 beträgt 97%.

Beispiel 2:

- 25 Einer 10 Masse-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat wird eine Suspension eines superabsorbierenden Polymerisates auf der Basis eines vernetzten Copolymerisates aus Acrylsäure und Natriumacrylat in 85%igem N-Methylmorpholin-N-Oxid in einer solchen Konzentration zugegeben, dass die Spinnlösung 10 Masse-% Cellulose und bezogen auf den Celluloseanteil 50 Masse-% des
- 30 Polymerisates enthält. Die Korngröße des suspendierten superabsorbierenden Polymerisates lag bei $\leq 15 \mu\text{m}$. Nach dem Homogenisieren wird die Spinnlösung nach Beispiel 1 versponnen. Der Faden wird in Stapel von 40 mm geschnitten und bei ca. 80 bis 90°C getrocknet. Die Fasern haben einen Titer von 0,50 tex, eine Dehnung von

12,6% und eine Reißkraft von 23,1 cN/tex. Das Wasserrückhaltevermögen nach DIN 53814 beträgt 515%.

Beispiel 3:

5 Einer 9 Masse-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat wird eine Suspension eines superabsorbierenden Polymerisates auf Basis eines vernetzten Copolymerisates aus Acrylsäure und Natriumacrylat in 85%igem N-Methylmorpholin-N-Oxid in einer solchen Konzentration zugegeben, dass die Spinnlösung 9 Masse-%
10 Cellulose und bezogen auf den Celluloseanteil 90 Masse-% des Polymerisates enthält. Die Korngröße des suspendierten superabsorbierenden Polymerisates lag bei ≤ 15 μm . Nach dem Homogenisieren wird die Spinnlösung nach Beispiel 1 versponnen. Nach dem Auswaschen des N-Methylmorpholin-N-Oxid wird ein Teil des Waschwassers durch Quetschwalzen dem Faserkabel entzogen. In einem darauffolgenden Bad
15 erfolgt die Präparierung, erneutes Abquetschen, Schneiden des Kabels auf eine Stapellänge von 40 mm und Trocknen bei 80 bis 90°C.

Die Fasern haben einen Titer von 0,50 tex, eine Dehnung von 16,2% und eine Reißkraft von 12,6 cN/tex. Das Wasserrückhaltevermögen nach DIN 53814 beträgt 945%.

Beispiel 4:

Eine Spinnlösung hergestellt nach Beispiel 3 wird bei einer Temperatur von ca. 90°C durch eine Spinndüse mit 128 Loch und einen Düsenlochdurchmesser von 90 μm in
25 50%igem Ethylalkohol gesponnen. Der multifile Faden wird durch mehrere Waschbäder mit 50%igem Ethylalkohol geführt, um das N-Methylmorpholin-N-Oxid zu entfernen. Der Faden wird in Stapel von 40 mm geschnitten, bei ca. 80°C getrocknet.

Die Fasern haben einen Titer von 0,40 tex, eine Dehnung von 15,8% und eine Reißkraft von 12,4 cN/tex. Die nach Beispiel 4 ersponnenen Fasern zeigen insbesondere
30 bei mit superabsorbierenden Polymerisaten hochgefüllten Fasern Vorteile im Krempelprozeß durch eine sehr geringe Haftung der Filamente untereinander. Das Wasserrückhaltevermögen nach DIN 53814 beträgt 930%.

Beispiel 5:

- 5 Einer 10 Masse-%igen Cellulosemaische in 80%igem N-Methylmorpholin-N-Oxid wird eine Suspension einer Mischung zweier superabsorbierender Polymerisate, eines auf der Basis eines vernetzten Copolymerisates aus Acrylsäure/Natriumacrylat und eines vernetzten Copolymerisates aus Isobutylen/Maleinsäureanhydrid in 85%igem N-Methylmorpholin-N-Oxid zugesetzt. Die Suspension enthält die beiden Copolymere zu gleichen Teilen. Die Korngröße beider Copolymere liegt bei $\leq 15 \mu\text{m}$. Der Gewichts-
- 10 anteil beider superabsorbierenden Polymerisate liegt bei 30 Masse-% bezogen auf den Celluloseanteil. Nach dem Abdestillieren des Wassers bis zum N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat und dem Auflösen der Cellulose wird die Spinnlösung nach Beispiel 1 versponnen.
- 15 Die Fasern haben einen Titer von 0,50 tex, eine Dehnung von 13,3% und eine Reißkraft von 23,0 cN/tex. Das Wasserrückhaltevermögen nach DIN 53814 beträgt 320%.

Beispiel 6:

- 20 Eine Spinnlösung hergestellt nach Beispiel 3, wird bei einer Temperatur von ca. 90°C durch eine Schlitzdüse zu einer Folie mit einer Dicke von ca. 40 μm im getrockneten Zustand geformt. Der Düsen Schlitz hatte eine Länge von 62,8 mm und der Abstand der Düse zum wässrigen Fällbad betrug 10 mm. Die aus der Düse austretende Folie wurde nach der Luftstrecke durch 2 Waschbäder von 6 m Länge zur Entfernung des N-
- 25 Methylmorpholin-N-Oxid geführt und aufgewickelt. Die Trocknung der Folie erfolgte bei 60°C. Das Wasserrückhaltevermögen dieser Folie nach DIN 53814 lag bei 1050%.

Beispiel 7:

Fasern, die gemäß Beispiel 2 hergestellt wurden, werden über die Verarbeitungsstufen
5 Öffnen, Krempeln, Täfeln und Vernadeln auf einer Nadelvliesanlage zum Nadelvlies
mit einem Flächengewicht von 150 g/m^2 verarbeitet. Das Wasserrückhaltevermögen
entspricht dem vom Beispiel 2.

10 Beispiel 8:

Fasern mit einem Titer von $0,17 \text{ tex}$, die gemäß Beispiel 1 hergestellt worden
sind, werden nach der Baumwolltechnologie auf Ringspinnmaschinen zu Garnen verar-
beitet. Die Ringgarne mit einer Feinheit von 15 tex bei 854 Dr/m haben eine Reißkraft
15 von 22 cN/tex bei einer Dehnung von $7,5\%$. Das Wasserrückhaltevermögen nach DIN
53814 entspricht dem von Beispiel 1.

Beispiel 9:

20 Fasern mit einem Titer von $0,17 \text{ tex}$, die gemäß Beispiel 1 hergestellt worden sind,
werden mit Polyesterfasern gleichen Titers zu gleichen Teilen gemischt und nach der
Baumwolltechnologie auf der Ringspinnmaschine zu Garnen verarbeitet. Die Ringgar-
ne haben eine Feinheit von $17,3 \text{ tex}$, 876 Dr/m und eine Reißkraft von 25 cN/tex . Die
Reißdehnung liegt bei $9,6\%$. Das Wasserrückhaltevermögen nach DIN 53814 beträgt
25 62% .

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit hohem Wasser-
rückhaltevermögen nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren durch Herstellen einer Lösung von 5 bis 20 Masse-% Cellulose in einem wasserhaltigen, tertiären Aminoxid, Extrudieren der Lösung, Verziehen des Extrudats in einem nicht ausfällenden Medium und Ausfällen der Formkörper in einem wässrigen oder alkoholischen Fällbad, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Maische mit 0,01 bis 250 Masse-%, bezogen auf Cellulose, wenigstens eines superabsorbierenden Polymerisates einer Korngröße von $\leq 100 \mu\text{m}$ zusetzt und diese extrudiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Maische mit wenigstens einem superabsorbierenden Polymerisat ein tertiäres Aminoxid in einer Konzentration von mindestens 75 % aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung 1 bis 200 Masse-%, vorzugsweise 5 bis 100 Masse-%, bezogen auf Cellulose, wenigstens ein superabsorbierendes Polymerisat enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngröße des superabsorbierenden Polymerisates im Bereich $\leq 25 \mu\text{m}$ liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das superabsorbierende Polymerisat durch Polymerisation der Komponenten
 - a.) 55 bis 99,95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Carboxylgruppen tragenden Monomeren, die gegebenenfalls teilneutralisiert sind
 - b.) 0,05 bis 5,0 Gew.-% wenigstens eines Vernetzungsmittels,
 - c.) 0 bis 40 Gew.-% weiteren, mit a.) copolymerisierbaren Monomeren,
 - d.) 0 bis 30 Gew.-% einer wasserlöslichen Pfropfgrundlage,und sich die Bestandteile a.) bis d.) zu 100 Gew.-% ergänzen, erhältlich ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die superabsorbierenden Polymerisate an der Oberfläche mindestens einmal nachvernetzt sind.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein superabsorbierendes Polymerisat in der Celluloselösung dispergiert ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung aus Cellulose, Aminoxid und Wasser herstellt, wenigstens ein superabsorbierendes Polymerisat in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat suspendiert, die Suspension der Lösung zusetzt und homogenisiert.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung aus Cellulose, Aminoxid und Wasser herstellt, wenigstens ein superabsorbierendes Polymerisat in 85%igem N-Methylmorpholin-N-Oxid suspendiert, die Suspension der Lösung zusetzt, Wasser bis zum Erreichen des N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat abdestilliert und homogenisiert.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Fasern, Filamente oder Folien herstellt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fasern, Filamente und Folien in einem alkoholischen Spinnbad ausfällt.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat bildet.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die ausgefällten Formkörper wäscht und nachbehandelt.
- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Korngröße der superabsorbierenden Polymerisate durch Trocknung und Sichtung in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle mit Turboplex-Feinsichtung einstellt.
- 35

15. Verbundstoff, insbesondere als textiles Flächengebilde, Tow, Vlies, Filz oder Garn, der wenigstens teilweise aus dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellten Fasern besteht.
- 5
16. Verbundstoff nach Anspruch 15, der aus mit superabsorbierenden Polymerisaten beladenen Fasern und Lyocellfasern besteht.
17. Verbundstoff nach Anspruch 15, der aus mit superabsorbierenden Polymerisaten beladenen Fasern und wenigstens einer weiteren Textilfaser aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyacryl oder Zellstoff besteht.
- 10
18. Verwendung des Verbundstoffs nach den Ansprüchen 15 bis 17 zur Herstellung von Hygieneprodukten, Baby- oder Wegwerfwindeln, Damenbinden, Tampons, Inkontinenzartikeln, absorbierenden Pflastern, Wundabdeckungen, Verbänden, Bandagen, Wischtüchern, feuchtigkeitsabsorbierender Kleidung, Bettunterlagen, Filter, Verpackungsmaterialien oder Kabelummantelungen.
- 15
19. Hygieneartikel, insbesondere Baby- oder Wegwerfwindeln, Damenbinden, Tampons oder Inkontinenzartikel, die cellulosische Formkörper enthalten, die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt sind.
- 20
20. Wundabdeckungen, insbesondere absorbierende Pflaster, Verbände oder Bandagen, die cellulosische Formkörper enthalten, die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt sind.
- 25
21. Wischtücher, die cellulosische Formkörper enthalten, die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt sind.
- 30
22. Feuchtigkeitsabsorbierende Bekleidungsstücke, insbesondere für Sportbekleidung und schweißabsorbierende Schutzbekleidung die cellulosische Formkörper enthalten, die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt sind.

23. Bettunterlagen, die cellulosische Formkörper enthalten, die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt sind.

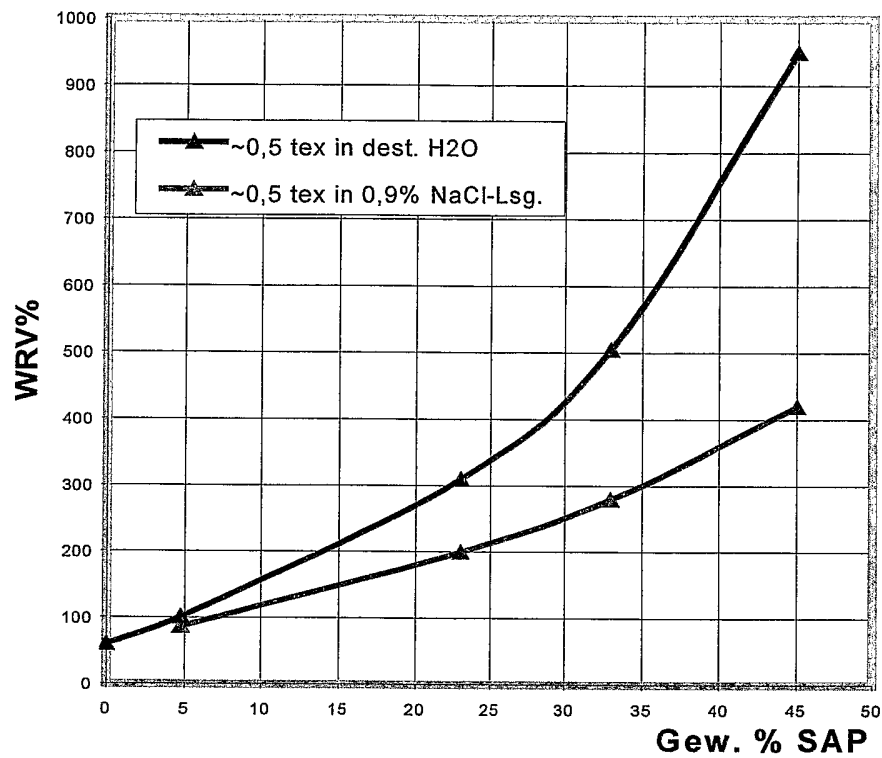
5 24. Filtermaterialien und/oder Filter, die cellulosische Formkörper enthalten, die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt sind.

25. Verpackungsmaterialien, insbesondere Lebensmittelverpackungen, die cellulosische Formkörper enthalten, die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt sind.

10

26. Kabelummantelungen, die cellulosische Formkörper enthalten, die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt sind.

**Wasserrückhaltevermögen modifizierter Lyocellfasern in
Abhängigkeit vom SAP-Gehalt nach DIN 53814**



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D01F2/00 D01F1/10 C08J5/18 C08L1/02 A61L15/00
//C08L1:02

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)

IPC 7 D01F C08J C08L 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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 53833 A (SCHULZE THOMAS ;TAEGER EBERHARD (DE); VORBACH DIETER (DE); OSTTHUE) 14 September 2000 (2000-09-14) the whole document ----	1-14
A	WO 98 09009 A (LASZKIEWICZ BOGUMIL ;NIEKRASZEWICZ BARBARA (PL); KULPINSKI PIOTR () 5 March 1998 (1998-03-05) the whole document ----	1-14
A	DE 23 64 628 A (HOECHST AG) 26 June 1975 (1975-06-26) the whole document ----- -/--	1,6,10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2002

Date of mailing of the international search report

13/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torre11, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08529

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARTINI S: "SUPERABSORBER UND IHRE ANWENDUNGEN" MELLIAND TEXTILBERICHTE, INTERNATIONAL TEXTILE REPORTS, MELLIAND TEXTILBERICHTE K.G. HEIDELBERG, DE, vol. 79, no. 10, 1 October 1998 (1998-10-01), pages 717-718, XP000782815 ISSN: 0341-0781 the whole document -----	5,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08529

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0053833	A	14-09-2000	DE 19910012 C1 WO 0053833 A1	18-01-2001 14-09-2000
WO 9809009	A	05-03-1998	SE 509894 C2 BR 9711615 A CN 1228819 A , B EP 0928344 A1 JP 2000517006 T RU 2181798 C2 SE 9603107 A WO 9809009 A1 TW 387900 B US 6245837 B1	15-03-1999 05-10-1999 15-09-1999 14-07-1999 19-12-2000 27-04-2002 28-02-1998 05-03-1998 21-04-2000 12-06-2001
DE 2364628	A	26-06-1975	DE 2364628 A1 AT 335752 B AT 1027874 A AU 7676374 A BE 823780 A1 CA 1062425 A1 CH 606231 A5 DK 677674 A ES 433281 A1 FI 370974 A FR 2255338 A1 GB 1492040 A HU 172025 B IL 46321 A IT 1026111 B JP 50100142 A NL 7416270 A SE 7416023 A SE 418750 B SE 7709478 A US 4186238 A US 4200558 A US 4194024 A ZA 7408176 A	26-06-1975 25-03-1977 15-07-1976 24-06-1976 23-06-1975 18-09-1979 31-10-1978 25-08-1975 16-02-1977 25-06-1975 18-07-1975 16-11-1977 28-05-1978 30-04-1978 20-09-1978 08-08-1975 26-06-1975 25-06-1975 22-06-1981 23-08-1977 29-01-1980 29-04-1980 18-03-1980 28-01-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08529

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D01F2/00 D01F1/10 C08J5/18 C08L1/02 A61L15/00
//C08L1:02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D01F C08J C08L 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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 53833 A (SCHULZE THOMAS ;TAEGER EBERHARD (DE); VORBACH DIETER (DE); OSTTHUE) 14. September 2000 (2000-09-14) das ganze Dokument	1-14
A	WO 98 09009 A (LASZKIEWICZ BOGUMIL ;NIEKRASZEWICZ BARBARA (PL); KULPINSKI PIOTR () 5. März 1998 (1998-03-05) das ganze Dokument	1-14
A	DE 23 64 628 A (HOECHST AG) 26. Juni 1975 (1975-06-26) das ganze Dokument	1,6,10
	--- -/-	

☒ 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 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	MARTINI S: "SUPERABSORBER UND IHRE ANWENDUNGEN" MELLIAND TEXTILBERICHTE, INTERNATIONAL TEXTILE REPORTS, MELLIAND TEXTILBERICHTE K.G. HEIDELBERG, DE, Bd. 79, Nr. 10, 1. Oktober 1998 (1998-10-01), Seiten 717-718, XP000782815 ISSN: 0341-0781 das ganze Dokument -----	5,6

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08529

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0053833 A	14-09-2000	DE 19910012 C1 WO 0053833 A1	18-01-2001 14-09-2000
WO 9809009 A	05-03-1998	SE 509894 C2 BR 9711615 A CN 1228819 A ,B EP 0928344 A1 JP 2000517006 T RU 2181798 C2 SE 9603107 A WO 9809009 A1 TW 387900 B US 6245837 B1	15-03-1999 05-10-1999 15-09-1999 14-07-1999 19-12-2000 27-04-2002 28-02-1998 05-03-1998 21-04-2000 12-06-2001
DE 2364628 A	26-06-1975	DE 2364628 A1 AT 335752 B AT 1027874 A AU 7676374 A BE 823780 A1 CA 1062425 A1 CH 606231 A5 DK 677674 A ES 433281 A1 FI 370974 A FR 2255338 A1 GB 1492040 A HU 172025 B IL 46321 A IT 1026111 B JP 50100142 A NL 7416270 A SE 7416023 A SE 418750 B SE 7709478 A US 4186238 A US 4200558 A US 4194024 A ZA 7408176 A	26-06-1975 25-03-1977 15-07-1976 24-06-1976 23-06-1975 18-09-1979 31-10-1978 25-08-1975 16-02-1977 25-06-1975 18-07-1975 16-11-1977 28-05-1978 30-04-1978 20-09-1978 08-08-1975 26-06-1975 25-06-1975 22-06-1981 23-08-1977 29-01-1980 29-04-1980 18-03-1980 28-01-1976