

WO 2012/107432 A1

**(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

16. August 2012 (16.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/107432 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61L 15/60 (2006.01) *A61F 13/53* (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/052022

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Februar 2012 (07.02.2012)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

11153534.0 7. Februar 2011 (07.02.2011) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **DANIEL, Thomas** [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 9, 67165 Waldsee (DE). **BRAIG, Volker** [DE/DE]; In der Steig 4, 69469 Weinheim-Lützelsachsen (DE). **KARIM, Asif** [DE/DE]; D 3,4, 68159 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBING POLYMER PARTICLES HAVING HIGH SWELLING SPEED

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASSERABSORBIERENDER POLYMERPARTIKEL MIT HOHER ANQUELLGESCHWINDIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing water-absorbing polymer particles having high swelling speed, comprising the steps of polymerizing, drying, grinding, classifying, thermal surface post-cross-linking, post-moisturizing, and drying again.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit hoher Anquellgeschwindigkeit, umfassend die Schritte Polymerisation, Trocknung, Mahlung, Klassierung und thermische Oberflächennachvernetzung, Nachbefeuchtung und erneute Trocknung.

1

Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit hoher Anquellgeschwindigkeit

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit hoher Anquellgeschwindigkeit, umfassend die Schritte Polymerisation, Trocknung, Mahlung, Klassierung und thermische Oberflächennachvernetzung, Nachbefeuchtung und erneute Trocknung.
- 10 Wasserabsorbierende Polymerpartikel werden zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden oft auch als "absorbent resin", "superabsorbents ", "superabsorbent polymer", "absorbent polymer", "absorbent gelling material", "hydrophilic polymer", "Hydrogele" oder "Superabsorber" bezeichnet.
- 15 Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel wird in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 71 bis 103, beschrieben.
- 20 Die Eigenschaften der wasserabsorbierenden Polymerpartikel können beispielsweise über die verwendete Vernetzermenge eingestellt werden. Mit steigender Vernetzermenge sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) durchläuft ein Maximum.
- 25 Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Flüssigkeitsweiterleitung (SFC) und Absorption unter einem Druck von 49.2 g/cm² (AUL0.7psi), werden wasserabsorbierende Polymerpartikel im allgemeinen oberflächennachvernetzt. Dadurch steigt der Vernetzungsgrad der Partikeloberfläche, wodurch die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi) und die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) zumindest teilweise entkoppelt werden können. Diese Oberflächennachvernetzung kann in wässriger Gelphase durchgeführt werden. Vorzugsweise werden aber getrocknete, gemahlene und abgesiebte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Oberflächennachvernetzer beschichtet, thermisch oberflächennachvernetzt und getrocknet. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der wasserabsorbierenden Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können.
- 30 Die Nachbefeuchtung oberflächennachvernetzter Polymerpartikel wird beispielsweise in EP 0 480 031 A1, EP 0 780 424 A1, WO 01/025290 A1, WO 2004/037900 A1 und
- 35 WO 2006/109844 A1 beschrieben.
- 40 EP 0 780 424 A1 lehrt, dass der Restepoxidgehalt nach der Oberflächennachvernetzung mit Epoxiden durch Zusatz eines Nukleophils wie Wasser gesenkt werden kann.

WO 01/025290 A1 beschreibt, dass durch Nachbefeuchtung die mechanische Stabilität der wasserabsorbierenden Polymerpartikel erhöht werden kann.

- 5 WO 2004/037900 A1 offenbart ein zweistufiges Mischverfahren zur Nachbefeuchtung.

EP 0 480 031 A1 und WO 2006/109844 A1 lehren die Verwendung von Wasser zur Agglomeration von wasserabsorbierenden Partikeln.

- 10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit verbesserter Anquellgeschwindigkeit.

Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer Monomerlösung oder –suspension, enthaltend

- 15 a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppenträgendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert sein kann,
b) mindestens einen Vernetzer,
c) mindestens einen Initiator,
20 d) optional ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere und
e) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere,

wobei das Polymergel getrocknet, gemahlen und klassiert wird, wobei die Polymerpartikel auf 25 eine Partikelgröße im Bereich von m bis n µm klassiert werden, m eine Zahl im Bereich von 50 bis 300 und n eine Zahl im Bereich von 400 bis 1.200 bedeutet, die klassierten Polymerpartikel mit

- 30 f) mindestens einem Oberflächennachvernetzer und
g) optional mindestens einem polyvalenten Metallkation

beschichtet und thermisch oberflächennachvernetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach der thermischen Oberflächennachvernetzung um 1 bis 150 Gew.-% erhöht wird und die wasserabsorbierenden Polymerpartikel anschließend getrocknet werden.

Die Klassierung wird mittels geeigneter Siebe mit den entsprechenden Maschenweiten durchgeführt, wobei m im Bereich von vorzugsweise 80 bis 250, besonders bevorzugt von 100 bis 200, ganz besonders bevorzugt von 110 bis 150, und n im Bereich von vorzugsweise 500 bis 40 1.000, besonders bevorzugt von 600 bis 900, ganz besonders bevorzugt von 700 bis 850, liegt.

Der Feuchtegehalt wird nach der thermischen Oberflächennachvernetzung um vorzugsweise 2,5 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, ganz besonders 10 bis 25 Gew.-%,

3

erhöht (Nachbefeuchtung). Die Art und Weise, mit der der Feuchtegehalt erhöht wird, unterliegt keiner Beschränkung. Beispielsweise können die wasserabsorbierenden Polymerpartikel mit Wasser in flüssiger oder gasförmiger Form in Kontakt gebracht werden, beispielsweise durch Aufsprühen oder durch Durchlüftung mit feuchten Gasen (Luft, Stickstoff, usw.). Alternativ kön-

- 5 können zerstoßenes Eis oder bereits feuchte wasserabsorbierende Polymerpartikel untergemischt werden. Es sind auch Kombinationen unterschiedlicher Zugabeformen möglich.

Die Produkttemperatur beträgt während der Erhöhung des Wassergehalts beispielsweise 0 bis 140°C, vorzugsweise 20 bis 120°C, besonders bevorzugt 50 bis 100°C, ganz besonders bevor-

10 zugt 60 bis 90°C.

Die Verweilzeit zwischen Erhöhung des Wassergehalts und anschließender Trocknung ist unkritisch und beträgt beispielsweise weniger als 10 Tage, vorzugsweise weniger als 5 Tage, bevorzugt weniger als einen Tag, besonders bevorzugt weniger als 6 Stunden, ganz besonders bevor-

15 zugt weniger als 2 Stunden.

Die anschließende Trocknung kann statisch oder dynamisch durchgeführt werden, d.h. die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden dabei bewegt, beispielsweise gerührt, oder nicht. Vorzugsweise wird dynamisch getrocknet. Der Druck bei der Trocknung ist ebenfalls unkritisches und entspricht beispielsweise dem Umgebungsdruck oder weniger (Unterdruck). Es ist aber auch möglich die wasserabsorbierenden Polymerpartikel zur Trocknung mit einem trocknen Gas (Luft, Stickstoff, usw.) zu durchlüften.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird bei der erfindungsgemäßen Trocknung der gewünschte Feuchtegehalt für das Endprodukt eingestellt.

Anschließend werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel bei Temperaturen von vorzugsweise weniger als 150°C, besonders bevorzugt weniger als 130°C, ganz besonders bevorzugt weniger als 110°, bis zu einem Feuchtegehalt von vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, getrocknet.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Anquellgeschwindigkeit (FSR) wasserabsorbierender Polymerpartikel erhöht werden kann, indem die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel gequollen und wieder getrocknet werden. Durch die Quellung bilden sich Risse in der höher vernetzten Schale. Diese Risse sind möglicherweise für die Erhöhung der Anquellgeschwindigkeit (FSR) ursächlich. Allerdings dürfen die wasserabsorbierenden Polymerpartikel nicht zu stark quellen, da ansonsten die Polymerpartikel untereinander verkleben. Weiterhin werden gemäß der vorliegenden Erfindung die zu kleinen Polymerpartikel vor der Oberflächennachvernetzung abgetrennt, so dass sich eine Agglomeration erübrigert.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren oberflächennachvernetzten Polymerpartikel weisen daher typischerweise eine hohe Flüssigkeitsweiterleitung (SFC) und einen hohen

Vortex auf, beispielsweise eine Flüssigkeitsweiterleitung (SFC) von vorzugsweise mindestens $100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$, besonders bevorzugt von mindestens $120 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$, ganz besonders bevorzugt von 130 bis $250 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$, und einen Vortex von vorzugsweise mindestens 60 s, besonders bevorzugt mindestens 80 s, ganz besonders bevorzugt von 100 bis 500 s.

- 5 Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren oberflächennachvernetzten Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 22 g/g, besonders bevorzugt mindestens 24 g/g, ganz besonders bevorzugt 26 bis 60 g/g, auf. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation" bestimmt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren oberflächennachvernetzten Polymerpartikel weisen eine Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 22 g/g, besonders bevorzugt mindestens 24 g/g, ganz besonders bevorzugt 26 bis 35 g/g, auf. Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² wird analog der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure, Gravimetric Determination" bestimmt, wobei statt eines Drucks von 21,0 g/cm² ein Druck von 49,2 g/cm² eingestellt wird.

- 20 Im Folgenden wird die Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel näher erläutert:
- Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden durch Polymerisation einer Monomerlösung oder –suspension hergestellt und sind üblicherweise wasserunlöslich.
- 25 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.
- 30 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.

35 Weitere geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS).

Verunreinigungen können einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation haben. Daher sollten die eingesetzten Rohstoffe eine möglichst hohe Reinheit aufweisen. Es ist daher oft vorteilhaft die Monomeren a) speziell zu reinigen. Geeignete Reinigungsverfahren werden beispielsweise in der WO 2002/055469 A1, der WO 2003/078378 A1 und der WO 2004/035514 A1 beschrieben. Ein geeignetes Monomer a) ist beispielsweise eine gemäß WO 2004/035514 A1 gereinigte Acrylsäure mit 99,8460 Gew.-% Acrylsäure, 0,0950 Gew.-% Essigsäure, 0,0332 Gew.-% Wasser, 0,0203 Gew.-% Propionsäure, 0,0001 Gew.-% Furfurale,

0,0001 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, 0,0003 Gew.-% Diacrylsäure und 0,0050 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether.

Der Anteil an Acrylsäure und/oder deren Salzen an der Gesamtmenge der Monomeren a) be-

- 5 tragt vorzugsweise mindestens 50 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 mol-%.

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

- 10 Die Monomerlösung enthält vorzugsweise bis zu 250 Gew.-ppm, bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindestens 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf das unneutralisierte Monomer a). Beispielsweise
15 kann zur Herstellung der Monomerlösung ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppenträgendes Monomer mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder alpha-

- 20 Tocopherol (Vitamin E).

Geeignete Vernetzer b) sind Verbindungen mit mindestens zwei zur Vernetzung geeigneten Gruppen. Derartige Gruppen sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Gruppen, die in die

- 25 Polymerkette radikalisch einpolymerisiert werden können, und funktionelle Gruppen, die mit den Säuregruppen des Monomeren 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,

- 30 die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Tetraallyloxyethan, wie in EP 0 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in

EP 0 547 847 A1, EP 0 559 476 A1, EP 0 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 2003/104299 A1,

- 35 WO 2003/104300 A1, WO 2003/104301 A1 und DE 103 31 450 A1 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 103 31 456 A1 und DE 103 55 401 A1 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 2002/032962 A2 beschrieben.

- 40 Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittriallylether, Tetraalloxyethan, Methylenbismethacrylamid, 15-fach ethoxiliertes Trimethylolpropantriacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Triallylamin.

- Ganz besonders bevorzugte Vernetzer b) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerine, wie sie beispielsweise in WO 2003/104301 A1 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Di-
- 5 und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glyzerins. Ganz besonders bevorzugt sind Di- oder Triacrylate des 1- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins. Am meisten bevorzugt sind die Triacrylate des 3- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins, insbesondere das Triacrylat des 3-fach ethoxylierten Glyzerins .
- 10 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 bezogen auf Monomer a). Mit steigendem Vernetzergehalt sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² durchläuft ein Maximum.
- 15 Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen Radikale erzeugende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise thermische Initiatoren, Redox-Initiatoren, Photoinitiatoren. Geeignete Redox-Initiatoren sind Natriumperroxidisulfat/Ascorbinsäure, Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Natriumperroxidisulfat/Natriumbisulfit und Wasserstoffperoxid/Natriumbisulfit. Vorzugsweise werden Mischungen aus thermischen Initiatoren und Redox-
- 20 Initiatoren eingesetzt, wie Natriumperroxidisulfat/Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Als reduzierende Komponente wird aber vorzugsweise Dinatrium-2-hydroxy-2-sulfonatoazetat oder ein Gemisch aus Dinatrium-2-hydroxy-2-sulfonatoazetat, Dinatrium-2-hydroxy-2-sulfonatoazetat und Natriumbisulfit eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Deutschland) erhältlich.
- 25 Mit den ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren a) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat.
- 30 Als wasserlösliche Polymere e) können Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, modifizierte Cellulose, wie Methylcellulose oder Hydroxyethylcellulose, Gelatine, Polyglykole oder Polyacrylsäuren, vorzugsweise Stärke, Stärkederivate und modifizierte Cellulose, eingesetzt werden.
- 35 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 überschüssigem Monomer a), beispielsweise Natriumacrylat,
- 40 einzusetzen. Mit steigendem Wassergehalt steigt der Energieaufwand bei der anschließenden Trocknung und mit sinkendem Wassergehalt kann die Polymerisationswärme nur noch ungünstig 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 Polymerisation auf weniger als 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt auf weniger als 0,5 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt auf weniger als 0,1 Gew.-ppm, gesenkt.

5 Die Monomerlösung oder -suspension wird polymerisiert. Geeignete Reaktoren sind beispielsweise Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Kneter wird das bei der Polymerisation einer

10 wässrigen Monomerlösung oder -suspension entstehende Polymergele durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich zerkleinert, wie in WO 2001/038402 A1 beschrieben. Die Polymerisation auf dem Band wird beispielsweise in DE 38 25 366 A1 und US 6,241,928 beschrieben. Bei der Polymerisation in einem Bandreaktor entsteht ein Polymergele, das in einem weiteren Verfahrensschritt zerkleinert werden muss, beispielsweise in einem Extruder oder
15 Kneter.

Zur Verbesserung der Trocknungseigenschaften kann das mittels eines Kneters erhaltene zerklüftete Polymergele zusätzlich extrudiert werden.

20 Es ist aber auch möglich eine wässrige Monomerlösung zu vertropfen und die erzeugten Tropfen in einem erwärmt Trägergasstrom zu polymerisieren. Hierbei können die Verfahrensschritte Polymerisation und Trocknung zusammengefasst werden, wie in WO 2008/040715 A2 und WO 2008/052971 A1 beschrieben.

25 Die Säuregruppen der erhaltenen Polymergele sind üblicherweise teilweise neutralisiert. Die Neutralisation wird vorzugsweise auf der Stufe der Monomeren durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise von 25 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt von 30 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 75 mol-%,
30 wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallocide, 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-
35 schungen.

Es ist aber auch möglich die Neutralisation nach der Polymerisation auf der Stufe des bei der Polymerisation entstehenden Polymergeles durchzuführen. Weiterhin ist es möglich bis zu 40 mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 mol-%, der Säuregruppen vor der Polymerisation zu neutralisieren indem ein Teil des Neutralisationsmittels bereits der Monomerlösung zugesetzt und der gewünschte Endneutralisationsgrad erst nach der Polymerisation auf der Stufe des Polymergeles eingestellt wird. Wird das Polymergele zumindest teilweise nach der Polymerisation neutralisiert, so wird das Polymergele vorzugsweise mecha-

nisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Extruders, wobei das Neutralisationsmittel aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen und dann sorgfältig untergemischt werden kann. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung extrudiert werden.

- 5 Das erhaltene Polymerge wird getrocknet. Die Trockner unterliegen keiner Beschränkung. Die Trocknung des Polymerge wird aber vorzugsweise mit einem Bandtrockner durchgeführt bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 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 Polymerge eine zu niedrige Glasübergangstemperatur T_g auf und ist nur schwierig weiter zu verarbeiten. Bei einer zu niedrigen Restfeuchte ist das getrocknete Polymerge zu spröde und in den anschließenden Zerkleinerungsschritten fallen unerwünscht große Mengen an Polymerpartikeln mit zu niedriger Partikelgröße („fines“) an. Der Feststoffgehalt des Gels 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.-%. Wahlweise kann zur Trocknung aber auch ein Wirbelbetttrockner oder ein Schaufeltrockner verwendet werden.

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

- 25 Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 200 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 Siebfractionen kumuliert aufgetragen werden und die mittlere Partikelgröße graphisch bestimmt wird. Die mittlere Partikelgröße ist hierbei der Wert der Maschenweite, der sich für kumulierte 50 Gew.-% ergibt.

- 30 Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von mindestens 150 µm beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

- 35 Polymerpartikel mit zu niedriger Partikelgröße senken die Flüssigkeitsweiterleitung (SFC). Daher sollte der Anteil zu kleiner Polymerpartikel („fines“) niedrig sein.

- 40 Zu kleinen Polymerpartikel werden daher üblicherweise abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt. Dies geschieht vorzugsweise vor, während oder unmittelbar nach der Polymerisation, d.h. vor der Trocknung des Polymerge. Die zu kleinen Polymerpartikel können vor oder während der Rückführung mit Wasser und/oder wässrigem Tensid angefeuchtet werden.

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

- 5 Wird zur Polymerisation ein Knetreaktor verwendet, so werden die zu kleinen Polymerpartikel vorzugsweise während des letzten Drittels der Polymerisation zugesetzt.

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

- 15 Werden die zu kleinen Polymerpartikel sehr spät zugesetzt, beispielsweise erst in einem dem Polymerisationsreaktor nachgeschalteten Apparat, beispielsweise einem Extruder, so lassen sich die zu kleinen Polymerpartikel nur noch schwer in das erhaltene Polymergeleinarbeiten. Unzureichend eingearbeitete zu kleine Polymerpartikel lösen sich aber während der Mahlung wieder von dem getrockneten Polymergele, werden beim Klassieren daher erneut abgetrennt und erhöhen die Menge rückzuführender zu kleiner Polymerpartikel.

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

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

- 30 Polymerpartikel mit zu großer Partikelgröße senken die Anquellgeschwindigkeit. Daher sollte der Anteil zu großer Polymerpartikel ebenfalls niedrig sein.

Zu große Polymerpartikel werden daher üblicherweise abgetrennt und in die Mahlung des getrockneten Polymergeles rückgeführt.

- 35 Die Polymerpartikel werden zur Verbesserung der Eigenschaften thermisch oberflächennachvernetzt. Geeignete Oberflächennachvernetzer f) sind Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise polyfunktionelle Amine, polyfunktionelle Amidoamine, polyfunktionelle Epoxide, wie in EP 0 083 022 A2, EP 0 543 303 A1 und
40 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.

10

Des weiteren sind in DE 40 20 780 C1 zyklische Karbonate, in DE 198 07 502 A1 2-Oxazolidon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidon, in DE 198 07 992 C1 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE 198 54 573 A1 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE 198 54 574 A1 N-Acyl-2-Oxazolidone, in DE 102 04 937 A1 zyklische Harnstoffe, in

- 5 DE 103 34 584 A1 bizyklische Amidacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 2003/031482 A1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete O-berflächennachvernetzer f) beschrieben.

Bevorzugte Oberflächennachvernetzer f) sind Ethylenkarbonat, Ethylenglykoldiglycidylether,

- 10 Umsetzungsprodukte von Polyamiden mit Epichlorhydrin und Gemische aus Propylenglykol und 1,4-Butandiol.

Ganz besonders bevorzugte Oberflächennachvernetzer f) sind 2-Hydroxyethyloxazolidin-2-on, Oxazolidin-2-on und 1,3-Propandiol.

- 15 Weiterhin können auch Oberflächennachvernetzer f) eingesetzt werden, die zusätzliche polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 37 13 601 A1 beschrieben

Die Menge an Oberflächennachvernetzer f) beträgt vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, beson-

- 20ders bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden vor, während oder nach der Oberflächennachvernetzung zusätzlich zu den Oberflächennachvernetzern polyvalen-

- 25 te Metallkationen g) auf die Partikeloberfläche aufgebracht.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren polyvalenten Metallkationen g) sind beispielsweise zweiwertige Kationen, wie die Kationen von Zink, Magnesium, Kalzium, Eisen und Strontium, dreiwertige Kationen, wie die Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Seltenerden

- 30 und Mangan, vierwertige Kationen, wie die Kationen von Titan und Zirkonium. Als Gegenion sind Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat und Lactat, möglich. Aluminiumsulfat und Aluminiumlaktat sind bevorzugt.

- 35 Die Einsatzmenge an polyvalentem Metallkation g) 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 die Polymerpartikel.

Die Oberflächennachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des O-

- 40 berflächennachvernetzers f) auf die getrockneten Polymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen werden die mit Oberflächennachvernetzer f) beschichteten Polymerpartikel thermisch getrocknet, wobei die Oberflächennachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

Das Aufsprühen einer Lösung des Oberflächennachvernetzers f) wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Scheibenmischer und Schaufelmischer, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind Horizontalmischer, wie Schaufelmischer,

- 5 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. Lötig 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.
- 10 15 Die Oberflächennachvernetzer f) werden typischerweise als wässrige Lösung eingesetzt. Über den Gehalt an nichtwässrigem Lösungsmittel bzw. Gesamtlösungsmittelmenge kann die Ein-
- dringtiefe des Oberflächennachvernetzers f) in die Polymerpartikel eingestellt werden.

Wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel verwendet, so wird vorteilhaft ein Tensid zuge-

- 20 setzt. Dadurch wird das Benetzungsverhalten verbessert und die Verklumpungsneigung ver-
- mindert. Vorzugsweise werden aber Lösungsmittelgemische eingesetzt, beispielsweise Isopro-
- panol/Wasser, 1,3-Propandiol/Wasser und Propylenglykol/Wasser, wobei das Mischungsmas-
- senverhältnis vorzugsweise von 20:80 bis 40:60 beträgt.

- 25 30 Die thermische Oberflächennachvernetzung wird vorzugsweise in Kontaktrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt. Ge-
- eignete Trockner sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland) und Nara Paddle Dryer (NARA Machinery Europe; Frechen;
- Deutschland). Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

35 Die thermische 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. Be-

sonders vorteilhaft wird in einem Wirbelschichttrockner gemischt und getrocknet.

- 40 Bevorzugte Oberflächennachvernetzungstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 250°C, bevor-
- zugt 120 bis 220°C, besonders bevorzugt 130 bis 210°C, ganz besonders bevorzugt 150 bis 200°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten, und üblicherweise höchstens 60 Minuten.

12

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

- 5 Die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften beschichtet oder nach der erfindungsgemäßen Trocknung erneut nachbefeuchtet werden.

- Die Nachbefeuchtung wird vorzugsweise bei 30 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 35 bis 70°C,
10 ganz besonders bevorzugt bei 40 bis 60°C, durchgeführt. Bei zu niedrigen Temperaturen neigen die wasserabsorbierenden 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
15 Stabilität der Polymerpartikel erhöht und deren Neigung zur statischen Aufladung vermindert.

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

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die gemäß dem erfindungsgemäßen
25 Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind nichtagglomerierte wasserabsorbierende Polymerpartikel, enthaltend

- 30 i) mindestens ein polymerisiertes ethylenisch ungesättigtes, säuregruppenträgendes Monomer a), das zumindest teilweise neutralisiert sein kann,
ii) mindestens einen polymerisierten Vernetzer b),
iii) optional ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierte ethylenisch ungesättigte Monomere d) und
35 iv) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere e),
v) mindestens einen umgesetzten Oberflächennachvernetzer f) und
vi) optional mindestens ein polyvalentes Metallkation g),

- wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel einen Feuchtegehalt von weniger als
40 5 Gew.-% und bei 20.000-facher Vergrößerung sichtbare Risse in der Partikeloberfläche aufweisen.

13

Die Figur 1 zeigt die Oberfläche eines Polymerpartikels ohne Risse und die Figuren 2 bis 4 zeigen Oberflächen wasserabsorbierender Polymerpartikel mit erfindungsgemäßen Rissen.

Das polymerisierte Monomer i) ist vorzugsweise Acrylsäure.

- 5 Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen typischerweise eine hohe Flüssigkeitsweiterleitung (SFC) und einen niedrigen Vortex auf, beispielsweise eine Flüssigkeitsweiterleitung (SFC) von vorzugsweise mindestens $100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}/\text{g}$, besonders bevorzugt von mindestens $120 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}/\text{g}$, ganz besonders bevorzugt von 130 bis $250 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}/\text{g}$, und einen Vortex von vorzugsweise weniger als 100 s , besonders bevorzugt von weniger als 80 s , ganz besonders bevorzugt von 20 bis 60 s .

- 10 Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von typischerweise mindestens 15 g/g , vorzugsweise mindestens 20 g/g , bevorzugt mindestens 22 g/g , besonders bevorzugt mindestens 24 g/g , ganz besonders bevorzugt 26 bis 60 g/g , auf. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation" bestimmt.
- 15 20 Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Absorption unter einem Druck von $49,2 \text{ g/cm}^2$ von typischerweise mindestens 15 g/g , vorzugsweise mindestens 20 g/g , bevorzugt mindestens 22 g/g , besonders bevorzugt mindestens 24 g/g , ganz besonders bevorzugt 26 bis 35 g/g , auf. Die Absorption unter einem Druck von $49,2 \text{ g/cm}^2$ wird analog der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure, 25 Gravimetric Determination" bestimmt, wobei statt eines Drucks von $21,0 \text{ g/cm}^2$ ein Druck von $49,2 \text{ g/cm}^2$ eingestellt wird.
- 30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hygieneartikel, enthaltend erfindungsgemäße wasserabsorbierende Polymerpartikel, insbesondere Hygieneartikel zur Damenhygiene, Hygieneartikel für leichte und schwere Inkontinenz oder Kleintierstreu.

- 35 Die Hygieneartikel enthalten üblicherweise eine wasserundurchlässige Rückseite, eine wasser-durchlässige Oberseite und dazwischen einen absorbierenden Kern aus den erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikeln und Fasern, vorzugsweise Cellulose. Der Anteil der erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel im absorbierenden Kern beträgt vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-\% , bevorzugt 50 bis 100 Gew.-\% .

- 40 Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden mittels der nachfolgend beschriebenen Testmethoden geprüft.

Die 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 (Avenue Eugène Plasky 157, 1030 Brussels, Belgium, www.edana.org) und INDA (1100 Crescent Green, Cary, NC 27518, U.S.A., www.inda.org). Diese Veröffentlichung ist sowohl von EDANA als auch von INDA erhältlich.

5 Methoden:

Die Messungen sollten, wenn nicht anders angegeben, bei einer Umgebungstemperatur von 23 ± 2 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 ± 10 % durchgeführt werden. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden vor der Messung gut durchmischt.

10

pH-Wert

Der pH-Wert der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 200.2-02 "pH of Polyacrylate (PA) Powders" bestimmt.

15

Feuchtegehalt

Der Feuchtegehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-02 "Mass Loss Upon Heating" bestimmt.

20

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.

25

Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (Absorption under Load)

Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi) wird analog der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure, Gravimetric Determination" bestimmt, wobei statt eines Drucks von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) ein Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi) eingestellt wird.

Extrahierbare

35

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

Anquellgeschwindigkeit (Free Swell Rate)

40

Zur Bestimmung der Anquellgeschwindigkeit (FSR) werden 1,00 g (= W1) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel in ein 25 ml Becherglas eingewogen und gleichmäßig auf dessen Boden verteilt. Dann werden 20 ml einer 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung mittels eines Dispensers

in ein zweites Becherglas dosiert und der Inhalt dieses Glases wird dem ersten zügig hinzugefügt und eine Stoppuhr gestartet. Sobald der letzte Tropfen Salzlösung absorbiert wird, was man am Verschwinden der Reflexion auf der Flüssigkeitsoberfläche erkennt, wird die Stoppuhr angehalten. Die genaue Flüssigkeitsmenge, die aus dem zweiten Becherglas ausgegossen und

- 5 durch das Polymer im ersten Becherglas absorbiert wurde, wird durch Rückwägung des zweiten Becherglases genau bestimmt (=W2). Die für die Absorption benötigte Zeitspanne, die mit der Stoppuhr gemessen wurde, wird als t bezeichnet. Das Verschwinden des letzten Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche wird als Zeitpunkt t bestimmt.
- 10 Daraus errechnet sich die Anquellgeschwindigkeit (FSR) wie folgt:

$$\text{FSR [g/g s]} = W2/(W1xt)$$

Wenn der Feuchtegehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel jedoch mehr als 3 Gew.-%

- 15 beträgt, so ist das Gewicht W1 um diesen Feuchtegehalt zu korrigieren.

Vortex

In ein 100 ml-Becherglas, welches ein Magnetrührstäbchen der Größe 30 mm x 6 mm enthält,

- 20 werden 50,0 ml \pm 1,0 ml einer 0,9 Gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung gegeben. Mit Hilfe eines Magnetrührers wird die Kochsalzlösung bei 600 Upm gerührt. Es werden dann möglichst schnell 2,000 g \pm 0,010 g wasserabsorbierende Polymerpartikel zugegeben, und die Zeit gemessen, die vergeht, bis die Rührtraube durch die Absorption der Kochsalzlösung durch die wasserabsorbierenden Polymerpartikel verschwindet. Dabei kann der ganze Inhalt des Becherglasses sich als einheitliche Gelmasse immer noch drehen, aber die Oberfläche der gelirten Kochsalzlösung darf keine individuellen Turbulenzen mehr zeigen. Die benötigte Zeit wird als Vortex berichtet.

Flüssigkeitsweiterleitung (Saline Flow Conductivity)

- 30 Die Flüssigkeitsweiterleitung (SFC) einer gequollenen Gelschicht unter Druckbelastung von 0,3 psi (2070 Pa) wird, wie in EP 0 640 330 A1 beschrieben, als Gel-Layer-Permeability einer gequollenen Gelschicht aus wasserabsorbierenden Polymerpartikeln bestimmt, wobei die in zuvor genannter Patentanmeldung auf Seite 19 und in Figur 8 beschriebene Apparatur dahingehend modifiziert wurde, dass die Glasfritte (40) nicht mehr verwendet wird, der Stempel (39) aus gleichem Kunststoffmaterial besteht wie der Zylinder (37) und jetzt über die gesamte Auflagefläche gleichmäßig verteilt 21 gleichgroße Bohrungen enthält. Die Vorgehensweise sowie Auswertung der Messung bleibt unverändert gegenüber EP 0 640 330 A1. Der Durchfluss wird automatisch erfasst.

- 40 Die Flüssigkeitsweiterleitung (SFC) wird wie folgt berechnet:

$$\text{SFC [cm}^3\text{s/g]} = (Fg(t=0)xL0)/(dxAxWP),$$

wobei $F_g(t=0)$ der Durchfluss an NaCl-Lösung in g/s ist, der anhand einer linearen Regressionsanalyse der Daten $F_g(t)$ der Durchflussbestimmungen durch Extrapolation gegen $t=0$ erhalten wird, l_0 die Dicke der Gelschicht in cm, d die Dichte der NaCl-Lösung in g/cm³, A die Fläche

- 5 che der Gelschicht in cm^2 und WP der hydrostatische Druck über der Gelschicht in dyn/cm^2 .

Beispiele

- ## 10 Beispiel 1

In einem doppelwandigen 10 l Glasreaktor mit mechanischer Rührung wurden 4596 g einer 37,3 gew.-%igen Natriumacrylatlösung, die zuvor über Aktivkohle filtriert wurde und 596 g Wasser vorgelegt. Unter Rührung und gleichzeitiger Kühlung wurden 584 g Acrylsäure langsam zu-

- 15 dosiert. Nach Durchperlen von Stickstoff für 30 Minuten wurden 6,66 g 3-fach ethoxyliertes Glycerintriacylat sowie 12,33 g einer 30gew.-%igen Lösung von Natriumpersulfat in Wasser zugegeben und für eine weitere Minute gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dabei so gekühlt, dass die Temperatur zu keiner Zeit 35°C überstieg und gegen Ende ca. 20°C betrug. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mittels einer Pumpe in einen auf 60°C vorgewärmten und

20 mit Stickstoffgas gespülten IKA® Horizontalkneter des Typs HKS (10 l Volumen) überführt.

Schließlich wurden in dem Horizontalkneter unter Rühren 4,19 g einer 1gew.-%igen Lösung von Ascorbinsäure in Wasser sowie 0,44 g 3gew.-%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt. Die Reaktormanteltemperatur wurde auf 95°C angehoben und nach 15 Minuten Reaktionszeit wurde das entstandene Polymergel dem Horizontalkneter entnommen. Das so erhaltene Polymergel wur-

- 25 de auf Bleche mit Drahtböden verteilt und bei 165°C für 90 Minuten in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Anschließend wurde mit einer Ultrazentrifugalmühle zerkleinert und das Produkt auf 150 bis 710 µm abgesiebt. Das so hergestellte Grundpolymer hatte eine Zentrifugenretentionskapazität von 36,5 g/g.

30 1000 g des Grundpolymers wurden in einem Trockenschrank auf 50°C vorgewärmt und in einen Lödige® Labormischer überführt. Eine Lösung, bestehend aus 0,7 g N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidinon, 0,7 g 1,3-Propandiol, 14 g Propylenglykol, 19,8 g Isopropanol, 5,7 g Aluminiumlaktat, 0,08 g Sorbitanmonolaurat und 16,9 g Wasser, wurde bei einer Rührgeschwindigkeit von 450 U/min auf das erwärmte Grundpolymer aufgesprüht und für weitere 2 Minuten bei dieser

- 35 Geschwindigkeit gemischt. Nachfolgend wurden die feuchten Polymerpartikel schnell auf eine Produkttemperatur von 185°C erhitzt und für weitere 60 Minuten bei einer Einstellung von 210 U/min gemischt. Die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel wurden auf Umgebungs-temperatur abgekühlt und auf eine Partikelgröße von 150 bis 710 µm abgesiebt.

40 Jeweils 100 g der oberflächennachvernetzten Polymerpartikel wurden auf eine Partikelgröße von 300 bis 400 µm abgesiebt und in ein Becherglas gegeben. Das Becherglas wurde in einen Exsikkator gelagert. Der Exsikkator war im unteren Bereich mit Wasser gefüllt. Die Wasseraufnahme der oberflächennachvernetzten Polymerpartikel wurde über die Gewichtszunahme er-

mittelt. Anschließend wurde bei 105°C im Umlufttrockenschrank getrocknet und erneut auf eine Partikelgröße von 300 bis 400 µm abgesiebt.

- 5 Die getrockneten Polymerpartikel wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 1: Einfluss der Wasseraufnahme

| Wasseraufnahme [Gew.-%] | CRC [g/g] | AUL0.7psi [g/g] | SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g] | Vortex [s] | FSR [g/gs] | Extr. [Gew.-%] | pH | Trockenzeit [min] |
|----------------------------|--------------|--------------------|---|---------------|---------------|-------------------|------|----------------------|
| 0,0 | 26,3 | 23,6 | 133 | 103 | 0,19 | 8,3 | 5,92 | 0 |
| 4,9 | 25,7 | 23,4 | 135 | 91 | 0,21 | 8,0 | 5,91 | 30 |
| 10,1 | 25,9 | 23,4 | 131 | 84 | 0,23 | 8,1 | 5,91 | 30 |
| 15,8 | 26,1 | 23,2 | 137 | 64 | 0,27 | 7,6 | 5,91 | 100 |
| 20,6 | 25,8 | 23,2 | 130 | 61 | 0,29 | 8,7 | 5,91 | 100 |
| 33,0 | 25,6 | 23,2 | 145 | 57 | 0,31 | 7,9 | 5,90 | 120 |
| 40,0 | 25,5 | 23,2 | 140 | 57 | 0,31 | 7,9 | 5,91 | 140 |

- 10 Das Beispiel zeigt, dass sich die Anquellgeschwindigkeit (FSR) durch das erfindungsgemäße Verfahren um über 50% steigern lässt.

Beispiel 2

- 15 Jeweils 100 g der oberflächennachvernetzten Polymerpartikel mit einer Partikelgröße von 150 bis 710 µm aus Beispiel 1 wurden 90 Minuten bei 90°C und einer relativen Feuchte von 75% in einem Klimaschrank gelagert. Die Wasseraufnahme betrug 7,6 Gew.-%, 7,5 Gew.-% und 8,3 Gew.-%. Anschließend wurden die drei Proben in eine 500ml Kunststoffflasche eingefüllt und
- 20 10 Minuten mittels eines Tubularmixers homogenisiert.

Beispiel 2a

- 25 45 g der oberflächennachvernetzten Polymerpartikel aus Beispiel 2 wurden nach drei Tagen gleichmäßig auf einer Petrischale verteilt und 3 Stunden bei 105°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Anschließend wurde auf eine Partikelgröße von weniger als 850 µm abgesiebt.

Die getrockneten Polymerpartikel wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

- 30
- Beispiel 2b
- 100 g der oberflächennachvernetzten Polymerpartikel aus Beispiel 2 wurden nach 2 Stunden in einen Rundkolben mit Strömungsbrechern eingefüllt und 20 Minuten bei 80°C unter Vakuum

18

(250 bis 350 mbar) im Rotationverdampfer getrocknet. Anschließend wurde auf eine Partikelgröße von weniger als 850 µm abgesiebt.

Die getrockneten Polymerpartikel wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel 2c

100 g der oberflächennachvernetzten Polymerpartikel aus Beispiel 2 wurden nach 2 Stunden in
10 einen Rundkolben mit Strömungsbrechern eingefüllt und 10 Minuten bei 80°C unter Vakuum
(27 bis 35 mbar) im Rotationverdampfer getrocknet. Anschließend wurde auf eine Partikelgröße von weniger als 850 µm abgesiebt.

15 Die getrockneten Polymerpartikel wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Einfluss der Trocknung

| Beispiel | CRC [g/g] | AUL0.7psi [g/g] | Vortex [s] |
|----------|--------------|--------------------|---------------|
| 2a | 27,3 | 24,1 | 68 |
| 2b | 25,2 | 24,2 | 65 |
| 2c | 25,7 | 24,1 | 67 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit hoher Anquellschwindigkeit durch Polymerisation einer Monomerlösung oder –suspension, enthaltend

- 5 a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppenträgendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert sein kann,
b) mindestens einen Vernetzer,
c) mindestens einen Initiator,
10 d) optional ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere und
e) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere,

15 wobei das erhaltene Polymergel getrocknet, gemahlen und klassiert wird, wobei die Polymerpartikel auf eine Partikelgröße im Bereich von m bis n µm klassiert werden, m eine Zahl im Bereich von 50 bis 300 und n eine Zahl im Bereich von 400 bis 1.200 bedeutet, die klassierten Polymerpartikel mit

- 20 f) mindestens einem Oberflächennachvernetzer und
g) optional mindestens einem polyvalenten Metallkation

25 beschichtet und thermisch oberflächennachvernetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach der thermischen Oberflächennachvernetzung um 1 bis 150 Gew.-% erhöht wird und die wasserabsorbierenden Polymerpartikel anschließend getrocknet werden.

30 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feuchtegehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach der thermischen Oberflächennachvernetzung um 10 bis 25 Gew.-% erhöht wird.

35 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach Erhöhung des Feuchtegehalts bei einer Temperatur von weniger als 150°C getrocknet werden.

40 35. 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach Erhöhung des Feuchtegehalts bis zu einem Feuchtegehalt von weniger als 10 Gew.-% getrocknet werden.

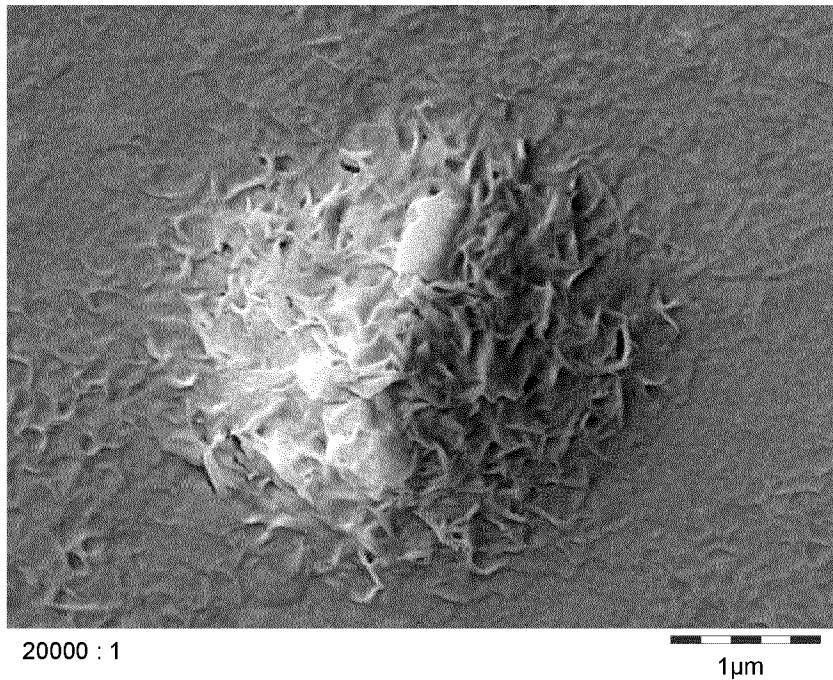
45 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das getrocknete, gemahlene und klassierte Polymergel mit 0,05 bis 0,2 Gew.-% des Oberflächennachvernetzers f) beschichtet wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das getrocknete, gemahlene und klassierte Polymergel mit 0,02 bis 0,8 Gew.-% des polyvalenten Metallkations g) beschichtet wird.
- 5 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel vor der Erhöhung des Feuchtegehalts eine Flüssigkeitsweiterleitung von mindestens 100×10^{-7} cm³s/g und einen Vortex von mindestens 60 s aufweisen.
- 10 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel vor der Erhöhung des Feuchtegehalts eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 15 g/g aufweisen.
- 15 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer a) Acrylsäure ist.
10. Wasserabsorbierende Polymerpartikel, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 20 11. Nichtagglomerierte wasserabsorbierende Polymerpartikel mit hoher Anquellgeschwindigkeit, enthaltend
 - i) mindestens ein polymerisiertes ethylenisch ungesättigtes, säuregruppenträgendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert sein kann,
 - 25 ii) mindestens einen polymerisierten Vernetzer,
 - iii) optional ein oder mehrere mit den unter i) genannten Monomeren copolymerisierte ethylenisch ungesättigte Monomere,
 - iv) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere,
 - v) mindestens einen umgesetzten Oberflächennachvernetzer und
 - 30 vi) optional mindestens ein polyvalentes Metallkation,wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel einen Feuchtegehalt von weniger als 5 Gew.-% und bei 20.000-facher Vergrößerung sichtbare Risse in der Partikelloberfläche aufweisen.
- 35 12. Polymerpartikel gemäß Anspruch 11, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Flüssigkeitsweiterleitung von mindestens 100×10^{-7} cm³s/g und einen Vortex von weniger als 60 s aufweisen.
- 40 13. Polymerpartikel gemäß Anspruch 11 oder 12, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 15 g/g aufweisen.

14. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei das polymerisierte Monomer i) polymerisierte Acrylsäure ist.
15. Hygieneartikel, enthaltend wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14.
5

1/2

Fig. 1:

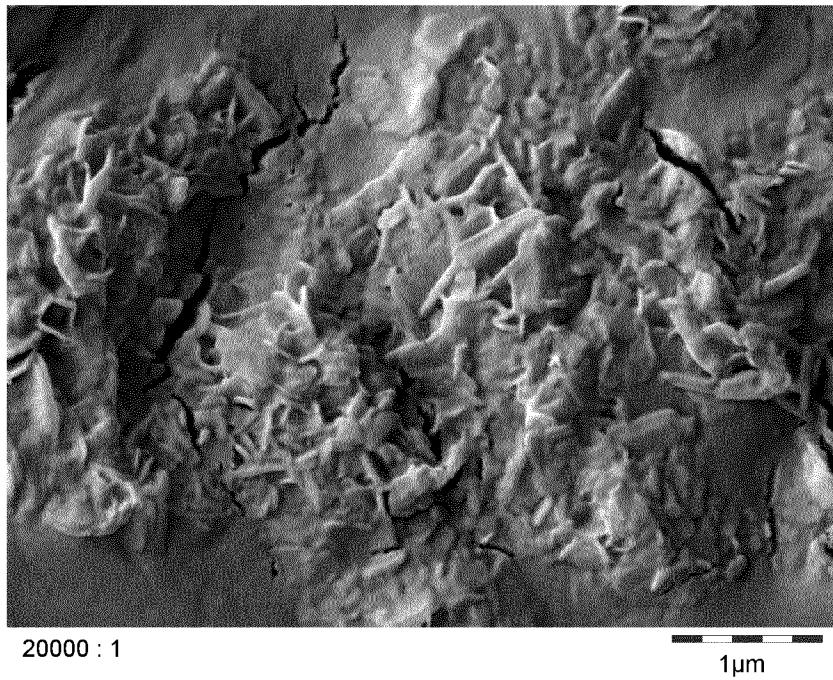


20000 : 1

1μm

5

Fig. 2:

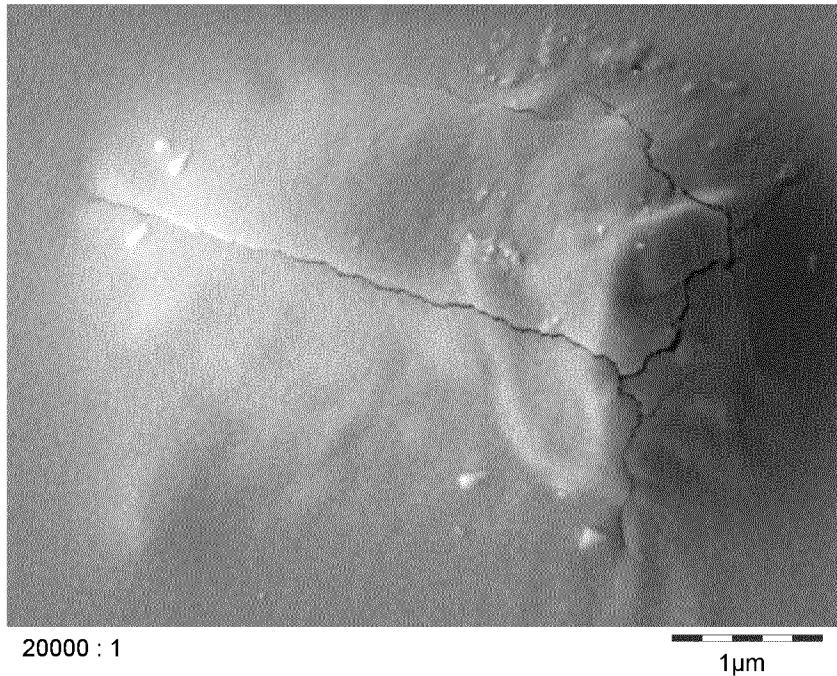


20000 : 1

1μm

2/2

Fig. 3:

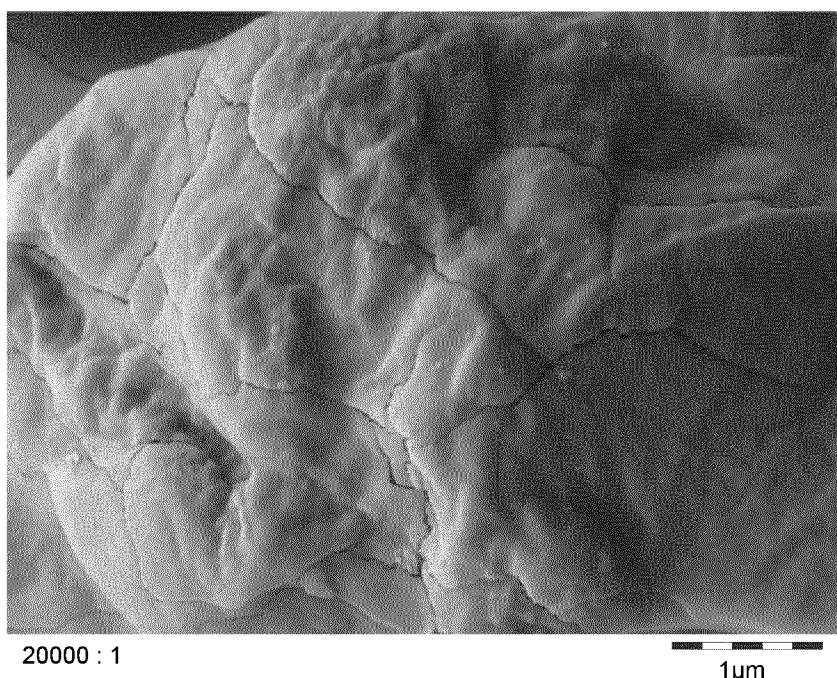


20000 : 1

1μm

5

Fig. 4:



20000 : 1

1μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. A61L15/60 C08L33/10 A61F13/53
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61L C08L A61F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US 2005/137546 A1 (JOY MARK C [US] ET AL) 23 June 2005 (2005-06-23) the whole document ----- | 1-15 |
| A | US 2005/031850 A1 (MITCHELL MICHAEL [US] ET AL) 10 February 2005 (2005-02-10) the whole document ----- | 1-15 |
| A | US 2010/100066 A1 (AZAD MICHAEL M [US] ET AL) 22 April 2010 (2010-04-22) the whole document ----- | 1-15 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 7 May 2012 | 14/05/2012 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Trauner, H |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/052022

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|--|---|--|
| US 2005137546 | A1 23-06-2005 | BR CN EP JP US US WO | PI0417784 A 1889987 A 1694372 A1 2007514833 A 2005137546 A1 2007088093 A1 2005063313 A1 | 20-03-2007 03-01-2007 30-08-2006 07-06-2007 23-06-2005 19-04-2007 14-07-2005 |
| US 2005031850 | A1 10-02-2005 | NONE | | |
| US 2010100066 | A1 22-04-2010 | CN EP JP KR TW US WO | 102186508 A 2334344 A1 2012505940 A 20110086057 A 201026756 A 2010100066 A1 2010046265 A1 | 14-09-2011 22-06-2011 08-03-2012 27-07-2011 16-07-2010 22-04-2010 29-04-2010 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/052022

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. A61L15/60 C08L33/10 A61F13/53
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
A61L C08L A61F

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | US 2005/137546 A1 (JOY MARK C [US] ET AL) 23. Juni 2005 (2005-06-23) das ganze Dokument ----- | 1-15 |
| A | US 2005/031850 A1 (MITCHELL MICHAEL [US] ET AL) 10. Februar 2005 (2005-02-10) das ganze Dokument ----- | 1-15 |
| A | US 2010/100066 A1 (AZAD MICHAEL M [US] ET AL) 22. April 2010 (2010-04-22) das ganze Dokument ----- | 1-15 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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

7. Mai 2012

14/05/2012

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

Trauner, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/052022

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| US 2005137546 A1 | 23-06-2005 | BR PI0417784 A CN 1889987 A EP 1694372 A1 JP 2007514833 A US 2005137546 A1 US 2007088093 A1 WO 2005063313 A1 | 20-03-2007 03-01-2007 30-08-2006 07-06-2007 23-06-2005 19-04-2007 14-07-2005 |
| US 2005031850 A1 | 10-02-2005 | KEINE | |
| US 2010100066 A1 | 22-04-2010 | CN 102186508 A EP 2334344 A1 JP 2012505940 A KR 20110086057 A TW 201026756 A US 2010100066 A1 WO 2010046265 A1 | 14-09-2011 22-06-2011 08-03-2012 27-07-2011 16-07-2010 22-04-2010 29-04-2010 |