

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

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



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/151972 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 6/00 (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)
F26B 17/04 (2006.01) *B08B 1/00* (2006.01)
F26B 25/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/050629

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19153252.2 23. Januar 2019 (23.01.2019) EP

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

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

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

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SUPER ABSORBENT PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUPERABSORBERPARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing superabsorbent particles by polymerisation of a monomer solution or suspension, comprising the steps of drying the obtained aqueous polymer gel in a circulating-air belt dryer, grinding, classification, and optionally thermal surface post-cross-linking, wherein the aqueous polymer gel is introduced into the circulating-air belt dryer by means of an oscillating conveyor belt, and the upper face of the returning conveyor belt is cleaned by means of at least one wiper device.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -Suspension, umfassend Trocknung des erhaltenen wässrigen Polymergels in einem Umluftbandtrockner, Mahlung, Klassierung, und optional thermische Oberflächennachvernetzung, wobei das wässrige Polymergel mittels eines oszillierenden Förderbandes in den Umluftbandtrockner eingebracht wird und die Oberseite des rücklaufenden Förderbandes mittels mindestens einer Abstreifvorrichtung gereinigt wird.



WO 2020/151972 A1

Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, umfassend Trocknung des erhaltenen wässrigen Polymergels in einem Umluftbandtrockner, Mahlung, Klassierung, und optional thermische Oberflächennachvernetzung, wobei das wässrige Polymergel mittels eines oszillierenden Förderbandes in den Umluftbandtrockner eingebracht wird und die Oberseite des rücklaufenden Förderbandes mittels mindestens einer Abstreifvorrichtung gereinigt wird.

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

- 15 Die Herstellung von Superabsorbern wird in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 71 bis 103, beschrieben.
- 20 Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Gelbettpermeabilität (GBP) und Absorption unter einem Druck von $49,2 \text{ g/cm}^2$ (AUL0.7psi), werden Superabsorberpartikel im allgemeinen oberflächennachvernetzt. Dadurch steigt der Vernetzungsgrad der Partikeloberfläche, wodurch die Absorption unter einem Druck von $49,2 \text{ g/cm}^2$ (AUL0.7psi) und die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) zumindest teilweise entkoppelt werden können. Diese
- 25 Oberflächennachvernetzung kann in wässriger Gelphase durchgeführt werden. Vorzugsweise werden aber getrocknete, gemahlene und abgeseibte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Oberflächennachvernetzer beschichtet und thermisch oberflächennachvernetzt. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können.
- 30 WO 2008/087114 A1, WO 2010/139680 A2 und EP 2 700 667 A1 beschreiben die Beladung der Transportbänder von Umluftbandtrocknern mit wässrigem Polymergel mittels oszillierender Förderbänder.

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

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

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert ist,

- b) mindestens einen Vernetzer und
- c) mindestens einen Initiator,

umfassend Trocknung des erhaltenen wässrigen Polymergels in einem Umluftbandtrockner, Mahlung, Klassierung, und optional thermische Oberflächennachvernetzung, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Polymergel mittels eines oszillierenden Förderbandes in den Umluftbandtrockner eingebracht wird und die Oberseite des rücklaufenden Förderbandes mittels mindestens einer Abstreifvorrichtung 1 gereinigt wird.

- 5
- 10 Ein oszillierendes Förderband ist ein an einer vertikalen Achse periodisch schwenkbares Förderband. Das Förderband des oszillierenden Förderbandes selber läuft im wesentlichen mit konstanter Geschwindigkeit. Das Förderband des oszillierenden Förderbandes hat eine deutlich geringere Breite als das Förderband des Umluftbandtrockners. Durch die periodische Schwenkbewegung des oszillierenden Förderbandes wird das Förderband des Umluftbandtrockners
- 15 über die gesamte Breite gleichmäßig mit Polymergel belegt.

Die Oberseite des rücklaufenden Förderbandes ist die Innenseite des Förderbandes, die nicht mit Polymergel in Kontakt kommen soll. Die Unterseite des rücklaufenden Förderbandes ist die Außenseite des Förderbandes, auf die nach Umlenkung erneut mit Polymergel dosiert wird.

- 20
- Der Abstand der Abstreifvorrichtung 1 vom Abwurfende des Förderbandes beträgt vorzugsweise von 5 bis 45%, besonders bevorzugt von 20 bis 40%, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 30%, der Länge des Förderbandes, wobei die Länge des Förderbandes der Abstand der Schwenkachse vom Abwurfende ist.

- 25
- Der mit dem Förderband in Kontakt stehende Teil der Abstreifeinrichtung 1 sollte weicher als die Oberseite des rücklaufenden Förderbandes sein. Geeignete Materialien sind natürliche oder synthetische Kautschuke, wie Silikonkautschuk, Polyetheretherketon (PEEK), halogenierte Polyolefine, wie Polyvinylchlorid (PVC) oder Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyamid (PA), Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE). Polytetrafluorethylen (PTFE) ist bevorzugt.
- 30

- Die Abstreifeinrichtung 1 auf der Oberseite des rücklaufenden Förderbandes kann gegen das Förderband vorgespannt sein, so dass die Abstreifeinrichtung 1 einen guten Kontakt zum Förderband hat. Nicht starr angeordnete Abstreifeinrichtungen 1 können vom Förderband weggedrückt werden, wenn die auftretenden Kräfte die Vorspannkraft übersteigen. Die Vorspannkraft beträgt vorzugsweise von 10 bis 500 N, besonders bevorzugt von 50 bis 400 N, ganz besonders von 100 bis 300 N, wobei die Vorspannkraft über eine Feder eingestellt werden kann.
- 35

- Die Abstreifeinrichtung 1 ist vorzugsweise senkrecht zur Laufrichtung des Förderbandes von der Mitte zu den Rändern des Förderbandes in Laufrichtung gedreht. Dadurch entsteht eine „V-Form“ deren Spitze gegen die Laufrichtung des Förderbandes zeigt. Auf der Oberseite des rücklaufenden Förderbandes liegendes Polymergel wird so über die Ränder des Förderbandes
- 40

geschoben und entfernt. Der Innenwinkel beträgt vorzugsweise von 130 bis 175, besonders bevorzugt von 140 bis 170°, ganz besonders bevorzugt von 150 bis 165°. Die „V-Form“ der Abstreifeinrichtung 1 kann ein Spannrahmen (1) sein.

- 5 Die Figur 1 zeigt einen Spannrahmen (1) als Abstreifeinrichtung 1 auf einem rücklaufenden Förderband (2) zwischen der Antriebs- bzw. Umlenkrolle (3). Der Spannrahmen (1) ist beispielsweise aus Edelstahl und kann am Gestell des oszillierenden Förderbandes verschraubt werden.

10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass Polymergel unter das Förderband geraten kann. Dieses Polymergel gelangt dann auf die Trommeloberflächen der Antriebs- bzw. der Umlenktrommel. Das Polymergel auf den Trommeloberflächen führt zu Gurtschieflauf, d.h. das umlaufende Förderband wandert auf der Trommel zur Seite. Außerdem führt das Polymergel auf der Oberfläche der Antriebstrommel zum Durchrutschen der Trommel, d.h. zur Verminderung der Antriebsleistung. Mittels der Abstreifeinrichtung 1 wird das Polymergel zuverlässig entfernt. Gurtschieflauf und Durchrutschen der Antriebstrommel werden so verhindert.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Unterseite des rücklaufenden Förderbandes mittels mindestens einer Abstreifvorrichtung 2 von anhaftendem Polymergel gereinigt.

20

Die Unterseite des rücklaufenden Förderbandes ist die Außenseite des Förderbandes, auf die nach Umlenkung erneut mit Polymergel dosiert wird. Die Oberseite des rücklaufenden Förderbandes ist die Innenseite des Förderbandes, die nicht mit Polymergel in Kontakt kommen soll.

- 25 Der Abstand der Abstreifvorrichtung 2 vom Abwurfende des Förderbandes beträgt vorzugsweise weniger als 20% der Länge des Förderbandes, besonders bevorzugt weniger als 10% der Länge des Förderbandes, ganz besonders bevorzugt weniger als 5% der Länge des Förderbandes, wobei die Länge des Förderbandes der Abstand der Schwenkachse vom Abwurfende ist.

30

Die Abstreifvorrichtung 2 unterliegt keinen Beschränkungen. Geeignet sind beispielsweise quer zur Laufrichtung angeordnete Bürsten. Es ist auch möglich einen Schaber zu verwenden. Ein Schaber ist eine quer zur Förderrichtung angeordnete Abstreifvorrichtung aus einem nicht-flexiblen Material. Ein geeignetes nicht-flexibles Material ist beispielsweise Polytetrafluorethylen.

- 35 Um Beschädigungen des Förderbandes zu vermeiden sollte der Schaber möglichst wenig bzw. keinen direkten Kontakt mit dem Förderband haben. Der Schaber sollte gegenüber der Laufrichtung des rücklaufenden Förderbandes geneigt sein. Dies begünstigt das Abschälen des anhaftenden Polymergels und verhindert einen Stau zwischen Förderband und Schaber. Das abgestreifte Polymergel fällt üblicherweise auf das Förderband des Umluftbandtrockners.

40

Der Schaber ist vorzugsweise von 5 bis 45°, besonders bevorzugt von 10 bis 35°, ganz besonders von 15 bis 25°, gegenüber der Senkrechten gegen die Laufrichtung des Förderbandes

geneigt. Der Abstand des Schabers zur Unterseite des rücklaufenden Förderbandes beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 mm, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 mm, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 mm.

- 5 Der Abstand der Abstreifvorrichtung 1 von der Schwenkachse des Förderbandes sollte kleiner sein als der Abstand der Abstreifvorrichtung 2 von der Schwenkachse des Förderbandes. Fällt mittels der Abstreifeinrichtung 2 entferntes Polymergel auf die Oberseite des rücklaufenden Förderbandes, so kann es mittels der Abstreifeinrichtung 1 sofort von der Oberseite des rücklaufenden Förderbandes entfernt werden.

10

Der Abstand zwischen der Abstreifvorrichtung 1 und der Abstreifvorrichtung 2 beträgt vorzugsweise mindestens 5%, besonders bevorzugt mindestens 10%, ganz besonders bevorzugt mindestens 15%, der Länge des Förderbandes, wobei die Länge des Förderbandes der Abstand der Schwenkachse vom Abwurfende ist.

15

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

20

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

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

25

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

30

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

35

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

40

Im Folgenden wird die Herstellung der Superabsorber näher erläutert:

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

5 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.

10 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.

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

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

25 Vernetzer b) sind vorzugsweise Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Tetraallyloxyethan, wie in EP 0 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 0 547 847 A1, EP 0 559 476 A1, EP 0 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 03/104299 A1, WO 03/104300 A1, WO 03/104301 A1 und DE 103 31 450 A1 beschrieben, gemischte Acrylate, die 30 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 02/032962 A2 beschrieben.

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

40 Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen Radikale erzeugende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise thermische Initiatoren, Redox-Initiatoren, Photoinitiatoren. Geeignete Redox-Initiatoren sind Natriumperoxodisulfat/Ascorbinsäure,

Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat/Natriumbisulfit und Wasserstoffperoxid/Natriumbisulfit. Vorzugsweise werden Mischungen aus thermischen Initiatoren und Redox-Initiatoren eingesetzt, wie Natriumperoxodisulfat/Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Als reduzierende Komponente wird vorzugsweise das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure oder ein Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Deutschland) erhältlich.

- 5
10
15
- Üblicherweise wird eine wässrige Monomerlösung verwendet. Der Wassergehalt der Monomerlösung beträgt vorzugsweise von 40 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 45 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 65 Gew.-%. Es ist auch möglich Monomersuspensionen, d.h. Monomerlösungen mit der Löslichkeit überschreitendem Monomer a), beispielsweise Natriumacrylat, einzusetzen. Mit steigendem Wassergehalt steigt der Energieaufwand bei der anschließenden Trocknung und mit sinkendem Wassergehalt kann die Polymerisationswärme nur noch ungenügend abgeführt werden.

- 20
- 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.

- 25
30
- Geeignete Reaktoren für die Polymerisation sind beispielsweise Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Knetter wird das bei der Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung oder -suspension entstehende Polymergel durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich zerkleinert, wie in WO 2001/038402 A1 beschrieben. Die Polymerisation auf dem Band wird beispielsweise in DE 38 25 366 A1 und US 6,241,928 beschrieben. Bei der Polymerisation in einem Bandreaktor entsteht ein Polymergel, das zerkleinert werden muss, beispielsweise in einem Extruder oder Knetter.

- 35
- Zur Verbesserung der Trocknungseigenschaften kann das mittels eines Kneters erhaltene zerkleinerte Polymergel zusätzlich extrudiert werden.

- 40
- Die Säuregruppen der erhaltenen Polymergele sind üblicherweise teilweise neutralisiert. Die Neutralisation wird vorzugsweise auf der Stufe der Monomeren durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise von 40 bis 85 mol-%, besonders bevorzugt von 50 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 60 bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallkarbonate oder Alkalimetallhydrogenkarbonate sowie deren

Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat sowie deren Mischungen.

Feste Carbonate und Hydrogencarbonate können hierbei auch in verkapselter Form eingesetzt

- 5 werden, vorzugsweise in die Monomerlösung direkt vor der Polymerisation, während oder nach der Polymerisation ins Polymergel und vor dessen Trocknung. Die Verkapselung erfolgt durch Beschichtung der Oberfläche mit einem unlöslichen oder nur langsam löslichen Material (beispielsweise mittels filmbildender Polymere, inerte anorganischer Materialien oder schmelzbaren organischer Materialien), welches die Lösung und Reaktion des festen Carbonats oder Hydrogencarbonats so verzögert, dass erst während der Trocknung Kohlendioxid freigesetzt wird
- 10 und der entstehende Superabsorber eine hohe innere Porosität aufweist.

Das Polymergel wird dann üblicherweise mit einem Umluftbandtrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, beträgt, wobei der Restfeuchtegehalt gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" bestimmt wird. Bei einer zu hohen Restfeuchte weist das getrocknete Polymergel eine zu niedrige Glasübergangstemperatur T_g auf und ist nur schwierig weiter zu verarbeiten. Bei einer zu niedrigen Restfeuchte ist das getrocknete Polymergel zu spröde und in den anschließenden Zerkleinerungsschritten fallen unerwünscht große Mengen an Polymerpartikeln mit zu niedriger Partikelgröße („fines“) an. Der Feststoffgehalt des Polymergels beträgt vor der Trocknung vorzugsweise von 25 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%. Anschließend wird das getrocknete Polymergel gebrochen und optional grob zerkleinert.

25

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

- 30 Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise von 150 bis 850 μm , besonders bevorzugt von 250 bis 600 μm , ganz besonders von 300 bis 500 μm . Die mittlere Partikelgröße der Produktfraktion kann mittels der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 220.2 (05) "Partikel Size Distribution" ermittelt werden, wobei die Massenanteile der 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.
- 35

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

40

A1 und EP 0 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 und EP 0 450 922 A2 beschrieben, oder β -Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A1 und US 6,239,230 beschrieben.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 250°C, bevorzugt 110 bis 220°C, besonders bevorzugt 120 bis 210°C, ganz besonders bevorzugt 130 bis 200°C. Die bevorzugte
- 20 Verweilzeit bei dieser Temperatur beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten, und üblicherweise höchstens 60 Minuten.

- Anschließend können die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel erneut klassiert werden, wobei zu kleine und/oder zu große Polymerpartikel abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt werden.
- 25

- Die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften beschichtet oder nachbefeuchtet werden.
- 30

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

- 40 Geeignete Beschichtungen zur Verbesserung der Quellgeschwindigkeit sowie der Gelbettpermeabilität (GBP) sind beispielsweise anorganische inerte Substanzen, wie wasserunlösliche Metallsalze, organische Polymere, kationische Polymere sowie zwei- oder mehrwertige

Metallkationen. Geeignete Beschichtungen zur Staubbinding sind beispielsweise Polyole. Geeignete Beschichtungen gegen die unerwünschte Verbackungsneigung der Polymerpartikel sind beispielsweise pyrogene Kieselsäure, wie Aerosil® 200, Fällungskieselsäure, wie Siper-
nat® D17, und Tenside, wie Span® 20.

5

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

Methoden:

10

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

15

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.

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

Extrahierbare

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

30

Beispiel

35

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

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

40

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

Der Durchsatz der Monomerlösung betrug 20 t/h. Die Reaktionslösung hatte am Zulauf eine Temperatur von 23,5°C.

- Die einzelnen Komponenten wurden in folgenden Mengen kontinuierlich in einen Reaktor vom Typ List Contikneter mit einem Volumen 6,3m³ (LIST AG, Arisdorf, Schweiz) dosiert:

	20 t/h	Monomerlösung
	40 kg/h	Polyethylenglykol-400-diacrylat
15	82,6 kg/h	Wasserstoffperoxidlösung/Natriumperoxodisulfatlösung
	21 kg/h	Ascorbinsäurelösung

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

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

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

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

Das oszillierende Förderband hatte eine Länge von 5 m. Das Förderband hatte eine Breite von 0,8 m und eine effektive Breite von 0,5 m. Der Böschungswinkel des wässrigen Polymergels auf dem Förderband betrug ca. 15°. Der Querschnitt der Polymergelschüttung auf dem Förderband betrug ca. 0,04 m². Die Geschwindigkeit des Förderbandes betrug 0,5 m/s.

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

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

5 Auf der Oberseite des rücklaufenden Förderbandes war eine Abstreifeinrichtung 1 angebracht, wie in Figur 1 dargestellt. Der Abstand der Abstreifvorrichtung 1 vom Abwurfende betrug ca. 1 m. Als Abstreifeinrichtung 1 wurde ein Spannrahmen (1) aus Edelstahl verwendet. Der Teil des Spannrahmens (1), der mit dem Förderband in Kontakt stand, war aus Polytetrafluorethylen und hatte eine Dicke von ca. 5 mm. Der Innenwinkel an der vorderen Ecke des Spannrahmens (1) betrug ca. 160°. Der Spannrahmen (1) war mit dem Rahmen des oszillierenden Förderbandes
10 verschraubt und wurde mittels Federn auf das Förderband gedrückt.

Auf der Unterseite des oszillierenden Förderbandes befand sich eine Abstreifvorrichtung 2. Die Abstreifvorrichtung 2 war ein quer zur Laufrichtung des rücklaufenden Förderbandes angebrachter länglicher Schaber. Der Schaber war um 20° gegen die Laufrichtung des rücklaufenden Förderbandes geneigt. Der Abstand der Abstreifvorrichtung 2 vom Abwurfende betrug ca. 5
15 cm, d.h. die Abstreifeinrichtung 2 befand sich im Bereich der Umlenkrolle. Der Abstand der Abstreifvorrichtung 2 zum rücklaufenden Förderband betrug 1 mm. Mit der Abstreifvorrichtung 2 wird an der Außenseite des rücklaufenden Förderbandes anhaftendes wässriges Polymergel abgestreift.

20 Das umlaufende Förderband konnte problemlos betrieben werden. Durch die Abstreifeinrichtung 1 wurde verhindert, dass auf das auf die Oberseite des rücklaufenden Förderbandes gefallenes Polymergel zwischen Trommel und Förderband gelangt.

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

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

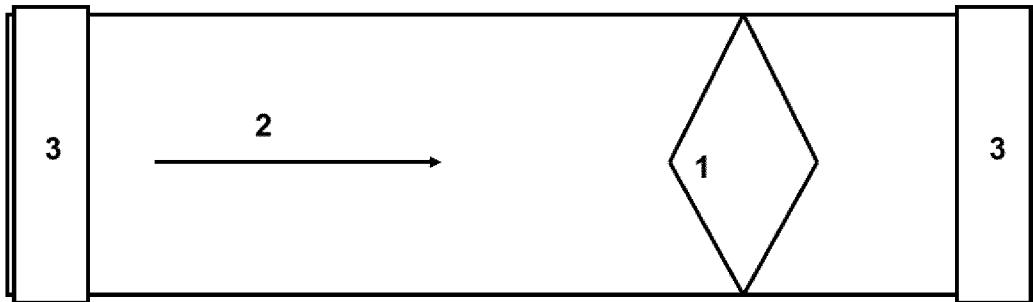
30 Die erhaltenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel wiesen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von 34,9 g/g und einen Gehalt an Extrahierbaren von 8,5 Gew.-% auf.

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung von Superabsorberpartikeln durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, enthaltend
- 10
- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert ist,
 - b) mindestens einen Vernetzer und
 - c) mindestens einen Initiator,
- 15
- umfassend Trocknung des erhaltenen wässrigen Polymergels in einem Umluftbandtrockner, Mahlung, Klassierung, und optional thermische Oberflächennachvernetzung, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Polymergel mittels eines oszillierenden Förderbandes in den Umluftbandtrockner eingebracht wird und die Oberseite des rücklaufenden Förderbandes mittels mindestens einer Abstreifvorrichtung 1 gereinigt wird.
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand der Abstreifvorrichtung 1 vom Abwurfende des Förderbandes von 15 bis 30% der Länge des Förderbandes beträgt, wobei die Länge des Förderbandes der Abstand der Schwenkachse vom Abwurfende ist.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Förderband in Kontakt stehende Teil der Abstreifeinrichtung 1 aus Polytetrafluorethylen ist.
- 30
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Abstreifeinrichtung 1 auf der Oberseite des rücklaufenden Förderbandes gegen das Förderband vorgespannt ist.
- 35
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Abstreifeinrichtung 1 senkrecht zur Laufrichtung des Förderbandes von der Mitte zu den Rändern des Förderbandes in Laufrichtung gedreht ist.
- 40
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Unterseite des rücklaufenden Förderbandes mittels mindestens einer Abstreifvorrichtung 2 von anhaftendem Polymergel gereinigt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand der Abstreifvorrichtung 2 vom Abwurfende des Förderbandes weniger als 5% der Länge des Förderbandes beträgt, wobei die Länge des Förderbandes der Abstand der Schwenkachse vom Abwurfende ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die auf der Unterseite des rücklaufenden Förderbandes angebrachte Abstreifeinrichtung 2 ein Schaber ist.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaber von 15 bis 25° gegenüber der Senkrechten gegen die Laufrichtung des Förderbandes geneigt ist.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand des Schabers zur Unterseite des rücklaufenden Förderbandes von 0,1 bis 5 mm beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand der Abstreifvorrichtung 1 von der Schwenkachse des Förderbandes kleiner ist als der Abstand der Abstreifvorrichtung 2 von der Schwenkachse des Förderbandes.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen der Abstreifvorrichtung 1 und der Abstreifvorrichtung 2 mindestens 15% der Länge des Förderbandes beträgt, wobei die Länge des Förderbandes der Abstand der Schwenkachse vom Abwurfende ist.
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Förderband eine Länge von 2 bis 10 m aufweist, wobei die Länge des Förderbandes der Abstand der Schwenkachse vom Abwurfende ist.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Förderbandes bei 23°C gegenüber Wasser einen Randwinkel von mindestens 60° aufweist.
- 30 15. Hygieneartikel, enthaltend gemäß einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 14 hergestellte Superabsorber.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/050629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08F 6/00*(2006.01)i; *F26B 17/04*(2006.01)i; *F26B 25/00*(2006.01)i; *C08F 2/00*(2006.01)i; *B08B 1/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F26B; C08F; B08B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010139680 A2 (BASF SE [DE]; STUEVEN UWE [DE] ET AL.) 09 December 2010 (2010-12-09)	15
Y	cited in the application claims 1-12; example 1	1-14
Y	WO 2016128337 A1 (BASF SE [DE]) 18 August 2016 (2016-08-18)	1-14
A	page 11, line 37 - page 12, line 12; claims 1-15	15
Y	DE 102013000983 A1 (BAUERSFELD FRED [DE]) 25 July 2013 (2013-07-25)	1-14
A	paragraphs [0022], [0050]; claims 1-9; figure 10	15
Y	DE 9400258 U1 (SCHWARZE HANS OTTO [DE]) 18 May 1995 (1995-05-18)	1-14
A	page 1, line 1 - line 19; claim 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

13 May 2020

Date of mailing of the international search report

29 May 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

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

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

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

Authorized officer

Gold, Josef

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/050629

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2010139680	A2	09 December 2010	CN	102459368	A	16 May 2012
				EP	2438096	A2	11 April 2012
				JP	2012528909	A	15 November 2012
				JP	2014141686	A	07 August 2014
				US	2012048973	A1	01 March 2012
				WO	2010139680	A2	09 December 2010
WO	2016128337	A1	18 August 2016	NONE			
DE	102013000983	A1	25 July 2013	NONE			
DE	9400258	U1	18 May 1995	AT	158778	T	15 October 1997
				AU	687965	B2	05 March 1998
				BR	9408482	A	26 August 1997
				CA	2184806	A1	20 July 1995
				DE	9400258	U1	18 May 1995
				DK	0739303	T3	11 May 1998
				EP	0739303	A1	30 October 1996
				ES	2109807	T3	16 January 1998
				GR	3025824	T3	31 March 1998
				JP	3553072	B2	11 August 2004
				JP	H09507462	A	29 July 1997
				US	5950803	A	14 September 1999
				WO	9519310	A1	20 July 1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/050629

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F6/00 F26B17/04 F26B25/00 C08F2/00 B08B1/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) F26B C08F B08B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/139680 A2 (BASF SE [DE]; STUEVEN UWE [DE] ET AL.) 9. Dezember 2010 (2010-12-09) in der Anmeldung erwähnt	15
Y	Ansprüche 1-12; Beispiel 1	1-14
Y	----- WO 2016/128337 A1 (BASF SE [DE]) 18. August 2016 (2016-08-18)	1-14
A	Seite 11, Zeile 37 - Seite 12, Zeile 12; Ansprüche 1-15	15
Y	----- DE 10 2013 000983 A1 (BAUERSFELD FRED [DE]) 25. Juli 2013 (2013-07-25)	1-14
A	Absätze [0022], [0050]; Ansprüche 1-9; Abbildung 10	15
Y	----- DE 94 00 258 U1 (SCHWARZE HANS OTTO [DE]) 18. Mai 1995 (1995-05-18)	1-14
A	Seite 1, Zeile 1 - Zeile 19; Anspruch 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. Mai 2020		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 29/05/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gold, Josef

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/050629

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

WO 2016128337	A1	18-08-2016	KEINE		

DE 102013000983	A1	25-07-2013	KEINE		

DE 9400258	U1	18-05-1995	AT	158778 T	15-10-1997
			AU	687965 B2	05-03-1998
			BR	9408482 A	26-08-1997
			CA	2184806 A1	20-07-1995
			DE	9400258 U1	18-05-1995
			DK	0739303 T3	11-05-1998
			EP	0739303 A1	30-10-1996
			ES	2109807 T3	16-01-1998
			GR	3025824 T3	31-03-1998
			JP	3553072 B2	11-08-2004
			JP	H09507462 A	29-07-1997
			US	5950803 A	14-09-1999
			WO	9519310 A1	20-07-1995
