

(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
17. März 2011 (17.03.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/029704 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 7/12 (2006.01) *B29C 59/14* (2006.01)
C08L 101/14 (2006.01) *B01J 19/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/062028

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. August 2010 (18.08.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102009040949.1
11. September 2009 (11.09.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WALDEN, Mirko** [DE/DE]; Bachstr. 48, 45699 Herten (DE). **LOICK, Christoph** [DE/DE]; Am Düngelshof 31, 47918 Tönisvorst (DE). **LANG, Jürgen, Erwin** [DE/DE]; Niddastr.28b, 76229 Karlsruhe (DE). **OLEK, Maciej** [PL/DE]; Forststraße 20, 63796 Kahl (DE). **SCHMIDT,**

Harald [DE/DE]; Feuertornweg 47, 45481 Mülheim an der Ruhr (DE).

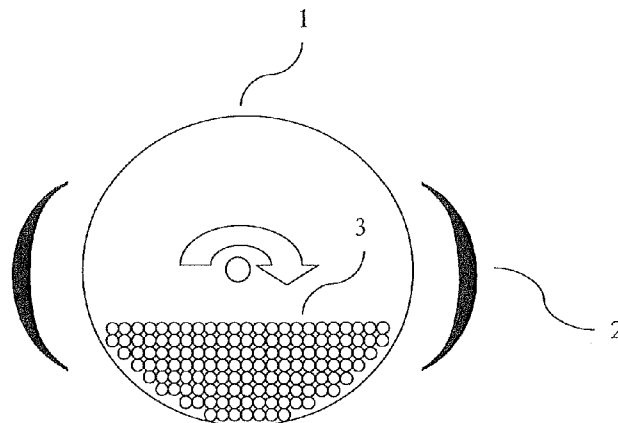
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, RO, RS, RU, 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, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PLASMA MODIFICATION OF WATER-ABSORBING POLYMER FORMATIONS

(54) Bezeichnung : PLASMAMODIFIZIERUNG WASSERABSORBIERENDER POLYMERGEBILDE



Figur 1

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing surface-modified water-absorbing polymer formations, comprising the following steps: i) providing a plurality of water-absorbing polymer formations; ii) treating the surface of the water-absorbing polymer formations provided in step i) by means of a plasma; wherein the water-absorbing polymer formations are mixed with each other during process step ii). The invention further relates to a device for said method, the surface-modified water-absorbing polymer formations obtained by said method, a compound comprising said surface-modified water-absorbing polymer formations and a substrate, a method for producing a compound, a compound obtained by said method, chemical products comprising said surface-modified water-absorbing polymer formations or the compound, and the use of the surface-modified water-absorbing polymer formations or of the compound in chemical products.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2011/029704 A1

**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)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilden, beinhaltend die Verfahrensschritte: i) Bereitstellen einer Vielzahl von wasserabsorbierenden Polymergebilden; ii) Behandeln der Oberfläche der im Verfahrensschritt i) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde mit einem Plasma; wobei die wasserabsorbierenden Polymergebilde während des Verfahrensschrittes ii) miteinander vermischt werden. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung für dieses Verfahren, die durch dieses Verfahren erhältlichen oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilde, einen Verbund beinhaltend diese oberflächenmodifizierten wasserabsorbierende Polymergebilde und ein Substrat, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, einen durch dieses Verfahren erhältlichen Verbund, chemische Produkte beinhaltend diese oberflächenmodifizierten wasserabsorbierende Polymergebilde oder den Verbund sowie die Verwendung der oberflächenmodifizierten wasserabsorbierender Polymergebilde oder des Verbund in chemischen Produkten.

PLASMA-MODIFIZIERUNG WASSERABSORBIERENDER POLYMERGEBILDE

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmo-
5 difizierter wasserabsorbierender Polymergebilde, die durch dieses Verfahren er-
hältlichen oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilde, einen
Verbund beinhaltend diese oberflächenmodifizierten wasserabsorbierende Poly-
mergebilde und ein Substrat, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, ei-
nen durch dieses Verfahren erhältlichen Verbund, chemische Produkte beinhal-
10 tend diese oberflächenmodifizierten wasserabsorbierende Polymergebilde oder
den Verbund sowie die Verwendung der oberflächenmodifizierten, wasserabsor-
bierender Polymergebilde oder des Verbund in chemischen Produkten.

Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind,
15 unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wässrigen
Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten, vorzugsweise Urin oder Blut,
aufzunehmen und unter Druck zurückzuhalten. Im Allgemeinen betragen diese
Flüssigkeitsaufnahmen das mindestens 10-Fache oder gar das mindestens 100-
20 Fache des Trockengewichts der Superabsorber bzw. der superabsorbierenden Zu-
sammensetzungen an Wasser. Durch diese charakteristischen Eigenschaften fin-
den diese Polymere hauptsächlich Anwendung in Sanitärartikeln wie Babywin-
deln, Inkontinenzprodukten oder Damenbinden. Einen umfassenden Überblick
über Superabsorber bzw. superabsorbierende Zusammensetzungen, ihre Anwen-
dung und ihre Herstellung geben F. L. Buchholz und A. T. Graham (Herausgeber)
25 in „*Modern Superabsorbent Polymer Technology*“, Wiley-VCH, New York, 1998.

Die Herstellung der Superabsorber erfolgt in der Regel durch die radikalische Po-
lymerisation säuregruppen-tragender, meist teilneutralisierter Monomere in Ge-
genwart von Vernetzern. Dabei lassen sich durch die Auswahl der Monomerzu-
30 sammensetzung, der Vernetzer sowie der Polymerisationsbedingungen und der

Verarbeitungsbedingungen für das nach der Polymerisation erhaltene Hydrogel Polymere mit unterschiedlichen Absorptionseigenschaften herstellen. Weitere Möglichkeiten bietet die Herstellung von Pfropfpolymerisaten, beispielsweise unter Verwendung chemisch modifizierter Stärke, Cellulose und Polyvinylalkohol nach DE-OS-26 12 846.

Der aktuelle Trend im Windelaufbau geht dahin, noch dünnere Konstruktionen mit reduziertem Cellulosefaseranteil und erhöhtem Superabsorberanteil herzustellen. Der Vorteil dünnerer Konstruktionen zeigt sich nicht nur in einem verbesserten Tragekomfort, sondern auch in reduzierten Kosten bei Verpackung und Lagerhaltung. Mit dem Trend zu immer dünner werdenden Windelkonstruktionen hat sich das Anforderungsprofil an die Superabsorber deutlich verändert. Von entscheidender Bedeutung ist jetzt die Fähigkeit des Hydrogels zur Flüssigkeitsweiterleitung und -verteilung. Aufgrund der höheren Beladung des Hygieneartikels (Menge an Superabsorber pro Flächeneinheit) darf das Polymer im gequollenen Zustand keine Sperrschicht für nachfolgende Flüssigkeit bilden (Gel-Blocking). Weist das Produkt gute Transporteigenschaften auf, so kann eine optimale Ausnutzung des gesamten Hygieneartikels gewährleistet werden.

Neben der Permeabilität der Superabsorber (angegeben in Form der sogenannten „Saline Flow Conductivity – SFC“) und dem Absorptionsvermögen unter einer Druckbelastung ist insbesondere auch die Absorptionsgeschwindigkeit der Superabsorberpartikel (angegeben in Menge an absorbiertes Flüssigkeit pro Gramm Superabsorber pro Sekunde) ein entscheidendes Kriterium, welches Aussagen darüber ermöglicht, ob ein diesen Superabsorber in großer Konzentration enthaltender absorbierender Kern, welcher nur einen geringen Fluffanteil aufweist, in der Lage ist, bei seinem ersten Kontakt mit Flüssigkeiten diese schnell zu absorbieren (sogenannte „first acquisition“). Diese „first acquisition“ ist bei absorbierenden Kernen mit hohem Superabsorberanteil unter anderem von der Absorptionsgeschwindigkeit des Superabsorbermaterials abhängig.

Um die Absorptionsgeschwindigkeit von Superabsorbentpartikeln zu verbessern, sind aus dem Stand der Technik verschiedene Ansätze bekannt. So kann etwa die Oberfläche des Superabsorbentpartikels erhöht werden, indem kleinere Superabsorbentpartikel mit einem dementsprechend höheren Oberflächen-Volumen-Verhältnis eingesetzt werden. Dieses allerdings hat zur Folge, dass die Permeabilität und auch andere Performance-Kennwerte des Superabsorbentpartikels, wie etwa die Retention, verringert werden. Um dieses Problem zu vermeiden, kann auch ohne Verminderung des Partikeldurchmessers eine Erhöhung der Oberfläche der Superabsorbentpartikel erzielt werden, indem beispielsweise durch Pulverisieren Superabsorbentpartikel mit unregelmäßigen Formen hergestellt werden. Auch ist beispielsweise aus US 5,118,719 und aus US 5,145,713 bekannt, Treibmittel in der Monomerlösung während der Polymerisation zu dispergieren, welche beim Erhitzen Kohlendioxid abgeben. Die Porosität des resultierenden Superabsorbentpartikels stellt eine größere Oberfläche in den Polymerteilchen bereit, welche letztendlich eine erhöhte Absorptionsgeschwindigkeit ermöglicht. Aus US 5,399,391 ist weiter bekannt, derartige, geschäumte Superabsorbentpartikel an der Oberfläche nachzuvernetzen, um auf diese Weise auch das Absorptionsvermögen unter einer Druckbelastung zu verbessern. Der Nachteil dieses Ansatzes besteht allerdings darin, dass es infolge der großen Oberfläche der geschäumten Superabsorbentpartikel erforderlich ist, die Oberflächenvernetzungsmittel im Vergleich zu nicht geschäumten Superabsorbentpartikeln in noch größerer Menge einzusetzen, was zwangsläufig auch zu einer erhöhten Vernetzungsdichte im Oberflächenbereich führt. Eine zu hohe Vernetzungsdichte der Oberflächenbereiche führt jedoch zu einer Verminderung der Absorptionsgeschwindigkeit.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile im Zusammenhang mit der Herstellung wasserabsorbierender Polymergebilde mit hoher Absorptionsgeschwindigkeit zu überwinden.

Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorbent anzuzeigen, welches es ermöglicht, die Absorptionsgeschwindigkeit von beliebig ausgewählten Precursor-Partikeln vorzugsweise ohne jegliche Veränderung der Teilchengrößenverteilung zu erhöhen.

Insbesondere sollte sich dieses Verfahren dadurch auszeichnen, dass durch dessen Anwendung zwar die Absorptionsgeschwindigkeit der Superabsorbent erhöht, die Retention, also das Vermögen, absorbierte Flüssigkeit zurückzuhalten, jedoch möglichst nicht oder allenfalls nur geringfügig reduziert wird.

Zudem lag eine Aufgabe der Erfindung darin, dass die Behandlungen der Oberfläche der Superabsorbentpartikel sich zumindest neutral auf die Oberflächennachvernetzung bezüglich der Performance des Superabsorbent verhalten.

Darüberhinaus lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Superabsorbent mit im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Superabsorbent erhöhter Absorptionsgeschwindigkeit bereitzustellen, welche zugleich eine möglichst hohe Retention aufweisen. Darüberhinaus sollte sich dieses Eigenschaftsprofil der Superabsorbent auch bei einer längeren Lagerung, beispielsweise über mehrere Wochen, nicht oder allenfalls nur gering ändern.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilden, beinhaltend die Verfahrensschritte:

- I) Bereitstellen einer Vielzahl von wasserabsorbierenden Polymergebilden;

II) Behandeln, vorzugsweise Modifizieren, der Oberfläche der im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde mit einem Plasma;

5 wobei die wasserabsorbierenden Polymergebilde während des Verfahrensschrittes II) miteinander vermischt werden. Die Verfahrensschritte müssen nicht streng nach ihrem jeweiligen Abschluss aufeinanderfolgen. Vielmehr können die Verfahrensschritte und ebenso alle nachfolgend beschriebenen Schritte zeitlich überlappen.

10

Im Verfahrensschritt I) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zunächst eine Vielzahl von wasserabsorbierenden Polymergebilden bereitgestellt, wobei unter der Bezeichnung „Vielzahl“, wie er hierin verwendet wird, vorzugsweise eine Menge von mindestens 1.000, noch mehr bevorzugt mindestens 1.000.000 und am
15 meisten bevorzugt mindestens 1.000.000.000 verstanden wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte wasserabsorbierende Polymergebilde sind Fasern, Schäume oder Teilchen, wobei Fasern und Teilchen bevorzugt und Teilchen besonders bevorzugt sind.

20

Erfindungsgemäß bevorzugte Polymerfasern sind so dimensioniert, dass sie in oder als Garne für Textilien und auch direkt in Textilien eingearbeitet werden können. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Polymerfasern eine Länge im Bereich von 1 bis 500 mm, bevorzugt 2 bis 500 mm und besonders bevorzugt 5
25 bis 100 mm und einen Durchmesser im Bereich von 1 bis 200 Denier, bevorzugt 3 bis 100 Denier und besonders bevorzugt 5 bis 60 Denier besitzen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Polymerteilchen sind so dimensioniert, dass sie eine mittlere Teilchengröße gemäß ERT 420.2-02 im Bereich von 10 bis 3000 µm,
30 vorzugsweise 20 bis 2000 µm und besonders bevorzugt 150 bis 850 µm aufwei-

sen. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass der Anteil der Polymerteilchen mit einer Partikelgrösse in einem Bereich von 300 bis 600 μm mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wasserabsorbierenden Polymerteilchen, beträgt.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde auf teilneutralisierter, vernetzter Acrylsäure basieren. In diesem Zusammengang ist es insbesondere bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen wasserabsorbierende Polymergebilde vernetzte Polyacrylate sind, welche zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der wasserabsorbierenden Polymergebilde, auf carboxylatgruppen-tragenden Monomeren bestehen. Es ist erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Polymergebilde zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der wasserabsorbierenden Polymergebilde, auf polymerisierter Acrylsäure basieren, die vorzugsweise zu mindestens 20 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 60 bis 85 Mol-% neutralisiert ist.

Die im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde sind vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren beinhaltend die Verfahrensschritte:

25

- i) radikalische Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung beinhaltend ein polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes, eine Säuregruppe-tragendes Monomer (α l) oder ein Salz davon, gegebenenfalls ein mit dem Monomer (α l) polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes Monomer

- ($\alpha 2$), sowie gegebenenfalls einen Vernetzer ($\alpha 3$) unter Erhalt eines Polymergels;
- ii) gegebenenfalls Zerkleinern des Hydrogels;
 - iii) Trocknen des gegebenenfalls zerkleinerten Hydrogels unter Erhalt wasserabsorbierender Polymerpartikel;
 - iv) gegebenenfalls Zermahlen und Absieben der so erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymerpartikel;
 - v) gegebenenfalls weitere Oberflächenmodifizierungen, vorzugsweise Oberflächennachvernetzung, der so erhaltenen, wasserabsorbierenden Polymerpartikel, wobei diese weitere Oberflächenmodifizierung grundsätzlich vor, während oder nach der Oberflächenmodifizierung gemäß Verfahrensschritt II) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen kann.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann, sofern eine Oberflächenmodifizierung erfolgt, als jeweils gesonderte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens diese Behandlung vor-, während oder auch nach der Oberflächenmodifizierung durchgeführt werden, wobei die Oberflächenmodifizierung und die Behandlung auch zeitlich überlappen können. Diese Vielzahl von Ausgestaltungen sind durch die meist geringe Beeinträchtigung des oberflächennachvernetzten Polymerpartikels möglich.

Im Verfahrensschritt i) wird zunächst eine wässrige Monomerlösung beinhalten ein polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes, eine Säuregruppen-tragendes Monomer ($\alpha 1$) oder ein Salz davon, gegebenenfalls ein mit dem Monomer ($\alpha 1$) polymerisierbares, monoethylenisch ungesättigtes Monomer ($\alpha 2$), sowie gegebenenfalls einen Vernetzer ($\alpha 3$) unter Erhalt eines Polymergels radikalisch polymerisiert. Die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppen-tragenden Monomere ($\alpha 1$) können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise sind die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppen-

tragenden Monomere (α) zu mindestens 25 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% und darüber hinaus bevorzugt zu 50-80 Mol-% neutralisiert. In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 29 348 A1 verwiesen, deren Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird. Die Neutralisation kann teilweise oder ganz
5 auch nach der Polymerisation erfolgen. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist denkbar. Bevorzugt ist die Neutralisation mit Ammoniak und Alkalime-
10 tallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid und mit Ammoniak.

Ferner können bei den erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilden die freien Säuregruppen überwiegen, so dass dieses Polymergebilde einen im sauren Bereich liegenden pH-Wert aufweist. Dieses saure wasserabsorbierende
15 Polymergebilde kann durch ein Polymergebilde mit freien basischen Gruppen, vorzugsweise Amingruppen, das im Vergleich zu dem sauren Polymergebilde basisch ist, mindestens teilweise neutralisiert werden. Diese Polymergebilde werden in der Literatur als „*Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers*“ (MBIEA-Polymere) bezeichnet und sind unter anderem in der WO 99/34843 A1 offenbart.
20 Die Offenbarung der WO 99/34843 A1 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung. In der Regel stellen MBIEA-Polymere eine Zusammensetzung dar, die zum einen basische Polymergebilde, die in der Lage sind, Anionen auszutauschen, und andererseits ein im Vergleich zu dem basischen Polymergebilde saures Polymergebilde, das in der Lage ist, Kationen auszutau-
25 schen, beinhalten. Das basische Polymergebilde weist basische Gruppen auf und wird typischerweise durch die Polymerisation von Monomeren erhalten, die basische Gruppen oder Gruppen tragen, die in basische Gruppen umgewandelt werden können. Bei diesen Monomeren handelt es sich vor allen Dingen um solche, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder die entsprechenden Phosphine oder
30 mindestens zwei der vorstehenden funktionellen Gruppen aufweisen. Zu dieser

Gruppe von Monomeren gehören insbesondere Ethylenamin, Allylamin, Diallylamin, 4-Aminobuten, Alkyloxycycline, Vinylformamid, 5-Aminopenten, Carbo-diimid, Formaldacin, Melamin und dergleichen, sowie deren sekundäre oder tertiäre Aminderivate.

5

Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppen-tragende Monomere (α 1) sind vorzugsweise diejenigen Verbindungen, die in der WO 2004/037903 A2, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt, als ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere (α 1) genannt werden.

10 Besonders bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppen-tragende Monomere (α 1) sind Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei Acrylsäure am meisten bevorzugt ist.

Als mit den Monomeren (α 1) copolymerisierbare, monoethylenisch ungesättigte
15 Monomere (α 2) können Acrylamide, Methacrylamide oder Vinylamide eingesetzt werden. Weitere bevorzugte Co-Monomere sind insbesondere diejenigen, die in der -tragende Monomere (α 1) sind vorzugsweise diejenigen Verbindungen, die in der WO 2004/037903 A2 als Co-Monomere (α 2) genannt werden

20 Als Vernetzer (α 3) werden vorzugsweise ebenfalls diejenigen Verbindungen eingesetzt, die in der WO 2004/037903 A2 als Vernetzer (α 3) genannt werden. Unter diesen Vernetzern sind wasserlösliche Vernetzer besonders bevorzugt. Am meisten bevorzugt sind dabei N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlorid
25 sowie mit 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Acrylsäure hergestelltes Allylnonaethylenglykolacrylat.

Neben den Monomeren (α 1) und gegebenenfalls (α 2) sowie gegebenenfalls dem Vernetzer (α 3) kann die Monomerlösung auch wasserlösliche Polymere (α 4) be-

inhalten. Bevorzugte wasserlösliche Polymere umfassend teil- oder vollverseiften Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäure. Das Molekulargewicht dieser Polymere ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke oder

5 Stärkederivate oder Polyvinylalkohol. Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische wie Polyvinylalkohol, können nicht nur als Pfropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen. Denkbar ist auch, diese wasserlöslichen Polymere erst nach der Polymerisation mit dem Polymergel oder dem bereits getrockneten, wasserabsorbierenden Polymergel zu vermischen.

10

Weiterhin kann die Monomerlösung auch Hilfsmittel ($\alpha 5$) enthalten, wobei zu diesen Hilfsmitteln insbesondere die für die Polymerisation gegebenenfalls erforderlichen Initiatoren oder Komplexbildner, wie beispielsweise EDTA, gehören.

15 Als Lösungsmittel für die Monomerlösung kommen Wasser, organische Lösungsmittel oder Gemische aus Wasser und organischen Lösungsmitteln in Betracht, wobei die Wahl des Lösungsmittels insbesondere auch von der Art und Weise der Polymerisation abhängt.

20 Die relative Menge an Monomeren ($\alpha 1$) und ($\alpha 2$) sowie an Vernetzern ($\alpha 3$) und wasserlöslichen Polymeren ($\alpha 4$) und Hilfsmittel ($\alpha 5$) in der Monomerlösung wird vorzugsweise so gewählt, dass das im Verfahrensschritt iii) nach dem Trocknen erhaltene wasserabsorbierende Polymergebilde

- 25
- zu 20 bis 99,999 Gew.-%, bevorzugt zu 55 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 70 bis 98,79 Gew.-% auf den Monomeren ($\alpha 1$),
 - zu 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise zu 0 bis 44,99 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,1 bis 44,89 Gew.-% auf den Monomeren ($\alpha 2$),

- zu 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,001 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,01 bis 2,5 Gew.-% auf den Vernetzern (α 3),
 - zu 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise zu 0 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,1 bis 5 Gew.-% auf den wasserlöslichen Polymeren (α 4),
 - 5 - zu 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise zu 0 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,1 bis 8 Gew.-% auf den Hilfsmitteln (α 5), und
 - zu 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise zu 1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 3 bis 7 Gew.-% auf Wasser (α 6)
- 10 basiert, wobei die Summe der Gewichtsmengen (α 1) bis (α 6) 100 Gew.-% beträgt. Optimale Werte für die Konzentration insbesondere der Monomere, Vernetzer und wasserlöslichen Polymere in der Monomerlösung können durch einfache Vorversuche ermittelt oder aber auch dem Stand der Technik, insbesondere den Druckschriften US 4,286,082, DE-A-27 06 135, US 4,076,663, DE-A-35 03 458,
- 15 DE 40 20 780 C1, DE-A-42 44 548, DE-A-43 33 056 und DE-A-44 18 818 entnommen werden. Zur radikalischen Polymerisation der Monomerlösung können grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten Polymerisationsverfahren in Betracht kommen. Beispielsweise sind in diesem Zusammenhang Massepolymerisation, die vorzugsweise in Knetreaktoren wie Extrudern erfolgt, Lösungspolymerisation,
- 20 Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation zu nennen.

Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Aus dem Stand der Technik ist ein breites Spektrum von Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Reaktionsverhältnisse wie Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Reaktionslösung zu entnehmen. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben: US 4,286,082, DE-A-27 06 135 A1, US 4,076,663, DE-A-35 03 458, DE 40 20 780 C1, DE-A-

42 44 548, DE-A-43 33 056, DE-A-44 18 818. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Als
5 Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbentien eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der oben genannten Art durch Einwirkung
10 energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Polymerisationsinitiatoren können in der Monomerlösung gelöst oder dispergiert enthalten sein. Als Initiatoren kommen sämtliche dem Fachmann bekannte in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht. Hierunter fallen insbesondere
15 diejenigen Initiatoren, die bereits in der WO-A-2004/037903 als mögliche Initiatoren genannt werden. Besonders bevorzugt wird zur Herstellung der wasserabsorbierenden Polymergebilde ein Redoxsystem bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt.

20 Auch die inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisation kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymergebilde angewendet werden. Gemäß diesen Prozessen wird eine wässrige, teilneutralisierte Lösung der Monomeren ($\alpha 1$) und ($\alpha 2$), gegebenenfalls beinhalten die wasserlöslichen Polymere ($\alpha 4$) und Hilfsmittel ($\alpha 5$), mit Hilfe von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch
25 Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Die Vernetzer ($\alpha 3$) sind entweder in der Monomerlösung gelöst und werden mit dieser zusammen dosiert oder aber separat und gegebenenfalls während der Polymerisation zugefügt. Gegebenenfalls erfolgt die Zugabe eines wasserlöslichen Polymeren ($\alpha 4$) als Pfropfgrundlage
30 über die Monomerlösung oder durch direkte Vorlage in die Ölphase. Anschlie-

ßend wird das Wasser azeotrop aus dem Gemisch entfernt und das Polymerisat abfiltriert.

Weiterhin kann sowohl bei der Lösungspolymerisation als auch bei der inversen
5 Suspensions- und Emulsionspolymerisation die Vernetzung durch Einpolymerisa-
tion des in der Monomerlösung gelösten polyfunktionellen Vernetzers (α 3)
und/oder durch Reaktion geeigneter Vernetzer mit funktionellen Gruppen des Po-
lymeren während der Polymerisationsschritte erfolgen. Die Verfahren sind bei-
spielsweise in den Veröffentlichungen US 4,340,706, DE-A-37 13 601, DE-A-
10 28 40 010 und WO-A-96/05234 beschrieben, deren entsprechende Offenbarung
hiermit als Referenz eingeführt wird.

Im Verfahrensschritt ii) wird das im Verfahrensschritt i) erhaltene Polymergel
gegebenenfalls zerkleinert, wobei dieses Zerkleinern insbesondere dann erfolgt,
15 wenn die Polymerisation mittels einer Lösungspolymerisation durchgeführt wird.
Das Zerkleinern kann durch dem Fachmann bekannte Zerkleinerungsvorrichtun-
gen, wie etwa einem Fleischwolf, erfolgen.

Im Verfahrensschritt iii) wird das gegebenenfalls zuvor zerkleinerte Polymergel
20 getrocknet. Die Trocknung des Polymergels erfolgt vorzugsweise in geeigneten
Trocknern oder Öfen. Beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbettrockner, Tel-
lertrockner, Paddeltrockner oder Infrarottrockner genannt. Weiterhin ist es erfin-
dungsgemäß bevorzugt, dass die Trocknung des Polymergels im Verfahrensschritt
iii) bis zu einem Wassergehalt von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis
25 10 Gew.-% erfolgt, wobei die Trocknungstemperaturen üblicherweise in einem
Bereich von 100 bis 200°C liegen.

Im Verfahrensschritt iv) können die im Verfahrensschritt iii) erhaltenen, wasser-
absorbierenden Polymergebilde insbesondere dann, wenn sie durch Lösungspo-
lymerisation erhalten wurden, noch zermahlen und auf die eingangs genannte
30

Wunsch Korngröße abgeseibt werden. Das Zermahlen der getrockneten, wasserabsorbierenden Polymergebilde erfolgt vorzugsweise in geeigneten, mechanischen Zerkleinerungsvorrichtungen, wie etwa einer Kugelmühle, während das Absieben beispielsweise durch Verwendung von Sieben mit geeigneter Maschenweite erfolgen kann.

Im Verfahrensschritt v) können die gegebenenfalls zermahlene(n) und abgeseibten wasserabsorbierenden Polymergebilde oberflächenmodifiziert werden, wobei diese Oberflächenmodifizierung vorzugsweise eine Oberflächennachvernetzung umfasst und wobei diese Oberflächennachvernetzung im Verfahrensschritt v) grundsätzlich vor, während oder nach der Plasmabehandlung gemäß Verfahrensschritt II) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen kann.

Zur gegebenenfalls erfolgenden Oberflächennachvernetzung werden die getrockneten und gegebenenfalls zermahlene(n) und abgeseibten (und gegebenenfalls auch bereits Plasma-modifizierten) wasserabsorbierenden Polymergebilde aus dem Verfahrensschritt iii), iv) oder II) oder aber das noch nicht getrocknete, jedoch vorzugsweise bereits zerkleinerte Polymergel aus dem Verfahrensschritt ii) mit einem vorzugsweise organischen, chemischen Oberflächennachvernetzer in Kontakt gebracht wird. Dabei wird der Nachvernetzer insbesondere dann, wenn er unter den Nachvernetzungsbedingungen nicht flüssig ist, vorzugsweise in Form eines Fluids umfassend den Nachvernetzer sowie ein Lösungsmittel mit den wasserabsorbierenden Polymergebilde bzw. dem Polymergel in Kontakt gebracht. Als Lösungsmittel werden dabei vorzugsweise Wasser, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie etwa Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol oder 1-Butanol oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Lösungsmittel eingesetzt, wobei Wasser als Lösungsmittel am meisten bevorzugt ist. Weiterhin ist es bevorzugt, dass der Nachvernetzer in dem Fluid in einer Menge in einem Bereich von 5 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids, enthalten ist.

Das in Kontakt bringen des wasserabsorbierenden Polymergebildes bzw. des gegebenenfalls zerkleinerten Polymergels mit dem Fluid beinhaltend den Nachvernetzer erfolgt vorzugsweise durch gutes Vermischen des Fluids mit dem Polymergebilde bzw. dem Polymergel.

Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Fluids sind z. B. der Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Polymergebilde mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer).

Das Polymergebilde bzw. das Polymergel wird bei der Nachvernetzung vorzugsweise mit höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mit höchstens 15 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt mit höchstens 10 Gew.-%, darüber hinaus noch mehr bevorzugt mit höchstens 5 Gew.-% an Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, in Kontakt gebracht.

Bei Polymergebilden in der Form von vorzugsweise kugelförmigen Teilchen ist es erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, dass das in Kontakt bringen derart erfolgt, dass lediglich der Aussenbereich, nicht jedoch der innere Bereich der teilchenförmigen Polymergebilde mit dem Fluid und somit dem Nachvernetzer in Kontakt gebracht werden.

Als Nachvernetzer werden vorzugsweise Verbindungen verstanden, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen Gruppen eines Polymergebildes in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können. Als Nachvernetzer sind diejenigen bevorzugt, die in WO-A-2004/037903 als Vernetzer der Vernetzerklassen II genannt wurden.

Unter diesen Verbindungen sind als Nachvernetzer besonders bevorzugt Kondensationsvernetzer wie beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglyzerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymer, Sorbitanfett-
5 säureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerytrit, Polyvinylalkohol, Sorbitol, 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on
10 sowie 1,3-Dioxolan-2-on.

Nachdem die Polymergebilde bzw. die Polymergele mit dem Nachvernetzer bzw. mit dem Fluid beinhalten den Nachvernetzer in Kontakt gebracht wurden, werden sie auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 300°C, vorzugsweise 75 bis
15 275°C und besonders bevorzugt 150 bis 250°C erhitzt, so dass, vorzugsweise wodurch, der Aussenbereich der Polymergebilde im Vergleich zum Innenbereich stärker vernetzt (=Nachvernetzung) und, sofern Polymergel eingesetzt werden, diese zugleich auch getrocknet werden. Die Zeitdauer der Wärmebehandlung wird
20 durch die Gefahr, dass das gewünschte Eigenschaftsprofil der Polymergebilde infolge von Hitze einwirkung zerstört wird, begrenzt.

Weiterhin kann die Oberflächenmodifizierung im Verfahrensschritt v) auch die Behandlung mit einer Verbindung enthaltend Aluminium, vorzugsweise Al³⁺-
25 Ionen, umfassen, wobei es bevorzugt ist, dass diese Behandlung zeitgleich mit der Oberflächennachvernetzung durchgeführt wird, indem eine vorzugsweise wässrige Lösung beinhalten den Nachvernetzer sowie die Verbindung beinhalten Aluminium, vorzugsweise Al³⁺-Ionen, mit den wasserabsorbierenden Polymergebilden in Kontakt gebracht und dann erhitzt wird.

30

Dabei ist es bevorzugt, dass die Verbindung enthaltend Aluminium in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht
5 der wasserabsorbierenden Polymergebilde, mit den wasserabsorbierenden Polymergebilden in Kontakt gebracht wird.

Bevorzugte Aluminium enthaltenden Verbindungen sind wasserlösliche Verbindungen enthaltend Al^{3+} -Ionen, wie etwa $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$,
10 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{-}18 \text{H}_2\text{O}$, Aluminiumlactat oder aber wasserunlösliche Aluminiumverbindungen, wie etwa Aluminiumoxide, beispielsweise Al_2O_3 , oder Aluminate. Besonders bevorzugt werden Mischungen aus Aluminiumlactat und Aluminiumsulfat eingesetzt.

15 Im Verfahrensschritt II) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde mit einem Plasma modifiziert, wobei die wasserabsorbierenden Polymergebilde während des Verfahrensschrittes II) miteinander vermischt werden.

20 Unter dem Begriff „Plasma“, wie er hierin verwendet wird, wird ein zumindest teilweise ionisiertes Gas verstanden, welches zu einem nennenswerten Anteil freie Ladungsträger wie Ionen oder Elektronen enthält. Ein solches Plasma lässt sich beispielsweise mit Hilfe elektrischer Glimmentladungen mittels Gleichstrom-, Niederfrequenz-, Radiofrequenz-, oder Mikrowellenanregung erzeugen, wobei
25 erfindungsgemäß die Erzeugung eines Plasmas mittels Niederfrequenzanregung besonders bevorzugt ist. Besonders bevorzugt liegt die Anregungsfrequenz in einem Bereich von 1 bis 10^{11} Hz, noch mehr bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 10^{10} Hz und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 1 Hz bis 100 kHz.

Zur Erzeugung des Plasmas im erfindungsgemäßen Verfahren können alle dem Fachmann zur Erzeugung eines Plasmas geeignet erscheinenden Gase eingesetzt werden. Zur Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit der wasserabsorbierenden Polymergebilde hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, ein Stickstoffplasma, ein Luftplasma oder ein Wasserdampfplasma einzusetzen. Sollen beispielsweise die Absorptionseigenschaften der wasserabsorbierenden Polymere variiert werden, so ist es bevorzugt, ein Edelgasplasma, beispielsweise ein Neonplasma oder ein Argonplasma, anzuwenden.

10 Vorzugsweise werden die vorstehend genannten Gase bei der Erzeugung des Plasmas mit einem spezifischen Gasdurchfluss in einem Bereich von 1 bis 1000 ml/min, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 200 ml/min und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 50 bis 100 ml/min eingesetzt.

15 Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Behandlung der Oberfläche der im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde mit dem Plasma in einem Bereich von 10^{-6} s bis 10^6 sec, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 360 min und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 30 bis 90 min erfolgt, wobei die Dauer der Behandlung mit dem Plasma insbesondere von der Menge der eingesetzten wasserabsorbierenden Polymergebilde sowie von der in das Plasma eingespeisten Leistung abhängt.

25 Darüberhinaus ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Plasma ein Niederdruckplasma ist. In diesem Zusammenhang ist es insbesondere bevorzugt, dass die Modifizierung der Oberfläche der im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde mit dem Plasma bei einem absoluten Druck in einem Bereich von 10^{-6} bis 5 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10^{-4} bis 2 bar und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} bar erfolgt.

30

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden nun die wasserabsorbierenden Polymergebilde während ihrer Modifizierung durch das vorstehend beschriebene Plasma miteinander vermischt, wobei unter dem Begriff „*Vermischen*“ vorzugsweise jede Maßnahme verstanden wird, welche zu einer Relativbewegung der wasserabsorbierenden Teilchen zueinander führt.

Als Mischvorrichtung können hierzu dabei alle dem Fachmann bekannten Mischvorrichtungen eingesetzt werden, bei denen durch geeignete Modifizierungen innerhalb des Mischraumes ein Plasma erzeugt werden kann, so dass die Oberflächen der sich in dem Mischraum befindlichen wasserabsorbierenden Polymergebilde während des Mischens stets dem Plasma ausgesetzt sind. In Betracht kommen hierbei insbesondere Trommelmischer, PattersonKelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer (Schugi-Mischer), welche derart modifiziert wurden, dass mittels eines Generators ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld zwischen zwei Elektroden generiert wird, um ein in der Mischkammer befindliches Gas durch vorzugsweise kapazitive Einkopplung eines elektrischen Feldes in den Plasmazustand zu versetzen, wobei auch eine phasenverschobenes Plasma in Betracht kommt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens jedoch erfolgt die Modifizierung der wasserabsorbierenden Polymergebilde im Verfahrensschritt II) in einer, vorzugsweise sich um eine horizontale Achse, drehenden Trommel, in der ein Plasma erzeugt wird. Die Elektroden, welche zur Erzeugung des Plasmas dienen, sind dabei an zwei sich gegenüberliegenden Seiten der sich drehenden Trommel parallel zur Rotationsachse, um welche sich die Trommel dreht, angebracht.

Ist die Trommel in Form eines Zylinders der Länge L und des Umfangs U ausgebildet, so ist es erfindungsgemäß insbesondere vorteilhaft, wenn die beiden sich

gegenüberliegenden Elektroden jeweils in etwa halbkreisförmig ausgebildet sind, wobei die beiden Elektroden, wenn sie gegenüberliegend angeordnet sind, zusammen mindestens 75 %, besonders bevorzugt mindestens 90 % und am meisten bevorzugt mindestens 95 % des Umfangs des Zylinders abdecken und sich über
5 eine Länge von mindestens 75 %, besonders bevorzugt mindestens 90 % und am meisten bevorzugt mindestens 95 % der Länge L des Zylinders erstrecken. Auf diese Art und Weise kann sichergestellt werden, dass möglichst der gesamte Innenraum der sich drehenden Trommel vom Plasma ausgefüllt wird.

10 Neben den vorstehend beschriebenen Mischvorrichtungen ist es grundsätzlich auch möglich, beispielsweise einen Fallturm zu verwenden, in dem die wasserabsorbierenden Polymergebilde sich für eine definierte Wegstrecke im freien Fall befinden. An den Außenseiten dieses Fallturms sind wiederum gegenüberliegend angeordnete Elektroden vorgesehen, über welche ein Plasma innerhalb des Fall-
15 turms erzeugt werden kann. Da in einem solchen Fallturm durch Kollisionen der wasserabsorbierenden Polymergebilde untereinander zumindest in einem gewissen Umfang ein Vermischen der Polymergebilde untereinander erfolgt, ist auch eine solche Ausgestaltung der Plasmabehandlung von dem erfindungsgemäßen Verfahren mitumfasst. Neben diesem Fallturm können in dem erfindungsgemäßen
20 Verfahren insbesondere auch Wirbelschichtmischer eingesetzt werden, in denen eine Plasma erzeugt werden kann.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Absorptionsgeschwindigkeit der wasserabsorbierenden Polymergebilde durch die Plasmabehandlung insbesondere dann besonders
25 steigern lässt, wenn bei einem Einsatz einer sich um eine horizontale Achse drehenden Trommel die Menge an eingesetztem wasserabsorbierenden Polymergebilde begrenzt wird. Dabei hat es sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen, wenn die wasserabsorbierenden Polymergebilde in einer Menge von höchstens 0,8
g/cm³, besonders bevorzugt höchstens 0,75 g/cm³ und am meisten bevorzugt
30 höchstens 0,5 g/cm³ Trommelvolumen eingesetzt werden.

Weiterhin hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die die wasserabsorbierenden Polymergebilde vor oder während des Verfahrensschrittes II) mit 0,001 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% und am meisten
5 bevorzugt 0,25 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wasserabsorbierenden Polymergebilde, eines Füllstoffes vermischt werden. Der Füllstoff kann in atomaren Monolagen vorliegen, wobei 1 bis 10 dieser Monolagen bevorzugt sind. Als Füllstoffe kommen insbesondere Si-O-Verbindungen, vorzugsweise Zeolithe, pyrogene Kieselsäuren wie Aerosile[®], in Betracht.

10

Ferner ist es in einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, dass in Verfahrensschritt I) die Vielzahl an wasserabsorbierenden Polymergebilden mit einer Vielzahl von anorganischen Teilchen gemischt bereitgestellt werden. Als anorganische Teilchen kommen grundsätzlich alle dem Fachmann zur
15 Mischung mit wasserabsorbierenden Polymergebilden geeignet erscheinenden in Betracht. Hierunter sind Oxide bevorzugt, wobei Oxide der IV. Gruppe besonders bevorzugt und daraus Si-Oxide weiterhin bevorzugt sind. Unter den Si-Oxiden sind Zeolithe, pyrogene Kieselsäuren wie Aerosile[®] oder Sipernat[®], vorzugsweise Sipernat[®], bevorzugt. Die anorganischen Teilchen können in jedem dem Fach-
20 mann als zur Verbesserung der Eigenschaften des wasserabsorbierenden Polymergebildes geeignet erscheinenden Mengen eingesetzt werden. Bevorzugt ist, die anorganischen Teilchen in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wasserabsorbierenden Polymergebildeteilchen, eingesetzt. Weiterhin können die anorganischen
25 Teilchen in allen dem Fachmann zur Verbesserung der Eigenschaften des wasserabsorbierenden Polymergebildes geeignet erscheinenden Teilchengrößen eingesetzt werden. Bevorzugt sind anorganische Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße gemäß ASTM C2690 in einem Bereich von 0,001 bis 100µm, vorzugsweise

in einem Bereich von 0,01 bis 50µm und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 15 µm.

Einen weiteren Beitrag zur vorliegenden Erfindung liefert eine Vorrichtung zur
5 Herstellung eines plasmabehandelten wasserabsorbierenden Polymergebildes,
beinhaltend fluidleitend miteinander verbunden und unmittelbar oder mittelbar
aufeinander folgend als Vorrichtungsbestandteile:

- V1 einen Polymerisationsbereich,
- V2 einem Konfektionierungsbereich,
- 10 V3 einen Plasmabehandlungsbereich,

wobei der Plasmabehandlungsbereich eine Plasmaquelle und eine Mischvorrichtung, vorzugsweise eine rotierende Mischvorrichtung, beinhaltet.

Allgemein sind Vorrichtungen zur Herstellung absorbierender Polymergebilde
15 bekannt. Beispielsweise sei hier auf WO 05/122075 A1 verwiesen, in der die
wichtigsten Vorrichtungsbestandteile, insbesondere der Polymerisationsbereich
und der Konfektionierungsbereich, mit vielen Einzelheiten dargestellt sind. Der
Polymerisationsbereich beinhaltet vorzugsweise eine Band- oder Schneckenextrusionspolymerisationsvorrichtung. Der Konfektionierungsbereich beinhaltet vor-
20 zugsweise eine Trocken- und Zerkleinerungsvorrichtung.

Es entspricht einer weiteren Ausgestaltung der Vorrichtung, wobei vor oder nach dem Plasmabehandlungsbereich ein Oberflächenvernetzbereich vorgesehen ist. In der WO 05/122075 A1 sind ferner weitere Einzelheiten zu dem Oberflächen-
25 chennachvernetzbereich, dort als Nachvernetzbereich bezeichnet, offenbart. Somit wird auf WO 02/122075 A1 im Zusammenhang mit weiteren Vorrichtungseinzelheiten Bezug genommen.

Zudem gelten die im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren stehenden Ausführungen auch für die erfindungsgemäße Vorrichtung. So ist es be-
30

vorzugt, die erfindungsgemäße Vorrichtung für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzen. Ferner ist unter fluidleitend verbunden zu verstehen, dass Flüssigkeiten, Gele, Pulver oder andere fließfähige Phasen in die einzelnen Bereichen bewegt werden können. Dieses kann durch Leitungen, Rohre oder Rinnen und auch
5 durch Förderer oder Pumpen erfolgen.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leisten auch oberflächenmodifizierte wasserabsorbierende Polymergebilde, welche durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhältlich sind.

10

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilde zeichnen sich diese durch einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten FSR-Wert von mindestens 0,3 g/g/sec, besonders bevorzugt mindestens 0,32 g/g/sec, darüber hinaus
15 bevorzugt mindestens 0,34 g/g/sec, darüber hinaus noch mehr bevorzugt 0,36 g/g/sec und am meisten bevorzugt mindestens 0,38 g/g/sec aus. In der Regel werden 0,8 oder auch 1 g/g/sec nicht überschritten.

Weiterhin sind die wasserabsorbierenden Polymergebilde gemäß dieser besonderen Ausgestaltung durch eine gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Retention von mindestens 26,5 g/g, besonders bevorzugt mindestens 27,5 g/g und am meisten bevorzugt mindestens 28,5 g/g gekennzeichnet. In der Regel werden 40 oder auch 42 g/g nicht überschritten.

Gemäß einer weiteren besonderen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilde zeichnen sich diese durch einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmte Absorption unter Druck von mindestens 20 g/g, besonders bevorzugt mindestens 23 g/g und am meisten bevorzugt mindestens 24 g/g aus. In der Regel werden 30 oder auch
30 32 g/g nicht überschritten.

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der eingangs beschriebenen Aufgaben liefert ein Verbund, beinhaltend die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilde und ein Substrat. Es ist dabei bevorzugt, dass die oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilde und das Substrat miteinander fest verbunden sind. Als Substrate sind Folien aus Polymeren, wie beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid, Metalle, Vliese, Fluff, Tissues, Gewebe, natürliche oder synthetische Fasern, oder andere Schäume bevorzugt. Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass der Verbund mindestens einen Bereich umfasst, welcher die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten wasserabsorbierende Polymergebilde in einer Menge im Bereich von etwa 15 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise etwa 30 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 50 bis 99,99 Gew.-%, ferner bevorzugt von etwa 60 bis 99,99 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt von etwa 70 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des betreffenden Bereichs des Verbundes, beinhaltet, wobei dieser Bereich vorzugsweise eine Größe von mindestens $0,01 \text{ cm}^3$, vorzugsweise mindestens $0,1 \text{ cm}^3$ und am meisten bevorzugt mindestens $0,5 \text{ cm}^3$ aufweist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verbundes handelt es sich um einen flächenförmigen Verbund, wie er in der WO-A-02/056812 als „*absorbent material*“ beschrieben ist. Der Offenbarungsgehalt der WO-A-02/056812, insbesondere hinsichtlich des genauen Aufbaus des Verbundes, des Flächengewichtes seiner Bestandteile sowie seiner Dicke wird hiermit als Referenz eingeführt und stellt einen Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung dar.

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der Eingangs genannten Aufgaben liefert ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilde und ein Substrat und

gegebenenfalls ein Zusatzstoff miteinander in Kontakt gebracht werden. Als Substrate werden vorzugsweise diejenigen Substrate eingesetzt, die bereits vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verbund genannt wurden.

- 5 Einen Beitrag zur Lösung der Eingangs genannten Aufgaben liefert auch ein Verbund erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren, wobei dieser Verbund vorzugsweise die gleichen Eigenschaften aufweist wie der vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Verbund.
- 10 Einen weiteren Beitrag zur Lösung der Eingangs genannten Aufgaben liefern chemische Produkte beinhaltend die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilde oder einen erfindungsgemäßen Verbund. Bevorzugte chemische Produkte sind insbesondere Schäume, Formkörper, Fasern, Folien, Filme, Kabel, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmende Hygieneartikel, insbesondere Windeln und Damenbinden, Träger für pflanzen- oder pilz-
- 15 wachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe, Zusätze für Baustoffe, Verpackungsmaterialien oder Bodenzusätze.

Auch die Verwendung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten wasser-

20 absorbierenden Polymergebilde oder des erfindungsgemäßen Verbundes in chemischen Produkten, vorzugsweise in den vorstehend genannten chemischen Produkten, insbesondere in Hygieneartikeln wie Windeln oder Damenbinden, sowie die Verwendung der Superabsorberpartikel als Träger für pflanzen- oder pilz-

25 wachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe liefern einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben. Bei der Verwendung als Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe ist es bevorzugt, dass die pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe über einen durch den Träger kontrollierten Zeitraum abgegeben werden können.

30

Die Erfindung wird nun anhand von Figuren, Testmethoden und nicht limitierenden Beispielen näher erläutert.

Es zeigt die Figur 1 eine erste Ausgestaltung einer als Trommel ausgestalteten
5 Vorrichtung, welche zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden kann.

Es zeigt die Figur 2 eine zweite Ausgestaltung einer als Fallturm ausgestalteten
10 Vorrichtung, welche zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden kann.

Es zeigt die Figur 3 eine Ausgestaltung einer erfindungsgemäßen Polymerisationsvorrichtung, welche zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
15 verwendet werden kann.

Bei der in der Figur 1 gezeigten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die wasserabsorbierenden Polymergebilde 3 in einer sich um eine horizontale Achse drehenden Trommel 1 vorgelegt. Außerhalb der Trommel sind zwei gegenüberliegende Elektroden 2 angeordnet, mittels derer im Inneren der
20 Trommel 1 ein Plasma erzeugt werden kann. Innerhalb der Trommel können Rührpaddel oder andere Vorrichtungsbestandteile, welche ein besseres Durchmischen der wasserabsorbierenden Polymergebilde ermöglichen, vorgesehen sein (in der Figur 1 nicht gezeigt).

25 Bei der in der Figur 2 gezeigten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens fallen die wasserabsorbierenden Polymergebilde 3 in einem Fallturm 1 nach unten. Auf dem Weg nach unten passieren sie ein Plasma, welches durch zwei gegenüberliegende Elektroden 2 außerhalb des Fallturm 1 erzeugt wird.

In Figur 3 wird eine beispielhafte Ausführung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung 4 gezeigt. Darin folgt auf einen Polymerisationsbereich 5 ein Konfektionierbereich 6, an dem sich ein Plasmabehandlungsbereich 7 anschließt, auf dem ein Oberflächenvernetzungsbereich folgt. Abgesehen davon, dass weitere Bereiche
5 zwischen den hier gezeigten Bereichen vorgesehen werden können, weist der Plasmabehandlungsbereich 7 eine Plasmaquelle 8 und eine Mischvorrichtung 10 auf. Der Plasmabehandlungsbereich 7 kann, wie in Figur 1 oder 2 dargestellt, ausgeführt werden. Zudem ergeben sich weitere Einzelheiten zur der Ausgestaltung der Bereiche außer dem Plasmabehandlungsbereich aus WO 05/722075 A1.

10

TESTMETHODEN

Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit

Die Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit erfolgte über die Messung der
15 sogenannten „Free Swell Rate – FSR“ gemäß dem in der EP-A-0 443 627 auf der Seite 12 beschriebenen Testverfahren. Die Bestimmung erfolgt für die Partikelfraktion in einem Bereich von 300 bis 600 μm .

Bestimmung der Absorption unter Druck

20 Die als „AAP“ bezeichnete Absorption gegen einen Druck von 0,7 psi (etwa 50 g/cm^2) wird nach der ERT 442.2-02 bestimmt, wobei „ERT“ für „EDANA recommended Test“ und „EDANA“ für „European Disposables and Nonwovens Association“ steht. Die Bestimmung erfolgt für die Partikelfraktion in einem Bereich von 300 bis 600 μm .

25

Bestimmung der Retention

Die als „CRC“ bezeichnete Retention wird nach der ERT 441.2-02 bestimmt. Die Bestimmung erfolgt für die Partikelfraktion in einem Bereich von 300 bis 600 μm .

30 BEISPIELE

Polymergebilde (Pulver A)

Eine Monomerlösung bestehend aus 320 g Acrylsäure, die zu 75 Mol-% mit Natronlauge neutralisiert wurde (266,41 g 50 %ige NaOH), 400,66 g Wasser, 0,508 g Polyethylenglykol-300-diacrylat, 1,037 g Monoallylpolyethylenglykol-450-
5 monoacrylsäureester wird durch Spülen mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit und auf die Starttemperatur von 7°C abgekühlt. Nachdem die Starttemperatur erreicht wurde, wurde eine Initiatorlösung hinzugegeben (0,3 g Natriumperoxodisulfat in 5 g Wasser, 0,007 g 35%ige Wasserstoffperoxidlösung in 5 g Wasser und 0,015 g Ascorbinsäure in 1,5 g Wasser). Eine exotherme Polymerisations-
10 reaktion fand statt. Die adiabatische Endtemperatur betrug ca. 105 °C. Das entstandene Hydrogel wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 150°C 2 Stunden im Umlufttrockenschrank getrocknet. Das getrocknete Polymerisat wurde zunächst grob zerstoßen, mittels einer Schneidmühle SM 100 mit einer 2 mm-Conidurlochung gemahlen und auf ein Pulver mit einer Partikelgröße von 300 bis
15 600 µm gesiebt (Pulver A).

Nachvernetztes Polymergebilde (Pulver B)

100 g des Pulvers A werden mit einer Lösung aus 1,0 g Ethylencarbonat, 0,25 g $Al_2(SO_4)_3 \times 14 H_2O$, 0,3 g Aluminiumlactat und 3,0 g entionisiertes Wasser ver-
20 mischt. Dabei wird die Lösung mit einer Spritze (0,45 mm Kanüle) auf das sich in einem Mischer befindliche Polymerisatpulver aufgetragen. Das beschichtete Pulver wird anschließend im Umlufttrockenschrank bei 180 °C für 30 Minuten erhitzt
(Pulver B).

25 Beispiel 1

In einer in Fig. 1 als Querschnittsdarstellung gezeigten, sich um eine horizontale Achse drehenden Trommel werden 15 g wasserabsorbierende Polymergebilde als Ausgangsmaterial eingesetzt. Innerhalb der sich drehenden Trommel (eine DURAN[®] Glasflasche der Firma Schott Deutschland) werden durch außen ange-
30 brachte Elektroden (siehe die Figur 1) mit einer Leistung von etwa 90 Watt ein

Stickstoff- bzw. ein Luftplasma erzeugt, wobei der Gasdurchfluss etwa 200 ml/min betrug. Mittels eines LF-Generators wird eine Frequenz von etwa 40 kHz angelegt. Der Druck im Inneren der sich drehenden Trommel lag im Bereich von 0,2 bis 0,6 mbar und die wasserabsorbierenden Polymergebilde wurden dem Plasma für eine Dauer von etwa 6 Stunden ausgesetzt.

Als Ausgangsmaterial wurden nicht-oberflächennachvernetzte wasserabsorbierende Polymergebilde (Pulver A) sowie oberflächennachvernetzte wasserabsorbierende Polymergebilde (Pulver B) eingesetzt.

10

Vor und nach der Plasma-Behandlung der wasserabsorbierenden Polymergebilde wurden von den Pulvern A und B die Retention sowie der FSR-Wert bestimmt. Dabei wurden die folgenden in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse erhalten:

15 Tabelle 1:

Pulver	Plasma	FSR-Wert [g/g/sec]	Retention [g/g]
A	Ohne	0,36	30,0
A	N ₂	0,39	30,3
A	Luft	0,42	30,5
B	Ohne	0,25	29,5
B	N ₂	0,31	29,1
B	Luft	0,30	29,5

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Plasmabehandlung wasserabsorbierender Polymergebilde gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren die Absorptionsschwindigkeit sowohl von oberflächennachvernetzten als auch von nicht oberflächennachvernetzten wasserabsorbierenden Polymergebilden deutlich verbessert werden kann, ohne dass sich die Retention erkennbar verschlechtert.

Beispiel 2

100g Pulver A werden mit 0,5g Siperant[®] 22S der Evonik Degussa GmbH in einem Becherglas mittels eines Spatels vorsichtig homogen vermischt und einer Plasmabehandlung wie in Beispiel 1 unterworfen, um Pulver C zu erhalten. Die die FSR-Werte sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2:

10

Pulver	Plasma	FSR-Wert [g/g/sec]
A	Ohne	0,36
A	N ₂	0,39
C	N ₂	0,56

Die Ergebnisse zeigen, dass, über die deutliche Steigerung des FSR-Werts durch Plasmabehandlung hinaus, die Behandlung mit SiO₂ und Plasma eine weitere erhebliche Steigerung des FSR-Werts hervorruft.

PATENTANSPRÜCHE

1. Ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilden, beinhaltend die Verfahrensschritte:
- 5
- I) Bereitstellen einer Vielzahl von wasserabsorbierenden Polymergebilden;
- II) Behandeln der Oberfläche der im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde mit einem Plasma;
- 10
- wobei die wasserabsorbierenden Polymergebilde während des Verfahrensschrittes II) miteinander vermischt werden.
- 15 2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Vermischen der wasserabsorbierenden Polymergebilde zu einer Relativbewegung der wasserabsorbierenden Teilchen zueinander führt.
3. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Modifizierung der wasserabsorbierenden Polymergebilde im Verfahrensschritt II) in einer sich drehenden Trommel erfolgt, in der ein Plasma erzeugt wird.
- 20
4. Das Verfahren nach Anspruch 3, wobei die wasserabsorbierenden Polymergebilde in einer Menge von höchstens $0,8 \text{ g/cm}^3$ Trommelvolumen eingesetzt werden.
- 25
5. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilden auf teilneutralisierter, vernetzter Acrylsäure basieren.
- 30

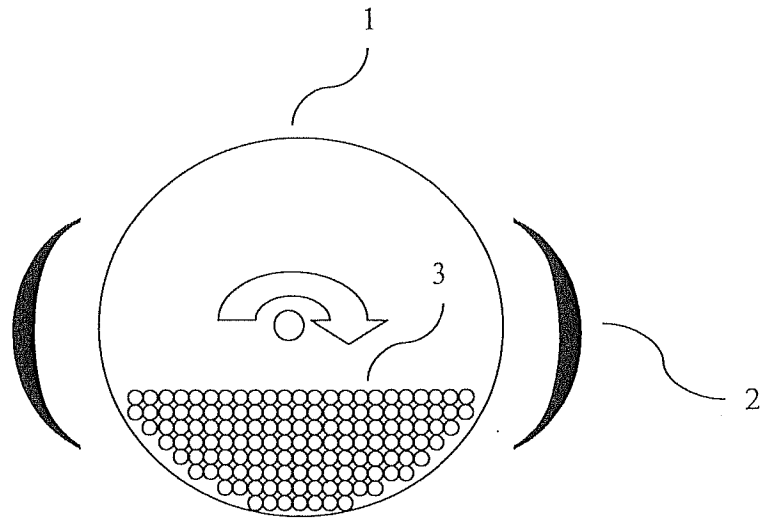
6. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde vor, während oder nach dem Verfahrensschritt II) oberflächennachvernetzt werden.
- 5
7. Das Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Oberflächennachvernetzung durch einen organischen, chemischen Oberflächennachvernetzer erfolgt.
8. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Plasma ein Stickstoffplasma, ein Luftplasma oder ein Wasserdampfplasma ist.
- 10
9. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Modifizierung der Oberfläche der im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde mit dem Plasma in einem Bereich von 10^{-6} sec bis 10^6 sec erfolgt.
- 15
10. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Modifizierung der Oberfläche der im Verfahrensschritt I) bereitgestellten wasserabsorbierenden Polymergebilde mit dem Plasma bei einem Druck in einem Bereich von 10^{-6} bis 5 bar erfolgt.
- 20
11. Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die wasserabsorbierenden Polymergebilde vor oder während des Verfahrensschrittes II) mit 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wasserabsorbierenden Polymergebilde, eines Füllstoffes vermischt werden.
- 25
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Verfahrensschritt I) die Vielzahl an wasserabsorbierenden Polymergebilden mit

einer Vielzahl von anorganischen Teilchen gemischt bereitgestellt werden.

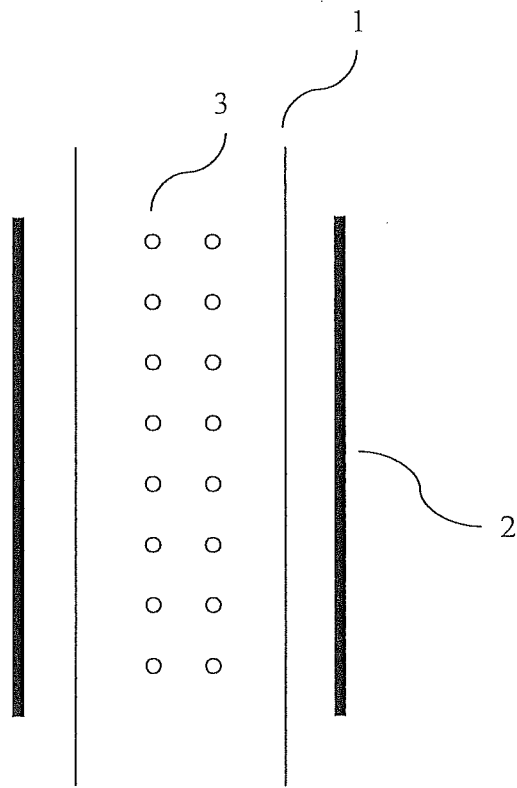
13. Eine Vorrichtung (4) zur Herstellung eines plasmabehandelten wasserabsorbierenden Polymergebildes, beinhaltend fluidleitend miteinander verbunden und unmittelbar oder mittelbar aufeinander folgend als Vorrichtungsbestandteile:
- 5
- V1 einen Polymerisationsbereich (5),
- V2 einem Konfektionierungsbereich (6),
- 10 V3 einen Plasmabehandlungsbereich (7),
- wobei der Plasmabehandlungsbereich eine Plasmaquelle (8) und eine Mischvorrichtung (9) beinhaltet.
14. Die Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei vor oder nach dem Plasmabehandlungsbereich ein Oberflächenvernetzungsbereich (10) vorgesehen ist.
- 15
15. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 oder 14 eingesetzt wird.
- 20
16. Oberflächenmodifizierte wasserabsorbierende Polymergebilde, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder 15.
17. Oberflächenmodifizierte wasserabsorbierende Polymergebilde nach Anspruch 16, wobei die Polymergebilde einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten FSR-Wert von mindestens 0,3 g/g/sec aufweisen.
- 25
18. Oberflächenmodifizierte wasserabsorbierende Polymergebilde nach Anspruch 16 oder 17, wobei die Polymergebilde eine gemäß der hierin be-
- 30

schriebenen Testmethode bestimmte Absorption unter Druck von mindestens 20 g/g aufweisen.

19. Ein Verbund, beinhaltend oberflächenmodifizierte wasserabsorbierende
5 Polymergebilde nach einem der Ansprüche 16 bis 18 und ein Substrat.
20. Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei die oberflächen-
modifizierten wasserabsorbierenden Polymergebilde nach einem der An-
sprüche 16 bis 18 und ein Substrat und gegebenenfalls ein Hilfsmittel
10 miteinander in Kontakt gebracht werden.
21. Ein Verbund, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 20.
22. Schäume, Formkörper, Fasern, Folien, Filme, Kabel, Dichtungsmateria-
15 lien, flüssigkeitsaufnehmende Hygieneartikel, Träger für pflanzen- und
pilzwachstumregulierende Mittel, Verpackungsmaterialien, Bodenzusätze
oder Baustoffe, beinhaltend die oberflächenmodifizierten wasserab-
sorbierenden Polymergebilde nach einem der Ansprüche 16 bis 18 oder
den Verbund nach Anspruch 19 oder 20.
- 20
23. Verwendung der oberflächenmodifizierten wasserabsorbierenden Poly-
mergebilde nach einem der Ansprüche 16 bis 18 oder des Verbunds nach
Anspruch 19 oder 20 in Schäumen, Formkörpern, Fasern, Folien, Filmen,
Kabeln, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmenden Hygienearti-
25 keln, Trägern für pflanzen- und pilzwachstumregulierenden Mitteln,
Verpackungsmaterialien, Bodenzusätzen, zur kontrollierten Freisetzung
von Wirkstoffen oder in Baustoffen.

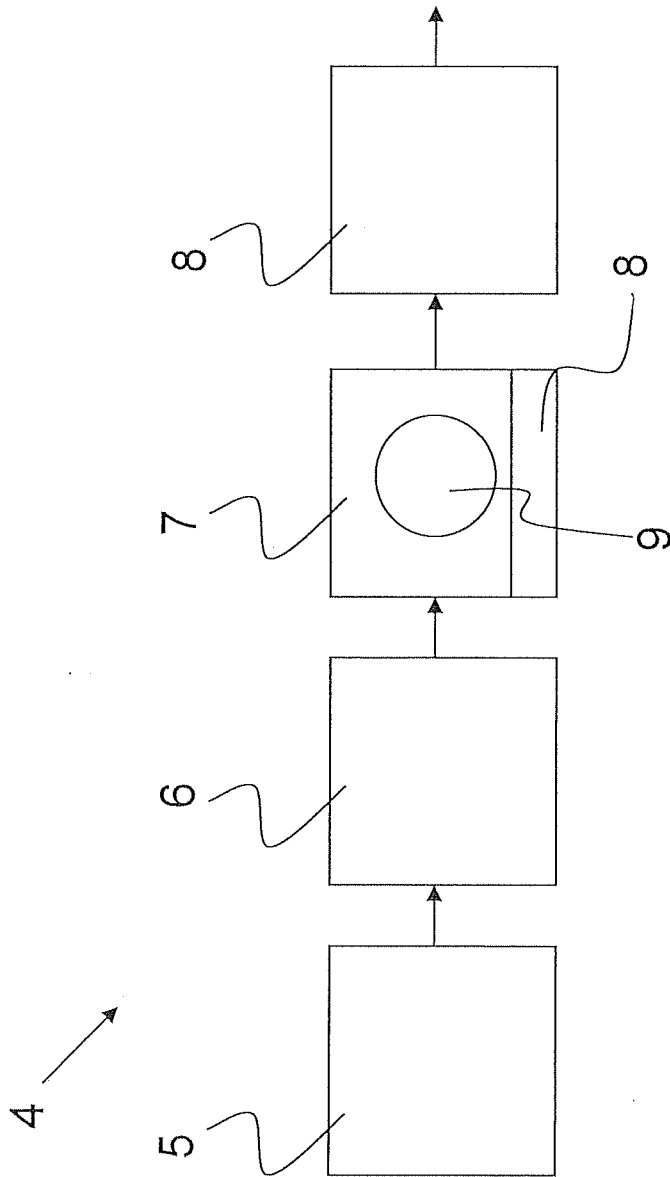


Figur 1



Figur 2

Figur 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/062028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08J7/12 C08L101/14 B29C59/14 B01J19/08
 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)
 C08J C08L B29C B01J A61L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/080259 A1 (UNIV DURHAM [GB]; BADYAL JAS PAL SINGH [GB]; SCHOFIELD WAYNE CHRISTOPH) 2 October 2003 (2003-10-02) claims 1,2,3,22 page 4, paragraph 1 page 17, paragraph 2 ----- -/--	1-12

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	*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
E earlier document but published on or after the international filing date	*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
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)	*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	* & * document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 January 2011	Date of mailing of the international search report 21/01/2011
--	--

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 Costantini, Nicola
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/062028

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CORDIN ARPAGAU, AXEL SONNENFELD, PHILIPP RUDOLF VON ROHR: "A Downer Reactor for Short-time Plasma Surface Modification of Polymer Powders", CHEM. ENG. TECHNOL., vol. 28, no. 1, 31 January 2005 (2005-01-31), pages 87-94, XP002614064, page 87, left-hand column, paragraph 3 page 87, right-hand column, paragraph 3 - page 88, left-hand column, paragraph 1 page 88; figure 1	1-15
X	----- US 6 222 091 B1 (BEIHOFFER THOMAS W [US] ET AL) 24 April 2001 (2001-04-24) claims 1,13,14 column 5, paragraph 2 column 39, paragraph 1 - paragraph 2	16,17
X	----- WO 02/058841 A2 (BASF AG [DE]; FUNK RUEDIGER [DE]; HERFERT NORBERT [US]; HOSS ULRIKE [D]) 1 August 2002 (2002-08-01) claims 1,13 page 2, paragraph 6 page 16, paragraph 5 - page 17, paragraph 6 Beispiel 1-6; page 25; table 1	16-23
X	----- US 2007/244283 A1 (RIEGEL ULRICH [DE] ET AL) 18 October 2007 (2007-10-18) claims 1,5 page 8, paragraph 112 - page 9, paragraph 120	16-18
Y	----- DE 10 2007 024080 A1 (EVONIK STOCKHAUSEN GMBH [DE]) 27 November 2008 (2008-11-27) claims 1,9,10,11 figure 1	13-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/062028

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03080259	A1	02-10-2003	AT 326293 T 15-06-2006
			AU 2003219284 A1 08-10-2003
			EP 1492630 A1 05-01-2005
			US 2006008592 A1 12-01-2006
US 6222091	B1	24-04-2001	US 2001029358 A1 11-10-2001
WO 02058841	A2	01-08-2002	AU 2002246049 A1 06-08-2002
US 2007244283	A1	18-10-2007	CN 1938371 A 28-03-2007
			DE 102004015686 A1 27-10-2005
			EP 1735375 A1 27-12-2006
			WO 2005097881 A1 20-10-2005
			JP 4587327 B2 24-11-2010
			JP 2007530752 T 01-11-2007
DE 102007024080	A1	27-11-2008	CN 101310777 A 26-11-2008
			EP 2147043 A2 27-01-2010
			WO 2008141821 A2 27-11-2008
			JP 2010528128 T 19-08-2010
			KR 20100019416 A 18-02-2010
			US 2010130950 A1 27-05-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J7/12 C08L101/14 B29C59/14 B01J19/08 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08J C08L B29C B01J A61L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 03/080259 A1 (UNIV DURHAM [GB]; BADIYAL JAS PAL SINGH [GB]; SCHOFIELD WAYNE CHRISTOPH) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) Ansprüche 1,2,3,22 Seite 4, Absatz 1 Seite 17, Absatz 2 ----- -/--	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist 		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
11. Januar 2011		21/01/2011
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 Costantini, Nicola

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	CORDIN ARPAGAU, AXEL SONNENFELD, PHILIPP RUDOLF VON ROHR: "A Downer Reactor for Short-time Plasma Surface Modification of Polymer Powders", CHEM. ENG. TECHNOL., Bd. 28, Nr. 1, 31. Januar 2005 (2005-01-31), Seiten 87-94, XP002614064, Seite 87, linke Spalte, Absatz 3 Seite 87, rechte Spalte, Absatz 3 - Seite 88, linke Spalte, Absatz 1 Seite 88; Abbildung 1 -----	1-15
X	US 6 222 091 B1 (BEIHOFFER THOMAS W [US] ET AL) 24. April 2001 (2001-04-24) Ansprüche 1,13,14 Spalte 5, Absatz 2 Spalte 39; Absatz 1 - Absatz 2 -----	16,17
X	WO 02/058841 A2 (BASF AG [DE]; FUNK RUEDIGER [DE]; HERFERT NORBERT [US]; HOSS ULRIKE [D]) 1. August 2002 (2002-08-01) Ansprüche 1,13 Seite 2, Absatz 6 Seite 16, Absatz 5 - Seite 17, Absatz 6 Beispiel 1-6; Seite 25; Tabelle 1 -----	16-23
X	US 2007/244283 A1 (RIEGEL ULRICH [DE] ET AL) 18. Oktober 2007 (2007-10-18) Ansprüche 1,5 Seite 8, Absatz 112 - Seite 9, Absatz 120 -----	16-18
Y	DE 10 2007 024080 A1 (EVONIK STOCKHAUSEN GMBH [DE]) 27. November 2008 (2008-11-27) Ansprüche 1,9,10,11 Abbildung 1 -----	13-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/062028

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03080259 A1	02-10-2003	AT 326293 T	15-06-2006
		AU 2003219284 A1	08-10-2003
		EP 1492630 A1	05-01-2005
		US 2006008592 A1	12-01-2006
US 6222091 B1	24-04-2001	US 2001029358 A1	11-10-2001
WO 02058841 A2	01-08-2002	AU 2002246049 A1	06-08-2002
US 2007244283 A1	18-10-2007	CN 1938371 A	28-03-2007
		DE 102004015686 A1	27-10-2005
		EP 1735375 A1	27-12-2006
		WO 2005097881 A1	20-10-2005
		JP 4587327 B2	24-11-2010
		JP 2007530752 T	01-11-2007
DE 102007024080 A1	27-11-2008	CN 101310777 A	26-11-2008
		EP 2147043 A2	27-01-2010
		WO 2008141821 A2	27-11-2008
		JP 2010528128 T	19-08-2010
		KR 20100019416 A	18-02-2010
		US 2010130950 A1	27-05-2010