

(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

29. November 2012 (29.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/160174 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61L 15/22 (2006.01) *B01F 11/00* (2006.01)
A61L 15/60 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
B01F 7/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059777

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2012 (24.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11167609.4 26. Mai 2011 (26.05.2011) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEISMANTEL, Matthias** [DE/DE]; Deutlbacher Str.2, 63637 Jossgrund (DE). **RIEGEL, Ulrich** [DE/DE]; Kardinal von Bettingerstr. 6, 66849 Landstuhl (DE). **BRAUN, Markus** [DE/DE]; In der unteren Rombach 3, 69118 Heidelberg (DE). **WENDKER, Martin** [DE/DE]; Fauthstraße 7, 67549 Worms (DE). **GIEGER, Thomas** [DE/DE]; Kopenhagener Weg 4e, 67069 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/160174 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBING POLYMER PARTICLES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASSERABSORBIERENDER POLYMERPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing water-absorbing polymer particles by polymerizing an aqueous monomer solution in a kneader having at least two shafts that rotate in an axially parallel manner, wherein the reaction mixture is transported in the axial direction and the area at the beginning of the kneader is trace heated.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung in einem Knetter mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen, wobei die Reaktionsmischung in axialer Richtung transportiert und der Bereich am Anfang des Kneters begleitbeheizt wird.

Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung in einem Knetter mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen, wobei die Reaktionsmischung in axialer Richtung transportiert und der Bereich am Anfang des Kneters begleitbeheizt wird.
- 10 Wasserabsorbierende Polymerpartikel werden zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden auch als Superabsorber bezeichnet.
- 15 Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel wird in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 71 bis 103, beschrieben.

20 Die Eigenschaften der wasserabsorbierenden Polymerpartikel können beispielsweise über die verwendete Vernetzermenge eingestellt werden. Mit steigender Vernetzermenge sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) durchläuft ein Maximum.

25 Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Permeabilität des gequollenen Gelbetts (SFC) in der Windel und Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi), werden wasserabsorbierende Polymerpartikel im allgemeinen oberflächennachvernetzt. Dadurch steigt der Vernetzungsgrad der Partikeloberfläche, wodurch die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi) und die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) zumindest teilweise entkoppelt werden können. Diese Oberflächennachvernetzung kann in

30 wässriger Gelpase durchgeführt werden. Vorzugsweise werden aber getrocknete, gemahlene und abgeseibte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Oberflächenachvernetzer beschichtet und thermisch oberflächennachvernetzt. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der wasserabsorbierenden Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können.

35

Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel in einem Knetter mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen wird beispielsweise in WO 01/038402 A1, WO 03/022896 A1 und WO 2006/034806 A1 beschrieben.

40 Gemäß WO 01/038402 A1 wird die Reaktionswärme zu mindestens 25% durch Verdampfung von Wasser abgeführt.

2

WO 03/022896 A1 lehrt, dass zumindest ein Teil des in den Knetter dosierten Wassers als Wasserdampf zugeführt wird.

5 Die WO 2006/034806 A1 betrifft weitere Aspekte der Polymerisation wie den Füllgrad des Knetters, den Inhibitorgehalt der Monomerlösung, die Temperatur in der Reaktionszone und die Rückvermischung während der Polymerisation.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel, insbesondere von wasserabsorbierenden Polymerpartikeln mit hoher Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und wenig extrahierbaren Anteilen (Extrahierbaren).

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

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

25 in einem Knetter mit einem Reaktionsvolumen von mindestens 0,1 m³ und mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen, wobei sich auf den Wellen mehrere Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung der am Anfang des Knetters zugegebenen Reaktionsmischung in axialer Richtung zum Ende des Knetters bewirken, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomerlösung von 0,01 bis 0,2 Gew.-% Initiator c), bezogen auf unneutralisiertes Monomer a), enthält, die Knetteraußenwand im Bereich des Zulaufs begleitbeheizt wird und die Temperatur der Begleitheizung mindestens 110°C beträgt.

30

Die Monomerlösung enthält vorzugsweise von 0,02 bis 0,18 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,04 bis 0,16 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,15 Gew.-%, Initiator c), jeweils bezogen auf unneutralisiertes Monomer a).

35

In eine besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Initiator c) zu vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, ein Peroxid. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Initiator c) zu vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, Natriumperoxodisulfat.

40

3

Die Temperatur der Begleitheizung beträgt vorzugsweise mindestens 115°C, besonders bevorzugt mindestens 118°C, ganz besonders bevorzugt mindestens 120°C.

5 Durch die Begleitheizung im vorderen Bereich des Kneters zerfallen die meisten Initiatoren
möglicherweise bereits in der Nähe des Zulaufs. Bei einer damit verbundenen entsprechend
längeren Verweilzeit der frühzeitig gebildeten Startradikale kann bereits mit weniger Initiator ein
hoher Monomerumsatz erreicht werden. Durch weniger Initiator wiederum wird das Verhältnis
10 von Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und extrahierbaren Anteilen (Extrahierbaren) günstig
beeinflusst. Peroxide wie Natriumperoxodisulfat zerfallen thermisch und können daher beson-
ders leicht durch entsprechende Temperaturkontrolle beeinflusst werden.

Eine ebenfalls mögliche Verlängerung der Verweilzeit im Kneter würde zwar auch zu einem hohen Monomerumsatz führen, aber gleichzeitig in unerwünschter Weise die Kapazität senken.

15 Diese Wirkung hängt möglicherweise auch vom Reaktions- bzw. Reaktorvolumen ab. Das Re-
aktorvolumen beträgt daher vorzugsweise mindestens 0,5 m³, besonders bevorzugt mindestens
1 m³, ganz besonders bevorzugt mindestens 2 m³, wobei das Reaktorvolumen das Füllvolumen
des Reaktors ist.

20 Der vordere Bereich der Kneteraußenwand umfasst vorzugsweise die vorderen 50%, beson-
ders bevorzugt die vorderen 70%, ganz besonders bevorzugt die vorderen 90%, der Kneterau-
ßenwand, wobei die Prozentangaben die Längenprozent des Kneters beginnend mit der Seite
des Zulaufs einschließlich der Stirnwand bedeuten.

25 Es ist wichtig, dass insbesondere der vordere Bereich des Kneters entsprechend begleitbeheizt
wird. Dadurch werden die Reaktionstemperaturen bereits frühzeitig angehoben und viele Start-
radikale gebildet. Es kann auch die gesamte Außenwand begleitbeheizt werden.

30 Die Reaktoraußenwand wird vorzugsweise mittels eines Doppelmantels begleitbeheizt. Als
Wärmeträger sind Warmwasser und Heißdampf geeignet. Hierbei ist Heißdampf bevorzugt, da
die Temperatur des Heißdampfes sehr einfach über den Druck eingestellt werden kann. Dies
kann beispielsweise durch Entspannung von höher gespanntem Wasserdampf mit anschlie-
ßender Sättigung des so erzeugten überhitzten Wasserdampfes erfolgen.

35 Der Heißdampf weist einen Druck von vorzugsweise 1,4 bis 16 bar, besonders bevorzugt von
1,8 bis 11 bar, ganz besonders bevorzugt von 2 bis 4 bar, auf.

40 Die erfindungsgemäße Begleitheizung ermöglicht die Polymerisation bei deutlich höheren Tem-
peraturen. Die Begleitheizung wird dabei so eingestellt, dass die maximale Temperatur der Re-
aktionsmischung vorzugsweise mindestens 105°C, besonders bevorzugt mindestens 108°C,
ganz besonders bevorzugt mindestens 110°C, beträgt. Überraschenderweise führen die hohen
Reaktionstemperaturen zu keiner messbaren Verschlechterung der Produkteigenschaften.

4

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Knetter weisen mindestens zwei achsparallel rotierende Wellen auf, wobei sich auf den Wellen üblicherweise mehrere Knet- und Transportelemente befinden.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Knetter sind beispielsweise von der List AG (Arisdorf; Schweiz) erhältlich und in der CH 664 704 A5, EP 0 517 068 A1, WO 97/12666 A1, DE 21 23 956 A1, EP 0 603 525 A1, DE 195 36 944 A1 und DE 41 18 884 A1 beschrieben.

- 10 Solche Knetter mit mindestens zwei Wellen erzielen durch die Anordnung der Knet- und Transportelemente eine hohe Selbstreinigung, die für eine kontinuierliche Polymerisation eine wichtige Anforderung ist. Vorzugsweise rotieren die beiden Wellen gegenläufig zueinander.

- 15 Auf der Rührwelle sind die Scheibensegmente propellerartig angeordnet. Als Knet- und Transportelemente sind beispielsweise wandgängige Mischbarren sowie L- oder U-förmig ausgeformte Aufsätze geeignet.

Im Folgenden wird die Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel näher erläutert:

- 20 Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension hergestellt und sind üblicherweise wasserunlöslich.

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

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

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

- 35 Verunreinigungen können einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation haben. Daher sollten die eingesetzten Rohstoffe eine möglichst hohe Reinheit aufweisen. Es ist daher oft vorteilhaft die Monomeren a) speziell zu reinigen. Geeignete Reinigungsverfahren werden beispielsweise in der WO 02/055469 A1, der WO 03/078378 A1 und der WO 2004/035514 A1 beschrieben. Ein geeignetes Monomer a) ist beispielsweise eine gemäß WO 2004/035514 A1 gereinigte Acrylsäure mit 99,8460 Gew.-% Acrylsäure, 0,0950 Gew.-% Essigsäure, 0,0332 Gew.-% Wasser, 0,0203 Gew.-% Propionsäure, 0,0001 Gew.-% Furfurale, 0,0001 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, 0,0003 Gew.-% Diacrylsäure und 0,0050 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether.
- 40

5

Der Anteil an Acrylsäure und/oder deren Salzen an der Gesamtmenge der Monomeren a) beträgt vorzugsweise mindestens 50 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 mol-%.

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

Die Monomerlösung enthält vorzugsweise bis zu 250 Gew.-ppm, bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindestens

- 10 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf das unneutralisierte Monomer a). Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

- 15 Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder alpha-Tocopherol (Vitamin E).

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

- 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, Trimethylolpropantriacyrylat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Tetraallyloxyethan, wie in EP 0 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in
30 EP 0 547 847 A1, EP 0 559 476 A1, EP 0 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 03/104299 A1, WO 03/104300 A1, WO 03/104301 A1 und DE 103 31 450 A1 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 103 31 456 A1 und DE 103 55 401 A1 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 02/032962 A2
35 beschrieben.

Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittriallylether, Tetraallyloxyethan, Methylenbismethacrylamid, 15-fach ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat und Triallylamin.

- 40 Ganz besonders bevorzugte Vernetzer b) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerine, wie sie

6

beispielsweise in WO 03/104301 A1 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Di- und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glycerins. Ganz besonders bevorzugt sind Di- oder Triacrylate des 1- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerins. Am meisten bevorzugt sind die Triacrylate des 3- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerins, insbesondere das Triacrylat des 3-fach ethoxylierten Glycerins.

Die Menge an Vernetzer b) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6 Gew.-%, jeweils bezogen auf unneutralisiertes Monomer a). Mit steigendem Vernetzergehalt sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² durchläuft ein Maximum.

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 aber vorzugsweise ein Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Deutschland) erhältlich.

Mit den ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren a) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat.

Als wasserlösliche Polymere e) können Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, modifizierte Cellulose, wie Methylcellulose oder Hydroxyethylcellulose, Gelatine, Polyglykole oder Polyacrylsäuren, vorzugsweise Stärke, Stärkederivate und modifizierte Cellulose, eingesetzt werden.

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

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

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

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

Es ist aber auch möglich die Neutralisation nach der Polymerisation auf der Stufe des bei der Polymerisation entstehenden Polymergels durchzuführen. Weiterhin ist es möglich bis zu 40 mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 mol-%, der Säuregruppen vor der Polymerisation zu neutralisieren indem ein Teil des Neutralisationsmittels bereits der Monomerlösung zugesetzt und der gewünschte Endneutralisationsgrad erst nach der Polymerisation auf der Stufe des Polymergels eingestellt wird. Wird das Polymergel zumindest teilweise nach der Polymerisation neutralisiert, so wird das Polymergel vorzugsweise mechanisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Extruders, wobei das Neutralisationsmittel aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen und dann sorgfältig untergemischt werden kann. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung extrudiert werden.

Das Polymergel wird dann vorzugsweise mit einem Bandtrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, beträgt, wobei der Restfeuchtegehalt gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" bestimmt wird. Bei einer zu hohen Restfeuchte weist das getrocknete 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 Gels beträgt vor der Trocknung vorzugsweise von 25 und

8

90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%. Wahlweise kann zur Trocknung aber auch ein Wirbelbettrockner oder ein Schau-
feltrockner verwendet werden.

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

- 10 Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vor-
zugsweise mindestens 200 µm, besonders bevorzugt von 250 bis 600 µm, ganz besonders von
300 bis 500 µm. Die mittlere Partikelgröße der Produktfraktion kann mittels der von der EDANA
empfohlenen Testmethode Nr. WSP 220.2-05 "Partikel Size Distribution" ermittelt werden, wo-
bei die Massenanteile der Siebfractionen kumuliert aufgetragen werden und die mittlere Parti-
kelgröße graphisch bestimmt wird. Die mittlere Partikelgröße ist hierbei der Wert der Maschen-
15 weite, der sich für kumulierte 50 Gew.-% ergibt.

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

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

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

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

- 35 Bei der Polymerisation in einem Knetreaktor werden die zu kleinen Polymerpartikel vorzugswei-
se während des letzten Drittels der Polymerisation zugesetzt.

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

9

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

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

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

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

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

Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften 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 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.

Des weiteren sind in DE 40 20 780 C1 zyklische Karbonate, in DE 198 07 502 A1 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, in DE 198 07 992 C1 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE 198 54 573 A1 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE 198 54 574 A1 N-Acyl-2-Oxazolidinone, in DE 102 04 937 A1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A1 bityklische Amidoacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 03/031482 A1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Oberflächennachvernetzer beschrieben.

Bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind Ethylenkarbonat, Ethylenglykoldiglycidylether, Umsetzungsprodukte von Polyamiden mit Epichlorhydrin und Gemische aus Propylenglykol und 1,4-Butandiol.

10

Ganz besonders bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, 2-Oxazolidinon und 1,3-Propandiol.

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

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 vor, während oder nach der Oberflächennachvernetzung 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, Eisen 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 Hydroxid, Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, 20 Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat, Citrat und Lactat, möglich. Es sind auch Salze mit unterschiedlichen Gegenionen möglich, beispielsweise basische Aluminiumsalze, wie Aluminiummonoacetat oder Aluminiummonolaktat. Aluminiumsulfat, Aluminiummonoacetat und Aluminiumlaktat sind bevorzugt. Außer Metallsalzen können auch Polyamine als polyvalente Kationen eingesetzt werden.

25

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 die Polymerpartikel.

30 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 thermisch getrocknet, wobei die Oberflächennachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

35

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 Maschi-

40

nenbau GmbH; Paderborn; Deutschland), Vrieco-Nauta Continuous Mixer (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande), Processall Mixmill Mixer (Processall Incorporated; Cincinnati; USA) und Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande). Es ist aber auch möglich die Oberflächennachvernetzerlösung in einem Wirbelbett aufzusprühen.

5

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.

10

Wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel verwendet, so wird vorteilhaft ein Tensid zugesetzt. Dadurch wird das Benetzungsverhalten verbessert und die Verklumpungsneigung vermindert. Vorzugsweise werden aber Lösungsmittelgemische eingesetzt, beispielsweise Isopropanol/Wasser, 1,3-Propandiol/Wasser und Propylenglykol/Wasser, wobei das Mischungsmassenverhältnis vorzugsweise von 20:80 bis 40:60 beträgt.

15

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

20

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

25

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

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach der thermischen Trocknung gekühlt. Die Kühlung wird vorzugsweise in Kontaktkühlern, besonders bevorzugt Schaufelkühlern, ganz besonders bevorzugt Scheibenkühlern, durchgeführt. Geeignete Kühler sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Holo-Flite® coolers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) und Nara Paddle Cooler (NARA Machinery Europe; Frechen; Deutschland). Überdies können auch Wirbelschichtkühler eingesetzt werden.

35

40

12

Im Kühler werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel auf 20 bis 150°C, vorzugsweise 30 bis 120°C, besonders bevorzugt 40 bis 100°C, ganz besonders bevorzugt 50 bis 80°C, abgekühlt.

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

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

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

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

- 30 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen einen Feuchtegehalt von vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, auf, wobei der Feuchtegehalt gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" bestimmt wird.

- 35 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasserabsorbierenden Polymerpartikel haben einen Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von 300 bis 600 µm von vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%.

- 40 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 22 g/g, besonders bevorzugt mindestens 24 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 26 g/g, auf. Die Zentrifugenretenti-

onskapazität (CRC) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 60 g/g. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation" bestimmt.

5

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 22 g/g, besonders bevorzugt mindestens 24 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 26 g/g, auf. Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 35 g/g. Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² wird analog der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure, Gravitric Determination" bestimmt, wobei statt eines Drucks von 21,0 g/cm² ein Druck von 49,2 g/cm² eingestellt wird.

10

15

Methoden:

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 (Avenue Eugène Plasky, 157, 1030 Brüssel, Belgien, www.edana.org) und INDA (1100 Crescent Green, Suite 115, Cary, North Carolina 27518, U.S.A., www.inda.org). Diese Veröffentlichung ist sowohl von EDANA als auch von INDA erhältlich.

20

25

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.

Quellgeschwindigkeit (Free Swell Rate)

30

Zur Bestimmung der Quellgeschwindigkeit (FSR) werden 1,00 g (= W1) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel in ein 25 ml Becherglas eingewogen und gleichmäßig auf dessen Boden verteilt. Dann werden 20 ml einer 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung mittels eines Dispensers in ein zweites Becherglas dosiert und der Inhalt dieses Glases wird dem ersten zügig hinzugefügt und eine Stoppuhr gestartet. Sobald der letzte Tropfen Salzlösung absorbiert wird, was man am Verschwinden der Reflexion auf der Flüssigkeitsoberfläche erkennt, wird die Stoppuhr angehalten. Die genaue Flüssigkeitsmenge, die aus dem zweiten Becherglas ausgegossen und durch das Polymer im ersten Becherglas absorbiert wurde, wird durch Rückwägung des zweiten Becherglases genau bestimmt (=W2). Die für die Absorption benötigte Zeitspanne, die mit der Stoppuhr gemessen wurde, wird als t bezeichnet. Das Verschwinden des letzten Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche wird als Zeitpunkt t bestimmt.

35

40

Daraus errechnet sich die Quellgeschwindigkeit (FSR) wie folgt:

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

- 5 Wenn der Feuchtegehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel jedoch mehr als 3 Gew.-% beträgt, so ist das Gewicht W1 um diesen Feuchtegehalt zu korrigieren.

Flüssigkeitsweiterleitung (Saline Flow Conductivity)

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

$$\text{SFC [cm}^3\text{s/g]} = (\text{Fg}(t=0) \times L0) / (d \times A \times WP),$$

- 25 wobei $\text{Fg}(t=0)$ der Durchfluss an NaCl-Lösung in g/s ist, der anhand einer linearen Regressionsanalyse der Daten $\text{Fg}(t)$ der Durchflussbestimmungen durch Extrapolation gegen $t=0$ erhalten wird, $L0$ die Dicke der Gelschicht in cm, d die Dichte der NaCl-Lösung in g/cm^3 , A die Fläche der Gelschicht in cm^2 und WP der hydrostatische Druck über der Gelschicht in dyn/cm^2 .

pH-Wert

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

Restmonomer

- 35 Der Gehalt an Restmonomer der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode WSP Nr. 210.2-02 "Residual Monomers" bestimmt.

Feuchtegehalt

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

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.

5

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

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

10

Extrahierbare

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

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

20

Durch kontinuierliches Mischen von entionisiertem Wasser, 50gew.-%iger Natronlauge und Acrylsäure wurde eine Acrylsäure/Natriumacrylatlösung hergestellt, so dass der Neutralisationsgrad 71,0 mol-% entsprach. Der Feststoffgehalt der Monomerlösung betrug 42,0 Gew.-%. Als Vernetzer wurde 3-fach ethoxiliertes Glycerintriacrylat (ca. 85gew.-%ig) verwendet. Die Einsatzmenge betrug 0,383 Gew.-%, bezogen auf unneutralisierte Acrylsäure.

25

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation wurden 0,0023 Gew.-% Ascorbinsäure, 0,2 Gew.-% Natriumperoxodisulfat und 0,0006 Gew.-% Wasserstoffperoxid, jeweils bezogen auf unneutralisierte Acrylsäure, eingesetzt. Zusätzlich wurden 0,04 Gew.-% Zitronensäure, bezogen auf unneutralisierte Acrylsäure, in die Monomerlösung dosiert.

30

Zwischen dem Zugabepunkt für Vernetzer und den Zugabestellen für die Wasserstoffperoxid/Natriumperoxodisulfat wurde die Monomerlösung mit Stickstoff inertisiert. Die Zitronensäure wurde unmittelbar vor dem Reaktor und die Ascorbinsäure erst im Reaktor zugesetzt.

35

Die Reaktion wurde in einem Reaktor vom Typ List ORP 250 Contikneter, (LIST AG; Arisdorf; Schweiz) durchgeführt. Der Durchsatz der Monomerlösung betrug 1200 kg/h. Die Reaktionslösung hatte am Zulauf eine Temperatur von 33°C. Die Temperatur des Wassers im Doppelmantel des Reaktors wurde auf 95°C eingestellt. Die maximale Temperatur der Reaktionsmischung betrug 104°C. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktor betrug 9 Minuten.

40

16

Das erhaltene Polymergel wurde auf einen Bandrockner aufgegeben. Auf dem Bandrockner wurde das Polymergel kontinuierlich mit einem Luft/Gasgemisch umströmt und bei 175°C getrocknet. Die Verweilzeit im Bandrockner betrug 43 Minuten.

- 5 Das getrocknete Polymergel wurde gemahlen und auf eine Partikelgrößenfraktion von 200 bis 850µm abgesiebt. Das so erhaltene Grundpolymer hatte folgende Eigenschaften:

	CRC:	36,3 g/g
	Extrahierbare:	13,9 Gew.-%
10	Feuchtegehalt:	2,1 Gew.-%
	Restmonomere:	300 ppm

- 15 In einem Schugi Flexomix® vom Typ: FX 160 (Hosokawa-Micron B.V.; Doetinchem; Niederlande) wurde das Grundpolymer mittels getrennter Zweistoffdüsen mit einer Oberflächennachvernetzungslösung und einer Aluminiumlaktatlösung beschichtet und anschließend direkt in einem NARA-Paddle-Dryer vom Typ NPD 5W8 (GMF Gouda; Waddinxveen; Niederlande) 45 Minuten bei 195°C getrocknet.

Es wurden folgende Mengen in den Schugi Flexomix® dosiert:

20	500 kg/h	Grundpolymer
	15,3 kg/h	Oberflächennachvernetzungslösung
	3,00 kg/h	25gew.-%ige wässrige Aluminiumlaktatlösung

- 25 Die Oberflächennachvernetzungslösung enthielt 2,0 Gew.-% N-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, 2,0 Gew.-% 1,3-Propandiol, 35,6 Gew.-% Isopropanol, 60,4 Gew.-% entionisiertes Wasser und 0,03 Gew.-% Sorbitanmonolaurat.

- 30 Die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel wurden anschließend in einem NARA-Paddle-Cooler vom Typ NPD 3W9 (GMF Gouda; Waddinxveen; Niederlande) auf ca. 60°C abgekühlt, mit 2,06 kg/h Wasser nachbefeuchtet und anschließend noch einmal auf 200 bis 850 µm abgesiebt.

- 35 Die verwendeten oberflächennachvernetzten wasserabsorbierenden Polymerpartikel hatten folgendes Eigenschaftsprofil:

	CRC:	29,3 g/g
	AUL0.7psi:	24,3 g/g
	SFC:	41x10 ⁻⁷ cm ³ s/g
40	FSR	0,15 g/gs
	pH-Wert	6,1

Extrahierbare: 9,7 Gew.-%
 Feuchtegehalt 0,2 Gew.-%
 Restmonomer 350 ppm

5

Beispiel 2

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1. Die Temperatur des Reaktordoppelmantels wurde mittels Heißdampfes auf 120°C eingestellt. Die maximale Temperatur der Reaktionsmischung betrug 112°C. Die Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat wurde in drei Stufen gesenkt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

10

Tab. 1: Grundpolymer

Natriumpersulfat [Gew.-%]*)	0,2	0,184	0,164	0,147
CRC [g/g]	36,3	36,6	36,6	36,3
Extrahierbare [Gew.-%]	13,9	13,1	13,0	12,1
Feuchtegehalt [Gew.-%]	2,1	1,8	1,8	1,9
Restmonomere [ppm]	300	315	365	370

15

*) bezogen auf unneutralisierte Acrylsäure

Tab. 2: Endprodukt

Natriumpersulfat [Gew.-%]*)	0,2	0,184	0,164	0,147
CRC [g/g]	29,3	29,7	29,2	29,6
AUL0.7psi [g/g]	24,3	24,7	24,1	24,6
SFC [10^{-7} cm ³ s/g]	41	41	41	36
FSR [g/g]	0,15	0,16	0,16	0,17
pH	6,1	6,0	6,0	6,0
Extrahierbare [Gew.-%]	9,7	9,3	8,8	8,6
Feuchtegehalt [Gew.-%]	0,2	0,2	0,3	0,2
Restmonomere [Gew.-%]	350	375	400	450

20

*) bezogen auf unneutralisierte Acrylsäure

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Initiatormenge durch die Begleitheizung bei nahezu gleichbleibend niedrigem Gehalt an Restmonomeren deutlich senken lässt. Gleichzeitig verbessert sich das Verhältnis CRC/Extrahierbare zu deutlich günstigeren Werten.

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, enthaltend
- 5
- a) ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert sein kann,
 - b) mindestens einen Vernetzer,
 - c) mindestens einen Initiator,
 - 10 d) optional ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere und
 - e) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere,
- in einem Knetter mit einem Reaktionsvolumen von mindestens 0,1 m³ und mindestens
- 15 zwei achsparallel rotierenden Wellen, wobei sich auf den Wellen mehrere Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung der am Anfang des Kneters zugegebenen Reaktionsmischung in axialer Richtung zum Ende des Kneters bewirken, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomerlösung von 0,01 bis 0,2 Gew.-% Initiator c), bezogen auf unneutralisiertes Monomer a), enthält, die Kneteraußenwand im Bereich des Zulaufs begleitbeheizt wird und die Temperatur der Begleitheizung mindestens 110°C beträgt.
- 20
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator c) zu mindestens 50 Gew.-% ein Peroxid ist.
- 25
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Initiator c) zu mindestens 50 Gew.-% Natriumperoxodisulfat ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die vorderen 50% der Kneteraußenwand begleitbeheizt werden.
- 30
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Kneteraußenwand begleitbeheizt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kneteraußenwand mittels eines Doppelmantels begleitbeheizt wird.
- 35
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kneteraußenwand mittels Heißdampf begleitbeheizt wird.
- 40
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Heißdampf einen Druck von 1,4 bis 16 bar aufweist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die maximale Temperatur der Reaktionsmischung mindestens 105°C beträgt.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Monomer a) zu mindestens 50 mol-% teilweise neutralisierte Acrylsäure ist.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer a) zu 25 bis 85 mol-% neutralisiert ist.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomerlösung von 0,05 bis 1,5 Gew.-% Vernetzer b), bezogen auf das unneutralisierte Monomer a), enthält.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel so klassiert werden, dass mindestens 90 Gew.-% der Partikel eine Partikelgröße von größer 150 bis 850 µm aufweisen.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel zusätzlich oberflächennachvernetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. A61L15/22 A61L15/60 B01F7/04 B01F11/00 C08L33/02
 ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 A61L B01F C08L

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.
A	WO 2004/069915 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; TORII KAZUSHI [JP]; MITSUKAMI YOSHIRO) 19 August 2004 (2004-08-19) page 17, line 6 - page 18, line 4 page 30, line 1 - line 7 page 35, line 3 - line 14 -----	1-14
A	WO 2004/069404 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; ADACHI YOSHIFUMI; KITANO TAKAHIRO; FUJ) 19 August 2004 (2004-08-19) page 16, line 19 - page 18, line 6 page 27, line 9 - line 23 -----	1-14
A	DE 199 55 861 A1 (BASF AG [DE]) 23 May 2001 (2001-05-23) page 4, line 8 - line 21 claims 1-9; example 1 -----	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search 9 August 2012	Date of mailing of the international search report 17/08/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gold, Josef

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059777

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2004069915	A2	19-08-2004	BR PI0407342 A	14-02-2006
			CN 1747751 A	15-03-2006
			CN 1747752 A	15-03-2006
			DE 602004005830 T2	10-01-2008
			EP 1594556 A2	16-11-2005
			JP 2008142714 A	26-06-2008
			KR 20050107415 A	11-11-2005
			MX PA05008338 A	04-11-2005
			RU 2299075 C2	20-05-2007
			TW 200427714 A	16-12-2004
			US 2006204755 A1	14-09-2006
			WO 2004069915 A2	19-08-2004
			WO 2004069404	A1
BR PI0403937 A	01-03-2005			
CA 2481490 A1	19-08-2004			
EP 1594608 A1	16-11-2005			
JP 2010234368 A	21-10-2010			
MX PA04009844 A	07-12-2004			
US 2005221980 A1	06-10-2005			
WO 2004069404 A1	19-08-2004			
DE 19955861	A1	23-05-2001		
			AT 386057 T	15-03-2008
			BR 0015680 A	06-08-2002
			CA 2390871 A1	31-05-2001
			CN 1391582 A	15-01-2003
			DE 19955861 A1	23-05-2001
			EP 1237937 A1	11-09-2002
			EP 1384728 A1	28-01-2004
			ES 2216983 T3	01-11-2004
			JP 4511774 B2	28-07-2010
			JP 2003514961 A	22-04-2003
			MX PA02004034 A	11-10-2002
			TR 200400487 T4	21-04-2004
			US 6710141 B1	23-03-2004
			US 2004186229 A1	23-09-2004
			WO 0138402 A1	31-05-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059777

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61L15/22 A61L15/60 B01F7/04 B01F11/00 C08L33/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61L B01F C08L		
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.
A	WO 2004/069915 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; TORII KAZUSHI [JP]; MITSUKAMI YOSHIRO) 19. August 2004 (2004-08-19) Seite 17, Zeile 6 - Seite 18, Zeile 4 Seite 30, Zeile 1 - Zeile 7 Seite 35, Zeile 3 - Zeile 14 -----	1-14
A	WO 2004/069404 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; ADACHI YOSHIFUMI; KITANO TAKAHIRO; FUJ) 19. August 2004 (2004-08-19) Seite 16, Zeile 19 - Seite 18, Zeile 6 Seite 27, Zeile 9 - Zeile 23 -----	1-14
A	DE 199 55 861 A1 (BASF AG [DE]) 23. Mai 2001 (2001-05-23) Seite 4, Zeile 8 - Zeile 21 Ansprüche 1-9; Beispiel 1 -----	1-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. August 2012		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/08/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gold, Josef

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059777

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004069915 A2	19-08-2004	BR PI0407342 A	14-02-2006
		CN 1747751 A	15-03-2006
		CN 1747752 A	15-03-2006
		DE 602004005830 T2	10-01-2008
		EP 1594556 A2	16-11-2005
		JP 2008142714 A	26-06-2008
		KR 20050107415 A	11-11-2005
		MX PA05008338 A	04-11-2005
		RU 2299075 C2	20-05-2007
		TW 200427714 A	16-12-2004
		US 2006204755 A1	14-09-2006
		WO 2004069915 A2	19-08-2004
		WO 2004069404 A1	19-08-2004
BR PI0403937 A	01-03-2005		
CA 2481490 A1	19-08-2004		
EP 1594608 A1	16-11-2005		
JP 2010234368 A	21-10-2010		
MX PA04009844 A	07-12-2004		
US 2005221980 A1	06-10-2005		
WO 2004069404 A1	19-08-2004		
DE 19955861 A1	23-05-2001		
		AT 386057 T	15-03-2008
		BR 0015680 A	06-08-2002
		CA 2390871 A1	31-05-2001
		CN 1391582 A	15-01-2003
		DE 19955861 A1	23-05-2001
		EP 1237937 A1	11-09-2002
		EP 1384728 A1	28-01-2004
		ES 2216983 T3	01-11-2004
		JP 4511774 B2	28-07-2010
		JP 2003514961 A	22-04-2003
		MX PA02004034 A	11-10-2002
		TR 200400487 T4	21-04-2004
		US 6710141 B1	23-03-2004
		US 2004186229 A1	23-09-2004
		WO 0138402 A1	31-05-2001