

(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  
8. Mai 2008 (08.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/052971 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**B01J 19/00** (2006.01) **C08F 2/10** (2006.01)  
**C08F 2/01** (2006.01) **C08F 220/06** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/061632

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Oktober 2007 (29.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
06123266.6 31. Oktober 2006 (31.10.2006) 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): **LÖSCH, Dennis**  
[DE/DE]; August-Croissant-Str. 23, 67122 Altrip (DE).  
**KRÜGER, Marco** [DE/DE]; L8, 7, 68161 Mannheim  
(DE). **WEISMANTEL, Matthias** [DE/DE]; Deutelbacher  
Str.2, 63637 Jossgrund (DE). **HEIDE, Wilfried** [DE/DE];  
Am Wurmberg 16, 67251 Freinsheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Lud-  
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, 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, PG, PH,  
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,  
SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen



**WO 2008/052971 A1**

(54) Title: REGULATION OF A PROCESS FOR PRODUCING WATER-ABSORBING POLYMER PARTICLES IN A HEATED GAS PHASE

(54) Bezeichnung: REGELUNG EINES VERFAHRENS ZUR HERSTELLUNG WASSERABSORBIERENDER POLYMERPARTIKEL IN EINER ERWÄRMTE GASPHESE

(57) Abstract: A process for producing water-absorbing polymer particles, wherein droplets comprising monomers are generated, the monomers are polymerized in a heated gas phase surrounding the droplets, the gas flows through the polymerization reactor and the temperature of the gas leaving the polymerization reactor is regulated.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel, wobei Monomere enthaltende Tropfen erzeugt werden, die Monomeren in einer die Tropfen umgebenden erwärmten Gasphase polymerisiert werden, das Gas den Polymerisationsreaktor durchströmt und die Temperatur des den Polymerisationsreaktor verlassenden Gases geregelt wird.

Regelung eines Verfahrens zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel in einer erwärmten Gasphase

#### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel, wobei Monomere enthaltende Tropfen erzeugt werden, die Monomeren in einer die Tropfen umgebenden erwärmten Gasphase polymerisiert werden, das Gas den Polymerisationsreaktor durchströmt und die Temperatur des den Polymerisationsreaktor verlassenden Gases geregelt wird.

10

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.

15

Wasserabsorbierende Polymere werden als wässrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

20

Durch Sprühpolymerisation konnten die Verfahrensschritte Polymerisation und Trocknung zusammengefasst werden. Zusätzlich konnte die Partikelgröße durch geeignete Verfahrensführung in gewissen Grenzen eingestellt werden.

25

Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung wird beispielsweise in EP 348 180 A1, WO 96/40427 A1, US 5,269,980, DE 103 14 466 A1, DE 103 40 253 A1 und DE 10 2004 024 437 A1, WO 2006/077054 A1 sowie der älteren deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 102006001596.7 und der älteren PCT-Anmeldung mit dem Aktenzeichen

30

PCT/EP2006/062252 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung in einer die Tropfen umgebenden Gasphase.

35

Insbesondere war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren bereitzustellen, das wenig stör anfällig ist und gleichzeitig qualitativ hochwertige Produkte erzeugt.

40

Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel, wobei Monomere enthaltende Tropfen erzeugt werden, die Monomeren in einer die Tropfen umgebenden erwärmten Gasphase polymerisiert werden und

das Gas den Polymerisationsreaktor durchströmt, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des den Polymerisationsreaktor verlassenden Gases geregelt wird.

Die Temperatur des den Polymerisationsreaktor verlassenden Gases wird vorzugsweise über die Heizleistung geregelt. Üblicherweise wird das den Reaktor durchströmende Gas vor dem Eintritt in den Reaktor mittels geeigneter Wärmeaustauscher entsprechend vorgewärmt.

Bei einer Regelung wird die zu regelnde Größe, die Regelgröße (Istwert) fortlaufend erfasst und mit einer anderen Größe, der Führungsgröße (Sollwert) verglichen. Abhängig vom Ergebnis des Vergleichs zwischen beiden Größen im Regler wird dann, mittels der aus dem Vergleich resultierenden Stellgröße, die Angleichung der Regelgröße an die Führungsgröße herbeigeführt. In der vorliegenden Erfindung ist die Gasausgangstemperatur die Regelgröße und beispielsweise die Heizleistung die Stellgröße.

Die erzeugten Tropfen enthalten beispielsweise

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer,
- b) mindestens einen Vernetzer,
- c) mindestens einen Initiator und
- d) Wasser.

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 50 g/100 g Wasser, und haben vorzugsweise mindestens je eine Säuregruppe.

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

Die bevorzugten Monomere a) haben mindestens eine Säuregruppe, wobei die Säuregruppen vorzugsweise zumindest teilweise neutralisiert sind.

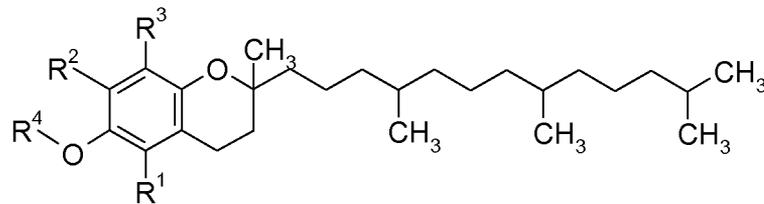
Der Anteil an Acrylsäure und/oder deren Salzen an der Gesamtmenge der Monomeren a) beträgt vorzugsweise mindestens 50 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 mol-%.

Die Säuregruppen der Monomere a) sind üblicherweise teilweise neutralisiert, vorzugsweise zu 25 bis 85 mol-%, bevorzugt zu 50 bis 80 mol-%, besonders bevorzugt 60

bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallcarbonate oder Alkalimetallhydrogencarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie deren Mischungen. Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung, als Schmelze, oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Beispielsweise kann Natriumhydroxid mit einem Wasseranteil deutlich unter 50 Gew.-% als wachsartige Masse mit einem Schmelzpunkt oberhalb 23°C vorliegen. In diesem Fall ist eine Dosierung als Stückgut oder Schmelze bei erhöhter Temperatur möglich.

Die Monomere a), insbesondere Acrylsäure, enthalten vorzugsweise bis zu 0,025 Gew.-% eines Hydrochinonhalbethers. Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder Tocopherole.

Unter Tocopherol werden Verbindungen der folgenden Formel verstanden



20

wobei R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl, R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Methyl und R<sup>4</sup> Wasserstoff oder ein Säurerest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

25 Bevorzugte Reste für R<sup>4</sup> sind Acetyl, Ascorbyl, Succinyl, Nicotinyl und andere physiologisch verträgliche Carbonsäuren. Die Carbonsäuren können Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren sein.

30 Bevorzugt ist alpha-Tocopherol mit R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Methyl, insbesondere racemisches alpha-Tocopherol. R<sup>1</sup> ist besonders bevorzugt Wasserstoff oder Acetyl. Insbesondere bevorzugt ist RRR-alpha-Tocopherol.

Die Monomerlösung enthält vorzugsweise höchstens 160 Gew.-ppm, bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindestens 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf Acrylsäure, wobei Acrylsäuresalze als Acrylsäure mit berücksichtigt werden. Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung eine Acrylsäure mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

Vernetzer b) sind Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Triallylamin, Tetraallyloxyethan, wie in EP 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 547 847 A1, EP 559 476 A1, EP 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 2003/104299 A1, WO 2003/104300 A1, WO 2003/104301 A1 und DE 103 31 450 A1 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 103 31 456 A1 und DE 103 55 401 A1 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 2002/32962 A2 beschrieben.

Geeignete Vernetzer b) sind insbesondere N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Methylenbismethacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, beispielsweise Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacylat und Allylverbindungen, wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP 343 427 A2 beschrieben sind. Weiterhin geeignete Vernetzer b) sind Pentaerythritoldi-, Pentaerythritoltri- und Pentaerythritoltetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Ethylenglykoldiallylether, Glycerindi- und Glycerintriallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon. Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind Di(meth)acrylate von Polyethylenglykolen, wobei das eingesetzte Polyethylenglykol ein Molekulargewicht zwischen 300 und 1000 aufweist.

Besonders vorteilhafte Vernetzer b) sind jedoch Di- und Triacrylate des 3- bis 20-fach ethoxylierten Glycerins, des 3- bis 20-fach ethoxylierten Trimethylolpropan, des 3- bis 20-fach ethoxylierten Trimethylolethans, insbesondere Di- und Triacrylate des 2- bis 6-fach ethoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, des 3-fach propoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, sowie des 3-fach gemischt ethoxylierten oder propoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, des 15-fach ethoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, sowie des mindestens 40-fach ethoxylierten Glycerins, Trimethylolethans oder Trimethylolpropan.

Ganz besonders bevorzugte Vernetzer b) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerine, wie sie beispielsweise in WO 2003/104301 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.

Die Monomerlösung enthält vorzugsweise mindestens 0,2 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,4 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,6 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,8 Gew.-%, Vernetzer b), jeweils bezogen auf Monomer a).

Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxinitiatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Initiatoren zu verwenden, beispielsweise Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden.

Besonders bevorzugte Initiatoren c) sind Azoinitiatoren, wie 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 2,2'-Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, und Photoinitiatoren, wie 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon und 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on, Redoxinitiatoren, wie Natriumpersulfat/ Hydroxymethylsulfinsäure, Ammoniumperoxodisulfat/Hydroxymethylsulfinsäure, Wasserstoffperoxid/Hydroxymethylsulfinsäure, Natriumpersulfat/Ascorbinsäure, Ammoniumperoxodisulfat/Ascorbinsäure und Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Photoinitiatoren, wie 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on, sowie deren Mischungen.

Die Initiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, beispielsweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren a).

Die Polymerisationsinhibitoren können auch durch Adsorption, beispielsweise an Aktivkohle, entfernt werden.

Der Feststoffgehalt der Monomerlösung beträgt vorzugsweise mindestens 35 Gew.-%, bevorzugt mindestens 38 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 42 Gew.-%. Dabei ist der Feststoffgehalt die Summe aller nach der Polymerisation nichtflüchtigen Bestandteile. Dies sind Monomer a), Vernetzer b) und Initiator c).

Der Sauerstoffgehalt der Monomerlösung beträgt vorzugsweise mindestens 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 2 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-ppm. Auf die übliche Inertisierung der Monomerlösung kann daher weitgehend verzichtet werden.

Der erhöhte Sauerstoffgehalt stabilisiert die Monomerlösung und ermöglicht die Verwendung geringerer Mengen an Polymerisationsinhibitor und vermindert damit die durch den Polymerisationsinhibitor verursachten Produktverfärbungen.

5

Die Monomerlösung wird zur Polymerisation in die Gasphase dosiert. Der Sauerstoffgehalt der Gasphase beträgt vorzugsweise 0,001 bis 0,15 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,002 bis 0,1 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 0,005 bis 0,05 Vol.-%.

10 Die Gasphase enthält neben Sauerstoff vorzugsweise nur inerte Gase, d.h. Gase, die unter Reaktionsbedingungen nicht in die Polymerisation eingreifen, beispielsweise Stickstoff und/oder Wasserdampf.

Die Monomerlösung wird unter Ausbildung von Tropfen in die Gasphase dosiert. Die  
15 Tropfen können beispielsweise mittels einer Vertropferplatte erzeugt werden.

Eine Vertropferplatte ist eine Platte mit mindestens einer Bohrung, wobei die Flüssigkeit von oben durch die Bohrung tritt. Die Vertropferplatte bzw. die Flüssigkeit kann in Schwingungen versetzt werden, wodurch an der Unterseite der Vertropferplatte je Boh-  
20 rung eine idealerweise monodisperse Tropfenkette erzeugt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Vertropferplatte nicht angeregt.

Die Anzahl und die Größe der Bohrungen werden gemäß der gewünschten Kapazität und Tropfengröße ausgewählt. Der Tropfendurchmesser beträgt dabei üblicherweise  
25 das 1,9fache des Durchmessers der Bohrung. Wichtig ist hierbei, dass die zu vertropfende Flüssigkeit nicht zu schnell durch die Bohrung tritt bzw. der Druckverlust über die Bohrung nicht zu groß ist. Ansonsten wird die Flüssigkeit nicht vertropft, sondern der Flüssigkeitsstrahl wird infolge der hohen kinetischen Energie zerrissen (versprüht). Der Vertropfer wird im Strömungsbereich des laminaren Strahlzerfalls betrieben, d.h. die  
30 Reynoldszahl bezogen auf den Durchsatz pro Bohrung und den Bohrungsdurchmesser ist vorzugsweise kleiner als 2.000, bevorzugt kleiner 1.000, besonders bevorzugt kleiner 500, ganz besonders bevorzugt kleiner 100. Der Druckverlust über die Bohrung beträgt vorzugsweise weniger als 2,5 bar, besonders bevorzugt weniger als 1,5 bar, ganz besonders bevorzugt weniger als 1 bar.

35

Die Vertropferplatte weist üblicherweise mindestens eine, vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 50, und üblicherweise bis zu 10.000, vorzugsweise bis zu 5.000, besonders bevorzugt bis zu 1.000, Bohrungen auf, wobei die Bohrungen üblicherweise gleichmäßig über die Vertropferplatte verteilt sind, vorzugsweise in  
40 der sogenannten Dreiecksteilung, d.h. jeweils drei Bohrungen bilden die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks. Der Durchmesser der Bohrungen wird an die gewünschte Tropfengröße angepasst.

Die Tropfen können aber auch mittels pneumatischer Ziehdüsen, Rotation, Zerschneiden eines Strahls oder schnell ansteuerbarer Mikroventildüsen erzeugt werden.

- 5 In einer pneumatischen Ziehdüse wird ein Flüssigkeitsstrahl zusammen mit einem Gasstrom durch eine Blende beschleunigt. Über die Gasmenge kann der Durchmesser des Flüssigkeitsstrahls und damit der Tropfendurchmesser beeinflusst werden.

- 10 Bei der Tropfenerzeugung durch Rotation tritt die Flüssigkeit durch die Öffnungen einer rotierenden Scheibe. Durch die auf die Flüssigkeit wirkende Fliehkraft werden Tropfen definierter Größe abgerissen. Bevorzugte Vorrichtungen zur Rotationsvertropfung werden beispielsweise in DE 43 08 842 A1 beschrieben

- 15 Der austretende Flüssigkeitsstrahl kann aber auch mittels eines rotierenden Messers in definierte Segmente zerschnitten werden. Jedes Segment bildet anschließend einen Tropfen.

- 20 Bei Verwendung von Mikroventildüsen werden direkt Tropfen mit definiertem Flüssigkeitsvolumen erzeugt.

- Die erzeugten Tropfen weisen einen mittleren Durchmesser von vorzugsweise mindestens 200  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von mindestens 250  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt von mindestens 300  $\mu\text{m}$ , auf, wobei der Tropfendurchmesser durch Lichtstreuung bestimmt werden kann und den volumengemittelten mittleren Durchmesser bedeutet.

- 25 Der Polymerisationsreaktor wird von einem Gas durchströmt. Dabei kann das Trägergas im Gleichstrom oder im Gegenstrom zu den frei fallenden Tropfen der Monomerlösung durch den Reaktionsraum geführt werden, bevorzugt im Gleichstrom, d.h. von unten nach oben. Vorzugsweise wird das Gas nach einem Durchgang zumindest teilweise, bevorzugt zu mindestens 50%, besonders bevorzugt zu mindestens 75%, als Kreisgas in den Reaktionsraum zurückgeführt. Üblicherweise wird eine Teilmenge des Trägergases nach jedem Durchgang ausgeschleust, vorzugsweise bis zu 10%, besonders bevorzugt bis zu 3%, ganz besonders bevorzugt bis zu 1%.

- 35 Die Polymerisation wird vorzugsweise in einer laminaren Gasströmung durchgeführt. Eine laminare Gasströmung ist eine Gasströmung, bei der sich die einzelnen Schichten der Strömung nicht vermischen, sondern parallel bewegen. Ein Maß für die Strömungsverhältnisse ist die Reynolds-Zahl ( $Re$ ). Unterhalb einer kritischen Reynolds-Zahl ( $Re_{\text{krit}}$ ) von 2300 ist die Gasströmung laminar. Die Reynolds-Zahl der laminaren Gasströmung beträgt vorzugsweise weniger als 2000, besonders bevorzugt weniger als 1500, ganz besonders bevorzugt weniger als 1000. Der untere Grenzfall der lami-
- 40

naren Inertgasströmung ist eine ruhende Inertgasatmosphäre ( $Re = 0$ ), d.h., es wird nicht kontinuierlich Inertgas eingespeist.

Die Gasgeschwindigkeit wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Strömung im Polymerisationsreaktor gerichtet ist, beispielsweise liegen keine der allgemeinen Strömungsrichtung entgegengesetzte Konvektionswirbel vor, und beträgt beispielsweise 0,01 bis 5 m/s, vorzugsweise 0,02 bis 4 m/s, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 m/s, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2 m/s.

10 Das den Reaktor durchströmende Gas wird zweckmäßigerweise vor dem Reaktor auf die Reaktionstemperatur vorgewärmt.

Die Reaktionstemperatur beträgt bei der thermisch induzierten Polymerisation vorzugsweise 70 bis 250°C, besonders bevorzugt 100 bis 220°C, ganz besonders bevorzugt 120 bis 200°C.

Die Reaktion kann im Überdruck oder im Unterdruck durchgeführt werden, ein Unterdruck von bis zu 100 mbar gegenüber dem Umgebungsdruck ist bevorzugt.

20 Das Reaktionsabgas, d.h. das der Reaktionsraum verlassende Gas, kann beispielsweise in einem Wärmeaustauscher abgekühlt werden. Dabei kondensieren Wasser und nicht umgesetztes Monomer a). Danach kann das Reaktionsabgas zumindest teilweise wieder aufgewärmt und als Kreisgas in den Reaktor zurückgeführt werden. Ein Teil des Reaktionsabgases kann ausgeschleust und durch frisches Gas ersetzt werden, wobei im Reaktionsabgas enthaltenes Wasser und nicht umgesetzte Monomere a) abgetrennt und rückgeführt werden können.

Besonders bevorzugt ist ein Wärmeverbund, dass heißt, ein Teil der Abwärme beim Abkühlen des Abgases wird zum Aufwärmen des Kreisgases verwendet.

30 Die Reaktoren können begleitbeheizt werden. Die Begleitheizung wird dabei so eingestellt, dass die Wandtemperatur mindestens 5°C oberhalb der Reaktorinnentemperatur liegt und die Kondensation an den Reaktorwänden zuverlässig vermieden wird.

35 Das Reaktionsprodukt kann dem Reaktor in üblicher Weise entnommen werden, vorzugsweise am Boden über eine Förderschnecke, und wahlweise bis zur gewünschten Restfeuchte und zum gewünschten Restmonomergehalt getrocknet werden.

40 Das Reaktionsprodukt wird vorzugsweise in mindestens einer Wirbelschicht getrocknet.

Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften nachvernetzt werden.

Nachvernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylatgruppen des Hydrogels kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine, Polyamidoamine, Di- oder Polyepoxide, wie in EP 83 022 A2, EP 543 303 A1 und EP 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 und EP 450 922 A2 beschrieben, oder  $\beta$ -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-Oxazolidon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidon, in DE 198 07 992 C1 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE 198 54 573 A1 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE 198 54 574 A1 N-Acyl-2-Oxazolidone, in DE 102 04 937 A1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A1 bityklische Amidacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 2003/31482 A1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Nachvernetzer beschrieben.

Die Menge an Nachvernetzer beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer.

Die Nachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Nachvernetzers auf das Hydrogel oder die trockenen Polymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen wird thermisch getrocknet, wobei die Nachvernetzungreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

Das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Paddelmischer, Scheibenmischer, Pflugscharmischer und Schaufelmischer, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind Vertikalmischer, ganz besonders bevorzugt sind Pflugscharmischer und Schaufelmischer. Geeignete Mischer sind beispielsweise Lödige-Mischer, Bepex-Mischer, Nauta-Mischer, Processall-Mischer und Schugi-Mischer.

Die thermische Trocknung wird vorzugsweise in Kontaktrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt. Geeignete Trockner sind beispielsweise Bepex-Trockner und Nara-Trockner. Überdies können auch Wirbelschichtrockner eingesetzt werden.

Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner, wie bei-

spielsweise ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen oder eine beheizbare Schnecke. Besonders vorteilhaft wird in einem Wirbelschichttrockner gemischt und getrocknet.

5 Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 170 bis 250°C, bevorzugt 180 bis 220°C, und besonders bevorzugt 190 bis 210°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.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit gleichbleibender Qualität.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von typischerweise  
15 mindestens 20 g/g, vorzugsweise mindestens 25 g/g, bevorzugt mindestens 30 g/g, besonders bevorzugt mindestens 32 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 34 g/g, auf. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 50 g/g.

20 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen einen Gehalt an Extrahierbaren von typischerweise weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, auf.

25 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen einen Gehalt an Restmonomeren von typischerweise weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als  
30 3 Gew.-%, auf.

Der mittlere Durchmesser der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 200 µm, besonders bevorzugt von 250 bis 600 µm, ganz besonders von 300 bis 500 µm, wobei  
35 der Partikeldurchmesser durch Lichtstreuung bestimmt werden kann und den volumengemittelten mittleren Durchmesser bedeutet. 90% der Polymerpartikel weisen einen Durchmesser von vorzugsweise 100 bis 800 µm, besonders bevorzugt von 150 bis 700 µm, ganz besonders bevorzugt von 200 bis 600 µm, auf.

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

Methoden:

Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

- 5 Die Zentrifugenretentionskapazität der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 441.2-02 "Centrifuge retention capacity" bestimmt.

Absorption unter Druck (AUL0.3psi; Absorption Under Pressure)

- 10 Die Absorption unter Druck der wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 442.2-02 "Absorption under pressure" bestimmt.

15 Wassergehalt

Der Wassergehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wurde über den Gewichtsverlust bei 120°C ermittelt.

- 20 Die EDANA-Testmethoden sind beispielsweise erhältlich bei der European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugène Plasky 157, B-1030 Brüssel, Belgien.

Beispiele:

25

Beispiele 1 bis 3

- 14,3 kg Natriumacrylat (37,5 gew.-%ige Lösung in Wasser), 1,4 kg Acrylsäure und 350 g Wasser wurden mit 22 g 15-fach ethoxiliertem Trimethylolpropantriacrylat gemischt.
- 30 Als Initiator wurde eine 3 gew.-%ige Lösung von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in Wasser verwendet. Der Initiator wurde vor einem Vertropfer über einen statischen Mischer in die Monomerlösung dosiert. Die Vertropferplatte hatte 30 Bohrungen à 200 µm. Das Verhältnis von Monomerlösung zu Initiatorlösung betrug 93,6 : 6,4. Die erhaltene Mischung wurde in einen erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm vertropft (12m Höhe, 2m Breite, Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom). Die Dosiergeschwindigkeit der Mischung betrug 16 bis 26 kg/h. Die Heizleistung der Gasvorwärmung wurde so geregelt, dass die Gaseingangstemperatur ( $T_{\text{ein}}$ ) in den Vertropfungsturm konstant 180°C betrug. Die eingespeiste Stickstoffmenge betrug 1.000 m<sup>3</sup>/h.

40

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiele 4 bis 6

14,3 kg Natriumacrylat (37,5 gew.-%ige Lösung in Wasser), 1,4 kg Acrylsäure und 350 g Wasser wurden mit 22 g 15-fach ethoxiliertem Trimethylolpropantriacyrat gemischt.  
 5 Als Initiator wurde eine 3 gew.-%ige Lösung von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in Wasser verwendet. Der Initiator wurde vor einem Vertropfer über einen statischen Mischer in die Monomerlösung dosiert. Die Vertropferplatte hatte 30 Bohrungen à 200 µm. Das Verhältnis von Monomerlösung zu Initiatorlösung betrug 93,6 : 6,4. Die erhaltene Mischung wurde in einen erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm vertropft (12m Höhe, 2m Breite, Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom). Die Dosiergeschwindigkeit der Mischung betrug 16 bis 26 kg/h. Die Heizleistung der Gasvorwärmung wurde so geregelt, dass die Gasausgangstemperatur ( $T_{aus}$ ) in den Vertropfungsturm konstant 130°C betrug. Die eingespeiste Stickstoffmenge betrug 1.000 m³/h.

15

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Versuchsergebnisse

Beispiel	Dosiergeschwindigkeit [kg/h]	$T_{ein}$ [°C]	$T_{aus}$ [°C]	Wassergehalt [Gew.-%]	CRC [g/g]	AUL0.3psi [g/g]
1*)	16	180	144	10	38,8	21,0
2*)	20	180	141	11	37,6	24,4
3*)	26	180	137	13	35,3	29,8
4	16	162	130	12	34,7	31,2
5	20	166	130	13	33,9	30,5
6	26	168	130	15	35,1	30,8

20

\*) Vergleichsbeispiel

Die Ergebnisse zeigen, dass Laständerungen bei geregelter Gaseingangstemperatur zu erheblichen Änderungen der Absorption unter Druck bei den erhaltenen Polymerpartikeln führen. Dieser unerwünschte Effekt verschwindet, wenn statt dessen die Gasausgangstemperatur geregelt wird.

25

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel, wobei Monomere enthaltende Tropfen erzeugt werden, die Monomeren in einer die Tropfen umgebenden erwärmten Gasphase polymerisiert werden und das Gas den Polymerisationsreaktor durchströmt, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des den Polymerisationsreaktor verlassenden Gases geregelt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur über die Heizleistung geregelt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas den Polymerisationsreaktor von oben nach unten durchströmt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Tropfen einen mittleren Durchmesser von mindestens 200 µm aufweisen.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Tropfen
  - a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer,
  - b) mindestens einen Vernetzer,
  - c) mindestens einen Initiator und
  - d) Wasser,enthalten.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer mindestens eine Säuregruppe aufweist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuregruppen des Monomeren zumindest teilweise neutralisiert sind.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Monomer zu mindestens 50 mol-% Acrylsäure ist.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Polymerpartikel in mindestens einem weiteren Verfahrensschritt getrocknet werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Polymerpartikel in mindestens einer Wirbelschicht getrocknet werden.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2007/061632

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B01J19/00 C08F2/01 C08F2/10 C08F220/06

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)  
 B01J C08F

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/193546 A1 (FREEMAN CLARENCE S [US] ET AL) 19 December 2002 (2002-12-19) paragraphs [0039], [0046], [0065]; claims 1-8	1-10
A	WO 2006/079631 A (BASF AG [DE]; BRUHNS STEFAN [DE]; FRENZ VOLKER [DE]; LOESCH DENNIS [DE]) 3 August 2006 (2006-08-03) page 9, line 24 - page 10, line 6; claims 1-20; examples 1,2	1-10
P,X	WO 2007/093531 A (BASF AG [DE]; LOESCH DENNIS [DE]; SEIDL VOLKER [DE]; WEISMANTEL MATTHI) 23 August 2007 (2007-08-23) example 1	1-10

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	*Z* 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  19 Februar 2008	Date of mailing of the international search report  03/03/2008
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Gold, Josef
---	---------------------------------------

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2007/061632

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002193546 A1	19-12-2002	NONE	
WO 2006079631 A	03-08-2006	EP 1844080 A1	17-10-2007
WO 2007093531 A	23-08-2007	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/061632

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. B01J19/00 C08F2/01 C08F2/10 C08F220/06

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 B01J C08F

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

<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/193546 A1 (FREEMAN CLARENCE S [US] ET AL) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) Absätze [0039], [0046], [0065]; Ansprüche 1-8	1-10
A	WO 2006/079631 A (BASF AG [DE]; BRUHNS STEFAN [DE]; FRENZ VOLKER [DE]; LOESCH DENNIS [DE]) 3. August 2006 (2006-08-03) Seite 9, Zeile 24 - Seite 10, Zeile 6; Ansprüche 1-20; Beispiele 1,2	1-10
P, X	WO 2007/093531 A (BASF AG [DE]; LOESCH DENNIS [DE]; SEIDL VOLKER [DE]; WEISMANTEL MATTHI) 23. August 2007 (2007-08-23) Beispiel 1	1-10

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

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*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</li> <li>* &amp; * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>19. Februar 2008</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <b>03/03/2008</b>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Gold, Josef</b>

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2007/061632**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002193546	A1	19-12-2002 KEINE	
WO 2006079631	A	03-08-2006 EP 1844080 A1	17-10-2007
WO 2007093531	A	23-08-2007 KEINE	