

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 923 829**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 59062**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 J 3/24** (2006.01), C 08 J 3/12, C 08 K 5/353,  
C 08 L 33/02, B 01 J 27/06 // A 61 F 13/15

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.11.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 22.05.09 Bulletin 09/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme*  
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : *LINEMANN ANNETT, LACOSTE  
MARIE LAURE et BOUTEVIN BERNARD.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 **PROCEDE DE PREPARATION DE POLYMERES SUPERABSORBANTS A STRUCTURE COEUR-COQUILLE.**

⑤7 La présente invention a trait à un procédé de prépara-  
tion d'une poudre de particules de polymères superabsor-  
bants à structure "coeur-coquille" dans lequel une étape de  
post-réticulation est réalisée à l'aide d'un système réticulant  
comprenant une bis-oxazoline non substituée sur les cycles  
oxazoline et un catalyseur répondant à la formule  $M(X)_n$   
dans laquelle X est  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $SbF_6$ ,  $AsF_6$  ou  $ClO_4$  et M est  
un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n = 1$  ou  $2$ .

FR 2 923 829 - A1



La présente invention concerne le domaine des poudres de polymères à haut pouvoir d'absorption d'eau et de fluides aqueux (ci-après superabsorbants ou SAP), utilisés en particulier pour la réalisation d'articles d'hygiène. Elle a plus particulièrement pour objet un procédé de préparation d'une poudre de particules  
5 de polymères superabsorbants à structure "cœur-coquille" mettant en œuvre une étape de post-réticulation à l'aide d'un agent de réticulation non-mutagène.

Les polymères superabsorbants au sens de l'invention sont des polymères qui résultent de la polymérisation avec réticulation partielle de monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles comportant au moins une fonction  
10 carboxylique, en particulier les acides acryliques et méthacryliques et leurs sels alcalins, qu'ils soient obtenus par un procédé de polymérisation en solution, en masse ou en suspension inverse. On pourra se reporter par exemple aux documents EP 0312 952, EP 0441 507, EP 0742 231 qui décrivent différents procédés d'obtention de polymères superabsorbants.

15 Ces polymères sont doués d'une très grande capacité d'absorption et de rétention de l'eau et de fluides aqueux, mais il existe un besoin continu d'améliorer les performances des polymères superabsorbants en termes de capacité d'absorption et de rétention de fluides corporels, notamment pour la réalisation d'articles sanitaires.

20 Il a ainsi été proposé différentes méthodes pour améliorer les propriétés intrinsèques des superabsorbants, en particulier selon la technologie "cœur-écorce" qui consiste à réticuler l'extérieur des grains de polymères plus fortement que l'intérieur. Cette réticulation de l'écorce est généralement dénommée post-réticulation car elle se fait sur la poudre de SAP lorsque la polymérisation est  
25 terminée, pendant le séchage. La post-réticulation permet de former une coquille fortement réticulée autour des particules de SAP, ce qui renforce leur résistance à la pression lors du gonflement sous charge. Les particules de SAP sont alors qualifiées sous le terme structure cœur-coquille.

Ainsi, il est connu selon le document GB 2 126 591 d'effectuer une post-  
30 réticulation de polymères hydrophiles possédant des groupes carboxyliques et/ou

carboxylates avec un agent polyfonctionnel, la teneur en eau du polymère étant ajustée entre 10 et 40% avant la réticulation.

Le document EP 789 048 décrit une poudre de particules à structure "cœur-coquille" qui sont constituées d'un polymère superabsorbant partiellement réticulé  
5 ayant un gradient de réticulation partielle telle que la coquille des particules soit plus dure et moins souple que le cœur de celle-ci. Ces particules présentent une capacité d'absorption élevée et une résistance importante à la déformation. Elles sont obtenues selon un procédé consistant à appliquer un traitement de post-réticulation à l'aide d'une solution aqueuse d'un agent de réticulation à une poudre  
10 de polymère superabsorbant en dispersion dans un solvant dont la teneur en eau a été amenée à une valeur donnée. Les agents de réticulation utilisés sont essentiellement des diglycidyléthers de diol, c'est à dire des composés contenant plusieurs fonctionnalités époxy. L'éthylène glycol diglycidyl éther (EGDGE) est préférentiellement utilisé.

15 Les composés à base de groupements époxy, notamment l'éthylène glycol diglycidyl éther qui est un di-époxy, sont soupçonnés d'être mutagènes. Il apparaît donc nécessaire de ne plus les mettre en oeuvre dans la fabrication des produits pour l'hygiène, tels que les changes pour bébés, adultes et pour l'hygiène féminine, qui sont en contact direct avec l'utilisateur.

20 Il existe beaucoup de molécules décrites dans la littérature aptes à réagir suffisamment vite sur les groupements carboxyliques des SAP, afin de réaliser le pontage des chaînes polymériques.

Cependant, soit ces composés sont réactifs à température faible (< 160°C), mais ils sont très toxiques ou même mutagènes : c'est le cas notamment pour les  
25 glycidyls, mais aussi les isocyanates, isocyanurates, polyéthylèneglycols, epichlorhydrine et autres.

Soit il s'agit de composés moins toxiques, mais en général aussi moins réactifs et demandent alors des températures de réaction supérieures à 160°C, c'est le cas par exemple pour le carbonate d'éthyle, les polyols, etc.

Une étape de séchage au cours de laquelle est effectuée une post-réticulation est particulièrement défavorable dans un procédé en suspension inverse, si elle est réalisée à une température supérieure à 160°C. En effet, selon ce procédé, des tensioactifs à base de polysaccharides, comme par exemple les esters de saccharose, sont utilisés pour créer une suspension stable. Ces tensioactifs ne supportent pas des températures dépassant 150°C et jaunissent, ce qui rend le produit fini non conforme.

Par ailleurs, il serait avantageux d'utiliser des agents de réticulation efficaces à faible température pour minimiser la consommation énergétique lors de la préparation des SAP.

Le problème qu'entend résoudre la présente invention est donc de fournir un nouveau système réticulant non-mutagène, c'est-à-dire répondant aux exigences toxicologiques de la Communauté Européenne (décrites dans la Directive 67/548/EEC on classification, packaging and labelling of dangerous substances from 27/06/1967), efficace à faible température, permettant de substituer l'EGDGE pour réaliser la post-réticulation de particules de superabsorbants.

Les composés bisoxazolines sont mentionnés en tant que réticulants utilisables pour la polymérisation d'acides carboxyliques mono insaturés en C3-C12, plus particulièrement pour la polymérisation de l'acide acrylique et ses sels, ou pour la post-réticulation en surface de particules de polymères formant des hydrogels (EP 1363 681, US 2003/0144386, US 7,132,479, US 7,179,875).

Dans le brevet US 6,376,618, des particules de polymères superabsorbants sont réticulées à la surface à l'aide d'ions oxazolinium qui sont, soit sous la forme d'ions stables à température ambiante, soit formés in situ. Pour former les ions oxazolinium in situ, on applique un précurseur d'ion oxazolinium tel qu'un hydroxyalkylamide à la surface des particules de SAP, puis on chauffe les particules à une température comprise entre 90°C et 170°C pendant une durée de l'ordre de 60 à 180 minutes, générant ainsi la formation d'ion oxazolinium qui réticule alors directement la surface des particules de SAP. L'utilisation d'un

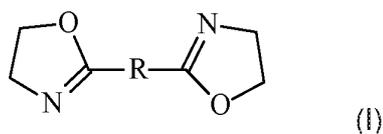
hydroxyalkylamide comme précurseur conduit directement à la formation d'ions oxazolinium substitués sur le N du cycle oxazoline, sans passer par une étape de molécule di-fonctionnelle qu'est la bis-oxazoline.

Le brevet US 4,644,052 décrit la préparation de polymères  
 5 thermodurcissables par réaction de bis-oxazolines avec des acides di- ou polycarboxyliques, tels que l'acide adipique ou l'acide dodécanedioïque, en présence de catalyseurs à base de complexes cationiques de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple en présence de fluoroborate de lithium.

Il a maintenant été trouvé qu'un système comprenant une bis-oxazoline non  
 10 substituée sur les cycles oxazoline et un catalyseur permet d'effectuer la post-réticulation de particules de polymères superabsorbants. La bis-oxazoline en présence d'un catalyseur, est capable de réagir suffisamment vite à une température de l'ordre de 100°C - 160°C en augmentant la densité de pontage dans la couche extérieure du grain de SAP. Cette propriété est démontrée par une  
 15 augmentation de l'absorption sous charge AUL (Absorption Under Load) et une réduction de la rétention en centrifugeuse CRC d'une poudre réticulée à l'aide de ce réticulant par rapport à une poudre non-réticulée. Il en résulte la formation de poudre de particules de polymères superabsorbants à structure "cœur-coquille", la surface des particules étant plus dure et moins souple que le cœur des particules.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'une  
 20 poudre de particules de polymères superabsorbants à structure "cœur-coquille" caractérisé en ce qu'il comprend une étape de post-réticulation à l'aide d'un système réticulant comprenant une bis-oxazoline non substituée sur les cycles oxazoline et un catalyseur répondant à la formule  $M(X)_n$  dans laquelle X est  $BF_4$ ,  
 25  $PF_6$ ,  $SbF_6$ ,  $AsF_6$  ou  $ClO_4$  et M est un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n = 1$  ou 2.

La bis-oxazoline doit être non-substituée sur les cycles oxazoline, et répond à la formule (I)



Avec R pouvant être un groupement alkylène comportant 1 à 20 atomes de carbone, un groupement phénylène, ou un alkyl phénylène comportant de 7 à 20 atomes de carbone.

Plus particulièrement, on utilise la 1,3-phénylènebisoxazoline (N° CAS : 34052-90-9) ou la 1,4-phénylènebisoxazoline (N° CAS : 7426-75-7.). Ces produits sont disponibles commercialement. La 1,3-phénylènebisoxazoline (1,3 PBO) est préférée.

La bis-oxazoline réagit par une ouverture de cycle avec la fonction acide carboxylique en formant un groupement amide. Cette réaction ne passe pas par des étapes intermédiaires qui peuvent être isolées sous forme d'ions oxazolinium.

La réactivité des bis-oxazoline nécessite la présence d'un catalyseur répondant à la formule  $M(X)_n$  précitée dans laquelle M est un métal tel que lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, magnésium, calcium ou strontium. De préférence on utilise le  $NaBF_4$  et le  $LiBF_4$  comme catalyseur.

La post-réticulation selon l'invention peut être appliquée au cours de l'étape de séchage des particules de SAP lorsque la polymérisation est terminée, quel que soit le type de polymérisation mis en œuvre, en solution, en masse ou en suspension inverse. La post-réticulation selon l'invention peut être aussi appliquée à des poudres sèches de polymères préparées antérieurement. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si on ajoutait le système post-réticulant au cours du procédé avant l'étape finale de séchage.

Il est particulièrement intéressant d'intégrer la post-réticulation aux procédés de synthèse de SAP obtenus par polymérisation en suspension inverse, tels que ceux décrits dans les documents EP 441 507, EP 742 231 ou WO 07/006991, et d'enchaîner la post-réticulation avec l'étape de polymérisation en suspension inverse.

Les polymères superabsorbants sont obtenus à partir de monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles comportant au moins une fonction carboxylique, en particulier l'acide acrylique et l'acide méthacrylique et leurs sels alcalins, selon les méthodes bien connues de l'homme de l'art. De préférence, on

met en œuvre l'acide acrylique partiellement neutralisé, généralement à un taux de neutralisation compris entre 50% et 80%, de préférence proche de 75%.

La quantité de réticulant bis-oxazoline utilisée pour l'étape de post-réticulation est avantageusement comprise entre 0,1 millimoles et 5 millimoles par mole de groupement carboxylique non neutralisé, en particulier entre 0,25 et 3,5 millimoles, et de préférence entre 0,4 et 2,25 millimoles, bornes incluses.

Le réticulant bis-oxazoline est généralement mis en œuvre sous forme de solution dans un solvant organique miscible à l'eau, tel qu'un alcool, l'acétone, le THF, le DMF, le DMSO, le dioxanne ou l'acide acétique. La concentration de la solution n'est pas un paramètre critique.

Le catalyseur est généralement utilisé sous forme de solution aqueuse dont la concentration n'est pas un paramètre critique.

Le rapport entre la quantité en poids de catalyseur et du réticulant bis-oxazoline va généralement de 1 à 8, avantageusement de 1,5 à 7.

Le système réticulant selon l'invention est efficace à une température allant de 100°C à 170°C, avantageusement de 110°C à 160°C, de préférence de 115°C à 135°C.

L'invention porte aussi sur l'utilisation d'un système réticulant comprenant une bis-oxazoline non substituée sur les cycles oxazoline et un catalyseur répondant à la formule  $M(X)_n$  dans laquelle X est  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $SbF_6$ ,  $AsF_6$  ou  $ClO_4$  et M est un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n = 1$  ou  $2$ , pour effectuer la post-réticulation de particules de polymères superabsorbants.

Un autre objet de l'invention concerne une poudre de particules de polymères superabsorbants à structure "cœur-coquille" comportant à leur surface des groupements dérivés de composés bis-oxazoline non substituée sur les cycles oxazoline, telle qu'on peut l'obtenir selon le procédé de l'invention.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée,

## 30 EXEMPLES

Les produits préparés dans les exemples ont été caractérisés par les propriétés suivantes :

- 5 - Capacité d'absorption d'eau saline selon la méthode normalisée EDANA ERT 440,2-02, Le principe est basé sur l'addition d'eau saline comprenant 0,9 % (w/v) de chlorure de sodium jusqu'à saturation et détermination gravimétrique, L'absorption est exprimée en g de solution saline par g de polymère sec,
- 10 - Capacité de rétention d'eau saline CRC (Centrifuge Retention Capacity) selon la méthode normalisée EDANA ERT 441,2-02. Le principe est basé sur l'addition d'eau saline comprenant 0,9% (w/v) de chlorure de sodium jusqu'à saturation, et détermination gravimétrique après une centrifugation d'une durée et force centrifuge définie. La rétention est exprimée en g de solution saline par g de polymère sec,
- 15 - Absorption sous charge connue sous le nom d'AUL 515 (Absorption Under Load) qui se détermine avec un dispositif (dont on trouvera la description comme appareil de mesure de la capacité de succion capillaire sous pression SC dans la demande de brevet EP 0258 120), dans lequel un verre fritté est placé en affleurement dans une cuve d'eau salée à 0,9 g, fritté sur lequel est posé un cylindre fermé à sa base par une feuille de non-tissé; le cylindre est rempli de 1,5 g de SAP; le SAP est chargé d'un poids pour en gêner la reprise de liquide. Le niveau du liquide est maintenu constant à la hauteur du point de contact entre la résine et le liquide. Le poids et la surface du cylindre contenant la résine sont choisis de manière à ce que la pression sur le superabsorbant soit de 5 kPa, Dans le dispositif utilisé dans les exemples rapportés ci-après le poids utilisé a été de 1 kg et le diamètre du cylindre contenant le superabsorbant a été de 5 cm mais le cylindre a été chargé de 15 g de poudre superabsorbante, ce qui est une quantité convenable pour que le gel ait une épaisseur significative. L'absorption sous charge AUL 515 est exprimée en g de solution à 0,9 % (w/v) de NaCl dans l'eau par g de produit sec.

30 Exemple 1 Synthèse d'une poudre de SAP non post-réticulé

La polymérisation est réalisée à partir d'une solution d'acide acrylique neutralisé à 75% en suspension dans l'heptane. Dans un réacteur agité à double enveloppe en verre d'une capacité d'environ 1L et muni d'un Dean-Stark, on verse 284g d'heptane, 0,8g de di/tristéarate de sucrose et 1,16g de polyéthylène maléisé, On remplit le Dean-Stark avec de l'heptane. Parallèlement on prépare 2 charges de 235,3g d'une solution à 42% d'acide acrylique neutralisé à 75%, A la première charge, on ajoute 0,3 g de hydroxyméthylcellulose, 4g d'une solution aqueuse de persulfate de potassium (PPS) à 2%, 5,75 g d'une solution aqueuse à 2%, un polyéthylène glycol diacrylate d'un poids moléculaire de 302 g/mole (Sartomer<sup>®</sup> SR259) et 1,25g d'une solution à 1% d'un agent chélatant (Versenex<sup>®</sup>), A la seconde charge, on ajoute 4g d'une solution aqueuse à 2% de PPS, 0,5g d'une solution à 2% de Sartomer<sup>®</sup> SR259 et 1,25g d'une solution à 1% d'un agent chélatant (Versenex<sup>®</sup>.) Le réacteur est placé sous balayage d'azote et chauffé à 85°C sous agitation (400 tr/min.) Une fois les tensioactifs dissous, la température est amenée à 38°C et la première charge est introduite rapidement dans le milieu lorsque le réacteur atteint la température de 62°C. Le mélange est mis en suspension pendant 30 minutes. La polymérisation est activée par l'augmentation de la température de la double-enveloppe jusqu'à 75°C. Du fait de l'exothermicité de la repolymérisation, la température du milieu augmente jusqu'à 85°C. La chaleur dégagée par la réaction est absorbée par la distillation azéotropique réinjectée dans le milieu réactionnel. Une fois la température du milieu redescendue à 75°C, les particules primaires sont formées. La température de milieu est amenée à 18°C et l'agitation du milieu est augmentée à 1000 tr/min. Lorsque la température appelée température d'agglomération est atteinte, la deuxième charge est ajoutée. Cette seconde charge va être adsorbée par les particules déjà présentes et va permettre de consolider les agglomérats précédemment formés. Ces agglomérats mesurent pour la plupart entre 300 et 800µm. La deuxième polymérisation terminée vers 75°C, la température est amenée à 115°C afin d'éliminer l'eau présente dans les billes de SAP. L'eau et l'heptane forment un hétéroazéotrope vers 82°C qui est distillé à reflux. Le Dean-

Stark permet d'éliminer l'eau qui est comptabilisée en masse tandis que l'heptane est recyclé et réinjecté dans le milieu. La quantité d'eau retirée est un facteur important dans les caractéristiques finales du produit. Une fois que la teneur en eau désirée est atteinte, le milieu est séché par élimination de l'eau et de l'heptane restants. La poudre de SAP est récupérée et tamisée sur une maille de 1mm, puis séchée à l'étuve pendant une heure à 105°C.

#### Exemple 2 (selon l'invention)

15g du SAP de l'exemple 1 ont été dispersés dans 21g d'heptane ; 4,8g d'eau ont été ajoutés à l'aide d'une pompe péristaltique : la suspension est laissée à l'agitation ; puis 0,64g d'une solution à 2% de la 1,3-phénylènebisoxazoline (1,3 PBO) dans l'isopropanol et 1g d'une solution aqueuse à 10% de LiBF<sub>4</sub> sont ajoutés, La suspension est alors passée à l'évaporateur rotatif à 160°C pendant une heure et la poudre obtenue est séchée pendant une heure à l'étuve à 105°C.

15

#### Exemple 3 (selon l'invention)

15g du SAP de l'exemple 1 ont été dispersés dans 21g d'heptane ; 4,8g d'eau ont été ajoutés à l'aide d'une pompe péristaltique : la suspension est laissée à l'agitation ; puis 0,64g d'une solution à 2% de la 1,3 PBO dans l'acétone et 1g d'une solution aqueuse à 10% de LiBF<sub>4</sub> sont ajoutés. La suspension est alors passée à l'évaporateur rotatif à 160°C pendant une heure et la poudre obtenue est séchée pendant une heure à l'étuve à 105°C.

20

#### Exemple 4 (selon l'invention)

25 15g du SAP de l'exemple 1 ont été dispersés dans 21g d'heptane ; 4,8g d'eau ont été ajoutés à l'aide d'une pompe péristaltique : la suspension est laissée à l'agitation ; puis 3,2g d'une solution à 2% de la 1,3 PBO dans l'acétone et 1g d'une solution aqueuse à 10% de LiBF<sub>4</sub> sont ajoutés. La suspension est alors passée à l'évaporateur rotatif à 130°C pendant une heure et la poudre obtenue est séchée pendant une heure à l'étuve à 105°C.

30

Exemple 5 (selon l'invention)

15 15g du SAP de l'exemple 1 ont été dispersés dans 21g d'heptane ; 4,8g d'eau ont été ajoutés à l'aide d'une pompe péristaltique : la suspension est laissée à l'agitation ; puis 3,2g d'une solution à 2% de la 1,3 PBO dans l'acétone et 1g d'une solution aqueuse à 10% de NaBF<sub>4</sub> sont ajoutés. La suspension est alors passée à l'évaporateur rotatif à 130°C pendant une heure et la poudre obtenue est séchée pendant une heure à l'étuve à 105°C.

10 Exemple 6 (comparatif)

15 15g du SAP de l'exemple 1 ont été dispersés dans 21g d'heptane ; 4,8g d'eau ont été ajoutés à l'aide d'une pompe péristaltique : la suspension est laissée à l'agitation ; puis 0,64g d'une solution à 2% de la 1,3 PBO dans l'isopropanol sont ajoutés. La suspension est alors passée à l'évaporateur rotatif à 160°C pendant une heure et la poudre obtenue est séchée pendant une heure à l'étuve à 105°C.

Exemple 7 (comparatif)

20 15g du SAP de l'exemple 1 ont été dispersés dans 21g d'heptane ; 4,8g d'eau ont été ajoutés à l'aide d'une pompe péristaltique : la suspension est laissée à l'agitation ; puis 0,67g d'une solution à 2% de la 1,2-bis(4,4-diméthyl-2-oxazoline-2-yl)éthane dans l'eau et 1g d'une solution aqueuse à 10% de LiBF<sub>4</sub> sont ajoutés. La suspension est alors passée à l'évaporateur rotatif à 160°C pendant une heure et la poudre obtenue est séchée pendant une heure à l'étuve à 105°C.

25 Les propriétés d'absorption, de rétention et d'AUL des poudres obtenues dans les exemples 1 à 7 sont rassemblées dans le tableau ci-après.

Essai	Absorption (g/g)	Rétention (g/g)	AUL 515 (g/g)
Exemple 1 (réf.)	51,65	36,31	4,7
Exemple 2	53,89	32,69	16,1
Exemple 3	56,35	31,24	16,1
Exemple 4	61,1	31,6	19,9
Exemple 5	54,6	30,1	17,6
Exemple 6 (comp.)	55,95	36,29	8
Exemple 7 (comp.)	53,09	35,54	6,9

On constate qu'en l'absence de catalyseur (ex 6) ou en présence d'une bis-oxazoline substituée sur les cycles oxazoline (ex 7), l'absorption sous charge AUL 515 est faible, et la capacité de rétention est équivalente à celle du SAP non post-réticulé (ex1).

## REVENDEICATIONS

- 1) Procédé de préparation d'une poudre de particules de polymères  
5 superabsorbants à structure "cœur-coquille" à partir de monomères  
éthyléniquement insaturés hydrosolubles comportant au moins une fonction  
carboxylique et leurs sels alcalins caractérisé en ce qu'il comprend une étape  
de post-réticulation à l'aide d'un système réticulant comprenant une bis-  
oxazoline non substituée sur les cycles oxazoline et un catalyseur répondant à  
10 la formule  $M(X)_n$  dans laquelle X est  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $SbF_6$ ,  $AsF_6$  ou  $ClO_4$  et M est un  
métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n = 1$  ou  $2$ .
- 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on utilise la 1,3-  
phénylènebisoxazoline ou la 1,4-phénylènebisoxazoline.
- 15 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le  
catalyseur est  $LiBF_4$ .
- 4) Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le  
20 catalyseur est  $NaBF_4$ .
- 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes  
caractérisé en ce que la quantité de réticulant bis-oxazoline est comprise entre  
0,1 millimoles et 5 millimoles par mole de groupement carboxylique non  
25 neutralisé, en particulier entre 0,25 et 3,5 millimoles, bornes incluses.
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes  
caractérisé en ce que l'étape de post-réticulation est mise en œuvre au cours  
de l'étape de séchage des particules de SAP lorsque la polymérisation est  
30 terminée.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de post-réticulation est mise en œuvre à une température allant de 100°C à 170°C, de préférence de 110°C à 160°C.

5 8) Utilisation d'un système réticulant comprenant une bis-oxazoline non substituée sur les cycles oxazoline et un catalyseur répondant à la formule  $M(X)_n$  dans laquelle X est  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $SbF_6$ ,  $AsF_6$  ou  $ClO_4$  et M est un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n = 1$  ou 2, pour effectuer la post-réticulation de particules de polymères superabsorbants

10

9) Poudre de particules de polymères superabsorbants à structure "cœur-coquille" comportant à leur surface des groupements dérivés de composés bis-oxazoline non substitués sur les cycles oxazoline susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

15



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 700527  
FR 0759062

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 6 444 744 B1 (FUJIMARU HIROTAMA [JP] ET AL) 3 septembre 2002 (2002-09-03) * colonne 15, ligne 15 - colonne 17, ligne 22; revendications *	1-9	C08J3/24 C08J3/12 C08K5/353 C08L33/02 B01J27/06 A61F13/15
D,A	US 7 132 479 B2 (ENGELHARDT FRIEDRICH [DE] ET AL ENGELHARDT FRIEDRICH [DE] ET AL) 7 novembre 2006 (2006-11-07) * colonne 14, ligne 28 - colonne 15, ligne 14; revendications *	1-9	
A	DE 102 04 938 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]) 21 août 2003 (2003-08-21) * alinéas [0022] - [0025]; revendications *	1-9	
D,A	US 4 644 052 A (GOEL ANIL B [US] ET AL) 17 février 1987 (1987-02-17) * le document en entier *	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08J C08K
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		28 mai 2008	Frison, Céline
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

7  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0759062 FA 700527**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28-05-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6444744	B1	03-09-2002	BR 9900992 A	11-01-2000
			CN 1495206 A	12-05-2004
			CN 1234407 A	10-11-1999
			DE 69935025 T2	18-10-2007
			EP 0942014 A2	15-09-1999
			SG 75923 A1	24-10-2000
			TW 570933 B	11-01-2004
-----				
US 7132479	B2	07-11-2006	AT 329963 T	15-07-2006
			AU 2003212299 A1	22-09-2003
			BR 0307881 A	28-12-2004
			CA 2478251 A1	18-09-2003
			CN 1639255 A	13-07-2005
			DE 10210124 A1	18-09-2003
			WO 03076514 A2	18-09-2003
			EP 1485432 A2	15-12-2004
			ES 2266783 T3	01-03-2007
			JP 2005525439 T	25-08-2005
			MX PA04008606 A	06-12-2004
US 2005154133 A1	14-07-2005			
-----				
DE 10204938	A1	21-08-2003	AUCUN	
-----				
US 4644052	A	17-02-1987	CA 1262297 A1	10-10-1989
			DE 3672544 D1	16-08-1990
			EP 0216115 A1	01-04-1987
			JP 1049733 B	25-10-1989
			JP 1565900 C	25-06-1990
			JP 62089727 A	24-04-1987
-----				