

## EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2011

# Aufgabe A(Ch)

## Chemie

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- |   |                         |                     |
|---|-------------------------|---------------------|
| * | Schreiben des Anmelders | 2011/A(Ch)/DE/1-6   |
| * | Dokument D1             | 2011/A(Ch)/DE/7-9   |
| * | Dokument D2             | 2011/A(Ch)/DE/10-11 |

**SCHREIBEN DES ANMELDERS**

Dr. Pietro Pannolino  
Fralda S.P.A.  
292 Via Solfatara  
Pozzuoli

Sorbent und Partner  
121 Netzgasse  
Wien

Sehr geehrte Damen und Herren,

wir möchten Sie bitten, eine europäische Patentanmeldung einzureichen, die unsere in diesem Brief beschriebene Erfindung abdeckt. Alles, was sich zu patentieren lohnt, sollte abgedeckt sein. Sie sollten jedoch beachten, dass wir aus finanziellen Gründen keine Anspruchsgebühren für diese Anmeldung zahlen können. Um Ihnen das Abfassen der Anmeldung zu erleichtern, sind diesem Schreiben die Dokumente D1 und D2 beigelegt, die unseres Erachtens den Stand der Technik am besten wiedergeben.

Wie Sie wissen ist unsere Firma seit vielen Jahren auf dem Gebiet der Absorptionsprodukte tätig. Besonders interessiert sind wir an Produkten, die Körperflüssigkeiten absorbieren, wie Babywindeln, Inkontinenzunterlagen für Erwachsene, Hygieneartikel für Frauen und Binden. Diese Produkte umfassen stets eine flüssigkeitsundurchlässige erste Schicht, eine aus Vliesmaterial hergestellte zweite Schicht und einen Saugkern zwischen den zwei Schichten. Der Saugkern ist üblicherweise ein Gemisch aus einem superabsorbierenden Polymer und Fasern. Es ist auch möglich, ein superabsorbierendes Polymer allein zu verwenden, dies wird jedoch weniger bevorzugt. Superabsorbierende Polymere sind Polymere, die eine große Menge an Flüssigkeit absorbieren können.

Die gegenwärtig auf dem Markt erhältlichen superabsorbierenden Polymere sind fast ausschließlich Produkte auf Acrylbasis wie Acrylsäure gepfropft auf ein Trägermaterial oder vernetzte Polyacrylsäure. Diese superabsorbierenden Polyacrylpolymere sind nicht ohne Weiteres biologisch abbaubar. Aus Umweltgründen wäre es sehr wünschenswert, biologisch abbaubare superabsorbierende Polymere bereitzustellen, die ähnliche Eigenschaften haben wie die traditionellen superabsorbierenden Polyacrylpolymere.

Unsere Forschung hat nun zur Entwicklung von superabsorbierenden Polymeren geführt, die aus der Vernetzung von Natrium-Carboxymethylcellulose (CMCNa) und Hydroxyethylcellulose (HEC) mit einem Carbodiimid als Vernetzungsmittel hervorgehen. Diese Polymere sind biologisch abbaubar.

Carbodiimide sind unkonventionelle Vernetzungsmittel. Sie induzieren die Bildung von Esterbindungen zwischen CMCNa und HEC, ohne selbst an den Bindungen mitzuwirken. Die Carbodiimide werden während der Vernetzungsreaktion in Harnstoffderivate umgewandelt. Es wurde experimentell bestätigt, dass im Endprodukt keine Spur von Carbodiimid verbleibt. Ein besonders bevorzugtes Carbodiimid ist 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC).

Das von uns verwendete Verfahren zur Herstellung dieser superabsorbierenden Polymere umfasst folgende Schritte:

- i) Umsetzung einer wässrigen Lösung aus Natrium-Carboxymethylcellulose (CMCNa) und Hydroxyethylcellulose (HEC) mit einem Carbodiimid-Vernetzungsmittel in Gegenwart eines Säurekatalysators zur Herstellung eines polymeren Gels;
- ii) Waschen des Gels mit Wasser, wobei deionisiertes Wasser bevorzugt wird, weil dies zu Polymeren mit höherer Absorptionskapazität führt;
- iii) Trocknen des Gels durch Phaseninversion.

Der pH-Wert in Schritt i) ist üblicherweise von 3 bis 6, vorzugsweise von 3,5 bis 4,5. Es gibt keine Einschränkung hinsichtlich der Säure, die als Säurekatalysator verwendet wird. Typischerweise ist es Citronensäure. Die Summe der Konzentrationen von CMCNa und HEC in der wässrigen Lösung muss im Bereich von 3 bis 10 Gew.-% liegen. Üblicherweise beträgt die Summe der Konzentrationen von CMCNa und HEC in der wässrigen Lösung 4 bis 9 Gew.-%. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass Konzentrationen unter 3 Gew.-% oder über 10 Gew.-% die Vernetzung behindern. Das Gewichtsverhältnis von CMCNa zu HEC muss im Bereich von 0,5 bis 5,0 liegen, vorzugsweise im Bereich von 0,6 bis 3,2. Es ist essenziell, dass die Konzentration von Carbodiimid in der Lösung im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% liegt, andernfalls erhält man ein Gel mit sehr schlechten mechanischen Eigenschaften. Die Konzentration von Carbodiimid beträgt üblicherweise 5 bis 10 Gew.-%.

Beim Trocknen durch Phaseninversion wird das Gel mit einer Flüssigkeit in Kontakt gebracht, die das Polymer nicht auflöst, aber Wasser absorbiert. Das Polymergel wird mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht, bis es als weißes Granulat ausfällt. Die bei diesem Schritt verwendete Flüssigkeit ist üblicherweise Aceton. Das Trocknen des superabsorbierenden Polymers durch Phaseninversion ergibt eine viel höhere Absorptionskapazität als Lufttrocknen. Im Bedarfsfall ist es jedoch auch möglich, Lufttrocknung zu verwenden.

Die vorstehend beschriebenen Bedingungen ergeben einen Vernetzungsgrad von 2 bis 10 %. Dieser Vernetzungsgrad ist essenziell für ein brauchbares superabsorbierendes Polymer. Gemessen wird der Vernetzungsgrad gemäß dem italienischen Standard ITNA0011, der 1990 veröffentlicht wurde.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte superabsorbierende Polymer liegt in Form vom weißen Granulat vor. Dieses Produkt wird durch herkömmliche Verfahren zu einem Absorptionsprodukt verarbeitet. Zur Herstellung des Saugkerns wird das Granulat in heißer Luft innerhalb einer rotierenden Vakuumentrommel mit Fasern gemischt. Der Saugkern wird beim Verlassen der Trommel zwischen der ersten Schicht und der zweiten Schicht laminiert, wodurch das Absorptionsprodukt entsteht.

**Beispiel 1:**

Es wurden mehrere superabsorbierende Polymere hergestellt und mit Superwet A1000 verglichen, einem handelsüblichen superabsorbierenden Polyacrylpolymer. Die Polymere wurden bewertet, indem ihre Absorptionskapazität, ihr Wasserrückhaltevermögen und ihr Schermodul gemäß den in US-A-3 000 000 veröffentlichten Testverfahren gemessen wurden. Die Absorptionskapazität ist ein Maßstab für die Flüssigkeitsmenge, die absorbiert werden kann. Das Wasserrückhaltevermögen gibt an, wie viel Flüssigkeit unter moderater Belastung zurückgehalten wird. Der Schermodul gibt an, wie wahrscheinlich es ist, dass das Polymergranulat bricht. Annehmbare Produkte müssen eine Absorptionskapazität von mindestens 25 g H<sub>2</sub>O je Gramm Polymer, ein Wasserrückhaltevermögen von mindestens 60 % und einen Schermodul von mindestens 2 MPa aufweisen.

Die vernetzten superabsorbierenden Carboxymethylcellulose-/Hydroxyethylcellulose-Polymere wurden mithilfe des folgenden Verfahrens hergestellt:

Es wurde eine CMCNa und HEC enthaltende wässrige Lösung zubereitet. Die Summe der Konzentrationen dieser beiden Komponenten wurde auf 5 Gew.-% festgesetzt. Das Gewichtsverhältnis von CMCNa zu HEC lautet wie in Tabelle 1 angegeben. Der Carbodiimid-Vernetzer (EDC) wurde der wässrigen Lösung zugegeben, bis eine Konzentration von 7 Gew.-% erreicht war. Dann wurde Citronensäure als Katalysator zugegeben und der pH-Wert der Lösung damit auf 4,0 eingestellt. Das gewonnene Gel wurde mit deionisiertem Wasser gewaschen und dann durch Phaseninversion in Aceton getrocknet, bis es in Form vom weißen Granulat ausfiel.

Die Eigenschaften des handelsüblichen superabsorbierenden Polyacrylpolymer Superwet A1000 wurden ebenfalls gemessen und lauten wie folgt: Absorptionskapazität 45 g H<sub>2</sub>O pro g Polymer, Wasserrückhaltevermögen 65 % und Schermodul 3,0 MPa.

Die hergestellten CMCNa/HEC-Polymere gemäß der Erfindung haben alle einen Vernetzungsgrad von 5 %.

Die Ergebnisse für die superabsorbierenden CMCNa/HEC-Polymere sind in Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1

| Probe Nummer | CMCNa zu HEC Gew.-Verhältnis | Absorptionskapazität g H <sub>2</sub> O pro g Polymer | Wasserrückhaltevermögen % | Schermodul MPa |
|--------------|------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------|----------------|
| 1            | 0,6                          | 32                                                    | 71                        | 2,4            |
| 2            | 0,8                          | 36                                                    | 60                        | 3,2            |
| 3            | 1,0                          | 34                                                    | 61                        | 3,1            |
| 4            | 1,2                          | 39                                                    | 65                        | 3,0            |
| 5            | 1,4                          | 36                                                    | 77                        | 2,9            |
| 6            | 1,6                          | 38                                                    | 75                        | 3,1            |
| 7            | 1,8                          | 36                                                    | 69                        | 3,2            |
| 8            | 2,0                          | 60                                                    | 70                        | 3,0            |
| 9            | 2,2                          | 59                                                    | 69                        | 2,9            |
| 10           | 2,4                          | 69                                                    | 72                        | 2,8            |
| 11           | 2,6                          | 72                                                    | 67                        | 3,3            |
| 12           | 2,8                          | 70                                                    | 69                        | 3,2            |
| 13           | 3,0                          | 73                                                    | 61                        | 3,1            |
| 14           | 3,2                          | 34                                                    | 65                        | 2,4            |

Die superabsorbierenden CMCNa/HEC-Polymere zeigen alle ausgezeichnete Eigenschaften und sind alle sehr brauchbar. Welches superabsorbierende Polymer ausgewählt wird, hängt davon ab, welches Produkt genau hergestellt wird.

### Beispiel 2:

Es wurden Absorptionsprodukte unter Verwendung der CMCNa/HEC-basierten superabsorbierenden Polymere der Probe 4 und der Probe 11 aus Beispiel 1 und unter Verwendung von Superwet A1000 (einem superabsorbierenden Polyacrylpolymer) angefertigt.

Ein Strom von Baumwollfasern in heißer Luft wurde in eine rotierende Vakuumtrommel geleitet. In den Strom wird superabsorbierendes Polymergranulat eingespeist. Der so erhaltene Saugkern wird zwischen einer flüssigkeitsundurchlässigen ersten Schicht und einer zweiten Schicht aus Vliesmaterial laminiert.

Der Saugkern enthält 30 Gew.-% superabsorbierendes Polymer. Absorptionskapazität und Wasserrückhaltevermögen des Absorptionsprodukts wurden wie in US-A-3 000 000 beschrieben gemessen. Die empfundene Weichheit wird von einer Gruppe von Testpersonen auf einer Skala von 1 - 100 bewertet. Je höher der Wert, desto besser und komfortabler fühlt sich das Absorptionsprodukt für den Nutzer an. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2

| Verwendetes super-absorbierendes Polymer              | CMCNa/HEC-super-absorbierendes Polymer aus Probe 4 | CMCNa/HEC-super-absorbierendes Polymer aus Probe 11 | Polyacryl-super-absorbierendes Polymer Superwet A1000 |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Absorptionskapazität g H <sub>2</sub> O pro g Polymer | 65                                                 | 95                                                  | 80                                                    |
| Empfundene Weichheit                                  | 80                                                 | 72                                                  | 31                                                    |
| Wasserrückhaltevermögen %                             | 65                                                 | 70                                                  | 72                                                    |

Wir haben diese Experimente wiederholt, wobei der einzige Unterschied darin bestand, dass die Baumwollfasern durch andere Cellulosefasern ersetzt wurden, nämlich Flachsfasern und Rayonfasern. Die Ergebnisse waren ähnlich. Obwohl sich das Granulat aus superabsorbierendem Polymer im Kern des Absorptionsprodukts befindet, hat die Art des verwendeten Polymers offenbar erheblichen Einfluss auf die empfundene Weichheit.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Cellulosefasern durch Synthetikfasern aus Polypropylen oder Polyamid ersetzt. In diesem Fall war die empfundene Weichheit bei allen drei superabsorbierenden Polymeren sehr ähnlich.

Mit freundlichen Grüßen

Pietro Pannolino  
Fralda S. P. A.

**DOKUMENT D1 (Stand der Technik):**

Biologisch abbaubares superabsorbierendes Polymer und bodenverbessernde Zusammensetzung, die das Polymer enthält

**[001]** In ariden Klimazonen sind landwirtschaftliche Erträge oft dadurch begrenzt, dass der Boden nicht in der Lage ist, Wasser zu speichern. Deshalb wird Wasser selbst dort, wo es zur Bewässerung verfügbar ist, nur ineffizient genutzt. Es wurde vorgeschlagen, dem Boden ein superabsorbierendes Polymer beizumischen, um das Wasserrückhaltevermögen zu verbessern. Ein erhebliches Problem dieses Vorschlags besteht darin, dass die marktüblichen superabsorbierenden Polymere Polyacryl-Verbindungen sind und sich deshalb nur sehr langsam biologisch abbauen. In vielen Ländern ist es nicht erlaubt, nicht biologisch abbaubare Stoffe in bodenverbessernde Zusammensetzungen einzubringen.

**[002]** Zur Lösung dieses Problems wird ein neues superabsorbierendes Polymer vorgeschlagen, das ein vernetztes Gemisch aus Natrium-Carboxymethylcellulose (CMCNa) und Hydroxyethylcellulose (HEC) ist. Das Gewichtsverhältnis zwischen CMCNa und HEC kann von 0,1 bis 5,0 variieren und beträgt vorzugsweise 0,8 bis 1,6. Dieses Gewichtsverhältnis gewährleistet, dass das Polymer eine große Menge Wasser absorbieren und an Pflanzen abgeben kann. Die Vernetzung findet in einer wässrigen Lösung statt, und es kann jedes bekannte Vernetzungsmittel wie Epichlorhydrin, Formaldehyd, Carbodiimide und Divinylsulphon verwendet werden. Das in diesem Verfahrensschritt gewonnene Gel wird mit deionisiertem Wasser gewaschen und durch Phaseninversion getrocknet. Das Polymer wird in Form vom weißen Granulat gewonnen.



**[003]** Das Granulat des superabsorbierenden Polymers kann durch konventionelle Mittel in den Boden eingebracht werden wie etwa durch Ausstreuen oder Dispergieren in einem flüssigen Träger und Versprühen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Granulat jedoch in einen Beutel aus biologisch abbaubaren Cellulosefasern gefüllt. Der Beutel kann auch Dünger oder Pestizide enthalten, die mit dem superabsorbierenden Granulat gemischt werden. Natürlich muss der Beutel Wasser ungehindert passieren lassen. Diese Ausführungsform ist sehr nützlich, weil sie sicherstellt, dass das superabsorbierende Polymer exakt so positioniert werden kann, dass nur die Wurzeln der Pflanze Wasser erhalten.

**Beispiel 1:**

**[004]** Es wurde eine wässrige Lösung aus CMCNa und HEC zubereitet. Die Gesamtkonzentration von CMCNa und HEC betrug 5 Gew.-%.

1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) als Vernetzungsmittel wurde der Lösung zugegeben bis eine Konzentration von 7 Gew.-% erreicht war. Dann wurde Citronensäure als Säurekatalysator hinzugefügt und der pH-Wert damit auf 4 eingestellt. Das gewonnene Gel wurde mit deionisiertem Wasser gewaschen und durch Phaseninversion in Aceton getrocknet. Die Absorptionskapazität wurde nach dem in US-A-3 000 000 beschriebenen Verfahren gemessen. Die Wasserabgabekapazität wurde gemessen, indem man 1 g des Polymers 20 g deionisiertes Wasser absorbieren ließ und es anschließend 3 Stunden lang bei 30°C in einem Trockenluftstrom trocknete. Dann wird der im Polymer verbliebene Prozentsatz Wasser gemessen. Werte im Bereich von 38 bis 50% sind ideal für ein superabsorbierendes Polymer zur Bodenverbesserung.

**[005]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt:

| Gewichtsverhältnis<br>CMCNa zu HEC | Absorptionskapazität<br>g H <sub>2</sub> O pro g Polymer | Wasserabgabekapazität (%) |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------|
| 0,8                                | 36                                                       | 40                        |
| 1,0                                | 34                                                       | 42                        |
| 1,2                                | 39                                                       | 43                        |
| 1,4                                | 36                                                       | 45                        |
| 1,6                                | 38                                                       | 51                        |

### Beispiel 2:

**[006]** Granulat mit einem Gewichtsverhältnis von CMCNa zu HEC von 1,2, das gemäß Beispiel 1 hergestellt wurde, wurde in einem Freilandversuch auf einem Salatfeld in Südspanien eingesetzt. Das Granulat wurde auf die eine Hälfte des Feldes verteilt, während die andere Hälfte unbehandelt blieb.

**[007]** Auf dem Feld wurde Salat gepflanzt und gemäß dem Standardverfahren bewässert. Nachdem die Pflanzen angewachsen waren, wurde jede Hälfte des Feldes nur dann bewässert, wenn sich erste Anzeichen des Welkens bemerkbar machten. Der Wasserbedarf der mit dem Granulat behandelten Hälfte des Feldes war um 30 % geringer. Die Qualität der auf beiden Hälften des Feldes gewachsenen Salate war identisch.

**[008]** Zum Testen der biologischen Abbaubarkeit wurde ein Jahr nach der ursprünglichen Behandlung mit dem Polymer eine Bodenprobe aus dem Feld untersucht. Es konnten keine Spuren des Polymers entdeckt werden, was zeigte, dass das Polymer vollständig biologisch abgebaut war.

### Ansprüche

1. Superabsorbierendes Polymer bestehend aus einem vernetztem Gemisch aus Natrium-Carboxymethylcellulose (CMCNa) und Hydroxyethylcellulose (HEC).
2. Superabsorbierendes Polymer nach Anspruch 1, bei dem das Gewichtsverhältnis von CMCNa zu HEC im Bereich von 0,8 bis 1,6 liegt.
3. Verwendung des superabsorbierenden Polymers nach Anspruch 1 oder 2 als Bodenverbesserer.

**DOKUMENT D2 (Stand der Technik):**

Weiche Absorptionsprodukte auf der Basis von Fasern und Polyacryl-Verbindungen:

**[001]** Absorptionsprodukte zum Absorbieren von Körperflüssigkeiten wie etwa Babywindeln sind weithin gebräuchlich. Diese Produkte umfassen einen Saugkern, der zwischen einer wasserundurchlässigen ersten Schicht und einer vliesartigen zweiten Schicht angeordnet ist. Aus Rückmeldungen von Verbrauchern geht hervor, dass sich diese Produkte auf der Haut oft rau anfühlen. Wir haben überraschenderweise herausgefunden, dass dies mit der Zusammensetzung des Saugkerns zu tun hat.

**[002]** Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Absorptionskörper mit einem Kern aus superabsorbierenden Polyacrylpolymeren und Cellulosefasern vorgeschlagen. Bevorzugte Cellulosefasern sind Baumwollfasern. Das bevorzugte superabsorbierende Polyacrylpolymer ist Superwet A1000.

**[003]** Die Absorptionsprodukte werden hergestellt, indem man die Fasern in einem Strom von Heißluft in eine rotierende Vakuumentrommel befördert. In den Faserstrom wird superabsorbierendes Polymergranulat eingespeist und dadurch mit den Fasern vermischt, wodurch der Saugkern entsteht. Der Saugkern wird dann mit der ersten Schicht und der zweiten Schicht laminiert, damit das Absorptionsprodukt entsteht.

**[004]** Es wurden zwei Absorptionsprodukte hergestellt: eines (Produkt A) mit einem Kern aus 15 % Superwet A1000 und ansonsten Baumwollfasern; das zweite (Produkt B) hatte einen Kern aus 30 % Superwet A1000 und ansonsten Baumwollfasern. Diese Produkte wurden an eine Gruppe von Testpersonen gegeben, und ihre Weichheit wurde von 1 - 100 bewertet, wobei ein höherer Wert ein besseres Ergebnis bedeutet. Produkt A erhielt für die empfundene Weichheit einen Wert von 50, und Produkt B hatte eine empfundene Weichheit von 31. Somit sind diese Produkte viel weicher als die heutzutage im Handel erhältlichen Produkte, die alle eine empfundene Weichheit im Bereich zwischen 10 und 20 haben.

**[005]** Die Tests wurden mit anderen Cellulosefasern wiederholt, und es wurden dieselben Ergebnisse erzielt.

**Anspruch**

1. Ein Absorptionsprodukt umfassend einen Saugkern, umfassend Cellulosefasern und superabsorbierendes Polyacrylpolymergranulat.