

(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
23. Dezember 2009 (23.12.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/153196 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 6/00 (2006.01) **C08J 11/00** (2006.01)
B07B 1/00 (2006.01) **F26B 1/00** (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) **A61L 15/60** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/057143

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2009 (10.06.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
61/073,914 19. Juni 2008 (19.06.2008) US

(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): **FUNK, Rüdiger** [DE/DE]; Heinrich-Heine-Str.15, 65527 Niedernhausen (DE). **WEISMANTEL, Matthias** [DE/DE]; Deutelbacher Str.2, 63637 Jossgrund (DE). **BLAIR, Leigh, R.** [US/US]; 50140 GreenwSpr.Rd., Greenwood Springs, MS38848 (US). **HEITZHAUS, Kevin, D.** [US/US]; 4037 Hargrove Landing, Suffolk, VA 23435 (US).

(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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 (Artikel 21 Absatz 3)

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

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG WASSERABSORBIERENDER POLYMERPARTIKEL

(57) Abstract: A method for continuously producing water-absorbing polymer particles, comprising polymerizing, drying, grinding, classifying and at least partial recycling of the undersized grains resulting from the classification, wherein the polymer gel obtained from the polymerization is removed from the polymerization reactor and mixed with the recycled undersized grains.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel, umfassend Polymerisation, Trocknung, Mahlung, Klassierung und zumindest teilweiser Rückführung des bei der Klassierung anfallenden Unterkorns, wobei das durch die Polymerisation erhaltene Polymergel dem Polymerisationsreaktor entnommen und mit dem rückgeführten Unterkorn vermischt wird.



WO 2009/153196 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel, umfassend Polymerisation, Trocknung, Mahlung, Klassierung und zumindest teilweiser Rückführung des bei der Klassierung anfallenden Unterkorns, wobei das durch die Polymerisation erhaltene Polymergel dem Polymerisationsreaktor entnommen und mit dem rückgeführten Unterkorn vermischt 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 zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.
- 20 Die Eigenschaften der wasserabsorbierenden Polymere können über den Vernetzungsgrad eingestellt werden. Mit steigendem Vernetzungsgrad steigt die Gelfestigkeit und sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC).
- 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, werden wasserabsorbierende Polymerpartikel im allgemeinen oberflächennachvernetzt. Dadurch steigt der Vernetzungsgrad der Partikeloberfläche, wodurch die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² und die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) zumindest teilweise entkoppelt werden können. Diese Oberflächennachvernetzung kann in wässriger Gelphase durchgeführt werden. Vorzugsweise werden aber
- 30 getrocknete, gemahlene und abgesiebte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Oberflächennachvernetzer beschichtet, thermisch oberflächennachvernetzt und getrocknet. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylatgruppen der wasserabsorbierenden Polymere kovalente Bindungen bilden können.
- 35 Die wasserabsorbierenden Polymere gelangen als pulverförmiges, körniges Produkt bevorzugt im Hygienesektor zum Einsatz. Hier werden beispielsweise Teilchengrößen zwischen 150 und 850 µm eingesetzt und das partikuläre Polymermaterial wird bereits beim Herstellungsprozess auf diese Korngrößen klassiert. Hierbei werden kontinuierlich arbeitende Siebmaschinen mit mindestens zwei Sieben eingesetzt, wobei Siebe mit den Maschenweiten von 150 und 850 µm verwendet werden. Partikel mit einer Korngröße von bis zu 150 µm fallen dabei durch beide Siebe und werden am Boden der Siebmaschine als Unterkorn gesammelt. Partikel mit einer Korngröße von größer
- 40

850 µm verbleiben als Überkorn auf dem obersten Sieb und werden ausgeschleust, erneut gemahlen und rückgeführt. Die Produktfraktion mit einer Korngröße von größer 150 bis 850 µm wird als Mittelkorn zwischen den beiden Sieben der Siebmaschine entnommen.

5

Das bei der Klassierung anfallende Unter- und Überkorn wird üblicherweise in den Produktionsprozess zurückgeführt. Die Rückführung des Unterkorns wird beispielsweise in EP 0 463 388 A1, EP 0 496 594 A2, EP 0 785 224 A2, EP 1 878 761 A1 und US 5,064,582 beschrieben.

10

EP 0 463 388 A1 beschreibt, dass durch Zusatz von wenig Unterkorn pumpbare Polymergele mit hohem Feststoffgehalt erhalten werden können.

EP 0 496 594 A2 lehrt die Rückführung des Unterkorns in den Polymerisationsreaktor.

15

EP 0 785 224 A2 beschreibt die Rückführung des Unterkorns in das bei der Polymerisation entstandene Polymergel, wobei Tenside zugesetzt werden.

EP 1 878 761 A1 offenbart ein Verfahren zur Rückführung eines mit wasserlöslichen polyvalenten Metallsalzen beschichteten Unterkorns. Das Unterkorn kann beispielsweise mittels eines Kneters in das Polymergel eingemischt werden.

20

US 5,064,582 offenbart ein Verfahren zur Rückführung von Unterkorn, wobei das Unterkorn vor der Rückführung mit Wasser vermischt wird.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Rückführung des bei der Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel anfallenden Unterkorns.

30

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

35

- a) mindestens 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

40

- e) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere,

umfassend Polymerisation, Trocknung, Mahlung, Klassierung und zumindest teilweiser Rückführung des bei der Klassierung anfallenden Unterkorns, wobei das durch die Polymerisation erhaltene Polymergel dem Polymerisationsreaktor entnommen und in einem Extruder mit dem rückgeführten Unterkorn vermischt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der durch Vermischen des dem Polymerisationsreaktor entnommen Polymergels mit dem rückgeführten Unterkorn erhaltenen Mischung höchstens 70 Gew.-% beträgt, beim Vermischen des dem Polymerisationsreaktor entnommen Polymergels mit dem rückgeführten Unterkorn im Wesentlichen kein Tensid zugesetzt wird und/oder die Oberflächenspannung des wässrigen Extrakts der wasserabsorbierenden Polymerpartikel mindestens 0,06 N/m beträgt.

Wichtig ist, dass das Mischen in einem Extruder durchgeführt wird. In einem Extruder kann eine dickflüssige oder viskose Masse unter hohem Druck durch mindestens eine formgebende Öffnung gepresst werden. In einem Extruder kann eine sehr hohe Mischenergie eingetragen werden.

Als Unterkorn im Sinne dieser Erfindung wird eine bei der Klassierung anfallende Korngrößenfraktion bezeichnet, die eine geringere mittlere Korngröße als die Korngrößenfraktion des Zielprodukts aufweist. Zur Abtrennung des Unterkorns wird üblicherweise ein Sieb mit einer Maschenweite von bis zu 300 µm eingesetzt. Die Maschenweite des Siebes beträgt vorzugsweise mindestens 100 µm, besonders bevorzugt mindestens 150 µm, ganz besonders bevorzugt mindestens 200 µm.

Der Wassergehalt des dem Polymerisationsreaktors entnommenen Polymergels beträgt vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 55 bis 65 Gew.-%.

Der Wassergehalt des rückgeführten Unterkorns beträgt vorzugsweise weniger als 8 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 6 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%.

Der niedrige Wassergehalt des rückgeführten Unterkorns hat zur Folge, dass das Unterkorn als rieselfähiges Pulver in die Mischeinrichtung dosiert wird.

Die Oberflächenspannung des wässrigen Extrakts der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 0,063 N/m, besonders bevorzugt mindestens 0,066 N/m, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,068 N/m.

Tensidisch wirkende Verbindungen senken die Oberflächenspannung des wässrigen Extrakts und erhöhen damit die Leckrate der Windel.

Der Wassergehalt der durch Vermischen des dem Polymerisationsreaktor entnommen Polymergels mit dem rückgeführten Unterkorn erhaltenen Mischung beträgt vorzugsweise 40 bis 68 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 55 bis 62 Gew.-%.

5

Das dem Polymerisationsreaktor entnommene Polymergel wird vorzugsweise von 1 bis 180 Minuten, besonders bevorzugt von 2 bis 60 Minuten, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 20 Minuten, mit dem rückgeführten Unterkorn vermischt.

- 10 Während des Mischens kann zusätzlich Wasser zugesetzt werden, ggf. auch als wässrige Lösung. Dabei ist aber zu beachten, dass zuviel Wasser einen negativen Einfluss auf das Mischergebnis hat.

- 15 Das dem Polymerisationsreaktor entnommene Polymergel wird bei einer Temperatur von vorzugsweise 40 bis 80°C, besonders bevorzugt 45 bis 75°C, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 70°C, mit dem rückgeführten Unterkorn vermischt.

- 20 Das Verhältnis von Polymergel zu rückgeführtem Unterkorn beträgt vorzugsweise von 5 bis 50, besonders bevorzugt von 10 bis 40, ganz besonders von 12 bis 30.

20

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Polymerisationsreaktoren unterliegen keiner Beschränkung.

- 25 Bei einer statischen Polymerisation ist es nicht möglich das rückzuführende Unterkorn während der Polymerisation einzumischen. Wird das Unterkorn aber vor der Polymerisation zugesetzt, so wird dadurch der Vernetzungsgrad des erhaltenen Polymers erhöht, wodurch die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) sinkt. Daher ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft bei einer statischen Polymerisation, beispielsweise bei der Polymerisation auf einem kontinuierlich umlaufenden Band.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst vorzugsweise mindestens eine Oberflächennachvernetzung. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird sowohl vor als auch nach der Oberflächennachvernetzung klassiert.

- 35 Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass der Zusatz von Unterkorn aus dem laufenden Prozess zu einem deutlichen Abfall der Zentrifugenretentionskapazität führt. Dieser unerwünschte Effekt kann weitgehend zurückgedrängt werden, wenn das Unterkorn erst hinter dem Polymerisationsreaktor zugemischt wird.

- 40 Der vorliegenden Erfindung liegt weiterhin die Erkenntnis zugrunde, dass das Mischergebnis deutlich verbessert werden kann, wenn der Wassergehalt beim Mischen im Extruder niedrig gehalten wird. Nur dadurch ist es möglich eine hinreichend große

Mischenergie einzutragen und intermediär auftretende Unterkornagglomerate aufzubrechen. Das aus dem Stand der Technik bekannte vorige Anteigen des Unterkorns mit Wasser oder der Zusatz von Tensiden ist nicht mehr erforderlich.

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

- 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.
- 10

- 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.
- 15

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

- 20 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 2002/055469 A1, der WO 2003/078378 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.
- 25

- 30 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 Monomere a) enthalten üblicherweise Polymerisationsinhibitoren, vorzugsweise Hydrochinonhalbether, als Lagerstabilisator.
- 35

- Die Monomerlösung enthält vorzugsweise bis zu 250 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 das unneutralisierte Monomer a). Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung ein ethylenisch ungesätt-
- 40

tiges, säuregruppentragendes Monomer mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

- Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ)
 5 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 Polymerkette radikalisch einpolymerisiert werden können, und funktionelle Gruppen, die mit den Säuregruppen des Monomeren a) kovalente Bindungen
 10 ausbilden können. Weiterhin sind auch polyvalente Metallsalze, die mit mindestens zwei Säuregruppen des Monomeren a) koordinative Bindungen ausbilden können, als Vernetzer b) geeignet.

- 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 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
 20 DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 2002/32962 A2 beschrieben.

- Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittrialylether, Tetraalloxyethan, Methylenbismethacrylamid, 15-fach ethoxiliertes Trimethylolpropantriacyrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat und Triallylamin.
 30

- Ganz besonders bevorzugte Vernetzer b) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerine, wie sie beispielsweise in WO 2003/104301 A1 beschrieben sind. Besonders
 35 vorteilhaft sind Di- und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glyzerins. Ganz besonders bevorzugt sind Di- oder Triacrylate des 1- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins. Am meisten bevorzugt sind die Triacrylate des 3- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins, insbesondere das Triacrylat des 3-fach ethoxylierten Glyzerins .

- Die Menge an Vernetzer b) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6 Gew.-%, jeweils be-
 40

zogen auf Monomer a). Mit steigendem Vernetzergehalt sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² durchläuft ein Maximum.

- 5 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-sulfonatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; DE) erhältlich.
- 10
- 15

- Mit den ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren a) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat.
- 20

- 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.
- 25

- 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.
- 30

- 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.
- 35
- 40

Geeignete Reaktoren sind beispielsweise Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Knetter wird das bei der Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung oder -suspension entstehende Polymergel durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich zerkleinert, wie in WO 2001/38402 A1 beschrieben. Die Polymerisation auf dem Band wird beispielsweise in DE 38 25 366 A1 und US 6,241,928 beschrieben. Bei der Polymerisation in einem Bandreaktor entsteht ein Polymergel, das in einem weiteren Verfahrensschritt zerkleinert werden muss, beispielsweise in einem Fleischwolf, Extruder oder Knetter.

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 50 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 60 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 (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Moisture content" 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 (Unterkorn) an. Der Feststoffgehalt des Gels beträgt vor der Trocknung vorzugsweise von 25 und 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 beheizter Pflugscharmischer verwendet werden.
- Das getrocknete Polymergel wird hiernach gemahlen und klassiert, wobei zur Mahlung üblicherweise ein- oder mehrstufige Walzenstühle, bevorzugt zwei- oder dreistufige Walzenstühle, Stiftmühlen, Hammermühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können.
- Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise 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 (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 220.2-05 "Partikel size distribution" ermittelt werden, wobei die Massenanteile der Siebfractionen kumuliert aufgetragen werden und die mittlere Partikelgröße graphisch bestimmt wird. Die mittlere Partikelgröße ist hierbei der Wert der Maschenweite, der sich für kumulierte 50 Gew.-% ergibt.
- Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von mindestens 150 μm beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.
- Polymerpartikel mit zu niedriger Partikelgröße senken die Permeabilität (SFC). Daher sollte der Anteil zu kleiner Polymerpartikel (Unterkorn) niedrig sein.
- Zu kleine Polymerpartikel werden daher üblicherweise abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt.
- 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.-%.
- Polymerpartikel mit zu großer Partikelgröße senken die Anquellgeschwindigkeit. Daher sollte der Anteil zu großer Polymerpartikel (Überkorn) 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
- 5 polyfunktionelle Amine, polyfunktionelle Amidoamine, polyfunktionelle Epoxide, 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 β -Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A1 und US 6,239,230 beschrieben.
- 10 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-
- 15 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 Oberflächennachvernetzer beschrieben.
- 20 Bevorzuge Oberflächennachvernetzer sind Ethylenkarbonat, Ethylenglykoldiglycidylether, Umsetzungsprodukte von Polyamiden mit Epichlorhydrin und Gemische aus Propylenglykol und 1,4-Butandiol.
- Ganz besonders bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind 2-Hydroxyethyloxazolidin-
- 25 2-on, Oxazolidin-2-on und 1,3-Propandiol.
- Weiterhin können auch Oberflächennachvernetzer eingesetzt werden, die zusätzliche polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 37 13 601 A1 beschrieben
- 30 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.
- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden vor, während oder nach der Oberflächennachvernetzung zusätzlich zu den Oberflächennachvernetzern polyvalente Kationen auf die Partikeloberfläche aufgebracht.
- 40 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

5 Zirkonium. Als Gegenion sind Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat und Lactat, möglich. Aluminiumsulfat und Aluminiumlaktat sind bevorzugt. Außer Metallsalzen können auch Polyamine als polyvalente Kationen eingesetzt werden.

10 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.

15 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 der Oberflächennachvernetzer beschichteten Polymerpartikel thermisch getrocknet, wobei die Oberflächennachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

20 Das Aufsprühen einer Lösung des Oberflächennachvernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Scheibenmischer, Pflugscharmischer und Schaufelmischer, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind Horizontalmischer, wie Pflugscharmischer und 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 Lödige-Mischer, Bepex-Mischer, Nauta-Mischer, Processall-Mischer und Schugi-Mischer. Es ist aber auch möglich die Oberflächennachvernetzerlösung in einem Wirbelbett aufzusprühen.

30 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.

35 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.

40 Die thermische Trocknung wird vorzugsweise in Kontakttrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt.

Geeignete Trockner sind beispielsweise Bepex-Trockner und Nara-Trockner. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

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

- 10 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.

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

- 20 Die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften beschichtet oder nachbefeuchtet werden. 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.
- 25 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 Wassergehalt gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Moisture content" bestimmt wird.
- 35

- 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,
- 40 besonders bevorzugt mindestens 24 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 26 g/g, auf. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 60 g/g. Die Zentrifugenretentionskapazi-

tät (CRC) wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Centrifuge retention capacity" 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
- 10 unter einem Druck von 49,2 g/cm² wird analog der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption under pressure" bestimmt, wobei statt eines Drucks von 21,0 g/cm² ein Druck von 49,2 g/cm² eingestellt wird.

15

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden mit den nachfolgend beschriebenen Testmethoden geprüft.

Methoden:

20

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.

25 Restmonomere (Residual Monomers)

Die Restmonomeren (Remos) werden gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 210.2-05 "Residual Monomers" bestimmt.

30

Zentrifugenretentionskapazität (Centrifuge Retention Capacity)

- Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-
- 35 05 "Centrifuge Retention Capacity" bestimmt.

Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (Absorption under Pressure)

- Die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr.
- 40 WSP 242.2-05 "Absorption under Pressure" bestimmt.

Extrahierbare (Extractables)

- Die Extrahierbaren (Extr.) werden gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 270.2-05 "Extractables" bestimmt.

Oberflächenspannung des wässrigen Extraktes (OFS)

- Es werden 0,20 g der wasserabsorbierenden Polymerpartikel in ein kleines Becherglas (ca. 42 mm Außendurchmesser und ca. 50 mm Höhe) eingewogen und mit 40 ml einer 0,9 Gew.-%-igen Salzlösung versetzt. Der Inhalt des Becherglases wird 60 Minuten bei 400 U/min mit einem Magnetrührstab (2,4 cm x 0,5 cm) gerührt, dann lässt man 2 Minuten absitzen. Schließlich wird die Oberflächenspannung (OFS) der überstehenden wässrigen Phase mit einem Digital-Tensiometer K10-ST (Krüss GmbH; Hamburg; DE) oder vergleichbarem Gerät mit Platinplatte gemessen.

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

Beispiele:

- Beispiel 1 (Herstellung von Grundpolymer A und Unterkorns A)

- 1028 g einer 37,3 gew.-%igen wässrigen Natriumacrylatlösung, 98 g Acrylsäure, 254 g Wasser und 1,29 g 3-fach ethoxiliertes Glycerintriacrylat wurden in einen 2.000 ml Metallbecher eingewogen. Der Neutralisationsgrad betrug 75 mol-%. Der Metallbecher wurde mit Parafilm® verschlossen und mit 150l/h Stickstoff inertisiert. Während des Inertisierens wurde die Monomerlösung auf -0,5°C gekühlt. Anschließend wurden nacheinander 6,47 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumpersulfat und 5,88 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid zugegeben.
- Die Monomerlösung wurde mittels eines Trichters in eine Glasschale mit einem Durchmesser von 190 mm überführt. Die Glasschale wurde mit einer Kunststoffolie abgedeckt und ebenfalls mit 150l/h Stickstoff inertisiert. Zusätzlich wurde die Monomerlösung in der Glasschale mittels eines Magnetrührstabes gerührt. Anschließend wurden mittels einer Einwegspritze 5,88 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von Brüggolite®FF6 (Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure) in die Monomerlösung dosiert. Nach dem Reaktionsstart wurde der Magnetrührer abgeschaltet.

Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurde das Polymergel entnommen und mit einem Extruder mit Lochplatte (6 mm Lochdurchmesser) zerkleinert, mit 17,6 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumbisulfit besprüht und zweimal extrudiert.

- 5 Das Gel wurde auf vier Blechen verteilt und eine Stunde bei 160°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Die Beladung der Bleche mit Polymergel betrug 0,59 g/cm². Anschließend wurde mit einem Walzenstuhl mit einer Spaltbreite von 1.000 µm vorzerkleinert und mit einem Rollenmischer homogenisiert.
- 10 Eine Teilmenge von ca. 100 g wurde mit einem zweistufigen Walzenstuhl mit einer Spaltbreite von 600 µm und 400 µm zerkleinert und auf 150 bis 850 µm abgesiebt (Grundpolymer A). Die übrige Menge wurde mittels einer Rotormühle (Retsch® ZM200) auf eine Partikelgröße von weniger als 150 µm zerkleinert (Unterkorn A).

15 Beispiel 2 (Herstellung von Grundpolymer B und Unterkorns B)

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1. Die Menge an 3-fach ethoxiliertem Glyzerintriacrylat wurde auf 0,58 g gesenkt.

20 Beispiel 3

- 1028 g einer 37,3 gew.-%igen wässrigen Natriumacrylatlösung, 98 g Acrylsäure, 254 g Wasser und 1,29 g 3-fach ethoxiliertes Glyzerintriacrylat wurden in einen 2.000 ml Metallbecher eingewogen. Der Neutralisationsgrad betrug 75 mol.-%. Der Metallbecher
- 25 wurde mit Parafilm® verschlossen und mit 150l/h Stickstoff inertisiert. Während des Inertisierens wurde die Monomerlösung auf -0,5°C gekühlt. Anschließend wurden nacheinander 6,47 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumpersulfat und 5,88 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid zugegeben.
- 30 Die Monomerlösung wurde mittels eines Trichters in eine Glasschale mit einem Durchmesser von 190 mm überführt. Die Glasschale wurde mit einer Kunststoffolie abgedeckt und ebenfalls mit 150l/h Stickstoff inertisiert. Zusätzlich wurde die Monomerlösung in der Glasschale mittels eines Magnetrührstabes gerührt. Anschließend wurden mittels einer Einwegspritze 5,88 g einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von
- 35 Brüggolit®FF6 (Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure) in die Monomerlösung dosiert. Nach dem Reaktionsstart wurde der Magnetrührer abgeschaltet.

- Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurde das Polymergel entnommen und mit einem Extruder mit Lochplatte (6 mm Lochdurchmesser) zerkleinert, mit 17,6 g einer
- 40 1 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumbisulfit besprüht und erneut extrudiert. Anschließend wurden insgesamt 84 g Unterkorn A aus Beispiel 1 in zwei Portionen

mittels eines 180 µm Siebes und eines Löffels aufgedudert und ein drittes Mal extrudiert.

5 Das Gel wurde auf vier Blechen verteilt und eine Stunde bei 160°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Die Beladung der Bleche mit Polymergel betrug 0,59 g/cm². Anschließend wurde mit einem Walzenstuhl mit einer Spaltbreite von 1.000 µm vorzerkleinert, mit einem zweistufigen Walzenstuhl mit einer Spaltbreite von 600 µm und 400 µm zerkleinert und auf 150 bis 850 µm abgesiebt.

10 Die erhaltenen Polymerpartikel wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

Beispiele 4 bis 7

15 Es wurde verfahren wie unter Beispiel 3. Zusammen mit der Dosierung des Unterkorns wurden 0,0166 bzw. 0,0819 Gew.-% Sorbitanmonococoat bzw. Sorbitanmonolaurat jeweils in 1 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Polymergel, auf das Polymergel aufgesprüht.

20 Die erhaltenen Polymerpartikel wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

Beispiel 8

25 Es wurde verfahren wie unter Beispiel 3. Die Menge an 3-fach ethoxiliertem Glyzerintriacrylat wurde auf 0,58 g gesenkt und es wurde Unterkorn B eingesetzt.

Die erhaltenen Polymerpartikel wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

30

Beispiele 9 und 10

35 Es wurde verfahren wie unter Beispiel 8. Zusammen mit der Dosierung des Unterkorns wurden 0,0100 bzw. 0,0166 Gew.-% Sorbitanmonococoat in 1 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Polymergel, auf das Polymergel aufgesprüht.

Die erhaltenen Polymerpartikel wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

40

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Unterkorn auch ohne Tensidzusatz im Extruder rückführen lässt. Der höhere Energieeintrag führt nur zu einer unwesentlichen Ände-

rung der Extrahierbaren. Überraschenderweise führt das erfindungsgemäße Verfahren auch zu einem Produkt mit gegenüber dem Stand der Technik deutlich reduziertem Gehalt an Restmonomeren.

Tabelle

Beispiel	Tensid	Menge	CRC	AUL	Extr.	OFS	Remos	<150 µm
Grundpolymer A			31,4 g/g	11,1 g/g	13,2 Gew.-%	72,7 mN/m	0,30 Gew.-%	4,7 Gew.-%
3			31,1 g/g	9,8 g/g	14,9 Gew.-%	71,0 mN/m	0,17 Gew.-%	8,3 Gew.-%
4*	Sorbitanmonococoat	166 ppm	29,8 g/g	10,8 g/g	13,0 Gew.-%	59,3 mN/m	0,50 Gew.-%	7,0 Gew.-%
5*	Sorbitanmonococoat	819 ppm	30,5 g/g	10,1 g/g	13,4 Gew.-%	51,2 mN/m	0,39 Gew.-%	6,4 Gew.-%
6*	Sorbitanmonolaurat	166 ppm	30,9 g/g	10,3 g/g	14,1 Gew.-%	60,4 mN/m	0,43 Gew.-%	7,2 Gew.-%
7*	Sorbitanmonolaurat	819 ppm	30,6 g/g	9,7 g/g	13,5 Gew.-%	57,7 mN/m	0,48 Gew.-%	6,7 Gew.-%
Grundpolymer B			39,4 g/g	7,9 g/g	21,8 Gew.-%	72,7 mN/m	0,10 Gew.-%	4,0 Gew.-%
8			39,3 g/g	7,4 g/g	25,2 Gew.-%	72,3 mN/m	0,13 Gew.-%	8,9 Gew.-%
9*	Sorbitanmonococoat	100 ppm	39,5 g/g	7,1 g/g	24,1 Gew.-%	63,9 mN/m	0,18 Gew.-%	8,7 Gew.-%
10*	Sorbitanmonococoat	166 ppm	40,8 g/g	7,2 g/g	25,4 Gew.-%	61,4 mN/m	0,24 Gew.-%	8,0 Gew.-%

* Vergleich

CRC Zentrifugenretentionskapazität
 AUL Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm²
 Extr. Extrahierbare
 OFS Oberflächenspannung des wässrigen Extraktes
 Remos Restmonomere
 <150 µm Unterkorn nach Walzenstuhl

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, enthaltend
- 5
- a) mindestens 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,
- umfassend Polymerisation, Trocknung, Mahlung, Klassierung und zumindest
- 15 teilweiser Rückführung des bei der Klassierung anfallenden Unterkorns, wobei das durch die Polymerisation erhaltene Polymergel dem Polymerisationsreaktor entnommen und in einem Extruder mit dem rückgeführten Unterkorn vermischt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der durch Vermischen des dem Polymerisationsreaktor entnommen Polymergels mit dem rückgeführten Un-
- 20 terkorn erhaltenen Mischung höchstens 70 Gew.-% beträgt, beim Vermischen des dem Polymerisationsreaktor entnommen Polymergels mit dem rückgeführten Unterkorn im Wesentlichen kein Tensid zugesetzt wird und/oder die Oberflächenspannung des wässrigen Extrakts der wasserabsorbierenden Polymerpartikel mindestens 0,06 N/m beträgt.
- 25
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der durch Vermischen des dem Polymerisationsreaktor entnommen Polymergels mit dem rückgeführten Unterkorn erhaltenen Mischung höchstens 65 Gew.-% beträgt.
- 30
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das dem Polymerisationsreaktor entnommene Polymergel von 1 bis 180 Minuten mit dem rückgeführten Unterkorn vermischt wird.
- 35
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mindestens eine Nachvernetzung umfasst.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass vor und nach der Nachvernetzung klassiert wird.
- 40

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass statisch polymerisiert wird.
- 5 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das dem Polymerisationsreaktor entnommene Polymergel bei einer Temperatur von 40 bis 80°C mit dem rückgeführten Unterkorn vermischt wird
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Polymergel zu rückgeführtem Unterkorn von 5 bis 50 beträgt.
- 10 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Monomer a) zu mindestens 50 mol-% Acrylsäure ist.
- 15 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 15 g/g aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/057143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F6/00 B07B1/00 C08J3/12 C08J11/00 F26B1/00
A61L15/60

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)

C08F B07B C08J F26B A61L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001 079829 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 27 March 2001 (2001-03-27) Beispiele and Ausführungsformen claims 1-8 -----	1-10
X	EP 1 690 887 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 16 August 2006 (2006-08-16) Beispiele -----	1-10
X	EP 0 417 761 A (DOW CHEMICAL CO [US]) 20 March 1991 (1991-03-20) column 3 - column 5; claim 12; figure 1 -----	1-10
X	DE 10 2005 014291 A1 (BASF AG [DE]) 28 September 2006 (2006-09-28) paragraphs [0071], [0076], [0114] ----- -/--	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

E earlier document 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2009

Date of mailing of the international search report

15/09/2009

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

International application No

PCT/EP2009/057143

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/104657 A (BASF AG [DE]; FUNK RUEDIGER [DE]) 20 September 2007 (2007-09-20) page 7, line 1 - page 8, line 19 page 12, line 1 - line 2 -----	1-10
X	WO 2008/037674 A (BASF AG [DE]; STUEVEN UWE [DE]; FUNK RUEDIGER [DE]; WEISMANTEL MATTHIA) 3 April 2008 (2008-04-03) page 5, line 28 - page 7, line 38 page 11, line 1 - line 2 -----	1-10
X	DE 10 2005 055077 A1 (BASF AG [DE]) 24 May 2007 (2007-05-24) paragraph [0055]; claims 1-20 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/057143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001079829 A	27-03-2001	JP 4132592 B2	13-08-2008
EP 1690887 A	16-08-2006	AU 2006216015 A1	24-08-2006
		EP 1848758 A1	31-10-2007
		WO 2006088115 A1	24-08-2006
		KR 20070104663 A	26-10-2007
		US 2006183828 A1	17-08-2006
EP 0417761 A	20-03-1991	CA 2025420 A1	16-03-1991
		DE 69017323 D1	06-04-1995
		DE 69017323 T2	24-08-1995
		JP 3152104 A	28-06-1991
		US 5064582 A	12-11-1991
DE 102005014291 A1	28-09-2006	CN 101146832 A	19-03-2008
		EP 1863852 A1	12-12-2007
		WO 2006100300 A1	28-09-2006
		JP 2008534707 T	28-08-2008
		KR 20070121804 A	27-12-2007
		US 2008214749 A1	04-09-2008
WO 2007104657 A	20-09-2007	CN 101405207 A	08-04-2009
		EP 1996492 A2	03-12-2008
		US 2009060661 A1	05-03-2009
WO 2008037674 A	03-04-2008	EP 2069121 A1	17-06-2009
DE 102005055077 A1	24-05-2007	CN 101305253 A	12-11-2008
		EP 1949011 A1	30-07-2008
		WO 2007057350 A1	24-05-2007
		JP 2009516043 T	16-04-2009
		US 2008287631 A1	20-11-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/057143

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08F6/00 B07B1/00 C08J3/12 C08J11/00 F26B1/00
A61L15/60

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08F B07B C08J F26B A61L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2001 079829 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 27. März 2001 (2001-03-27) Beispiele and Ausführungsformen Ansprüche 1-8	1-10
X	EP 1 690 887 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 16. August 2006 (2006-08-16) Beispiele	1-10
X	EP 0 417 761 A (DOW CHEMICAL CO [US]) 20. März 1991 (1991-03-20) Spalte 3 - Spalte 5; Anspruch 12; Abbildung 1	1-10
X	DE 10 2005 014291 A1 (BASF AG [DE]) 28. September 2006 (2006-09-28) Absätze [0071], [0076], [0114]	1-10
	----- -/--	

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

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. September 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/2009

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/104657 A (BASF AG [DE]; FUNK RUEDIGER [DE]) 20. September 2007 (2007-09-20) Seite 7, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 19 Seite 12, Zeile 1 - Zeile 2 -----	1-10
X	WO 2008/037674 A (BASF AG [DE]; STUEVEN UWE [DE]; FUNK RUEDIGER [DE]; WEISMANTEL MATTHIA) 3. April 2008 (2008-04-03) Seite 5, Zeile 28 - Seite 7, Zeile 38 Seite 11, Zeile 1 - Zeile 2 -----	1-10
X	DE 10 2005 055077 A1 (BASF AG [DE]) 24. Mai 2007 (2007-05-24) Absatz [0055]; Ansprüche 1-20 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/057143

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001079829 A	27-03-2001	JP 4132592 B2	13-08-2008
EP 1690887 A	16-08-2006	AU 2006216015 A1	24-08-2006
		EP 1848758 A1	31-10-2007
		WO 2006088115 A1	24-08-2006
		KR 20070104663 A	26-10-2007
		US 2006183828 A1	17-08-2006
EP 0417761 A	20-03-1991	CA 2025420 A1	16-03-1991
		DE 69017323 D1	06-04-1995
		DE 69017323 T2	24-08-1995
		JP 3152104 A	28-06-1991
		US 5064582 A	12-11-1991
DE 102005014291 A1	28-09-2006	CN 101146832 A	19-03-2008
		EP 1863852 A1	12-12-2007
		WO 2006100300 A1	28-09-2006
		JP 2008534707 T	28-08-2008
		KR 20070121804 A	27-12-2007
		US 2008214749 A1	04-09-2008
WO 2007104657 A	20-09-2007	CN 101405207 A	08-04-2009
		EP 1996492 A2	03-12-2008
		US 2009060661 A1	05-03-2009
WO 2008037674 A	03-04-2008	EP 2069121 A1	17-06-2009
DE 102005055077 A1	24-05-2007	CN 101305253 A	12-11-2008
		EP 1949011 A1	30-07-2008
		WO 2007057350 A1	24-05-2007
		JP 2009516043 T	16-04-2009
		US 2008287631 A1	20-11-2008