

(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
3. Juli 2008 (03.07.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/077779 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61L 15/60 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063757

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Dezember 2007 (12.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06126999.9 22. Dezember 2006 (22.12.2006) EP

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

(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): STUEVEN, Uwe [DE/DE]; Im Hopfengarten 35, 65812 Bad Soden (DE). FUNK, Rüdiger [DE/DE]; Heinrich-Heine-Str.15, 65527 Niedernhausen (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE]; Deutelbacher Str.2, 63637 Jossgrund (DE). HEIDE, Wilfried [DE/DE]; Am Wurmberg 16, 67251 Freinsheim (DE). KRÜGER, Marco [DE/DE]; L8, 7, 68161 Mannheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MECHANICALLY STABLE WATER-ABSORBENT POLYMER PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MECHANISCH STABILER WASSERABSORBIERENDER POLYMERPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing water-absorbent polymer particles by the polymerisation of droplets of a monomer solution in a gaseous phase that surrounds said droplets. According to the invention, the particle surface is at least partially coated with at least one polymer and/or wax.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung in einer die Tropfen umgebenden Gasphase, wobei die Partikeloberfläche mit mindestens einem Polymer und/oder Wachs zumindest teilweise beschichtet wird.



WO 2008/077779 A1

Verfahren zur Herstellung mechanisch stabiler wasserabsorbierender Polymerpartikel

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung in einer die Tropfen umgebenden Gasphase, wobei die Partikeloberfläche mit mindestens einem Polymer und/oder Wachs zumindest teilweise beschichtet wird.

10 Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel wird in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 71 bis 103, beschrieben.

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

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

25 Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung wird beispielsweise in EP 348 180 A1, WO 96/40427 A1, US 5,269,980, DE 103 14 466 A1, DE 103 40 253 A1 und DE 10 2004 024 437 A1 sowie den älteren deutschen Anmeldungen mit den Aktenzeichen 102005002412.2 und 102006001596.7 beschrieben.

30 DE 10 2004 042 946 A1, DE 10 2004 042 948 A1 und DE 10 2004 042 955 A1 sowie die ältere deutsche Anmeldung mit dem Aktenzeichen 102005019398.6 beschreiben die Herstellung von Verdickern durch Sprühpolymerisation.

35 EP 703 265 A1 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Abriebfestigkeit wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Beschichtung mit filmbildenden Polymeren.

EP 755 964 A2 offenbart ebenfalls ein Verfahren zur Verbesserung der Abriebfestigkeit wasserabsorbierender Polymerpartikel, wobei die Partikel mit Wachsen beschichtet werden.

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

Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung, enthaltend

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

10 in einer die Tropfen umgebenden Gasphase, wobei Polymerpartikel erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikeloberfläche mit mindestens einem Polymer und/oder Wachs zumindest teilweise beschichtet wird.

Durch Polymerisation von Monomerlösungstropfen in einer die Tropfen umgebenden Gasphase („Vertropfungspolymerisation“) werden runde Polymerpartikel mit hoher mitt-
15 lerer Sphärizität (mSPHT) erhalten. Die mittlere Sphärizität ist ein Maß für die Rundheit der Polymerpartikel und kann beispielsweise mit dem Bildanalysesystem Camsizer® (Retsch Technolgy GmbH; DE) bestimmt werden.

20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass es sich bei den durch Vertropfungspolymerisation erhaltenen Polymerpartikeln um Hohlkugeln handelt und dass der Anteil an Bruchstücken bei mechanischer Belastung deutlich zunimmt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die mechanische Stabilität dieser Hohl-
25 kugeln deutlich erhöht werden.

Die Polymere und/oder Wachse können in an sich bekannter Weise im gewünschten Gewichtsverhältnis auf die zugrunde liegenden durch Vertropfungspolymerisation her-
gestellten wasserabsorbierenden Polymerpartikel aufgebracht werden. Dieses Aufbrin-
gen geschieht bevorzugt in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schne-
30 ckenmischer, Paddelmischer, Scheibenmischer, Pflugscharmischer und Schaufelmi-
scher. Besonders bevorzugt sind Vertikalmischer, ganz besonders bevorzugt sind Pflugscharmischer und Schaufelmischer. Geeignete Mischer sind beispielsweise Lödi-
ge-Mischer, Bepex-Mischer, Nauta-Mischer, Processall-Mischer und Schuggi-Mischer.
Ganz besonders bevorzugt werden Hochgeschwindigkeitsmischer, beispielsweise vom
35 Typ Schuggi-Flexomix oder Turbolizer eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind a-
ber auch Wirbelschichtmischer.

Die Menge an Polymer und/oder Wachs beträgt vorzugsweise 0,005 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%,
40 jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.

Das Polymer kann auch auf die Partikeloberfläche aufgebracht werden, indem die Vorstufen des Polymers auf die Partikeloberfläche aufgebracht werden, die erst auf der Partikeloberfläche zu dem gewünschten Polymer abreagieren, beispielsweise durch Umsetzung von Polyolen mit Polyepoxiden.

5

Die Einsatzstoffe für die Beschichtung, d. h. Polymere, deren Vorstufen oder Wachse, können als wässrige Dispersionen, Emulsionen und/oder Polymersuspensionen auf die Partikeloberfläche aufgebracht werden.

- 10 Die Beschichtungen können aber auch in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder in einem Gemisch aus Wasser und einem organischen wassermischbaren Lösungsmittel aufgebracht werden. Auch die genannten wässrigen Dispersionen, Emulsionen und Suspensionen können einen Anteil an organischem wahlweise wassermischbaren Lösungsmittel enthalten.

15

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, Cyclohexan, Toluol und Xylol, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Polyethylenglykole mit mittlerem Molekulargewicht von 200 bis 10.000, Ether, wie Diethylether, Ester, wie Ethylacetat und n-Butylacetat, und Ketone, wie Aceton und 2-Butanon.

20

Geeignete wassermischbare organische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische C₁- bis C₄-Alkohole, wie Methanol, Isopropanol, tert.-Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Polyethylenglykole mit mittlerem Molekulargewicht von 200 bis 10.000, Ether und Ketone, wie Aceton und 2-Butanon.

25

Die Einsatzstoffe können aber auch als Schmelze dosiert werden.

- 30 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Polymere und/oder Wachse sind vorzugsweise nicht reaktiv, d.h. sie weisen keine reaktiven Gruppen auf, die mit den Gruppen an der Oberfläche der Polymerpartikel reagieren.

Bevorzugte Polymere und/oder Wachse sind außerdem insbesondere solche, die im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 80 °C nicht zum Verkleben neigen.

35

Bevorzugte im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Polymere sind Homo- und Copolymere von Vinylestern, insbesondere Vinylacetat-Homopolymere und Vinylacetat-Copolymere mit Ethylen, Acrylaten, Maleinsäureestern, Vinylamiden und/oder anderen Vinylacylderivaten.

40

Bevorzugt sind außerdem Homo- und Copolymere von Acryl- und Methacrylsäureestern, wie beispielsweise Copolymere von Methylmethacrylat und Acrylsäure-n-butylester oder Acrylsäure-2-ethylhexylester.

- 5 Die genannten Copolymere auf Basis Vinyl-, Acrylsäure- und Methacrylsäureestern können als weitere Comonomere beispielsweise Styrol, Butadien, Vinylamide, olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und deren Derivate, olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren Derivate, Vinylphosphonsäure und deren Derivate oder Polyglykolester ungesättigter Säuren enthalten.

10

Beispiele für Vinylamide sind insbesondere N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid und N-Vinylpyrrolidon.

15

Beispiele für olefinisch ungesättigte Carbonsäuren sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und Maleinsäure sowie deren Alkali-, Ammonium- und Aminsalze. Beispiele für Derivate dieser olefinisch ungesättigten Carbonsäuren sind insbesondere Amide, wie (Meth)acrylamid, N-tert.-Butyl(meth)acrylamid und N-Isopropyl(meth)acrylamid, aber auch N-Methylolamide oder Ether der N-Methylolamide, Halbamide und Imide aliphatischer Amine, sowie Acrylnitril.

20

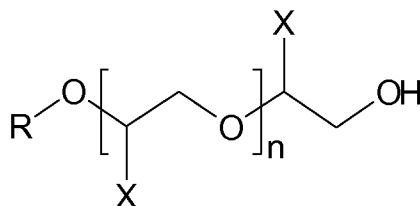
Beispiele für olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren sind die Salze der Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Allyl- und Methallylsulfonsäure, insbesondere deren Alkali-, Ammonium- und Aminsalze.

25

Beispiele für Derivate der Vinylphosphonsäure sind insbesondere die Mono- und Diester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen, wie beispielsweise die Methyl-, Propyl- oder Stearyl-ester. Die Vinylphosphonsäure selbst liegt insbesondere als Mono- oder Disalz vor, wobei die Alkali-, Ammonium- und Aminsalze bevorzugt sind.

30

Polyglykolester ungesättigter Säuren sind insbesondere Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit Polyalkylenoxidverbindungen der allgemeinen Formel



35

wobei

X Wasserstoff oder Methyl,

n 0 bis 50 und

R einen aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen C₁- bis C₂₄-Rest, beispielsweise Nonylphenyl, bedeuten.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden filmbildende Polymere verwendet. Dies sind insbesondere Polymere, die Polymerfilme mit einer Reißfestigkeit von 0,5 bis 25 N/mm, vorzugsweise von 1 bis 20 N/mm, besonders bevorzugt von 2 bis 15, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 10 N/mm, und/oder eine Reißdehnung von 10 bis 10.000 %, vorzugsweise von 20 bis 5.000 %, besonders bevorzugt von 50 bis 2.000 %, ganz besonders bevorzugt von 500 bis 1.000 %, aufweisen. Die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden gemäß DIN EN ISO 527 bestimmt.

15 Bevorzugte im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Polymere sind weiterhin filmbildende Polymere auf Basis von

- Polyacetalen, d. h. Umsetzungsprodukten von Polyvinylalkoholen mit Aldehyden, wie Butyraldehyd,
- Polyurethanen, d. h. aus durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten zugänglichen Polymeren, beispielsweise hergestellt aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und zum Beispiel 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4-Methylendi(phenylisocyanat) oder Hexamethylendiisocyanat (siehe Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band E20/2, Seiten 1561 bis 1721),
- 25 - Polyharnstoffen, d.h. Polymeren, die zugänglich sind durch Polyaddition von Diaminen und Diisocyanaten oder durch Polykondensation von Diaminen mit Kohlenstoffdioxid, Phosgen, Carbonsäureestern (z.B. aktivierte Diphenylcarbonate) oder Harnstoff bzw. durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Wasser (siehe Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band E20/2, Seiten 1721 bis 1752),
- 30 - Polysiloxanen, wobei als Basispolymer insbesondere lineares Dimethylpolysiloxan verwendet wird, dessen Endgruppen unterschiedlich modifiziert sein können (siehe "Chemie und Technologie des kalthärtenden Siliconkautschuks", Seiten 49 bis 64 in SILICONE - Chemie und Technologie, [Symposium am 28.04.1989] VULKAN-VERLAG, Essen),
- 35 - Polyamiden, wobei Copolyamide (siehe Plaste Kautsch., Jahrgang 25, Seiten 440 bis 444 (1978)), wie sie beispielsweise zur Herstellung von Lacken Verwendung finden, bevorzugt sind.
- Polyestern, d.h. Polymeren, die durch Ringöffnungspolymerisation von Lactonen oder durch Polykondensation von Hydroxycarbonsäuren bzw. von Diolen und Dicarbonsäurederivaten hergestellt werden (siehe Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band E20/2, Seiten 1404 bis 1429),
- 40

- Epoxidharzen, die aus Polyepoxiden durch Polyadditionsreaktionen mit geeigneten Härtern oder durch Polymerisation über Epoxidgruppen hergestellt werden können (siehe Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2, Seiten 462 bis 552 und Band E20/2, Seiten 1891 bis 1994), z.B. Umsetzungsprodukte aus Bisphenol A mit Epichlorhydrin oder auf Basis von
- Polycarbonaten, wie sie leicht durch Umsetzung von Diglykolen oder Bisphenolen mit Phosgen bzw. Kohlensäurediestern in Polykondensations- bzw. Umesterungsreaktionen herzustellen sind (siehe Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20/2, Seiten 1443 bis 1457).

10

Besonders bevorzugte im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Polymere sind Homo- und Copolymere von Acryl- und Methacrylsäureestern sowie Polymere auf Basis von Polyacetalen.

- 15 Es können auch Mischungen zweier oder mehrerer der oben genannten Polymere eingesetzt werden. Die Mischungsverhältnisse sind dabei vollkommen unkritisch und den jeweiligen Gegebenheiten anzupassen.

- 20 Bevorzugte im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Polymere sind weiterhin elastische Polymere. Dies sind Polymere mit gummielastischem Verhalten, die bei 23 °C wiederholt mindestens auf das Zweifache ihrer Länge gedehnt werden können und nach Aufhebung des für die Dehnung erforderlichen Zwanges sofort wieder annähernd ihre Ausgangslänge annehmen.

- 25 Repräsentative Beispiele für geeignete elastische Polymere sind natürliche und synthetische Latices, die üblicherweise als Bindemittel und elastomere Kleber bei der Herstellung von lufttrocknenden absorbierenden Produkten verwendet werden. Zusätzlich zu den in den Beispielen beschriebenen Latices wird in Betracht gezogen, dass jedes zur Bildung einer Latexdispersion geeignete natürliche oder synthetische Elastomer zur
- 30 Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet ist. Daher können natürlicher Gummi, Polybutadien-Gummi, Styrol-Butadien-Gummi, Arylnitril-Butadien-Gummi, Poly-2-chlorbutadien-Gummi, Polyisopren-Gummi, Polyisobutylen-Gummi, Isopren-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Gummi, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, chloriertes Polyethylen, chlórsulfoniertes Polyethylen, Acryl-Gummi, Ethylen-Acrylat-
- 35 Copolymere, Epichlorhydrin-Gummi, Polypropylenoxid-Gummi und Polyurethane verwendet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Wachse auf die Oberfläche der wasserabsorbierenden Polymerpartikel aufgebracht.

40

Unter einem Wachs ist dabei insbesondere, entsprechend der Formulierung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF) von 1974 (siehe DGF-

Einheitsmethoden: Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen, Abteilung M: Wachse und Wachsprodukte; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1975), eine Substanz zu verstehen, die unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer natürlichen oder künstlichen Herkunft in der Regel durch
5 folgende mechanisch-physikalische Eigenschaften gekennzeichnet ist:

- bei 20°C knetbar, fest bis brüchig hart;
- grob- bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig;
- über 40°C ohne Zersetzung schmelzend;
- 10 - schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend;
- stark temperaturabhängig in Konsistenz und Löslichkeit;
- unter leichtem Druck polierbar.

15 Bevorzugte Wachse sind insbesondere solche, deren Schmelz- bzw. Tropfpunkte im Temperaturbereich zwischen 30 und 180 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 180 °C, ganz besonders bevorzugt zwischen 40 und 170 °C, liegen. Die Bestimmung des Tropfpunktes erfolgt dabei nach der DGF-Einheitsmethode DGF-M-III 3 (75) (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart).

20

Erfindungsgemäß einzusetzende Wachse sind beispielsweise Naturwachse, modifizierte Naturwachse, teilsynthetische Wachse und vollsynthetische Wachse. Beispiele für Naturwachse sind rezente Wachse, wie Pflanzenwachse oder Tierwachse. Beispiele für Pflanzenwachse sind Carnaubawachs, Candelillawachs, Ouricuriwachs, Zuckerrohrwachs und Retamowachs. Beispiele für Tierwachse sind Insektenwachse, wie Bienenwachs, Gheddawachs und Schellackwachs, sowie Wollwachs. Weitere Beispiele für Naturwachse sind fossile Wachse, wie Erdölwachse oder Braunkohlen- und Torfwachse. Beispiele für Erdölwachse sind Ozokerit und Tankbodenwachs, ein Beispiel für ein Braunkohlen- und Torfwachs ist Rohmontanwachs. Beispiele für modifizierte
30 Naturwachse sind die durch Raffination erhaltenen Wachse, wie die aus Erdöldestillaten bzw. Destillatrückständen gewonnenen makro- und mikrokristallinen Paraffinwachse oder chemisch veränderte Wachse, wie doppelt gebleichtes Rohmontanwachs. Beispiele für teilsynthetische Wachse sind die aus Montanwachs herstellbaren Säurewachse und Esterwachse, die durch Paraffin-Oxidation herstellbaren Wachssäuren
35 sowie Alkoholwachse und Amidwachse. Beispiele für vollsynthetische Wachse sind Kohlenwasserstoff-Wachse, wie Polyolefinwachse und Fischer-Tropsch-Wachse, sowie Synthesewachse mit sauerstofffunktionellen Gruppen. Beispiele für Synthesewachse mit sauerstofffunktionellen Gruppen sind Säurewachse, die durch Oxidation von synthetisch hergestellten Kohlenwasserstoff-Wachsen oder durch Copolymerisation bzw. Telomerisation von Olefinen mit ungesättigten Carbonsäuren entstehen, Es-
40 terwachse, die durch Veresterung synthetischer Wachssäuren mit synthetischen Alkoholen und durch Copolymerisation von Olefinen mit ungesättigten Estern, wie Vinylace-

5 tat, erhalten werden, Alkoholwachse, die durch Oxosynthese mit anschließender Hydrierung sowie durch Hydrierung synthetischer Fettsäuren hergestellt werden, sowie Amidwachse, die durch Umsetzung synthetischer Säuren mit Aminen erhalten werden. Beispiele für Wachse, die durch Oxidation von synthetisch hergestellten Kohlenwasserstoff-Wachsen erhalten werden, sind Oxidate von Polyethylenwachsen.

Bevorzugte erfindungsgemäß einzusetzende Wachse sind veredelte (d.h. entharzte und gebleichte) Montanwachse sowie Polyolefinwachse.

10 Besonders bevorzugte erfindungsgemäß einzusetzende Wachse sind Polyolefinwachse, wie Polyethylenwachse (Hochdruck-Polyethylenwachse, Niederdruck-Polyethylenwachse, Abbau-Polyethylenwachse), Oxidate dieser Polyethylenwachse, Wachse basierend auf Ethen- α -Olefin-Copolymeren, Wachse basierend auf Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Wachse, basierend auf Ethylen-Styrol-Copolymeren, Wachse, basierend auf Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren, sowie Wachse, basierend auf Wachsmischungen von Polyethylenwachsen mit Poly(tetrafluorethylen)wachsen.

20 Es können auch Mischungen zweier oder mehrerer der oben genannten Wachse eingesetzt werden. Die Mischungsverhältnisse sind dabei vollkommen unkritisch und den jeweiligen Gegebenheiten anzupassen.

25 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Monomerlösungen zur Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel enthalten mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer a), wahlweise mindestens einen Vernetzer b), mindestens einen Initiator c) und Wasser d).

30 Die Monomeren a) sind vorzugsweise wasserlöslich, d.h. die Löslichkeit in Wasser bei 23 °C beträgt typischerweise mindestens 1 g/100 g Wasser, vorzugsweise mindestens 5 g/100 g Wasser, besonders bevorzugt mindestens 25 g/100 g Wasser, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 g/100 g Wasser, und haben vorzugsweise mindestens je eine Säuregruppe.

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

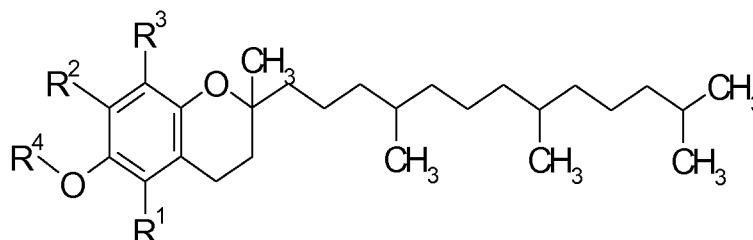
40 Die bevorzugten Monomere a) haben mindestens eine Säuregruppe, wobei die Säuregruppen vorzugsweise zumindest teilweise neutralisiert sind.

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

- 5 Die Säuregruppen der Monomere a) sind üblicherweise teilweise neutralisiert, vorzugsweise zu 25 bis 85 mol-%, bevorzugt zu 50 bis 80 mol-%, besonders bevorzugt 60 bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallcarbonate oder Alkalimetallhydrogencarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können
 10 auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie deren Mischungen. Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung, als Schmelze, oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Beispielsweise kann
 15 Natriumhydroxid mit einem Wasseranteil deutlich unter 50 Gew.-% als wachsartige Masse mit einem Schmelzpunkt oberhalb 23 °C vorliegen. In diesem Fall ist eine Dosierung als Stückgut oder Schmelze bei erhöhter Temperatur möglich.

- Die Monomere a), insbesondere Acrylsäure, enthalten vorzugsweise bis zu
 20 0,025 Gew.-% eines Hydrochinonhalbethers. Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder Tocopherole.

Unter Tocopherol werden Verbindungen der folgenden Formel verstanden



25

wobei R¹ Wasserstoff oder Methyl, R² Wasserstoff oder Methyl, R³ Wasserstoff oder Methyl und R⁴ Wasserstoff oder ein Säurerest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

30

Bevorzugte Reste für R⁴ sind Acetyl, Ascorbyl, Succinyl, Nicotinyl und andere physiologisch verträgliche Carbonsäuren. Die Carbonsäuren können Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren sein.

- 35 Bevorzugt ist alpha-Tocopherol mit R¹ = R² = R³ = Methyl, insbesondere racemisches alpha-Tocopherol. R¹ ist besonders bevorzugt Wasserstoff oder Acetyl. Insbesondere bevorzugt ist RRR-alpha-Tocopherol.

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

Die Polymerisationsinhibitoren können auch durch Absorption, beispielsweise an Aktivkohle, aus der Monomerlösung entfernt werden.

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

Geeignete Vernetzer b) sind insbesondere N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Methylenbismethacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, beispielsweise Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen, wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP 343 427 A2 beschrieben sind. Weiterhin geeignete Vernetzer b) sind Pentaerythritoldi-, Pentaerythritoltri- und Pentaerythritoltetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Ethylenglykoldiallylether, Glycerindi- und Glycerintriallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon. Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind beispielsweise Di(meth)acrylate von Polyethylenglykolen, wobei das eingesetzte Polyethylenglykol ein Molekulargewicht zwischen 100 und 1000 aufweist.

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

Trimethylolpropan, sowie des mindestens 40-fach ethoxylierten Glyzerins, Trimethylethans oder Trimethylolpropan.

5 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 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.

15 Die Monomerlösung enthält vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,4 Gew.-%, und vorzugsweise bis zu 2,5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 1,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, Vernetzer b), jeweils bezogen auf Monomer a).

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

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

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

40 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, von gelöstem

Sauerstoff befreit werden. Es ist aber auch möglich den Sauerstoffgehalt durch Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Ascorbinsäure, zu senken. Vorzugsweise wird der Sauerstoffgehalt der Monomerlösung vor der Polymerisation auf weniger als 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt auf weniger als 0,5 Gew.-ppm, gesenkt.

5

Die Monomerlösung wird zur Polymerisation in der Gasphase vertropft.

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

10

Der Sauerstoffgehalt der Gasphase beträgt vorzugsweise 0,001 bis 0,15 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,002 bis 0,1 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 0,005 bis 0,05 Vol.-%.

15

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

20

Bei der Vertropfung wird eine Monomerlösung unter Ausbildung von Tropfen in die Gasphase dosiert. Die Vertropfung der Monomerlösung kann beispielsweise mittels einer Vertropferplatte durchgeführt werden.

25

Eine Vertropferplatte ist eine Platte mit mindestens einer Bohrung, wobei die Flüssigkeit von oben durch die Bohrung tritt. Die Vertropferplatte bzw. die Flüssigkeit kann in Schwingungen versetzt werden, wodurch an der Unterseite der Vertropferplatte je Bohrung eine idealerweise monodisperse Tropfenkette erzeugt wird.

30

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

35

40

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

Der Durchmesser der Bohrungen wird an die gewünschte Tropfengröße angepasst. Die erzeugten Tropfen weisen eine mittlere Tropfengröße von vorzugsweise mindestens 100 μm , besonders bevorzugt von mindestens 150 μm , ganz besonders bevorzugt von mindestens 200 μm , auf, wobei der Tropfendurchmesser durch Lichtstreuung bestimmt werden kann.

Es kann vorteilhaft sein die Vertropferplatte auf eine Trägerplatte aufzulegen, wobei die Trägerplatte ebenfalls Bohrungen aufweist. Dabei weisen die Bohrungen der Trägerplatte einen größeren Durchmesser auf als die Bohrungen der Vertropferplatte auf und sind so angeordnet, dass sich unter jeder Bohrung der Vertropferplatte eine mit ihr konzentrische Bohrung der Trägerplatte befindet. Diese Anordnung ermöglicht einen schnellen Wechsel der Vertropferplatte, beispielsweise um Tropfen einer anderen Größe zu erzeugen.

Die Vertropfung kann aber auch mittels pneumatischer Ziehdüsen, Rotation, Zerschneiden eines Strahls oder schnell ansteuerbarer Mikroventildüsen durchgeführt werden.

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

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

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

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

- Bevorzugt strömt die Gasphase als Trägergas durch den Reaktionsraum. Dabei kann das Trägergas im Gleichstrom oder im Gegenstrom zu den frei fallenden Tropfen der Monomerlösung durch den Reaktionsraum geführt werden, bevorzugt im Gleichstrom. Vorzugsweise wird das Trägergas nach einem Durchgang zumindest teilweise, bevorzugt zu mindestens 50 %, besonders bevorzugt zu mindestens 75 %, als Kreisgas in den Reaktionsraum zurückgeführt. Üblicherweise wird eine Teilmenge des Trägergases nach jedem Durchgang ausgeschleust, vorzugsweise bis zu 10 %, besonders bevorzugt bis zu 3 %, ganz besonders bevorzugt bis zu 1 %.
- 10 Die Gasgeschwindigkeit wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Strömung im Reaktor gerichtet ist, beispielsweise liegen keine der allgemeinen Strömungsrichtung entgegengesetzte Konvektionswirbel vor, und beträgt beispielsweise 0,01 bis 5 m/s, vorzugsweise 0,02 bis 4 m/s, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 m/s, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2 m/s.
- 15 Das Trägergas wird zweckmäßigerweise vor dem Reaktor auf die Reaktionstemperatur vorgewärmt.
- 20 Die Reaktionstemperatur beträgt bei der thermisch induzierten Polymerisation vorzugsweise 70 bis 250 °C, besonders bevorzugt 100 bis 220 °C, ganz besonders bevorzugt 120 bis 200 °C.
- Die Reaktion kann im Überdruck oder im Unterdruck durchgeführt werden, ein Unterdruck von bis zu 100 mbar gegenüber dem Umgebungsdruck ist bevorzugt.
- 25 Das Reaktionsabgas, d. h. das der Reaktionsraum verlassende Trägergas, kann beispielsweise in einem Wärmeaustauscher abgekühlt werden. Dabei kondensieren Wasser und nicht umgesetztes Monomer a). Danach kann das Reaktionsabgas zumindest teilweise wieder aufgewärmt und als Kreisgas in den Reaktor zurückgeführt werden.
- 30 Ein Teil des Reaktionsabgases kann ausgeschleust und durch frisches Trägergas ersetzt werden, wobei im Reaktionsabgas enthaltenes Wasser und nicht umgesetzte Monomere a) abgetrennt und rückgeführt werden können.
- Besonders bevorzugt ist ein Wärmeverbund, dass heißt, ein Teil der Abwärme beim Abkühlen des Abgases wird zum Aufwärmen des Kreisgases verwendet.
- 35 Die Reaktoren können begleitbeheizt werden. Die Begleitheizung wird dabei so eingestellt, dass die Wandtemperatur mindestens 5 °C oberhalb der Reaktorinnentemperatur liegt und die Kondensation an den Reaktorwänden zuverlässig vermieden wird.
- 40 Das Reaktionsprodukt kann dem Reaktor in üblicher Weise entnommen werden, vorzugsweise am Boden über eine Förderschnecke, und gegebenenfalls bis zur ge-

wünschten Restfeuchte und zum gewünschten Restmonomerengehalt getrocknet werden.

- Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften vor dem erfindungsgemäßen Aufbringen des mindestens einen Polymeren und/oder Wachses nachvernetzt werden.

Nachvernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylatgruppen des Hydrogels kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine, Polyamidoamine, Di- oder Polyepoxide, wie in EP 83 022 A2, EP 543 303 A1 und EP 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 und EP 450 922 A2 beschrieben, oder β -Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A1 und US 6,239,230 beschrieben.

Des weiteren sind in DE 40 20 780 C1 zyklische Karbonate, in DE 198 07 502 A1 2-Oxazolidon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidon, in DE 198 07 992 C1 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE 198 54 573 A1 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE 198 54 574 A1 N-Acyl-2-Oxazolidone, in DE 102 04 937 A1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A1 bizyklische Amidacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 2003/31482 A1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Nachvernetzer beschrieben.

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

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

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden zusätzlich zu den Nachvernetzern polyvalente Kationen auf die Partikeloberfläche aufgebracht.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren polyvalenten Kationen sind beispielsweise zweiwertige Kationen, wie die Kationen von Zink, Magnesium, Kalzium und Strontium, dreiwertige Kationen, wie die Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Seltenen und Mangan, vierwertige Kationen, wie die Kationen von Titan und Zirkonium. Als Gegenion sind Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat und Lactat, möglich. Aluminiumsulfat ist bevorzugt.

Die Einsatzmenge bezogen auf Grundpolymer A beträgt beispielsweise 0,001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,1 Gew.-%.

- 5 Die Nachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Nachvernetzers auf das Hydrogel oder die getrockneten Polymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen wird thermisch getrocknet, wobei die Nachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.
- 10 Das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Paddelmischer, Scheibenmischer, Pflugscharmischer und Schaufelmischer, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind Vertikalmischer, ganz besonders bevorzugt sind Pflugscharmischer und Schaufelmischer. Geeignete Mischer sind beispielsweise Lödige-Mischer, Bepex-Mischer,
- 15 Nauta-Mischer, Processall-Mischer und Schugi-Mischer.

- 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
- 20 können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

- 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.
- 25 Besonders vorteilhaft wird in einem Wirbelschichttrockner gemischt und getrocknet.

- Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 250 °C, bevorzugt 120 bis 220 °C, und besonders bevorzugt 140 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.
- 30

- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit einer hohen Zentrifugenretentionskapazität (CRC), einer hohen
- 35 Absorption unter einem Druck von 4,83 kPa (AUP0.7psi) und hoher mechanischer Stabilität.

- Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel haben üblicherweise die Form von Hohlkugeln. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wasserabsorbierende Polymerpartikel,
- 40 enthaltend mindestens einen Hohlraum im Partikelinneren, wobei die Partikeloberfläche zumindest teilweise eine Polymer- und/oder Wachsschicht aufweist.

Die Polymer- und/oder Wachsschicht beträgt vorzugsweise 0,005 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, der wasserabsorbierenden Polymerpartikel.

- 5 Vorzugsweise besteht die Beschichtung aus filmbildenden Polymeren. Dies sind insbesondere Polymere, die Polymerfilme mit einer Reißfestigkeit von 0,5 bis 25 N/mm, vorzugsweise von 1 bis 20 N/mm, besonders bevorzugt von 2 bis 15, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 10 N/mm, und/oder eine Reißdehnung von 10 bis 10.000 %, vorzugsweise von 20 bis 5.000 %, besonders bevorzugt von 50 bis 2.000 %, ganz besonders
10 ders bevorzugt von 500 bis 1.000 %, aufweisen.

- Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel sind annähernd rund, d.h. die Polymerpartikel weisen eine mittlere Sphärizität (mSPHT) von typischerweise mindestens 0,84, vorzugsweise mindestens 0,86, besonders bevorzugt mindestens
15 0,88, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,9, auf. Die Sphärizität (SPHT) ist definiert als

$$SPHT = \frac{4\pi A}{U^2},$$

- 20 wobei A die Querschnittsfläche und U der Querschnittsumfang der Polymerpartikel ist. Die mittlere Sphärizität (mSPHT) ist die volumengemittelte Sphärizität.

- Die mittlere Sphärizität (mSPHT) kann beispielsweise mit dem Bildanalysesystem Camsizer® (Retsch Technology GmbH; DE) bestimmt werden.
25

Polymerpartikel mit relativ niedriger mittlerer Sphärizität (mSPHT) werden durch umgekehrte Suspensionspolymerisation erhalten, wenn die Polymerpartikel während oder nach der Polymerisation agglomeriert werden.

- 30 Die durch übliche Lösungspolymerisation (Gelpolymerisation) hergestellten wasserabsorbierende Polymerpartikel werden nach der Trocknung gemahlen und klassiert wobei unregelmäßige Polymerpartikel erhalten werden. Die mittlere Sphärizität (mSPHT) dieser Polymerpartikel beträgt zwischen ca. 0,72 und ca. 0,78.

- 35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserabsorbierende Polymerpartikel, enthaltend mindestens einen Hohlraum im Partikelinneren, wobei die Partikel einen Wassergehalt von weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 8 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 6 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von weniger als 4 Gew.-%, eine mittlere Sphärizität (mSPHT) von mindestens 0,84,
40 vorzugsweise von mindestens 0,86, besonders bevorzugt von mindestens 0,88, ganz besonders bevorzugt von mindestens 0,9, und einen Stabilitäts-Index von weniger als 0,08, vorzugsweise von weniger als 0,06, besonders bevorzugt von weniger als 0,04,

ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,02, aufweisen, wobei der Wassergehalt gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Moisture content" bestimmt wird.

- 5 Das Verhältnis von maximalem Durchmesser des Hohlraumes zu maximalem Durchmesser des Polymerpartikels beträgt vorzugsweise mindestens 0,1, besonders bevorzugt mindestens 0,3, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,4.

- 10 Die Polymerpartikel enthalten vorzugsweise mindestens 50 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 mol-%, polymerisierte Acrylsäure. Die polymerisierte Acrylsäure ist vorzugsweise zu 25 bis 85 mol-%, besonders bevorzugt zu 50 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt zu 60 bis 75 mol-%, neutralisiert.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserabsorbierende Polymerpartikel, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

- 20 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von typischerweise mindestens 20 g/g, vorzugsweise mindestens 25 g/g, bevorzugt mindestens 30 g/g, besonders bevorzugt mindestens 35 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 40 g/g, auf. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 60 g/g.

- 25 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Absorption unter einem Druck von 4,83 kPa (AUP0.7psi) von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise von mindestens 20 g/g, besonders bevorzugt von mindestens 25, ganz besonders bevorzugt von mindestens 30 g/g, auf. Die Absorption unter einem Druck von 4,83 kPa (AUP0.7psi) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 50 g/g.

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

- 40 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Hygieneartikeln, insbesondere Windeln, umfassend die Verwendung gemäß oben genannten Verfahrens hergestellter wasserabsorbierender Polymerpartikel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung erfindungsgemäßer wasserabsorbierender Polymerpartikel in Hygieneartikeln, zur Verdickung von Abfällen, insbesondere medizinischen Abfällen, oder als wasserrückhaltendes Mittel in der Landwirtschaft.

5

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden mittels der nachfolgend beschriebenen Testmethoden geprüft.

Methoden:

10

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 Polymere werden vor der Messung gut durchmischt.

15 Wassergehalt

Der Wassergehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Moisture content" bestimmt.

20

Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

Die Zentrifugenretentionskapazität der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Centrifuge retention capacity" bestimmt.

25

Absorption unter Druck (AUP0.7psi Absorption Under Pressure)

Die Absorption unter Druck wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption under pressure" bestimmt, wobei ein Gewicht mit 49 g/cm^2 (0,7 psi) statt eines Gewichts mit 21 g/cm^2 (0,3 psi) verwendet wird.

30

Stabilitäts-Index

35

Der Stabilitäts-Index beschreibt die mechanische Stabilität der wasserabsorbierenden Polymerpartikel.

Dazu wurden 50 g wasserabsorbierende Polymerpartikel in eine zylindrische Porzellanmühle mit einem Innenvolumen von ca. 360 ml eingewogen. Die Porzellanmühle hatte eine Innenlänge von 8,8 cm und einen Innendurchmesser von 7,2 cm. Zusätzlich wurden 24 zylindrische Porzellankörper eingefüllt. Die Porzellankörper hatten eine Hö-

40

he von 1,25 cm und einen Durchmesser von 1,25 cm. Das Gewicht eines Porzellan-körpers betrug 5,3 g. Die zylindrische Porzellanmühle wurde verschlossen und 15 Minuten mit 150 Umdrehungen pro Minute mittels eines Walzantriebs gerollt.

- 5 Der Anteil wasserabsorbierender Polymerpartikel mit einer Partikelgröße von kleiner 100 µm wird vor und nach der mechanischen Belastung gemessen. Enthalten die wasserabsorbierenden Polymerpartikel über 1 Gew.-% Partikel mit einer Partikelgröße kleiner 100 µm, so sind diese vorher abzutrennen.
- 10 Der Stabilitäts-Index wird wie folgt berechnet:

$$\text{Stabilitäts-Index} = (\text{Partikel} < 100 \mu\text{m}_{\text{nachher}} - \text{Partikel} < 100 \mu\text{m}_{\text{vorher}}) / 100 \text{ Gew.-%}$$

- 15 wobei Partikel < 100 µm_{vorher} der Gewichtsanteil an Polymerpartikeln mit einer Partikelgröße kleiner 100 µm vor der mechanischen Belastung und Partikel < 100 µm_{nachher} der Gewichtsanteil an Polymerpartikeln mit einer Partikelgröße kleiner 100 µm nach der mechanischen Belastung ist.

- 20 Die Partikel mit einer Partikelgröße von kleiner 100 µm werden photooptisch mit einem PartAn Particle Analyzer Typ 2001 F/L (Fa. AnaTec, Duisburg, DE) bestimmt. Zur Messung werden 20 g Polymerpartikel verwendet.

Beispiele:

25

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

- 30 13,98 kg Natriumacrylat (37,5 gew.-%ige Lösung in Wasser), 1,60 kg Acrylsäure und 0,392 kg Wasser wurden mit 28 g 15-fach ethoxiliertem Trimethylolpropantriacyrat gemischt. Die Lösung wurde in einen erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm vertropft (156°C, 12m Höhe, 2m Breite, Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom). Die Dosiergeschwindigkeit betrug 16 kg/h. Die Vertropferplatte wies 30 Bohrungen à 170 µm auf. Der Durchmesser der Vertropferplatte betrug 65 mm. Der Initiator wurde kurz vor dem Vertropfer über einen statischen Mischer mit der Mono-
- 35 merlösung gemischt. Als Initiator wurde eine 6,5 gew.-%ige Lösung von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in Wasser verwendet. Die Dosiergeschwindigkeit der Initiatorlösung betrug 0,43 kg/h.

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel wurden 60 Minuten bei 165°C getrocknet.

40

Die erhaltenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel wiesen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von 36,8 g/g, eine Absorption unter Druck (AUL0.7psi) von 23,4 g/g und einen Wassergehalt von 0,8 Gew.-% auf.

- 5 Anschließend wurde die mechanische Stabilität der wasserabsorbierenden Polymerpartikel bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 2

10

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1. Vor der Bestimmung der mechanischen Stabilität wurden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel mit Acronal® A 508 (BASF Aktiengesellschaft, DE) beschichtet. Acronal® A 508 ist eine wäßrige Polymerdispersion eines Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymeren mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als 3°C und einer mittleren Partikelgröße von ca. 75 nm. Der Feststoffgehalt der Polymerdispersion betrug ca. 41 Gew.-%.

15

Zur Beschichtung wurden 200 g wasserabsorbierende Polymerpartikel in einer Küchenmaschine (Kitchen Aid Ultra Power, Model KSM 90, St. Joseph, Michigan, US) vorgelegt. Unter ständigem Mischen wurde innerhalb von 1,5 Minuten mittels einer Zweistoffdüse eine Lösung aus 2,44 g Acronal® A 508 und 17,56 g Wasser aufgesprüht. Die ersten 0,5 Minuten nach Dosierstart wurde auf Stufe 1 gemischt. Anschließend wurde 3,5 Minuten auf Stufe 2 gemischt.

20

- 25 Die beschichteten Polymerpartikel wurden 180 Minuten bei 130 °C getrocknet. Die getrockneten Polymerpartikel wiesen einen Wassergehalt von 0,7 Gew.-% auf.

Beispiel 3

30

Es wurde analog zu Beispiel 2 verfahren. Unter ständigem Mischen wurde innerhalb von 4 Minuten mittels einer Zweistoffdüse eine Lösung aus 1,22 g Acronal® A 508, 0,30 g Sorbitanmonolaurat und 8,48 g Wasser aufgesprüht.

- 35 Die beschichteten Polymerpartikel wurden 180 Minuten bei 130 °C getrocknet. Die getrockneten Polymerpartikel wiesen einen Wassergehalt von 0,7 Gew.-% auf.

Beispiel 4

40

Es wurde analog zu Beispiel 2 verfahren. Unter ständigem Mischen wurde innerhalb von 4 Minuten mittels einer Zweistoffdüse eine Lösung aus 2,44 g Acronal® A 508, 0,30 g Sorbitanmonolaurat und 7,26 g Wasser aufgesprüht.

- 5 Die beschichteten Polymerpartikel wurden 180 Minuten bei 130°C getrocknet. Die getrockneten Polymerpartikel wiesen einen Wassergehalt von 1,1 Gew.-% auf.

Beispiel 5

10

Es wurde analog zu Beispiel 2 verfahren. Unter ständigem Mischen wurde innerhalb von 4 Minuten mittels einer Zweistoffdüse eine Lösung aus 4,88 g Acronal® A 508, 0,30 g Sorbitanmonolaurat und 4,82 g Wasser aufgesprüht.

- 15 Die beschichteten Polymerpartikel wurden 180 Minuten bei 130°C getrocknet. Die getrockneten Polymerpartikel wiesen einen Wassergehalt von 1,2 Gew.-% auf.

Beispiel 6

20

Es wurde analog zu Beispiel 2 verfahren. Unter ständigem Mischen wurde innerhalb von 4 Minuten mittels einer Zweistoffdüse eine Lösung aus 1,00 g Styronal® D 809 (BASF Aktiengesellschaft, DE), 0,30 g Sorbitanmonolaurat und 8,70 g Wasser aufgesprüht. Styronal® D 809 ist eine wäßrige Polymerdispersion eines Butylacry-

- 25 lat/Styrol/Acrylsäure-Copolymeren mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 22°C und einer mittleren Partikelgröße von ca. 160 nm. Der Feststoffgehalt der Polymerdispersion betrug ca. 50 Gew.-%.

- 30 Die beschichteten Polymerpartikel wurden 180 Minuten bei 130°C getrocknet. Die getrockneten Polymerpartikel wiesen einen Wassergehalt von 0,8 Gew.-% auf.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

- 35 13,95 kg Natriumacrylat (37,5 gew.-%ige Lösung in Wasser), 1,60 kg Acrylsäure und 0,416 kg Wasser wurden mit 34 g 15-fach ethoxiliertem Trimethylolpropantriacyrat gemischt. Die Lösung wurde in einen erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm vertropft (156°C, 12m Höhe, 2m Breite, Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom). Die Dosiergeschwindigkeit betrug 16 kg/h. Die Vertropferplatte wies
- 40 30 Bohrungen à 170 µm auf. Der Durchmesser der Vertropferplatte betrug 65 mm. Der Initiator wurde kurz vor dem Vertropfer über einen statischen Mischer mit der Monomerlösung gemischt. Als Initiator wurde eine 6,5 gew.-%ige Lösung von 2,2'-Azobis[2-

(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in Wasser verwendet. Die Dosiergeschwindigkeit der Initiatorlösung betrug 0,43 kg/h.

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel wurden 60 Minuten bei 165°C getrocknet.

5

Die erhaltenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel wiesen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von 45,0 g/g, eine Absorption unter Druck (AUL0.7psi) von 14,2 g/g und einen Wassergehalt von 1,4 Gew.-% auf.

- 10 Anschließend wurde die mechanische Stabilität der wasserabsorbierenden Polymerpartikel bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

15

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 7. Vor der Bestimmung der mechanischen Stabilität wurden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel mit Sorbitanmonolaurat beschichtet.

- 20 Zur Beschichtung wurden 200 g wasserabsorbierende Polymerpartikel in einer Küchenmaschine (Kitchen Aid Ultra Power, Model KSM 90, St. Joseph, Michigan, US) vorgelegt. Unter ständigem Mischen wurde innerhalb von 4 Minuten mittels einer Zweistoffdüse eine Lösung aus 0,30 g Sorbitanmonolaurat und 9,70 g Wasser aufgesprüht. Die ersten 0,5 Minuten nach Dosierstart wurde auf Stufe 1 gemischt. Anschließend
- 25 wurde 3,5 Minuten auf Stufe 2 gemischt.

Die beschichteten Polymerpartikel wurden 180 Minuten bei 130°C getrocknet. Die getrockneten Polymerpartikel wiesen einen Wassergehalt von 0,7 Gew.-% auf.

30

Beispiel 9

- Es wurde verfahren wie unter Beispiel 7. Vor der Bestimmung der mechanischen Stabilität wurden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel mit Acronal® A 508 (BASF Aktiengesellschaft, DE) beschichtet.
- 35

- Zur Beschichtung wurden 200 g wasserabsorbierende Polymerpartikel in einer Küchenmaschine (Kitchen Aid Ultra Power, Model KSM 90, St. Joseph, Michigan, US) vorgelegt. Unter ständigem Mischen wurde innerhalb von 4 Minuten mittels einer Zweistoffdüse eine Lösung aus 1,22 g Acronal® A 508, 0,30 g Sorbitanmonolaurat und 8,48 g Wasser aufgesprüht. Die ersten 0,5 Minuten nach Dosierstart wurde auf Stufe 1 gemischt. Anschließend wurde 3,5 Minuten auf Stufe 2 gemischt.
- 40

Die beschichteten Polymerpartikel wurden 180 Minuten bei 130°C getrocknet. Die getrockneten Polymerpartikel wiesen einen Wassergehalt von 0,8 Gew.-% auf.

5 Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

13,71 kg Natriumacrylat (37,5 gew.-%ige Lösung in Wasser), 1,57 kg Acrylsäure und 0,709 kg Wasser wurden mit 11 g 3-fach ethoxiliertem Glyzerintriacyrat gemischt. Die Lösung wurde in einen erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm
10 vertropft (160°C, 12m Höhe, 2m Breite, Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom). Die Dosiergeschwindigkeit betrug 16 kg/h. Die Vertropferplatte wies 30 Bohrungen à 170 µm auf. Der Durchmesser der Vertropferplatte betrug 65 mm. Der Initiator wurde kurz vor dem Vertropfer über einen statischen Mischer mit der Monomerlösung ge-
mischt. Als Initiator wurde eine 6,5 gew.-%ige Lösung von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-
15 2-yl)propan]dihydrochlorid in Wasser verwendet. Die Dosiergeschwindigkeit der Initiatorlösung betrug 0,43 kg/h.

Anschließend wurden die erhaltenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel nachver-
netzt. Dazu wurden 200 g wasserabsorbierende Polymerpartikel in einer Küchenma-
20 schine auf mittlerer Rührstufe mittels einer Zweistoffdüse mit 6,3 g Nachvernetzerlö-
sung besprüht. Die Nachvernetzerlösung bestand aus 0,3 g 2-Hydroxyethyl-2-
oxazolidon, 4,2 g Wasser und 1,8 g Isopropanol. Das feuchte Polymer wurde mit einem
Spatel nochmals homogenisiert und in einem Umlufttrockenschrank 30 Minuten bei
170°C wärmebehandelt. Die nachvernetzten Polymerpartikel wurden über ein 850 µm
25 Sieb von Klumpen befreit.

Die erhaltenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel wiesen eine Zentrifugenretenti-
onskapazität (CRC) von 35,1 g/g, eine Absorption unter Druck (AUL0.7psi) von 23,3
g/g und einen Wassergehalt von 1,0 Gew.-% auf.

30 Anschließend wurde die mechanische Stabilität der wasserabsorbierenden Polymer-
partikel bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

35 Beispiel 11

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 10. Vor der Bestimmung der mechanischen Sta-
bilität wurden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel mit Acronal® A 508 (BASF
Aktiengesellschaft, DE) beschichtet.

40 Zur Beschichtung wurden 200 g wasserabsorbierende Polymerpartikel in einer Kü-
chenmaschine (Kitchen Aid Ultra Power, Model KSM 90, St. Joseph, Michigan, US)

vorgelegt. Unter ständigem Mischen wurde innerhalb von 2,0 Minuten mittels einer Zweistoffdüse eine Lösung aus 2,44 g Acronal® A 508 und 17,08 g Wasser aufgesprüht. Die ersten 0,5 Minuten nach Dosierstart wurde auf Stufe 1 gemischt. Anschließend wurde 3,5 Minuten auf Stufe 2 gemischt.

- 5 Die beschichteten Polymerpartikel wurden 180 Minuten bei 130 °C getrocknet. Die getrockneten Polymerpartikel wiesen einen Wassergehalt von 1,0 Gew.-% auf.

Tab. 1: Versuchsergebnisse

Bsp.	Beschichtung	Tensid	Partikel<100µm (vorher)	Partikel<100µm (nachher)	Stabilitäts- Index
1 ^{*)}			0,5 Gew.-%	9,3 Gew.-%	0,088
2	0,50 Gew.-% ^{**)} Acronal® A 508		0,1 Gew.-%	7,6 Gew.-%	0,075
3	0,25 Gew.-% ^{**)} Acronal® A 508	0,15 Gew.-% ^{**)} Span® 20	0,1 Gew.-%	1,8 Gew.-%	0,017
4	0,50 Gew.-% ^{**)} Acronal® A 508	0,15 Gew.-% ^{**)} Span® 20	0,1 Gew.-%	1,5 Gew.-%	0,014
5	1,00 Gew.-% ^{**)} Acronal® A 508	0,15 Gew.-% ^{**)} Span® 20	0,2 Gew.-%	5,5 Gew.-%	0,053
6	0,25 Gew.-% ^{**)} Styronal® D 809	0,15 Gew.-% ^{**)} Span® 20	0,1 Gew.-%	3,8 Gew.-%	0,037
7 ^{*)}			0,3 Gew.-%	20,1 Gew.-%	0,198
8 ^{*)}		0,15 Gew.-% ^{**)} Span® 20	0,1 Gew.-%	9,3 Gew.-%	0,092
9	0,25 Gew.-% ^{**)} Acronal® A 508	0,15 Gew.-% ^{**)} Span® 20	0,1 Gew.-%	1,4 Gew.-%	0,013
10 ^{*)}			0,4 Gew.-%	14,0 Gew.-%	0,136
11	0,50 Gew.-% ^{**)} Acronal® A 508		0,1 Gew.-%	1,5 Gew.-%	0,014

10

^{*)} Vergleichsbeispiel

^{**)} bezogen auf Polymer

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung, enthaltend
- 5
- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer,
b) wahlweise mindestens einen Vernetzer,
c) mindestens einen Initiator,
d) Wasser,
- 10
- in einer die Tropfen umgebenden Gasphase, wobei Polymerpartikel erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikeloberfläche mit mindestens einem Polymer und/oder Wachs zumindest teilweise beschichtet wird.
- 15
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0,005 bis 10 Gew.-% Polymer und/oder Wachs, bezogen auf die Polymerpartikel, auf die Partikeloberfläche aufgebracht werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer, dessen Vorstufen und/oder das Wachs in Form einer wässrigen Dispersion, Emulsion und/oder Suspension eingesetzt wird.
- 20
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein filmbildendes Polymer ist, das Polymerfilme mit einer Reißfestigkeit von 0,5 bis 15 N/mm und/oder einer Reißdehnung von 100 bis 1.000 % bildet.
- 25
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der Monomerlösung mindestens 35 Gew.-% beträgt
- 30
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer a) zu mindestens 50 mol-% zumindest teilweise neutralisierte Acrylsäure ist.
- 35
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Tropfen einen mittleren Durchmesser von mindestens 100 µm aufweisen.
8. Wasserabsorbierende Polymerpartikel, herstellbar gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 40

9. Wasserabsorbierende Polymerpartikel, enthaltend mindestens einen Hohlraum im Partikelinneren, wobei die Partikeloberfläche zumindest teilweise eine Polymer- und/oder Wachsschicht aufweist.
- 5 10. Polymerpartikel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer- und/oder Wachsschicht von 0,005 bis 10 Gew.-% der Polymerpartikel beträgt.
- 10 11. Polymerpartikel gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein filmbildendes Polymer ist, das Polymerfilme mit einer Reißfestigkeit von 0,5 bis 15 N/mm und/oder einer Reißdehnung von 100 bis 1.000 % bildet.
12. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel eine mittlere Sphärizität von mindestens 0,84 aufweisen.
- 15 13. Wasserabsorbierende Polymerpartikel, enthaltend mindestens einen Hohlraum im Partikelinneren, wobei die Partikel einen Wassergehalt von weniger als 10 Gew.-%, eine mittlere Sphärizität von mindestens 0,84 und einen Stabilitäts-Index von weniger als 0,08 aufweisen.
- 20 14. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel mindestens einen Hohlraum aufweisen und das Verhältnis von maximalem Durchmesser des Hohlraumes zu maximalem Durchmesser des Polymerpartikels mindestens 0,1 beträgt.
- 25 15. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel zu mindestens 50 mol-% zumindest teilweise neutralisierter polymerisierter Acrylsäure enthalten.
- 30 16. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel einen mittleren Durchmesser von mindestens 200 µm aufweisen.
- 35 17. Verwendung der Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 8 bis 16 zur Herstellung von Hygieneartikeln.
18. Hygieneartikel, enthaltend Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 8 bis 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A61L15/60 C08F2/01 C08F2/34 C08J3/075 C08J7/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61L C08F C08J

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	EP 0 703 265 A (HOECHST AG [DE] BASF AG [DE]) 27 March 1996 (1996-03-27) cited in the application	8-12, 14-18
Y	page 6, line 30; claim 1; examples 1-3 -----	1-7, 13
X	EP 0 755 964 A (HOECHST AG [DE] BASF AG [DE]) 29 January 1997 (1997-01-29) cited in the application	8-12, 14-18
Y	page 6, line 34 - line 36; claims 1-5, 10; examples 1-3 -----	1-7, 13
X	WO 2006/079631 A (BASF AG [DE]; BRUHNS STEFAN [DE]; FRENZ VOLKER [DE]; LOESCH DENNIS [DE]) 3 August 2006 (2006-08-03) page 1, line 40 - line 43; claims 2, 6, 7, 13, 14, 20	9
Y	page 16, line 10 - line 15 page 17, line 31 - page 18, line 7 -----	1-7, 13
	-/--	

☒ 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 März 2008

Date of mailing of the international search report

01/04/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, Josef

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/063757

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2008/009612 A (BASF AG [DE]; STUEVEN UWE [DE]; WEISMANTEL MATTHIAS [DE]; HEIDE WILFRI) 24 January 2008 (2008-01-24) page 1, line 33 - line 35 page 12, line 1 - line 33; claims 1,12,20,21 -----	8-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063757

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0703265	A	27-03-1996	AT 205866 T	15-10-2001
			CA 2154425 A1	23-01-1996
			DE 4426008 A1	25-01-1996
			DE 59509610 D1	25-10-2001
			ES 2164124 T3	16-02-2002
			JP 8084927 A	02-04-1996
			MX 193604 B	05-10-1999
			US 5731365 A	24-03-1998
EP 0755964	A	29-01-1997	AT 238374 T	15-05-2003
			CA 2180590 A1	08-01-1997
			DE 19524724 A1	09-01-1997
			DE 59610360 D1	28-05-2003
			MX 196639 B	24-05-2000
			TR 970040 A2	21-01-1997
			US 5840321 A	24-11-1998
WO 2006079631	A	03-08-2006	EP 1844080 A1	17-10-2007
WO 2008009612	A	24-01-2008	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063757

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. A61L15/60 C08F2/01 C08F2/34 C08J3/075 C08J7/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A61L C08F C08J

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	EP 0 703 265 A (HOECHST AG [DE] BASF AG [DE]) 27. März 1996 (1996-03-27) in der Anmeldung erwähnt	8-12, 14-18
Y	Seite 6, Zeile 30; Anspruch 1; Beispiele 1-3	1-7, 13
X	EP 0 755 964 A (HOECHST AG [DE] BASF AG [DE]) 29. Januar 1997 (1997-01-29) in der Anmeldung erwähnt	8-12, 14-18
Y	Seite 6, Zeile 34 - Zeile 36; Ansprüche 1-5, 10; Beispiele 1-3	1-7, 13
	----- -/-	

☒ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. März 2008	01/04/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Gold, Josef

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/063757

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/079631 A (BASF AG [DE]; BRUHNS STEFAN [DE]; FRENZ VOLKER [DE]; LOESCH DENNIS [DE]) 3. August 2006 (2006-08-03) Seite 1, Zeile 40 - Zeile 43; Ansprüche 2,6,7,13,14,20 Seite 16, Zeile 10 - Zeile 15 Seite 17, Zeile 31 - Seite 18, Zeile 7 -----	9 1-7,13
E	WO 2008/009612 A (BASF AG [DE]; STUEVEN UWE [DE]; WEISMANTEL MATTHIAS [DE]; HEIDE WILFRI) 24. Januar 2008 (2008-01-24) Seite 1, Zeile 33 - Zeile 35 Seite 12, Zeile 1 - Zeile 33; Ansprüche 1,12,20,21 -----	8-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063757

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0703265 A	27-03-1996	AT 205866 T	15-10-2001
		CA 2154425 A1	23-01-1996
		DE 4426008 A1	25-01-1996
		DE 59509610 D1	25-10-2001
		ES 2164124 T3	16-02-2002
		JP 8084927 A	02-04-1996
		MX 193604 B	05-10-1999
		US 5731365 A	24-03-1998
EP 0755964 A	29-01-1997	AT 238374 T	15-05-2003
		CA 2180590 A1	08-01-1997
		DE 19524724 A1	09-01-1997
		DE 59610360 D1	28-05-2003
		MX 196639 B	24-05-2000
		TR 970040 A2	21-01-1997
		US 5840321 A	24-11-1998
WO 2006079631 A	03-08-2006	EP 1844080 A1	17-10-2007
WO 2008009612 A	24-01-2008	KEINE	