



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 23 179 T2 2005.04.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 979 250 B1

(51) Int Cl.⁷: C08J 3/12

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 23 179.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/07963

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 919 817.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/049221

(86) PCT-Anmeldetag: 05.03.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 05.11.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 16.02.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 14.04.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.04.2005

(30) Unionspriorität:

44417 P 29.04.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(72) Erfinder:

GARTNER, A., Herbert, D-76534 Baden-Baden,
DE; STAPLES, L., Thomas, Midland, US;
FIALKOWSKI, Michael, Midland, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: SUPERABSORBIERENDE POLYMERE MIT VERBESSERTER VERARBEITBARKEIT

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Bei der Gelpolymerisation von wasserquellbaren Polymeren werden Monomere in wässriger Lösung polymerisiert. Bestimmte Zusätze, wie Vernetzungsmittel, können in die Monomerenmischung eingegeben werden. Das Produkt des Polymerisationsverfahrens wird typischerweise getrocknet und mechanischen Vorrangungen zur Teilchengröße reduzierung und zur Klassierung einschließlich Choppeln, Mahlen und Sieben unterzogen. Gewünschtenfalls können die getrockneten superabsorbierenden Polymerteilchen weiter oberflächenmodifiziert und/oder hitzebehandelt werden. Solche Nach-Hitzebehandlung führt zu einem beinahe vollständigen trockenen Produkt mit einer starken Neigung zum Aufbau von statischer Elektrizität während der Handhabung, was wiederum Verarbeitungsschwierigkeiten bewirken kann. Ein solcher Aufbau von statischer Elektrizität ist besonders unerwünscht, da er die Genauigkeit der Dosierung von superabsorbierendem Polymerem und seine Verteilung in Gegenstände für die persönliche Pflege, wie Monatsbinden und Gesundheitswindeln negativ beeinflussen. Bestimmte Behandlungen sind dann erforderlich, um den Aufbau von statischer Elektrizität während der Handhabung des superabsorbierenden Polymeren (SAP) zu minimieren, wodurch die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche der SAP-Teilchen erhöht wird. Solche Behandlungen schließen beispielsweise die Zugabe von Wasser oder Polyethylenglycolen ein.

[0002] Es ist bekannt, daß stärker plastifizierte Oberflächen weniger zerbrechlich sind. Zerbrechlichkeit kann Eigenschaftsabbau und Stauberzeugung im Polymeren hervorrufen. Es ist ebenfalls bekannt, daß Wasser ein Weichmacher für superabsorbierende Polymere sein kann. Jedoch ist ein größeres Problem, das mit der Zugabe von Wasser verbunden ist, die Neigung der SAP-Teilchen auf der Oberfläche zu quellen und klebrig zu werden. Da zunehmende Mengen von Wasser zugesetzt werden, wird das superabsorbierende Polymere stärker zusammenhängend und weniger verarbeitbar.

[0003] In der Vergangenheit umfaßte die Herstellung von SAP keine Nach-Hitzebehandlung, daher war die Zugabe von Wasser zu dem polymerisierten und getrockneten SAP nicht erforderlich, da das so hergestellte SAP immer noch Feuchtigkeit enthielt. Jedoch war es bekannt, wässrige Lösungen zu den superabsorbierenden Polymeren zuzusetzen, um bestimmte Eigenschaften hiervon zu erhöhen. Die Zugabe solcher wässrigen Lösungen, beispielsweise die Zugabe von Oberflächen-Nach-Vernetzern oder anderen Zusätzen oder Verarbeitungsmitteln wird typischerweise in Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln oder Anti-Agglomeriermitteln durchgeführt, um durch Wasser hervorgerufene Agglomeration, welche sonst auftreten würde, zu vermeiden oder zu minimieren.

[0004] Die europäische Patentanmeldung 605 215 beschreibt eine Methode zur Behandlung eines absorbierenden Harzes durch Zugabe einer Substanz zu dem absorbierenden Harzpulver, die zur Reaktion mit dem rückständigen Monomeren in dem absorbierenden Harzpulver fähig ist, wodurch eine absorbierende Harzzusammensetzung gebildet wird, welche einen Wassergehalt im Bereich von 10 bis 70 Gew.-% besitzt, sowie Hitzebehandlung der absorbierenden Harzzusammensetzung bei einer Temperatur in dem Bereich von 100°C bis 200°C für nicht weniger als 10 Minuten, während der Wassergehalt des absorbierenden Harzes innerhalb von 20% beibehalten wird. Eine alternative Methode umfaßt die Zugabe einer Substanz zu dem absorbierenden Harzpulver, welche zur Reaktion mit dem rückständigen Monomeren in dem absorbierenden Harzpulver fähig ist, wodurch eine absorbierende Harzzusammensetzung gebildet wird, welche einen Wassergehalt in dem Bereich von 25 bis 55 Gew.-% besitzt, sowie Hitzebehandlung der absorbierenden Harzzusammensetzung bei einer Temperatur in dem Bereich von 120°C bis 200°C für eine Periode von nicht weniger als 10 Minuten, während der Wassergehalt in dem absorbierenden Harz in dem oben angegebenen Bereich beibehalten wird, und dann Trocknen der absorbierenden Harzzusammensetzung bei einer Temperatur, welche 120°C nicht übersteigt.

[0005] Die europäische Patentanmeldung 309 187 beschreibt absorbierende Materialien, wie vernetzte, wasserlösliche und wasserquellbare, teilchenförmige Polymere, welche immobilisiert und sicher gehandhabt werden durch Zugabe einer wässrigen Flüssigkeit, wie Wasser oder Salzlösung in ausreichenden Mengen, um Hydrate zu bilden, in denen das Wasser von 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% des Gesamthydrates ausmacht.

[0006] Das US-Patent 4 043 952 beschreibt ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer wasserabsorbierenden Zusammensetzung zur Verbesserung ihrer wässrigen Dispergierfähigkeit durch a) Bildung einer Dispersion, welche eine wasserabsorbierende Zusammensetzung umfaßt, basierend auf anionischem Polyelektrolyt, polyvalenten Kationen von wenigstens einem Metall und einem dispergierenden Medium, in welchem diese Zusammensetzung im wesentlichen unlöslich ist; b) Halten dieser Dispersion bei einer Temperatur von -40°C bis +150°C für eine ausreichende Zeitspanne, damit diese Kationen ionisch an der äußeren Oberfläche dieser Zusammensetzung, welche diesem dispergierenden Medium ausgesetzt wird, komplexieren; und c)

Entfernen dieses dispergierenden Mediums.

[0007] Jedoch stellen die Oberflächenbehandlungstechniken des Standes der Technik, insbesondere solche, welche keine irgendwie gearteten Anti-Agglomeriermittel verwenden, einen Hauptnachteil der Agglomerierung der Polymerteilchen dar, wobei diese Agglomerierung im wesentlichen irreversibel ist. Daher wäre es hoch erwünscht, Mittel zur Verhinderung oder Minimierung von unerwünschter und irreversibler Agglomerierung ohne Notwendigkeit der Verwendung von organischen Lösungsmitteln oder wasserunlöslichen, nicht-quellbaren Pulvern als Anti-Agglomeriermittel aufzufinden. Daher zöge die Industrie großen Vorteil bei verbesserten wässriges Fluid absorbierenden Polymeren, welche reduzierte Neigungen zum Aufbau von statischer Elektrizität und zur Erzeugung von Staub, ausreichend Bindefähigkeit für feinen Staub ohne Bewirken von unerwünschter Agglomerierung der Polymerteilchen bei dem Oberflächenbehandlungsverfahren besitzen. Weiterhin würde die Industrie Vorteile aus einem Verfahren zur stärker homogenen Verteilung von Zusätzen auf der Oberfläche von superabsorbierenden Polymeren ziehen.

[0008] Daher liefert die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung, umfassend wässriges Fluid absorbierende Polymerteilchen, welche bei einer Temperatur größer als 170°C für mehr als 10 Minuten hitzebehandelt worden sind, wobei die Zusammensetzung nach der Hitzebehandlung mit einer wässrigen Lösung eines Additivs, die ein einwertiges oder mehrwertiges Metallsalz enthält, bei Abwesenheit von einem organischen Lösungsmittel oder von wasserlöslichem nicht-quellbarem Pulver wiederbefeuchtet wurde, wobei die Zusammensetzung bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, Wasser umfaßt, und wobei die Zusammensetzung durch die Fähigkeit gekennzeichnet ist, wenigstens 20 Gramm einer 0,9 Gew.-%igen wässrigen Salzlösung unter einem Druck von 0,3 psi (21.000 dyn/cm²) zu absorbieren, d. h. eine 60 Minuten 0,3 psi (21.000 dyn/cm²) AUL größer als 20 Gramm/Gramm, gemessen in Übereinstimmung mit dem "Absorption Under Load Test", der im US-Patent Nr. 5 147 343 angegeben ist.

[0009] Die vorliegende Erfindung liefert weiterhin ein Verfahren, welches umfaßt:

- (a) Herstellen eines wasserquellbaren Hydrogels mittels eines Gelpolymerisationsverfahrens;
- (b) Trocknen und Größenklassieren des Hydrogels zur Bildung einer Zusammensetzung, die getrocknet und größenklassierte Teilchen umfaßt, wobei die Zusammensetzung Teilchen, die eine Teilchengrößenverteilung von 50 bis 1.500 Mikron haben, umfaßt;
- (c) Hitzebehandlung; und
- (d) Inkontaktbringen der Zusammensetzung mit einer wässrigen Lösung eines Additivs, die ein- oder mehrwertiges Metallsalz enthält, bei Abwesenheit von einem organischen Lösungsmittel oder von wasserunlöslichen anorganischen Pulvern, wobei die Zusammensetzung durch eine 60 Minuten 0,3 psi (21.000 dyn/cm²) AUL größer als 20 Gramm/Gramm gekennzeichnet ist.

[0010] Bei einer noch anderen Ausführungsform ist die vorliegende Erfindung ein Verfahren, welches umfaßt:

- (a) Herstellen eines wasserquellbaren Hydrogels mittels eines Gelpolymerisationsverfahrens;
- (b) Trocknen und Größenklassieren des Hydrogels zur Bildung einer Zusammensetzung, die getrocknete und größenklassierte Teilchen umfaßt, wobei die Zusammensetzung Teilchen, die eine Teilchengrößenverteilung von 50 bis 1.500 Mikron haben, umfaßt;
- (c) Inkontaktbringen der Zusammensetzung mit einer wässrigen Lösung eines Additivs, die ein- oder mehrwertiges Metallsalz enthält, bei Abwesenheit von einem organischen Lösungsmittel oder von wasserunlöslichen anorganischen Pulvern, wobei die Zusammensetzung durch eine 60 Minuten 0,3 psi (21.000 dyn/cm²) AUL größer als 20 Gramm/Gramm gekennzeichnet ist;
- (d) Trocknen und Hitzebehandeln der Zusammensetzung; und wahlweise
- (e) Wiederbefeuchten des hitzebehandelten SAP, so daß das resultierende SAP bis zu 10% Wasser enthält.

[0011] Überraschenderweise wurde gefunden, daß die wiederbefeuchteten Polymerteilchen der vorliegenden Erfindung homogener bis zu dem gewünschten Wert befeuchtet werden bei wesentlich reduzierter Neigung für irreversible Agglomerierung während des Verfahrens der Wiederbefeuchtung ohne Opferung anderer physikalischer und/oder chemischer Eigenschaften. Im Hinblick auf die reduzierte Neigung für irreversible Agglomerierung zeigen die wiederbefeuchteten Polymerteilchen der vorliegenden Erfindung reduzierten Aufbau von statischer Elektrizität. Weiterhin liefert das Verfahren der vorliegenden Erfindung wiederbefeuchtete Polymerteilchen, welche auf ihrer Oberfläche stärker homogen verteilte Zusatzstoffe haben.

[0012] Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines oberflächenbehandelten superabsorbierenden Polymeren, wobei das Polymere mit einer Lösung eines Zusatzes vor der Hitzebehandlung kontaktiert worden ist. Das mit einer Lösung eines Zusatzes gemäß der vorliegenden Erfindung behandelte Polymere zeigt eine stärker homogene Verteilung von Vernetzern oder anderen Zusatzstoffen zur Oberfläche.

chenbehandlung.

[0013] "Irreversible Agglomerierung", wie es hier verwendet wird, bedeutet, daß die Agglomerate ein weiteres Mahlen erfordern, um ihre Teilchengröße auf einen gewünschten Bereich zu bringen, beispielsweise auf 100 bis 800 Mikron (μm). Kleinere Scherkräfte als sie bei der weiteren Verarbeitung auftreten, wie Sieben und Fördern, sind nicht ausreichend stark, um die Agglomerate zu unterteilen.

[0014] "Unerwünschte Agglomerierung", wie es hier verwendet wird, bedeutet das Anhaften von zwei oder mehr SAP-Teilchen aneinander zur Bildung von größeren Teilchen (größer als 800 μm), welche zu den ursprünglichen Teilchen durch Anwendung einer angemessenen Scherung zerteilt werden können.

[0015] "Wasserlöslich", wie es hier verwendet wird, bedeutet eine Substanz, welche in Wasser im wesentlichen löslich ist, d. h. sich vom Feststoff in eine Lösung beim Kontakt mit ausreichend wässriger Lösung umwandelt.

[0016] "Wasserquellbar", wie es hier verwendet wird, bedeutet, daß die SAP-Pulverteilchen in der Lage sind, Wasser oder wässrige Fluide zu absorbieren und dadurch ihr ursprüngliches Volumen um das Vielfache zu erhöhen, beispielsweise um wenigstens das 10-fache, mehr bevorzugt wenigstens das 20-fache.

[0017] Die in der wässrigen Lösung des Zusatzes der vorliegenden Erfindung brauchbaren Zusatzstoffe schließen beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Aluminiumionen ein. Andere geeignete Zusätze schließen mäßig wasserlösliche organische Substanzen ein, welche eine Viskosität im Bereich zwischen 200 bis 300 Centistokes bei 25°C haben, wie beispielsweise propoxyierte Polyole (kommerziell erhältlich unter der Marke VORANOL von The Dow Chemical Company), beschrieben in der WO 94/22940. Die propoxyierten Polyole sind besonders geeignet, um weiterhin den feinen Staub an dem fertigen SAP-Produkt zu binden. Die Menge von in der vorliegenden Erfindung verwendeter wässriger Lösung von Zusatz hängt stark von dem gewünschten Befeuchtungsgrad des superabsorbierenden Polymeren, dem Typ von verwendetem Zusatz und von dem Produkt ab.

[0018] Falls ein einwertiges Salz, wie NaCl oder KCl, verwendet wird, wird das Salz bevorzugt in einer Konzentration zugesetzt, welche den Zusatz von Wasser zu dem superabsorbierenden Polymeren bei minimaler unerwünschter oder irreversibler Agglomerierung erlaubt. Typischerweise variiert die Menge von zugesetztem einwertigem Salz von 0,05 bis 5%, bezogen auf superabsorbierendes Polymeres. Das Salz wird bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt, welche eine Salzkonzentration von 1 bis 40%, mehr bevorzugt von 10 bis 30% und am meisten bevorzugt 20% hat. Die maximale Konzentration des einwertigen Salzes wird jedoch durch seine Löslichkeit in der Wassermenge, welche zugesetzt werden soll, beschränkt. Falls dreiwertige Salze verwendet werden, liegt die Konzentration wünschenswerterweise auf einem Wert, der in ausreichender Weise unerwünschte oder irreversible Agglomerierung während des Wiederbefeuhtungsverfahrens verhindert. Die maximale Konzentration des dreiwertigen Salzes wird durch seine Neigung zur weiteren Vernetzung des superabsorbierenden Polymeren und damit zur Reduzierung der Absorptionskapazität des superabsorbierenden Polymeren eingeschränkt. Daher werden Mengen von 500 bis 5.000, bevorzugt von 1.000 bis 2.500 Teile pro Million (ppm) des dreiwertigen Kations, bezogen auf das Gesamtgewicht des SAP, verwendet. Beispielhafte besonders geeignete Salze sind Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Natriumchlorid und Natriumsulfat.

[0019] Als Folge ihrer schädlichen Effekte hinsichtlich der Leistungsfähigkeit des AUL werden zweiwertige Kationen in dieser Erfindung nicht verwendet. Es wurde gefunden, daß zweiwertige Salze die Quellkapazität von Superabsorbentien reduzieren, und sie sind daher im allgemeinen zu vermeiden.

[0020] Die wasserquellbaren oder schwach vernetzten hydrophilen Polymere, welche geeigneterweise in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können beliebige der bekannten hydrophilen Polymere sein, welche zur Absorption von großen Mengen von Fluiden fähig sind. Insbesondere sind wasserabsorbierende Polymere, die in dieser Erfindung vorteilhaft sind, wasserabsorbierende Polymere, welche Carboxyleinheiten enthalten. Bevorzugt sind wenigstens etwa 0,01 Äquivalent von Carboxylgruppen pro 100 Gramm des wasserabsorbierenden Harzes vorhanden.

[0021] Zu bevorzugten carboxylhaltigen wasserabsorbierenden Polymeren gehören Hydrolysate von Stärke-Acrylnitrilpropfcopolymeren, partiell neutralisierte Produkte von Stärke-Acrysäurepropfcopolymeren, Verseifungsprodukte von Vinylacetat-Acylestercopolymeren, Hydrolysate von Acrylnitrilcopolymeren, vernetzten Produkten von Hydrolysaten von Acrylnitrilcopolymeren, vernetzte Produkte von verseiften Alkylacrylatpoly-

meren oder -copolymeren, Hydrolysate von Acrylamidcopolymeren, vernetzte Produkte von Hydrolysaten von Acrylamidcopolymeren, partiell neutralisierte Produkte von Polyacrylsäuren und vernetzte Produkte von partiell neutralisierten Polyacrylsäuren.

[0022] Beispiele von einigen geeigneten Polymeren und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in den US-Paten-Nr. 3 997 484, 3 926 891, 3 935 099, 4 090 013, 4 093 776, 4 340 706, 4 446 261, 4 683 274, 4 459 396, 4 708 997, 4 076 663 und 4 190 562 beschrieben. Solche hydrophilen Polymere werden aus wasserlöslichen α,β -ethylenartig ungesättigten Monomeren, wie Monocarbonsäuren, Polycarbonsäuren, Acrylamid und ihren Derivaten hergestellt.

[0023] Geeignete α,β -ethylenartig ungesättigte Monomere schließen beispielsweise ein: Acrylsäure, Methacrylsäure oder Ester hiervon, Crotonsäure, Isocrotonsäure und Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze hier von; Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid und 2-Acrylamido-2-methyl-1-propan-sulfonsäure und ihre Salze. Die bevorzugten Monomere schließen Acrylsäure und Methacrylsäure und ihre jeweiligen Salzformen ein, wie Alkalimetall- oder Ammoniumsalze.

[0024] Für die Herstellung der Einspeisungspolymere kann die wasserlösliche Monomeremischung, die in der vorliegenden Erfindung brauchbar ist, in Mengen von 10 Gew.-% bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung der Monomeremischung verwendet werden. Bevorzugt reicht die Menge von 20% bis 60%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung der Monomeremischung.

[0025] Wahlweise können kleinere Mengen von anderen wasserlöslichen ungesättigten Monomeren, wie Alkylester der sauren Monomere, beispielsweise Methylacrylat oder Methylmethacrylat vorhanden sein. Zusätzlich können bestimmte Ppropfpolymere, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, Stärke und wasserlösliche oder -quellbare Celluloseether zur Herstellung von Produkten mit besseren Eigenschaften verwendet werden. Solche Ppropfpolymere, falls verwendet, werden in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das α,β -ethylenartig ungesättigte Monomere eingesetzt. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, ein chelatierendes Mittel zur Entfernung von Spurenmetallen aus der Lösung einzuschließen, beispielsweise wenn ein Metallreaktionsbehälter verwendet wird. Ein solches chelatierendes Mittel ist VERSENEX V-80 (Marke von The Dow Chemical Company) eine wässrige Lösung des Pentanatriumsalzes von Diethylentriaminpentaessigsäure. Solche chelatierenden Mittel, wenn verwendet, werden im allgemeinen in Mengen zwischen 100 und 2.000 ppm, bezogen auf das α,β -ethylenartig ungesättigte Monomere, verwendet.

[0026] Es ist erwünscht, einen Wert der Umwandlung von Monomerem zu Polymerem von wenigstens etwa 95% zu erreichen. Die Polymerisation kann unter Verwendung von sauren Monomeren, welche nicht neutralisiert sind oder welche vor der Polymerisation neutralisiert oder partiell neutralisiert wurden, durchgeführt werden. Die Neutralisation wird in geeigneter Weise durch Inkontaktbringen des wässrigen Monomerem mit einer ausreichenden Menge vom basischen Material zur Neutralisierung von zwischen 20 und 95% der in den sauren Monomeren vorhandenen Säuregruppen erreicht. Bevorzugt reicht die Menge von basischem Material aus, um zwischen 40% und 85% und am meisten bevorzugt zwischen 55% und 75% der in den sauren Monomeren vorhandenen Säuregruppen zu neutralisieren. Bei der Neutralisation der Monomeremlösung ist es wichtig, die Neutralisationsbedingungen derart zu steuern, daß die Neutralisationswärme keine vorzeitige Polymerisation der Monomeremischung bewirkt. Die Neutralisation wird vorteilhafterweise bei Temperaturen unterhalb 40°C, bevorzugt bei Temperaturen unterhalb 35°C durchgeführt.

[0027] Verbindungen, welche zur Neutralisierung der Säuregruppen des Monomerem geeignet sind, sind typischerweise solche, welche in ausreichender Weise die Säuregruppen neutralisieren, ohne einen schädlichen Effekt auf das Polymerisationsverfahren zu haben. Solche Verbindungen schließen Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallcarbonate und -bicarbonate ein. Bevorzugt ist das zur Neutralisation des Monomerem verwendete Material Natrium- oder Kaliumhydroxid oder -carbonat. Bei der Bestimmung des gewünschten Neutralisationsgrades muß Sorge getragen werden, um sicherzustellen, daß der pH des resultierenden vernetzenden absorbiierenden Polymerem, welches mit einem zu absorbiierenden wässrigen Fluid in Kontakt gebracht wird oder hierin dispergiert wird, in einem Bereich gehalten wird, der geeignet für die Anwendungen ist, für welche das Polymere vorgesehen ist. Alternativ kann die Polymerisation unter Verwendung von nicht-neutralisierenden Monomerem und anschließendes Neutralisieren durchgeführt werden, wie dies auf dem Fachgebiet bekannt ist.

[0028] Bequemerweise wird ein konventioneller Initiator für Vinyladditionspolymerisation bei der Polymerisation der wasserlöslichen Monomere und des Vernetzungsmittels verwendet. Ein frei radikalischer Polymerisationsinitiator, welcher ausreichend in der Monomeremlösung zur Initiierung der Polymerisation löslich ist, ist be-

vorzugt. Beispielsweise können wasserlösliche Persulfate wie Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Natriumpersulfat und andere Alkalimetallpersulfate, Wasserstoffperoxid und wasserlösliche Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(2-amidinopropan·HCl) verwendet werden. Einige dieser Initiatoren, wie Wasserstoffperoxid oder Natriumpersulfat, können mit reduzierenden Substanzen wie Sulfiten, Aminen oder Ascorbinsäure zur Bildung von bekannten Initiatoren vom Redoxtyp kombiniert werden. Die verwendete Gesamtmenge von Initiatoren kann von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der α,β -ethylenartig ungesättigten Monomerenreaktionsteilnehmer, reichen.

[0029] Das wasserabsorbierende Harz ist bevorzugt schwach vernetzt, um es wasserunlöslich zu machen. Die gewünschte vernetzte Struktur kann durch Copolymerisation des ausgewählten wasserlöslichen Monomeren und eines Vernetzungsmittels, das wenigstens zwei polymerisierbare Doppelbindungen in der Moleküleinheit besitzt, erreicht werden. Das Vernetzungsmittel ist in einer wirksamen Menge zur Vernetzung des wasserlöslichen Polymeren vorhanden. Die bevorzugte Menge von Vernetzungsmittel wird durch den gewünschten Wert von Absorptionskapazität und die gewünschte Festigkeit zum Zurückhalten von absorbiertem Fluid bestimmt, d. h. die gewünschte Absorption unter Belastung (AUL). Typischerweise wird das Vernetzungsmittel in Mengen im Bereich von 0,0005 bis 5 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des eingesetzten α,β -ethylenartig ungesättigten Monomeren verwendet. Mehr bevorzugt reicht die Menge von 0,1 bis 1 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des α,β -ethylenartig ungesättigten Monomeren. Falls eine Menge oberhalb von 5 Gew.-Teilen von Vernetzungsmittel pro 100 Gew.-Teile verwendet wird, hat das resultierende Polymere eine zu hohe Vernetzungsdichte und zeigt eine reduzierte Absorptionskapazität und erhöhte Festigkeit beim Zurückhalten der absorbierten Flüssigkeit. Falls das Vernetzungsmittel in einer Menge von weniger als 0,0005 Gew.-Teile pro 100 Teile verwendet wird, hat das Polymere eine zu niedrige Vernetzungsdichte, und wenn es mit dem zu absorbierenden Fluid in Kontakt gebracht wird, wird es klebrig, bis zu einem hohen Grad wasserlöslich und zeigt niedriges Absorptionsverhalten, insbesondere unter Belastung.

[0030] Obwohl das Vernetzungsmittel typischerweise in der wässrigen Lösung des α,β -ethylenartig ungesättigten Monomeren löslich ist, kann das Vernetzungsmittel in einer solchen Lösung lediglich dispergierbar sein, und es kann die Zugabe eines Dispergiermittels erfordern, um homogene Verteilung des Vernetzers in der Monomerenlösung sicherzustellen. Die Verwendung solcher Dispergiermittel ist im US-Patent Nr. 4 833 222 beschrieben, deren relevante Teile hier unter Bezugnahme aufgenommen werden. Geeignete Dispergiermittel schließen Carboxymethylcellulose-Suspendierhilfsstoffe, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Polyvinylalkohol ein. Solche Dispergiermittel werden typischerweise mit einer Konzentration zwischen 0,005 und 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ethylenartig ungesättigten Monomerenreaktionsteilnehmer, bereitgestellt.

[0031] Typische Vernetzungsmittel schließen Monomere ein, welche in einem Molekül 2 bis 4 Gruppen haben, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ und $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$. Beispiele für Vernetzungsmittel sind Diacrylate und Dimethacrylate von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Propylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylolpropan und Pentaerythrit, Triacrylate und Trimethacrylate von Trimethylolpropan und Pentaerythrit; ethoxyliertes und stark ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat; Tetracrylat und Tetramethacrylat von Pentaerythrit; und Tetraallyloxyethan.

[0032] "Stark ethoxyliert", wie es hier verwendet wird, bedeutet ein Vernetzermolekül, das wenigstens 4 Ethylenoxydeinheiten zwischen zwei copolymerisierbaren Doppelbindungen in der Kette aufweist.

[0033] Wie in der US Serial Nr. 756 731, eingereicht am 9. September 1991, angegeben ist, ergibt eine bestimmte Klasse von Vernetzungsmitteln besonders bevorzugte Absorptionseigenschaften. Solche bevorzugten Vernetzungsmittel schließen Methylenbisacrylamid, Bis(acrylamido)essigsäure und ihre Salze, Allylacrylat, Allylmethacrylat und Ester oder Amide, welche sowohl eine Vinyl- als auch eine Allylfunktionalität besitzen, ein. Stark ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat ist ein besonders bevorzugtes Vernetzungsmittel.

[0034] Bei einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von in der Praxis dieser Erfindung brauchbaren Polymeren wird eine wässrige Lösung des α,β -ethylenartig ungesättigten Monomeren in der partiell neutralisierten Form, des Vernetzungsmittels, des Initiators und eines ppropfenden Polymersubstrates, falls gewünscht, hergestellt.

[0035] Die Polymerisation der Mischung kann durch Erhöhen der Temperatur der den Initiator enthaltenden Mischung oder durch Verwendung eines Initiators vom Redoxtyp, wie oben beschrieben, initiiert werden. Im allgemeinen reicht die Temperatur, bei welcher Polymerisation beginnt, von 20°C bis 45°C. Die Temperatur, bei

welcher die Polymerisation durchgeführt wird, ist in starkem Maße von dem Typ von verwendeten Monomeren und dem verwendeten spezifischen Initiatorsystem abhängig. Bevorzugt reicht die maximale Temperatur der Polymerisation von 50°C bis 100°C, am meisten bevorzugt von 60°C bis 100°C. Die Methode, durch welche die Temperatur der Polymerisation gesteuert wird, ist nicht kritisch, sofern ausreichende Kühlung vorhanden ist, um die Überschußwärme, welche während der Polymerisation erzeugt wird, abzuführen.

[0036] Das resultierende Polymere wird typischerweise vorklassiert und getrocknet unter Verwendung von auf dem Fachgebiet wohlbekannten Einrichtungen. Geeignete Trocknungseinrichtungen schließen Fluidbett-trockner, Rotationstrockner, Zwangsumluftöfen und Bandtrockner mit Zirkulation ein. In einigen Fällen erfolgt Trocknen in zwei oder mehr Stufen. Beim Zweitstufentrocknen werden die vorklassierten Polymerteilchen partiell in der ersten Stufe getrocknet, beispielsweise werden die vorklassierten Polymerteilchen auf weniger als etwa 10% Feuchtigkeitsgehalt, bevorzugt etwa auf 5% Feuchtigkeitsgehalt, getrocknet. Während des anfänglichen Trocknens verschmelzen die vorklassierten Teilchen typischerweise zu Platten. Im Anschluß an den Abschluß des Trocknens wird das Polymere vollständiger zur Bildung von Teilchen klassiert, welche einen Durchschnittsdurchmesser geringer als 0,8 mm besitzen, mit einem mittleren Durchmesser zwischen 300 und 500 Mikron. Während eines solchen Klassierens kann Staub, gekennzeichnet durch Teilchengrößen sich ergeben, welche Teilchengrößen geringer als oder gleich 100 µm sind.

[0037] Zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften können die getrockneten Teilchen in Übereinstimmung mit der Arbeitsweise, die in der U.S. Serial Nr. 756 731, eingereicht am 9. September 1991, und/oder der PCT-Anmeldung PCT/US92/07611, eingereicht am 9. September 1992, oder mit einer Kombination von beiden Arbeitsweisen hitzebehandelt werden. Insbesondere werden die getrockneten Teilchen für eine ausreichende Zeit zur Erhöhung des Moduls, der Zentrifugenkapazität und/oder der spezifischen Absorptionsfähigkeit unter Belastung erhitzt. Eine solche Hitzebehandlung wird bevorzugt bei einer Temperatur von wenigstens 170°C, mehr bevorzugt wenigstens 180°C und am meisten bevorzugt wenigstens 190°C durchgeführt. Eine solche Hitzebehandlung wird bevorzugt bei einer Temperatur von geringer als 250°C, mehr bevorzugt geringer als 240°C durchgeführt.

[0038] Die Zeitspanne der Hitzebehandlung sollte ausreichend sein, um eine Verbesserung der Absorptions-eigenschaften herbeizuführen. Die erforderlichen exakten Zeiten der Hitzebehandlung werden durch die ausgewählte Ausrüstung beeinflußt, und sie können empirisch durch Prüfen der Produkteigenschaften bestimmt werden. Bevorzugt beträgt die Zeit wenigstens 3 Minuten und mehr bevorzugt wenigstens 5 Minuten. Falls die Zeit zu lang ist, wird das Verfahren unwirtschaftlich und es besteht die Gefahr, daß das absorbierende Harz beschädigt wird. Bevorzugt beträgt die maximale Zeit des Erhitzens 150 Minuten oder weniger, mehr bevorzugt 60 Minuten oder weniger.

[0039] Das Verfahren der Hitzebehandlung ist nicht kritisch. Beispielsweise können Zwangsumluftöfen, Fluidbatterhitzer, erhitzte Schneckenförderer und Plattentrockner erfolgreich verwendet werden. Andere Einrichtungen zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften der getrockneten Teilchen schließen die bekannten Technologien der Oberflächen-Nach-Vernetzung ein, Verfahren, welche ebenfalls Hitzebehandlung einschließen, damit die Reaktion der Oberflächen-Nach-Vernetzung auftreten kann. Diese Verfahren können ebenfalls Produkte ergeben, welche Wiederbefeuchtung erfordern. Das Verfahren dieser Erfindung ist zur Wiederbefeuchtung dieses Typs von Produkt geeignet.

[0040] Die trockneten und hitzebehandelten Teilchen und die wässrige Zusatzlösung sollten unter solchen Bedingungen in Kontakt gebracht werden, daß die Teilchen (in Bewegung) gemischt werden, wenn die wässrige Lösung zugesetzt wird, um eine gute Lösungsverteilung sicherzustellen und die Gefahr von nicht erwünschter oder irreversibler Agglomeration zu minimieren. Die Gefahr von unerwünschter oder irreversibler Agglomeration verschwindet, wenn das Wasser ausreichend in die Teilchen eingewandert ist, so daß die Oberfläche ihre Klebrigkeit wieder verliert. Bevorzugt wird eine solche Wiederbefeuchtung in einer gewissen Form von mechanischer Verteilung durchgeführt, so daß angemessene Verteilung der wässrigen Zusatzlösung auf den wasserabsorbierenden Harzteilchen auftritt. Beispiele von Mischausrüstungen/Verfahren schließen einfache Trommelbehandlung in einer Trommel oder Mischen mit einem Doppelwellenpaddelrührer, einem Bandmischer, Rotationsmischern oder Hochgeschwindigkeitsmischern ein, beispielsweise solchen, welche von NIRO A/S, Dänemark, erhältlich sind. Mäßiges Röhren, Schütteln oder selbst ein kurzer Abstand von Fördern in einem Schneckenförderer kann für eine solche angemessene Verteilung der wässrigen Zusatzlösung über den Teilchen ausreichen, insbesondere wenn die Teilchen sich auf einer erhöhten Temperatur befinden.

[0041] Die Temperatur des Kontaktierens kann eine beliebige Temperatur sein, bei welcher die wässrige Zusatzlösung nicht signifikant mit den Carboxyleinheiten oder den Vernetzungen des superabsorbierenden Po-

lymeren reagiert oder verdampft. Solche Temperaturen betragen typischerweise wenigstens von 20°C bis 100°C bei Umgebungsdruck. Es sei darauf hingewiesen, daß erhöhte Temperaturen, d. h. solche oberhalb von Umgebungstemperatur, typischerweise die Geschwindigkeit der Beschichtung der Teilchen verbessern.

[0042] Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das Inkontaktbringen der Salzzusatzlösung, welche Oberflächenbehandlungszusätze enthält, vor der Hitzebehandlung. Um eine stärker homogene Verteilung von Vernetzern oder anderen Oberflächenbehandlungszusätzen zu erreichen, unterstützt die Anwesenheit von Zusätzen wie Salz in der Beschichtungslösung die stärker homogene Verteilung der Oberflächenbehandlungszusätze auf der Oberfläche der superabsorbierenden Polymerteilchen.

[0043] Geeignete Zusätze für die Oberflächenbehandlung von superabsorbierenden Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung schließen Vernetzungsmittel, wie di- oder polyfunktionelle Mittel ein, welche zum Aufbau von zusätzlichen Vernetzungen zwischen den Polymerketten des superabsorbierenden Polymeren in der Lage sind. Solche Vernetzungsmittel schließen beispielsweise di- oder polywertigen Alkohole oder Derivate hiervon, welche zur Bildung von di- oder polywertigen Alkoholen fähig sind, ein. Repräsentative solcher Mittel sind Alkylencarbonate, Ketale und Di- oder Polyglycidylether. Typischerweise werden solche Zusätze in Mengen von 100 bis 50.000 ppm, bezogen auf trockenes Pulver, bevorzugt zwischen 500 und 10.000 ppm, bezogen auf trockenes Pulver, verwendet.

[0044] Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß das oberflächenbehandelte Polymere, wie oben beschrieben, dann entsprechend den oben beschriebenen allgemeinen Lehren hitzebehandelt wird. Nach einer solchen Hitzebehandlung kann das Superabsorbens verschiedene Gehalte von Feuchtigkeit haben. Falls der Feuchtigkeitsgehalt unterhalb des gewünschten Wertes liegt, kann das superabsorbierende Polymere dem oben beschriebenen Nach-Wiederbefeuchtungsverfahren ohne Verwendung der Zusatzlösung unterworfen werden.

[0045] Die folgenden Beispiele werden zum Zweck der Erläuterung und nicht zur Einschränkung gegeben. Die Proben von wasserquellbarem Polymerem sind standardmäßige, kommerziell erhältliche Materialien. Die tatsächliche Zusammensetzung dieser Materialien ist für die vorliegende Erfindung nicht relevant, d. h. es wird angenommen, daß die Erfindung auf beliebige kommerziell erhältliche wasserquellbare Polymermaterialien anwendbar ist.

Beispiele

A) Testmethoden

Kompaktierungstest 1

[0046] Etwa 15 g des Produktes, das aus einem Mischer erhalten wurde, wie in den folgenden Beispielen angegeben, wurde in einem Metallzylinder, der einen Durchmesser von 2,6 cm und eine Höhe von 5 cm besaß und mit einem mit Polytetrafluorethylen beschichteten Kolben mit einem Gewicht von 365 g (6,8 kPa) ausgerüstet war, angeordnet. Das Produkt wurde in dem Zylinder unter Druck für 60 Minuten gehalten und dann sorgfältig entfernt. Es wurde visuell untersucht, ob das Produkt unter den angewandten Bedingungen kompaktiert oder nicht kompaktiert war, und falls ja, ob der kompaktierte Block bei Scherung zerfällt und wie leicht dies ist. Die Einstufungswerte sind angegeben als: a) sehr stabil, was heißt, eine irreversible Agglomeration erfolgte; b) schwach brüchig, was bedeutet, eine beträchtliche Agglomeration, teilweise irreversibel; und c) brüchig, was Agglomeration bedeutet, welche leicht zum Zerfall gebracht werden konnte.

Kompaktierungstest 2

[0047] Der Zusammenhalt von einigen Mischungen wurde in Werten eines "Rathole Index" angegeben. Dies war ein Standardtest, durchgeführt auf einer Maschine mit der Bezeichnung Hang-up Indicizer von J. R. Johanson Inc., in welcher eine Probe kompaktiert wurde, und die zum Brechen des kompakten Preßlings erforderliche Kraft gemessen wurde. Die Kraft wurde dann auf einen geschätzten Durchmesser von selbsterhaltendem Loch, welches sich in einem Einfülltrichter während des Fließens im Trichter (ein rathole = Rattenloch) entwickeln würde, umgewandelt. Ein zufriedenstellendes Fehlen von Kohäsion wurde so definiert, daß ein Rathole-Index von weniger als dem Durchmesser der Einfülltrichteröffnung vorlag.

B) Experimentelle Arbeitsweise 1

Beispiele 1–6 und Vergleichsbeispiel A (Ansatzweise Wiederbefeuchtung in dem Mischer Lab Niro)

[0048] 2 Kilogramm (kg) des superabsorbierenden Polymerharzes, das einen Feuchtigkeitsgehalt (bestimmt durch Gewichtsverlust bei 105°C für 3 Stunden) von 0,1 bis 2,5% hatte, wurden in den Labormischer (Typ P-K Blend Master, geliefert von Niro A/S, Dänemark) bei Umgebungsbedingungen eingefüllt. Sowohl der Antrieb des Intensivstabes (Hochgeschwindigkeitsrotor) als auch der Antrieb des Niedergeschwindigkeitsmantels (V-förmiger Antrieb des Gehäuses) wurden eingeschaltet, um die bestmögliche Vermischung während der Wasserzugabe sicherzustellen. Danach wurde das Wasser oder die Mischung von Wasser und Zusätzen in der gewünschten Menge und dem gewünschten Verhältnis zu dem Mischer während einer Zeitspanne von etwa 1 Minute zugesetzt. Beide Rotoren wurden rotieren gelassen und für 1 zusätzliche Minute gemischt.

[0049] Danach wurde der Antrieb des Intensivrührers abgeschaltet, während der Mantel für weitere 20 Minuten rotieren gelassen wurde, um ausreichende Aufenthaltszeit sicherzustellen. Normalerweise fällt als Folge von losen Agglomeraten, welche sich während oder unmittelbar nach der Wasserzugabe bilden, die Schütt-dichte des Produktes ab, so daß das gesamte verfügbare Volumen in dem Mantel durch Ausdehnung ausgefüllt wurde. Dies war mit einem Verlust von Fließfähigkeit des Produktes verbunden, so daß nur ein kleinerer Anteil des Produktes mit dem Intensivrührer zur Zerkleinerung in Kontakt kommen konnte. Die Scherkräfte, welche an das Produkt durch die Rotation des Mantels angelegt wurden, waren in fast allen Fällen zu gering, um selbst lose Agglomerate, welche gebildet wurden, aufzubrechen. Das Produkt wurde aus dem Mischer entfernt und durch eine Reihe von Sieben mit Öffnungen von 10, 3 und 1 Millimeter (mm) gesiebt, um grobe Agglomerate von dem nicht-agglomerierten Produkt zu trennen. Die Fraktion, welche das Sieb von 1 mm passierte, wurde mittels der Standardmethode zur Analyse der Teilchengrößenverteilung analysiert. Aus den erhaltenen Werten wurde die Fraktion mit einer Teilchengröße oberhalb 0,8 mm berechnet.

[0050] Für die Beispiele 1 bis 6 und das Vergleichsbeispiel A wurde das eingespeiste Polymere 1 (Hitzebehandlung, trockenes SAP, kommerziell erhältlich unter dem Markennamen XZ 95889.01 von Dow Deutschland Inc.) entsprechend der experimentellen Arbeitsweise 1 mit den Typen und Mengen der in Tabelle I angegebenen Zusätze behandelt. Die resultierenden Polymerteilchen wurden dann auf ihre Absorptionsmerkmale getestet, und die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle I angegeben.

Tabelle I:
Einfluß von Zusätzen auf Agglomeratbildung und Agglomeratstabilität.

Bsp. Nr.	Wasser (%)	Salz- lösung (%) (20% NaCl)	VORANOL * (ppm)	Agglo- merate (% > 0,8 mm)	Agglo- merat- stabilität ¹	CC (g/g)	AUL (0,3 psi) (g/g)	AUL (0,6 psi) (g/g)	AUL (1,0 psi) (g/g)
Einspeis- polymeres 1						33,0	28,4	21,5	9,5
Vergl.Bsp. A	2	-	-	14,7	sehr stabil	28,5	17,2	10,0	
1	-	2,5	-	23,5	brüchig	32,6	28,6	20,1	9,2
2	-	4,5	-	95,5	schwach brüchig	33,8	n.d. ²	20,0	n.d.
3	4,0	-	1500	43,2	brüchig	31,4	n.d.	21,7	n.d.
4	-	4,5	1500	19,8	brüchig	31,1	n.d.	20,6	n.d.
5	6,0	-	1500	89,1	brüchig	30,7	n.d.	21,0	n.d.
6	-	7,5	1500	39,7	brüchig	30,8	n.d.	0,1	n.d.

* Marke von The Dow Chemical Company

¹ Bestimmt unter Anwendung von Kompaktierungstest 1

² n.d. = nicht bestimmt

[0051] Die Ergebnisse von Beispielen 1 bis 6 zeigen den positiven Einfluß der Zusätze und von Kombinationen hiervon auf die Herabsetzung der Agglomeration während der Wiederbefeuchtung und auf die Zunahme der Brüchigkeit der Agglomerate. Es wurden immer noch ziemlich hohe Werte von Agglomeration erhalten,

jedoch zerfielen die als brüchig in Tabelle I beschriebenen Agglomerate sehr leicht in einem Mischer, welcher eine stärkere Scherung auf das Produkt während der Aufenthaltszeit ausüben konnte.

[0052] Darüber hinaus erhöhte, wie aus Beispiel 2 ersichtlich, die Verwendung von Salzlösung (NaCl) anstelle von reinem Wasser (Vergl. Beispiel A) die Brüchigkeit der Agglomerate, welche gebildet worden waren, und machte sie zerkleinerbar. Bei Anwesenheit von anderen Zusätzen, wie VORANOL 2070, wurde der Wert der Agglomerierung reduziert. Die Zentrifugenkapazität (CC) des Produktes war schwach durch die Behandlung reduziert; es wird angenommen, daß dies dem natürlichen "Verdünnungseffekt" zuzuschreiben ist. CC wurde mit dem Produkt in seiner endgültigen Zusammensetzung bestimmt. Falls ein Teil dieser endgültigen Zusammensetzung aus inertem (nicht-quellbarem) Wasser bestand, wurde angenommen, daß die Absorptionskapazität des "verdünnten" Polymeren reduziert war.

Beispiele 7 bis 9

[0053] Die Proben der Beispiele 7 bis 9 wurden entsprechend der experimentellen Arbeitsweise 1 mit der Ausnahme der Verwendung von Einspeisungspolymerem 2, 5.500 ppm von stark ethoxyliertem Trimethylolpropantriacrylat (HE-TMPTA) mit einem Neutralisationsgrad von 68%, welches nicht hitzebehandelt worden war und eine Feuchtigkeitskonzentration von 2,5% hatte, hergestellt. Die Typen und Mengen von Zusätzen sind in Tabelle II angegeben. Die resultierenden Polymerteilchen wurden auf ihre Absorptionsmerkmale untersucht, und die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle II angegeben.

Tabelle II
 Der Einfluß von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid auf Agglomeratbildung und
 Absorptionsleistungsfähigkeit

Bsp. Nr.	Wasser (%)	Salz- lösung (%) (20% NaCl)	AlCl ₃ (ppm)	Agglomerate (% > 0,8 mm)	CC (g/g)	AUL		AUL (1,0 psi) (g/g)	AUL (1,0 psi) (g/g)
						(0,3 psi) (g/g)	(0,6 psi) (g/g)		
Einspeisungs- polymeres 2					29,7	20,7	9,4	8,0	
7	5	-	1000	63,7	27,6	25,5	17,4	9,3	
8	-	6,25	1000	18,4	27,3	24,5	16,4	9,2	
9	-	3,125	2000	7,4	24,8	24,0	18,8	11,4	

[0054] Die Ergebnisse der Beispiele 7, 8 und 9 bestätigen den positiven Einfluß von NaCl und den starken Einschluß von Aluminiumionen auf die Herabsetzung der Agglomerierung. Aluminiumionen erhöhten ebenfalls die Absorptionskapazitäten des Produktes unter Belastung, jedoch auf Kosten der Reduktionen der zentrifugierten Kapazität.

Experimentelle Arbeitsweise 2

[0055] Die spezifischen Eigenschaften der Einspeisungspolymeren für die Versuche 10 bis 13 wurden nicht bestimmt, da keine Proben der unbehandelten hitzebehandelten Polymere genommen wurden. Die Ergebnisse können daher nur mit den Vergleichsprodukten, Vergl. Bsp. B, C) verglichen werden, welche direkt aus einem kommerziellen Herstellungsort nach den Experimenten erhalten worden waren. Sie beziehen sich auf dasselbe Einspeisungspolymer, wurden jedoch an dem Produktionsort nach der Standardmethode (0,7% reines Wasser) wiederbefeuchtet.

Beispiele 10 und 11

Kontinuierliche Wiederbefeuchtung im industriellen Maßstab

[0056] Unter Befolgeung der experimentellen Arbeitsweise 2 wurden die Beispiele 10 und 11 mit Einspeisungspolymeren 3 (gleiche Zusammensetzung wie Einspeisungspolymeres 2, jedoch aus einem unterschiedlichen Produktionsansatz, und welches hitzebehandelt worden war), das einen Wert CC von 28 g/g hatte, durchgeführt. Die Beispiele wurden in einem Mischer (Typ 350 mm Zig-Zag-Blender, geliefert von Niro A/S, Dänemark) durchgeführt, welcher mit Einspeisungsleitungen für das Einspeisungspolymer und wässrige Lösungen verbunden war. Das Einspeisungspolymer wurde in den Mischer mit einer Rate von 1100 ± 100 kg/Stunde, entsprechend einer Aufenthaltszeit von 1 Minute, eingegeben, und die Flüssigkeitsströmung wurde wie erforderlich eingegeben, um den gewünschten Feuchtigkeitswert in dem Produkt zu erreichen. Beide Einspeisungsströmungen wurden mittels Computer gesteuert. Der Mischer gab das befeuchtete Produkt in einen Doppelschneckenförderer (Segler SD 350) ab, der ein ausreichendes Arbeitsvolumen lieferte, um zusätzliche Aufenthaltszeit von 20 bis 30 Minuten unter kontinuierlichem Mischen sicherzustellen, was dem Wasser ausreichend Zeit gab, um zwischen den Harzteilchen und innerhalb der Harzteilchen verteilt zu werden und Agglomeration zu vermeiden. Nach Verlassen dieses Förderers wurde das wiederbefeuchtete Produkt in ein Silo eingespeist. Produktproben wurden zwischen dem Mischer und dem Förderer und in der Leitung zwischen dem Förderer und dem Silo entnommen.

Beispiele 12 und 13 und Vergleichsbeispiele B und C

[0057] Unter Befolgeung der Arbeitsweise von Beispiel 10 wurden die Beispiele 12 und 13 und Vergl. Bsp. B und C mit Einspeisungspolymeren 4 und 5, welche einen Wert CC von 35 g/g bzw. 29 g/g hatten, durchgeführt. Einspeisungspolymeres 4 war ein 3.500 ppm von hitzebehandeltem HE-TMPTA mit einem Neutralisationswert von 68%, und Einspeisungspolymeres 5 war ein 5.500 ppm von hitzebehandeltem HE-TMPTA mit einem Neutralisationswert von 68%. Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Kontinuierliche Wiederbefeuchtung in einem Hochgeschwindigkeitsmischer
im Produktionsmaßstab

Beispiel/ Vergl. Nr.	Wasser (%)	Salz- lösung (%)	VORANOL (ppm)	Doppel- schnecken- förderer	Agglomerate (% > 0,8 mm) (g/g)	CC (g/g)	AUL (0,3 psi) (g/g)	AUL (0,6 psi) (g/g)	AUL (1,0 psi) (g/g)
10	-	2,5	500	nein	n.d. ¹	28,1	28,2	22,3	17,5
11	-	2,5	500	ja	0,2	27,5	28,3	23,2	17,0
C	0,7			ja	1,4	28,8	28,5	22,9	17,3
12	2,0	-	500	ja	0,5	35,3	30,5	19,5	11,6
13	-	3,4	500	ja	1,1	30,4	29,1	21,9	15,6
B	0,7	-	-	ja	1,8	34,2	32,4	23,9	12,1

¹ Das Produkt, wie es den Mischer verließ, war schwach feucht und bildet einen sehr brüchigen Block in dem Probenbecher. Wiederholbare Messung PSD war nicht möglich. Ohne zusätzliche Aufenthaltszeit unter permanentem Mischen würde dieses Produkt einen nicht-fließenden Block in einem Silo bilden.

[0058] Die Ergebnisse der Beispiele 10 bis 13 bestätigen die Wichtigkeit der Zusätze bei dem Wiederbefeuchtungsprozeß. Die Beispiele 11 und 12 unterstreichen die Wichtigkeit von ausreichender Aufenthaltszeit für das wiederbefeuchtete Harz in einem Mischer zur Verhütung von Agglomeration, bis das Wasser von der Ober-

fläche bis zu den Kernen der Harzteilchen gewandert war, und die Vergleichsbeispiele, behandelt mit lediglich 0,7% Wasser, keine Zusätze, zeigten bereits signifikante Agglomeration, und die Agglomerate waren nicht brüchig.

Experimentelle Arbeitsweise 3

Beispiele 14 bis 20 (Ansatzweise Wiederbefeuchtung im Paddelmischer Forberg Style)

[0059] 1650 g Einspeisungspolymeres 3 wurden in einem Forberg-Mischer angeordnet und auf 50°C vor der Zugabe von Flüssigkeit erwärmt. Wässrige Lösungen, welche die verschiedenen Zusätze enthielten, wurden auf das Polymermaterial unter Verwendung einer Zerstäubersprühdüse aufgesprüht. Die Lösungen wurden in 1 Gramm Wasser pro 100 Gramm SAP-Teilmengen aufgebracht, und das Gemisch wurde 4 Minuten nach jeder Teilmenge in Bewegung gehalten. Nachdem die gewünschte Flüssigkeitsmenge zugesetzt worden war, wurde das Polymere aus dem Mischer entfernt.

[0060] Tabelle IV faßt die Ergebnisse der Beispiele 14 bis 20 zusammen. Bei diesen Versuchen wurde die experimentelle Arbeitsweise 3 für die Wiederbefeuchtung des Einspeisungspolymeren 6 angewandt. Einspeisungspolymeres 6 war eine trockene, hitzebehandelte, partiell neutralisierte Polyacrylsäure, enthaltend stark ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat als primäres Vernetzungsmittel und Polyethylenglycol als sekundäres Vernetzungsmittel.

Tabelle IV

Wiederbefeuchtung von SAP mit verschiedenen Zusätzen in einem Forberg-Mischer
(alle Konzentrationen beziehen sich auf festes Einspeisungspolymeres)

Beispiel #	Einspeisungspolymeres 6	14	15	16	17	18	19	20
Polyol (ppm)	-	650	1950	650	650	-	-	-
NaCl (ppm)	-	-	-	-	10400	-	-	-
Na ₂ SO ₄ (ppm)	-	-	-	10500	-	-	-	-
Al ³⁺ (ppm)	-	-	-	-	-	540	1270	2120
CC (g/g)	36,5	34,1			32,8	31,4	32,1	
AU _{10,3} psi (g/g)	33,7	29,6			27,5	25,6	25,3	
AU _{10,6} psi (g/g)	21,5	18,1			16,9	14,7	15,7	
AU _{10,9} psi (g/g)	12,7	11,9			11,2	11,5	10,3	
Feuchtigkeitsgehalt (%), bei welcher der Rathole-Index 30,48 cm (1 ft) überschritt	2	4	4	6	4	5	6	>10

[0061] Diese Werte zeigen, daß Aluminiumsulfat und Natriumsulfat die Kohäsion der befeuchteten Harzteilchen, gemessen unter Anwendung des Indicizer, unterdrücken können. Es scheint so zu sein, daß das Polyol es erlaubte, daß sich das Wasser gleichmäßiger über der Oberfläche der Harzteilchen verteilte, was erlaubte, daß zweimal so viel Wasser aufgebracht werden konnte, bevor die Teilchen zu agglomerieren begannen. Diese Werte zeigen ebenfalls einen Zusatzeffekt bei Verwendung der Salze, welcher weiterhin den Zusammenhalt der Harzteilchen reduzierte. In Abhängigkeit von dem Typ und der Menge von zugesetztem Salz zeigten die

Werte, daß das Harz mehr als 10% seiner Masse in Wasser absorbieren konnte, ohne daß es zusammenklebte.

Experimentelle Arbeitsweise 4

Beispiele 21 bis 24 (Kontinuierliche Wiederbefeuuchtung im Munson-Blender)

[0062] Diese Beispiele verwenden Einspeisungspolymeres 7, welches eine trockene, hitzebehandelte, partiell neutralisierte Polyacrylsäure war, welche Trimethylolpropantriacrylat als primäres Vernetzungsmittel und Polyethylenglycol als sekundäres Vernetzungsmittel enthielt. Einspeisungspolymeres 7 wurde kontinuierlich in den Munson-Mischer, Typ 16 × 4, mit einer Einspeisungsrate von 4,536 kg/Minute mit Hilfe eines Schneckenförderers geladen. Dieser kontinuierliche Mischer war mit vier Metallstreifen von 4,45 cm Breite ausgerüstet, die in einem Sägeblattmuster angeordnet waren, positioniert 90 Grad geneigt mit einer "Wellenlänge" von 23,5 cm und einer Länge Biegung-zu-Biegung von 16,2 cm. Hubeinrichtungen waren an der Zylinderwand befestigt, und der gesamte Zylinder rotierte mit einer Geschwindigkeit von 15 Upm. Ein innerer Zulaufschacht von 7,94 cm Höhe stellte ein Zurückhaltevolumen von 26,3 Litern und eine Aufenthaltszeit bei der vorgegebenen Einspeisegeschwindigkeit von 4 Minuten sicher. Die Sprühdüsen vom Typ kleine und große hydraulische Düsen (Modelle 650017 und 650067) wurden von Spraying Systems Company geliefert. Die Proben wurden unter Bedingungen des Gleichgewichtszustandes (nach 12 Minuten Betriebsdauer) entnommen.

[0063] Einspeisungspolymeres 7 wurde entsprechend der experimentellen Arbeitsweise 4 in dem kontinuierlichen Munson-Mischer behandelt. In den Beispielen 21 bis 24 war die Quelle für Aluminium hydratisiertes Aluminiumsulfat. Die Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle V angegeben.

Tabelle V

Wiederbefeuuchtung von SAP unter verschiedenen Bedingungen in einem kontinuierlich arbeitenden Munson-Blender

Beispiel #	21	22	23	24
Zugesetzte Feuchtigkeit (% , b.o. feucht)	1,33	1,79	1,84	1,86
Flüssigkeitsströmungsrate (ml/min)	61	85,7	87	90,4
Polyol (ppm, b.o. trocken)	0	630	0	650
Al ³⁺ (ppm, b.o. trocken)	0	0	985	1000
Übergröße (größer als 800 Mikron, %)	1,05	0,02	0,02	0
CC (g/g)	25,3	27,1	27,9	28,4
AUL _{0,3psi} (g/g)	28,2	28,1	27,7	27,1
AUL _{0,6psi} (g/g)	23,3	24,6	22,4	20,6
AUL _{0,9psi} (g/g)	18,1	19,5	17,2	13,6

[0064] Die Werte in Tabelle V zeigen erneut, wie das Polyol und das Aluminiumsulfat den Zusammenhalt der feuchten Harzteilchen unterdrücken. Jeder der verwendeten Zusätze war getrennt in gleicher Weise bei diesem Versuch wirksam. Bei gemeinsamer Verwendung, wie in Beispiel 24, war keine Harzagglomerierung bei diesen Werten von Feuchtigkeitszugabe feststellbar. Dies war eine signifikante Verbesserung gegenüber dem Wert der Agglomeratbildung, welche durch Zugabe von Wasser ohne die Zusätze (Beispiel 21) hervorgerufen wurde.

Experimentelle Arbeitsweise 5

Beispiele 25 und 26 – Verbesserte Verteilung von Reaktionsteilnehmer auf der Fläche von SAP-Teilchen

[0065] Für diese Beispiele wurde Einspeisungspolymeres 8, ein nicht-hitzebehandeltes SAP, vernetzt mit 4.000 ppm HE-TMPTA, 68% neutralisiert, verwendet. 50 g SAP und 3,75 g Wasser, in welchem die gewünschten Zusätze aufgelöst waren, wurden in einem 300 ml Glasbecher mit Hilfe eines Spatels gemischt. Unter Anwendung dieser Arbeitsweise wurden einige schwach brüchige Agglomerate gebildet. 10 Minuten nach dem Mischen wurden diese Agglomerate durch sorgfältiges Passieren des Produktes durch ein Sieb von 1 mm aufgebrochen. Anschließend wurden 20 g des beschichteten Materials der Hitzebehandlung in einem labormäßigen Wirkelbetttrockner bei 200°C für 15 min unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

Einfluß von Metallionen auf die Verteilung von Reaktionsteilnehmern in Lösung auf der SAP-Oberfläche

Beispiel	Einspeisungspolymeres 8	25	26
Wasser (%, bezogen auf Feststoff)		7,5	7,5
GAPE ¹ (ppm, bezogen auf Feststoff)		1000	1000
DOWANOL*-TPM (%, bezogen auf Feststoff)		1,5	1,5
NaCl (%, bezogen auf Feststoff)		0	1,5
CC (g/g)	36,3	39,8	37,3
AUL _{0,6 psi} (g/g)	7,7	21,3	25,5
AUL _{1,0 psi} (g/g)	8,0	10,4	13

¹GAPE = Gallensäurepropylester

*Marke von The Dow Chemical Company

[0066] Aus den Lehren der WO 95/05856 war es bekannt, daß die Anwesenheit von Inhibitoren den Aufbau von AUL während der Hitzebehandlung von superabsorbierenden Polymeren unterstützt. Die Ergebnisse von Beispielen 25 und 26 beweisen, daß die Anwesenheit von Salz in der wässrigen Inhibitorlösung eine stärker homogene Verteilung der Inhibitorlösung auf der Oberfläche der Teilchen ermöglichte und einen solchen Aufbau von erhöhter AUL ohne Verwendung von hydrophilen Lösungsmitteln und/oder Tensiden lieferte.

Experimentelle Arbeitsweise 6

Beispiele 27 bis 30 – Verbesserte Verteilung von Oberflächen-Nach-Vernetzungsmitteln auf der Oberfläche von SAP-Teilchen

[0067] Für diese Beispiele wurde Einspeisungspolymeres 9, ein hitzebehandeltes SAP vernetzt mit 4.300 ppm HE-TMPTA, 68% neutralisiert, verwendet. 50 g des Einspeisungspolymeren wurden in einem flachen Trog mit einem Durchmesser von 20 cm in Form einer dünnen Schicht angeordnet. Eine wässrige Lösung, enthaltend 6,97% Glycerin, Versuche 27 und 29, und 5,66% Glycerin und 18,87% Natriumchlorid, Versuche 28 und 30, wurden auf das Produkt aufgesprüht und weiter manuell gemischt, bis die Lösung so homogen wie möglich verteilt war. Die Lösungen wurden zu den Polymeren zugesetzt, bis sie 3.000 ppm Glycerin und 4% Wasser, bezogen auf Einspeisungspolymeres, enthielten.

[0068] Lose Agglomerate, welche durch diesen Arbeitsvorgang gebildet worden waren, wurde durch Streichen des gemischten Produktes durch ein Sieb von 800 Mikron im wesentlichen zerkleinert. Anschließend wurden Portionen von 20 g des beschichteten Produktes der Hitzebehandlung in einem Wirkelbetttrockner vom

Labormaßstab bei 200°C für 5 Minuten, Versuche 27 und 28, und für 10 Minuten, Versuche 29 und 30, unterworfen. Zur vollständigen Zerkleinerung von rückständigen Agglomeraten wurde das hitzebehandelte Produkt erneut durch ein Sieb von 0,8 Mikron gestrichen. Die Zeiten der Hitzebehandlung und die Ergebnisse sind in Tabelle VII angegeben.

Tabelle VII
Effekt von Metallionen auf die Verteilung von Oberflächen-Vernetzer auf der SAP-Oberfläche

Beispiel	Einspei-sungs-polymeres 8	27	28	29	30
Wasser (%, bezogen auf Feststoff)	-	4	4	4	4
NaCl (%, bezogen auf Feststoff)	-	-	1	-	1
Glycerin (ppm, bezogen auf Feststoff)	-	3000	3000	3000	3000
Hitzebehandlung (min)	-	5	5	10	10
CC (g/g)	41,3	36,0	31,3	31,5	29,9
AUL _{0,3 psi} (g/g)	10,2	26,0	27,3	29,1	26,2
AUL _{0,6 psi} (g/g)	7,3	18,7	20,5	21,1	21,2
AUL _{0,9 psi} (g/g)	4,4	11,9	17,4	15,4	18,1

[0069] Die Ergebnisse zeigen, daß die Anwesenheit von Metallsalzen in der Beschichtungsformulierung die Verteilung des Oberflächen-Nach-Vernetzers auf der Oberfläche der SAP-Teilchen verbesserte. Optimale Verteilung des Nach-Vernetzers war für die Ausbildung eines homogenen Mantels von höherer Vernetzungsdichte rund um die Teilchen unbedingt erforderlich, und daher unterstützt bessere Verteilung den gewünschten Aufbau einer hohen AUL. Überraschenderweise bestand, falls die Beschichtungslösung Metallsalze enthielt, keine Notwendigkeit für hydrophile organische Lösungsmittel, wasserunlösliche oder anorganische Salze oder Tenside.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend wässriges Fluid absorbierende Polymerteilchen, welche bei einer Temperatur größer als 170°C für mehr als 10 Minuten hitzebehandelt worden sind, wobei die Zusammensetzung nach der Hitzebehandlung mit einer wässrigen Lösung eines Additivs, die ein einwertiges oder mehrwertiges Metallsalz enthält, bei Abwesenheit von einem organischen Lösungsmittel oder von wasserunlöslichem nicht-quellbarem Pulver wiederbefeuchtet wurde, wobei die Zusammensetzung 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, Wasser umfaßt, und wobei die Zusammensetzung durch die Fähigkeit gekennzeichnet ist, wenigstens 20 Gramm einer 0,9 Gew.-%igen wässrigen Salzlösung unter einem Druck von 0,3 psi (21.000 dyn/cm²) zu absorbieren, d. h. eine 60 Minuten 0,3 psi (21.000 dyn/cm²) Absorption unter Belastung (AUL) größer als 20 Gramm/Gramm.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung des Additivs einwertiges Metallsalz enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung des Additivs eine 1 bis 40%ige KCl- oder NaCl-Lösung ist.
4. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung des Additivs eine 20%ige NaCl-Lösung ist.
5. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das einwer-

tige Metallsalz in einer Menge von 0,05 bis 5%, bezogen auf Gesamt SAP, angewendet wird.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung des Additivs weiter ein propoxyliertes Polyol umfaßt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung des Additivs ein Metallsalz auf Sulfatbasis enthält.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung des Additivs Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Natriumchlorid oder Natriumsulfat enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung des Additivs Natriumsulfat enthält.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung des Additivs Aluminiumsulfat enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung des Additivs eine Mischung von ein- und/oder mehrwertigem Salz und propoxyliertem Polyol ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwischen 1 und 6% Wasser umfaßt.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Metallkation in einer Menge von 500 bis 5.000 ppm, bezogen auf Gesamtgewicht von trockenem SAP, angewendet wird.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Metallkation in einer Menge von 1.000 bis 2.500 ppm, bezogen auf Gesamtgewicht von trockenem SAP, angewendet wird.

15. Verfahren, umfassend:

- (a) Herstellen eines wasserquellbaren Hydrogels mittels eines Gelpolymerisationsverfahrens;
- (b) Trocknen und Größenklassieren des Hydrogels zur Bildung einer Zusammensetzung, die getrocknete und größenklassierte Teilchen umfaßt, wobei die Zusammensetzung Teilchen, die eine Teilchengrößeverteilung von 50 bis 1.500 Mikron (μm) haben, umfaßt;
- (c) Hitzebehandlung; und
- (d) Inkontaktbringen der Zusammensetzung mit einer wässrigen Lösung eines Additivs, die ein ein- oder mehrwertiges Metallsalz enthält, bei Abwesenheit von einem organischen Lösungsmittel oder von wasserunlöslichen anorganischen Pulvern, wobei die Zusammensetzung durch eine 60 Minuten 0,3 psi (21.000 dyn/cm²) AUL größer als 20 Gramm/Gramm gekennzeichnet ist.

16. Superabsorbierendes Polymeres, hergestellt durch:

- (a) Gelpolymerisieren einer Monomerenmischung zu einem wasserquellbaren Hydrogel;
- (b) Trocknen und Größenklassieren des Hydrogels zur Bildung einer Zusammensetzung, die getrocknete und größenklassierte Teilchen umfaßt, wobei die Zusammensetzung Teilchen, die eine Teilchengrößeverteilung von 50 bis 1.500 Mikron (μm) haben, umfaßt;
- (c) Hitzebehandlung der resultierenden Zusammensetzung; und
- (d) Inkontaktbringen der Zusammensetzung mit einer wässrigen Lösung eines Additivs bei Abwesenheit von einem organischen Lösungsmittel oder von wasserunlöslichen anorganischen Pulvern, wobei die Zusammensetzung durch eine 60 Minuten 0,3 psi (21.000 dyn/cm²) AUL größer als 20 Gramm/Gramm gekennzeichnet ist.

17. Verfahren, umfassend:

- (a) Herstellen eines wasserquellbaren Hydrogels mittels eines Gelpolymerisationsverfahrens;
- (b) Trocknen und Größenklassieren des Hydrogels zur Bildung einer Zusammensetzung, die getrocknete und größenklassierte Teilchen umfaßt, wobei die Zusammensetzung Teilchen, die eine Teilchengrößeverteilung von 50 bis 1.500 Mikron (μm) haben, umfaßt;
- (c) Inkontaktbringen der Zusammensetzung mit einer wässrigen Lösung eines Additivs, die ein ein- oder mehrwertiges Metallsalz enthält, bei Abwesenheit von einem organischen Lösungsmittel oder von wasserunlöslichen anorganischen Pulvern, wobei die Zusammensetzung durch eine 60 Minuten 0,3 psi (21.000 dyn/cm²) AUL größer als 20 Gramm/Gramm gekennzeichnet ist;
- (d) Trocknen und Hitzebehandeln der Zusammensetzung; und wahlweise

(e) Wiederbefeuchten des hitzebehandelten SAP, so daß das resultierende SAP bis zu 10% Wasser enthält.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung des Additivs eine Lösung ist, die weiter Vernetzungsmittel umfaßt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel ein bi- oder polyfunktionelles Mittel ist, das zum Aufbau von zusätzlichen Vernetzungen zwischen Polymerketten von SAP fähig ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen