

(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
24. März 2011 (24.03.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/032876 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 3/32 (2006.01) **C09K 3/32** (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/063199

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. September 2010 (09.09.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09011809.2 16. September 2009 (16.09.2009) EP

(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): **BETTE, Virginie** [FR/DE]; Maximilianstraße 6, 68165 Mannheim (DE). **HERFERT, Norbert** [DE/DE]; Obergasse 59a, 63674 Altenstadt (DE). **OTERO MARTINEZ, Iran** [CU/DE]; Haydnstr. 6, 77654 Offenburg (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: COLOR-STABLE SUPERABSORBER

(54) Bezeichnung : FARBSTABILER SUPERABSORBER

(57) Abstract: The invention relates to a superabsorber comprising at least one stabilizer against discoloration, selected from phenols, phosphonic acid (HP(O)(OH)₂), phosphoric acid (H₃PO₃), and the salts and esters of said acids, having improved stability against discoloration during storage at elevated temperatures or elevated humidity.

(57) Zusammenfassung: Ein Superabsorber, der mindestens einen Stabilisator gegen Verfärbung enthält, der aus Phenolen, Phosphonsäure (HP(O)(OH)₂), Phosphorigsäure (H₃PO₃), und den Salzen und Estern dieser Säuren gewählt ist, zeigt verbesserte Stabilität gegen Verfärbungen bei Lagerung unter erhöhten Temperaturen oder erhöhter Luftfeuchtigkeit.



WO 2011/032876 A1

Farbstabiler Superabsorber

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen farbstabilen Superabsorber, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung und ihn enthaltende Hygieneartikel. Unter einem farbstabilen Superabsorber ist ein Superabsorber zu verstehen, der sich bei Lagerung unter erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit nicht oder nur in vergleichsweise geringem Maße verfärbt.
- 10 Superabsorber sind bekannt. Für derartige Materialien sind auch Bezeichnungen wie „hochquellfähiges Polymer“, „Hydrogel“ (oft auch für die trockene Form verwendet), „Hydrogel bildendes Polymer“, „Wasser absorbierendes Polymer“, „absorbierendes gelbildendes Material“, „quellfähiges Harz“, „wasserabsorbierendes Harz“ oder ähnliche gebräuchlich. Es handelt sich dabei um vernetzte hydrophile Polymere, insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboximethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte,
- 15 wie beispielsweise Guarderivate, wobei wasserabsorbierende Polymere auf Basis teilneutralisierter Acrylsäure am weitesten verbreitet sind. Die wesentlichen Eigenschaften von Superabsorbern sind ihre Fähigkeiten, ein Vielfaches ihres Eigengewichts an wässrigen Flüssigkeiten zu absorbieren und die Flüssigkeit auch unter gewissem Druck nicht wieder abzugeben. Der Superabsorber, der in Form eines trockenen Pulvers eingesetzt wird, wandelt sich bei Flüssigkeitsaufnahme in ein Gel, bei der üblichen Wasseraufnahme entsprechend in ein Hydrogel um. Die Vernetzung ist für synthetische Superabsorber wesentlich und ein wichtiger Unterschied zu üblichen reinen Verdickern, da sie zur Unlöslichkeit der Polymeren in Wasser führt. Lösliche Substanzen wären als Superabsorber nicht brauchbar. Das mit weitem Abstand wichtigste Einsatzgebiet von Superabsorbern ist das Absorbieren von Körperflüssigkeiten. Superabsorber werden beispielsweise in Windeln für Kleinkinder, Inkontinenzprodukten für Erwachsene oder Damenhygieneprodukten verwendet. Andere Anwendungsgebiete sind beispielsweise die als Wasser zurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau, als Wasserspeicher zum Schutz vor Feuer, zur Flüssigkeitsabsorption in Lebensmittel-
- 20 25 30 35 verpackungen oder ganz allgemein zur Absorption von Feuchtigkeit.

- Superabsorber können ein mehrfaches ihres Eigengewichts an Wasser absorbieren und unter gewissem Druck zurückhalten. Im Allgemeinen weist ein derartiger Superabsorber eine CRC („Centrifuge Retention Capacity“, Meßmethode siehe unten) von mindestens 5 g/g, vorzugsweise mindestens 10 g/g und in besonders bevorzugter Form mindestens 15 g/g auf. Ein „Superabsorber“ kann auch ein Gemisch stofflich verschiedener einzelner Superabsorber sein oder ein Gemisch von Komponenten, die erst im Zusammenwirken superabsorbierende Eigenschaften zeigen, es kommt hier weniger
- 40

auf die stoffliche Zusammensetzung an als auf die superabsorbierenden Eigenschaften.

Wichtig für einen Superabsorber ist nicht nur seine Absorptionskapazität, sondern auch die Fähigkeit, Flüssigkeit unter Druck zurückzuhalten (Retention, meist als „Absorption unter Load“ („AUL“) oder „Absorption against Pressure“ („AAP“) ausgedrückt, Meßmethode siehe unten) sowie der Flüssigkeitstransport im gequollenen Zustand (meist als „Saline Flow Conductivity“ („SFC“) ausgedrückt, Meßmethode siehe unten). Gequollenes Gel kann den Flüssigkeitstransport zu noch nicht gequollenem Superabsorber behindern bis verhindern („gel blocking“). Gute Transporteigenschaften für Flüssigkeiten besitzen beispielsweise Hydrogele, die im gequollenen Zustand eine hohe Gelfestigkeit aufweisen. Gele mit nur geringer Gelfestigkeit sind unter einem angewendeten Druck (Körperdruck) deformierbar, verstopfen Poren in dem Superabsorber / Cellulosefaser-Saugkörper und verhindern dadurch eine weitere Flüssigkeitsaufnahme.

Eine erhöhte Gelfestigkeit wird in aller Regel durch einen höheren Vernetzungsgrad erreicht, wodurch allerdings Absorptionskapazität des Produktes verringert wird. Eine elegante Methode zur Erhöhung der Gelfestigkeit stellt die Erhöhung des Vernetzungsgrads an der Oberfläche der Superabsorberpartikel gegenüber dem Inneren der Partikel dar. Dazu werden meist in einem Oberflächennachvernetzungsschritt getrocknete Superabsorberpartikel mit durchschnittlicher Vernetzungsdichte einer zusätzlichen Vernetzung in einer dünnen Oberflächenschicht ihrer Partikel unterworfen. Durch die Oberflächennachvernetzung steigt die Vernetzungsdichte in der Schale der Superabsorberpartikel, wodurch die Absorption unter Druckbelastung auf ein höheres Niveau gehoben wird. Während die Absorptionskapazität in der Oberflächenschicht der Superabsorberpartikel sinkt, weist ihr Kern durch das Vorhandensein beweglicher Polymerketten eine im Vergleich zur Schale verbesserte Absorptionskapazität auf, so dass durch den Schalenaufbau eine verbesserte Flüssigkeitsweiterleitung gewährleistet wird, ohne dass gel blocking auftritt. Es ist ebenfalls bekannt, insgesamt höher vernetzte Superabsorber zu erzeugen und den Vernetzungsgrad im Inneren der Partikel gegenüber einer äußeren Schale der Partikel nachträglich zu verringern.

Auch Verfahren zur Herstellung von Superabsorbieren sind bekannt. Superabsorber auf Basis von Acrylsäure, die auf dem Markt am gängigsten sind, werden durch radikalische Polymerisation von Acrylsäure in Gegenwart eines Vernetzers (dem „Innenvernetzer“) hergestellt, wobei die Acrylsäure vor, nach oder teils vor, teils nach der Polymerisation zu einem gewissen Grad neutralisiert wird, üblicherweise durch Zugabe von Alkali, meist einer wässrigen Natriumhydroxidlösung. Das so gewonnene Polymergel wird zerkleinert (je nach verwendetem Polymerisationsreaktor kann dies gleichzeitig mit der Polymerisation erfolgen) und getrocknet. Das so gewonnene trockene Pulver (das „Grundpolymer“ oder „Basispolymer“) wird üblicherweise an der Oberfläche der Partikel nachvernetzt, indem es mit weiteren Vernetzern wie etwa organischen Vernetzern oder mehrwertigen Kationen, beispielsweise Aluminium (meist als Aluminiumsulfat

eingesetzt) oder beidem umgesetzt wird, um eine gegenüber dem Partikelinneren stärker vernetzte Oberflächenschicht zu erzeugen.

Ein bei Superabsorbern oft auftretendes Problem sind Verfärbungen, die beim Lagern unter höherer Temperatur oder höherer Luftfeuchtigkeit auftreten. Derartige Bedingungen treten oft bei Lagerung von Superabsorbern in tropischen oder subtropischen Ländern auf. Unter solchen Bedingungen neigen Superabsorber zum Vergilben, sie können sogar braune oder gar fast schwarze Färbung annehmen. Diese Verfärbung des eigentlich farblosen Superabsorberpulvers ist unansehnlich und unerwünscht, da sie insbesondere bei den erwünschten dünnen Hygieneprodukten sichtbar ist und Verbraucher unansehnliche Hygieneprodukte ablehnen. Die Ursache für die Verfärbung ist nicht vollständig geklärt, allerdings scheinen reaktive Verbindungen wie Restmonomere aus der Polymerisation, die Verwendung mancher Initiatoren, Verunreinigungen des Monomeren oder des Neutralisationsmittels, Oberflächennachvernetzer oder Stabilisatoren der verwendeten Monomere eine Rolle zu spielen.

Fredric L. Buchholz und Andrew T. Graham (Hrsg.) geben in: „Modern Superabsorbent Polymer Technology“, J. Wiley & Sons, New York, U.S.A. / Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997, ISBN 0-471-19411-5, einen zusammenfassenden Überblick über Superabsorber, ihre Eigenschaften und Verfahren zur Herstellung von Superabsorbern. In Abschnitt 2.7.2 wird dort auch erwähnt, dass Calciumionen als ionische Vernetzer von Superabsorbern bekannt sind, aber erst dreiwertige Ionen wie Aluminium brauchbare Vernetzer wären.

WO 2005/073 260 A1 offenbart, dass bei der Herstellung von Superabsorbern durch Polymerisation übersättigter Lösungen Natriumacrylat-Monomeres ganz oder teilweise durch Salze wie Magnesium-, Calcium-, Strontium- oder Bariumacrylat ersetzt werden kann. WO 2005/011860 teilt die bekannten Innenvernetzer für Superabsorber in verschiedene Vernetzerklassen ein, in einer werden polyvalente Metallkationen zusammengefasst. Darunter genannt werden unter anderem als zweiwertige Kationen Magnesium, Calcium und Strontium, insgesamt bevorzugt wird jedoch das dreiwertige Aluminium.

WO 2008/055856 A1 lehrt die Vermeidung von Verfärbungen eines Superabsorbers, die durch zu hohen Eisengehalt der Natronlauge hervorgerufen werden, die zur Teilneutralisation der Acrylsäure bei der Herstellung des Superabsorbers verwendet wird, durch Zusatz von Phosphorsäure oder Phosphatsalzen. JP 05/086 251 A lehrt die Verwendung von Phosphorsäurederivaten oder Salzen davon, insbesondere 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze als Stabilisatoren von Superabsorbern gegen Verfärbung. WO 03/059 962 A1 oder die äquivalente Patentanmeldung US 2005/0085604 A1 offenbart die Verwen-

derung von Metall-Chelatisierungsmitteln in irgendeinem Schritt der Superabsorberherstellung sowie die Hinzufügung eines Reduktions- oder Oxidationsmittels vor Trocknung des wasserhaltigen Polymerisats als Maßnahmen gegen Verfärbung.

5 WO 03/014 172 A2 betrifft die Herstellung von Superabsorbern aus hochreiner Acrylsäure, die zur Vermeidung von Verfärbungen der Superabsorber insbesondere von Aldehyden befreit wurde. WO 00/55245 A1 lehrt die Stabilisierung von Superabsorbern gegen Verfärbung durch Behandlung mit einem anorganischen Reduktionsmittel und wahlweise einem Metallsalz wie etwa einem Erdalkalisalz, das nach der Polymerisation zugegeben wird. Das anorganische Reduktionsmittel ist typischerweise ein Hy-

10 pophosphit, Phosphit, Bisulfit oder Sulfit. Das Metallsalz ist typischerweise ein farbloses (die Eigenschaft „farblos“ wird oft auch einfach „weiß“ genannt) Phosphat, Acetat oder Lactat, aber kein Halogenid. Nach der Lehre von WO 2006/058 682 werden Verfärbungen von Superabsorbern vermieden, wenn die Trocknung und die Nachvernetzungsreaktion in einer Atmosphäre durchgeführt werden, die im wesentlichen frei von

15 oxidierenden Gasen ist.

EP 505 163 A1 offenbart die Verwendung einer Kombination von oberflächenaktivem Stoff und einer sich an Doppelbindungen addierenden Verbindung wie beispielsweise unsubstituierte oder substituierte Alkyl- oder Arylsulfinsäuren oder deren Salze zur Ver-

20 ringerung von Restmonomeren in Superabsorbern. EP 668 080 A2 sowie die Teilanmeldung EP 1570 869 A1 betreffen die Verwendung von organischen Säuren, einschließlich Sulfinsäuren, aber ausschließlich von Salzen organischer Säuren oder Sulfinsäuren, oder von Polyaminosäuren oder deren Salzen zur Verringerung restlichen

25 Oberflächennachvernetzern, insbesondere von als Oberflächennachvernetzer verwendeten Epoxiverbindungen, nach der Oberflächennachvernetzung. EP 386 897 A2, EP 441 975 A1 und EP 605 215 A1 lehren die Verwendung von Sulfiten, Hydrogensulfiten oder Thiosulfaten zur Verringerung von Restmonomeren aus der Polymerisation. EP 1 645 596 A1 lehrt die Stabilisierung von Superabsorbern gegen Verfärbung durch

30 Zusatz eines anorganischen Salzes, eines Aminocarboxisäure-Chelatisierungsmittels und eines organischen Antioxidationsmittels. Als anorganisches Salz werden Sulfite, Bisulfite, Pyrosulfite, Dithionite, Trithionate, Tetrathionate, Thiosulfate oder Nitrite verwendet. EP 1 577 349 A1 lehrt die Verwendung dieser Salze zum selben Zweck, wobei jedoch der Gehalt des damit behandelten Superabsorbers an Eisen unter 1 Gew.-ppm gehalten wird.

35

WO 2009/060062 oder die ältere internationale Patentanmeldung mit Aktenzeichen PCT/EP2009/059793 lehren den Zusatz von Sulfinsäurederivaten zu Superabsorbern, um diese gegen Verfärbung zu stabilisieren. WO 2008/092 842 A1 lehrt den Zusatz eines basischen Salzes eines zweiwertigen Metallkations zu Superabsorbern, unter

40 anderem, um die Stabilität gegen Verfärbung zu erhöhen. WO 2008/092 843 A1 offenbart die Verwendung von Carbonsäuresalzen und/oder basischen Salzen dreiwertiger Metallkationen zum selben Zweck. WO 2005/054 356 A1 lehrt die Verwendung sterisch

gehinderter Phenole statt dem technisch üblichen para-Methoxyphenol („Methylhydrochinon“, „MEHQ“) als Stabilisatoren für Acrylsäure gegen Polymerisation, die den Vorteil geringerer Verfärbung des Polymerisats aufweisen.

- 5 Es besteht weiterhin die Aufgabe, andere oder sogar besser gegen Verfärbung, insbesondere gegen Vergilbung oder Braunfärbung bei Lagerung unter erhöhter Temperatur und/oder erhöhter Luftfeuchtigkeit stabilisierte Superabsorber zu finden. Die Gebrauchseigenschaften des Superabsorbers, insbesondere seine Aufnahmefähigkeit für Flüssigkeit, auch unter Druck, sowie seine Fähigkeit zur Weiterleitung von Flüssig-
- 10 keit, sollen dabei nicht oder zumindest nicht wesentlich beeinträchtigt werden. Ebenso sollen weitere Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden, wie etwa Geruch, was bei schwefelhaltigen Reduktionsmitteln in Gegenwart von Feuchtigkeit ein Problem sein kann, oder seine Rieselfähigkeit, was bei Natriumhypophosphitzusatz ein Problem sein kann, oder die Staubbildung, was beim Zusatz unlöslicher Calciumsalze ein Problem
- 15 sein kann. Weitere Aufgaben der Erfindung sind das Finden eines Verfahrens zur Herstellung eines derartigen Superabsorbers sowie von Verwendungen dieses Superabsorbers.

- Gelöst wurde die Aufgabe durch einen Superabsorber, enthaltend mindestens einen
- 20 Stabilisator gegen Verfärbung, der aus Phenolen, Phosphonsäure $(\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2)$, Phosphorigsäure (H_3PO_3) , und den Salzen und Estern dieser Säuren gewählt ist. Weiterhin wurden ein Verfahren zur Herstellung dieses Superabsorbers gefunden, Verwendungen dieses Superabsorbers sowie Hygieneartikel, die diesen Superabsorber enthalten und Verfahren zu deren Herstellung.

- 25 Die erfindungsgemäßen Superabsorber zeigen überraschend gute Stabilität gegen Verfärbung, ohne dass ihre Gebrauchseigenschaften wie CRC, AUL oder SFC wesentlich beeinträchtigt wären.

- 30 Dem Superabsorber wird erfindungsgemäß mindestens ein Stabilisator gegen Verfärbung zugesetzt.

- Der Stabilisator kann in jeder Form zugesetzt werden. Meist ist bevorzugt, ihn in überwiegend ungelöster Form zuzusetzen. „Überwiegend ungelöst“ heißt, dass im Allge-
- 35 meinen mindestens 50 Gew.%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.% und in besonders bevorzugter Form mindestens 90 Gew.% der zugesetzten Stabilisatormenge zum Zugabezeitpunkt nicht in einem Lösungsmittel gelöst sind. Der Stabilisator wird dazu entweder als Pulver trocken oder als Suspension in einem Suspensionsmittel eingebracht.

- 40 Der Stabilisator kann dem Superabsorber zu jedem Zeitpunkt bei der Herstellung zugesetzt werden. Vorzugsweise wird er nicht der Monomermischung zur Polymerisation oder einem Monomeren zugesetzt, sondern erst, wenn vernetztes Polymer vorhanden

ist, also frühestens während der Polymerisation. Er kann beispielsweise während der Polymerisation, während einer Oberflächennachvernetzung oder nach der Oberflächennachvernetzung zugegeben werden. Sofern der Stabilisator der Monomermischung oder einem Monomeren zugesetzt wird, wird er jedenfalls zusätzlich zu etwaigem Stabilisator gegen unerwünschte oder vorzeitige Polymerisation zugesetzt. Insbesondere wenn der Stabilisator ein sterisch gehindertes Phenol ist, ist es bevorzugt, ihn frühestens während der Polymerisation zuzusetzen.

Der Stabilisator ist löslich oder unlöslich. Vorzugsweise ist der Stabilisator in Wasser unlöslich, d.h. seine Löslichkeit in Wasser bei 25 °C beträgt höchstens 5 g/l, vorzugsweise höchstens 1 g/l.

Der Stabilisator (oder die Stabilisatoren) wird aus Phenolen, Phosphonsäure (HP(O)(OH)_2), Phosphorigsäure (H_3PO_3) und den Salzen und Estern dieser Säuren gewählt.

Unter den Phenolen sind die sterisch gehinderten Phenole bevorzugt. Unter sterisch gehinderten Phenolen werden Phenole verstanden, die mindestens in 2-Position und wahlweise auch in 6-Position am Phenylring einen einfach oder doppelt verzweigten Substituenten tragen, vorzugsweise einen doppelt verzweigten Substituenten. Unter verzweigten Substituenten werden Substituenten verstanden, die am an den Phenylring des Phenols gebundenen Atom außer dem C-Atom des Phenylrings, an den sie gebunden sind, wenigstens zwei von Wasserstoff verschiedene Reste tragen. Sterisch gehinderte Phenole sind aber auch solche, die mindestens in 2-Position und wahlweise auch in 6-Position einen sterisch anspruchsvollen unverzweigten Substituenten tragen. Darunter werden Substituenten verstanden, die mindestens 6, vorzugsweise mindestens 8 und in besonders bevorzugter Form mindestens 12 von Wasserstoff verschiedene Atome umfassen, aber am an den Phenylring des Phenols gebundenen Atom außer dem C-Atom des Phenylrings, an den sie gebunden sind, nur einen von Wasserstoff verschiedenen Rest tragen. Die einfachsten Beispiele für einfach verzweigte Substituenten sind sekundäre Alkylreste wie 2-Propyl, 2-Butyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, Ethylhexyl oder Cycloalkylreste wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder aromatische Reste wie Phenyl. Die einfachsten Beispiele für zweifach verzweigte Substituenten sind tertiäre Alkylreste wie tert.-Butyl, tert.-Pentyl oder Norbornyl. Die einfachsten Beispiele für unverzweigte Reste sind Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, aber auch neo-Pentyl, neo-Hexyl oder Dodecylthiomethyl. All diese Reste können aber auch selbst substituiert sein oder andere Atome als Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Der Phenylring des Phenols kann neben dem Substituenten in 2-Position und wahlweise in 6-Position auch wahlweise weitere Substituenten tragen. Beispiele bevorzugter sterisch gehinderter Phenole sind 2-tert.-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol (auch als 2,6-Di-tert.-butyl-pa-kresol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxytoluol bezeichnet), 3,5-Di-tert.-butyl-4-

- hydroxyphenyllessigsäure, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure und die Ester dieser Säuren mit Alkoholen und Polyolen, beispielsweise ihre einfachen oder mehrfachen Ester mit Glykol, Glycerin, 1,2- oder 1,3-Propandiol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, so etwa Pentaerythrit-tetrakis-(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) oder Octadecyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 4,4-Thio-bis(6-tert.-butyl-meta-kresol), 4,6-Bis(dodecylthiomethyl)-ortho-kresol, 3,3',3'',5,5',5''-Hexa-tert.butyl- α ; α' , α'' -(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-para-kresol (anderer Name für 2,4,6-tri[(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenyl)methyl]mesitylen, CAS-Nr. 1709-70-2, von Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz AG, unter der Marke Irganox® 1330 erhältlich), N,N-Hexan-1,3-diylbis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid)), 2,2'-Ethylidenbis[4,6-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol] und Ethylenbis(oxyethylen)bis-3-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)-propionat) (CAS-Nr. 36443-68-2, von Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz AG, unter der Marke Irganox® 245 erhältlich).
- 15 Weitere erfindungsgemäß geeignete Stabilisatoren sind Salze und Ester der Phosphonsäure ($\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$) und Phosphorigsäure (H_3PO_3) sowie Phosphonsäure selbst. Phosphonsäure ist mit Phosphorigsäure tautomer, letztere existiert nicht als freie Säure. Echte Derivate der Phosphorigsäure sind nur ihre Triester, die üblicherweise als Phosphite bezeichnet werden. Die Derivate der tautomeren Phosphonsäure werden üblicherweise als Phosphonate bezeichnet. Beispielsweise eignen sich alle
- 20 primären und sekundären Phosphonate der Alkalimetalle, inklusive des Ammoniums, und der Erdalkalimetalle. Geeignet sind beispielsweise auch wässrige Lösungen der Phosphonsäure, welche primäre und/oder sekundäre Phosphonationen sowie mindestens ein Kation ausgewählt aus Natrium, Kalium, Calcium, Strontium enthalten. Beispiele geeigneter Phosphite oder Phosphonate sind Calciumbis[monoethyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonat], Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit, 3,9-Bis(octa-decyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan und Bis-(2,4-di-tert.-butylphenol)pentaerythritoldiphosphit. Stabilisatoren können gleichzeitig Phosphonate oder Phosphite und sterisch gehinderte Phenole sein.
- 30 Die Stabilisatoren sind, soweit ungelöst, naturgemäß partikulär, sie liegen bei Aufbringung demnach überwiegend in Pulverform vor. Die mittlere Partikelgröße ist typischerweise im Bereich von mindestens 0,001 μm , vorzugsweise mindestens 0,002 μm , in besonders bevorzugter Form von mindestens 0,005 und am meisten bevorzugten von mindestens 0,01 μm sowie im Allgemeinen von höchstens 500 μm , vorzugsweise höchstens 200 μm , in besonders bevorzugter Form höchstens 100 μm und in ganz besonders bevorzugter Form von höchstens 50 μm . Die Partikel können selbst Aggregate oder Agglomerate von kleineren Primärpartikeln sein. Die Partikelgröße kann mittels Siebanalyse bestimmt werden, aber einfacher und daher bevorzugt ist die Bestimmung
- 35 der Partikelgröße mittels Laserbeugungstechnik. Diese Verfahren sind wohlbekannt und werden routinemäßig auf dazu geeigneten und kommerziell erhältlichen Geräten durchgeführt.
- 40

- Die vorstehend genannten Stabilisatoren gegen Verfärbung werden, sofern sie zugegeben werden, in Mengen von jeweils im Allgemeinen mindestens 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,001 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form mindestens 0,025 Gew.-% sowie im Allgemeinen höchstens 3 Gew.-%, in bevorzugter Form höchstens 2 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 0,5 Gew.-% zugegeben, jeweils auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Superabsorbers bezogen.
- 10 Erfindungsgemäß kann jeder Superabsorber mit dem Stabilisator versetzt werden. Im Allgemeinen sind derartige Superabsorber vernetzte hydrophile Polymere, insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise
- 15 vernetztes Polyalkylenoxid oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Vorzugsweise wird ein Superabsorber auf Basis teilneutralisierter Acrylsäure verwendet. Superabsorber sind vor allem durch ihre Fähigkeit zur Absorption und Retention von Flüssigkeiten gekennzeichnet.
- 20 Ein erfindungsgemäßer und bevorzugter Superabsorber wird beispielsweise hergestellt durch wässrige Lösungspolymerisation einer Monomermischung, enthaltend:
- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, mindestens eine Säuregruppe tragendes Monomer, das wahlweise zumindest teilweise als Salz vorliegt,
 - 25 b) mindestens einen Vernetzer,
 - c) mindestens einen Initiator,
 - d) wahlweise ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere und
 - e) wahlweise ein oder mehrere wasserlösliche Polymere.
- 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 35 g/100 g Wasser.
- 35 Geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder ihre Salze, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder ihre Salze, Maleinsäureanhydrid und Itaconsäure oder ihre Salze. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.
- 40 Weitere geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS).

Verunreinigungen können einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation haben. Daher sollten die eingesetzten Rohstoffe eine möglichst hohe Reinheit aufweisen. Es ist daher oft vorteilhaft die Monomeren a) speziell zu reinigen. Geeignete Reinigungs-
5 verfahren werden beispielsweise in der WO 2002/055469 A1, der WO 2003/078378 A1 und der WO 2004/035514 A1 beschrieben. Ein geeignetes Monomer a) ist beispielsweise eine gemäß WO 2004/035514 A1 gereinigte Acrylsäure mit 99,8460 Gew.-% Acrylsäure, 0,0950 Gew.-% Essigsäure, 0,0332 Gew.-% Wasser, 0,0203 Gew.-% Propionsäure, 0,0001 Gew.-% Furfurale, 0,0001 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, 0,0003
10 Gew.-% Diacrylsäure und 0,0050 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether.

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-%.

15 Die Monomerlösung enthält vorzugsweise höchstens 250 Gew.-ppm, bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm sowie bevorzugt mindestens 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf das unneutralisierte
20 Monomer a), wobei neutralisiertes Monomer a), d.h. ein Salz des Monomers a) rechnerisch als unneutralisiertes Monomer berücksichtigt wird. Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

25 Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder alpha-Tocopherol (Vitamin E).

Geeignete Vernetzer b) sind Verbindungen mit mindestens zwei zur Vernetzung geeigneten Gruppen. Derartige Gruppen sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Gruppen, die in die Polymerkette radikalisch einpolymerisiert werden können, und funktionelle Gruppen, die mit den Säuregruppen des Monomeren a) kovalente Bindungen ausbilden können. Weiterhin sind auch polyvalente Metallsalze, die mit mindestens zwei Säuregruppen des Monomeren a) koordinative Bindungen ausbilden können, als
30 Vernetzer b) geeignet.

Vernetzer b) sind vorzugsweise Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Tetraallyloxyethan, wie in EP 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 547 847 A1, EP 559 476 A1, EP 632 068 A1, WO
40

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.

Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittrialylether, Tetraallyloxiethan, Methylenbismethacrylamid, 15-bis 20-fach ethoxiliertes Trimethylolpropantriacyrat, 15-20-fach ethoxiliertes Glycerintriacyrat, Polyethylenglykoldiacrylat mit zwischen 4 und 45 - CH₂CH₂O-Einheiten in der Molekülkette, Trimethylolpropantriacyrat und Triallylamin.

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

Die Menge an Vernetzer b) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6 Gew.-%, jeweils bezogen auf Monomer a). Mit steigendem Vernetzergehalt sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und steigt die Absorption unter einem Druck von 0.3 psi (AUL0.3psi).

Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale erzeugende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise thermische Initiatoren, Redox-Initiatoren, Photoinitiatoren. Geeignete Redox-Initiatoren sind Natriumperoxodisulfat/Ascorbinsäure, Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat/Natriumbisulfit und Wasserstoffperoxid/Natriumbisulfit. Vorzugsweise werden Mischungen aus thermischen Initiatoren und Redox-Initiatoren eingesetzt, wie Natriumperoxodisulfat/Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Als reduzierende Komponente wird aber vorzugsweise das unten näher beschriebene Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit eingesetzt (Brüggolit® FF6M oder Brüggolit® FF7).

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

Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Maleinsäure oder ihre Salze und Maleinsäureanhydrid.

5 Als wasserlösliche Polymere e) können Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, modifizierte Cellulose, wie Methylcellulose oder Hydroxyethylcellulose, Gelatine, Polyglykole oder Polyacrylsäuren, vorzugsweise Stärke, Stärkederivate und modifizierte Cellulose, eingesetzt werden.

10 Üblicherweise wird eine wässrige Monomerlösung verwendet. Der Wassergehalt der Monomerlösung beträgt vorzugsweise von 40 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 45 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 65 Gew.-%. Es ist auch möglich Monomersuspensionen, d.h. übersättigte Monomerlösungen einzusetzen. Mit steigendem Wassergehalt steigt der Energieaufwand bei der anschließenden Trocknung und mit sinkendem Wassergehalt kann die Polymerisationswärme nur noch un-
15 genügend abgeführt werden.

Dem erfindungsgemäßen Superabsorber wird wahlweise mindestens ein in Wasser lösliches Erdalkalisalz zugegeben, das aus den Salzen von Calcium, Strontium oder Barium ausgewählt ist. Es können Gemische aus Salzen aller möglichen Zweierkombi-
20 nationen dieser Elemente oder alle drei dieser Elemente verwendet werden. In der technischen Wirkung besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den Salzen des Calciums, Strontiums oder Bariums, aber aus wirtschaftlichen Gründen werden Calciumsalze meist bevorzugt. Im Allgemeinen ist bei Erdalkalisalz enthaltenden Superabsorber eine geringere Menge an erfindungsgemäßen Stabilisatoren gegen Verfärbung
25 notwendig als ohne Erdalkalisalz.

Die Anionen der Erdalkalisalze können grundsätzlich frei gewählt werden, mit der Einschränkung, dass sie im Superabsorber und/oder bei dessen Anwendung nicht zu negativen Effekten führen dürfen. Beispiele geeigneter Anionen der Erdalkalisalze sind
30 Halogenide, insbesondere Chlorid, Hydroxid, Carbonat, Carboxylat wie Formiat, Acetat, Propionat oder Lactat, Nitrat oder Sulfat. Es können auch Mischungen verwendet werden.

Bevorzugterweise werden wasserlösliche Erdalkalisalze verwendet oder solche, die,
35 obwohl selbst relativ schlecht in Wasser löslich, rasch mit den Säuregruppen des Superabsorbers oder der Monomeren reagieren. Derartige Salze haben insbesondere bei der üblichen Herstellung des Superabsorbers aus Wasser enthaltenden Monomermischungen den Vorteil, dass eine äquivalente Menge des ansonsten verwendeten Neutralisationsmittels eingespart werden kann. Die Anionen des Erdalkalisalzes werden
40 dazu entsprechend gewählt, bevorzugt sind Hydroxid, Carbonat oder Lactat.

Insgesamt bevorzugte Erdalkalisalze sind Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid, Bariumhydroxid, Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumlactat, Strontiumlactat, Bariumlactat, Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Bariumsulfat oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Calciumlactat und Calciumsulfat.

Das Erdalkalisalz wird im Allgemeinen in einer Menge von mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form mindestens 1 Gew.-% sowie im Allgemeinen von höchstens 20 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form von höchstens 5 Gew.-% zugesetzt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge ethylenisch ungesättigter, mindestens eine Säuregruppe tragender Monomere. Diese werden dabei als freie Säure berechnet, eine etwaige vollständige oder teilweise Neutralisation der Säuregruppen bleibt bei der Berechnung unberücksichtigt. Manche Erdalkalisalze können Kristallwasser enthalten. Dieses wird bei der Berechnung ebenfalls nicht berücksichtigt.

Das Erdalkalisalz (oder Gemisch von Erdalkalisalzen) wird dem Monomergemisch vor oder während der Polymerisation oder, falls sich der Polymerisation ein getrennter Trocknungsschritt anschließt, dem Polymer vor der Trocknung, oder teilweise vor oder während der Polymerisation und teilweise dem Polymer vor der Trocknung zugegeben. Angestrebt wird eine gleichmäßige Verteilung des Erdalkalisalzes im Superabsorber. Grundsätzlich wird das Erdalkalisalz nach Methode und Zeitpunkt eingemischt wie unten für das Neutralisationsmittel beschrieben. Am einfachsten und daher bevorzugt ist die Zugabe in die Monomermischung vor der Polymerisation. Das Erdalkalisalz kann aber auch während der Polymerisation oder nach der Polymerisation in das entstandene Polymergel eingebracht werden, es wird aber jedenfalls vor der Trocknung eingebracht. Die Zugabe während der Polymerisation ist vor allem bei den Verfahren einfach möglich, bei denen die polymerisierende Masse durchmischt wird, beispielsweise bei Polymerisation in einem Knetter. Die Zugabe nach der Polymerisation und vor der Trocknung ist vor allem bei den Verfahren einfach möglich, bei denen die polymerisierte Masse aus der Polymerisation in einen eigenen Trocknungsschritt geführt wird, also insbesondere bei allen Verfahren, bei denen Polymerisation und Trocknung in getrennten Apparaten durchgeführt werden. Das Erdalkalisalz kann in diesem Fall mittels jedes bekannten Mischverfahrens und -apparats in das Polymergel eingemischt werden.

Das Erdalkalisalz wird als Trockensubstanz oder als Lösung oder Dispersion in einem Lösungsmittel zugegeben. Als Lösungsmittel wird vorzugsweise Wasser verwendet.

Die bevorzugten Polymerisationsinhibitoren benötigen für eine optimale Wirkung gelösten Sauerstoff. Daher kann die Monomerlösung vor der Polymerisation durch Inertisierung, d.h. Durchströmen mit einem inerten Gas, vorzugsweise Stickstoff oder Kohlendioxid, von gelöstem Sauerstoff befreit werden. Vorzugsweise wird der Sauerstoffge-

halt der Monomerlösung vor der Polymerisation auf weniger als 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt auf weniger als 0,5 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt auf weniger als 0,1 Gew.-ppm, gesenkt.

- 5 Die Monomermischung kann weitere Komponenten enthalten. Beispiele in derartigen Monomermischungen verwendeter weiterer Komponenten sind etwa Chelatbildner, um Metallionen in Lösung zu halten.

- 10 Die Säuregruppen der aus der Polymerisation erhaltenen Polymergele sind üblicherweise teilweise neutralisiert. Die Neutralisation wird vorzugsweise auf der Stufe der Monomeren durchgeführt, mit anderen Worten, es werden Salze der säuregruppentragenden Monomeren oder genaugenommen eine Mischung von säuregruppentragenden Monomeren und Salzen der säuregruppentragenden Monomeren („teilneutralisierte Säure“) als Komponente a) in die Polymerisation eingesetzt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder
15 bevorzugt auch als Feststoff in die zur Polymerisation vorgesehene Monomermischung oder bevorzugt in das säuregruppentragende Monomer oder eine Lösung davon. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise von 25 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt von 50 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 65 bis 72 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallkarbonate oder Alkalimetallhydrogenkarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat sowie deren Mischungen.
20
25

- Es ist aber auch möglich die Neutralisation nach der Polymerisation auf der Stufe des bei der Polymerisation entstehenden Polymergels durchzuführen. Weiterhin ist es möglich bis zu 40 mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25
30 mol-%, der Säuregruppen vor der Polymerisation zu neutralisieren indem ein Teil des Neutralisationsmittels bereits der Monomerlösung zugesetzt und der gewünschte Endneutralisationsgrad erst nach der Polymerisation auf der Stufe des Polymergels eingestellt wird. Wird das Polymergel zumindest teilweise nach der Polymerisation neutralisiert, so wird das Polymergel vorzugsweise mechanisch zerkleinert, beispielsweise
35 mittels eines Extruders, wobei das Neutralisationsmittel aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen und dann sorgfältig untergemischt werden kann. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung extrudiert werden.

- Es ist jedoch bevorzugt, die Neutralisation auf der Stufe des Monomeren durchzuführen. Mit anderen Worten: in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird
40 als Monomer a) ein Gemisch aus 25 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt von 50 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 65 bis 72 mol-% Salz des säuregruppentragenden

den Monomeren und dem Rest zu 100 mol-% säuregruppentragendes Monomer eingesetzt. Dieses Gemisch ist beispielsweise ein Gemisch aus Natriumacrylat und Acrylsäure oder ein Gemisch aus Kaliumacrylat und Acrylsäure.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Neutralisation ein Neutralisationsmittel verwendet, dessen Gehalt an Eisen im Allgemeinen unter 10 Gew.-ppm, vorzugsweise unter 2 Gew.-ppm und in besonders bevorzugter Weise unter 1 Gew.-ppm liegt. Ebenso ist ein niedriger Gehalt an Chlorid sowie Anionen von Sauerstoffsäuren des Chlors erwünscht. Ein geeignetes Neutralisationsmittel ist beispielsweise die üblicherweise als
- 10 „membrane grade“ gehandelte 50 Gew.-%ige Natronlauge oder Kalilauge, noch reiner und ebenso geeignet, allerdings auch kostspieliger ist die üblicherweise als „amalgame grade“ oder „mercury process“ gehandelte 50 Gew.-%ige Natronlauge oder Kalilauge.

- Wird bei der optionalen Ausführungsform der Erfindung, in der ein Erdalkalisalz zugesetzt wird, als Erdalkalisalz ein wasserlösliches oder ein obwohl relativ schlecht lösliches, dennoch relativ schnell reagierendes Erdalkalisalz verwendet, kann zugesetzten Menge Erdalkaliionen äquivalente Menge Neutralisationsmittel eingespart werden. Mit anderen Worten, das Erdalkalisalz kann auch gleichzeitig als Neutralisationsmittel dienen, wobei das zweiwertige Erdalkaliion zwei einwertige Alkaliionen ersetzt. Hierfür
- 15 sind insbesondere Erdalkalihydroxide, -carbonate und -lactate geeignet.
- 20

- Auch Verfahren zur Herstellung von Superabsorbern aus Monomermischungen wie der vorstehend beispielhaft beschriebenen sind bekannt. Geeignete Polymerisationsreaktoren sind beispielsweise Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Knetter wird das bei
- 25 der Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung oder -suspension entstehende Polymergel durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich zerkleinert, wie in WO 2001/38402 A1 beschrieben. Die Polymerisation auf dem Band wird beispielsweise in EP 955 086 A2, DE 38 25 366 A1 und US 6,241,928 beschrieben. Bei der Polymerisation in einem Bandreaktor entsteht wie auch bei der ebenso bekannten
- 30 Polymerisation im Satzbetrieb oder im Rohrreaktor, wie beispielsweise in EP 445 619 A2 and DE 19 846 413 A1 beschrieben, ein Polymergel, das in einem weiteren Verfahrensschritt zerkleinert werden muss, beispielsweise in einem Fleischwolf, Extruder oder Knetter. Es können aber auch sphärische oder anders geformte Superabsorberpartikel durch Suspensions- oder Emulsionspolymerisation hergestellt werden, wie
- 35 beispielsweise in EP 457 660 A1 beschrieben, oder durch Sprüh- oder Tropfenpolymerisationsverfahren hergestellt werden, wie beispielsweise in EP 348 180 A1, EP 816 383 A1, WO 96/404 27 A1, US 4 020 256, US 2002/0 193 546 A1, DE 35 19 013 A1, DE 10 2005 044 035 A1, WO 2007/093531 A1, WO 2008/086 976 A1 oder WO 2009/027 356 A1 beschrieben. Ebenso bekannt sind Verfahren, bei denen die
- 40 Monomermischung auf ein Substrat wie beispielsweise eine Vliesbahn aufgebracht und polymerisiert wird, wie etwa in WO 02/94 328 A2 und WO 02/94 329 A1 beschrieben.

Das aus der wässrigen Lösungspolymerisation und gegebenenfalls nachträglicher Neutralisation erhaltene Polymergel wird dann vorzugsweise mit einem Bandrockner getrocknet, bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, beträgt (Messmethode für den Restfeuchte- oder Wassergehalt siehe unten). Bei einer zu hohen Restfeuchte weist das getrocknete Polymergel eine zu niedrige Glasübergangstemperatur T_g auf und ist nur schwierig weiter zu verarbeiten. Bei einer zu niedrigen Restfeuchte ist das getrocknete Polymergel zu spröde und in den anschließenden Zerkleinerungsschritten fallen unerwünscht große Mengen an Polymerpartikeln mit zu niedriger Partikelgröße („fines“) an. Der Feststoffgehalt des Gels beträgt vor der Trocknung im Allgemeinen von 25 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%. Wahlweise kann zur Trocknung aber auch ein Wirbelbettrockner oder ein beheizbarer Mischer mit mechanischem Mischorgan wie beispielsweise ein Schaufeltrockner oder ein ähnlicher Trockner mit anders gestalteten Mischwerkzeugen verwendet werden. Wahlweise kann der Trockner unter Stickstoff oder einem anderen nicht-oxidierenden Inertgas oder zumindest unter verringertem Partialdruck des Sauerstoffs betrieben werden, um oxidative Vergilbungsvorgänge zu verhindern. Im Regelfall führt aber auch eine ausreichende Belüftung und Abführung des Wasserdampfes zu einem akzeptablen Produkt. Vorteilhaft hinsichtlich Farbe und Produktqualität ist in der Regel eine möglichst kurze Trocknungszeit.

Während der Trocknung verringert sich auch der Restmonomergehalt in den Polymerpartikeln und letzte Reste des Initiators werden zerstört.

Das getrocknete Polymergel wird hiernach gemahlen und klassiert, wobei zur Mahlung üblicherweise ein- oder mehrstufige Walzenstühle, bevorzugt zwei- oder dreistufige Walzenstühle, Stiftmühlen, Hammermühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Übergroße, oft im Inneren noch nicht getrocknete Gelklumpen sind gummielastisch, führen zu Problemen bei der Mahlung und werden vorzugsweise vor der Mahlung abgetrennt, was durch Windsichtung oder ein Sieb („Schutzsieb“ für die Mühle) in einfacher Weise erfolgen kann. Die Maschenweite des Siebs ist angesichts der verwendeten Mühle so zu wählen, dass möglichst keine Störungen durch übergroße, gummielastische Partikel auftreten.

Zu große, nicht ausreichend fein gemahlene Superabsorberpartikel sind bei ihrer überwiegenden Verwendung, in Hygieneprodukten wie Windeln, als grobe Partikel fühlbar, sie senken auch die mittlere Anquellgeschwindigkeit des Superabsorbers. Beides ist unerwünscht. Vorteilhafterweise werden daher grobkörnige Polymerpartikel aus dem Produkt abgetrennt. Dies erfolgt durch übliche Klassierverfahren, beispielsweise Windsichtung oder durch Siebung durch ein Sieb mit einer Maschenweite von höchstens 1000 μm , vorzugsweise höchstens 900 μm , besonders bevorzugt höchstens 850

µm und ganz besonders bevorzugt höchstens 800 µm. Beispielsweise werden Siebe mit 700 µm, 650 µm oder 600 µm Maschenweite verwendet. Die abgetrennten grobkörnigen Polymerpartikel („Überkorn“) können zur Kostenoptimierung dem Mahl- und Siebkreislauf wieder zugeführt oder separat weiter verarbeitet werden.

5

Polymerpartikel mit zu niedriger Partikelgröße senken die Permeabilität (SFC). Vorteilhafterweise werden daher bei dieser Klassierung auch feinkörnige Polymerpartikel abgetrennt. Dies kann, falls gesiebt wird, bequem durch ein Sieb mit einer Maschenweite von höchstens 300 µm, vorzugsweise höchstens 200 µm, in besonders bevorzugter Weise höchstens 150 µm und in ganz besonders bevorzugter Weise höchstens 100 µm verwendet. Die abgetrennten feinkörnigen Polymerpartikel („Unterkorn“ oder „fines“) können zur Kostenoptimierung beliebig dem Monomerstrom, dem polymerisierenden Gel, oder dem auspolymerisierten Gel vor der Trocknung des Gels wieder zugeführt werden.

10
15

Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt im Allgemeinen mindestens 200 µm, bevorzugt mindestens 250 µm und in bevorzugter Form mindestens 300 µm sowie im Allgemeinen höchstens 600 µm und in bevorzugter Weise höchstens 500 µm. Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von mindestens 150 µm beträgt im Allgemeinen mindestens 90 Gew.-%, bevorzugterweise mindestens 95 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise mindestens 98 Gew.-%. Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens 850 µm, beträgt im Allgemeinen mindestens 90 Gew.-%, bevorzugterweise mindestens 95 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise mindestens 98 Gew.-%.

20
25

Bei manchen anderen bekannten Herstellverfahren für Superabsorber, insbesondere bei Suspensionspolymerisation, Sprüh- oder Vertropfungspolymerisation wird durch die Wahl der Verfahrensparameter die Partikelgrößenverteilung vorgegeben. Bei diesen Verfahren entsteht direkt partikulärer Superabsorber der gewünschten Partikelgröße, so dass Mahl- und Siebschritte oft entfallen können. In manchen Verfahren (insbesondere bei Sprüh- oder Vertropfungspolymerisation) kann oft auch ein eigener Trocknungsschritt entfallen.

30

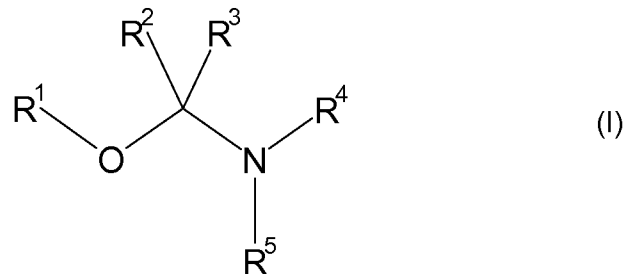
Das so hergestellte Polymer hat superabsorbierende Eigenschaften und fällt unter den Begriff „Superabsorber“. Seine CRC ist typischerweise vergleichsweise hoch, seine AUL oder SFC dagegen vergleichsweise niedrig. Ein derartiger, nicht oberflächennachvernetzter Superabsorber wird zur Unterscheidung von einem daraus hergestellten oberflächennachvernetzten Superabsorber oft „Grundpolymer“ oder „Basispolymer“ genannt.

35
40

Geeignete Nachvernetzer sind Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit mindestens zwei funktionellen Gruppen der Superabsorberpartikel Bindungen bilden können.

Bei den auf dem Markt vorherrschenden Superabsorbern auf Acrylsäure/Natriumacrylat-Basis sind geeignete Oberflächennachvernetzer Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen Bindungen bilden können. Bevorzugte Nachvernetzer sind Amidacetale oder Carbamate der allgemeinen Formel (I)

5



worin

10 R¹ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl,

R² X oder OR⁶,

15 R³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl, oder X,

R⁴ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl,

20 R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₁-C₁₂-Acyl oder C₆-C₁₂-Aryl,

R⁶ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl und

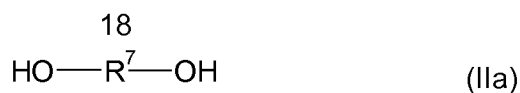
25 X ein für die Reste R² und R³ gemeinsamer Carbonylsauerstoff

bedeuten, wobei R¹ und R⁴ und/oder R⁵ und R⁶ ein verbrücktes C₂-C₆-Alkandiyl sein können, und wobei die obengenannte Reste R¹ bis R⁶ noch insgesamt über ein bis zwei freie Valenzen verfügen können und mit diesen freien Valenzen mit mindestens einem geeigneten Grundkörper verbunden sein können,

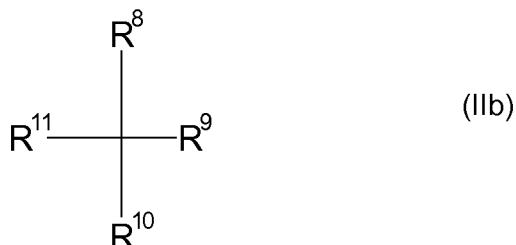
30

oder mehrwertige Alkohole, wobei der mehrwertige Alkohol vorzugsweise ein Molekulargewicht von weniger als 100 g/mol, bevorzugt von weniger als 90 g/mol, besonders bevorzugt von weniger als 80 g/mol, ganz besonders bevorzugt von weniger als 70 g/mol, pro Hydroxygruppe sowie keine vicinalen, geminalen, sekundären oder tertiären Hydroxygruppen aufweist, und mehrwertige Alkohole entweder Diole der allgemeinen Formel (IIa)

35

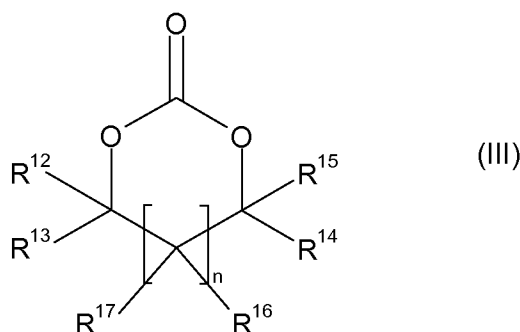


- 5 worin R^7 entweder einen unverzweigten Alkylrest der Formel $-(\text{CH}_2)_n-$, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 20, bevorzugt 3 bis 12 ist, bedeutet und beide Hydroxygruppen endständig sind, oder R^7 einen unverzweigten, verzweigten oder cyclischen Alkylrest bedeutet, oder Polyole der allgemeinen Formel (IIb)



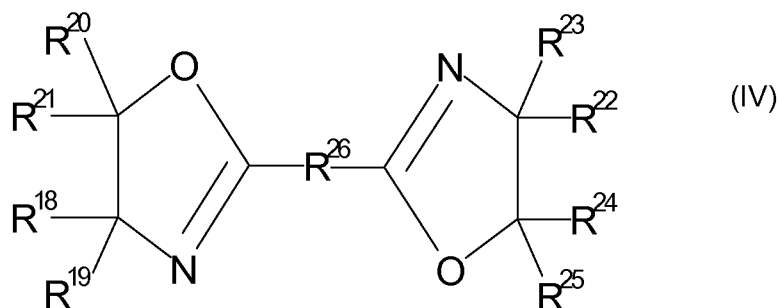
- 10 worin die Reste R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethoxymethyl, 1-Hydroxyprop-2-yloxymethyl, 2-Hydroxypropyloxymethyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 1,2-Dihydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl bedeuten und insgesamt 2, 3, oder 4, bevorzugt 2 oder 3, Hydroxygruppen vorhanden sind, und
15 nicht mehr als einer der Reste R^8 , R^9 , R^{10} , oder R^{11} gleich Hydroxyl bedeutet, sind,

oder cyclische Carbonate der allgemeinen Formel (III)



- 20 worin R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder Isobutyl, und n entweder 0 oder 1 ist,

oder Bisoxazoline der allgemeinen Formel (IV)



worin R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} und R^{25} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder Isobutyl, und R^{26} eine Einfachbindung, einen linearen, verzweigten oder cyclischen C_2 - C_{12} -Alkylrest, oder einen Polyalkoxydiylrest darstellt, welcher aus ein bis zehn Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten aufgebaut ist, wie sie beispielsweise Polyglykoldicarbonsäuren aufweisen.

- 10 Bevorzugte Nachvernetzer der allgemeinen Formel (I) sind 2-Oxazolidone, wie 2-Oxazolidon und N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidon, N-Methyl-2-Oxazolidon, N-Acyl-2-oxazolidone, wie N-Acetyl-2-oxazolidon, 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin, bicyclische Amidacetale, wie 5-Methyl-1-aza-4,6-dioxa-bicyclo[3.3.0]octan, 1-Aza-4,6-dioxa-bicyclo[3.3.0]octan und 5-Isopropyl-1-aza-4,6-dioxa-bicyclo [3.3.0] octan, Bis-2-oxazolidone und Poly-2-oxazolidone.

Besonders bevorzugte Nachvernetzer der allgemeinen Formel (I) sind 2-Oxazolidon, N-Methyl-2-oxazolidon, N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidon und N-Hydroxypropyl-2-oxazolidon.

- 20 Bevorzugte Nachvernetzer der allgemeinen Formel (IIa) sind 1,3-Propandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und 1,7-Heptandiol. Weitere Beispiele für Nachvernetzer der Formel (IIa) sind 1,3-Butandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol und 1,10-Decandiol.

- 25 Die Dirole sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei sich die Dirole der allgemeinen Formel (IIa) bei 23°C zu mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens zu 60 Gew.-%, in Wasser lösen, wie beispielsweise 1,3-Propandiol und 1,7-Heptandiol. Noch mehr bevorzugt sind solche Nachvernetzer die bei 25°C flüssig sind.

- 30 Bevorzugte Nachvernetzer der allgemeinen Formel (IIb) sind Butan-1,2,3-triol, Butan-1,2,4-triol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, pro Molekül 1-bis 3-fach ethoxyliertes Glyzerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan und pro Molekül 1- bis 3-fach propoxyliertes Glyzerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan.
- 35 Weiterhin bevorzugt sind 2-fach ethoxyliertes oder propoxyliertes Neopentylglykol. Besonders bevorzugt sind 2-fach und 3-fach ethoxyliertes Glyzerin, Neopentylglykol, 2-

Methyl-1,3-propandiol und Trimethylolpropan.

Bevorzugte mehrwertige Alkohole (IIa) und (IIb) weisen bei 23 °C eine Viskosität von weniger als 3000 mPas, vorzugsweise weniger als 1500 mPas, bevorzugt weniger als 1000 mPas, besonders bevorzugt weniger als 500 mPas, ganz besonders bevorzugt weniger als 300 mPas, auf.

Besonders bevorzugte Nachvernetzer der allgemeinen Formel (III) sind Ethylencarbonat und Propylencarbonat.

Ein besonders bevorzugter Nachvernetzer der allgemeinen Formel (IV) ist 2,2'-Bis(2-oxazolin).

Die bevorzugten Nachvernetzer minimieren Neben- und Folgereaktionen, die zu flüchtigen und damit übelriechenden Verbindungen führen. Die mit den bevorzugten Nachvernetzern hergestellten Superabsorber sind daher auch im angefeuchteten Zustand geruchsneutral.

Es kann ein einzelner Nachvernetzer aus der obigen Auswahl verwendet werden oder beliebige Gemische verschiedener Nachvernetzer.

Der Nachvernetzer wird im Allgemeinen in einer Menge von mindestens 0,001 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 0,02 Gew.-%, in besonders bevorzugter Form von mindestens 0,05 Gew.-% sowie im Allgemeinen höchstens 2 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1 Gew.-%, in besonders bevorzugter Form höchstens 0,3 Gew.-%, beispielsweise höchstens 0,15 Gew.-% oder höchstens 0,095 Gew.-% eingesetzt, jeweils auf die Masse des damit beaufschlagten Grundpolymeren (beispielsweise der betreffenden Siebfraktion) bezogen.

Die Nachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Nachvernetzers auf die getrockneten Grundpolymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen werden die mit Nachvernetzer beschichteten Polymerpartikel thermisch getrocknet, wobei die Nachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Falls Oberflächennachvernetzer mit polymerisierbaren Gruppen verwendet werden, kann die Oberflächennachvernetzung auch durch radikalisch induzierte Polymerisation solcher Gruppen mittels gängiger Radikalbildner oder auch mittels energiereicher Strahlung wie beispielsweise UV-Licht erfolgen. Dies kann parallel oder anstatt der Verwendung von Nachvernetzern erfolgen, die kovalente oder ionische Bindungen zu funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Grundpolymerpartikel ausbilden.

Das Aufsprühen der Nachvernetzerlösung wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischern, Scheiben-, Paddel- oder Schaufelmischern oder Mischern mit anderen Mischwerkzeugen durchgeführt. Besonders bevorzugt sind jedoch Vertikalmischer. Es ist aber auch möglich die Nachvernetzerlösung in einem Wirbelbett aufzusprühen. Geeignete Mischer sind beispielsweise als Pflugschar®-Mischer von Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH, Elsener-Straße 7 – 9, 33102 Paderborn, Deutschland, oder als Schugi® Flexomix®-Mischer, Vrieco-Nauta®-Mischer oder Turbulizer®-Mischer von Hosokawa Micron BV, Gildenstraat 26, 7000 AB Doetinchem, Niederlande, erhältlich.

Die einsetzbaren Sprühdüsen unterliegen keiner Beschränkung. Geeignete Düsen und Zerstäubungssysteme sind beispielsweise in den folgenden Literaturstellen beschrieben: Zerstäuben von Flüssigkeiten, Expert-Verlag, Bd. 660, Reihe Kontakt & Studium, Thomas Richter (2004) sowie in Zerstäubungstechnik, Springer-Verlag, VDI-Reihe, Günter Wozniak (2002). Einsetzbar sind mono- und polydisperse Sprühsysteme. Unter den polydispersen Systemen sind Einstoff-Druckdüsen (strahl- oder lamellenbildend), Rotationszerstäuber, Zweistoffzerstäuber, Ultraschallzerstäuber und Pralldüsen geeignet. Bei den Zweistoffzerstäubern kann die Mischung der Flüssigkeits- mit der Gasphase sowohl innenliegend als auch außenliegend erfolgen. Das Sprühbild der Düsen ist unkritisch und kann jede beliebige Form annehmen, beispielsweise Rundstrahl-, Flachstrahl-, Weitwinkel-Rundstrahl- oder Kreisring-Spritzbild. Vorteilhaft ist die Verwendung eines nicht-oxidierenden Gases, falls Zweistoffzerstäuber eingesetzt werden, besonders bevorzugt sind Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid. Derartigen Düsen kann die zu versprühende Flüssigkeit unter Druck zugeführt werden. Die Zerteilung der zu versprühenden Flüssigkeit kann dabei dadurch erfolgen, dass sie nach Erreichen einer bestimmten Mindestgeschwindigkeit in der Düsenbohrung entspannt wird. Ferner können für den erfindungsgemäßen Zweck auch Einstoffdüsen, wie beispielsweise Schlitzdüsen oder Drallkammern (Vollkegeldüsen) verwendet werden (beispielsweise von Düsen-Schlick GmbH, DE, oder von Spraying Systems Deutschland GmbH, DE). Derartige Düsen sind auch in der EP 0 534 228 A1 und der EP 1 191 051 A2 beschrieben.

Die Nachvernetzer werden typischerweise als wässrige Lösung eingesetzt. Wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel verwendet, so wird der Nachvernetzerlösung oder bereits dem Grundpolymer vorteilhafterweise ein Tensid oder Deagglomerationshilfsmittel zugesetzt. Dadurch wird das Benetzungsverhalten verbessert und die Verklumpungsneigung vermindert.

Alle anionischen, kationischen, nichtionischen und amphoteren Tenside sind als Deagglomerationshilfsmittel geeignet, bevorzugt sind jedoch aus Hautverträglichkeitsgründen nicht-ionische und amphotere Tenside. Das Tensid kann auch Stickstoff enthalten. Beispielsweise werden Sorbitanmonoester, wie Sorbitanmonococoat und Sorbi-

tanmonolaurat, oder ethoxylierte Varianten davon, wie beispielsweise Polysorbat 20®, zugesetzt. Weitere geeignete Deagglomerationshilfsmittel stellen die ethoxylierten und alkoxylierten Derivate des 2-Propylheptanols dar, die unter den Marken Lutensol XL® und Lutensol XP® vertrieben werden (BASF SE, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen, Deutschland).

- Das Deagglomerationshilfsmittel kann getrennt dosiert oder der Nachvernetzerlösung zugesetzt werden. Vorzugsweise wird das Deagglomerationshilfsmittel der Nachvernetzerlösung einfach zugesetzt.
- Die Einsatzmenge des Deagglomerationshilfsmittels bezogen auf Grundpolymer beträgt beispielsweise 0 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 0,002 Gew.-%. Vorzugsweise wird das Deagglomerationshilfsmittel so dosiert, dass die Oberflächenspannung eines wässrigen Extrakts des gequollenen Grundpolymers und/oder des gequollenen nachvernetzten wasserabsorbierenden Polymeren bei 23 °C mindestens 0,060 N/m, vorzugsweise mindestens 0,062 N/m, besonders bevorzugt mindestens 0,065 N/m, und vorteilhaft höchstens 0,072 N/m beträgt.
- Die wässrige Nachvernetzerlösung kann neben dem mindestens einen Nachvernetzer auch noch ein Cosolvens enthalten. Über den Gehalt an nichtwässrigem Lösungsmittel bzw. Gesamtlösungsmittelmenge kann die Eindringtiefe des Nachvernetzers in die Polymerpartikel eingestellt werden. Technisch gut geeignete Cosolventien sind C1-C6-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert.-Butanol oder 2-Methyl-1-propanol, C2-C5-Diole, wie Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol oder 1,4-Butandiol, Ketone, wie Aceton, oder Carbonsäureester, wie Essigsäureethylester. Nachteilig an einigen dieser Cosolventien ist, dass sie typische Eigengerüche aufweisen.
- Das Cosolvens selbst ist unter den Reaktionsbedingungen idealerweise kein Nachvernetzer. Es kann jedoch im Grenzfall und abhängig von Verweilzeit und Temperatur dazu kommen, dass das Cosolvens teilweise zur Vernetzung beiträgt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn der Nachvernetzer relativ träge ist und daher auch selbst sein Cosolvens bilden kann, wie beispielsweise bei Einsatz cyclischer Carbonate der allgemeinen Formel (III), Diole der allgemeinen Formel (IIa) oder Polyole der allgemeinen Formel (IIb). Solche Nachvernetzer können im Gemisch mit reaktiveren Nachvernetzern auch in der Funktion als Cosolvens eingesetzt werden, da die eigentliche Nachvernetzungsreaktion dann bei niedrigeren Temperaturen und/oder kürzeren Verweilzeiten als in Abwesenheit des reaktiveren Vernetzers durchgeführt werden kann.
- Da das Cosolvens in relativ großen Mengen verwendet wird und auch teilweise im Produkt verbleibt, darf es nicht toxisch sein.

Im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich die Diole der allgemeinen Formel (IIa), die Polyole der allgemeinen Formel (IIb), sowie die cyclischen Carbonate der allgemeinen Formel (III) auch als Cosolventien. Diese Funktion erfüllen sie in Gegenwart eines reaktiven Nachvernetzers der allgemeinen Formel (I) und/oder (IV) und/oder einer Di- oder Triglycidylverbindung. Bevorzugte Cosolventien im erfindungsgemäßen Verfahren sind jedoch insbesondere die Diole der allgemeinen Formel (IIa), insbesondere, wenn die Hydroxygruppen sterisch durch Nachbargruppen an einer Reaktion behindert werden. Solche Diole eignen sich zwar prinzipiell auch als Nachvernetzer, erfordern dazu jedoch deutlich höhere Reaktionstemperaturen oder gegebenenfalls höhere Einsatzmengen als sterisch ungehinderte Diole.

Besonders bevorzugte Kombinationen aus wenig reaktivem Nachvernetzer als Cosolvens und reaktivem Nachvernetzer sind Kombinationen von bevorzugten mehrwertigen Alkoholen, Diolen der allgemeinen Formel (IIa) und Polyolen der allgemeinen Formel (IIb), mit Amidacetalen oder Carbamaten der allgemeinen Formel (I).

Geeignete Kombinationen sind beispielsweise 2-Oxazolidon/1,2-Propandiol und N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidon/1,2-Propandiol sowie Ethylenglykoldiglycidylether/1,2-Propandiol.

Ganz besonders bevorzugte Kombinationen sind 2-Oxazolidon/1,3-Propandiol und N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidon/1,3-Propandiol.

Weiterhin bevorzugte Kombinationen sind solche mit Ethylenglykoldiglycidylether oder Glyzerindi- oder -triglycidylether mit folgenden Lösemitteln, Cosolventien oder Covernetzern: Isopropanol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propylenglykol oder Gemischen davon.

Weiterhin bevorzugte Kombinationen sind solche mit 2-Oxazolidon oder (2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidon in folgenden Lösemitteln, Cosolventien oder Covernetzern: Isopropanol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propylenglykol, Ethylencarbonat, Propylencarbonat oder Gemischen davon.

Häufig beträgt die Konzentration des Cosolvens in der wässrigen Nachvernetzerlösung, von 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Nachvernetzerlösung. Bei Cosolventien, die mit Wasser nur begrenzt mischbar sind, wird man vorteilhaft die wässrige Nachvernetzerlösung so einstellen, dass nur eine Phase vorliegt, gegebenenfalls durch Erniedrigung der Konzentration des Cosolvens.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird kein Cosolvens eingesetzt. Der Nachvernetzer wird dann nur als Lösung in Wasser angewandt, gegebenenfalls unter Zusatz eines Deagglomerationshilfsmittels.

Die Konzentration des mindestens einen Nachvernetzers in der wässrigen Nachvernetzerlösung, beträgt typischerweise 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Nachvernetzerlösung.

5

Die Gesamtmenge der Nachvernetzerlösung bezogen auf Grundpolymer beträgt üblicherweise von 0,3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 6 Gew.-%.

Die eigentliche Oberflächennachvernetzung durch Reaktion des Oberflächennachvernetzers mit funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Grundpolymerpartikel wird meist durch Erwärmung des mit Oberflächennachvernetzerlösung benetzten Grundpolymers durchgeführt, üblicherweise „Trocknung“ genannt (aber nicht mit der oben beschriebenen Trocknung des Polymergels aus der Polymerisation zu verwechseln, bei der typischerweise sehr viel mehr Flüssigkeit zu entfernen ist). Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels, durch Wärmeaustauschflächen oder Einblasen warmer Gase. Gleichzeitiges Versetzen des Superabsorbers mit Oberflächennachvernetzer und Trocknen kann beispielsweise in einem Wirbelschichttrockner erfolgen. Die Trocknung wird aber meist in einem nachgeschalteten Trockner, wie beispielsweise einem Hordentrockner, einem Drehrohrofen, ein Paddel- oder Scheibentrockner oder einer beheizbaren Schnecke durchgeführt. Geeignete Trockner sind beispielsweise als Solidair® oder Torusdisc®-Trockner von Bepex International LLC, 333 N.E. Taft Street, Minneapolis, MN 55413, U.S.A., oder als Paddel- oder Schaufeltrockner oder auch als Fließbettrockner von Nara Machinery Co., Ltd., Zweigniederlassung Europa, Europaallee 46, 50226 Frechen, Deutschland erhältlich.

25

Es ist möglich die Polymerpartikel zur Trocknung und Durchführung der Oberflächennachvernetzung über Kontaktflächen in einem nachgeschalteten Trockner zu beheizen, oder über zugeführtes warmes Inertgas, oder über eine Mischung eines oder mehrerer Inertgase mit Wasserdampf, oder nur mit Wasserdampf allein. Bei Zufuhr der Wärme über Kontaktflächen ist es möglich die Reaktion bei leichtem oder vollständigem Unterdruck unter Inertgas durchzuführen. Bei Verwendung von Wasserdampf zum direkten Beheizen der Polymerpartikel ist es erfindungsgemäß wünschenswert den Trockner bei Normaldruck oder Überdruck zu betreiben. In diesem Fall kann es sinnvoll sein den Nachvernetzungsschritt in einen Aufheisschritt mit Wasserdampf und einen Reaktionsschritt unter Inertgas aber ohne Wasserdampf aufzuspalten. Dies kann in einem oder mehreren Apparaten realisiert werden. Erfindungsgemäß können die Polymerpartikel schon im Nachvernetzungsmischer mit Wasserdampf aufgeheizt werden. Das eingesetzte Grundpolymer kann aus vorhergehenden Prozessschritten noch eine Temperatur von 10 bis 120 °C aufweisen, die Nachvernetzerlösung kann eine Temperatur von 0 bis 70 °C aufweisen. Insbesondere kann die Nachvernetzerlösung zur Verminderung der Viskosität erwärmt werden.

40

Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 250°C, bevorzugt 120 bis 220°C, besonders bevorzugt 130 bis 210°C, ganz besonders bevorzugt 150 bis 200°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten, und üblicherweise höchstens 60 Minuten. Typischerweise wird die Trocknung so geführt, dass der Superabsorber einen Restfeuchtegehalt von im Allgemeinen mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,2 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form mindestens 0,5 Gew.-% sowie im Allgemeinen höchstens 15 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 8 Gew.-% aufweist.

Die Nachvernetzung kann unter normalen atmosphärischen Bedingungen stattfinden. Normale atmosphärische Bedingungen bedeutet, dass keine technischen Vorkehrungen getroffen werden, um den Partialdruck oxidierender Gase wie den des atmosphärischen Sauerstoffs im Apparat, in dem die Nachvernetzungsreaktion überwiegend stattfindet (dem „Nachvernetzungsreaktor“, typischerweise der Trockner) zu verringern. Es ist jedoch bevorzugt, die Nachvernetzungsreaktion unter verringertem Partialdruck oxidierender Gase durchzuführen. Oxidierende Gase sind Stoffe, die bei 23 °C einen Dampfdruck von mindestens 1013 mbar aufweisen und in Verbrennungsvorgängen als Oxidationsmittel wirken, beispielsweise Sauerstoff, Stickoxid und Stickstoffdioxid, insbesondere Sauerstoff. Vorzugsweise beträgt der Partialdruck oxidierender Gase dabei weniger als 140 mbar, bevorzugt weniger als 100 mbar, besonders bevorzugt weniger als 50 mbar, ganz besonders bevorzugt weniger als 10 mbar. Wird die thermische Nachvernetzung bei Umgebungsdruck, d. h. bei einem Gesamtdruck um 1013 mbar, durchgeführt, so wird der Gesamtpartialdruck der oxidierenden Gase über deren Volumenanteil festgelegt. Der Anteil der oxidierenden Gase beträgt dabei vorzugsweise weniger als 14 Vol.-%, bevorzugt weniger als 10 Vol.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Vol.-%.

Die Nachvernetzung kann unter vermindertem Druck durchgeführt werden, d. h. bei einem Gesamtdruck von weniger als 1.013 mbar. Der Gesamtdruck beträgt typischerweise weniger als 670 mbar, vorzugsweise weniger als 480 mbar, besonders bevorzugt weniger als 300 mbar, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 mbar. Werden Trocknung und Nachvernetzung unter Luft mit einem Sauerstoffgehalt von 20,8 Vol.-% durchgeführt, so betragen die zu den obengenannten Gesamtdrücken korrespondierenden Sauerstoffpartialdrücke 139 mbar (670 mbar), 100 mbar (480 mbar), 62 mbar (300 mbar) und 42 mbar (200 mbar), wobei die jeweiligen Gesamtdrücke in den Klammern stehen. Eine andere Möglichkeit, den Partialdruck oxidierender Gase zu senken, ist die Einleitung von nicht oxidierenden Gase, insbesondere Inertgasen in den zur Nachvernetzung verwendeten Apparat. Geeignete Inertgase sind bei der Nachvernetzungstemperatur und gegebenem Druck im Nachvernetzungstrockner gasförmig vorliegende Stoffe, die unter diesen Bedingungen nicht oxidierend auf die Bestandteile der

trocknenden Polymerpartikel wirken, beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Argon, Wasserdampf, wobei Stickstoff bevorzugt ist. Die Inertgasmenge beträgt im Allgemeinen von 0,0001 bis 10 m³, bevorzugt 0,001 bis 5 m³, besonders bevorzugt 0,005 bis 1 m³, und ganz besonders bevorzugt 0,005 bis 0,1 m³, bezogen auf 1 kg Superabsorber.

5

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann das Inertgas, wenn es nicht Wasserdampf enthält, über Düsen in den Nachvernetzungstrockner eingeblasen werden, besonders bevorzugt wird das Inertgas aber bereits im oder kurz vor dem Mischer, indem der Superabsorber mit Oberflächennachvernetzer versetzt wird, über Düsen dem Polymerpartikelstrom zugegeben.

10

Selbstverständlich können aus dem Trockner abgeführte Dämpfe von Cosolventien außerhalb des Trockners wieder kondensiert und gegebenenfalls rezykliert werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden vor, während oder nach der Nachvernetzung zusätzlich zu den Nachvernetzern polyvalente Kationen auf die Partikeloberfläche aufgebracht. Dies ist im Prinzip eine weitere Oberflächennachvernetzung durch ionische, nicht kovalente Bindungen, wird aber gelegentlich auch als „Komplexierung“ mit den betreffenden Metallionen oder einfach als „Beschichtung“ mit den betreffenden Substanzen (dem „Komplexierungsmittel“) bezeichnet.

20

Dieses Aufbringen von polyvalenten Kationen erfolgt durch Aufsprühen von Lösungen zwei- oder mehrwertiger Kationen, meist zwei-, drei- oder vierwertiger Metallkationen, aber auch polyvalenter Kationen wie formal ganz oder teilweise aus Vinylaminmonomeren aufgebauter Polymere wie teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polyvinylamid (sogenanntes „Polyvinylamin“), dessen Amingruppen stets – auch bei sehr hohen pH-Werten – teilweise zu Ammoniumgruppen protoniert vorliegen. Beispiele verwendbarer zweiwertiger Metallkationen sind insbesondere die zweiwertigen Kationen von Metallen der Gruppen 2 (insbesondere Mg, Ca, Sr, Ba), 7 (insbesondere Mn), 8 (insbesondere Fe), 9 (insbesondere Co), 10 (insbesondere Ni), 11 (insbesondere Cu) und 12 (insbesondere Zn) des Periodensystems der Elemente. Beispiele verwendbarer dreiwertiger Metallkationen sind insbesondere die dreiwertigen Kationen von Metallen der Gruppen 3 einschließlich der Lanthaniden (insbesondere Sc, Y, La, Ce), 8 (insbesondere Fe), 11 (insbesondere Au) und 13 (insbesondere Al) des Periodensystems der Elemente. Beispiele verwendbarer vierwertiger Kationen sind insbesondere die vierwertigen Kationen von Metallen der Lanthaniden (insbesondere Ce) sowie der Gruppe 4 (insbesondere Ti, Zr, Hf) des Periodensystems der Elemente. Die Metallkationen können sowohl allein als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung dreiwertiger Metallkationen. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Aluminiumkationen.

25

30

35

40

Von den genannten Metall-Kationen sind alle Metallsalze geeignet, die eine ausreichende Löslichkeit in dem zu verwendenden Lösungsmittel besitzen. Besonders geeignet sind Metallsalze mit schwach komplexierenden Anionen wie zum Beispiel Chlorid, Nitrat und Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, oder Dihydrogenphosphat, Bevorzugt sind Salze von Mono- und Dicarbonsäuren, Hydroxisäuren, Ketosäuren sowie Aminosäuren oder basische Salze. Beispiel Acetate, Propionate, Tartrate, Maleate, Citrate, Lactate, Malate und Succinate sind ebenso bevorzugt ist die Verwendung von Hydroxiden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von 2-Hydroxycarbonsäuresalzen wie Citraten und Lactaten. Beispiele besonders bevorzugter Metallsalze sind Alkali- und Erdalkalimetallaluminat und deren Hydrate, etwa Natriumaluminat und dessen Hydrate, Aluminiumacetat, Aluminiumpropionat, Aluminiumcitrat und Aluminiumlactat.

Die genannten Kationen und Salze können in Reinform oder als Gemisch verschiedener Kationen oder Salze verwendet werden. Die eingesetzten Salze des zwei und/oder dreiwertigen Metallkations können weitere Nebenbestandteile wie noch unneutralisierte Carbonsäure und/oder Alkalisalze der neutralisierten Carbonsäure enthalten. Bevorzugte Alkalisalze sind die des Natriums, Kaliums und des Ammoniums. Sie werden typischerweise als wässrige Lösung eingesetzt welche durch Auflösen der festen Salze in Wasser gewonnen wird, oder bevorzugt direkt als solche erzeugt wird, wodurch gegebenenfalls Trocknungs- und Reinigungsschritte vermieden werden. Vorteilhaft können auch die Hydrate der genannten Salze eingesetzt werden, die sich oft schneller in Wasser lösen als die wasserfreien Salze.

Die Einsatzmenge an Metallsalz beträgt im Allgemeinen mindestens 0,001 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form mindestens 0,1 Gew.-%, beispielsweise mindestens 0,4 Gew.-% sowie im Allgemeinen höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 2,5 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 1 Gew.-%, beispielsweise höchstens 0,7 Gew.-% jeweils bezogen auf die Masse des Grundpolymeren.

Das Salz des dreiwertigen Metallkations kann als Lösung oder Suspension eingesetzt werden. Als Lösungsmittel für die Metallsalze können Wasser, Alkohole, DMF, DMSO sowie Mischungen dieser Komponenten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Wasser und Wasser/Alkohol-Mischungen wie zum Beispiel Wasser/Methanol, Wasser/1,2-Propandiol und Wasser/1,3-Propandiol.

Die Behandlung des Grundpolymeren mit Lösung eines zwei- oder mehrwertigen Kations erfolgt in gleicher Weise wie die mit Oberflächennachvernetzer, einschließlich des Trocknungsschritts. Oberflächennachvernetzer und polyvalentes Kation können in einer gemeinsamen Lösung oder als getrennte Lösungen aufgesprüht werden. Das Aufsprühen der Metallsalz-Lösung auf die Superabsorberpartikel kann sowohl vor als auch

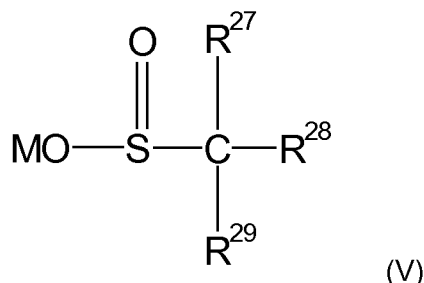
nach der Oberflächennachvernetzung erfolgen. In einem besonders bevorzugten Verfahren erfolgt die Aufsprühung der Metallsalz-Lösung im gleichen Schritt mit dem Aufsprühen der Vernetzer-Lösung, wobei beide Lösungen getrennt nacheinander oder gleichzeitig über zwei Düsen aufgesprüht werden, oder Vernetzer- und Metallsalz-Lösung vereint über eine Düse aufgesprüht werden können.

Sofern im Anschluss an die Oberflächennachvernetzung und/oder Behandlung mit Komplexbildner ein Trocknungsschritt durchgeführt wird, ist es vorteilhaft, aber nicht unbedingt notwendig, das Produkt nach der Trocknung zu kühlen. Die Kühlung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen, bequemerweise wird das Produkt dazu kontinuierlich in einen dem Trockner nachgeschalteten Kühler gefördert. Dazu kann jeder zur Abfuhr von Wärme aus pulverförmigen Feststoffen bekannte Apparat verwendet werden, insbesondere jede oben als Trocknungsapparat erwähnte Vorrichtung, sofern sie nicht mit einem Heizmedium, sondern mit einem Kühlmedium wie etwa mit Kühlwasser beaufschlagt wird, so dass über die Wände und je nach Konstruktion auch über die Rührorgane oder sonstige Wärmeaustauschflächen keine Wärme in den Superabsorber eingetragen, sondern daraus abgeführt wird. Bevorzugt ist die Verwendung von Kühlern, in denen das Produkt bewegt wird, also gekühlten Mischern, beispielsweise Schaufelkühlern, Scheibenkühlern oder Paddelkühlern. Der Superabsorber kann auch in der Wirbelschicht durch Einblasen eines gekühlten Gases wie kalter Luft gekühlt werden. Die Bedingungen der Kühlung werden so eingestellt, dass ein Superabsorber mit der für die Weiterverarbeitung gewünschten Temperatur erhalten wird. Typischerweise wird eine mittlere Verweilzeit im Kühler von im Allgemeinen mindestens 1 Minute, vorzugsweise mindestens 3 Minuten und in besonders bevorzugter Form mindestens 5 Minuten sowie im Allgemeinen höchstens 6 Stunden, vorzugsweise höchstens 2 Stunden und in besonders bevorzugter Weise höchstens 1 Stunde eingestellt und die Kühlleistung so bemessen, dass das erhaltene Produkt eine Temperatur von im Allgemeinen mindestens 0 °C, vorzugsweise mindestens 10 °C und in besonders bevorzugter Form mindestens 20 °C sowie im Allgemeinen höchstens 100 °C, vorzugsweise höchstens 80 °C und in besonders bevorzugter Form höchstens 60 °C aufweist.

Der oberflächennachvernetzte Superabsorber wird wahlweise in üblicher Weise gemahlen und/oder gesiebt. Mahlung ist hier typischerweise nicht erforderlich, meist ist aber zur Einstellung der gewünschten Partikelgrößenverteilung des Produkts das Absieben von gebildeten Agglomeraten oder Feinkorn angebracht. Agglomerate und Feinkorn werden entweder verworfen oder vorzugsweise in bekannter Weise und an geeigneter Stelle in das Verfahren zurückgeführt; Agglomerate nach Zerkleinerung. Die für oberflächennachvernetzte Superabsorber gewünschten Partikelgrößen sind die gleichen wie bei Grundpolymeren.

Wahlweise werden die erfindungsgemäßen Superabsorber mit weiteren Zusätzen versehen, die gegen Verfärbung stabilisieren.

- 5 Bekannte derartige Stabilisatoren gegen Verfärbung sind beispielsweise Derivate der Sulfinsäure. Besonders geeignete Derivate der Sulfinsäure sind beispielsweise Verbindungen der folgenden Formel (V):



- 10 worin
 M für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen 1, 2, 8, 9, 10, 12 oder 14 des Periodensystems der Elemente steht;
 R²⁷ für OH oder NR³⁰R³¹ steht, wobei R³⁰ und R³¹ unabhängig voneinander für H oder
 15 C₁-C₆-Alkyl stehen;
 R²⁸ für H oder eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diese Gruppe wahlweise 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₆-Alkyl, OH, O-C₁-C₆-Alkyl, Halogen und CF₃; und
 R²⁹ für COOM, SO₃M, COR³⁰, CONR³⁰R³¹ oder COOR³⁰ steht, wobei M, R³⁰ und R³¹
 20 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen oder, wenn R²⁸ für Aryl steht, das wahlweise wie oben angegeben substituiert ist, auch für H steht,
 Salze davon oder Gemische solcher Verbindungen und/oder Salze davon.

- In obiger Formel (V) steht Alkyl für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen, die vorzugsweise 1 - 6, insbesondere 1 - 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl etc. Entsprechendes gilt für die Alkylgruppen in O-Alkyl. Alkenyl steht für geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen, die vorzugsweise 3 - 8 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 - 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Eine bevorzugte Alkenylgruppe ist die Allylgruppe. Cycloalkyl steht insbesondere für C₁-C₆-Cycloalkyl, wobei Cyclopentyl und Cyclohexyl besonders bevorzugt sind. Aryl (auch in Aralkyl) steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl. Wenn der Arylrest für eine Phenylgruppe steht und substituiert ist, so weist er vorzugsweise zwei Substituenten auf. Diese sind insbesondere in 2- und/oder 4-Stellung vorhanden.

- 35 Halogen steht für F, Cl, Br und I, vorzugsweise für Cl und Br.

M steht vorzugsweise für ein Ammonium-, Alkalimetall- oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions. Geeignete Alkalimetallionen sind insbesondere Natrium- und Kaliumionen, geeignete Erdalkalimetallionen sind vor allem Magnesium-, Strontium- und Calciumionen.

5

R²⁷ steht vorzugsweise für eine Hydroxi- oder Aminogruppe.

R²⁸ steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Arylgruppe, die wie oben substituiert sein kann. Vorzugsweise weist sie einen oder zwei Hydroxi- und/oder Alkoxy substituenten auf.

10

R²⁹ steht vorzugsweise entweder für COOM oder COOR³⁰ (M und R³⁰ besitzen die oben angegebenen Bedeutungen) oder, wenn R²⁷ für Aryl steht, das wie oben angegeben substituiert sein kann, auch für ein Wasserstoffatom.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Superabsorber Verbindungen der obigen Formel, worin M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht; R²⁷ für eine Hydroxi- oder Aminogruppe steht; R²⁸ für H oder Alkyl steht und R²⁹ für COOM oder COOR³⁰ steht, wobei, wenn R²⁹ für COOM steht, M in diesem COOM-Rest für H, ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetallions steht und wenn R²⁹ für COOR³⁰ steht, R³⁰ für C₁-C₆-Alkyl steht.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der Superabsorber Verbindungen der obigen Formel, worin M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht; R²⁷ für eine Hydroxi- oder Aminogruppe steht; R²⁸ für Aryl, das wahlweise wie oben angegeben substituiert ist, insbesondere für Hydroxyphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl steht; und R²⁹ für ein Wasserstoffatom steht.

25

Die Gruppen 1 (H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), 2 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 8 (Fe, Ru, Os), 9 (Co, Rh, Ir), 10 (Ni, Pd, Pt), 12 (Zn, Cd, Hg) und 14 (C, Si, Ge, Sn, Pb) des Periodensystems der Elemente in der aktuellen Nummerierung der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 104 T.W. Alexander Drive, Building 19, Research Triangle Park, NC 27709, U.S.A., www.iupac.org), der für Nomenklatur im Bereich der Chemie zuständigen internationalen Organisation, entsprechen den Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa und VIIIb in der von CAS (Chemical Abstracts Service, 2540 Olentangy River Road, Columbus, OH 43202, U.S.A., www.cas.org) verwendeten Nummerierung.

30

35

Die Sulfinsäurederivate der obigen Formel können in Reinform verwendet werden, wahlweise aber auch in dem aus der Herstellung solcher Verbindungen auf übliche Weise resultierenden Gemisch mit dem Sulfid des entsprechenden Metallions und der entsprechenden Sulfonsäure. Die Herstellung derartiger Sulfinsäurederivate der obigen Formel ist bekannt und beispielsweise in WO 99/18 067 A1 beschrieben. Sie sind auch gängige Handelswaren und beispielsweise in der Form von Gemischen aus dem Natri-

40

umsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit von L. Brüggemann KG (Salzstraße 131, 74076 Heilbronn, Deutschland, www.brueggemann.com) unter den Bezeichnungen BRÜGGOLIT® FF6M oder BRÜGGOLIT® FF7, alternativ BRUGGOLITE® FF6M oder
5 BRUGGOLITE® FF7 erhältlich.

Wahlweise wird der erfindungsgemäße Superabsorber auch mit mindestens einem anorganischen wasserunlöslichen partikulären Feststoff versetzt. Grundsätzlich ist da-
für jedes anorganische wasserunlösliche Pulver geeignet. Beispiele sind im Allgemei-
10 nen feste, chemisch inerte (d.h., im Superabsorber nicht störende) Stoffe wie Oxide, Oxidhydroxide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate Zeolithe, anorganische Pigmente, Mineralien oder Tone. Beispiele sind Sulfate wie Magnesiumsulfat oder Bariumsulfat, Carbonate wie Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat oder Dolomit, Silikate wie Calciumsilikat oder Magnesiumsilikat, Carbide wie Perlit oder Siliciumcarbid, Diatomeenerde
15 oder Flugasche.

Geeignete Oxide sind die Metalloxide der Gruppen 2 bis 14 des Periodensystems der Elemente einschließlich der Lanthaniden und Actiniden. Beispiele besonders geeigneter Oxide sind Magnesiumoxid, Calciumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Titandioxid,
20 Zirkondioxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Mangandioxid, Eisenoxid, Kobaltoxid, Nickeloxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Boroxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zinnoxid, Bleioxid, Lanthanoxid oder Ceroxid. Zur Klarstellung: Die Verwendung eines Trivialnamens für Metalloxide soll keine Aussage über die Wertigkeit des Metalls und die Stöchiometrie des Oxids sein. Falls ein Element mehrere Oxide bildet,
25 sind im Allgemeinen alle geeignet. Im Einzelfall wird das Oxid nach für den Einzelfall spezifischen Erwägungen ausgewählt, beispielsweise nach Preis, Toxizität, Stabilität oder Farbe. Beispiele besonders geeigneter Oxide sind Titandioxid, insbesondere in den Modifikationen Anatas oder Rutil, gefälltes oder durch Pyrolyse hergestelltes Siliciumdioxid.

30 Tone sind Silikate oder Alumosilikate die üblicherweise durch bergmännischen Abbau natürlicher Sedimente und gelegentlich auch deren weitere Verarbeitung gewonnen werden. Manche Tone werden jedoch synthetisch hergestellt.

35 Es können auch Gemische dieser Substanzen eingesetzt werden.

Der anorganische wasserunlösliche Feststoff ist partikulär, er liegt in Pulverform vor. Die mittlere Partikelgröße ist typischerweise im Bereich von mindestens 0,001 µm, vorzugsweise mindestens 0,002 µm, in besonders bevorzugter Form von mindestens
40 0,005 und am meisten bevorzugten von mindestens 0,01 µm sowie im Allgemeinen von höchstens 500 µm, vorzugsweise höchstens 200 µm, in besonders bevorzugter Form höchstens 100 µm und in ganz besonders bevorzugter Form von höchstens

50 µm. Die Partikel können selbst Aggregate oder Agglomerate von kleineren Primärpartikeln sein. Die Partikelgröße kann mittels Siebanalyse bestimmt werden, aber einfacher und daher bevorzugt ist die Bestimmung der Partikelgröße mittels Laserbeugungstechnik. Diese Verfahren sind wohlbekannt und werden routinemäßig auf dazu geeigneten und kommerziell erhältlichen Geräten durchgeführt.

Die vorstehend genannten optionalen weiteren Stabilisatoren gegen Verfärbung und der anorganische wasserunlösliche partikuläre Feststoff werden, sofern sie zugegeben werden, in Mengen von jeweils im Allgemeinen mindestens 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,001 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form mindestens 0,025 Gew.-% sowie im Allgemeinen höchstens 3 Gew.-%, in bevorzugter Form höchstens 2 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 0,5 Gew.-% zugegeben, jeweils auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Superabsorbers bezogen. Im Allgemeinen ist beim erfindungsgemäßen, Erdalkalisalz enthaltenden Superabsorber eine geringere Menge an bekannten Stabilisatoren gegen Verfärbung notwendig als ohne Erdalkalisalz.

Die Mischung von Superabsorbern mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Stabilisatoren gegen Verfärbung, optionalen weiteren Stabilisatoren und dem anorganischen wasserunlöslichen partikulären Feststoff kann durch jedes bekannte Mischverfahren erfolgen. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Stabilisatoren gegen Verfärbung, sofern in fester Form, und der anorganische wasserunlösliche partikuläre Feststoff werden in Substanz oder als Suspension in einem Lösungs- oder Suspensionsmittel eingemischt, die erfindungsgemäß zu verwendenden Stabilisatoren gegen Verfärbung, sofern in gelöster oder flüssiger Form und optionale weitere Stabilisatoren können wahlweise auch in Lösung oder flüssiger Form eingemischt werden. Vorzugsweise werden die Stabilisatoren aufgrund der leichteren homogenen Verteilung dem Superabsorber als Pulver oder Suspension eingemischt. Dabei wird nicht notwendigerweise eine einfach durch mechanische Maßnahmen trennbare physikalische Mischung erzeugt. Die Zusatzstoffe können durchaus eine festere Verbindung mit dem Superabsorber eingehen, beispielsweise als vergleichsweise fest anhaftende Oberflächenschicht oder als fest an der Oberfläche der Superabsorberpartikel anhaftende Partikel. Die Einmischung der Zusatzstoffe in den bekannten Superabsorber kann durchaus auch als „Beschichtung“ verstanden und bezeichnet werden.

Falls zur Beschichtung eine Lösung oder Suspension verwendet wird, wird als Lösungs- oder Suspensionsmittel ein Lösungs- oder Suspensionsmittel verwendet, das sowohl mit dem Superabsorber wie auch mit dem Zusatzstoff chemisch verträglich ist, also keine unerwünschten chemischen Reaktionen damit eingeht. Typischerweise wird Wasser oder ein organisches Lösungsmittel verwendet, beispielsweise ein Alkohol oder Polyol, oder Mischungen davon. Beispiele geeigneter Lösungs- oder Suspensionsmittel sind Wasser, Isopropanol/Wasser, 1,3-Propandiol/Wasser und Propylengly-

kol/Wasser, wobei das Mischungsmassenverhältnis vorzugsweise von 20:80 bis 40:60 beträgt. Wird ein Suspensionsmittel für die erfindungsgemäß zu verwendenden Stabilisatoren oder den anorganischen partikulären Feststoff verwendet, so ist Wasser bevorzugt. Der Lösung oder Suspension kann ein Tensid zugesetzt werden.

5

Stabilisatoren und sonstige Zusatzstoffe werden, sofern sie nicht der Monomermischung oder dem polymerisierenden Gel zugegeben werden, im Allgemeinen auf genau die gleiche Weise mit dem Superabsorber vermischt wie die zur Oberflächennachvernetzung auf den Superabsorber aufgebrachte, einen Oberflächennachvernetzer enthaltende Lösung oder Suspension, wie weiter unten beschrieben. Der Zusatzstoff kann als Bestandteil der zur Oberflächennachvernetzung aufgebrachten Lösung oder einer ihrer Komponenten auf einen (noch) nicht nachvernetzten Superabsorber (ein „Grundpolymer“ oder „Basispolymer“) aufgebracht, also der Lösung des Oberflächennachvernetzers oder einer ihrer Komponenten zugesetzt werden. Der mit Oberflächennachvernetzungsmittel und Zusatzstoffen beschichtete Superabsorber durchläuft dann die weiteren zur Oberflächennachvernetzung erforderlichen Verfahrensschritte, beispielsweise eine thermisch induzierte Reaktion des Oberflächennachvernetzungsmittels mit dem Superabsorber. Dieses Verfahren ist vergleichsweise einfach und wirtschaftlich.

20

Falls höchste Stabilität gegen Verfärbung wesentlich ist, werden Stabilisatoren und Zusatzstoffe vorzugsweise nach der Oberflächennachvernetzung in einem eigenen Verfahrensschritt aufgebracht. Falls Stabilisatoren und Zusatzstoffe als Lösung oder Suspension aufgebracht werden, erfolgt die Aufbringung dabei auf den bereits oberflächennachvernetzten Superabsorber in gleicher Weise wie die Aufbringung des Oberflächennachvernetzungsmittels auf das Grundpolymer. Meist, aber nicht notwendigerweise wird anschließend ebenso wie bei der Oberflächennachvernetzung erwärmt, um den Superabsorber wieder zu trocknen. Die bei dieser Trocknung eingestellte Temperatur liegt dann aber im Allgemeinen bei höchstens 110 °C, vorzugsweise höchstens 100 °C und in besonders bevorzugter Weise höchstens 90 °C, um unerwünschte Reaktionen des Zusatzstoffs zu vermeiden. Die Temperatur wird so eingestellt, dass in Anbetracht der Verweilzeit im Trocknungsaggregat der gewünschte Wassergehalt des Superabsorbers erreicht wird. Es ist durchaus auch möglich und bequem, den Zusatzstoff einzeln oder gemeinsam mit anderen üblichen Hilfsmitteln, beispielsweise Staubbindemitteln, Mitteln gegen Verbackung oder Wasser zur Rückbefeuchtung des Superabsorbers, wie unten für diese Hilfsmittel beschrieben zuzugeben, beispielsweise in einem der Oberflächennachvernetzung nachgeschalteten Kühler. Die Temperatur der Polymerpartikel beträgt in diesem Fall zwischen 0 °C und 190 °C, bevorzugt weniger als 160 °C, mehr bevorzugt weniger als 130 °C, noch mehr bevorzugt weniger als 100 °C, und am meisten bevorzugt weniger als 70 °C. Die Polymerpartikel werden gegebenenfalls nach Beschichtung zügig auf Temperaturen unterhalb einer etwaigen Zersetzungstemperatur des Zusatzstoffs abgekühlt.

40

Wahlweise können auf die Oberfläche der Superabsorberpartikel, ob nicht nachvernetzt oder nachvernetzt, im Herstellverfahren in jedem Prozessschritt bei Bedarf alle bekannten Beschichtungen, wie filmbildende Polymere, thermoplastische Polymere, Dendrimere, polykationische Polymere (wie beispielsweise Polyvinylamin, Polyethylenimin oder Polyallylamin), oder alle dem Fachmann bekannten wasserlöslichen mono- oder polyvalenten Metallsalze, wie beispielsweise Aluminiumsulfat, Natrium-, Kalium-, Zirkonium- oder Eisensalze zusätzlich aufgebracht werden. Beispiele für nützliche Alkalimetallsalze sind Natrium- und Kaliumsulfat, Natrium- und Kaliumlactate, -citrate, -sorbate. Dadurch können zusätzliche Effekte, beispielsweise eine verringerte Verbackungsneigung des Endprodukts oder des Zwischenprodukts im jeweiligen Prozessschritt des Herstellverfahrens, verbesserte Verarbeitungseigenschaften oder eine weiter gesteigerte Flüssigkeitsleitfähigkeit (SFC) erreicht werden. Wenn Zusatzstoffe in Form von Dispersionen eingesetzt und aufgesprüht werden, dann werden sie bevorzugt als wässrige Dispersionen eingesetzt, und es wird bevorzugt noch zusätzlich ein Entstaubungsmittel zur Fixierung des Additivs auf der Oberfläche des Superabsorbers aufgebracht. Das Entstaubungsmittel wird dann entweder direkt der Dispersion des anorganischen pulvrigen Additivs hinzugefügt, optional kann es auch als separate Lösung vor, während, oder nach dem Auftrag des anorganischen pulvrigen Additivs durch Aufsprühen hinzugefügt werden. Am meisten bevorzugt ist die gleichzeitige Aufsprühung von Nachvernetzungsmittel, Entstaubungsmittel und pulvrigen anorganischen Additiv in der Nachvernetzung. In einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante wird das Entstaubungsmittel aber separat im Kühler zugegeben, beispielsweise durch Aufsprühen von oben, unten oder von der Seite. Besonders geeignete Entstaubungsmittel, die auch zur Fixierung pulvriger anorganischer Additive an der Oberfläche der wasserabsorbierenden Polymerpartikel dienen können, sind Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 20000 g/mol, Polyglyzerin, 3- bis 100-fach ethoxylierte Polyole, wie Trimethylolpropan, Glyzerin, Sorbitol und Neopentylglykol. Besonders geeignet sind 7- bis 20-fach ethoxyliertes Glyzerin oder Trimethylolpropan, wie beispielsweise Polyol TP 70® (Perstorp, SE). Letztere haben insbesondere den Vorteil, dass sie die Oberflächenspannung eines wässrigen Extrakts der wasserabsorbierenden Polymerpartikel nur unwesentlich herabsetzen.

Es ist ebenso möglich, den erfindungsgemäßen Superabsorber durch Wasserzusatz auf einen gewünschten Wassergehalt einzustellen.

Alle Beschichtungen, Feststoffe, Zusätze und Hilfsstoffe können jeweils in separaten Verfahrensschritten zugegeben werden, meist ist jedoch die bequemste Methode, sie – falls sie nicht während der Versetzung des Grundpolymers mit Oberflächennachvernetzungsmittel zugegeben werden – dem Superabsorber im Kühler zuzugeben, etwa durch Aufsprühen einer Lösung oder Zugabe in feinteiliger fester oder in flüssiger Form.

Die erfindungsgemäßen Superabsorber weisen im Allgemeinen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC, Messmethode s. unten) von mindestens 5 g/g, vorzugsweise von mindestens 10 g/g und in besonders bevorzugter Form von mindestens 20 g/g auf.

5 Üblicherweise liegt sie nicht über 40 g/g.

Die erfindungsgemäßen Superabsorber weisen, sofern sie oberflächennachvernetzt sind, typischerweise eine Absorption unter Druck (AUL0.7psi, Messmethode s. unten) von mindestens 18 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 22 g/g und üblicherweise nicht über 30 g/g auf.

10

Die erfindungsgemäßen Superabsorber weisen weiterhin typischerweise eine Flüssigkeitsweiterleitung (SFC, Messmethode s. unten) von mindestens $10 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$, vorzugsweise mindestens $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$, bevorzugt mindestens $40 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$ und üblicherweise nicht über $1000 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$ auf.

15

Der L-Wert des Superabsorbers (CIE-Farbzahl) beträgt im nicht gelagerten Zustand typischerweise mindestens 75, vorzugsweise mindestens 80, besonders bevorzugt mindestens 85 und höchstens 100.

20

Der a-Wert des Superabsorbers (CIE-Farbzahl) beträgt im nicht gelagerten Zustand typischerweise von -2,5 bis +2,5, vorzugsweise von -2,0 bis +2,0, besonders bevorzugt von -1,5 bis +1,5.

25 Der b-Wert des Superabsorbers (CIE-Farbzahl) beträgt im nicht gelagerten Zustand typischerweise von 0 bis 12, vorzugsweise von 2 bis 11.

Nach dem unten beschriebenen, relativ belastenden Alterungstest weist der erfindungsgemäße Superabsorber nach Messung für die L- und a-Werte nur wenig verschlechterte Ergebnisse gegenüber dem nicht-gelagerten Zustand auf, insbesondere b-Werte von vorzugsweise nicht mehr als 13, besonders bevorzugt nicht mehr als 12, auf. Ein b-Wert oberhalb 12 ist in Damenhygieneartikeln und ultradünnen Windeln kritisch; ein b-Wert von mehr als 15 ist auch bereits in üblichen Windeln kritisch da diese Verfärbung vom Verbraucher bei Benutzung wahrgenommen werden kann.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hygieneartikel, enthaltend erfindungsgemäße Superabsorber, vorzugsweise ultradünne Windeln, enthaltend eine absorbierende Schicht bestehend aus 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, erfindungsgemäßer Superabsorber, wobei die Umhüllung der absorbierenden Schicht selbstverständlich nicht berücksichtigt ist.

35

40

Ganz besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Superabsorber auch zur Herstellung von Laminaten und Kompositstrukturen, wie sie beispielsweise in der US 2003/0181115 sowie der US 2004/0019342 beschrieben sind, geeignet. Zusätzlich zu den in beiden Schriften zur Herstellung solcher neuer absorbierenden Strukturen beschriebenen Schmelzklebern und insbesondere den in der US 2003/0181115 beschriebenen Fasern aus Schmelzklebern, an die die Superabsorberpartikel gebunden ist, eignen sich die erfindungsgemäßen Superabsorber auch zur Herstellung von vollkommen analogen Strukturen unter Verwendung von UV-vernetzbaaren Schmelzklebern, welche beispielsweise als AC-Resin® (BASF SE, Deutschland) vertrieben werden. Diese UV-vernetzbaaren Schmelzkleber haben den Vorteil bereits bei 120 bis 140 °C verarbeitbar zu sein, daher sind sie mit vielen thermoplastischen Substraten besser kompatibel. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, dass UV-vernetzbaare Schmelzkleber toxikologisch sehr unbedenklich sind und auch keine Ausdünstungen in den Hygieneartikeln verursachen. Ein ganz wesentlicher Vorteil, im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Superabsorbern, ist die Eigenschaft der UV-vernetzbaaren Schmelzkleber während der Verarbeitung und Vernetzung nicht zur Vergilbung zu neigen. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn ultradünne oder teilweise transparente Hygieneartikel hergestellt werden sollen. Die Kombination der erfindungsgemäßen Superabsorber mit UV-vernetzbaaren Schmelzklebern ist daher besonders vorteilhaft. Geeignete UV-vernetzbaare Schmelzkleber sind beispielsweise beschrieben in EP 0 377 199 A2, EP 0 445 641 A1, US 5,026,806, EP 0 655 465 A1 und EP 0 377 191 A2.

Der erfindungsgemäße Superabsorber kann außerdem in anderen Gebieten der Technik eingesetzt werden, bei denen Flüssigkeiten, insbesondere Wasser oder wässrige Lösungen absorbiert werden. Diese Gebiete sind beispielsweise Lagerung, Verpackung, Transport (als Bestandteile von Verpackungsmaterial für wasser- oder feuchtigkeitsempfindliche Artikel, etwa zum Blumentransport, auch als Schutz gegen mechanische Einwirkungen); Tierhygiene (in Katzenstreu); Lebensmittelverpackung (Transport von Fisch, Frischfleisch; Absorption von Wasser, Blut in Frischfisch- oder -fleischverpackungen); Medizin (Wundpflaster, wasserabsorbierendes Material für Brandverbände oder für andere nässende Wunden), Kosmetik (Trägermaterial für Pharmachemikalien und Medikamente, Rheumapflaster, Ultraschallgel, Kühlgel, Kosmetikverdicker, Sonnenschutz); Verdicker für Öl/Wasser bzw. Wasser/Öl-Emulsionen; Textilien (Feuchtigkeitsregulation in Textilien, Schuheinlagen, zur Verdampfungskühlung, etwa in Schutzkleidung, Handschuhen, Stirnbändern); chemisch-technische Anwendungen (als Katalysator für org. Reaktionen, zur Immobilisierung großer funktioneller Moleküle wie Enzymen, als Adhäsionsmittel bei Agglomerationen, Wärmespeicher, Filtrationshilfsmittel, hydrophile Komponente in Polymerlaminaten, Dispergiermittel, Verflüssiger); als Hilfsmittel beim Pulverspritzguss, im Bau- und Konstruktionswesen (Installation, in lehmbasierenden Putzen, als vibrationshemmendes Medium, Hilfsmittel bei Tunnelgrabungen in wasserreichem Untergrund, Kabelummantelung); Wasserbehandlung, Abfallbehandlung, Wasserabtrennung (Enteisungsmittel, wiederverwendbare

Sandsäcke); Reinigung; Agrarindustrie (Bewässerung, Rückhaltung von Schmelzwasser und Tauniederschläge, Kompostierungszusatz, Schutz der Wälder vor Pilz-/Insektenbefall, verzögerte Freisetzung von Wirkstoffen an Pflanzen); zur Brandbekämpfung oder zum Brandschutz; Coextrusionsmittel in thermoplastischen Polymeren (z. B. zur Hydrophilierung von Mehrschichtfolien); Herstellung von Folien und thermoplastischen Formkörpern, die Wasser absorbieren können (z.B. Regen- und Tauwasser speichernde Folien für die Landwirtschaft; Superabsorber enthaltende Folien zum Frischhalten von Obst und Gemüse, die in feuchte Folien verpackt werden; Superabsorber-Polystyrol Coextrudate, beispielsweise für Lebensmittelverpackungen wie Fleisch, Fisch, Geflügel, Obst und Gemüse); oder als Trägersubstanz in Wirkstoffformulierungen (Pharma, Pflanzenschutz).

Die erfindungsgemäßen Artikel zur Absorption von Flüssigkeit unterscheiden sich von bekannten dadurch, dass sie den erfindungsgemäßen Superabsorber enthalten.

Es wurde außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Artikeln zur Absorption von Flüssigkeit, insbesondere Hygieneartikeln gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man bei der Herstellung des betreffenden Artikels mindestens einen erfindungsgemäßen Superabsorber einsetzt. Im übrigen sind Verfahren zur Herstellung solcher Artikel unter Einsatz von Superabsorber bekannt.

Testmethoden

Der Superabsorber wird mit den nachfolgend beschriebenen Testmethoden geprüft.

Die nachfolgend beschriebenen, mit "WSP" bezeichneten Standard-Testmethoden werden beschrieben in: "Standard Test Methods for the Nonwovens Industry", Ausgabe 2005, gemeinsam herausgegeben von den "Worldwide Strategic Partners" EDANA (European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugène Plasky, 157, 1030 Brussels, Belgium, www.edana.org) und INDA (Association of the Nonwoven Fabrics Industry, 1100 Crescent Green, Suite 115, Cary, North Carolina 27518, U.S.A., www.inda.org). Diese Veröffentlichung ist sowohl von EDANA als auch von INDA erhältlich.

Alle nachfolgend beschriebenen Messungen sollten, wenn nicht anders angegeben, bei einer Umgebungstemperatur von 23 ± 2 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 ± 10 % durchgeführt werden. Die Superabsorberpartikel werden vor der Messung gut durchmischt, wenn nicht anders angegeben.

Zentrifugenretentionskapazität (CRC, Centrifuge Retention Capacity)

Die Zentrifugenretentionskapazität des Superabsorbers wird gemäß der Standard-Testmethode Nr. WSP 241.5-05 "Centrifuge retention capacity" bestimmt.

Absorption unter Druck (AUL0.3psi, „Absorbency Under Load of 0.3 psi“)

5

Die Absorption unter einem Druck von 2068 Pa (0.3 psi) des Superabsorbers wird gemäß der Standard-Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption under pressure" bestimmt.

10 Absorption unter Druck (AUL0.7psi, „Absorbency Under Load of 0.7 psi“)

Die Absorption unter einem Druck von 4826 Pa (0.7 psi) des Superabsorbers wird analog der Standard-Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption under pressure" bestimmt, wobei jedoch ein Gewicht mit 49 g/cm² (führt zu einem Druck von 0.7 psi) statt eines Gewichts mit 21 g/cm² (führt zu einem Druck von 0.3 psi) verwendet wird.

15

Flüssigkeitsweiterleitung (SFC, „Saline Flow Conductivity“)

Die Flüssigkeitsweiterleitung einer vom Superabsorber durch Flüssigkeitsabsorption gebildeten gequollenen Gelschicht wird unter Druckbelastung von 0.3 psi (2068 Pa), wie in EP 0 640 330 A1 beschrieben, als Gel-Layer-Permeability einer gequollenen Gelschicht aus Superabsorberpartikeln bestimmt, wobei die in zuvor genannter Patentanmeldung auf Seite 19 und in Figur 8 beschriebene Apparatur dahingehend modifiziert ist, dass die Glasfritte (40) nicht mehr verwendet wird, der Stempel (39) aus gleichem Kunststoffmaterial besteht wie der Zylinder (37) und jetzt über die gesamte Auflagefläche gleichmäßig verteilt 21 gleichgroße Bohrungen enthält. Die Vorgehensweise sowie Auswertung der Messung bleibt unverändert gegenüber EP 0 640 330 A1. Der Durchfluss wird automatisch erfasst.

20

25

30 Die Flüssigkeitsweiterleitung (SFC) wird wie folgt berechnet:

$$\text{SFC [cm}^3\text{/s/g]} = (\text{Fg}(t=0) \times L_0) / (d \times A \times \text{WP}),$$

wobei $\text{Fg}(t=0)$ der Durchfluss an NaCl-Lösung in g/s ist, der anhand einer linearen Regressionsanalyse der Daten $\text{Fg}(t)$ der Durchflussbestimmungen durch Extrapolation gegen $t=0$ erhalten wird, L_0 die Dicke der Gelschicht in cm, d die Dichte der NaCl-Lösung in g/cm³, A die Fläche der Gelschicht in cm² und WP der hydrostatische Druck über der Gelschicht in dyn/cm² darstellt.

35

40 Permeabilität (FSGBP, „Free Swell Gel Bed Permeability“)

Die Permeabilität wird bestimmt wie in US 2005/0 256 757 A1 in Absätzen [0061] bis [0075] beschrieben.

Feuchtegehalt des Hydrogels (Restfeuchte, Wassergehalt)

5

Der Wassergehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der Standard-Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Moisture content" bestimmt.

Mittlere Partikelgröße

10

Die mittlere Partikelgröße der Produktfraktion wird gemäß der Standard-Testmethode Nr. WSP 220.2-05 "Particle size distribution" ermittelt.

CIE-Farbzahl (L, a, b)

15

Die Farbmessung wird entsprechend dem CIELAB-Verfahren (Hunterlab, Band 8, Jahrgang 1996, Heft 7, Seiten 1 bis 4) mit einem Colorimeter, Modell „LabScan XE S/N LX17309" (HunterLab, Reston, U.S.A.) durchgeführt. Dabei werden die Farben über die Koordinaten L, a und b eines dreidimensionalen Systems beschrieben. Dabei gibt L die Helligkeit an, wobei L = 0 schwarz und L = 100 weiß bedeutet. Die Werte für a und b geben die Position der Farbe auf den Farbachsen rot/grün bzw. gelb/blau an, wobei +a für rot, -a für grün, +b für gelb und -b für blau steht. Nach der Formel $HC60 = L - 3b$ wird der HC60-Wert berechnet.

20

25 Die Farbmessung entspricht dem Dreibereichsverfahren nach DIN 5033-6.

Alterungstest

30

Messung 1 (anfängliche Farbe): Eine Plastischale mit 9 cm Innendurchmesser wird mit Superabsorberpartikeln überfüllt und diese dann mit einem Messer über den Rand glatt gestrichen und die CIE-Farbzahlen sowie der HC60-Wert bestimmt.

35

Messung 2 (nach Alterung): Eine Plastischale mit 9 cm Innendurchmesser wird mit Superabsorberpartikeln überfüllt und diese dann mit einem Messer über den Rand glatt gestrichen. Die Schale wird dann offen in einen auf 60 °C temperierten Klimaschrank bei konstanter relativer Luftfeuchte von 86% gestellt. Die Schale wird nach Ablauf von 21 Tagen herausgenommen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die CIE-Farbzahlen bestimmt.

40

Beispiele

Allgemeine Vorschrift I: trockene Mischungen

Die zu mischenden Komponenten werden in eine Polyethylen-Probenflasche (500 ml Fassungsvermögen) gegeben und mit einem Taumelmischer (Typ T2C; Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basel; Schweiz) 15 Minuten lang innig vermischt.

5

Allgemeine Vorschrift II: Nassmischung

Der Superabsorber wird in einem Pflugschar®-Mischer (Hersteller: Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH, Elsener-Straße 7 – 9, 33102 Paderborn, Deutschland; Typ M5) bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 250 Umdrehungen pro Minute mittels einer Zweistoff-Sprühdüse mit der jeweils angegebenen Menge der jeweiligen Lösung beschichtet. Nach dem Aufsprühen wird noch 15 Minuten bei einer Wellendrehzahl von 80 Umdrehungen pro Minute nachgemischt, das Produkt im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C und 250 mbar Druck 60 Minuten lang getrocknet und mittels eines 850 µm-Siebs von Klumpen befreit.

10
15

Als Basis für die Beispiele 1 bis 15 wurde der kommerziell erhältliche Superabsorber Hysorb® B 7055 (BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland) verwendet.

20 Beispiel 1

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,050 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

25 Beispiel 2

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,060 g Calciumbis[monoethyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonat] nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

30 Beispiel 3

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,075 g 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

35 Beispiel 4

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,100 g 4,4-Thio-bis(6-tert.-butyl-meta-kresol) nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

40 Beispiel 5

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,040 g Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

Beispiel 6

5

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,130 g Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

Beispiel 7

10

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,050 g 4,6-Bis(dodecylthiomethyl)-ortho-kresol nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

Beispiel 8

15

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,070 g 3,3',3',5,5',5'-Hexa-tert.butyl-a,a',a'-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-para-kresol nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

Beispiel 9

20

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,050 g N,N-Hexan-1,3-diylbis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionamid)) nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

Beispiel 10

25

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,050 g Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

Beispiel 11

30

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,060 g 3,9-Bis(octa-decyloxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

Beispiel 12

35

100 g HySorb® B 7055 wurden mit 0,040 g Bis-(2,4-di-tert.-butylphenol)pentaerythrit-diphosphit nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

Beispiel 13

40

HySorb® B 7055 wurde nach der allgemeinen Vorschrift II mit 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Superabsorbers, einer 4,0 Gew.-%igen Lösung von Calcium-bis[monoethyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonat] in Methanol beschichtet.

5 Beispiel 14

HySorb® B 7055 wurde nach der allgemeinen Vorschrift II mit 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Superabsorbers, einer 2,5 Gew.-%igen Lösung von Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit in iso-Propanol beschichtet.

10

Beispiel 15

HySorb® B 7055 wurde nach der allgemeinen Vorschrift II mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Superabsorbers, einer 40 Gew.-%igen wässrigen Dispersion von Ethylenbis(oxyethylen)bis-3-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)-propionat) beschichtet. Abweichend von der allgemeinen Vorschrift II wurde das Produkt nicht getrocknet, sondern nach dem Mischen direkt abgesiebt.

15

Die so hergestellten beschichteten Superabsorber wurden dem Alterungstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäßen Superabsorber nach Alterung deutlich heller und weniger verfärbt sind.

20

Tabelle 1

Beispiel	Zusatz*)	nach Alterung			
		L	a	b	HC 60
		64,8	4,8	17,8	11,5
	Hysorb® B 7055 ohne Zusatz**)				
1	0,050 Gew.-% 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol	77,2	2,0	11,4	43,0
2	0,060 Gew.-% Calciumbis[monoethyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonat]	81,0	0,7	10,4	49,9
3	0,075 Gew.-% 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure	75,2	2,4	11,8	39,8
4	0,100 Gew.-% 4,4-Thio-bis(6-tert.-butyl-meta-kresol)	80,8	1,2	11,3	46,9
5	0,040 Gew.-% Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)	80,3	1,5	10,9	47,6
6	0,130 Gew.-% Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)	83,4	0,5	9,8	54,0
7	0,050 Gew.-% 4,6-Bis(dodecylthiomethyl)-ortho-kreso	81,2	0,8	10,1	50,9
8	0,070 Gew.-% 3,3',3',5',5'-Hexa-tert.butyl-a,a',a'-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-para-kresol	79,9	0,9	10,8	47,2
9	0,050 Gew.-% N,N-Hexan-1,3-diylobis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid))	74,8	1,7	12,3	37,9
10	0,050 Gew.-% Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit	76,3	2,2	13,2	36,7
11	0,060 Gew.-% 3,9-Bis(octa-decyloxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan	79,1	1,6	10,8	46,7
12	0,040 Gew.-% Bis-(2,4-di-tert.-butylphenol)pentaerythritdiphosphit	77,9	1,9	11,8	42,5
13	0,060 Gew.-% Calciumbis[monoethyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonat]	73,9	2,7	13,6	33,1
14	0,050 Gew.-% Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit, „nass“	63,6	5,1	18,3	8,7
15	0,200 Gew.-% Ethylenbis(oxyethylen)bis-3-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)-propionat)	75,6	2,1	12,6	37,8

*) Menge jeweils bezogen auf Superabsorber; **) anfängliche Farbe L = 93,4; a= 3,7; b= 4,8; HC60 = 79,1

Beispiel V16 (Vergleich)

In einem 2 L Edelstahlbecher wurden 326,7 g 50 Gew.-%ige Natronlauge und 675 g gefrorenes, entionisiertes Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 392,0 g Acrylsäure
5 zugegeben, wobei die die Geschwindigkeit der Zugabe so eingestellt wurde, dass die Temperatur 35 °C nicht überstieg. Der Mischung wurde dann unter Rühren mit Hilfe eines Kühlbades abgekühlt. Wenn die Temperatur der Mischung auf 20 °C abgefallen war, wurden 1,08 g Triacrylat dreifach ethoxylierten Glycerins (Laromer® PO 9044V, BASF SE; Ludwigshafen, Deutschland), 0,041 g 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-
10 1-on (DAROCUR® 1173, Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Schweiz) und 0,014 g 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (IRGACURE® 651, Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Schweiz) zugesetzt. Es wurde weiter abgekühlt, und bei Erreichen von 15 °C wurde die Mischung durch Durchleiten von Stickstoff mittels einer Glasfritte von Sauerstoff befreit. Beim Erreichen von 0 °C wurden 0,51 g Natriumpersulfat (gelöst in
15 5 ml Wasser) und 0,06 g Wasserstoffperoxid (gelöst in 6 ml Wasser) zugesetzt und die Monomerlösung wurde in eine Glasschale überführt. Die Glasschale war so dimensioniert, dass sich eine Schichtdicke der Monomerlösung von 5 cm einstellte. Anschließend wurden 0,047 g Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit
20 (Brüggolit® FF6, L. Brüggemann KG, Salzstraße 131, 74076 Heilbronn, Deutschland), gelöst in 5 ml Wasser, zugesetzt und die Monomerlösung mit Hilfe eines Glasstabes kurz durchgerührt. Die Glasschale mit der Monomerlösung wurde unter eine UV-Lampe gestellt (UV-Intensität = 25 mW/cm²), wobei die Polymerisation einsetzte. Nach 16 Minuten wurde das erhaltene Gel dreimal mit Hilfe eines handelsüblichen Fleisch-
25 wolfs mit 6 mm-Lochscheibe gewolft und im Labortrockenschrank bei 160 °C eine Stunde lang getrocknet. Das Produkt wurde dann gemahlen und die Siebfraktion von 150 – 850 µm gewonnen.

Dieses Grundpolymer wurde zur Oberflächennachvernetzung in einem Pflugschar®-
30 Mischer mit Heizmantel (Hersteller: Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH, Elsener-Straße 7 – 9, 33102 Paderborn, Deutschland; Typ M5) bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 450 Umdrehungen pro Minute mittels einer Zweistoff-Sprühdüse mit einem Gemisch aus 0,10 Gew.-% Ethylenglykoldiglycidylether (Denacol® EX-810 von Nagase ChemteX Corporation, Osaka, Japan), 1,50 Gew.-% 1,2-Propandiol, 2,8
35 Gew.-% Wasser und 0,4 Gew.-% wässriger Aluminiumsulfat-Lösung (26,8 Gew.-%ig), jeweils bezogen auf das Grundpolymer, beschichtet.

Nach dem Aufsprühen wurde die Produkttemperatur auf 150 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 60 Minuten lang bei dieser Temperatur und einer Wellendrehzahl von 80
40 Umdrehungen pro Minute gehalten. Das erhaltene Produkt wurde wieder auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und gesiebt. Der oberflächennachvernetzte Superabsorber wurde als Siebfraktion mit Partikelgrößen zwischen 150 µm und 850 µm gewonnen.

Beispiele 16 bis 20

Jeweils 150 g des Superabsorbers von Beispiel V16 wurden nach der allgemeinen
Vorschrift I mit 0,15 g einer hydrophoben Fällungskieselsäure (Sipernat® D-17, Evonik
5 Degussa GmbH, Frankfurt am Main, Deutschland) sowie den in der folgenden Tabelle
2 angegebenen Mengen Calciumbis[monoethyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)phos-
phonat] vermischt.

Die so hergestellten beschichteten Superabsorber wurden dem Alterungstest unterzo-
10 gen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Beispiele zeigen, dass
bereits geringe Mengen des Stabilisators die erfindungsgemäßen Superabsorber ge-
gen Verfärbung bei Alterung stabilisieren.

Tabelle 2

15

Beispiel	Ca-bisphosphonat, Gew.-ppm ^{*)}	nach Alterung			
		L	a	b	HC 60
V16	ohne ^{**)}	68,1	3,0	13,2	28,5
16	100	73,4	1,9	11,9	37,7
17	250	77,9	1,1	11,0	44,9
18	500	81,4	0,6	10,3	50,5
19	1000	84,2	0,4	9,5	55,7
20	5000	84,5	0,4	9,3	56,6

^{*)} Menge jeweils bezogen auf Superabsorber;

^{**)} anfängliche Farbe L = 88,7; a = -0,4; b = 9,0; HC60 = 61,7

Beispiele 21 bis 25

20

Jeweils 150 g des Superabsorbers von Beispiel V16 wurden nach der allgemeinen
Vorschrift I mit 0,15 g einer hydrophoben Fällungskieselsäure (Sipernat® D-17, Evonik
Degussa GmbH, Frankfurt am Main, Deutschland) sowie den in der folgenden Tabelle
3 angegebenen Mengen Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit vermischt.

25

Die so hergestellten beschichteten Superabsorber wurden dem Alterungstest unterzo-
gen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Beispiele zeigen, dass
bereits geringe Mengen des Stabilisators die erfindungsgemäßen Superabsorber ge-
gen Verfärbung bei Alterung stabilisieren.

30

Tabelle 3

Beispiel	Phosphit, Gew.-ppm ^{*)}	nach Alterung			
		L	a	b	HC 60
V16	ohne ^{**)}	68,1	3,0	13,2	28,5
21	100	68,1	3,0	13,2	28,5
22	250	72,6	2,1	12,5	35,1
23	500	76,4	1,9	12,3	39,5
24	1000	78,5	1,6	11,9	42,8
25	5000	82,4	1,4	11,3	48,5

^{*)} Menge jeweils bezogen auf Superabsorber;

^{**)} anfängliche Farbe L = 88,7; a = -0,4; b = 9,0; HC60 = 61,7

5

Beispiel 26

Beispiel V16 wurde wiederholt, allerdings wurde der Monomerlösung vor der weiteren Abkühlung auf 15 °C noch zusätzlich 0,59 g Calciumbis[monoethyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxibenzyl)-phosphonat] zugesetzt.

10

Beispiel 27

Beispiel V16 wurde wiederholt, allerdings wurde dem Gel bei der Wulfung 0,59 g Calciumbis[monoethyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxibenzyl)-phosphonat] zugesetzt.

15

Die so hergestellten Superabsorber wurden dem Alterungstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Beispiele zeigen, dass bereits geringe Mengen des Stabilisators die erfindungsgemäßen Superabsorber gegen Verfärbung bei Alterung stabilisieren.

20

Tabelle 4

Beispiel	Ca-bisphosphonat, Gew.-ppm ^{*)}	nach Alterung			
		L	a	b	HC 60
V16	ohne ^{**)}	68,1	3,0	13,2	28,5
26	1500	81,2	0,8	11,0	48,2
27	1500	84,8	0,4	10,1	54,5

^{*)} Menge jeweils bezogen auf Acrylsäure;

^{**)} anfängliche Farbe L = 88,7; a = -0,4; b = 9,0; HC60 = 61,7

25

Beispiel V 28 (Vergleich)

14,3 kg wässrige Natriumacrylat-Lösung (37,5 Gew.-%ige Lösung in entionisiertem Wasser), 1,4 kg Acrylsäure und 350 g entionisiertes Wasser wurden mit 18,5 g Triacrylat dreifach ethoxylierten Glycerins (Laromer® PO 9044V, BASF SE; Ludwigshafen, Deutschland) gemischt. Diese Lösung wurde in einem erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm (180°C, 12 m Höhe, 2 m Durchmesser, Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom, Vertropfer mit 40 mm Durchmesser, 2 mm Innenhöhe und einer Vertropferplatte mit 60 Bohrungen von je 200 µm Durchmesser) in einer Rate von 32 kg/h vertropft, ihre Temperatur betrug dabei 25°C. Kurz vor dem Vertropfer wurde die Monomerlösung über einen statischen Mischer mit zwei Initiatorlösungen gemischt. Als Initiator 1 wurden eine 3 Gew.-%ige Lösung von 2,2'-Azobis-[2-(2-imidazolin-2-yl)-propan]-dihydrochlorid in entionisiertem Wasser, als Initiator 2 eine 6,1 Gew.-%ige Lösung von Natriumperoxodisulfat in entionisiertem Wasser verwendet. Die Dosiergeschwindigkeit der Initiatorlösung 1 betrug 1,462 kg/h, die Dosiergeschwindigkeit der Lösung 2 betrug 0,629 kg/h. Die erhaltenen Polymerpartikel wurden gesiebt, um eventuell gebildete Agglomerate abzutrennen. Die Siebfraction von 150 bis 850 µm wurde als Produkt gewonnen.

20 Beispiel 28

100 g des Superabsorbers von Beispiel V28 wurden mit 0,10 g Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

25

Beispiel 29

100 g des Superabsorbers von Beispiel V28 wurden mit 0,10 g Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

30

Beispiel 30

100 g des Superabsorbers von Beispiel V28 wurden mit 0,05 g Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) und 0,05 g Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

35

Die so hergestellten Superabsorber wurden dem Alterungstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäßen Superabsorber nach Alterung deutlich heller und weniger verfärbt sind. Sie zeigen aber auch, dass Mischungen synergistisch wirken können.

40

Beispiel V31 (Vergleich)

14,3 kg wässrige Natriumacrylat-Lösung (37,5 Gew.-%ige Lösung in entionisiertem Wasser), 1,4 kg Acrylsäure und 350 g entionisiertes Wasser wurden mit 6,6 g Triacrylat dreifach ethoxylierten Glycerins (Laromer® PO 9044V, BASF SE; Ludwigshafen, Deutschland) gemischt. Diese Lösung wurde in einem erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm (180°C, 12 m Höhe, 2 m Durchmesser, Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom, Vertropfer mit 40 mm Durchmesser, 2 mm Innenhöhe und einer Vertropferplatte mit 60 Bohrungen von je 200 µm Durchmesser) in einer Rate von 32 kg/h vertropft, ihre Temperatur betrug dabei 25°C. Kurz vor dem Vertropfer wurde die Monomerlösung über einen statischen Mischer mit drei Initiatorlösungen gemischt. Als Initiator 1 wurden eine 3 Gew.-%ige Lösung von 2,2'-Azobis-[2-(2-imidazolin-2-yl)-propan]-dihydrochlorid in entionisiertem Wasser, als Initiator 2 eine 6,1 Gew.-%ige Lösung von Natriumperoxodisulfat in entionisiertem Wasser und als Initiator 3 wurde eine 3 Gew.-%ige Lösung von Ascorbinsäure in entionisiertem Wasser verwendet. Die Dosiergeschwindigkeit der Initiatorlösung 1 betrug 0,548 kg/h, die Dosiergeschwindigkeit der Lösung 2 betrug 0,449 kg/h und die Dosiergeschwindigkeit der Lösung 3 betrug 0,183 kg/h. Die erhaltenen Polymerpartikel wurden gesiebt, um eventuell gebildete Agglomerate abzutrennen. Die Siebfraktion von 150 bis 850 µm wurde als Produkt gewonnen.

Beispiel V32 (Vergleich)

14,3 kg wässrige Natriumacrylat-Lösung (37,5 Gew.-%ige Lösung in entionisiertem Wasser), 1,4 kg Acrylsäure und 350 g entionisiertes Wasser wurden mit 6,6 g Triacrylat dreifach ethoxylierten Glycerins (Laromer® PO 9044V, BASF SE; Ludwigshafen, Deutschland) gemischt. Diese Lösung wurde in einem erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm (180°C, 12 m Höhe, 2 m Durchmesser, Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom, Vertropfer mit 40 mm Durchmesser, 2 mm Innenhöhe und einer Vertropferplatte mit 60 Bohrungen von je 200 µm Durchmesser) in einer Rate von 32 kg/h vertropft, ihre Temperatur betrug dabei 25°C. Kurz vor dem Vertropfer wurde die Monomerlösung über einen statischen Mischer mit drei Initiatorlösungen gemischt. Als Initiator 1 wurden eine 3 Gew.-%ige Lösung von 2,2'-Azobis-[2-(2-imidazolin-2-yl)-propan]-dihydrochlorid in entionisiertem Wasser, als Initiator 2 eine 6,1 Gew.-%ige Lösung von Natriumperoxodisulfat in entionisiertem Wasser und als Initiator 3 wurde eine 3 Gew.-%ige Lösung eines Gemisches aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit (Brüggolit® FF7, L. Brüggemann KG, Salzstraße 131, 74076 Heilbronn, Deutschland) in entionisiertem Wasser verwendet. Die Dosiergeschwindigkeit der Initiatorlösung 1 betrug 0,548 kg/h, die Dosiergeschwindigkeit der Lösung 2 betrug 0,449 kg/h und die Dosiergeschwindigkeit der Lösung 3 betrug 0,183 kg/h. Die

erhaltenen Polymerpartikel wurden gesiebt, um eventuell gebildete Agglomerate abzutrennen. Die Siebfraction von 150 bis 850 µm wurde als Produkt gewonnen.

Beispiel 31

5

100 g des Superabsorbers von Beispiel V31 wurden mit 0,10 g Calcium-bis[monoethyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-phosphonat] nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

10 Beispiel 32

100 g des Superabsorbers von Beispiel V32 wurden mit 0,10 g Diethyl(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonat nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

- 15 Die so hergestellten Superabsorber wurden dem Alterungstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäßen Superabsorber nach Alterung deutlich heller und weniger verfärbt sind.

Beispiel V33 (Vergleich)

20

- In einen Pflugschar®-Schaufeltrockner mit 5 l Volumen und Heiz-/Kühlmantel (Hersteller: Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH, Elsener-Straße 7 – 9, 33102 Paderborn, Deutschland; Typ VT 5R-MK) wurden 478 g Wasser, 244,3 g Acrylsäure, 1924,9 g einer 37,3 Gew.-%igen Natriumacrylatlösung (zu 100 mol-% neutralisierte Acrylsäure, 25 d.h. ohne freie Acrylsäure oder freies Natriumsalz), 16,0 g Calciumcarbonat sowie 2,52 g Triacrylat dreifach ethoxylierten Glycerins (Laromer® PO 9044V, BASF SE; Ludwigshafen, Deutschland), vorgelegt und unter Durchperlen von Stickstoff 20 Minuten inertisiert. Die Welle des Reaktors wurde durchgehend mit 96 Umdrehungen pro Minute gedreht. Die Reaktionsmischung wurde dabei von außen so gekühlt, dass die nachfolgende Initiatorzugabe bei ca. 20 °C erfolgte. Schließlich wurden in den Knetter unter Rühren noch 2,139 g Natriumpersulfat (gelöst in 12,12 g Wasser), 0,046 g Ascorbinsäure (gelöst in 9,12 g Wasser) und 0,127 g 30 Gew.-%ige wässrige Wasserstoffperoxidlösung (verdünnt mit 1,15 g Wasser) rasch hintereinander hinzugefügt. Die Reaktion setzte zügig ein und bei Erreichen einer Innentemperatur von 30 °C wurde der Mantel 30 mit 80 °C heißem Wärmeträgermedium beheizt, um die Reaktion möglichst adiabatisch zu Ende zu führen. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wurde wiederum gekühlt (Kühlflüssigkeit mit -12 °C), so das entstandene Gel auf unter 50°C herabgekühlt und dann ausgetragen. Das Gel wurde dann im Labortrockenschrank bei 160 °C eine Stunde lang getrocknet. Das Produkt wurde dann gemahlen und die Siebfraction von 40 150 – 700 µm gewonnen.

Dieses Grundpolymer wurde zur Oberflächennachvernetzung in einem Pflugschar®-Mischer mit Heizmantel (Hersteller: Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH, Elsener-Straße 7 – 9, 33102 Paderborn, Deutschland; Typ M5) bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 450 Umdrehungen pro Minute mittels einer Zweistoff-Sprühdüse mit einem Gemisch aus 0,125 Gew.-% N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidinon, 1,5 Gew.-% Wasser, 1,5 Gew.-% 1,3-Propandiol, 0,003 Gew.-% Sorbitanmonococcoat („Span® 20“) und 2,8 Gew.-% einer 25 Gew.-%igen wässrigen Aluminiumlactat-Lösung, jeweils bezogen auf das Grundpolymer, beschichtet. Nach dem Aufsprühen wurde die Produkttemperatur auf 175 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 80 Minuten lang bei dieser Temperatur und einer Wellendrehzahl von 80 Umdrehungen pro Minute gehalten. Das erhaltene Produkt wurde wieder auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und gesiebt. Der oberflächennachvernetzte Superabsorber wurde als Siebfraction mit Partikelgrößen zwischen 150 µm und 710 µm gewonnen.

15 Beispiel 33

100 g des Superabsorbers von Beispiel V26 wurden mit 0,050 g 2,2'-Ethylidenbis[4,6-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol] nach der allgemeinen Vorschrift I vermischt.

20 Beispiel 34

Beispiel V33 wurde wiederholt, allerdings wurde bei der Oberflächennachvernetzung das Grundpolymer noch zusätzlich mit 0,2 Gew.-% Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit bezogen auf das Grundpolymer beschichtet.

25

Beispiel 35

Beispiel V33 (Vergleich) wurde wiederholt, allerdings wurde bei der Polymerisation nach Erreichen einer Innentemperatur von 60 °C der Reaktionsmischung im Pflugschar®-Schaufeltrockner noch 1,2 g Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) zugesetzt.

30

Die so hergestellten Superabsorber wurden dem Alterungstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäßen Superabsorber nach Alterung deutlich heller und weniger verfärbt sind, ohne dass die Absorptionseigenschaften beeinträchtigt wären.

35

Tabelle 5

Beispiel	Zusatz*)	nach Alterung			
		L	a	b	HC 60
V28	ohne Zusatz**)	71,0	3,4	17,2	19,4
28	0,10 Gew.-% Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)	81,5	1,1	10,4	50,3
29	0,10 Gew.-% Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit	78,4	1,6	11,3	44,5
30	0,050 Gew.-% Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)	85,8	0,7	9,2	58,2
	0,050 Gew.-% Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit				

*) Menge jeweils bezogen auf Superabsorber; **) anfängliche Farbe L = 93,4; a = 0,6; b = 2,1; HC60 = 87,1

Tabelle 6

Beispiel	Zusatz*)	nach Alterung			
		L	a	b	HC 60
V31	ohne Zusatz**)	73,1	3,2	16,1	24,8
31	0,10 Gew.-% Calciumbis[monoethyl(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-phosphonat]	86,8	- 0,2	6,8	66,4
V32	ohne Zusatz***)	70,8	3,7	16,8	20,4
32	0,10 Gew.-% Diethyl(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonat	84,8	- 0,1	6,8	64,4

*) Menge jeweils bezogen auf Superabsorber; **) anfängliche Farbe L = 99,3; a = 0,2; b = - 1,5; HC60 = 103,8;

***) anfängliche Farbe L = 96,2; a = 0,5; b = - 1,5; HC60 = 100,7

Tabelle 7

Beispiel	CRC [g/g]	AUL 0.7 psi [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ s/g]	FSGBP [Da]	anfängliche Farbe				nach Alterung			
					L	a	b	HC60	L	a	b	HC60
V33	28,0	24,2	130	15	92,5	-0,5	6,9	71,8	81,9	0,7	10,9	49,2
33	28,2	23,9	127	16	92,7	-0,4	6,8	72,3	84,9	0,3	9,2	57,3
34	28,4	23,7	120	14	93,2	-0,5	6,5	73,7	85,1	0,2	8,8	58,7
35	27,9	24,1	135	15	93,0	-0,5	6,3	73,5	85,9	-0,1	8,6	60,1

Patentansprüche

1. Superabsorber, enthaltend mindestens einen Stabilisator gegen Verfärbung, der aus Phenolen, Phosphonsäure (HP(O)(OH)_2), Phosphorigsäure (H_3PO_3), und den Salzen und Estern dieser Säuren gewählt ist.
5
2. Superabsorber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er Calcium, Strontium oder Barium enthält.
- 10 3. Superabsorber nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er weiterhin mindestens eine aus Derivaten der Sulfinsäure gewählte Verbindung und/oder mindestens einen anorganischen wasserunlöslichen partikulären Feststoff enthält.
- 15 4. Superabsorber nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er ein vernetztes, teilneutralisiertes Polymeres mindestens eines ethylenisch ungesättigten, mindestens eine Säuregruppe tragenden Monomers umfasst.
- 20 5. Superabsorber nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer Acrylsäure ist.
6. Superabsorber nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass er oberflächennachvernetzt ist.
- 25 7. Superabsorber nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator ihm in überwiegend ungelöster Form zugesetzt wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines in den Ansprüchen 1 bis 7 definierten Superabsorbers, wobei man dem Superabsorber während oder nach seiner Herstellung einen Stabilisator gegen Verfärbung, der aus Phenolen, Phosphinsäure (H_3PO_2), Phosphonsäure (HP(O)(OH)_2), Phosphorigsäure (H_3PO_3), und den Salzen und Estern dieser Säuren gewählt ist, zusetzt.
30
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den Stabilisator in überwiegend ungelöster Form zusetzt.
35
10. Artikel zur Absorption von Flüssigkeiten, enthaltend einen der in Ansprüchen 1 bis 7 definierten Superabsorber.
- 40 11. Verfahren zur Herstellung von Artikeln zur Absorption von Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Herstellung einen der in Ansprüchen 1 bis 7 definierten Superabsorber einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/063199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K3/32 C08K5/13 C09K3/32
ADD.

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)

C08K C09K

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	GB 2 184 733 A (BASF CORP) 1 July 1987 (1987-07-01) claim 1	1-11
X	----- DATABASE WPI Week 199340 Thomson Scientific, London, GB; AN 1993-317644 XP002605560, & JP 5 230291 A (SHOWA DENKO KK) 7 September 1993 (1993-09-07) * abstract ----- -/--	1-11

☒ 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

10 January 2011

Date of mailing of the international search report

21/01/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/063199

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200130 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-284977 XP002615991, & JP 2000 327926 A (SANYO CHEM IND LTD) 28 November 2000 (2000-11-28) * abstract -----	1,4,5,8, 10,11
X	DATABASE WPI Week 200915 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-B36405 XP002615992, & WO 2009/005114 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND CO) 8 January 2009 (2009-01-08) * abstract -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/063199

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2184733	A	01-07-1987	CA 1308826 C US 4677154 A	13-10-1992 30-06-1987
JP 5230291	A	07-09-1993	NONE	
JP 2000327926	A	28-11-2000	NONE	
WO 2009005114	A1	08-01-2009	CN 101622065 A EP 2163302 A1 US 2009275470 A1	06-01-2010 17-03-2010 05-11-2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2010/063199

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-11 (in part)

Superabsorber containing phenols as a stabilizer against discoloration.

2. Claims 1-11 (in part)

Superabsorber containing phosphonic acid as a stabilizer against discoloration.

3. Claims 1-11 (in part)

Superabsorber containing phosphorous acid as a stabilizer against discoloration.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/063199

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08K3/32 C08K5/13 C09K3/32
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08K C09K

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	GB 2 184 733 A (BASF CORP) 1. Juli 1987 (1987-07-01) Anspruch 1 -----	1-11
X	DATABASE WPI Week 199340 Thomson Scientific, London, GB; AN 1993-317644 XP002605560, & JP 5 230291 A (SHOWA DENKO KK) 7. September 1993 (1993-09-07) * Zusammenfassung ----- -/--	1-11

☒ 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
10. Januar 2011	21/01/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Siemens, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/063199

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200130 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-284977 XP002615991, & JP 2000 327926 A (SANYO CHEM IND LTD) 28. November 2000 (2000-11-28) * Zusammenfassung -----	1,4,5,8, 10,11
X	DATABASE WPI Week 200915 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-B36405 XP002615992, & WO 2009/005114 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND CO) 8. Januar 2009 (2009-01-08) * Zusammenfassung -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/063199

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2184733	A	01-07-1987	CA 1308826 C	13-10-1992
			US 4677154 A	30-06-1987

JP 5230291	A	07-09-1993	KEINE	

JP 2000327926	A	28-11-2000	KEINE	

WO 2009005114	A1	08-01-2009	CN 101622065 A	06-01-2010
			EP 2163302 A1	17-03-2010
			US 2009275470 A1	05-11-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/063199

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☒ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-11(teilweise)

Superabsorber enthaltend Phenole als Stabilisator gegen Verfärbung

2. Ansprüche: 1-11(teilweise)

Superabsorber enthaltend Phosphonsäure als Stabilisator gegen Verfärbung

3. Ansprüche: 1-11(teilweise)

Superabsorber enthaltend Phosphorigsäure als Stabilisator gegen Verfärbung
