(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
1. November 2007 (01.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/121941 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
A61L 15/60 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08F 8/44 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/003483

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. April 2007 (20.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 019 157.9 21. April 2006 (21.04.2006) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **STOCKHAUSEN GMBH** [DE/DE]; Bäkerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **WALDEN, Mirko** [DE/DE]; Bachstrasse 48, 45699 Herten (DE). **TENI, Rainer** [DE/DE]; Pappelstrasse 15, 47447 Moers (DE). **REIMANN, Armin** [DE/DE]; Weststrasse 44, 47877 Willich (DE). **SCHMIDT, Harald** [DE/DE]; Hoteser Weg 48, 47918 Tönisvorst (DE).

(74) Anwalt: **HAKVOORT, Ansgar**; Kahlhöfer Neumann Herzog FiesserKarlstrasse 76, 40210 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF HIGHLY-PERMEABLE, SUPERABSORBENT POLYMER STRUCTURES

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON HOCHPERMEABLEN, SUPERABSORBIERENDEN POLYMERGEBILDEN

(57) Abstract: The invention relates to a superabsorbent polymer composition containing: a water-absorbent polymer structure that is at least surface cross-linked and comprises a surface; a plurality of fine-grained particles that is at least partially immobilised on the surface of the structure. The invention also relates to a method for producing a superabsorbent polymer composition, to the superabsorbent polymer composition that can be obtained using said method, to a composite comprising the superabsorbent polymer composition according to the invention, to a method for producing a composite, to the composite that can be obtained using said method, to the use of the superabsorbent polymer composition according to the invention in chemical products and to chemical products comprising said superabsorbent polymer composition or composite.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Superabsorberzusammensetzung, beinhaltend ein zumindest oberflächenvernetztes wasserabsorbierendes Polymergebilde mit einer Gebildeoberfläche, eine auf der Gebildeoberfläche mindestens teilweise immobilisierte Vielzahl von Feinstteilchen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Superabsorberzusammensetzung, die durch dieses Verfahren erhältliche Superabsorberzusammensetzung, einen Verbund umfassend die erfindungsgemäße Superabsorberzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, den durch dieses Verfahren erhältlichen Verbund, die Verwendung der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung in chemischen Produkten sowie chemische Produkte umfassend die erfindungsgemäße Superabsorberzusammensetzung oder den erfindungsgemäßen Verbund.

WO 2007/121941 A2

Herstellung von hochpermeablen, superabsorbierenden Polymergebilden

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Superabsorberzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung einer Superabsorberzusammensetzung, die durch dieses Verfahren erhältliche Superabsorberzusammensetzung, einen Verbund umfassend die erfindungsgemäße Superabsorberzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, den durch dieses Verfahren erhältlichen Verbund, die Verwendung der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung in chemischen Produkten sowie chemische Produkte umfassend die erfindungsgemäße Superabsorberzusammensetzung oder den erfindungsgemäßen Verbund.

Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an Wasser, wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten, vorzugsweise Urin oder Blut, aufzunehmen und unter Druck zurückzuhalten. Superabsorber absorbieren vorzugsweise mindestens das 100-fache ihres Eigengewichts an Wasser. Weitere Einzelheiten zu Superabsorbern sind in „Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz, A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998" offenbart. Durch diese charakteristischen Eigenschaften sind diese wasserabsorbierenden Polymere hauptsächlich in Sanitärartikeln wie beispielsweise Babywindeln, Inkontinenzprodukten oder Damenbinden eingearbeitet.

Bei den gegenwärtig kommerziell verfügbaren Superabsorbern handelt es sich im wesentlichen um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natronlauge oder Kalilauge neutralisiert sind. Diese sind dadurch erhältlich, dass monomere Acrylsäure bzw. deren Salze in Gegenwart geeigneter Vernetzungsmittel radikalisch polymerisiert werden. Dabei können unterschiedliche Polymerisationsverfahren zur Anwendung gelangen, wie beispielsweise die Lösungspolymerisation, die Emulsionspolymerisation oder die Suspensionspolymerisation. Letztendlich

werden durch diese unterschiedlichen Verfahren wasserabsorbierende Polymere in partikulärer Form mit einem Partikeldurchmesser in einem Bereich von 150 bis 850 µm erhalten, die dann in die Sanitärartikel eingearbeitet werden.

Um insbesondere die Absorptionsfähigkeit der wasserabsorbierenden Polymere unter einer Druckbelastung zu verbessern, werden die Carboxylat-Gruppen im Oberflächenbereich unter Ausbildung einer Kern-Schale-Struktur nachvernetzt. So ist beispielsweise aus DE-A-40 20 780 bekannt, die wasserabsorbierenden Polymere mit Alkylencarbonaten, die mit den Carboxylgruppen der Polymere reagieren können, umzusetzen.

Aus ästhetischen Gründen und aus Umweltaspekten besteht die zunehmende Tendenz, Hygieneartikel wie Babywindeln, Inkontinenzprodukte und Damenbinden, in denen üblicherweise die vorstehend beschriebenen wasserabsorbierenden Polymere in Form von Fasern oder Partikeln eingesetzt werden, immer kleiner und dünner zu gestalten. Um ein gleichbleibendes Gesamtretentionsvermögen der Sanitärartikel zu gewährleisten, kann dieser Anforderung nur durch Reduktion des Anteils an großvolumigen Fluff entsprochen werden. Hierdurch fallen den wasserabsorbierenden Polymeren weitere Aufgaben hinsichtlich Transport und Verteilung von Flüssigkeit zu, die sich als Permeabilitätseigenschaften zusammenfassen lassen.

Unter Permeabilität versteht man bei Superabsorbermaterialien die Fähigkeit, im gequollenen Zustand zugegebene Flüssigkeiten zu transportieren und dreidimensional zu verteilen. Dieser Prozess läuft im gequollenen Polymergel über kapillaren Transport durch Zwischenräume zwischen den Gelpartikeln ab. Ein Flüssigkeitstransport durch gequollene Polymerpartikel selbst folgt den Gesetzen der Diffusion und ist ein sehr langsamer Prozess, der in der Nutzungssituation des Sanitärartikels keine Rolle bei der Verteilung der Flüssigkeit spielt.

Die vorstehend beschriebene Oberflächennachvernetzung bewirkt zwar eine Verbesserung der Absorption unter einer Druckbelastung, weil durch die Nachvernetzung dem bekannten Phänomen des „Gel-Blockings", bei dem angequollene Polymerteilchen verkleben und dadurch eine weitere Flüssigkeitsaufnahme verhindert wird, entgegengewirkt wird. Doch führt die Oberflächennachvernetzung alleine noch nicht zu einer Verbesserung des interpartikulären Flüssigkeitstransportes und somit der Permeabilität.

Zur Steigerung der Permeabilität ist aus dem Stand der Technik beispielsweise bekannt, die Oberflächennachvernetzung in Gegenwart von Kationen, insbesondere in Gegenwart wässriger Aluminiumsalz-Lösungen durchzuführen, wie dies etwa in der DE-A-199 09 838 beschrieben wird. DE-A-102 49 821 schlägt vor, während der Oberflächennachvernetzung ein anorganisches Sol, beispielsweise Kieselsäuresol, zuzusetzen, um die Permeabilität der wasserabsorbierenden Polymere zu verbessern.

Der Nachteil der aus dem Stand der Technik bekannten Nachbehandlungsverfahren liegt darin, dass diese zwar zu einer Verbesserung der Permeabilitätseigenschaften führen, zugleich aber auch eine oftmals deutliche Verschlechterung der Absorptionseigenschaften unter Druck bewirken.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile zu mindern oder gar zu überwinden.

Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymere anzugeben, die insbesondere bei einem Einbau in absorbierenden Strukturen mit hohem Polymeranteil zugleich einen möglichst geringen „Gel-Blocking"-Effekt bewirken und zudem in der Lage sind, im gequollenen Zustand in die absorbierende Struktur eindringende Flüssigkeiten möglichst schnell und gleichmäßig zu verteilen.

Der vorliegenden Erfindung lag auch die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem wasserabsorbierende Polymere mit den vorstehend beschriebenen, vorteilhaften Eigenschaften in einfacher Weise hergestellt werden können.

Auch lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Verbund anzugeben, der möglichst keinen „Gel-Blocking"-Effekt zeigt und zudem in der Lage ist, in den Verbund eindringende Flüssigkeiten schnell und gleichmäßig innerhalb des Verbundes zu verteilen.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet eine Superabsorberzusammensetzung, beinhaltend

- ein zumindest oberflächenvernetztes, wasserabsorbierendes Polymergebilde mit einer Gebildeoberfläche,

- eine auf der Gebildeoberfläche mindestens teilweise immobilisierte Vielzahl von Feinstteilchen.

Das in der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung enthaltene oberflächennachvernetzte, wasserabsorbierende Polymergebilde kann eine Faser, ein Schaum oder ein Teilchen sein, wobei Fasern und Teilchen bevorzugt und Teilchen besonders bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte Polymerfasern sind so dimensioniert, dass sie in oder als Garne für Textilien und auch direkt in Textilien eingearbeitet werden können. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die als Polymerfasern vorliegenden Polymergebilde eine Länge in einem Bereich von 1 bis 500 mm, bevorzugt 2 bis 500 mm und besonders bevorzugt 5 bis 100 mm und einen Durchmesser in einem Bereich von 1 bis 200 Denier, bevorzugt 3 bis 100 Denier und besonders bevorzugt 5 bis 60 Denier besitzen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Polymerteilchen sind so dimensioniert, dass sie eine mittlere Teilchengröße gemäß ERT 420.2-02 in einem Bereich von 10 bis 3000 µm, vorzugsweise 20 bis 2000 µm und besonders bevorzugt 150 bis 850 µm oder 150 bis 600 µm aufweisen. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass der Anteil der Polymerteilchen mit einer Partikelgröße in einem Bereich von 300 bis 600 µm mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nachvernetzten, wasserabsorbierenden Polymerteilchen, beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung enthält diese wasserabsorbierende Polymergebilde, die auf

(α1) 20-99,999 Gew.-%, bevorzugt 55-98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 70-98,79 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, Säuregruppen-tragenden Monomeren oder deren Salze oder polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren Mischungen, wobei mindestens ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere, vorzugsweise Acrylsäure, beinhaltende Mischungen besonders bevorzugt sind,

(α2) 0-80 Gew.-%, vorzugsweise 0-44,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1-44,89 Gew.-% polymerisierten, monoethylenisch ungesättigten, mit (α1) copolymerisierbaren Monomeren,

(α3) 0,001-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01-3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01-2,5 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer,

(α4) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1-5 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren,

(α5) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% Wasser, sowie

(α6) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsmittel basieren,

wobei die Summe der Gewichtsmengen (α1) bis (α6) 100 Gew.-% beträgt.

Die monoethylenisch ungesättigten, Säuregruppen-tragenden Monomere (α1) können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise sind die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere zu mindestens 25 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% und darüber hinaus bevorzugt zu 50-80 Mol-% neutralisiert. In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 29 348 A1 verwiesen, deren Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird. Die Neutralisation kann teilweise oder ganz auch nach der Polymerisation erfolgen. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist denkbar. Bevorzugt ist die Neutralisation mit Ammoniak und Alkalimetallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid und mit Ammoniak.

Ferner können bei einem Polymer die freien Säuregruppen überwiegen, so dass dieses Polymer einen im sauren Bereich liegenden pH-Wert aufweist. Dieses saure wasserabsorbierende Polymer kann durch ein Polymer mit freien basischen Gruppen, vorzugsweise Amingruppen, das im Vergleich zu dem sauren Polymer basisch ist, mindestens teilweise neutralisiert werden. Diese Polymere werden in der Literatur als „Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers" (MBIEA-Polymere) bezeichnet und sind unter anderem in der WO 99/34843 A1 offenbart. Die Offenbarung der WO 99/34843 A1 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung. In der Regel stellen MBIEA-Polymere eine Zusammensetzung dar, die zum einen basische Polymere, die in der Lage sind, Anionen auszutauschen, und andererseits ein im Vergleich zu dem basischen Polymer saures Polymer, das in der Lage ist, Kationen auszutauschen, beinhält. Das basische Polymer weist basische Gruppen auf und wird typischerweise durch die Polymerisation von Monomeren erhalten, die basische Gruppen oder Gruppen tragen, die in basische Gruppen umgewandelt werden können. Bei diesen Mono-

meren handelt es sich vor allen Dingen um solche, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder die entsprechenden Phosphine oder mindestens zwei der vorstehenden funktionellen Gruppen aufweisen. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören insbesondere Ethylenamin, Allylamin, Diallylamin, 4-Aminobuten, Alkyloxycycline, Vinylformamid, 5-Aminopenten, Carbodiimid, Formaldacin, Melamin und dergleichen, sowie deren sekundäre oder tertiäre Aminderivate.

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte, Säuregruppen-tragenden Monomere (α1) sind vorzugsweise diejenigen Verbindungen, die in der WO 2004/037903 A2, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt, als ethylenisch ungesättigte, Säuregruppen-tragenden Monomere (α1) genannt werden. Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte, Säuregruppen-tragende Monomere (α1) sind Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei Acrylsäure am meisten bevorzugt ist.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden wasserabsorbierende Polymergebilde eingesetzt, bei denen die monoethylenisch ungesättigten, mit (α1) copolymerisierbare Monomere (α2) Acrylamide, Methacrylamide oder Vinylamide sind.

Bevorzugte (Meth)acrylamide sind neben Acrylamid und Methacrylamid alkylsubstituierte (Meth)acrylamide oder aminoalkylsubstituierte Derivate des (Meth)acrylamids, wie N-Methylol(meth)acrylamid, N,N-Dimethylamino-(meth)acrylamid, Dimethyl(meth)acrylamid oder Diethyl(meth)acrylamid. Mögliche Vinylamide sind beispielsweise N-Vinylamide, N-Vinylformamide, N-Vinylacetamide, N-Vinyl-N-Methylacetamide, N-Vinyl-N-methylformamide, Vinylpyrrolidon. Unter diesen Monomeren besonders bevorzugt ist Acrylamid.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden wasserabsorbierende Polymergebilde eingesetzt, bei denen die monoethylenisch ungesättigten, mit (α1) copolymerisierbaren Monomere (α2) wasserlösliche Mono-

mere sind. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Alkoxypolyalkylenoxid(meth)acrylate wie Methoxypolyethylenglykol(meth)-acrylate bevorzugt.

Des Weiteren sind als monoethylenisch ungesättigte, mit (α1) copolymerisierbaren Monomere (α2) in Wasser dispergierbare Monomere bevorzugt. Als in Wasser dispergierbare Monomere sind Acrylsäureester und Methacrylsäureester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)-acrylat bevorzugt.

Die monoethylenisch ungesättigten, mit (α1) copolymerisierbaren Monomere (α2) umfassen weiterhin Methylpolyethylenglykolallylether, Vinylacetat, Styrol und Isobutylen.

Als Vernetzer (α3) werden vorzugsweise diejenigen Verbindungen eingesetzt, die in der WO 2004/037903 A2 als Vernetzer (α3) genannt werden. Unter diesen Vernetzern sind wasserlösliche Vernetzer besonders bevorzugt. Am meisten bevorzugt sind dabei N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykol-di(meth)acrylate, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlorid sowie mit 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Acrylsäure hergestelltes Allylnonaethylenglykolacrylat.

Als wasserlösliche Polymere (α4) können in den Polymergebilden wasserlösliche Polymerisate, wie teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäure enthalten, vorzugsweise einpolymerisiert sein. Das Molekulargewicht dieser Polymere ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke oder Stärkederivate oder Polyvinylalkohol. Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische wie Polyvinylalkohol, können auch als Pfropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen.

Als Hilfsmittel (α6) sind vorzugsweise Stellmittel, Geruchsbinder, oberflächenaktive Mittel oder Antioxidatien sowie diejenigen Additive, die zur Herstellung der Polymergebilde eingesetzt wurden (Initiatoren usw.), in den Polymergebilden enthalten.

In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung enthält diese wasserabsorbierende Polymergebilde, die zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% auf Carboxylatgruppen-tragenden Monomeren basieren. Es ist erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, dass die Komponente (α1) zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure besteht, die vorzugsweise zu mindestens 20 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 60 bis 85 Mol-% neutralisiert ist.

Weiterhin sind die in der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung enthaltenen wasserabsorbierenden Polymergebilde oberflächenmodifiziert, zumindest oberflächennnachvernetzt. Durch die Oberflächennachvernetzung weist der Außenbereich der Polymergebilde einen höheren Vernetzungsgrad als der Innenbereich auf, so dass sich eine Kern-Schale-Struktur ausbildet.

Als wasserabsorbierende Polymergebilde sind in der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung vorzugsweise solche Polymere enthalten, die erhalten wurden durch ein Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:

a) radikalische Polymerisation Säuregruppen-tragender, ethylenisch ungesättigter, gegebenenfalls teilneutralisierter Monomere in Gegenwart eines Vernetzers unter Bildung eines gelförmigen Polymergebildes;

b) gegebenenfalls Zerkleinern des gelförmigen Polymergebildes;

c) Trocknen des gegebenenfalls zerkleinerten gelförmigen Polymergebildes unter Erhalt wasserabsorbierender Polymergebilde;

d) gegebenenfalls Zermahlen des so erhaltenen absorbierenden Polymergebildes und Absieben auf eine gewünschte Partikelgrößenfraktion;

e) Nachvernetzung der Gebildeoberfläche der so erhaltenen wasserabsorbierenden Polymergebilde, wobei der Verfahrensschritt e) vor oder nach dem Verfahrensschritt c), vorzugsweise nach dem Verfahrensschritt d) durchgeführt wird.

Die im Verfahrensschritt a) erfolgende radikalische Polymerisation erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung, wobei diese wässrige Lösung neben Wasser als Lösungsmittel vorzugsweise

(α1) die ethylenisch ungesättigten, Säuregruppen-tragenden Monomeren oder deren Salze, wobei Acrylsäure als Säuregruppen-tragendes Monomer besonders bevorzugt ist,
(α2) gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigte, mit (α1) copolymerisierbare Monomere,
(α3) den Vernetzer,
(α4) gegebenenfalls ein wasserlösliches Polymer, sowie
(α6) gegebenenfalls ein oder mehrere Hilfsmittel

beinhaltet.

Als ethylenisch ungesättigte, Säuregruppen-tragenden Monomere (α1), als monoethylenisch ungesättigte, mit (α1) copolymerisierbare Monomere (α2), als Vernetzer (α3), als wasserlösliche Polymere (α4) und als Hilfsmittel (α6) sind wiederum diejenigen Verbindungen bevorzugt, die bereits eingangs im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Polymergebilden als ethylenisch ungesättigte,

Säuregruppen-tragenden Monomere (α1), als monoethylenisch ungesättigte, mit (α1) copolymerisierbare Monomere (α2), als Vernetzer (α3), als wasserlösliche Polymere (α4) und als Hilfsmittel (α6) genannt wurden.

Aus den vorgenannten Monomeren, Comonomeren, Vernetzern, wasserlöslichen Polymeren und Hilfsstoffen lassen sich die wasserabsorbierende Polymergebilde durch verschiedene Polymerisationsweisen herstellen. Beispielsweise sind in diesem Zusammenhang Massepolymerisation, die vorzugsweise in Knetreaktoren wie Extrudern erfolgt, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation zu nennen.

Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich durch Polymerisation auf einem die Reaktionsmischung weiterfördernden Band, wie in DE 35 44 770 A1 offenbart, oder diskontinuierlich erfolgen. Aus dem Stand der Technik ist ein breites Spektrum von Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Reaktionsverhältnisse wie Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Reaktionslösung zu entnehmen. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben: US 4,286,082, DE 27 06 135, US 4,076,663, DE 35 03 458, DE 35 44 770, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der oben genannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst wer-

den. Polymerisationsinitiatoren können in einer Lösung erfindungsgemäßer Monomere gelöst oder dispergiert enthalten sein. Als Initiatoren kommen sämtliche dem Fachmann bekannten in Radikale zerfallenden Verbindungen in Betracht. Hierunter fallen insbesondere diejenigen Initiatoren, die bereits in der WO 2004/037903 A2 als mögliche Initiatoren genannt werden.

Besonders bevorzugt wird zur Herstellung der wasserabsorbierenden Polymergebilde ein Redoxsystem bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt.

Auch die inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisation kann zur Herstellung der Polymergebilde angewendet werden. Gemäß diesen Prozessen wird eine wässrige, teilneutralisierte Lösung der Monomere (α1), und (α2), gegebenenfalls beinhaltend wasserlösliche Polymere (α4) und Hilfsstoffe (α6), mit Hilfe von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Die Vernetzer sind entweder in der Monomerlösung gelöst und werden mit dieser zusammen dosiert oder aber separat und gegebenenfalls während der Polymerisation zugefügt. Gegebenenfalls erfolgt die Zugabe eines wasserlöslichen Polymeren (α4) als Pfropfgrundlage über die Monomerlösung oder durch direkte Vorlage in die Ölphase. Anschließend wird das Wasser azeotrop aus dem Gemisch entfernt und das Polymerisat abfiltriert.

Weiterhin kann sowohl bei der Lösungspolymerisation als auch bei der inversen Suspensions- und Emulsionspolymerisation die Vernetzung durch Einpolymerisation des in der Monomerlösung gelösten polyfunktionellen Vernetzers und/oder durch Reaktion geeigneter Vernetzer mit funktionellen Gruppen des Polymeren während der Polymerisationsschritte erfolgen. Die Verfahren sind beispielsweise in den Veröffentlichungen US 4,340,706, DE 37 13 601, DE 28 40 010 und WO 96/05234 A1 beschrieben, deren entsprechende Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird.

Die bei der Lösungspolymerisation oder der inversen Suspensions- und Emulsionspolymerisation im Verfahrensschritt a) erhaltenen gelförmigen Polymergebilde werden im Verfahrensschritt c) getrocknet.

Insbesondere im Falle der Lösungspolymerisation ist es jedoch bevorzugt, dass die gelförmigen Polymergebilde vor der Trocknung zunächst in einem zusätzlichen Verfahrensschritt b) zerkleinert werden. Dieses Zerkleinern erfolgt durch dem Fachmann bekannte Zerkleinerungsvorrichtungen, wie ein Hackmesser (vgl. DE 195 18 645 C1) oder etwa einen Fleischwolf, der dem Hackmesser nachgeschaltet sein kann.

Die Trocknung des gelförmigen Polymergebildes erfolgt vorzugsweise in geeigneten Trocknern oder Öfen. Beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbetttrockner, Tellertrockner, Paddeltrockner oder Infrarottrockner genannt. Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Trocknung des Hydrogels im Verfahrensschritt c) bis zu einem Wassergehalt von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-% erfolgt, wobei die Trocknungstemperaturen üblicherweise in einem Bereich von 100 bis 200°C liegen.

Die im Verfahrensschritt c) erhaltenen, getrockneten wasserabsorbierenden Polymergebilde können, insbesondere dann, wenn sie durch Lösungspolymerisation erhalten wurden, in einem weiteren Verfahrensschritt d) noch zermahlen und auf die eingangs genannte Wunschkorngröße abgesiebt werden. Das Zermahlen der getrockneten, wasserabsorbierenden Polymergebilde erfolgt vorzugsweise in geeigneten, mechanischen Zerkleinerungsvorrichtungen, wie etwa einer Kugelmühle.

Das im Verfahrensschritt a) erhaltene gelförmigen Polymergebilde, das im Verfahrensschritt b) erhaltene zerkleinerte gelförmigen Polymergebilde, das im Verfahrensschritt c) erhaltene, getrocknete Polymergebilde oder das im Verfahrens-

schritt d) erhaltene, gemahlene, getrocknete Polymergebilde, vorzugsweise das im Verfahrensschritt d) erhaltene, gemahlene, getrocknete Polymergebilde wird in einem weiteren Verfahrenschritt e) im Bereich der Gebildeoberfläche modifiziert, vorzugsweise zumindest nachvernetzt. Dabei wird die Gebildeoberfläche des gelförmigen oder getrockneten Polymergebildes, jedoch des gemahlenen, getrockneten Polymergebildes mit einem vorzugsweise organischen, chemischen Oberflächennachvernetzer in Kontakt gebracht. Der Nachvernetzer wird insbesondere dann, wenn er unter den Nachvernetzungsbedingungen nicht flüssig ist, über ein Lösungsmittel mit der Gebildeoberfläche der Polymergebilde in Kontakt gebracht. Als Lösungsmittel werden dabei vorzugsweise Wasser, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie etwa Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol oder 1-Butanol, oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Lösungsmittel eingesetzt, wobei Wasser als Lösungsmittel am meisten bevorzugt ist. Weiterhin ist es bevorzugt, dass der Nachvernetzer in dem Lösungsmittel oder -gemisch in einer Menge in einem Bereich von 5 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, enthalten ist.

Das in Kontakt bringen der Gebildeoberfläche des Polymergebildes mit dem Lösungsmittel oder dem Lösungsmittelgemisch beinhaltend den Nachvernetzer erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise durch gutes Vermischen des Lösungsmittels oder -gemischs mit dem Polymergebilde.

Geeignete Mischaggregate zum Vermischen sind z. B. der Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Polymergebilde mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer).

Das Polymergebilde wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren bei der Nachvernetzung vorzugsweise mit höchstens 20 Gew. -%, besonders bevorzugt mit höchs-

tens 15 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt mit höchstens 10 Gew. -%, darüber hinaus noch mehr bevorzugt mit höchstens 5 Gew.-% an Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, in Kontakt gebracht.

Bei Polymergebilden in der Form von vorzugsweise näherungsweise kugelförmigen Teilchen ist es erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, dass das in Kontakt bringen derart erfolgt, dass lediglich die Gebildeoberfläche, nicht jedoch der innere Bereich der teilchenförmigen Polymergebilde mit dem Lösungsmittel oder dem Lösungsmittelgemisch und somit mit dem Nachvernetzer in Kontakt gebracht wird.

Als Nachvernetzer, mit denen die Polymergebilde nachvernetzt werden können, werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen Gruppen eines Polymergebildes in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können. Als Nachvernetzer sind im erfindungsgemäßen Verfahren diejenigen bevorzugt, die in WO 2004/037903 A2 als Vernetzer der Vernetzerklassen II genannt wurden.

Unter diesen Verbindungen sind als Nachvernetzer besonders bevorzugt Kondensationsvernetzer wie beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glyzerin, Polyglyzerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbitol, 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1, 3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on sowie besonders bevorzugt 1,3-Dioxolan-2-on.

Nachdem die Polymergebilde mit dem Nachvernetzer bzw. mit dem Fluid beinhaltend den Nachvernetzer in Kontakt gebracht wurden, werden sie auf eine Temperatur in einem Bereich von 50 bis 300°C, vorzugsweise 75 bis 275°C und besonders bevorzugt 150 bis 250°C erhitzt, so dass vorzugsweise die Gebildeoberfläche im Vergleich zum Innenbereich der Polymergebilde stärker vernetzt wird (=Nachvernetzung). Die Zeitdauer der Wärmebehandlung wird durch die Gefahr, dass das gewünschte Eigenschaftsprofil der Polymergebilde infolge von Hitzeeinwirkung zerstört wird, begrenzt.

Bei dem auf der Gebildeoberfläche mindestens teilweise immobilisierten Feinstteilchen kann es sich um ein organisches oder um ein anorganisches Feinstteilchen handeln, wobei ein anorganisches Feinstteilchen besonders bevorzugt ist.

Weiterhin kann es sich gemäß einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung bei den Feinstteilchen um wasserlösliche Feinstteilchen handeln, wobei unter wasserlöslichen Feinstteilchen vorzugsweise Feinstteilchen verstanden werden, von welchen bei 25°C mindestens 1 g, vorzugsweise mindestens 5 g und am meisten bevorzugt mindestens 10 g in 100 ml Wasser gelöst werden können.

Gemäß einer anderen besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung handelt es sich bei den Feinstteilchen um wasserunlösliche Feinstteilchen, wobei unter wasserunlöslichen Feinstteilchen vorzugsweise Feinstteilchen verstanden werden, von welchen bei 25°C weniger als 1 g, vorzugsweise weniger als 0,1 g und am meisten bevorzugt weniger als 0,01 g in 100 ml Wasser gelöst werden können.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das vorzugsweise anorganische Feinstteilchen ein mindestens zweiwertiges, vorzugsweise mindestens dreiwertiges Metall aufweist. Bevorzugte, mindestens zweiwertige Metalle sind ausgewählt

aus der Gruppe umfassend Beryllium, Magnesium, Kalzium, Barium, Strontium, Aluminium, Bor, Zirkonium, Silizium, Scnadium, Vanadium, Cer, Yttrium, Lanthan, Niob, Chrom, Molybdän, Mangan, Palladium, Platin, Cadmium, Quecksilber, Eisen, Kupfer, Zink, Titan, Kobalt oder Nickel, wobei Aluminium am meisten bevorzugt ist.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das vorzugsweise anorganische Feinstteilchen als Salz umfassend das mindestens zweiwertige Metall in Form eines mindestens zweiwertigen Kations K^{n+} (mit $n \geq 2$) und mindestens ein Anion A^{m-} (mit $m \geq 1$) vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Feinstteilchen sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aluminiumsalze, wie etwa Aluminiumchlorid, Polyaluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, bis-Aluminium-Kalium-Sulfat, bis-Aluminium-Natrium-Sulfat, Aluminiumlactat, Aluminiumoxalat, Aluminiumcitrat, Aluminiumglyoxylat, Aluminiumsuccinat, Aluminiumitaconat, Aluminiumcrotonat, Aluminiumbutyrat, Aluminiumsorbat, Aluminiummalonat, Aluminiumbenzoat, Aluminiumtartrat, Aluminiumpyruvat, Aluiniumvalerat, Aluminiumformat, Aluminiumglutarat, Aluminiumpropanat oder Aluminiumacetat, Phosphate der Formel $M_4P_2O_7$, M_2HPO_4 oder M_3PO_4, worin M für ein Äquivalent eines unter Kalzium, Magnesium, Strontium, Barium, Zink, Eisen, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Zinn, Cer, Scandium, Yttrium oder Lanthan oder Gemischen davon ausgewählten Metalls steht, wie etwa Calciumhydrogenphosphat, tertiäres Calciumphosphat, Apatit, Thomasmehl der Formel $Ca_5(PO_4)[SiO_4]$, Berlinit der Formel $AlPO_4$ oder Rhenaniaphosphat der Formel 3 $CaNaPO_4Ca_2SiO_4$, Kalziumchlorid, Kalziumnitrat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumnitrat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Zinknitrat, Kupfersulfat, Kobaltchlorid, Zirkoniumchlorid, Zirkoniumsulfat, Zirkoniumnitrat; Siliziumdioxide, insbesondere pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise unter der Handelbezeichnung Aerosil® erhältlich ist oder Fällungskieselsäuren, wie sie kommerziell unter der Bezeichnung Sipernat® erhältlich sind, Titandioxide, Zinkoxid, Aluminiumhydroxid,

Aluminiumacetylacetonat, Zirkoniumacetyl-acetonat, Zinnoxid, Mischoxide zwischen Zink, Aluminium, Titan, Zirkon, Zinn und/oder Silizium wie Aluminoiumtitanat, Aluminiumtitanoxid, Zinktitanoxid

Am meisten bevorzugte Feinstteilchen sind Aluminiumsalze ausgewählt aus der Gruppe umfassend $AlCl_3 \times 6H_20$, $NaAl(S0_4)_2 \times 12\ H_2O$, $KAl(S0_4)_2 \times 12\ H_20$, $Al_2(SO_4)_3 \times 14\text{-}18\ H_2O$, Aluminiumlactat oder Aluminiumcitrat, wobei $Al_2(SO_4)_3 \times 14\text{-}18\ H_2O$ darüber hinaus besonders bevorzugt ist. Als weitere bevorzugte Verbindung, welche als Aluminiumsalz aufgefasst wird, ist Al(O)OH zu nennen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beinhaltet diese Zusammensetzung mindestens zwei verschiedene Feinstteilchensorten, beispielsweise ein Aluminiumsalz und ein von einem Aluminiumsalz verschiedenes Salz oder aber zwei verschiedene Aluminiumsalze.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-%, darüber hinaus noch mehr bevorzugt mindestens 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 99 Gew.-% der Feinstteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser (Gewichtsmittel) in einem Bereich von 10 bis 1.000 µm, vorzugsweise von 50 µm bis 800 µm, besonders bevorzugt von 100 bis 600 µm und am meisten bevorzugt von 200 bis 400 µm aufweisen, jeweils bestimmt durch dem Fachmann bekannte Verfahren zur Partikelgrößenbestimmung, vorzugsweise durch Siebanalyse oder mittels eines Coulter-Counters.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung beträgt der Anteil an Feinstteilchen mit einer mittleren Partikelgröße > 150 µm mehr als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 30 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mehr als 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Feinstteilchen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung sind die Feinstteilchen über einen Binder auf der Gebildeoberfläche immobilisiert.

In diesem Zusammenhang ist es insbesondere bevorzugt, dass der Binder als eine Binderhauptkomponente Wasser und/oder eine organische Verbindung beinhaltet, wobei die organische Verbindung vorzugsweise bei 20°C ein Feststoff ist.

Besonders bevorzugt ist es, dass die organische Verbindung ein vorzugsweise lineares Polymer ist, vorzugsweise ein lineares Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyurethane, Polyester, Polyamide, Polyesteramide, Polyolefine, Polyvinylester, Polyether, Polystyrole, Polyimide, insbesondere Polyetherimide, Polyimine, Schwefelpolymere, insbesondere Polysulfon, Polyacetale, insbesondere Polyoxymethylene, Fluorkunststoffe, insbesondere Polyvinylidenfluorid, Styrol-Olefin-Copolymere, Polyacrylate, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Polymere, wobei unter diesen Polymeren Polykondensate und unter diesen Polyether besonders bevorzugt und lineare Polyether am meisten bevorzugt sind.

Besonders geeignete lineare Polyether umfassen Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Poly(ethylen/propylen)glykole mit statistischer oder blockartiger Anordnung der Ethylen- oder Propylen-Monomere oder Mischungen aus mindesten zwei dieser Polyalkylenglykole.

Weitere geeignete, vorzugsweise lineare Polymere sind diejenigen Polymere, die in der DE-A-103 34 286 als „thermoplastische Klebstoffe“ genannt werden. Der Offenbarungsgehalt der DE-A-103 34 286 hinsichtlich thermoplastischer Klebstoffe wird hiermit als Referenz eingeführt und bildet einen Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die organischen Verbindung als Binderhauptkomponente ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w in einem Bereich von 100 bis 1.000.000 g/mol, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1.000 bis 100.000 g/mol und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 5.000 bis 20.000 g/mol aufweist.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung sind mindestens zwei, besonders bevorzug mindesten 50 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 75 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt mindestens 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Feinstteilchen, der Vielzahl der Feinteilchen miteinander zu einem Feinstteilchenagglomerat vereinigt, wobei ein Feinstteilchenagglomerat aus mindestens zwei miteinander agglomerierten Feinstteilchen besteht. Dabei sind zum einen die Feinstteilchen zumindest teilweise über den Binder unter Erhalt von Feinstteilchenagglomerate miteinander verbunden und zum anderen die Feinstteilchen oder Feinstteilchenagglomerate über den Binder mit der Gebildeoberfläche verbunden.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 75 Gew.-% der Gebildeoberfläche der wasserabsorbierenden Polymergebilde in der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung frei von Binder sind.

Auch ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Menge an Feinstteilchen in einem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0.01 bis 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der wasserabsorbierenden Polymergebilde, liegt, während das Gewicht des Bindemittels vorzugsweise in einem Bereich von 0,0001 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,001 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der wasserabsorbierenden Polymergebilde, liegt.

Das Gewichtsverhältnis zwischen Feinstteilchen und Bindemittel liegt vorzugsweise in einem Bereich von Feinstteilchen : Bindemittel von 20 : 1 bis 1 : 20, besonders bevorzugt von 10 : 1 bis 1 : 10 und am meisten bevorzugt von 10 : 1 bis 2 : 1.

Die erfindungsgemäße Superabsorberzusammensetzung ist weiterhin vorzugsweise durch mindestens eine der folgenden Eigenschaften gekennzeichnet:

(β1) einen gemäß ERT 442.2-02 bei einem Druck von 0,3 psi bestimmten AAP-Wert von mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g und am meisten bevorzugt mindestens 25 g/g;

(β2) einen gemäß ERT 442.2-02 bei einem Druck von 0,7 psi bestimmten AAP-Wert von mindestens 12 g/g, vorzugsweise mindestens 15 g/g und am meisten bevorzugt mindestens 20 g/g;

(β3) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 110×10^{-7} cm^3s/g, besonders bevorzugt von mindestens 130×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 20 g/g bis ≤ 22 g/g;

(β4) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 90×10^{-7} cm^3s/g, besonders bevorzugt von mindestens 110×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 22 g/g bis ≤ 24 g/g;

(β5) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 70×10^{-7} cm^3s/g, besonders bevorzugt von mindestens 90×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 24 g/g bis ≤ 26 g/g;

(β6) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 50×10^{-7} cm^3s/g, besonders bevorzugt von mindestens 70×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 26 g/g bis ≤ 28 g/g;

(β7) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 30×10^{-7} cm^3s/g, besonders bevorzugt von mindestens 50×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 28 g/g bis ≤ 30 g/g;

(β8) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 10×10^{-7} cm^3s/g, besonders bevorzugt von mindestens 30×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 30 g/g.

Weiterhin bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung weisen jede denkbare Kombination der vorstehenden Merkmales (β1) bis (β8) auf, wobei die Ausführungsformen der folgenden Merkmalskombinationen bevorzugt sind: (β1), (β2), (β3), (β4), (β5), (β6), (β7), (β1)(β3)(β4)(β5)(β6)(β7)(β8) und (β1)(β2)(β3)(β4)(β5)(β6)(β7)(β8), wobei (β1)(β2)(β3)(β4)(β5)(β6)(β7)(β8) die am meisten bevorzugte Eigenschaftskombinationen ist.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet auch ein Verfahren zur Herstellung einer Superabsorberzusammensetzung, beinhaltend als Verfahrenschritte

i) Bereitstellen eines zumindest oberflächenvernetzten, wasserabsorbierenden Polymergebildes mit einer Gebildeoberfläche;

ii) Bereitstellen einer eine Vielzahl von Feinstteilchen beinhaltenden Feinstteilchenkomponente;

iii) Mischen der eine Vielzahl von Feinstteilchen beinhaltenden Feinstteilchenkomponente mit dem wasserabsorbierenden Polymergebilde;

iv) Immobilisieren mindestens eines Teils der Feinstteilchen auf der Gebildeoberfläche.

Als im Verfahrensschritt i) bereitgestelltes wasserabsorbierendes, oberflächennachvernetztes Polymergebilde sind dabei diejenigen Polymergebilde bevorzugt, die bereits eingangs im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung beschrieben worden sind. Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als wasserabsorbierendes, oberflächennachvernetztes Polymergebilde im Verfahrensschritt i) ein Polymergebilde bereitgestellt, welches im Schritt d) des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Herstellung wasserabsorbierender Polymergebilde erhalten wurde, wobei dieses Polymergebilde mit einer Nachvernetzerlösung in Kontakt gebracht, aber noch nicht auf die für eine Nachvernetzung erforderliche Nachvernetzungstemperatur erhitzt worden ist. In diesem Fall umfasst der Verfahrensschritt die Bereitstellung eines (noch) nicht oberflächennachvernetzten wasserabsorbierenden Polymergebildes.

Als Feinstteilchen, welche in der im Verfahrensschritt ii) bereitgestellten Feinstteilchenkomponente enthalten sind, sind ebenfalls diejenigen Feinstteilchen bevorzugt, welche bereits eingangs im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung genannt worden sind. Die Menge an eingesetztem Feinstteilchen liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0.01 bis 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der wasserabsorbierenden Polymergebilde.

Gemäß eine besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet die Feinstteilchenkomponente zusätzlich einen Binder, wobei als Binder diejenigen Binder bevorzugt sind, die bereits eingangs im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung genannt worden sind. Unter diesen Bindern wiederum besonders bevorzugt sind partikulä-

re Binder, insbesondere partikuläre Polyalkylenglykole, wie etwa partikuläre Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, wobei es besonders bevorzugt ist, dass der partikuläre Binder zu mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 75 Gew.-%, darüber hinaus noch mehr bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt zu mindestens 99 Gew.-% auf Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser (Gewichtsmittel) von weniger als 500 µm, vorzugsweise weniger als 400 µm, besonders bevorzugt weniger als 300 µm und am meisten bevorzugt weniger als 150 µm basiert, jeweils bestimmt durch dem Fachmann bekannte Verfahren zur Partikelgrößenbestimmung, vorzugsweise durch Siebanalyse oder mittels eines Coulter-Counters.

Demnach umfasst das erfindungsgemäße Verfahren neben der Bereitstellung der wasserabsorbierenden Polymergebilde im Verfahrensschritt i) auch die Bereitstellung einer Feinstteilchenkomponente im Verfahrensschritt ii) durch das Vermischen eines partikulären Binders mit dem Feinstteilchen, vorzugsweise durch vermischen eines partikulären Polyalkylenglykols mit einem partikulären Aluminiumsalz. Das Gewichtsverhältnis zwischen den Feinstteilchen und dem partikulären Bindemittel liegt vorzugsweise in einem Bereich von Feinstteilchen : Bindemittel von 20 : 1 bis 1 : 20, besonders bevorzugt von 10 : 1 bis 1 : 10 und am meisten bevorzugt von 10 : 1 bis 2 : 1.

Das Vermischen der Feinstteilchen mit dem Partikulären Binder unter Erhalt der Feinstteilchenkomponente kann durch alle dem Fachmann bekannten Mischvorrichtungen erfolgen, wobei geeignete Mischaggregate z. B. einen Patterson-Kelley-Mischer, einen DRAIS-Turbulenzmischer, einen Lödigemischer, einen Ruberg-Mischer, einen Schneckenmischer, einen Tellermischer, einen Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Polymergebilde mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer), umfassen.

Im Verfahrensschritt iii) wird die im Verfahrensschritt ii) bereitgestellte Feinstteilchenkomponente mit den im Verfahrensschritt i) bereitgestellten oberflächennachvernetzten, wasserabsorbierenden Polymergebilden vermischt, wobei wiederum die vorstehend genannten Mischvorrichtungen zum Einsatz kommen können.

Nach oder während des Mischens im Verfahrensschritt iii) wird im Verfahrensschritt iv) zumindest ein Teil der Feinstteilchen auf der Gebildeoberfläche immobilisiert, wobei das Immobilisieren vorzugsweise durch Erhitzen erfolgt. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass die Immobilisierung durch Erhitzen auf eine Temperatur erfolgt, die maximal 10 %, besonders bevorzugt maximal 7,5 % und am meisten bevorzugt maximal 5 % über der Erweichungstemperatur eines Bestandteils der Feinstteilchenkomponente, vorzugsweise über der Erweichungstemperatur des Binders, erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt das Erhitzen auf eine Temperatur in einem Bereich von 30 bis 200°C, darüber hinaus bevorzugt von 50 bis 160°C, darüber hinaus noch mehr bevorzugt von 50 bis 160°C und am meisten bevorzugt von 100 bis 140°C. Wenn im Verfahrensschritt i) ein wasserabsorbierendes Polymergebilde bereitgestellt wurde, welches zwar schon mit einer Nachvernetzerlösung in Kontakt gebracht, aber noch nicht auf die für eine Nachvernetzung erforderliche Nachvernetzungstemperatur erhitzt worden ist, so kann es vorteilhaft sein, wenn beim Erhitzen eine höhere Temperatur, beispielsweise eine Temperatur in einem Bereich von 100 bis 250°C, besonders bevorzugt von 120 bis 200°C, eingehalten wird.

Grundsätzlich sind dabei mindestens vier Vorgehensweisen denkbar:

- Gemäß der Variante V_A wird zunächst im Verfahrensschritt iii) die Mischung aus Feinstteilchenkomponente und wasserabsorbierendem Polymergebilde hergestellt und diese anschließend Zwecks Immobilisierung der Feinstteilchen auf die vorstehend genannte Temperatur erhitzt, wobei das wasserabsorbierende Polymergebilde bereits oberflächennachvernetzt sein

kann oder wobei das wasserabsorbierende Polymergebilde zwar schon mit dem Nachvernetzter in Kontakt gebracht worden ist, aber noch nicht auf eine für eine Oberflächennachvernetzung erforderliche Temperatur erhitzt worden ist.

- Gemäß der Variante V_B werden zunächst vor dem Verfahrensschritt iii) die wasserabsorbierenden Polymergebilde auf die vorstehend beschriebene Temperatur erhitzt und anschließend im Verfahrensschritt iii) diese vorgewärmten wasserabsorbierenden Polymergebilde mit der nicht-vorgewärmten Feinstteilchenkomponente vermischt.

- Gemäß der Variante V_C werden zunächst vor dem Verfahrensschritt iii) die wasserabsorbierenden Polymergebilde und die Feinstteilchenkomponente getrennt jeweils auf die vorstehend beschriebene Temperatur erwärmt und anschließend im Verfahrensschritt iii) die vorgewärmten wasserabsorbierenden Polymergebilde mit der ebenfalls vorgewärmten Feinstteilchenkomponente vermischt. Gemäß einer besonderen Ausgestaltung dieser Variante V_C ist es bevorzugt, die Feinstteilchenkomponente nach dem Erwärmen und vor dem Vermischen mit den vorgewärmten wasserabsorbierenden Polymergebilden zunächst abzukühlen, vorzugsweise auf eine Temperatur in einem Bereich von 10 bis 100°C, besonders bevorzugt 15 bis 75°C und am meisten bevorzugt 20 bis 60°C, danach gegebenenfalls zu zerkleinern, beispielsweise mittels eines Mörsers, und dann die abgekühlte und gegebenenfalls zerkleinerte Feinstteilchenkomponente mit den vorgewärmten wasserabsorbierenden Polymergebilden zu vermischen.

- Gemäß der Variante V_D wird zunächst vor dem Verfahrensschritt iii) die Feinstteilchenkomponente auf die vorstehend beschriebene Temperatur erwärmt und anschließend im Verfahrensschritt iii) die vorgewärmte Feinstteilchenkomponente mit den nicht-vorgewärmten wasserabsorbierenden Polymergebilde vermischt. Gemäß einer besonderen Ausgestaltung die-

ser Variante V_D ist es bevorzugt, die Feinstteilchenkomponente nach dem Erwärmen und vor dem Vermischen mit den nicht-vorgewärmten wasserabsorbierenden Polymergebilden zunächst abzukühlen, vorzugsweise auf eine Temperatur in einem Bereich von 10 bis 100°C, besonders bevorzugt 15 bis 75°C und am meisten bevorzugt 20 bis 60°C, danach gegebenenfalls zu zerkleinern, beispielsweise mittels eines Mörsers, und dann die abgekühlte und gegebenenfalls zerkleinerte Feinstteilchenkomponente mit den nicht-vorgewärmten wasserabsorbierenden Polymergebilden zu vermischen.

Die Formulierung „nicht-vorgewärmt" bedeutet dabei vorzugsweise, dass die Temperatur der jeweiligen Komponente weniger als 100°C, besonders bevorzugt weniger als 80°C und am meisten bevorzugt weniger als 40°C beträgt.

Die Dauer des Erhitzens liegt, je nach Mischgeschwindigkeit und verwendeter Mischvorrichtung vorzugsweise in einem Bereich von 10 Sekunden bis 60 Minuten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 30 Sekunden bis 30 Minuten.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, wenn sich an den Verfahrensschritt iv) noch ein weiterer Verfahrensschritt v) anschließt, in dem die Superabsorberzusammensetzung noch für eine Zeitraum in einem Bereich von 10 Minuten bis 5 Stunden, besonders bevorzugt von 30 Minuten bis 3 Stunden gemischt wird, um eine möglichst homogene Verteilung der Feinstteilchen bzw. der Feinstteilchenagglomerate und der absorbierenden Polymergebilde zu ermöglichen, wobei hierzu dem Fachmann bekannte Mischvorrichtungen eingesetzt werden können. In diesem weiteren Verfahrensschritt kann die Superabsorberzusammensetzung mit der Temperatur, die sie nach dem Immobilisieren im Verfahrensschritt iv) aufweist, in den Mischer eingebracht werden, wobei die Superabsorberzusammensetzung dann im Verlaufe des Mischens vorzugsweise stetig auf eine niedrigere Temperatur, vorzugsweise auf Raumtemperatur, abgekühlt werden kann.

Einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben leistet auch eine Superabsorberzusammensetzung, erhältlich durch das vorstehend beschriebene Verfahren. Diese Superabsorberzusammensetzung ist vorzugsweise durch die im Zusammenhang mit der eingangs beschriebenen, erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung beschriebenen Absorptionseigenschaften, insbesondere durch die dort angegebenen AAP-Werte, SFC-Werte und CRC-Werte, gekennzeichnet.

Gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung sowie des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass die nur mit einer Untergrenze angegebenen Werte von erfindungsgemäßen Merkmalen eine Obergrenze besitzen, die das 20-fache, vorzugsweise das 10-fache und besonders bevorzugt das 5-fache des am meisten bevorzugten Wertes der Untergrenze besitzen.

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der eingangs beschriebenen Aufgaben liefert ein Verbund, beinhaltend die erfindungsgemäße Superabsorberzusammensetzung bzw. die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Superabsorberzusammensetzung und ein Substrat. Es ist dabei bevorzugt, dass die Superabsorberzusammensetzung und das Substrat miteinander fest verbunden sind. Als Substrate sind Folien aus Polymeren, wie beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid, Metalle, Vliese, Fluff, Tissues, Gewebe, natürliche oder synthetische Fasern, oder andere Schäume bevorzugt. Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass der Verbund mindestens einen Bereich umfasst, welcher die erfindungsgemäße Superabsorberzusammensetzung in einer Menge im Bereich von etwa 15 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise etwa 30 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 50 bis 99,99 Gew.-%, ferner bevorzugt von etwa 60 bis 99,99 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt von etwa 70 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des betreffenden Bereichs des Verbundes, beinhaltet, wobei dieser Bereich vorzugsweise eine Größe von mindestens 0,01 cm^3, vorzugsweise mindestens 0,1 cm^3 und am meisten bevorzugt mindestens 0,5 cm^3 aufweist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verbundes handelt es sich um einen flächenförmigen Verbund, wie er in der WO-A-02/056812 als „absorbent material" beschrieben ist. Der Offenbarungsgehalt der WO-A-02/056812, insbesondere hinsichtlich des genauen Aufbaus des Verbundes, des Flächengewichtes seiner Bestandteile sowie seiner Dicke wird hiermit als Referenz eingeführt und stellt einen Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung dar.

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der Eingangs genannten Aufgaben liefert ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei die erfindungsgemäße Superabsorberzusammensetzung bzw. die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Superabsorberzusammensetzung und ein Substrat und gegebenenfalls ein Zusatzstoff miteinander in Kontakt gebracht werden. Als Substrate werden vorzugsweise diejenigen Substrate eingesetzt, die bereits vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verbund genannt wurden.

Gemäß einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Verbundes umfasst dieses Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

I) Bereitstellen eines Substrates;

II) Bereitstellen eines zumindest oberflächenvernetzten, wasserabsorbierenden Polymergebildes mit einer Gebildeoberfläche;

III) Bereitstellen einer eine Vielzahl von Feinstteilchen beinhaltenden Feinstteilchenkomponente;

IV) In Kontakt bringen des Substrates mit dem zumindest oberflächenvernetzten, wasserabsorbierenden Polymergebilde;

V) in Kontakt bringen des zumindest oberflächenvernetzten, wasserabsorbierenden Polymergebildes mit der Feinstteilchenkomponente;

VI) Immobilisieren mindestens eines Teils der Feinstteilchen auf der Gebildeoberfläche.

Als Feinstteilchenkomponente ist dabei diejenige Feinstteilchenkomponente bevorzugt, die bereits vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Superabsorberzusammensetzung als bevorzugte Feinstteilchenkomponente beschrieben worden ist.

Gemäß einer Variante dieser besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Verbundes werden zunächst das Substrat und das oberflächennachvernetzte Polymergebilde miteinander in Kontakt gebracht, vorzugsweise dadurch, dass zunächst das Substrat vorgelegt und anschließend das oberflächennachvernetzte Polymergebilde entweder gleichmäßig oder aber auf bestimmte Areale der Substratoberfläche aufgebracht, vorzugsweise gestreut wird. Anschließend werden dann die auf der Substratoberfläche befindlichen wasserabsorbierenden Polymergebilde mit der Feinstteilchenkomponente in Kontakt gebracht, beispielsweise dadurch, dass die Feinstteilchenkomponente auf die auf der Substratoberflächen befindlichen oberflächennachvernetzten Polymergebilde gestreut werden. Schließlich erfolgt die Immobilisierung der Feinstteilchenkomponente auf der Gebildeoberfläche, wobei diese Immobilisierung vorzugsweise durch das vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Superabsorber-zusammensetzung beschriebene Erhitzen erfolgt. Bei dieser Variante der besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Verbundes erfolgt mithin der Verfahrensschritt V) nach dem Verfahrensschritt IV).

Gemäß einer anderen Variante dieser besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Verbundes wird zunächst das Substrat

vorgelegt. Anschließend wird das oberflächennachvernetzte Polymergebilde mit dem Substrat in Kontakt gebracht, vorzugsweise dadurch, dass zunächst das Substrat vorgelegt und anschließend das oberflächennachvernetzte Polymergebilde entweder gleichmäßig oder aber auf bestimmte Areale der Substratoberfläche aufgebracht, vorzugsweise gestreut wird. Noch bevor das Polymergebilde mit der Substratoberfläche in Kontakt gebracht wird, werden die wasserabsorbierenden Polymergebilde mit der Feinstteilchenkomponente in Kontakt gebracht, beispielsweise dadurch, dass die Feinstteilchenkomponente mit dem oberflächennachvernetzten Polymergebilde, bevor es auf die Substratoberfläche gestreut wird, vermischt wird. Nach dem die Polymergebilde mit dem Substrat in Kontakt gebracht wurden, erfolg dann die Immobilisierung der Feinstteilchenkomponente auf der Gebildeoberfläche. Bei dieser Variante der besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Verbundes erfolgt mithin der Verfahrensschritt V) vor dem Verfahrensschritt IV).

Einen Beitrag zur Lösung der Eingangs genannten Aufgaben liefert auch ein Verbund erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren, wobei dieser Verbund vorzugsweise die gleichen Eigenschaften aufweist wie der vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Verbund.

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der Eingangs genannten Aufgaben liefern chemische Produkte beinhaltend die erfindungsgemäße Superabsorberzusammensetzung oder einen erfindungsgemäßen Verbund. Bevorzugte chemische Produkte sind insbesondere Schäume, Formkörper, Fasern, Folien, Filme, Kabel, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmenden Hygieneartikel, insbesondere Windeln und Damenbinden, Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe, Zusätze für Baustoffe, Verpackungsmaterialien oder Bodenzusätze.

Auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung oder des erfindungsgemäßen Verbundes in chemischen Produkten, vorzugsweise

in den vorstehend genannten chemischen Produkten, insbesondere in Hygieneartikeln wie Windeln oder Damenbinden, sowie die Verwendung der Superabsorberpartikel als Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe liefern einen Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben. Bei der Verwendung als Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe ist es bevorzugt, dass die pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe über einen durch den Träger kontrollierten Zeitraum abgegeben werden können.

Die Erfindung wird nun anhand von Testmethoden und nicht limitierenden Beispielen näher erläutert.

Testmethoden

Bestimmung des SFC-Wertes

Die Bestimmung der Permeabilität im gequollenen Zustand (Saline Flow Conductivity = SFC) erfolgt nach einer in WO-A-95/22356 beschriebenen Methode. In einem Zylinder mit Siebboden werden ca. 0,9 g Superabsorbermaterial (die gesamte Partikelfraktion) eingewogen und sorgfältig auf der Siebfläche verteilt. Das Superabsorbermaterial lässt man in JAYCO synthetischem Urin 1 Stunde lang gegen einen Druck von 20 g/cm^2 quellen. Nach Erfassung der Quellhöhe des Superabsorbers lässt man bei konstantem hydrostatischem Druck 0,118 M NaCl-Lösung aus einem nivellierten Vorratsgefäß durch die gequollene Gelschicht laufen. Die gequollene Gelschicht ist während der Messung mit einem speziellen Siebzylinder abgedeckt, der eine gleichmäßige Verteilung der 0,118 M NaCl-Lösung oberhalb des Gels und konstante Bedingungen (Messtemperatur 20-25°C) während der Messung bezüglich der Gelbett-Beschaffenheit gewährleistet. Der auf den gequollenen Superabsorber wirkende Druck ist weiterhin 20 g/cm^2. Mit Hilfe eines Computers und einer Waage wird die Flüssigkeitsmenge, die die Gel-

schicht als Funktion der Zeit passiert, in Intervallen von 20 Sekunden innerhalb einer Zeitperiode von 10 Minuten erfasst. Die Fliessrate g/s durch die gequollene Gelschicht wird mittels Regressionsanalyse mit Extrapolation der Steigung und Ermittlung des Mittelpunktes auf den Zeitpunkt t=0 der Fließmenge innerhalb der Minuten 2-10 ermittelt. Der SFC-Wert (K) wurde in $cm^3 \cdot s \cdot g^{-1}$ angegeben und wie folgt berechnet:

$$K = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{r \cdot A \cdot \Delta P_1} = \frac{F_s(t=0) \cdot L_o}{139506}$$

wobei $F_s(t=0)$ die Fließrate in g/s,
L_o die Dicke der Gelschicht in cm,
r die Dichte der NaCl-Lösung (1,003 g/cm^3),
A die Fläche der Oberseite der Gelschicht im Messzylinder (28,27 cm^2),
ΔP der hydrostatische Druck, der auf der Gelschicht lastet (4.920 $dyne/cm^2$), und
K der SFC-Wert ist.

Beispiele

1. Herstellung eines oberflächennachvernetzten Polymergebildes

Eine Monomerenlösung bestehend aus 300,0 g Acrylsäure, 233,11 g NaOH (50%ig), 442,75 g entionisiertes Wasser, 1,180 g Monoallylpolyethylenglykol-750-monoacrylsäureester und 0,577 g Polyethylenglykol-300-diacrylat wird durch Spülen mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit und auf die Starttemperatur von 4°C abgekühlt. Nach Erreichen der Starttemperatur wurde die Initiatorlösung (0,3 g Natriumperoxydisulfat in 10,0 g H_2O, 0,07 g 35%ge Wasserstoffperoxidlösung in 10,0 g H_2O und 0,015 g

Ascorbinsäure in 2,0 g H_2O) zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur von etwa 86°C erreicht war, wurde das entstandene Gel zerkleinert und bei 150°C 120 Minuten lang getrocknet. Das getrocknete Polymerisat wurde grob zerstoßen, in einer Schneidmühle SM 100 auf eine Partikelgröße von weniger als 2.000 µm gemahlen und auf ein Pulver mit einer Partikelgröße von 150 bis 850 µm abgesiebt.

100 g der auf diese Weise erhaltenen Polymerpartikel wurden mit insgesamt 4 g einer wässrigen Lösung bestehend aus 1 g Ethylencarbonat und 3 g Wasser in einem Labormischer vermischt und anschließend in einem Ofen für eine Zeitdauer von 30 Minuten auf 180°C erhitzt.

Der AAP-Wert bei einem Druck von 0,7 psi, der CRC-Wert und der SFC-Wert dieses wasserabsorbierenden Polymergebildes wurden bestimmt (siehe die Ergebnisse in der Tabelle 1).

2. Immobilisierung von Feinstteilchen

100 g des im Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen Polymers wurde im Trockenschrank auf 130°C vorgewärmt.

Eine Mischung aus 10 g $Al_2(SO_4)_3 \times 14\ H_2O$, welches in einer Zentrifugalmühle gemahlen und auf eine Partikelgröße in einem Bereich von 300 bis 400 µm abgesiebt wurde, und 1,5 g Polyethylenglykol 10.000 (Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 10.000 g/mol), welches ebenfalls in einer Zentrifugalmühle gemahlen und auf eine Partikelgröße von weniger als 300 µm abgesiebt wurde), wurde hergestellt. 1,15 g der Mischung aus $Al_2(SO_4)_3 \times 14\ H_2O$ und Polyethylenglykol 10.000 wurden in einem Krups-Mixer unter Rühren mit dem vorgewärmten wasserabsorbierenden Polymergebilde vermischt.

Der AAP-Wert bei einem Druck von 0,7 psi, der CRC-Wert und der SFC-Wert dieser erfindungsgemäßen Superabsorberzusammensetzung wurden ebenfalls bestimmt (siehe die Ergebnisse in der Tabelle 1).

Tabelle 1

Beispiel	SFC [cm^3s/g]	AAP (0,7 psi) [g/g]	CRC [g/g]
1 (nicht erfindungsgemäß)	44×10^{-7}	25,9	29,3
2	83×10^{-7}	22,3	31,3

Patentansprüche

1. Eine Superabsorberzusammensetzung, beinhaltend

- ein zumindest oberflächenvernetztes wasserabsorbierendes Polymergebilde mit einer Gebildeoberfläche,

- eine auf der Gebildeoberfläche mindestens teilweise immobilisierte Vielzahl von Feinstteilchen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Feinstteilchen über einen Binder immobilisiert sind.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei mindestens zwei der Vielzahl der Feinteilchen miteinander zu einem Feinstteilchenagglomerat vereinigt sind.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei der Binder als eine Binderhauptkomponente eine organische Verbindung beinhaltet.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die organische Verbindung bei 20°C ein Feststoff ist,

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4 oder 5, wobei die organische Verbindung ein Polymer ist.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei die organische Verbindung ein lineares Polymer ist.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei die organische Verbindung ein linearer Polyether ist.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei die organische Verbindung ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w in einem Bereich von 100 bis 1.000.000 g/mol hat.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, wobei die organische Verbindung ein Polyalkylenglykol ist.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 10, wobei die organische Verbindung ein Polyethylen- oder Polypropylenglykol ist.

12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens 50 Gew.-% der Feinstteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser in einem Bereich von 10 bis 1.000 µm aufweisen.

13. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Feinstteilchen anorganisch sind.

14. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Feinstteilchen ein mindestens zweiwertiges Metallkation aufweisen.

15. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Feinstteilchen Aluminium aufweisen.

16. Zusammensetzung nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei die Feinstteilchen als Salz vorliegen.

17. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Feinstteilchen mindestens zwei verschiedenen Feinstteilchensorten beinhalten.

18. Verfahren zur Herstellung einer Superabsorberzusammensetzung, beinhaltend als Verfahrenschritte

i) Bereitstellen eines zumindest oberflächenvernetzten, wasserabsorbierenden Polymergebildes mit einer Gebildeoberfläche;

ii) Bereitstellen einer eine Vielzahl von Feinstteilchen beinhaltenden Feinstteilchenkomponente;

iii) Mischen der eine Vielzahl von Feinstteilchen beinhaltenden Feinstteilchenkomponente mit dem wasserabsorbierenden Polymergebilde;

iv) Immobilisieren mindestens eines Teils der Feinstteilchen auf der Gebildeoberfläche.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Feinstteilchenkomponente zusätzlich einen Binder beinhaltet.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Feinstteilchenkomponente vor dem Mischen mit dem wasserabsorbierenden Polymergebilde mit dem Binder vorgemischt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20, wobei das Immobilisieren durch Erhitzen erfolgt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, wobei das Immobilisieren durch Erhitzen bis maximal 10% über die Erweichungstemperatur eines Bestandteils der Feinstteilchenkomponente erfolgt.

23. Zusammensetzung, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22.

24. Zusammensetzung, nach einem der Ansprüche 1 bis 17 oder 23, wobei die Zusammensetzung durch mindestens eine der folgenden Eigenschaften gekennzeichnet ist:

(β1) einen gemäß ERT 442.2-02 bei einem Druck von 0,3 psi bestimmten AAP-Wert von mindestens 15 g/g;

(β1) einen gemäß ERT 442.2-02 bei einem Druck von 0,7 psi bestimmten AAP-Wert von mindestens 12 g/g;

(β3) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 110×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 20 g/g bis ≤ 22 g/g;

(β4) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 90×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 22 g/g bis ≤ 24 g/g;

(β5) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 70×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 24 g/g bis ≤ 26 g/g;

(β6) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 50×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 26 g/g bis ≤ 28 g/g;

(β7) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 30×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 28 g/g bis ≤ 30 g/g;

(β8) einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten SFC-Wert von mindestens 10×10^{-7} cm^3s/g bei einem gemäß ERT 441.2-02 bestimmten CRC-Wert von > 30 g/g.

25. Verbund, beinhaltend eine Superabsorberzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 oder 23 und ein Substrat.

26. Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes beinhaltend eine Superabsorberzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 oder 23 und ein Substrat, wobei die Polymergebilde und das Substrat miteinander in Kontakt gebracht werden.

27. Verfahren nach Anspruch 26, umfassend folgende Verfahrensschritte:

I) Bereitstellen des Substrates;

II) Bereitstellen eines zumindest oberflächenvernetzten, wasserabsorbierenden Polymergebildes mit einer Gebildeoberfläche;

III) Bereitstellen einer eine Vielzahl von Feinstteilchen beinhaltenden Feinstteilchenkomponente;

IV) In Kontakt bringen des Substrates mit dem zumindest oberflächenvernetzten, wasserabsorbierenden Polymergebilde;

V) in Kontakt bringen des zumindest oberflächenvernetzten, wasserabsorbierenden Polymergebildes mit der Feinstteilchen-komponente;

VI) Immobilisieren mindestens eines Teils der Feinstteilchen auf der Gebildeoberfläche.

28. Verfahren nach Anspruch 27, wobei der Verfahrensschritt V) nach dem

Verfahrensschritt IV) erfolgt.

29. Verfahren nach Anspruch 27, wobei der Verfahrensschritt V) vor dem Verfahrensschritt IV) erfolgt.

30. Verbund, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 29.

31. Chemische Produkte, beinhaltend eine Superabsorberzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 oder 23 oder einen Verbund nach Anspruch 25 oder 30.

32. Verwendung einer Superabsorberzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 oder 23 oder eines Verbundes nach Anspruch 25 oder 30 in chemischen Produkten.