

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
3. Oktober 2013 (03.10.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/144026 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08F 220/06 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
A61L 15/60 (2006.01) C08K 5/5317 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/056120
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
22. März 2013 (22.03.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
12162577.6 30. März 2012 (30.03.2012) EP
- (71) **Anmelder:** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (71) **Anmelder (nur für CY):** BASF SCHWEIZ AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).
- (72) **Erfinder:** HERFERT, Norbert; Obergasse 59a, 63674 Altenstadt (DE). DANIEL, Thomas; Otto-Hahn-Str. 9, 67165 Waldsee (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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, 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)

(54) **Title:** COLOR-STABLE SUPER-ABSORBENT

(54) **Bezeichnung :** FARBSTABILER SUPERABSORBER

(57) **Abstract:** The invention relates to a super-absorbent, the surfaces of which are complexed with multivalent metal ions and which contains at least one phosphonic acid derivative, the molar ratio between multivalent metal and phosphonic acid derivative being at most $1.2/n$, n being the number of phosphonic acid groups in the phosphonic acid derivative, which super-absorbent exhibits good stability against discoloration and surprisingly low caking tendency, without the usage properties of the super-absorbent being substantially impaired. Such super-absorbents can be produced by polymerizing an aqueous monomer solution that contains a) at least one ethylenically unsaturated acid-group-bearing monomer, which is optionally present at least partially as a salt, b) at least one cross-linking agent, c) at least one initiator, d) optionally one or more ethylenically unsaturated monomers that can be copolymerized with the monomers mentioned under a), e) optionally one or more water-soluble polymers. The method also comprises drying the obtained polymerizate, optionally grinding the dried polymerizate and sifting the ground polymerizate, optionally surface post-crosslinking the dried and optionally ground and sifted polymerizate, adding at least one salt of a multivalent metal, and adding at least one phosphonic acid derivative. The method is characterized in that salt of a multivalent metal and phosphonic acid derivative are added in such amounts that a molar ratio between the metal and the phosphonic acid derivative of $1.2/n$ is not exceeded, n being the number of phosphonic acid groups in the phosphonic acid derivative.

(57) **Zusammenfassung:** Ein Superabsorber, dessen Oberflächen mit mehrwertigen Metallionen komplexiert sind und der mindestens ein Phosphonsäurederivat enthält, wobei das Molverhältnis zwischen mehrwertigem Metall und Phosphonsäurederivat höchstens $1,2/n$ beträgt, wobei n die Anzahl der Phosphonsäuregruppen im Phosphonsäurederivat ist, zeigt gute Stabilität gegen Verfärbung und überraschend geringe Verbackungsneigung, ohne dass seine Gebrauchseigenschaften wesentlich beeinträchtigt wären. Solche Superabsorber können hergestellt werden durch Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung, die a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das wahlweise zumindest teilweise als Salz vorliegt, b) mindestens einen Vernetzer, c) mindestens einen Initiator, d) wahlweise ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere, e) wahlweise ein oder mehrere wasserlösliche

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2013/144026 A1



Polymere; enthält, wobei das Verfahren weiterhin Trocknung des erhaltenen Polymerisats, wahlweise Mahlung des getrockneten Polymerisats und Siebung des gemahlten Polymerisats, wahlweise Oberflächennachvernetzung des getrockneten und gegebenenfalls gemahlten und gesiebten Polymerisats, Zugabe mindestens eines Salzes eines mehrwertigen Metalls und Zugabe mindestens eines Phosphonsäurederivats umfasst, und dadurch gekennzeichnet ist, dass man Salz eines mehrwertigen Metalls und Phosphonsäurederivat in solchen Mengen zugibt, dass ein Molverhältnis zwischen Metall und Phosphonsäurederivat von $1,2/n$, wobei n die Anzahl der Phosphonsäuregruppen im Phosphonsäurederivat ist, nicht überschritten wird.

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
- 40 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 auf die stoffliche Zusammensetzung an als auf die superabsorbierenden Eigenschaften.

5 Wichtig für einen Superabsorber ist nicht nur seine Absorptionskapazität, sondern auch die Fähigkeit, Flüssigkeit unter Druck zurückzuhalten (Retention, meist als „Absorption
10 unter Load“ („AUL“) oder „Absorption against Pressure“ („AAP“) ausgedrückt, Messmethode siehe unten) sowie die Permeabilität, also die Fähigkeit zur Flüssigkeitsweiterleitung im gequollenen Zustand (meist als „Saline Flow Conductivity“ („SFC“) ausgedrückt, Messmethode siehe unten). Gequollenes Gel kann die Flüssigkeitsweiterleitung zu noch nicht gequollenem Superabsorber behindern bis verhindern („gel blocking“).
15 Gute Weiterleitungseigenschaften für Flüssigkeiten besitzen beispielsweise Hydrogele, die im gequollenen Zustand eine hohe Gelfestigkeit aufweisen. Gele mit nur geringer Gelfestigkeit sind unter einem angewendetem Druck (Körperdruck) deformierbar, verstopfen Poren in dem Superabsorber / Cellulosefaser-Saugkörper und verhindern dadurch die Flüssigkeitsweiterleitung zu noch nicht oder nicht vollständig gequollenem Superabsorber und die Flüssigkeitsaufnahme durch diesen noch nicht oder nicht vollständig gequollenen Superabsorber. Eine erhöhte Gelfestigkeit wird in aller Regel
20 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
25 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 Permeabilität 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.

35 Auch Verfahren zur Herstellung von Superabsorbent 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
40 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 Superabsorbentern oft auftretendes Problem sind Verfärbungen, die beim Lagern unter höherer Temperatur oder höherer Luftfeuchtigkeit auftreten. Derartige Bedingungen treten oft bei Lagerung von Superabsorbentern in tropischen oder subtropischen Ländern auf. Unter solchen Bedingungen neigen Superabsorbent zum Vergilben, sie können sogar braune oder gar fast schwarze Färbung annehmen. Diese Verfärbung des eigentlich farblosen Superabsorbentpulvers 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.

Ein weiteres bei Superabsorbentern oft auftretendes Problem ist die Verbackungsneigung, die diese ihrer Natur nach Feuchtigkeit absorbierenden Substanzen insbesondere in feuchter Luft zeigen. Insbesondere bei Lagerung oder Verarbeitung von Superabsorbentern in tropischen oder subtropischen Ländern ist dies ein häufiges Problem, das die Lagerung und Verarbeitung von Superabsorbentern erheblich erschwert. Zwar kann Lagerung und Verarbeitung in mit entfeuchteter Luft versorgten Räumen stattfinden, dies ist jedoch energieintensiv und teuer.

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 Superabsorbent, ihre Eigenschaften und Verfahren zur Herstellung von Superabsorbentern. In Kapitel 3.2.8.2. „Additives for Improved Handling“ wird dort gelehrt, dass der Verbackungsneigung durch Additive entgegengewirkt werden kann, als übliche Additive genannt werden Öle, wie sie auch bei hygroskopischen Düngemitteln verwendet werden, polymere Seifen als Trocknungshilfen für Acrylamid-Copolymere, und partikuläres Siliciumdioxid in Kombination mit Polyolen oder Polyalkylenglykolen als Fließhilfsmittel für Poly(acrylamid)polymere und -copolymer. Weiterhin werden quartäre Tenside allein oder in Kombination mit weiteren Additive genannt, um die Staubbildung zu verringern, die ein Nachteil des Zusatzes von Siliciumdioxid ist. All diese Additive können in einer Vielzahl von Arten marktüblicher Mischer zugesetzt werden.

Auch der Zusatz mehrwertiger Kationen zu Superabsorbentern im Zuge der Oberflächennachvernetzung mit kovalente Bindungen zwischen den Polymerketten ausbildenden

Oberflächennachvernetzungsmitteln ist bekannt. So beschreibt WO 98/48 857 A1 Superabsorber, die mit Al-, Fe-, Zr-, Mg- oder Zn-Kationen vernetzt und dann mit einer Flüssigkeit wie Wasser, Mineralöl oder Polyolen versetzt werden. WO 01/74 913 A1 betrifft die Regenerierung von Superabsorbent, spezifisch die Erhöhung einer durch
5 Abrieb verringerten Permeabilität, durch Zugabe einer Lösung eines wenigstens dreiwertigen Kations, typischerweise einer wässrigen Aluminiumsulfatlösung.
US 6 620 889 B1 offenbart Superabsorber, die mit einer Kombination aus einem Polyol und einem Salz eines mehrwertigen Metalls in wässriger Lösung oberflächennachvernetzt werden. Das Anion des Salzes kann Chlorid, Bromid, Sulfat, Carbonat, Nitrate,
10 Phosphat, Acetat oder Laktat sein. Die Verwendung von Aluminiumsulfat ist bevorzugt.

Nach der Lehre von WO 2006/111 402 A2 wird ein Grundpolymer mit einem Permeabilitätsverbesserer behandelt, der aus Silicium-Sauerstoff-Verbindungen, Salzen mehrwertiger, insbesondere dreiwertiger Kationen oder Mischungen davon gewählt wird.
15 Das Salz eines dreiwertigen Kations ist vorzugsweise ein Aluminiumsalz, das aus einer Reihe von Salzen gewählt wird, die Aluminium-Laktat, -Oxalat, -Citrat, -Glyoxylat, -Succinat, -Tartrat und andere organische und anorganische Aluminiumsalze einschließt. WO 2005/108 472 A1 offenbart ein Verfahren, das die Behandlung eines Grundpolymers mit einem wasserlöslichen Salz eines mehrwertigen Metalls und einer
20 organischen Säure oder ihrem Salz umfasst. Das Salz eines mehrwertigen Metalls ist vorzugsweise Aluminiumsulfat. Die organische Säure oder ihre Salz wird aus einer Reihe von Säuren gewählt, die Citronensäure, Glyoxylsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Milchsäure sowie die Alkali- oder Ammoniumsalze dieser Säuren einschließt.

25 WO 00/55 245 A1 lehrt die Stabilisierung von Superabsorbent 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 Hypophosphit, 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 A1 werden Verfärbungen von Superabsorbent vermieden, wenn die Trocknung und die Nachvernetzungreaktion in einer Atmosphäre durchgeführt werden, die im Wesentlichen frei von oxidierenden Gasen
30 ist. WO 2009/060 062 A1 oder WO 2010/012 762 A2 lehren den Zusatz von Sulfinsäurederivaten zu Superabsorbent, um diese gegen Verfärbung zu stabilisieren.
EP 1 199 315 A2 lehrt die Verwendung eines Redoxinitiatorsystems zur Initiierung einer Polymerisationsreaktion, wobei das Redoxinitiatorsystem als reduzierenden Teil eine Sulfinsäure oder ein Sulfinat, insbesondere 2-Hydroxisulfinatoessigsäure oder ein
40 Salz davon enthält. WO 99/18 067 A1 offenbart bestimmte Hydroxi- oder Aminoalkyl- oder aryl-sulfinsäurederivate oder Gemische davon und ihre Verwendung als Reduktionsmittel, die keinen Formaldehyd abspalten. WO 2004/084 962 A1 betrifft die Ver-

wendung dieser Sulfinsäurederivate als reduzierenden Teil eines Redoxinitiators zur Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure zu Superabsorbent.

Die Offenlegungsschrift JP 05/086 251 lehrt die Verwendung von Phosphorsäurederivaten oder Salzen davon, insbesondere (1-Hydroxiethan-1,1-diyl)bisphosphonsäure (auch „1-Hydroxiethyliden-1,1-diphosphonsäure“, „1-Hydroxiethan-(1,1-diphosphonsäure)“, Trivialname „Etidronsäure“), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze als Stabilisatoren von Superabsorbent gegen Verfärbung. EP 781 804 A2 lehrt zum gleichen Zweck die Zugabe von (1-Hydroxialkyl-1,1-diyl)bisphosphonsäuren, wobei der Alkylrest von 5 bis zu 23 Kohlenstoffatome umfasst.

EP 668 080 A2 lehrt den Zusatz anorganischer Säuren, organischer Säuren oder Polyaminosäuren zu Superabsorbent, wobei unter den angegebenen anorganischen Säuren auch auf Phosphor basierende Säuren sind. US 2005/0 085 604 A1 offenbart den Zusatz von Chelatbildnern sowie Oxidations- oder Reduktionsmitteln zu Superabsorbent, wobei unter den Chelatbildnern auch Phosphor enthaltende sind. US 2005/0 272 600 A1 betrifft die Zugabe von Ionenblockern zu Superabsorbent, zu denen auch organische Phosphorverbindungen gehören. (1-Hydroxiethan-1,1-diyl)bisphosphonsäure ist eines der genannten Beispiele. Nach der Lehre von EP 2 112 172 A1 wird der Monomerlösung, die zum Superabsorbent polymerisiert wird, eine organische Phosphorverbindung zugesetzt, (1-Hydroxiethan-1,1-diyl)bisphosphonsäure wird genannt, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) ist die bevorzugteste Verbindung. US 2009/0 275 470 A1 lehrt, Superabsorbent sowohl Chelatbildner als auch vorzugsweise anorganische Phosphorverbindungen zuzugeben, wobei der Chelatbildner auch eine Phosphorverbindung wie beispielsweise (1-Hydroxiethan-1,1-diyl)bisphosphonsäure oder Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) sein kann. Derartige Verbindungen werden auch nach der Lehre von WO 2006/109 882 A1 Superabsorbent als Chelatbildner zugesetzt, wobei neben phosphorhaltigen Verbindungen auch schwefelhaltige Reduktionsmittel in verschiedenen Verfahrensstufen eingesetzt werden.

Ein Zusatz von anorganischen Pulvern zur Verringerung der Verbackungsneigung (d.h. als „Antibackmittel“) hat neben verstärkter Staubbildung oft den Nachteil, dass sich manche Eigenschaften des Superabsorbent dadurch verschlechtern. Insbesondere sinkt die Förderbarkeit in Schneckenförderer und bei der Messung von Eigenschaften, die Quellung des Superabsorbent unter Druck voraussetzen, schneiden derartig behandelte Superabsorbent manchmal schlechter ab, vermutlich weil die mit anorganischen Partikeln belegten Superabsorbentpartikel bei der Förderung oder beim Quellen unter Druck schlechter aneinander vorbei gleiten können. Dadurch steigt allerdings wiederum die Permeabilität für Flüssigkeit im gequollenen Gel, weil offene Poren und Durchgänge erhalten bleiben, was auch ein wünschenswerter Effekt sein kann. Staubbildung, schlechter Förderbarkeit und verschlechterter Quellung unter Druck kann

durch Zusatz von Entstaubungsmitteln (auch als „Staubbindemittel“ bezeichnet) wieder entgegengewirkt werden. Die als Entstaubungsmittel meist verwendeten Polyole und Polyalkylenglykole binden nicht nur Staub, sondern wirken auch als Schmiermittel zwischen den Superabsorberpartikeln. Bei marktgängigen Superabsorbentern ist, wenn ihre Verbackungsneigung am Lager- und Verarbeitungsort ein Problem ist, der Zusatz von Siliziumdioxidpulver (englisch „silica“) allein oder in Kombination mit Entstaubungsmitteln wie Polyolen oder Polyalkylenglykolen am weitesten verbreitet.

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, die zudem möglichst geringe Verbackungsneigung zeigen, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung zu finden. Die Gebrauchseigenschaften des Superabsorbers, insbesondere seine Aufnahmefähigkeit für Flüssigkeit, auch unter Druck, sowie seine Fähigkeit zur Weiterleitung von Flüssigkeit, sollen dabei nicht oder zumindest nicht wesentlich beeinträchtigt werden. Weitere Aufgaben der Erfindung sind Verwendungen dieses Superabsorbers, wie Hygieneprodukte, die diesen Superabsorber enthalten und Verfahren zu deren Herstellung.

Gelöst wurde die Aufgabe durch einen Superabsorber, dessen Oberflächen mit mehrwertigen Metallionen komplexiert sind und der mindestens ein Phosphonsäurederivat enthält, wobei das Molverhältnis zwischen mehrwertigem Metall und Phosphonsäurederivat höchstens $1,2/n$ beträgt, wobei n die Anzahl der Phosphonsäuregruppen im Phosphonsäurederivat ist.

Ferner wurde ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Superabsorbers gefunden, nämlich durch Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung, die

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das wahlweise zumindest teilweise als Salz vorliegt,
- b) mindestens einen Vernetzer,
- c) mindestens einen Initiator,
- d) wahlweise ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere,
- e) wahlweise ein oder mehrere wasserlösliche Polymere;

enthält, wobei das Verfahren weiterhin

Trocknung des erhaltenen Polymerisats,

wahlweise Mahlung des getrockneten Polymerisats und Siebung des gemahlten Polymerisats,

wahlweise Oberflächennachvernetzung des getrockneten und gegebenenfalls gemahlten und gesiebten Polymerisats,

Zugabe mindestens eines Salzes eines mehrwertigen Metalls und

Zugabe mindestens eines Phosphonsäurederivats umfasst

5

und dadurch gekennzeichnet ist, dass man Salz eines mehrwertigen Metalls und Phosphonsäurederivat in solchen Mengen zugibt, dass ein Molverhältnis zwischen Metall und Phosphonsäurederivat von $1,2/n$, wobei n die Anzahl der Phosphonsäuregruppen im Phosphonsäurederivat ist, nicht überschritten wird.

10

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

15

Weiterhin wurden Artikel zur Absorption von Flüssigkeiten gefunden, insbesondere Hygieneartikel zur Absorption von flüssigen Körperausscheidungen oder flüssigen Anteilen von Körperausscheidungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie den erfindungsgemäßen Superabsorber enthalten. Ferner wurden Verfahren zur Herstellung solcher Artikel zur Absorption von Flüssigkeiten gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, dass man bei der Herstellung dieser Artikel ihnen den erfindungsgemäßen Superabsorber zusetzt.

20

Die Oberflächen des erfindungsgemäßen Superabsorbers sind mit mehrwertigen Metallionen komplexiert. Superabsorber werden ganz überwiegend in Form von Pulvern hergestellt, in den meisten Fällen bedeutet Komplexierung seiner Oberflächen also Komplexierung der Partikeloberflächen. Manche Superabsorber werden aber auch in anderen Formen erzeugt, beispielsweise als Schäume, Fasern, Rollgut oder als auf einem Träger, etwa einem Vlies, fixierte Superabsorberpartikel. Auch die Oberflächen solcher Superabsorber können mit mehrwertigen Metallionen komplexiert sein. Die Komplexierung der Oberfläche von Superabsorbieren ist an sich bekannt. „Komplexierung“ ist streng genommen lediglich ein eigener Begriff für den Sonderfall der Oberflächennachvernetzung, bei dem durch mehrwertige Metallionen ionische Bindungen zwischen mehreren polaren Gruppen an der Oberfläche der Superabsorberpartikel erzeugt werden. Oft wird die Komplexierung auch unter „Oberflächennachvernetzung“ diskutiert. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter „Komplexierung“ die Oberflächennachvernetzung mit mehrwertigen Metallionen verstanden, um sie von der Oberflächennachvernetzung mit Nachvernetzern, die kovalente Bindungen mit polaren Gruppen an der Oberfläche der Superabsorberpartikel ausbilden, abzugrenzen.

30

35

40

Beispiele zur Komplexierung 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 Ele-

mente. 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.

Mehrwertige Metallionen werden im Allgemeinen in einer Menge von mindestens 0,008 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,015 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 0,020 Gew.-% sowie im Allgemeinen von höchstens 0,15 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,10 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 0,05 Gew.-%, jeweils berechnet als Metall und bezogen auf die Gesamtmenge des wasserfreien Superabsorbers zugesetzt.

Der erfindungsgemäße Superabsorber ist vorzugsweise zusätzlich zur Komplexierung auch mit Nachvernetzern, die kovalente Bindungen mit polaren Gruppen an der Oberfläche der Superabsorberpartikel ausbilden, an seiner Oberfläche nachvernetzt.

Der erfindungsgemäße Superabsorber enthält mindestens ein Phosphonsäurederivat.

Dem Superabsorber wird erfindungsgemäß mindestens ein Phosphonsäurederivat zugesetzt. Im Rahmen dieser Erfindung ist Phosphonsäure selbst als Phosphonsäurederivat zu verstehen. Phosphonsäurederivate sind von Phosphonsäure mit der allgemeinen Formel $(\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2)$ abgeleitete Verbindungen der allgemeinen Formel (I):



wobei R^1 ein wahlweise substituierter organischer Rest ist. Salze und/oder Ester davon sowie Gemische solcher Phosphonsäurederivate, Salze und/oder Ester sind ebenfalls verwendbar.

Beispiele sind Monoalkylphosphonsäuren und Monoalkenylphosphonsäuren wie etwa Laurylphosphonsäure und Stearylphosphonsäure. Weitere Beispiele sind 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarboxisäure, Ethylendiamin-N,N'-di(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Nitriloessigsäure-di(methylenphosphonsäure), Nitrilodiesigsäure(methylenphosphonsäure), Nitriloessigsäure-propionsäure-methylenphosphonsäure, Nitrilo-tris(methylenphosphonsäure), Cyclohexanediamintetra(methylenphosphonsäure), Ethylendiamin-N,N'-diessigsäure-N,N'-di(methylenphosphonsäure), Tetramethylenediamin-tetra(methylenphosphonsäure),

Hexamethylenediamin-tetra(methylenphosphonsäure), Polymethylenediamin-tetra(methylenphosphonsäure), Diethylenetriamin-penta(methylenphosphonsäure), Hydroxiethylaminobis(methylenphosphonsäure), Bishexamethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure), Phytinsäure, 2-Hydroxi-2-phosphonatoessigsäure und die Salze dieser Verbindungen.

Bevorzugte Phosphonsäurederivate sind solche, in denen R¹ ein zwei Phosphonsäurereste tragender Diylrest ist, insbesondere ein 1-Amino-1,1-diylrest oder ein 1-Hydroxi-1,1-diylrest, wie in 1-Hydroxialkyl-1,1-diyl-bisphosphonsäure, wobei in diesen Verbindungen Alkyl für einen C₁-C₂₅-Rest steht, wobei Ethyl besonders bevorzugt ist. Das am meisten bevorzugte Phosphonsäurederivat ist (1-Hydroxiethan-1,1-diyl)bisphosphonsäure oder ein Salz mit einem Metall M davon, wobei 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, insbesondere das Natriumsalz, das Kaliumsalz, das Dinatriumsalz, das Dikaliumsalz oder das Natrium-Kalium-Salz. Weiterhin bevorzugte Phosphonsäurederivate sind solche, in denen R¹ ein aminosubstituierter Alkylrest ist, insbesondere ein aminosubstituierter Methylenrest, wie in Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) und [Nitrilotris(methylen)]tris(phosphonsäure).

Derartige Phosphonsäurederivate sind bekannt und werden auf üblichem Weg hergestellt, beispielsweise durch Michaelis-Arbusov-Reaktion, Quasi-Mannich-Reaktion der freien Phosphonsäure (tautomer mit phosphoriger Säure) mit Formaldehyd und Oligoethylenaminen oder durch Acylierung von Phosphonsäure mit Carbonsäureanhydriden oder Nitrilen. Ihre Hauptverwendung ist die als Phosphat-Ersatzstoffe in Waschmitteln. Sie sind daher auch gängige Handelswaren und beispielsweise unter der Marke Cublen® von Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co KG, Chemnitztalstraße 1, 09217 Burgstädt, Deutschland erhältlich.

Das Phosphonsäurederivat der Formel (I) wird im Allgemeinen in einer Menge von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-% sowie im Allgemeinen von höchstens 1,9 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1,3 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 0,6 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des wasserfreien Superabsorbers zugesetzt.

Der erfindungsgemäße Superabsorber enthält jedenfalls solche Mengen an mehrwertigen Metallionen und Phosphonsäurederivat, dass ein Molverhältnis von höchstens 1,2/n, wobei n die Anzahl der Phosphonsäuregruppen im Phosphonsäurederivat ist, nicht überschritten wird. Bei dieser Berechnung spielt keine Rolle, ob die Phosphonsäuregruppen als freie Säuregruppen oder als Salz vorliegen, es entscheidet allein das Molverhältnis zwischen mehrwertigem Metall und Phosphoratomen in den Phosphonsäuregruppen der Phosphonsäurederivate. Nachdem der erfindungsgemäße Superab-

sorber sowohl mehrwertiges Metallion als auch Phosphonsäurederivat enthält, muss dieses Verhältnis naturgemäß endlich, also von 0 verschieden sein.

- Berechnet man das molare Verhältnis zwischen mehrwertigem Metall und Phosphonsäurederivat, ist dieses entsprechend der Formel $1,2/n$, wobei n die Anzahl der Phosphonsäuregruppen im Phosphonsäurederivat ist, für Phosphonsäurederivate mit mehr als einer Phosphonsäuregruppe niedriger als 1,2. Für Phosphonsäurederivate mit einer Phosphonsäuregruppe ($n=1$) wie beispielsweise Lauryl- oder Stearylphosphonsäure, Nitrilodiessigsäure(methylenphosphonsäure), Nitrioloessigsäure-propionsäure-
- 5 methylenphosphonsäure, 2-Hydroxi-2-phosphonatoessigsäure oder 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarboxisäure beträgt die Obergrenze des Molverhältnisses zwischen Metallsalz und Phosphonsäurederivat 1,2. Für Phosphonsäurederivate mit zwei Phosphonsäuregruppen ($n=2$) wie beispielsweise 1-Hydroxiethyliden-1,1-
- 10 diphosphonsäure, Ethylendiamin-N,N'-di(methylenphosphonsäure) Nitrioloessigsäure-di(methylenphosphonsäure), Ethylendiamin-N,N'-diessigsäure-N,N'-
- 15 di(methylenphosphonsäure) oder Hydroxiethylaminobis(methylenphosphonsäure) beträgt die Obergrenze des Molverhältnisses zwischen Metallsalz und Phosphonsäurederivat demnach 0,6. Für Phosphonsäurederivate mit drei Phosphonsäuregruppen ($n=3$) wie beispielsweise Nitriolo-tris(methylenphosphonsäure) beträgt die Obergrenze des
- 20 Molverhältnisses zwischen Metallsalz und Phosphonsäurederivat demnach 0,4. Für Phosphonsäurederivate mit vier Phosphonsäuregruppen ($n=4$) wie beispielsweise Ethylenediamintetra(methylenphosphonsäure), Cyclohexanediamin-tetra(methylenphosphonsäure), Tetramethylenediamin-tetra(methylenphosphonsäure), Hexamethylenediamin-tetra(methylenphosphonsäure) oder Polymethylenediamin-
- 25 tetra(methylenphosphonsäure) beträgt die Obergrenze des Molverhältnisses zwischen Metallsalz und Phosphonsäurederivat demnach 0,3. Für Phosphonsäurederivate mit fünf Phosphonsäuregruppen ($n=5$) wie beispielsweise Diethylenetriamin-penta(methylenphosphonsäure) oder Bishexamethylentriamine-
- 30 penta(methylenphosphonsäure) beträgt die Obergrenze des Molverhältnisses zwischen Metallsalz und Phosphonsäurederivat demnach 0,24. Für Phosphonsäurederivate mit sechs Phosphonsäuregruppen ($n=6$) wie beispielsweise Phytinsäure beträgt die Obergrenze des Molverhältnisses zwischen Metallsalz und Phosphonsäurederivat demnach 0,2.
- 35 Bei der Berechnung dieses Molverhältnisses gehen ausschließlich die komplexierenden mehrwertigen Metallionen ein. Sollte der Superabsorber weitere mehrwertige Metallionen erhalten – als nicht einschränkendes, aber in der Praxis wohl häufigstes Beispiel seien die Metallionen in einem wahlweise zugesetzten wasserunlöslichen anorganischen Pulver genannt –, so bleiben diese weiteren Metallionen bei der Berechnung
- 40 dieses Molverhältnisses unberücksichtigt.

Der erfindungsgemäße Superabsorber enthält wahlweise weiterhin ein wasserunlösliches anorganisches Pulver. Vorzugsweise enthält er ein wasserunlösliches anorganisches Pulver.

5 Grundsätzlich ist dafür jedes anorganische wasserunlösliche Pulver geeignet. Beispiele sind im Allgemeinen feste, chemisch inerte (d.h., im Superabsorber nicht störende) Stoffe wie Oxide, Oxidhydroxide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Zeolithe, anorganische Pigmente, Mineralien oder Tone. Tone sind Silikate oder Alumosilikate die üblicherweise durch bergmännischen Abbau natürlicher Sedimente und gelegentlich auch
10 deren weitere Verarbeitung gewonnen werden. Manche Tone werden jedoch synthetisch hergestellt. Beispiele anorganischer wasserunlöslicher Pulver sind Sulfate wie Magnesiumsulfat oder Bariumsulfat, Carbonate wie Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Zinkcarbonat oder Dolomit, Silikate wie Calciumsilikat oder Magnesiumsilikat, Carbide wie Perlit oder Siliciumcarbid, Diatomeenerde oder Flugasche.

15

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, Zirkondioxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Mangandioxid,
20 Eisenoxid, Kobaltoxid, Nickeloxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Boroxid, Aluminiumoxid (Böhmit und andere), 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, sind im Allgemeinen alle geeignet. Im Einzelfall wird das Oxid
25 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 und Zinkoxid.

30 Es können auch Gemische dieser Substanzen verwendet werden.

Bevorzugterweise werden gefälltes oder durch Pyrolyse hergestelltes Siliciumdioxid sowie durch Pyrolyse hergestelltes Aluminiumoxid verwendet.

35 Pyrogene Metalloxide sind solche, die mittels eines pyrogenen Verfahrens hergestellt wurde, also durch Pyrolyse und nicht wie viele andere Oxide durch Fällung. Pyrogene Verfahren sind Verfahren, bei denen ein Oxid durch Flammenoxidation oder Flammenhydrolyse einer geeigneten Ausgangsverbindung in einer Flamme, bei Flammenhydrolyse üblicherweise einer Knallgasflamme, hergestellt werden. Pyrogene Metalloxide
40 werden üblicherweise durch Flammenoxidation einer verdampfbaren Metallverbindung oder durch Flammenhydrolyse einer verdampfbaren Metallverbindung in einer Knallgasflamme erzeugt. Als verdampfbare Metallverbindung wird typischerweise das (kovalente, wasserfreie) Chlorid verwendet (also kein Salz), in der Knallgasflamme

entsteht daraus pyrogenes Metalloxid und Chlorwasserstoff. Verfahren zur Herstellung von pyrogenem Metalloxid sind bekannt und pyrogene Metalloxide sind gängige Handelsware. Pyrogenes Siliciumdioxid ist beispielsweise unter der Marke AEROSIL® und pyrogenes Aluminiumoxid beispielsweise unter der Marke AEROXIDE® Alu von Evonik Industries AG, Inorganic Materials, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang, Deutschland, erhältlich. Im Vergleich mit durch Fällung erzeugten Metalloxiden sind pyrogene meist reiner, feinteiliger und hochoberflächiger. Auch durch Fällung erzeugte Metalloxide sind gängige Handelswaren, so ist beispielsweise durch Fällung erzeugtes Siliciumdioxid unter der Marke SIPERNAT® von Evonik Industries AG, Inorganic Materials, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang, Deutschland, erhältlich.

Die wasserunlöslichen anorganischen Pulver können durch geeignete Oberflächenbehandlung auch hydrophobiert werden und werden von Herstellern oft sowohl in hydrophobierter als auch in hydrophiler Form angeboten. Im Rahmen dieser Erfindung ist die Verwendung hydrophiler wasserunlöslicher anorganischer Pulver bevorzugt.

Pyrogenes Aluminiumoxid hat typischerweise eine BET-Oberfläche von mindestens 20 m²/g, vorzugsweise mindestens 30 m²/g und besonders bevorzugt mindestens 50 m²/g sowie typischerweise von höchstens 200 m²/g, vorzugsweise höchstens 180 m²/g und in besonders bevorzugter Form höchstens 150 m²/g. Pyrogenes Siliciumoxid hat typischerweise eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, vorzugsweise mindestens 100 m²/g und besonders bevorzugt mindestens 150 m²/g sowie typischerweise von höchstens 400 m²/g, vorzugsweise höchstens 350 m²/g und in besonders bevorzugter Form höchstens 300 m²/g. (Die BET-Oberfläche ist die nach dem von Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller erstmals in J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309 angegebenen Verfahren durch Absorption von Gasen bestimmte spezifische Oberfläche eines Feststoffs. Sie wird nach DIN ISO 9277: 2003-05 („Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren“) ermittelt. Ein vereinfachtes Verfahren, dass im Rahmen der Messgenauigkeit in aller Regel vergleichbare Ergebnisse liefert, ist in DIN 66132: 1975-07 („Stickstoff-Adsorption, Einpunkt-Differenzverfahren nach Haul und Dümbgen“) angegeben. Bei Abweichungen gilt im Rahmen dieser Erfindung die erstgenannte Norm. Die BET-Methode ist auf dem Fachgebiet poröser Feststoffe einschließlich Katalysatoren, eine wohlbekannte und routinemäßig angewendete Methode.)

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 0,005 µm 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 ein-

facher 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.

- 5 Im allgemeinen wird das wasserunlösliche anorganische Pulver dem Superabsorber in einer Menge von mindestens 0,005 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 0,03 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form von mindestens 0,05 Gew.-% sowie im Allgemeinen von höchstens 6,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 0,5 Gew.-% zugegeben, jeweils bezogen auf das
10 Gesamtgewicht des wasserfreien Superabsorbers mit anorganischem Pulver.

Dem Superabsorber wird ferner wahlweise mindestens ein Sulfonsäurederivat zugesetzt. Sulfonsäurederivate sind im Rahmen dieser Erfindung von Sulfonsäure mit der allgemeinen Formel R-SO₂-OH abgeleitete Verbindungen der allgemeinen Formel (II):

15



worin

- M für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein einwertiges Metallion oder ein
20 Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen 1, 2, 8, 9, 10, 12 oder 14 des Periodensystems der Elemente steht;
- R² für OH oder NR⁵R⁶ steht, wobei R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen;
- R³ für H oder eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diese
25 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
- R⁴ für COOM, SO₃M, COR⁵, CONR⁵R⁶ oder COOR⁵ steht, wobei M, R⁵ und R⁶ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen oder, wenn R³ für Aryl steht, das wahlweise wie oben angegeben substituiert ist, auch für H steht,
30 Salze davon und Gemische davon und/oder mit ihren Salzen.

- In obiger Formel (II) 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
40 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.

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.

R² steht vorzugsweise für eine Hydroxi- oder Aminogruppe.

R³ 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 Alkoxisubstituenten auf.

R⁴ steht vorzugsweise entweder für COOM oder COOR⁵ (M und R⁵ besitzen die oben angegebenen Bedeutungen) oder, wenn R³ 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 (II), worin M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht; R² für eine Hydroxi- oder Aminogruppe steht; R³ für H oder Alkyl steht und R⁴ für COOM oder COOR⁵ steht, wobei, wenn R⁴ für COOM steht, M in diesem COOM-Rest für H, ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetallions steht und wenn R⁴ für COOR⁴ steht, R⁵ für C₁-C₆-Alkyl steht. Besonders bevorzugte Verbindungen der obigen Formel (II) sind 2-Hydroxi-2-sulfonateessigsäure und ihre Salze, insbesondere ihre Natriumsalze, darunter insbesondere ihr Dinatriumsalz.

25 In einer weiteren Ausführungsform enthält der Superabsorber wahlweise Verbindungen der obigen Formel (II), worin M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht; R² für eine Hydroxi- oder Aminogruppe steht; R³ für Aryl, das wahlweise wie oben angegeben substituiert ist, insbesondere für Hydroxiphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl steht; und R³ für ein Wasserstoffatom steht.

30

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.

40 Die Sulfonsäurederivate der obigen Formel (II) können in Reinform verwendet werden, wahlweise aber auch in Gemisch mit dem Sulfit des entsprechenden Metallions und dem entsprechenden Sulfinsäurederivat.

Die Herstellung derartiger Gemische 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 Natriumsalz der 2-Hydroxi-2-sulfonatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxi-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 BRUGGOLITE® FF7 erhältlich.

10 Bevorzugt ist die Verwendung der Sulfonsäurederivate in Reinform. Die Herstellung von Sulfonsäurederivaten ist wohlbekannt, sie erfolgt beispielsweise durch Sulfoxidation, Sulfochlorierung mit nachfolgender Hydrolyse oder durch Sulfonierung entsprechender Ausgangsverbindungen. Sie sind auch gängige Handelswaren. So ist beispielsweise das Dinatriumsalz der 2-Hydroxi-2-sulfonatoessigsäure von L. Brüggemann KG (Salzstraße 131, 74076 Heilbronn, Deutschland, www.brueggemann.com) unter der Bezeichnung BLANCOLEN® HP erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Superabsorber sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Superabsorbieren ist ein Verfahren zur wässrigen Lösungspolymerisation einer Monomermischung, die Folgendes umfasst:

- 25 a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, mindestens eine Säuregruppe tragendes Monomer, das wahlweise zumindest teilweise als Salz vorliegt,
b) mindestens einen Vernetzer,
c) mindestens einen Initiator,
d) wahlweise ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere und
30 e) wahlweise ein oder mehrere wasserlösliche Polymere.

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.

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 40 Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

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.

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

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

- Die Monomerlösung enthält vorzugsweise höchstens 250 Gew.-ppm, bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm sowie bevorzugt
- 20 mindestens 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf das unneutralisierte 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
- 25 Monomer mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

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

- 30 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
- 35 ausbilden können. Weiterhin sind auch polyvalente Metallsalze, die mit mindestens zwei Säuregruppen des Monomeren a) koordinative Bindungen ausbilden können, als Vernetzer b) geeignet.

- Vernetzer b) sind vorzugsweise Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren
- 40 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 be-

schrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 547 847 A1, EP 559 476 A1, EP 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 2003/104299 A1, WO 2003/104300 A1, WO 2003/104301 A1 und DE 103 31 450 A1 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 103 31 456 A1 und DE 103 55 401 A1 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 2002/32962 A2 beschrieben.

Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittrialylether, Tetraallyloxiethan, Methylbismethacrylamid, 15-bis 20-fach ethoxiliertes Trimethylolpropantriacylat, 15-20-fach ethoxiliertes Glycerintriacylat, Polyethylenglykoldiacrylat mit zwischen 4 und 45 -CH₂CH₂O-Einheiten in der Molekülkette, Trimethylolpropantriacylat 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 Triacylat 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 und/oder 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 auch das Sulfonsäurederivat der Formel (II) eingesetzt. Die Initiatoren werden im Übrigen in üblichen Mengen verwendet. Die übliche Menge der reduzierenden Komponente eines Redoxinitiators liegt im Allgemeinen bei mindestens 0,00001 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,0001 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 0,001 Gew.-% sowie im Allgemeinen von höchstens 0,2 Gew.-% und vorzugsweise höchstens 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Monomeren a) und d). Wird als reduzierende Komponente des Redoxinitiators jedoch allein Sulfonsäurederivat der Formel (II) eingesetzt, liegt dessen zugesetzte Menge im Allgemeinen bei mindestens 0,001 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-% und besonders

bevorzugt mindestens 0,03 Gew.-% sowie im Allgemeinen von höchstens 1,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,3 Gew.-%, und besonders bevorzugt bei höchstens 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Monomeren a) und d). Die übliche Menge der oxidierenden Komponente eines Redoxinitiators liegt im Allgemeinen bei 0,0001 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 0,001 Gew.-% sowie im Allgemeinen von höchstens 2 Gew.-% und vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Monomeren a) und d). Die übliche Menge der thermischen Initiatoren liegt im Allgemeinen bei 0,01 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-% sowie im Allgemeinen von höchstens 2 Gew.-% und vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Monomeren a) und d). Die übliche Menge der Photoinitiatoren liegt im Allgemeinen bei 0,001 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 0,01 Gew.-% sowie im Allgemeinen von höchstens 1,0 Gew.-% und vorzugsweise höchstens 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Monomeren a) und d).

15

Mit den ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren a) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxiethylacrylat, Hydroxiethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Maleinsäure oder ihre Salze und Maleinsäureanhydrid.

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

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 ungenügend abgeführt werden.

35

Die bevorzugten Polymerisationsinhibitoren benötigen für eine optimale Wirkung gelösten Sauerstoff. Daher kann die Monomerlösung vor der Polymerisation durch Inertisierung, d.h. Durchströmen mit einem inerten Gas, vorzugsweise Stickstoff oder Kohlendioxid, von gelöstem Sauerstoff befreit werden. Vorzugsweise wird der Sauerstoffgehalt der Monomerlösung vor der Polymerisation auf weniger als 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt auf weniger als 0,5 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt auf weniger als 0,1 Gew.-ppm, gesenkt.

40

- Die Monomermischung kann weitere Komponenten enthalten. Beispiele in derartigen Monomermischungen verwendeter weiterer Komponenten sind etwa Chelatbildner, um Metallionen in Lösung zu halten oder anorganische Pulver, um die Steifigkeit des Superabsorbers im gequollenen Zustand zu erhöhen, oder rückgeführtes Unterkorn aus einer späteren Mahlung. Hier können alle bekannten Zusätze zur Monomermischung verwendet werden. Auch wenn im Zusammenhang mit der Monomermischung hier nur von „Lösung“ die Rede ist, ist hiermit auch die Polymerisation einer Suspension mit gemeint, etwa wenn der Monomermischung unlösliche Bestandteile zugesetzt werden.
- 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 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.
- 30 Es ist aber auch möglich die Neutralisation nach der Polymerisation auf der Stufe des bei der Polymerisation entstehenden Polymergels durchzuführen. Weiterhin ist es möglich bis zu 40 mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 mol-%, der Säuregruppen vor der Polymerisation zu neutralisieren indem ein Teil des Neutralisationsmittels bereits der Monomerlösung zugesetzt und der gewünschte Endneutralisationsgrad erst nach der Polymerisation auf der Stufe des Polymergels eingestellt wird. Wird das Polymergel zumindest teilweise nach der Polymerisation neutralisiert, so wird das Polymergel vorzugsweise mechanisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Extruders, wobei das Neutralisationsmittel aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen und dann sorgfältig untergemischt werden kann. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung extrudiert werden.
- 40 Es ist jedoch bevorzugt, die Neutralisation auf der Stufe des Monomeren durchzuführen. Mit anderen Worten: in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Monomer a) ein Gemisch aus 25 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt von 50 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 65 bis 75 mol-% Salz des säuregruppentragen-

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.

- Verfahren zur Herstellung von Superabsorbentern aus Monomermischungen wie der vor-
- 15 stehend beispielhaft beschriebenen sind grundsätzlich bekannt. Geeignete Polymerisationsreaktoren sind beispielsweise Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Knetter wird das bei der Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung oder -suspension entstehende Polymergel durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich zerkleinert, wie in WO 2001/38402 A1 beschrieben. Die Polymerisation auf dem Band wird
- 20 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 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
- 25 oder Knetter. Es können aber auch sphärische oder anders geformte Superabsorberpartikel durch Suspensions- oder Emulsionspolymerisation hergestellt werden, wie 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,
- 30 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 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.

- 35 Das Sulfonsäurederivat der Formel (II) wird im erfindungsgemäßen Verfahren vor oder nach der Trocknung, vorzugsweise aber vor der Trocknung zugesetzt. Die Zugabe kann dann zu jeder Zeit vor der Trocknung erfolgen, beispielsweise kann Sulfonsäurederivat der Monomerlösung vor Polymerisation zugesetzt werden, während der Polymerisation zugesetzt werden und nach der Polymerisation dem erhaltenen Polymergel
- 40 zugesetzt werden. Bei Zugabe zur Monomerlösung vor Polymerisation ist das homogene Einmischen des Sulfonsäurederivats technisch am einfachsten, daher ist dessen Zugabe in die Monomerlösung bevorzugt. Zugabe während der Polymerisation ist insbesondere dann einfach möglich, wenn die Polymerisation in einem Knetreaktor er-

- folgt, da dann ebenfalls ohne gesonderten Verfahrensschritt eingemischt werden kann. Es ist aber ebenfalls möglich, das Sulfonsäurederivat in das gequollene Polymergel einzumischen. Die Zugabe kann so, falls die Polymerisation in einem Knetreaktor durchgeführt wird, gegen Ende der Polymerisation in den Knetreaktor erfolgen (bei
- 5 kontinuierlich fördernden Knetreaktoren entsprechend näher am Auslass als am Eintrag) oder in einem separaten Verfahrensschritt zwischen Polymerisation und Trocknung. Grundsätzlich ist dafür jeder Apparat geeignet, der das Sulfonsäurederivat ausreichend homogen in das Gel einmischen kann, vor allem bieten sich dafür Knetter, Schneckenmischer und Extruder an.
- 10 Erfolgt die Trocknung gleichzeitig mit der Polymerisation, wie etwa in Verfahren zur Vertropfungspolymerisation, wird das Sulfonsäurederivat notwendigerweise der Monomermischung zugesetzt.
- 15 Das Sulfonsäurederivat der Formel (II) wird, sofern es zugesetzt wird, im Allgemeinen in einer Menge von mindestens 0,001 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 0,03 Gew.-% sowie im Allgemeinen von höchstens 1,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt
- 20 höchstens 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Monomeren a) und d) zugesetzt.
- Das aus der wässrigen Lösungspolymerisation und gegebenenfalls nachträglicher Neutralisation erhaltene Polymergel wird dann vorzugsweise mit einem Bandtrockner getrocknet, bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders
- 25 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 Zer-
- 30 kleinerungsschritten 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
- 35 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
- 40 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 Restmonomeregehalt in den Polymerpartikeln und letzte Reste des Initiators werden zerstört.

Das getrocknete Polymergel wird hiernach gemahlen und klassiert, wobei zur Mahlung
5 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 gummi-
elastisch, führen zu Problemen bei der Mahlung und werden vorzugsweise vor der
10 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
15 überwiegenden Verwendung, in Hygieneprodukten wie Windeln, als grobe Partikel
fühlbar, sie senken auch die mittlere Anquellgeschwindigkeit des Superabsorbers. Bei-
des 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 höchst-
20 tens 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 grob-
körnigen Polymerpartikel („Überkorn“) können zur Kostenoptimierung dem Mahl- und
Siebkreislauf wieder zugeführt oder separat weiter verarbeitet werden.

25 Polymerpartikel mit zu niedriger Partikelgröße senken die Permeabilität (SFC). Vorteil-
hafterweise werden daher bei dieser Klassierung auch feinkörnige Polymerpartikel ab-
getrennt. Dies kann, falls gesiebt wird, bequem durch ein Sieb mit einer Maschenweite
von höchstens 300 μm , vorzugsweise höchstens 200 μm , in besonders bevorzugter
30 Weise höchstens 150 μm und in ganz besonders bevorzugter Weise höchstens 100
 μm erfolgen. 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.

35 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 mindes-
40 tens 150 μm beträgt im Allgemeinen mindestens 90 Gew.-%, bevorzugterweise min-
destens 95 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise mindestens 98 Gew.-%. Der
Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens 850 μm , beträgt im Allgemei-

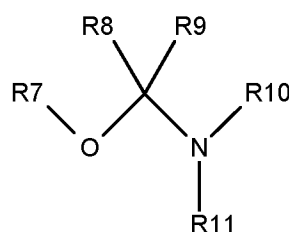
nen mindestens 90 Gew.-%, bevorzugterweise mindestens 95 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise mindestens 98 Gew.-%.

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.

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.

Das Grundpolymer wird wahlweise oberflächennachvernetzt.

Geeignete Nachvernetzer sind Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit mindestens zwei funktionellen Gruppen der Superabsorberpartikel Bindungen bilden können. Bei den auf dem Markt vorherrschenden Superabsorbieren 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 (III)



(III)

30 worin

R⁷ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Hydroxialkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl,

R⁸ X oder OR¹²,

35

R⁹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Hydroxialkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl, oder X,

R¹⁰ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Hydroxialkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl,

R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Hydroxialkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₁-C₁₂-Acyl oder C₆-C₁₂-Aryl,

5

R¹² C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Hydroxialkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₆-C₁₂-Aryl und

X ein für die Reste R⁸ und R⁹ gemeinsamer Carbonylsauerstoff

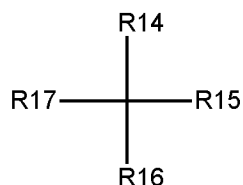
10 bedeuten, wobei R⁷ und R¹⁰ und/oder R¹¹ und R¹² ein verbrücktes C₂-C₆-Alkandiyl sein können, und wobei die obengenannte Reste R⁷ bis R¹² noch insgesamt über ein bis zwei freie Valenzen verfügen können und mit diesen freien Valenzen mit mindestens einem geeigneten Grundkörper verbunden sein können,

15 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 Hydroxigruppe sowie keine vicinalen, geminalen, sekundären oder tertiären Hydroxigruppen aufweist, und mehrwertige Alkohole entweder Dirole der allgemeinen

20 Formel (IVa)



25 worin R¹³ entweder einen unverzweigten Dialkylrest der Formel -(CH₂)_n-, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 20, bevorzugt 3 bis 12 ist, bedeutet und beide Hydroxigruppen endständig sind, oder R¹³ einen unverzweigten, verzweigten oder cyclischen Dialkylrest bedeutet, oder Polyole der allgemeinen Formel (IVb)



(IVb)

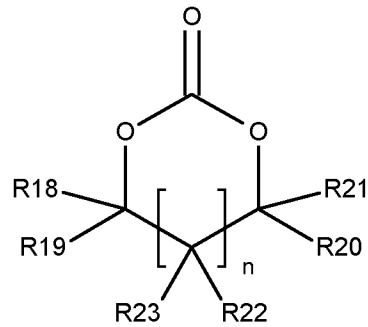
30

worin die Reste R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxi, Hydroximethyl, Hydroxiethyloximethyl, 1-Hydroxi-2-propyloximethyl, 2-Hydroxi-1-propyloximethyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 1,2-Dihydroxiethyl, 2-Hydroxiethyl, 3-Hydroxi-2-propyl oder 4-Hydroxi-1-butyl bedeuten und insgesamt 2, 3, oder 4, bevorzugt 2 oder 3, Hydroxigruppen vorhanden sind, und nicht mehr als einer der Reste R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, oder R¹⁷ gleich Hydroxi bedeutet, sind,

35

oder cyclische Carbonate der allgemeinen Formel (V)

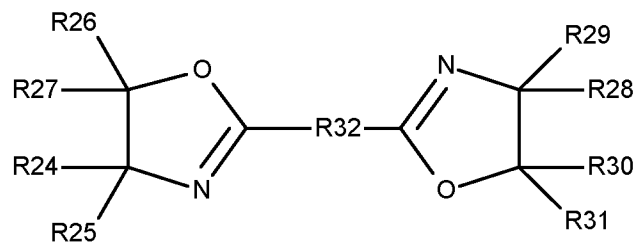
25



(V)

worin R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² und R²³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl,
 5 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder Isobutyl, und n entweder 0 oder 1
 ist,

oder Bisoxazoline der allgemeinen Formel (VI)



(VI)

10

worin R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰ und R³¹ unabhängig voneinander Wasserstoff,
 Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder Isobutyl, und R³² eine Ein-
 15 fachbindung, einen linearen, verzweigten oder cyclischen C₂-C₁₂-Dialkylrest, oder einen
 Polyalkoxydiylrest darstellt, welcher aus ein bis zehn Ethylenoxid- und/oder Propy-
 lenoxideinheiten aufgebaut ist, wie sie beispielsweise Polyglykoldicarbonsäuren auf-
 weisen.

Bevorzugte Nachvernetzer der allgemeinen Formel (III) sind 2-Oxazolidone, wie 2-
 20 Oxazolidon und N-(2-Hydroxiethyl)-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.

25

Besonders bevorzugte Nachvernetzer der allgemeinen Formel (III) sind 2-Oxazolidon,
 N-Methyl-2-oxazolidon, N-(2-Hydroxiethyl)-2-oxazolidon und N-Hydroxipropyl-2-
 oxazolidon.

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

- 5 Die Dirole sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei sich die Dirole der allgemeinen Formel (IVa) 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.

10

Bevorzugte Nachvernetzer der allgemeinen Formel (IVb) sind Butan-1,2,3-triol, Butan-1,2,4-triol, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, pro Molekül 1- bis 3-fach ethoxyliertes Glycerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan und pro Molekül 1- bis 3-fach propoxyliertes Glycerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan.

- 15 Weiterhin bevorzugt sind 2-fach ethoxyliertes oder propoxyliertes Neopentylglykol. Besonders bevorzugt sind 2-fach und 3-fach ethoxyliertes Glycerin, Neopentylglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol und Trimethylolpropan.

- 20 Bevorzugte mehrwertige Alkohole (IVa) und (IVb) 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.

- 25 Besonders bevorzugte Nachvernetzer der allgemeinen Formel (V) sind Ethylencarbonat und Propylencarbonat.

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

- 30 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.

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

- 40 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.

- 5 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.
- 10 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 Sorbitanmonolaurat, oder ethoxylierte Varianten davon, wie beispielsweise Polysorbat 20[®], zuge-
- 15 setzt. 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).
- 20 Das Deagglomerationshilfsmittel kann getrennt dosiert oder der Nachvernetzerlösung zugesetzt werden. Vorzugsweise wird das Deagglomerationshilfsmittel der Nachvernetzerlösung einfach zugesetzt.
- 25 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 Po-
- 30 lymeren 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.
- 35 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-
- 40 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 (V), Diolen der allgemeinen Formel (IVa) oder Polyole der allgemeinen Formel (IVb). 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 Diolen der allgemeinen Formel (IVa), die Polyole der allgemeinen Formel (IVb), sowie die cyclischen Carbonate der allgemeinen Formel (V) auch als Cosolventien. Diese Funktion erfüllen sie in Gegenwart eines reaktiven Nachvernetzers der allgemeinen Formel (III) und/oder (VI) und/oder einer Di- oder Triglycidylverbindung. Bevorzugte Cosolventien im erfindungsgemäßen Verfahren sind jedoch insbesondere die Diolen der allgemeinen Formel (IVa), insbesondere, wenn die Hydroxigruppen sterisch durch Nachbargruppen an einer Reaktion behindert werden. Solche Diolen eignen sich zwar prinzipiell auch als Nachvernetzer, erfordern dazu jedoch deutlich höhere Reaktionstemperaturen oder gegebenenfalls höhere Einsatzmengen als sterisch ungehinderte Diolen.

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

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

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

Weiterhin bevorzugte Kombinationen sind solche mit Ethylenglykoldiglycidylether oder Glycerindi- 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-Hydroxiethyl)-2-oxazolidon in folgenden Lösemitteln, Cosolventien oder Covernetzern:

Isopropanol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propylenglykol, Ethylencarbonat, Propylencarbonat oder Gemischen davon.

5 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.

10

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

15 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.

20 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, 35 333 N.E. Taft Street, Minneapolis, MN 55413, U.S.A., oder als Paddel- oder Schaufel-trockner oder auch als Fließbettrockner von Nara Machinery Co., Ltd., Zweigniederlassung Europa, Europaallee 46, 50226 Frechen, Deutschland erhältlich.

40 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 Unter-

druck 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 Nachvernetzungsprozess in einen Aufheizschritt mit Wasserdampf und einen Reaktions-

5 schritt 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

10 bis 70 °C aufweisen. Insbesondere kann die Nachvernetzerlösung zur Verminderung der Viskosität erwärmt werden.

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

15 200°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.-%, vor-

20 zugsweise 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.

25 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

30 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

35 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 typischer-

weise 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 Gasen, 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.

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.

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

Auf die Oberflächen des erfindungsgemäßen Superabsorbers werden vor, während oder nach der Nachvernetzung zusätzlich zu den Nachvernetzern mehrwertige Metallionen aufgebracht oder, falls keine Oberflächennachvernetzung durchgeführt wird, anstatt dieser. Wie oben bereits gesagt, ist dieses Aufbringen von mehrwertigen Metallionen im Prinzip eine (gegebenenfalls zusätzliche) Oberflächennachvernetzung durch ionische, nicht kovalente Bindungen und wird im Rahmen dieser Erfindung zur Unterscheidung von Oberflächennachvernetzung mittels kovalenter Bindungen als „Komplexierung“ mit den betreffenden Metallionen bezeichnet.

Dieses Aufbringen von mehrwertigen Metallionen erfolgt durch Aufsprühen von Lösungen der Kationen, meist zwei-, drei- oder vierwertiger Metallkationen. Beispiele zur Komplexierung verwendbarer mehrwertiger Metallkationen sind oben genannt

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. Beispiele sind Acetate, Propionate, Tartrate, Maleate und Citrate, Lactate, Malate und Succinate. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung von Hydroxiden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von 2-Hydroxycarbonsäuresalzen wie Citraten und Lactaten.

- 5 Beispiele besonders bevorzugter Metallsalze sind Alkali- und Erdalkalimetallaluminat und deren Hydrate, etwa Natriumaluminat und dessen Hydrate, Aluminiumacetat, Aluminiumpropionat, Aluminiumcitrat und Aluminiumlactat.

- 10 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
- 15 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.

- 20 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
- 25 die Masse des Grundpolymeren.

- Das Salz des polyvalenten 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
- 30 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 polyvalenten 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
- 35 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.
- 40

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

5 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

10 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

15 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

20 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

25 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

30 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.

35 Phosphonsäurederivat der Formel (I) wird dem erfindungsgemäßen Superabsorber und im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt nach der Trocknung oder, sofern eine Oberflächennachvernetzung durchgeführt wird, nach dieser zugesetzt. Grundsätzlich ist dafür jeder Apparat geeignet, der das Phosphonsäurederivat ausreichend homogen

40 in den Superabsorber einmischen kann. Besonders bequem und daher bevorzugt ist die Zugabe des Phosphonsäurederivats im Kühler. Daneben ist auch der Zusatz des Phosphonsäurederivats im Oberflächennachvernetzungsschritt bevorzugt. Besonders bevorzugt wird hierbei die wässrige Lösung des Phosphonsäurederivats gleichzeitig

mit, aber getrennt von der Lösung des Oberflächennachvernetzers aufgesprüht. Im einfachsten Fall geschieht dies durch Aufsprühen durch verschiedene Düsen.

5 Es werden jedenfalls solche Mengen an mehrwertigen Metallionen zur Komplexierung und Phosphonsäurederivat eingesetzt, dass ein Molverhältnis im hergestellten Superabsorber von höchstens 0,6 nicht überschritten wird, wobei, wie oben gesagt, bei der Berechnung dieses Molverhältnisses ausschließlich die komplexierenden mehrwertigen Metallionen eingehen.

10 Wahlweise werden die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Superabsorber mit weiteren Zusätzen versehen, als nicht einschränkendes Beispiel solchen, die gegen Verfärbung stabilisieren. Hierzu können alle bekannten Zusätze auf die für sie jeweils bekannte Weise im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

15 Die Vermischung von Superabsorbieren mit den optionalen Zusätzen kann durch jedes bekannte Mischverfahren erfolgen. Sie werden, sofern in fester Form, in Substanz oder als Suspension in einem Lösungs- oder Suspensionsmittel eingemischt, sofern in gelöster oder flüssiger Form, wahlweise auch in Lösung oder flüssiger Form. Vorzugsweise werden die Zusätze aufgrund der leichteren homogenen Verteilung dem Superabsorber als Pulver oder Suspension eingemischt. Dabei wird nicht notwendigerweise
20 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.
25 Die Einmischung der Zusatzstoffe in den bekannten Superabsorber kann durchaus auch als „Beschichtung“ verstanden und bezeichnet werden.

30 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 Propylenglykol/Wasser, wobei das Mischungsmassenverhältnis vorzugsweise von 20:80 bis 40:60
35 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.

40 Optionale 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. 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 zuge-
5
setzt 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 ver-
10
gleichsweise einfach und wirtschaftlich.

Falls höchste Stabilität gegen Verfärbung wesentlich ist, werden Phosphonsäurederivat, sowie optionale Zusatzstoffe nach der Oberflächennachvernetzung in einem eigenen Verfahrensschritt aufgebracht, bequemerweise im Kühler. Falls Phosphonsäurederivat und Zusatzstoffe als Lösung oder Suspension aufgebracht werden, kann die Auf-
15
bringung dabei auf den bereits oberflächennachvernetzten Superabsorber in den gleichen Mischapparaten wie für die Aufbringung des Oberflächennachvernetzungsmittels auf das Grundpolymer beschrieben erfolgen. 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
20
erreicht wird. Es ist durchaus auch möglich und bequem, Zusatzstoffe einzeln oder gemeinsam mit anderen üblichen Hilfsmitteln, beispielsweise Staubbindemitteln, Mitteln gegen Verbackung oder Wasser zur Rückbefeuchtung des Superabsorbers zuzugeben. 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
25
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.

Wahlweise können auf die Oberfläche der Superabsorberpartikel, ob nicht nachver-
35
netzt 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, -
40
sorbate. Dadurch können zusätzliche Effekte, beispielsweise eine verringerte Verbackungsneigung des Endprodukts oder des Zwischenprodukts im jeweiligen Prozess-

schritt des Herstellverfahrens, verbesserte Verarbeitungseigenschaften oder eine weiter gesteigerte Permeabilität (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 pulvrigem 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, Glycerin, Sorbitol und Neopentylglykol. Besonders geeignet sind 7- bis 20-fach ethoxyliertes Glycerin 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. Auch die Zugabe des Phosphonsäurederivats im Kühler ist eine bequeme und bevorzugte Ausführungsform.

Die erfindungsgemäßen Superabsorber weisen im Allgemeinen eine Zentrifugententionskapazität (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. Üblicherweise liegt sie für oberflächennachvernetzte Superabsorber nicht über 40 g/g, für Grundpolymere liegt sie allerdings oft höher.

Die erfindungsgemäßen Superabsorber weisen, sofern sie oberflächennachvernetzt sind, typischerweise eine Absorption unter Druck (AUL0.7psi, Messmethode s. unten) von mindestens 10 g/g, vorzugsweise mindestens 14 g/g, bevorzugt mindestens 18 g/g

und ganz besonders bevorzugt mindestens 22 g/g und üblicherweise nicht über 30 g/g auf.

5 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.

10 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.

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

15 Nach dem unten beschriebenen, relativ belastenden Alterungstest weist der erfindungsgemäße Superabsorber nach Messung für die L- und a-Werte nur relativ 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
20 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.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hygieneartikel, enthaltend erfindungsgemäße Superabsorber, vorzugsweise ultradünne Windeln, enthaltend eine
25 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.

30 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 be-
35 schriebenen 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, Ludwigshafen, Deutschland) vertrieben werden. Diese UV-vernetzbaaren Schmelzkleber haben den Vorteil bereits
40 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-vernetzba- ren 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-vernetzba- ren Schmelzklebern ist daher besonders vorteilhaft. Geeignete UV-vernetzba- re 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.
- 10 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 lehm-basierenden 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

10 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.

20

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.

25

Zentrifugenretentionskapazität (CRC, Centrifuge Retention Capacity)

Die Zentrifugenretentionskapazität des Superabsorbers wird gemäß der Standard-Testmethode Nr. WSP 241.3 (10) "Determination of the Fluid Retention Capacity in Saline Solution by Gravimetric Measurement Following Centrifugation" bestimmt.

30

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

Die Absorption unter einem Druck von 2069 Pa (0.3 psi) des Superabsorbers wird gemäß der Standard-Testmethode Nr. WSP 242.3 (10) "Determination of the Absorption Against Pressure of Saline Solution by Gravimetric Measurement" bestimmt.

35

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 242.3 (10) "Determination of the Absorption Against Pressure of Saline Solution by Gravimetric Measurement" bestimmt, wobei

40

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.

Extrahierbare (16 h)

5

Der Anteil an Extrahierbaren des Superabsorbers wird gemäß der Standard-Testmethode Nr. WSP 270.3 (10) "Determination of Extractable Polymer Content by Potentiometric Titration" bestimmt.

10 Feuchtegehalt des Superabsorbers (Restfeuchte, Wassergehalt)

Der Wassergehalt der Superabsorberpartikel wird gemäß der Standard-Testmethode Nr. WSP 230.3 (10) "Estimation of the Moisture Content as Weight Loss Upon Heating" bestimmt.

15

Permeabilität (SFC, „Saline Flow Conductivity“)

Die Permeabilität 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.

Die Permeabilität (SFC) wird wie folgt berechnet:

30

$$\text{SFC [cm}^3\text{s/g]} = (\text{Fg}(t=0) \times \text{L0}) / (\text{d} \times \text{A} \times \text{WP}),$$

wobei Fg(t=0) der Durchfluss an NaCl-Lösung in g/s ist, der anhand einer linearen Regressionsanalyse der Daten Fg(t) der Durchflussbestimmungen durch Extrapolation gegen t=0 erhalten wird, L0 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.

CIE-Farbzahl (L, a, b)

40

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.

Die Farbmessung entspricht dem Dreibereichsverfahren nach DIN 5033-6.

Alterungstest

10

Messung 1 (anfängliche Farbe): Eine Plastikschaale 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.

15

Messung 2 (nach Alterung): Eine Plastikschaale 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.

20

Vortex-Test

In ein 100 ml-Becherglas, welches ein Magnetrührstäbchen der Größe 30 mm x 6 mm enthält, werden 50,0 ml \pm 1,0 ml einer 0,9 Gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung gegeben. Die Temperatur der Kochsalzlösung beträgt 23 °C \pm 0,5 °C. Mit Hilfe eines Magnetrührers wird die Kochsalzlösung bei 600 Upm gerührt. Es werden dann möglichst schnell 2,000 g \pm 0,010 g Superabsorber-Granulat (entweder eine durch Siebung gewonnene Fraktion mit Partikelgrößen von 300 bis 400 μ m oder ohne Siebung (d.h. das gesamte Kornspektrum des dem Vortex-Test zu unterwerfenden Superabsorbers ohne Absiebung einer bestimmten Kornfraktion), wie unten jeweils angegeben) zugegeben, und die Zeit gemessen, die vergeht, bis die Rührtrombe aufgrund der Absorption der Kochsalzlösung durch das Superabsorber-Granulat verschwindet. Dabei kann der ganze Inhalt des Becherglases sich als einheitliche Gelmasse immer noch drehen, aber die Oberfläche der gelierten Kochsalzlösung darf keine individuellen Turbulenzen mehr zeigen. Die benötigte Zeit wird als „Vortex“ berichtet.

30

35

Anti-Caking-Test

40 5,0 \pm 0,01 g Superabsorber-Granulat werden in einer Aluminium-Schale mit 57 mm Durchmesser, 1,5 mm Höhe und dem zuvor bestimmten Gewicht W_d eingewogen. Durch sanftes Antippen der Aluminiumschale wird das Superabsorber-Granulat gleichmäßig verteilt. Die Aluminiumschale mit dem Superabsorber-Granulat wird in

einen Klimaschrank bei einer Temperatur von 40 °C und einer relativen Luftfeuchte von 80% gestellt. Nach 1 oder 3 Stunden wird die Aluminiumschale mit dem Superabsorber-Granulat aus dem Klimaschrank herausgenommen und gewogen; das Gewicht wird als W_{HYD} notiert. Anschließend wird ein Sieb mit einem Durchmesser von 76,2 mm (= 3 inch), einer Höhe von 22 mm und einer Maschenweite von 1,7 mm und einem dazu passenden Siebboden, dessen Gewicht zuvor bestimmt und als W_{PAN} notiert worden ist, über die Aluminiumschale mit dem Superabsorber-Granulat gestülpt und die ganze Anordnung wird vorsichtig auf den Kopf gedreht, so dass sich der Siebboden nun unten und die Aluminiumschale oben befindet. Es wird eine passende Siebabdeckung auf das die Aluminiumschale mit dem Superabsorber-Granulat enthaltenden Sieb gesetzt und die ganze Anordnung in eine Siebmaschine (Retsch AS 200 control, erhältlich von Retsch GmbH, Rheinische Straße 36, 42781 Haan, Deutschland) eingespannt. Die Siebung erfolgt 1 Minute lang bei einer eingestellten Amplitude von 0,20 mm. Die Anordnung wird aus der Siebmaschine herausgenommen, der Siebboden vorsichtig entfernt und gewogen; das Gewicht wird als W_{UNC} notiert. Die Berechnung des Anteils an verbackenem Superabsorber-Granulat erfolgt gemäß:

$$\text{Caking [\%]} = 100 - [(W_{\text{UNC}} - W_{\text{PAN}}) / (W_{\text{HYD}} - W_{\text{d}}) * 100]$$

20 Beispiele

Das als Mischer verwendete Gerät war ein Pflugschar®-Mischer mit Heizmantel, Typ M5, von Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH, Elsener-Straße 7 – 9, 33102 Paderborn, Deutschland.

25

Cublen® K 2012 ist eine 20 Gew.-%ige wässrige Lösung von 1-Hydroxiethan-1,1-diphosphonsäure, Dinatriumsalz und erhältlich von Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co KG, Chemnitztalstraße 1, 09217 Burgstädt, Deutschland.

30 Aeroxide® Alu 130 ist pyrogenes Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 130 m²/g. Aerosil® 200 ist hydrophiles pyrogenes Siliciumdioxid mit einer BET-Oberfläche von 200 m²/g. Sipernat® 22 S ist hydrophile Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 190 m²/g. Sipernat® D 17 ist hydrophobisierte Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 100 m²/g. Diese Substanzen sind erhältlich von Evonik Degussa GmbH, Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen, Deutschland, oder von deren Muttergesellschaft Evonik Industries AG, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang, Deutschland.

40

Lohtragon® ALA 200 ist 20 Gew.-%ige wässrige Lösung von Aluminiumdihydroxi-monoacetat und erhältlich von Dr. Paul Lohmann GmbH KG, 31857 Emmerthal, Deutschland.

Bruggolite® FF7 ist ein Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxi-2-sulfonatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxi-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit und von L. Brüggemann KG, Salzstraße 131, 74076 Heilbronn, Deutschland erhältlich.

5

Laromer® LR 9015X ist das Triacrylat von fünfzehnfach ethoxyliertem Trimethylolpropan und erhältlich von BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland. DAROCUR® 1173 ist 2-Hydroxi-2-methyl-1-phenylpropan-1-on und erhältlich von BASF Schweiz AG, Basel, Schweiz. IRGACURE® 651 ist 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on und ebenfalls

10

Z-Cote® ist ein mikrofeines Zinkoxid und erhältlich von BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland.

15

Bayoxide® Z transparent ist ein Zinkcarbonat und erhältlich von Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Deutschland.

Disperal® 40 ist ein ultra-reiner Böhmit und erhältlich von Sasol Germany GmbH, Hamburg, Deutschland.

20

Beispiel 1 (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

25 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 0,90 g Laromer® LR 9015X, 0,037 g DAROCUR® 1173 und 0,018 g IRGACURE® 651 zugesetzt. Es wurde weiter abgekühlt, und bei Erreichen von 15 °C

30 wurde die Mischung durch Durchleiten von Stickstoff mittels einer Glasfritte von Sauerstoff befreit. Beim Erreichen von 0 °C wurden 0,45 g Natriumpersulfat (gelöst in 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

35 wurden 0,47 g Bruggolite® FF7 (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 = 20 mW/cm²), wobei die Polymerisation einsetzte. Nach 16 Minuten wurde das erhaltene Gel dreimal mit Hilfe eines handelsüblichen Fleischwolfs 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 – 600 µm gewonnen. Das so hergestellte Grundpolymer wies eine CRC von 42,8 g/g auf.

40

Beispiel 2

Jeweils 1300 g des Polymers von Beispiel 1 wurde zur Oberflächennachvernetzung im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 250 Umdrehungen pro Minute mittels zweier Zweistoff-Sprühdüsen mit folgenden Lösungen beschichtet (Gew.-% jeweils bezogen auf das Polymer („bop“), sofern nicht anders angegeben):

	Lösung I: 0,10 Gew.-%	N-(2-Hydroxiethyl)-2-oxazolidinon („HEONON“)
	0,10 Gew.-%	1,3-Propandiol
10	1,80 Gew.-%	1,2-Propandiol
	0,5 Gew.-%	Wasser
	0,00 – 1,60 Gew.-%	wässrige Aluminiumtrilactatlösung (22 Gew.-% Aluminiumtrilaktat in der Lösung (Menge nach Tabelle 1))
15	Lösung II: 1,75 Gew.-%	Cublen® K 2012

Nach dem Aufsprühen wurde die Produkttemperatur auf 173 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 60 Minuten lang bei dieser Temperatur und einer Wellendrehzahl von 60 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 600 µm gewonnen.

Jeweils 100 g der so erhaltenen oberflächennachvernetzten Polymere und jeweils 0,15 g Aeroxide® Alu 130 wurden in eine Polyethylen-Probenflasche (500 ml Fassungsvermögen) gegeben und mit einem Taumelmischer (Typ T2C; Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basel, Schweiz) 12 Minuten lang innig vermischt.

Die so gewonnenen Produkte wiesen die in Tabelle 1 genannten Eigenschaften auf.

30

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch statt der wässrigen Aluminiumtrilactatlösungen 0,00 – 1,00 Gew.-% Lohtragon® ALA 200 (Menge nach Tabelle 2) verwendet wurde. Die so gewonnenen Produkte wiesen die in Tabelle 2 genannten Eigenschaften auf.

35

Beispiel 4

1300 g des Grundpolymers von Beispiel 1 wurde zur Oberflächennachvernetzung im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 250 Umdrehungen pro

40

Minute mittels zweier Zweistoff-Sprühdüsen mit folgenden Lösungen beschichtet (Gew.-% jeweils bezogen auf das Polymer („bop“), sofern nicht anders angegeben):

5	Lösung I:	0,10 Gew.-%	N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidinon („HEONON“)
		0,10 Gew.-%	1,3-Propandiol
		1,80 Gew.-%	1,2-Propandiol
		0,5 Gew.-%	Wasser

10 Lösung II: 1,75 Gew.-% Cublen® K 2012

Nach dem Aufsprühen wurde die Produkttemperatur auf 173 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 60 Minuten lang bei dieser Temperatur und einer Wellendrehzahl von 60 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 600 µm gewonnen.

20 Ein Gemisch aus jeweils 1000 g des so hergestellten Polymers und jeweils 1,5 g Sipernat® 22 S wurde im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 250 Umdrehungen pro Minute mittels einer Zweistoff-Sprühdüse mit den in Tabelle 3 angegebenen Mengen wässriger Aluminiumsulfatlösung (26,8-Gew.-% Aluminiumsulfat (kristallwasserfrei gerechnet) in der Lösung) beschichtet. Nach dem Aufsprühen wurde die Wellendrehzahl auf 60 Umdrehungen pro Minute reduziert und das Produkt noch für 10 Minuten nachgemischt. Der Superabsorber wurde als Siebfraction mit Partikelgrößen zwischen 150 µm und 600 µm gewonnen.

Die so gewonnenen Produkte wiesen die in Tabelle 3 genannten Eigenschaften auf.

30 Beispiel 5 (Vergleich)

4485 g einer 37,3 Gew.-%igen wässrigen Natriumacrylat-Lösung wurden mit 427 g Acrylsäure und 1024 g Wasser gemischt und mit Stickstoff inertisiert. Diese Mischung wurde in einen mit Stickstoff inertisierten Knetter mit 2 Sigma-Wellen (Modell LUK 8.0 K2, hergestellt von Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co. KG, Stuttgart, Deutschland) eingefüllt und nacheinander mit 6,42 g 3-fach ethoxyliertem Glycerintriacrylat, 35 30,57 g einer 0,5 Gew.-%igen Ascorbinsäure-Lösung, 15,28 g einer 15 Gew.-%igen Natriumpersulfat-Lösung und 1,22 g einer 2,5 Gew.-%igen Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Der Knetter wurde anschließend bei Maximaldrehzahl (ca. 98 Umdrehungen pro Minute der schnelleren Welle, ca. 49 Umdrehungen pro Minute der langsameren 40 Welle, Drehzahlverhältnis ca. 2:1) betrieben. Sofort nach Zugabe des Wasserstoffperoxids wurde der Knettermantel mit 74 °C warmem Wärmeträger beheizt. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wurde die Mantelheizung abgeschaltet und zur Vervoll-

ständigung der Reaktion im Knetter weitere 15 Minuten geknetet. Das erhaltene Polymergel wurde auf 63 °C abgekühlt, ausgeleert und im Labortrockenschrank bei 175 °C eine Stunde lang getrocknet. Das Produkt wurde dann gemahlen und die Siebfraction von 150 – 710 µm gewonnen. Das so hergestellte Grundpolymer wies eine CRC von
 5 38,5 g/g auf.

Beispiel 6

1300 g des Polymers von Beispiel 5 wurde zur Oberflächennachvernetzung im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 250 Umdrehungen pro Minute mittels einer Einstoff-Sprühdüse mit folgender Lösung beschichtet (Gew.-% jeweils bezogen auf das Polymer („bop“), sofern nicht anders angegeben):
 10

15	0,07 Gew.-%	N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidinon („HEONON“)
	0,07 Gew.-%	1,3-Propandiol
	1,0 Gew.-%	1,2-Propandiol
	0,5 Gew.-%	Wasser
	0,00 – 1,60 Gew.-%	wässrige Aluminiumtrilactatlösung (22 Gew.-% Aluminiumtrilaktat in der Lösung (Menge nach Tabelle 4)

20 Nach dem Aufsprühen wurde die Produkttemperatur auf 197 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang bei dieser Temperatur und einer Wellendrehzahl von 60 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 850 µm gewonnen.
 25

Ein Gemisch aus jeweils 1000 g der so erhaltenen Polymere und jeweils 1,0 g Sipernat® D17 wurde im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 250
 30 Umdrehungen pro Minute mittels einer Zweistoff-Sprühdüse mit 15,0 g Cublen® K 2012 beschichtet. Nach dem Aufsprühen wurde die Wellendrehzahl auf 60 Umdrehungen pro Minute reduziert und das Produkt noch für 10 Minuten nachgemischt. Das erhaltene Produkt wurde wieder gesiebt. Der Superabsorber wurde als Siebfraction mit Partikelgrößen zwischen 150 µm und 850 µm gewonnen.
 35

Beispiel 7

1300 g des Polymers von Beispiel 1 wurde zur Oberflächennachvernetzung im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 250 Umdrehungen pro Minute mittels zweier Zweistoff-Sprühdüsen mit folgenden Lösungen beschichtet (Gew.-% jeweils bezogen auf das Polymer („bop“), sofern nicht anders angegeben):
 40

- | | | | |
|---|------------|-------------|--|
| | Lösung I: | 0,10 Gew.-% | N-(2-Hydroxiethyl)-2-oxazolidinon („HEONON“) |
| | | 0,10 Gew.-% | 1,3-Propandiol |
| | | 1,80 Gew.-% | 1,2-Propandiol |
| | | 0,5 Gew.-% | Wasser |
| 5 | | 1,0 Gew.-% | wässrige Aluminiumtrilactatlösung (22 Gew.-% Aluminiumtrilaktat in der Lösung) |
| | Lösung II: | 1,5 Gew.-% | Cublen® K 2012 |
- 10 Nach dem Aufsprühen wurde die Produkttemperatur auf 173 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 60 Minuten lang bei dieser Temperatur und einer Wellendrehzahl von 60 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 600 µm ge-
- 15 wonnen.
- 1000 g des so erhaltenen oberflächennachvernetzten Polymeren und 1,5 g Z-Cote® wurden zur Oberflächenbeschichtung im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 120 Umdrehungen pro Minute mittels einer Zweistoff-Sprühdüsen mit
- 20 2,1 g einer Mischung aus einem Gewichtsteil Polyethylenglykol-400 und zwei Gewichtsteilen Wasser innerhalb von 5 Minuten besprüht. Anschließend wurde bei einer Wellendrehzahl von 60 Umdrehungen pro Minute noch 10 Minuten nachgemischt.
- Das so gewonnene Produkt weist die in Tabelle 5 genannten Eigenschaften auf.
- 25
- Beispiel 8
- 1300 g des Polymeren von Beispiel 1 wurde zur Oberflächennachvernetzung im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 250 Umdrehungen pro Minute mittels zweier Zweistoff-Sprühdüsen mit folgenden Lösungen beschichtet (Gew.-% jeweils bezogen auf das Polymer („bop“), sofern nicht anders angegeben):
- 30
- | | | | |
|----|-----------|-------------|--|
| | Lösung I: | 0,10 Gew.-% | N-(2-Hydroxiethyl)-2-oxazolidinon („HEONON“) |
| | | 0,10 Gew.-% | 1,3-Propandiol |
| 35 | | 1,80 Gew.-% | 1,2-Propandiol |
| | | 0,5 Gew.-% | Wasser |
| | | 1,0 Gew.-% | wässrige Aluminiumtrilactatlösung (22 Gew.-% Aluminiumtrilaktat in der Lösung) |
- 40 Lösung II: 1,5 Gew.-% Cublen® K 2012

Nach dem Aufsprühen wurde die Produkttemperatur auf 173 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 60 Minuten lang bei dieser Temperatur und einer Wellendrehzahl von 60 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 600 µm gewonnen.

1000 g des so erhaltenen oberflächennachvernetzten Polymeren und 2,0 g Bayoxide® Z transparent wurden zur Oberflächenbeschichtung im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 120 Umdrehungen pro Minute mittels einer Zweistoff-Sprühdüsen mit 2,1 g einer Mischung aus einem Gewichtsteil Polyethylenglykol-400 und zwei Gewichtsteilen Wasser innerhalb von 5 Minuten besprüht. Anschließend wurde bei einer Wellendrehzahl von 60 Umdrehungen pro Minute noch 10 Minuten nachgemischt.

Das so gewonnene Produkt weist die in Tabelle 5 genannten Eigenschaften auf.

Beispiel 9

1300 g des Polymers von Beispiel 1 wurde zur Oberflächennachvernetzung im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 250 Umdrehungen pro Minute mittels zweier Zweistoff-Sprühdüsen mit folgenden Lösungen beschichtet (Gew.-% jeweils bezogen auf das Polymer („bop“), sofern nicht anders angegeben):

25	Lösung I:	0,10 Gew.-%	N-(2-Hydroxiethyl)-2-oxazolidinon („HEONON“)
		0,10 Gew.-%	1,3-Propandiol
		1,80 Gew.-%	1,2-Propandiol
		0,5 Gew.-%	Wasser
30		1,0 Gew.-%	wässrige Aluminiumtrilactatlösung (22 Gew.-% Aluminiumtrilaktat in der Lösung)

Lösung II: 1,5 Gew.-% Cublen® K 2012

Nach dem Aufsprühen wurde die Produkttemperatur auf 173 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 60 Minuten lang bei dieser Temperatur und einer Wellendrehzahl von 60 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 600 µm gewonnen.

1000 g des so erhaltenen oberflächennachvernetzten Polymeren und 4,0 g Disperal® 40 wurden zur Oberflächenbeschichtung im Mischer bei Raumtemperatur und einer Wellendrehzahl von 120 Umdrehungen pro Minute mittels einer Zweistoff-Sprühdüsen mit 3,6 g einer Mischung aus einem Gewichtsteil Polyethylenglykol-400 und zwei Gewichtsteilen Wasser innerhalb von 5 Minuten besprüht. Anschließend wurde bei einer Wellendrehzahl von 60 Umdrehungen pro Minute noch 10 Minuten nachgemischt.

Das so gewonnene Produkt weist die in Tabelle 5 genannten Eigenschaften auf.

- Die Werte in den Tabellen zeigen, dass eine steigende Menge an zugesetztem löslichem Aluminiumsalz die Verbackungsneigung verringert (weniger „Caking“), aber die Farbzahlen nach Alterung verschlechtert. Der erfindungsgemäße Superabsorber weist das Optimum aus tolerabler Verbackungsneigung und tolerablen Farbzahlen nach Alterung auf.

Tabelle 1: Eigenschaften der Polymere von Beispiel 2

Al-Lösung [Gew.-%]	Al/P [Mol/Mol]	CRC [g/g]	AUL		Vortex [s]	Caking		anfängliche Farbe			nach Alterung		
			0,3 psi [g/g]	0,7 psi [g/g]		1 h [Gew.-%]	3 h [Gew.-%]	L	a	b	L	a	b
0,00 ^{*)}	0,00	35,9	31,4	22,1	68	82,1	100	90,2	-0,4	10,3	81,4	1,1	10,5
1,05	0,92	35,8	32,9	21,3	63	9,5	47,5	90,0	-0,4	10,4	81,2	1,3	10,6
1,20	1,04	34,7	32,8	23,5	63	2,2	14,0	91,0	-0,4	10,4	80,5	1,6	11,0
1,40 ^{*)}	1,21	35,1	32,5	21,7	64	0,4	8,4	90,1	-0,4	10,5	80,1	1,7	11,0
1,60 ^{*)}	1,40	34,8	32,6	23,4	57	0,9	2,5	91,0	-0,4	10,6	73,5	4,0	12,1

^{*)}Vergleich

5 Tabelle 2: Eigenschaften der Polymere von Beispiel 3

Al-Lösung [Gew.-%]	Al/P [Mol/Mol]	CRC [g/g]	AUL		Vortex [s]	Caking		anfängliche Farbe			nach Alterung		
			0,3 psi [g/g]	0,7 psi [g/g]		1 h [Gew.-%]	3 h [Gew.-%]	L	a	b	L	a	b
0,00 ^{*)}	0,00	35,5	31,0	19,4	63	78,5	100	91,6	-0,4	10,3	82,5	1,0	10,3
0,50	0,98	35,2	30,8	18,5	52	1,1	13,5	91,7	-0,3	10,3	82,2	1,2	10,3
0,75 ^{*)}	1,46	35,0	30,1	17,9	50	0,6	2,0	91,0	-0,4	10,4	74,8	3,8	12,0
1,00 ^{*)}	1,94	34,7	29,5	17,0	49	0,2	0,8	90,1	-0,4	10,5	72,0	4,5	12,7

^{*)}Vergleich

Tabelle 3: Eigenschaften der Polymere von Beispiel 4

Al-Lösung [Gew.-%]	A/I/P [Mol/Mol]	CRC [g/g]	AUL		Vortex [s]	Caking		anfängliche Farbe			nach Alterung		
			0,3 psi [g/g]	0,7 psi [g/g]		1 h [Gew.-%]	3 h [Gew.-%]	L	a	b	L	a	b
0,00*)	0,00	36,0	30,6	18,9	65	87,9	100	91,6	-0,4	10,1	82,9	0,8	10,3
0,20	0,36	35,8	30,4	18,3	57	15,8	66,4	91,8	-0,3	10,2	82,6	0,9	10,4
0,50	0,92	35,1	29,6	17,7	52	1,4	4,5	91,2	-0,4	10,4	81,2	1,4	10,9
0,90*)	1,64	34,5	29,0	16,8	48	0,1	1,2	91,0	-0,5	10,1	72,5	4,9	13,1

*)Vergleich

Tabelle 4: Eigenschaften der Polymere von Beispiel 6

Al-Lösung [Gew.-%]	A/I/P [Mol/Mol]	CRC [g/g]	AUL		Vortex [s]	Caking		anfängliche Farbe			nach Alterung		
			0,3 psi [g/g]	0,7 psi [g/g]		1 h [Gew.-%]	3 h [Gew.-%]	L	a	b	L	a	b
0,00*)	0,00	31,9	29,5	22,9	138	75,6	100	93,1	-0,5	5,6	82,4	1,6	8,4
1,00	1,02	32,3	29,8	23,1	117	10,2	35,8	92,8	-0,6	5,5	81,1	1,9	9,2
1,40*)	1,42	31,8	29,6	22,8	110	3,1	12,0	93,0	-0,4	5,7	79,3	3,0	10,0
1,80*)	1,84	32,0	29,7	23,0	102	0,4	2,9	92,7	-0,5	5,4	78,4	4,5	11,3

*)Vergleich

Tabelle 5: Eigenschaften der Polymere der Beispiel 7 - 9

Beispiel	AI/P [Mol/Mol]	CRC [g/g]	AUL		Vortex [s]	Caking		anfängliche Farbe			nach Alterung		
			0,3 psi [g/g]	0,7 psi [g/g]		1 h [Gew.- %]	3 h [Gew.- %]	L	a	b	L	a	b
7	1,02	36,0	32,4	20,6	62	1,3	23,9	90,2	-0,4	10,2	80,8	1,7	10,8
8	1,02	35,8	32,5	20,4	64	0,9	20,7	90,0	-0,4	10,3	80,7	1,8	10,9
9	1,02	36,1	31,9	19,7	58	4,2	38,5	90,4	-0,4	10,1	81,4	1,2	10,5

Ansprüche

1. Superabsorber, dessen Oberflächen mit mehrwertigen Metallionen komplexiert sind und der mindestens ein Phosphonsäurederivat enthält, wobei das Molverhältnis zwischen
5 mehrwertigem Metall und Phosphonsäurederivat höchstens $1,2/n$ beträgt, wobei n die Anzahl der Phosphonsäuregruppen im Phosphonsäurederivat ist.
2. Superabsorber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrwertigen Metallionen Aluminiumionen sind.
10
3. Superabsorber nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphonsäurederivat aus (1-Hydroxiethan-1,1-diyl)bisphosphonsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) und [Nitri-
15 lotris(methylen)]tris(phosphonsäure) und ihren Salzen gewählt ist.
4. Superabsorber nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphonsäurederivat ein Natrium- und/oder Kaliumsalz der (1-Hydroxiethan-1,1-diyl)bisphosphonsäure ist.
5. Superabsorber nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er weiterhin ein wasserunlösliches anorganisches Pulver enthält.
20
6. Superabsorber nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Pulver Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid oder Zinkcarbonat ist.
7. Superabsorber nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Pulver pyrogenes Aluminiumoxid ist.
25
8. Superabsorber nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Pulver hydrophil ist.
30
9. Verfahren zur Herstellung eines Superabsorbers durch Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung, die
 - a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das wahlweise zumindest teilweise als Salz vorliegt,
35
 - b) mindestens einen Vernetzer,
 - c) mindestens einen Initiator,
 - d) wahlweise ein oder mehrere mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere,
 - e) wahlweise ein oder mehrere wasserlösliche Polymere;
40enthält, wobei das Verfahren weiterhin

- Trocknung des erhaltenen Polymerisats,
- 5 wahlweise Mahlung des getrockneten Polymerisats und Siebung des gemahlten Polymerisats,
- wahlweise Oberflächennachvernetzung des getrockneten und gegebenenfalls gemahlten und gesiebten Polymerisats,
- 10 Zugabe mindestens eines Salzes eines mehrwertigen Metalls und
- Zugabe mindestens eines Phosphonsäurederivats umfasst
- 15 und dadurch gekennzeichnet ist, dass man Salz eines mehrwertigen Metalls und Phosphonsäurederivat in solchen Mengen zugibt, dass ein Molverhältnis zwischen Metall und Phosphonsäurederivat von $1,2/n$, wobei n die Anzahl der Phosphonsäuregruppen im Phosphonsäurederivat ist, nicht überschritten wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man der Monomermischung und/oder dem Polymer vor der Trocknung mindestens ein Sulfonsäurederivat zusetzt.
- 20
11. Artikel zur Absorption von Flüssigkeiten, enthaltend einen in den Ansprüchen 1 bis 8 definierten Superabsorber.
- 25 12. Verfahren zur Herstellung von Artikeln zur Absorption von Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Herstellung der Artikel ihnen einen in den Ansprüchen 1 bis 8 definierten Superabsorber zusetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/056120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F220/06 A61L15/60 C08K5/00 C08K5/098 C08K5/5317
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)
C08F A61L C08K

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP H05 86251 A (UNI CHARM CORP; DAIICHI SEIYAKU CO) 6 April 1993 (1993-04-06) cited in the application abstract	1-12
Y	WO 2010/149735 A1 (BASF SE [DE]; DANIEL THOMAS [DE]; BAUDUIN CHRISTOPHE [DE]; HERFERT NOR) 29 December 2010 (2010-12-29) claim 1; tables 1-6	1-12

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 application or patent 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
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 April 2013

Date of mailing of the international search report
15/05/2013

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer
Friederich, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/056120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP H0586251 A	06-04-1993	JP 3107873 B2	13-11-2000
		JP H0586251 A	06-04-1993

WO 2010149735 A1	29-12-2010	CN 102803316 A	28-11-2012
		EP 2445942 A1	02-05-2012
		JP 2012530832 A	06-12-2012
		US 2012091392 A1	19-04-2012
		WO 2010149735 A1	29-12-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/056120

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F220/06 A61L15/60 C08K5/00 C08K5/098 C08K5/5317
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F A61L C08K

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	JP H05 86251 A (UNI CHARM CORP; DAIICHI SEIYAKU CO) 6. April 1993 (1993-04-06) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-12
Y	WO 2010/149735 A1 (BASF SE [DE]; DANIEL THOMAS [DE]; BAUDUIN CHRISTOPHE [DE]; HERFERT NOR) 29. Dezember 2010 (2010-12-29) Anspruch 1; Tabellen 1-6 -----	1-12

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. April 2013	15/05/2013

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 Friederich, Pierre
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/056120

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP H0586251 A	06-04-1993	JP 3107873 B2	13-11-2000
		JP H0586251 A	06-04-1993

WO 2010149735 A1	29-12-2010	CN 102803316 A	28-11-2012
		EP 2445942 A1	02-05-2012
		JP 2012530832 A	06-12-2012
		US 2012091392 A1	19-04-2012
		WO 2010149735 A1	29-12-2010
