

(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
19. Dezember 2013 (19.12.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/186176 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08F 2/00 (2006.01) *C08F 2/10* (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01) *C08F 220/04* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/061927
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
10. Juni 2013 (10.06.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
12171720.1 13. Juni 2012 (13.06.2012) EP
- (71) **Anmelder:** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (71) **Anmelder** (nur für AL, AT, BA, 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): BASF SCHWEIZ AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).
- (72) **Erfinder:** PETERSON, Monte; 6204 Jordan Drive, Perland, TX 77584 (US). POSSEMIERS, Karl; Carl-Dupre-Str. 8, 67346 Speyer (DE). DE KAEY, Ronny; Borsbeeksebinnenweg 23/4, B-2640 Mortsel (BE). VAN ESBROECK, Dominicus; Kawasan Perindustrian Gebeng, 26080 Kuantan (MY). FUNK, Rüdiger; Heinrich-Heine-Str.15, 65527 Niedernhausen (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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2013/186176 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBING POLYMER PARTICLES IN A POLYMERIZATION REACTOR HAVING AT LEAST TWO AXIALLY PARALLEL ROTATING SHAFTS

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASSERABSORBIERENDER POLYMERPARTIKEL IN EINEM POLYMERISATIONSREAKTOR MIT MINDESTENS ZWEI ACHSPARALLEL ROTIERENDEN WELLEN

(57) **Abstract:** Method for producing water-absorbent polymer particles by polymerizing an aqueous monomer solution in a polymerization reactor which has at least two axially parallel rotating shafts, polymerization being carried out in the presence of an inert gas and under excess pressure.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung in einem Polymerisationsreaktor mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen, wobei die Polymerisation in Gegenwart eines inerten Gases und unter Überdruck durchgeführt wird.

Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel in einem Polymerisationsreaktor mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung in einem Polymerisationsreaktor mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen, wobei die Polymerisation in Gegenwart eines inerten Gases und unter Überdruck durchgeführt wird.

10

Wasserabsorbierende Polymerpartikel werden zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden auch als Superabsorber bezeichnet.

15

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

20

Die Eigenschaften der wasserabsorbierenden Polymerpartikel können beispielsweise über die verwendete Vernetzermenge eingestellt werden. Mit steigender Vernetzermenge sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) durchläuft ein Maximum.

25

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Permeabilität des gequollenen Gelbetts (SFC) in der Windel und Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi), werden wasserabsorbierende Polymerpartikel im allgemeinen oberflächennachvernetzt. Dadurch steigt der Vernetzungsgrad der Partikeloberfläche, wodurch die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi) und die Zentrifugenretentionskapazität (CRC)

30

zumindest teilweise entkoppelt werden können. Diese Oberflächennachvernetzung kann in wässriger Gelphase durchgeführt werden. Vorzugsweise werden aber getrocknete, gemahlene und abgesiebte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Oberflächenachvernetzer beschichtet und thermisch oberflächennachvernetzt. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der wasserabsorbierenden

35

Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können.

40

Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel in einem Polymerisationsreaktor mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen (Knetter) wird beispielsweise in WO 01/038402 A1, WO 03/022896 A1, WO 03/051415 A1, WO 2006/034806 A1, WO 2006/034853 A1 und WO 2009/115472 A1 beschrieben.

WO 01/038402 A1 offenbart die Verdampfung von Wasser während der Polymerisation zur Abführung der Reaktionswärme.

WO 03/022896 A1 lehrt die Zufuhr von Wasserdampf in den Polymerisationsreaktor.

5

WO 2003/051415 A1 beschreibt die Vorteile der Zufuhr einer warmen Monomerlösung in den Polymerisationsreaktor.

WO 2006/034806 A1 betrifft weitere Aspekte der Polymerisation wie den Füllgrad des Polymerisationsreaktors, den Inhibitorgehalt der Monomerlösung, die Temperatur in der Reaktionszone und die Rückvermischung während der Polymerisation.

10

WO 2006/034853 A1 betrifft die Ausgestaltung des Polymerisationsreaktors selber.

WO 2009/115472 A1 beschreibt die Verwendung von wenig Inertgas zur Herstellung von wasserabsorbierenden Polymerpartikeln mit hoher Zentrifugenretentionskapazität (CRC).

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel, insbesondere von wasserabsorbierenden Polymerpartikeln mit hoher Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi), wenig Extrahierbaren und wenig Restmonomer.

20

Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, enthaltend

25

- a) ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert sein kann,
- b) mindestens einen Vernetzer,
- c) mindestens einen Initiator,
- d) mindestens ein mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbares ethylenisch ungesättigtes Monomer und
- e) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere,

30

in einem Polymerisationsreaktor mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines inerten Gases und unter Überdruck durchgeführt wird.

35

Geeignete inerte Gase sind Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf und Argon. Die Polymerisationsreaktion wird durch Sauerstoff gehemmt. Daher sollte das inerte Gas vorzugsweise weniger als 0,001 Vol.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,0005 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,0002 Vol.-%, Sauerstoff enthalten. Vorteilhaft wird der Polymerisationsreaktor kontinuierlich von dem inerten Gas durchströmt. Der Inertgasvolumenstrom beträgt vorzugswei-

40

se von 0,001 bis 5 m³/h pro m³ Reaktorvolumen, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2 m³/h pro m³ Reaktorvolumen, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 1 m³/h pro m³ Reaktorvolumen.

5 Als Inertgas wird vorzugsweise Stickstoff, besonders bevorzugt in technischer Qualität, eingesetzt. Technischer Stickstoff enthält üblicherweise mindestens 99,8 Vol.-% Stickstoff und weniger als 0,0005 Vol.-% Sauerstoff.

10 Der Überdruck im Polymerisationsreaktor beträgt vorzugsweise von 1 bis 500 mbar, besonders bevorzugt von 10 bis 100 mbar, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 50 mbar, wobei Überdruck einen höheren Druck als der Umgebungsdruck bedeutet.

15 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Knetter weisen mindestens zwei achsparallel rotierende Wellen auf, wobei sich auf den Wellen üblicherweise mehrere Knet- und Transportelemente befinden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Knetter sind beispielsweise von der List AG (Arisdorf; Schweiz) erhältlich und in der CH 664 704 A5, EP 0 517 068 A1, WO 97/12666 A1, DE 21 23 956 A1, EP 0 603 525 A1, DE 195 36 944 A1 und DE 41 18 884 A1 beschrieben.

20 Solche Knetter mit mindestens zwei Wellen erzielen durch die Anordnung der Knet- und Transportelemente eine hohe Selbstreinigung, die für eine kontinuierliche Polymerisation eine wichtige Anforderung ist. Vorzugsweise rotieren die beiden Wellen gegenläufig zueinander.

25 Auf der Rührwelle sind die Scheibensegmente propellerartig angeordnet. Als Knet- und Transportelemente sind beispielsweise wandgängige Mischbarren sowie L- oder U-förmig ausgeformte Aufsätze geeignet.

30 Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass sich die Eigenschaften wasserabsorbierender Polymerpartikel verbessern lassen, wenn von der üblichen Polymerisation unter Atmosphärendruck auf ein Polymerisation unter Überdruck umgestellt wird.

Im Folgenden wird die Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel näher erläutert:

35 Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension hergestellt und sind üblicherweise wasserunlöslich.

40 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, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, und Itaconsäure. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

- 5 Weitere geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS).

Verunreinigungen können einen erheblichen Einfluss auf die Polymerisation haben. Daher sollten die eingesetzten Rohstoffe eine möglichst hohe Reinheit aufweisen. Es ist daher oft vorteilhaft die Monomeren a) speziell zu reinigen. Geeignete Reinigungsverfahren werden beispielsweise in der WO 02/055469 A1, der WO 03/078378 A1 und der WO 2004/035514 A1 beschrieben. Ein geeignetes Monomer a) ist beispielsweise eine gemäß WO 2004/035514 A1 gereinigte Acrylsäure mit 99,8460 Gew.-% Acrylsäure, 0,0950 Gew.-% Essigsäure, 0,0332 Gew.-% Wasser, 0,0203 Gew.-% Propionsäure, 0,0001 Gew.-% Furfurale, 0,0001 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, 0,0003 Gew.-% Diacrylsäure und 0,0050 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether.

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

20 Die Monomere a) enthalten üblicherweise Polymerisationsinhibitoren, vorzugsweise Hydrochinonhalbether, als Lagerstabilisator.

Die Monomerlösung enthält vorzugsweise bis zu 250 Gew.-ppm, bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindestens 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf das unneutralisierte Monomer a). Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

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

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

40 Vernetzer b) sind vorzugsweise Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer

- b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Tetraallyloxyethan, wie in EP 0 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 0 547 847 A1, EP 0 559 476 A1, EP 0 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 03/104299 A1, WO 03/104300 A1, WO 03/104301 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 02/032962 A2 beschrieben.
- 5
- 10 Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittrialylether, Tetraallyloxyethan, Methylenbismethacrylamid, 15-fach ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat 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
- 15 beispielsweise in WO 03/104301 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,
- 20 insbesondere das Triacrylat des 3-fach ethoxylierten Glycerins.
- Die Menge an Vernetzer b) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6 Gew.-%, jeweils bezogen auf unneutralisiertes Monomer a). Mit steigendem Vernetzergehalt sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² durchläuft ein Maximum.
- 25
- Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen Radikale erzeugende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise thermische Initiatoren, Redox-Initiatoren, Photoinitiatoren. Geeignete Redox-Initiatoren sind Natriumperoxodisulfat/Ascorbinsäure, Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat/Natriumbisulfit und Wasserstoffperoxid/Natriumbisulfit. Vorzugsweise werden Mischungen aus thermischen Initiatoren und Redox-Initiatoren eingesetzt, wie Natriumperoxodisulfat/Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Als reduzierende Komponente wird aber vorzugsweise ein Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und
- 30 Natriumbisulfit eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Deutschland) erhältlich.
- 35
- Mit den ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren a) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat.
- 40

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

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. Monomerlösungen mit überschüssigem Monomer a), beispielsweise Natriumacrylat, einzusetzen. Mit steigendem Wassergehalt steigt der Energieaufwand bei der anschließenden Trocknung und mit sinkendem Wassergehalt kann die Polymerisationswärme nur noch ungenügend abgeführt werden.

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.

Zur Verbesserung der Trocknungseigenschaften kann das erhaltene zerkleinerte Polymergel zusätzlich extrudiert werden.

Die Säuregruppen der erhaltenen Polymergele sind üblicherweise teilweise neutralisiert. Die Neutralisation wird vorzugsweise auf der Stufe der Monomeren durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise von 25 bis 85 mol-%, besonders bevorzugt von 30 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 75 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.

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 teil-

weise 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.

5

Das Polymergel wird dann vorzugsweise mit einem Bandrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, beträgt, wobei der Restfeuchtegehalt gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" bestimmt wird.

10

Bei einer zu hohen Restfeuchte weist das getrocknete Polymergel eine zu niedrige Glasübergangstemperatur T_g auf und ist nur schwierig weiter zu verarbeiten. Bei einer zu niedrigen Restfeuchte ist das getrocknete Polymergel zu spröde und in den anschließenden Zerkleinerungsschritten fallen unerwünscht große Mengen an Polymerpartikeln mit zu niedriger Partikelgröße („fines“) an. Der Feststoffgehalt des Gels beträgt vor der Trocknung vorzugsweise von 25 und 90 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 Schaufeltrockner verwendet werden.

15

20

Das getrocknete Polymergel wird hiernach gemahlen und klassiert, wobei zur Mahlung üblicherweise ein- oder mehrstufige Walzenstühle, bevorzugt zwei- oder dreistufige Walzenstühle, Stiftmühlen, Hammernmühlen oder Schwingmühlen, eingesetzt werden können.

25

Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 200 μm , besonders bevorzugt von 250 bis 600 μm , ganz besonders von 300 bis 500 μm . Die mittlere Partikelgröße der Produktfraktion kann mittels der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 220.2-05 "Partikel Size Distribution" ermittelt werden, wobei die Massenanteile der Siebfractionen kumuliert aufgetragen werden und die mittlere Partikelgröße graphisch bestimmt wird. Die mittlere Partikelgröße ist hierbei der Wert der Maschenweite, der sich für kumulierte 50 Gew.-% ergibt.

30

Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von größer 150 μm beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

35

Polymerpartikel mit zu niedriger Partikelgröße senken die Permeabilität (SFC). Daher sollte der Anteil zu kleiner Polymerpartikel („fines“) niedrig sein.

40

Zu kleine Polymerpartikel werden daher üblicherweise abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt. Dies geschieht vorzugsweise vor, während oder unmittelbar nach der Polymerisation, d.h. vor der Trocknung des Polymergels. Die zu kleinen Polymerpartikel können vor oder während der Rückführung mit Wasser und/oder wässrigem Tensid angefeuchtet werden.

Es ist auch möglich in späteren Verfahrensschritten zu kleine Polymerpartikel abzutrennen, beispielsweise nach der Oberflächennachvernetzung oder einem anderen Beschichtungsschritt. In diesem Fall sind die rückgeführten zu kleinen Polymerpartikel oberflächennachvernetzt bzw. anderweitig beschichtet, beispielsweise mit pyrogener Kieselsäure.

5

Wird zur Polymerisation ein Knetreaktor verwendet, so werden die zu kleinen Polymerpartikel vorzugsweise während des letzten Drittels der Polymerisation zugesetzt.

10

Werden die zu kleinen Polymerpartikel sehr früh zugesetzt, beispielsweise bereits zur Monomerlösung, so wird dadurch die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der erhaltenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel gesenkt. Dies kann aber beispielsweise durch Anpassung der Einsatzmenge an Vernetzer b) kompensiert werden.

15

Werden die zu kleinen Polymerpartikel sehr spät zugesetzt, beispielsweise erst in einem dem Polymerisationsreaktor nachgeschalteten Apparat, beispielsweise einem Extruder, so lassen sich die zu kleinen Polymerpartikel nur noch schwer in das erhaltene Polymergel einarbeiten. Unzureichend eingearbeitete zu kleine Polymerpartikel lösen sich aber während der Mahlung wieder von dem getrockneten Polymergel, werden beim Klassieren daher erneut abgetrennt und erhöhen die Menge rückzuführender zu kleiner Polymerpartikel.

20

Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens 850 μm , beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

25

Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens 600 μm , beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%.

30

Polymerpartikel mit zu großer Partikelgröße senken die Anquellgeschwindigkeit. Daher sollte der Anteil zu großer Polymerpartikel ebenfalls niedrig sein.

Zu große Polymerpartikel werden daher üblicherweise abgetrennt und in die Mahlung des getrockneten Polymergels rückgeführt.

35

Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften oberflächennachvernetzt werden. Geeignete Oberflächennachvernetzer sind Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise polyfunktionelle Amine, polyfunktionelle Amidoamine, polyfunktionelle Epoxide, wie in EP 0 083 022 A2, EP 0 543 303 A1 und EP 0 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 und EP 0 450 922 A2 beschrieben, oder β -Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A1 und US 6,239,230 beschrieben.

40

- Des Weiteren sind in DE 40 20 780 C1 zyklische Karbonate, in DE 198 07 502 A1 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, in DE 198 07 992 C1 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE 198 54 573 A1 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE 198 54 574 A1 N-Acyl-2-Oxazolidinone, in DE 102 04 937 A1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A1 bicyklische Amidoacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 03/031482 A1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Oberflächennachvernetzer beschrieben.
- 5
- 10 Bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind Ethylenkarbonat, Ethylenglykoldiglycidylether, Umsetzungsprodukte von Polyamiden mit Epichlorhydrin und Gemische aus Propylenglykol und 1,4-Butandiol.
- Ganz besonders bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, 2-Oxazolidinon und 1,3-Propandiol.
- 15
- Weiterhin können auch Oberflächennachvernetzer eingesetzt werden, die zusätzliche polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 37 13 601 A1 beschrieben
- 20 Die Menge an Oberflächennachvernetzer beträgt vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.
- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden vor, während oder nach der Oberflächennachvernetzung zusätzlich zu den Oberflächennachvernetzern polyvalente Kationen auf die Partikeloberfläche aufgebracht.
- 25
- Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren polyvalenten Kationen sind beispielsweise zweiwertige Kationen, wie die Kationen von Zink, Magnesium, Kalzium, Eisen und Strontium, dreiwertige Kationen, wie die Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Seltenerden und Mangan, vierwertige Kationen, wie die Kationen von Titan und Zirkonium. Als Gegenionen sind Hydroxid, Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat, Citrat und Lactat, möglich. Es sind auch Salze mit unterschiedlichen Gegenionen möglich, beispielsweise basische Aluminiumsalze, wie Aluminiummonoacetat oder Aluminiummonolaktat. Aluminiumsulfat, Aluminiummonoacetat und Aluminiumlaktat sind bevorzugt. Außer Metallsalzen können auch Polyamine als polyvalente Kationen eingesetzt werden.
- 30
- 35
- Die Einsatzmenge an polyvalentem Kation beträgt beispielsweise 0,001 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.
- 40

Die Oberflächennachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Oberflächennachvernetzers auf die getrockneten Polymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen werden die mit Oberflächennachvernetzer beschichteten Polymerpartikel oberflächennachvernetzt und getrocknet, wobei die Oberflächennachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

Das Aufsprühen einer Lösung des Oberflächennachvernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Scheibenmischer und Schaufelmischer, durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Horizontalmischer, wie Schaufelmischer, ganz besonders bevorzugt sind Vertikalmischer. Die Unterscheidung in Horizontalmischer und Vertikalmischer erfolgt über die Lagerung der Mischwelle, d.h. Horizontalmischer haben eine horizontal gelagerte Mischwelle und Vertikalmischer haben eine vertikal gelagerte Mischwelle. Geeignete Mischer sind beispielsweise Horizontale Pflugschar® Mischer (Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH; Paderborn; Deutschland), Vrieco-Nauta Continuous Mixer (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande), Processall Mixmill Mixer (Processall Incorporated; Cincinnati; USA) und Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande). Es ist aber auch möglich die Oberflächennachvernetzerlösung in einem Wirbelbett aufzusprühen.

Die Oberflächennachvernetzer werden typischerweise als wässrige Lösung eingesetzt. Über den Gehalt an nichtwässrigem Lösungsmittel bzw. Gesamtlösungsmittelmenge kann die Eindringtiefe des Oberflächennachvernetzers in die Polymerpartikel eingestellt werden.

Wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel verwendet, so wird vorteilhaft ein Tensid zugesetzt. Dadurch wird das Benetzungsverhalten verbessert und die Verklumpungsneigung vermindert. Vorzugsweise werden aber Lösungsmittelgemische eingesetzt, beispielsweise Isopropanol/Wasser, 1,3-Propandiol/Wasser und Propylenglykol/Wasser, wobei das Mischungsmassenverhältnis vorzugsweise von 20:80 bis 40:60 beträgt.

Die Oberflächennachvernetzung wird vorzugsweise in Kontakttrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt. Geeignete Trockner sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Holo-Flite® dryers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) und Nara Paddle Dryer (NARA Machinery Europe; Frechen; Deutschland). Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

Die Oberflächennachvernetzung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner, wie beispielsweise ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen oder eine beheizbare Schnecke. Besonders vorteilhaft wird in einem Wirbelschichttrockner gemischt und getrocknet.

Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 250°C, bevorzugt 120 bis 220°C, besonders bevorzugt 130 bis 210°C, ganz besonders bevorzugt 150 bis 200°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten, und üblicherweise höchstens 60 Minuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach der Oberflächennachvernetzung gekühlt. Die Kühlung wird vorzugsweise in Kontaktkühlern, besonders bevorzugt Schaufelkühlern, ganz besonders bevorzugt Scheibenkühlern, durchgeführt. Geeignete Kühler sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Holo-Flite® coolers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) und Nara Paddle Cooler (NARA Machinery Europe; Frechen; Deutschland). Überdies können auch Wirbelschichtkühler eingesetzt werden.

Im Kühler werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel auf 20 bis 150°C, vorzugsweise 30 bis 120°C, besonders bevorzugt 40 bis 100°C, ganz besonders bevorzugt 50 bis 80°C, abgekühlt.

Anschließend können die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel erneut klassiert werden, wobei zu kleine und/oder zu große Polymerpartikel abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt werden.

Die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften beschichtet oder nachbefeuchtet werden.

Die Nachbefeuchtung wird vorzugsweise bei 30 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 35 bis 70°C, ganz besonders bevorzugt bei 40 bis 60°C, durchgeführt. Bei zu niedrigen Temperaturen neigen die wasserabsorbierenden Polymerpartikel zum Verklumpen und bei höheren Temperaturen verdampft bereits merklich Wasser. Die zur Nachbefeuchtung eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 3 bis 5 Gew.-%. Durch die Nachbefeuchtung wird die mechanische Stabilität der Polymerpartikel erhöht und deren Neigung zur statischen Aufladung vermindert. Vorteilhaft wird die Nachbefeuchtung im Kühler nach der thermischen Trocknung durchgeführt.

Geeignete Beschichtungen zur Verbesserung der Anquellgeschwindigkeit sowie der Permeabilität (SFC) sind beispielsweise anorganische inerte Substanzen, wie wasserunlösliche Metallsalze, organische Polymere, kationische Polymere sowie zwei- oder mehrwertige Metallkationen. Geeignete Beschichtungen zur Staubbindung sind beispielsweise Polyole. Geeignete Beschichtungen gegen die unerwünschte Verbackungsneigung der Polymerpartikel sind beispielsweise pyrogene Kieselsäure, wie Aerosil® 200, und Tenside, wie Span® 20.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen einen Feuchtegehalt von vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, auf, wobei der Feuchtegehalt gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" bestimmt wird.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasserabsorbierenden Polymerpartikel haben einen Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von 300 bis 600 µm von vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 22 g/g, besonders bevorzugt mindestens 24 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 26 g/g, auf. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 60 g/g. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation" bestimmt.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 22 g/g, besonders bevorzugt mindestens 24 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 26 g/g, auf. Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 35 g/g. Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² wird analog der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure, Gravitric Determination" bestimmt, wobei statt eines Drucks von 21,0 g/cm² ein Druck von 49,2 g/cm² eingestellt wird.

Methoden:

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 (Avenue Eugène Plasky, 157, 1030 Brüssel, Belgien, www.edana.org) und INDA (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.

Die Messungen sollten, wenn nicht anders angegeben, bei einer Umgebungstemperatur von 23 ± 2 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 ± 10 % durchgeführt werden. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden vor der Messung gut durchgemischt.

5 Restmonomer

Der Gehalt an Restmonomer der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode WSP Nr. 210.2-05 "Residual Monomers" bestimmt.

10 Zentrifugenretentionskapazität (Centrifuge Retention Capacity)

Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.2-05 "Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation" bestimmt.

15 Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (Absorption under Load)

Die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.2-05 "Absorption Under Pressure, Gravimetric Determination" bestimmt.

20

Extrahierbare

Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 270.2-05 "Extractable" bestimmt.

25

Beispiele

30 Beispiel 1

Eine für 30 Minuten mit Stickstoffgas vom Luftsauerstoff befreite Monomerlösung aus 492,9 g Acrylsäure, 4283,9 g wässriger Natriumacrylatlösung (37,3gew.-%ig) 681,1 g Wasser und 6,05 g Polyethylenglykoldiacrylat (Diacrylat eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molgewicht von 400 g/mol) wurde in einem Polymerisationsreaktor mit zwei achsparallel rotierenden Wellen vom Typ LUK 8.0 K2 (Coperion Werner & Pfeleiderer GmbH & Co. KG, Stuttgart, Deutschland), welcher vor, während und nach der Befüllung mit der Monomerlösung mit einem N₂-Strom gespült wurde, polymerisiert. Der Druck im Inneren des Reaktionsraums entsprach gegenüber dem Bereich außerhalb des Polymerisationsreaktors (Atmosphärendruck) einem Überdruck von 18 mbar. Die Druckmessungen erfolgten mit Messgeräten der Firma Vakuubrand vom Typ CVC 24 (Vakuubrand GmbH & Co. KG, Wertheim, Deutschland), wobei der Innenraum des Polymerisationsreaktors mit dem Messgerät über einen Vakuumschlauch ver-

40

bunden war. Die Polymerisation wurde unter weiterer Begasung mit N₂ bei 25°C durch Zugabe von 29 g wässriger Ammoniumpersulfat Lösung (10gew.-%ig) und 16 g wässrige Ascorbinsäure Lösung (0,5gew.-%ig) initiiert, wobei der Thermostat für die Begleitheizung des Polymerisationsreaktors auf 75°C gestellt und 10 Minuten nach der Initiierung wieder ausgeschaltet wurde.

- 5 11 Minuten nach Initiatorzugabe wurde eine Innentemperatur von 74°C erreicht. Das Polymergel wurde 30 Minuten nach der Initiatorzugabe entnommen, für 50 Minuten bei 180°C im Umlufttrockenschrank auf einem Drahtgewebeboden mit einer Beladung von 0,519 g/cm² getrocknet, mit einem Walzenstuhl dreistufig gemahlen (1000µm, 600µm und 400µm) und auf einen Partikelgrößenbereich von 150 bis 850 µm abgeseibt.

10

CRC = 38,0 g/g

AUL0,3psi = 11,5 g/g

Extrahierbare = 12,3 Gew.-%

Restmonomer = 1103 ppm

15

Beispiel 2 (Vergleichsversuch)

- 20 Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch entsprach der Druck im Inneren des Reaktionsraums dem Druck außerhalb des Polymerisationsreaktors, d.h. es bestand kein Überdruck im Polymerisationsreaktor. Der Polymerisationsverlauf war ähnlich zu dem aus Beispiel 1, die Innentemperatur erreichte 71°C.

25 CRC = 38,6 g/g

AUL0,3psi = 9,9 g/g

Extrahierbare = 15,4 Gew.-%

Restmonomer = 1962 ppm

- 30 Die Versuche zeigen, dass unter Überdruck ein besser vernetztes Polymer (niedrigere CRC, höhere AUL0.3psi und weniger Extrahierbare) mit weniger Restmonomer erhalten wird.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer Monomerlösung oder -suspension, enthaltend
- 10 a) ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer, das zumindest teilweise neutralisiert sein kann,
b) mindestens einen Vernetzer,
c) mindestens einen Initiator,
d) mindestens ein mit den unter a) genannten Monomeren copolymerisierbares ethylenisch ungesättigtes Monomer und
e) optional ein oder mehrere wasserlösliche Polymere,
- 15 in einem Polymerisationsreaktor mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines inerten Gases und unter Überdruck durchgeführt wird.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Gas Stickstoff ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Gas weniger als 0,0005 Vol.-% Sauerstoff enthält.
- 25 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Überdruck im Polymerisationsreaktor von 1 bis 500 mbar beträgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Überdruck im Polymerisationsreaktor von 15 bis 50 mbar beträgt.
- 30 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsreaktor kontinuierlich von dem inerten Gas durchströmt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Monomer a) zu mindestens 50 mol-% teilweise neutralisierte Acrylsäure ist.
- 35 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer a) zu 25 bis 85 mol-% neutralisiert ist.
- 40 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomerlösung von 0,05 bis 1,5 Gew.-% Vernetzer b), bezogen auf das unneutralisierte Monomer a), enthält.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel zusätzlich oberflächennachvernetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08F2/00 C08F2/01 C08F2/10 C08F220/04
 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
 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	WO 2007/028750 A1 (BASF AG [DE]; WEISMANTEL MATTHIAS [DE]; DE MARCO MICHAEL [DE]; DAISS A) 15 March 2007 (2007-03-15) abstract; claims; example 1 page 6, line 9 - line 19 page 9, line 26 - line 27 -----	1-10
Y	WO 01/38402 A1 (BASF AG [DE]; HEIDE WILFRIED [DE]; WICKEL STEFAN [DE]; DANIEL THOMAS []) 31 May 2001 (2001-05-31) cited in the application abstract; claims; example 1 -----	1-10

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 August 2013	Date of mailing of the international search report 29/08/2013
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 Mettler, Rolf-Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/061927

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2007028750	A1	15-03-2007	CN 101258170 A	03-09-2008
			DE 102005042609 A1	08-03-2007
			EP 1926758 A1	04-06-2008
			JP 2009507119 A	19-02-2009
			US 2008221282 A1	11-09-2008
			US 2011194984 A1	11-08-2011
			WO 2007028750 A1	15-03-2007
WO 0138402	A1	31-05-2001	AT 260937 T	15-03-2004
			AT 386057 T	15-03-2008
			BR 0015680 A	06-08-2002
			CA 2390871 A1	31-05-2001
			CN 1391582 A	15-01-2003
			DE 19955861 A1	23-05-2001
			EP 1237937 A1	11-09-2002
			EP 1384728 A1	28-01-2004
			ES 2216983 T3	01-11-2004
			JP 4511774 B2	28-07-2010
			JP 2003514961 A	22-04-2003
			MX PA02004034 A	11-10-2002
			TR 200400487 T4	21-04-2004
			US 6710141 B1	23-03-2004
			US 2004186229 A1	23-09-2004
			WO 0138402 A1	31-05-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/061927

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08F2/00 C08F2/01 C08F2/10 C08F220/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08F

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	WO 2007/028750 A1 (BASF AG [DE]; WEISMANTEL MATTHIAS [DE]; DE MARCO MICHAEL [DE]; DAISS A) 15. März 2007 (2007-03-15) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel 1 Seite 6, Zeile 9 - Zeile 19 Seite 9, Zeile 26 - Zeile 27 -----	1-10
Y	WO 01/38402 A1 (BASF AG [DE]; HEIDE WILFRIED [DE]; WICKEL STEFAN [DE]; DANIEL THOMAS []) 31. Mai 2001 (2001-05-31) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel 1 -----	1-10

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
22. August 2013	29/08/2013

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 Mettler, Rolf-Martin
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/061927

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007028750 A1	15-03-2007	CN 101258170 A	03-09-2008
		DE 102005042609 A1	08-03-2007
		EP 1926758 A1	04-06-2008
		JP 2009507119 A	19-02-2009
		US 2008221282 A1	11-09-2008
		US 2011194984 A1	11-08-2011
		WO 2007028750 A1	15-03-2007

WO 0138402 A1	31-05-2001	AT 260937 T	15-03-2004
		AT 386057 T	15-03-2008
		BR 0015680 A	06-08-2002
		CA 2390871 A1	31-05-2001
		CN 1391582 A	15-01-2003
		DE 19955861 A1	23-05-2001
		EP 1237937 A1	11-09-2002
		EP 1384728 A1	28-01-2004
		ES 2216983 T3	01-11-2004
		JP 4511774 B2	28-07-2010
		JP 2003514961 A	22-04-2003
		MX PA02004034 A	11-10-2002
		TR 200400487 T4	21-04-2004
		US 6710141 B1	23-03-2004
		US 2004186229 A1	23-09-2004
WO 0138402 A1	31-05-2001		
