

(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. Mai 2012 (03.05.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/055681 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 6/00 (2006.01) **C08J 3/12** (2006.01)
A61L 15/22 (2006.01) **C08J 3/24** (2006.01)
A61L 15/60 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/067348

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Oktober 2011 (05.10.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 043 113.3
29. Oktober 2010 (29.10.2010) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LOICK, Christoph** [DE/DE]; Am Düngelshof 31, 47918 Tönisvorst (DE).
GARTZ, Dominik [DE/DE]; Loosen 1, 41751 Viersen (DE). **WATTEBLED, Laurent** [FR/DE]; Am Falder 60, 40589 Düsseldorf (DE). **HARREN, Jörg** [DE/DE]; Zum Feuerstein 17, 52499 Baesweiler (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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: METHOD FOR PRODUCING IMPROVED ABSORBING POLYMERS BY MEANS OF CRYOGENIC GRINDING

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERBESSERTEN ABSORBIERENDEN POLYMEREN MITTELS KRYOGENEM MAHLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a water-absorbing polymer, comprising the following steps: (i) mixing (a1) 0.1 to 99.99 wt.%, preferably 20 to 98.99 wt.%, and particularly preferably 30 to 98.95 wt.% of polymerized, ethylenically unsaturated, acid-group-containing monomers or the salts thereof, or polymerized, ethylenically unsaturated monomers containing a protonated or quaternized nitrogen, or the mixtures thereof, wherein mixtures containing at least ethylenically unsaturated, acid-group-containing monomers, preferably acrylic acid, are particularly preferred, optionally partially neutralized, (a2) 0 to 70 wt.%, preferably 1 to 60 wt.%, and particularly preferably 1 to 40 wt.% of polymerized, ethylenically unsaturated monomers that can be copolymerized with (a1), (a3) 0.001 to 10 wt.%, preferably 0.01 to 7 wt.%, and particularly preferably 0.05 to 5 wt.% of one or more cross-linking agents, (a4) 0 to 30 wt.%, preferably 1 to 20 wt.%, and particularly preferably 5 to 10 wt.% of water-soluble polymers, and (a5) 0 to 20 wt.%, preferably 0.01 to 7 wt.%, and particularly preferably 0.05 to 5 wt.% of one or more auxiliary substances, wherein the sum of the weights (a1) to (a5) is 100 wt.%; (ii) radically polymerizing, with cross-linking, so as to form a water-insoluble, aqueous untreated hydrogel polymer; (iii) coarsely comminuting the untreated hydrogel polymer into pieces having a diameter in the range of 0.1 mm to 5.0 cm; (iv) cooling the pre-comminuted untreated hydrogel polymer and grinding the cooled untreated hydrogel polymer; (v) drying the comminuted untreated hydrogel polymer after grinding at a temperature in the range of 85°C to 260°C and sifting the dried pieces in the range of 150 µm to 850 µm; (vi) post-crosslinking the hydrogel polymer; and (vii) drying and packaging the water-absorbing polymer. The invention further relates to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Polymers das folgende Schritte umfasst: (i)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/055681 A1



Mischen von (a1) 0,1 bis 99,99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 98,95 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salze oder polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren Mischungen, wobei mindestens ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere, vorzugsweise Acrylsäure, beinhaltende Mischungen besonders bevorzugt sind, gegebenenfalls teilneutralisiert, (a2) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit (a1) copolymerisierbaren Monomeren, (a3) 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer, (a4) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% wasserlöslichen Polymeren, sowie (a5) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe, wobei die Summe der Gewichtsmengen (a1) bis (a5) 100 Gew.-% beträgt, (ii) radikalische Polymerisation unter Vernetzung, um ein wasserunlösliches, wässriges unbehandeltes Hydrogel-Polymer zu bilden; (iii) das Grobzerkleinern des unbehandelten Hydrogel-Polymers in Stückchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 mm bis 5,0 cm; (iv) Kühlen des vorzerkleinerten unbehandelten Hydrogel-Polymers und Mahlen des gekühlten unbehandelten Hydrogel-Polymers; (v) das Trocknen des zerkleinerten unbehandelten Hydrogel-Polymers nach dem Mahlen bei einer Temperatur im Bereich von 85 °C bis 260 °C und Sieben der getrockneten Stückchen im Bereich von 150 µm bis 850 µm; (vi) Nachvernetzung des Hydrogel-Polymers und (vii) Trocknung und Konfektionierung des wasserabsorbierenden Polymers, sowie deren Verwendung.

Evonik Stockhausen GmbH, Krefeld

Verfahren zur Herstellung von verbesserten absorbierenden Polymeren mittels kryogenem Mahlen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten absorbierenden Polymeren mittels kryogenem Mahlen vor dem Trocknen, eine Verwendung eines absorbierenden Polymeren, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes und eine Verwendung eines Verbundes.

10 Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten, vorzugsweise Urin oder Blut, aufzunehmen und unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Eigenschaften
15 finden diese Polymere hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärartikeln, wie beispielsweise Babywindeln, Inkontinenzprodukten oder Damenbinden.

Die Herstellung der Superabsorber erfolgt in der Regel durch die radikalische Polymerisation säuregruppen-tragender Monomere in Gegenwart von Vernetzern. Dabei lassen sich durch
20 die Auswahl der Monomerzusammensetzung, der Vernetzer sowie der Polymerisationsbedingungen und der Verarbeitungsbedingungen für das nach der Polymerisation erhaltene Hydrogel Polymere mit unterschiedlichen Absorbereigenschaften herstellen. Weitere Möglichkeiten bietet die Herstellung von Pfropfpolymerisaten, beispielsweise unter Verwendung chemisch modifizierter Stärke, Cellulose und
25 Polyvinylalkohol nach DE-OS 26 12 846.

Die EP 876 888 A1 offenbart ein Verfahren, bei dem das Hydrogel eingefroren wird, und mittels eines aus rotierenden Messern bestehenden Systems zerkleinert und hierauf getrocknet und gemahlen wird. Der Vorteil soll darin bestehen, dass die Porenstruktur
30 erhalten bleibt, da diese eingefroren wird, vor dem ersten Grobzerkleinern. Nachteilig hierbei ist, dass grundsätzlich ein Schäumungsmittel eingesetzt werden muss, um die Oberflächenporenstruktur zu erhalten. Des Weiteren wird ein höherer Anteil an Feinstpartikeln erhalten, die bei diesem Zerkleinern des eingefrorenen Hydrogels anfallen. Ebenfalls ist ein höherer Energieaufwand sowie auch eine komplexere technische Lösung für die
35 Zerkleinerung des gekühlten Hydrogels erforderlich.

5 Für eine Bildung von sogenannten „absorbierenden“ Polymeren ist eine Polymerisation
verschiedener Arten von normalerweise wasserlöslichen Monomeren, oft auch zusammen
mit wasserunlöslichen Comonomeren in Gegenwart von Vernetzern erforderlich. Die Zugabe
der Vernetzer erfolgt während oder nach der Polymerisation. Derartig absorbierende
Polymere sind schwachvernetzte, wasserunlösliche Hydrogelpolymere, die im trockenen und
10 im wesentlichen wasserfreien Zustand eine große Fähigkeit zur Wasserabsorption
aufweisen. Diese kann ein Mehrfaches ihres Eigengewichts ausmachen. Aufgrund der hohen
Absorptionsfähigkeit eignen sich die absorbierenden Polymere zur Einarbeitung in
wasserabsorbierende Strukturen und Gegenstände, wie z. B. Babywindeln,
Inkontinenzprodukte oder Damenbinden. Diese absorbierenden Polymere werden in der
15 Literatur auch als „Superabsorber“ bezeichnet. In diesem Zusammenhang wird auf Modern
Superabsorbent Polymer Technology; F.L. Buchholz, A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998
verwiesen.

Die Nachfrage nach Hygieneartikeln, die dünner sind, hat in den letzten Jahren deutlich
20 zugenommen. Heute werden überwiegend dünnere Windeln, die weniger Fluff pulp
(Flockenzellstoff) enthalten, hergestellt. Die Aufgabe des Zellstoffs muß demgemäß vom
absorbierenden Polymer übernommen werden, ohne dass es zu Qualitätseinbußen kommt.
Die Herstellung derartiger Polymere erfolgt in Anwesenheit von Lösemitteln, vorzugsweise
Wasser.

25 Um die Eigenschaften, insbesondere die Absorptionseigenschaften, der Superabsorber für
einen Einsatz in Hygieneartikeln zu optimieren, werden die Polymerpartikel, nach der
Trocknung und nach der Zerkleinerung erhaltenen Polymergels, modifiziert, vorzugsweise
oberflächenmodifiziert. Bei der Oberflächenmodifizierung kann eine Kern-Schale-artige
30 Morphologie entstehen, die insbesondere bei Superabsorberteilchen bevorzugt ist. Diese
Modifizierung dient beispielsweise dazu, die Superabsorber mit geruchbindenden
Eigenschaften zu versehen, das Staubverhalten der Superabsorber zu verbessern, das
Verbacken der Superabsorberpartikel zu vermindern, das Absorptionsvermögen der
Superabsorber unter einer Druckbelastung zu verbessern und/oder die
35 Permeabilitätseigenschaften des Superabsorbers vorteilhaft zu beeinflussen.

Allgemein liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, ein
wasserabsorbierendes Polymer zur Verfügung zu stellen, dass eine verbesserte
Quellgeschwindigkeit aufweist unter gleichzeitiger Beibehaltung der Gesamtqualität.
40 Zusätzlich soll eine einfachere technische Lösung für die Zerkleinerung des Hydrogels
bereitgestellt werden, die nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweist.

5

Es ist insbesondere eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, nach dem absorbierende Polymere hergestellt werden können, wobei eine besonders hohe Quellgeschwindigkeit gewährleistet werden kann und diese bereits vor der ersten Trocknung erreicht werden kann.

10

Die Erfindung bietet ein Verfahren zur Herstellung einer superabsorbierenden Polymerzusammensetzung, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

(i) Mischen von

15

($\alpha 1$) 0,1 bis 99,99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 98,95 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salze oder polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren Mischungen, wobei mindestens ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere, vorzugsweise Acrylsäure, beinhaltende Mischungen besonders bevorzugt sind,

20

($\alpha 2$) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomeren,

25

($\alpha 3$) 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer,

($\alpha 4$) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% wasserlöslichen Polymeren, sowie

30

($\alpha 5$) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe, wobei die Summe der Gewichtsmengen ($\alpha 1$) bis ($\alpha 5$) 100 Gew.-% beträgt;

(ii) radikalische Polymerisation unter Vernetzung, um ein wasserunlösliches, wässriges unbehandeltes Hydrogel-Polymer zu bilden;

35

(iii) das Grobzerkleinern des unbehandelten Hydrogel-Polymers in Stückchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 mm bis 5,0 cm;

(iv) Kühlen des vorzerkleinerten unbehandelten Hydrogel-Polymers und Mahlen des gekühlten unbehandelten Hydrogel-Polymers;

40

(v) das Trocknen des zerkleinerten unbehandelten Hydrogel-Polymers nach dem Mahlen bei einer Temperatur im Bereich von 85 °C bis 260 °C und Sieben der getrockneten Stückchen auf eine Größe im Bereich von 155 μm bis 850 μm ;

5

(vi) Nachvernetzung des Hydrogel-Polymers und

(vii) Trocknung und Konfektionierung des wasserabsorbierenden Polymers.

10 In einer weiteren Ausführungsform wird das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Produkt mit Standardsuperabsorbent in dem Schritt (ii) und/oder (iii) gemischt und dann gemäß den Folgeschritten hergestellt.

Das Zumischen von Standardsuperabsorbent kann in einer weiteren Ausführungsform in den
15 Schritten (v) oder (vi) oder (vii) erfolgen.

In einer weiteren Ausführungsform wird das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Produkt mit Vorprodukten anderer Standardsuperabsorbent in den Schritten (ii) und/oder (iii) gemischt und gemäß den Folgeschritten weiterverarbeitet.

20

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird nach dem Schritt (ii) das Hydrogel-Polymer in einem ersten Schritt zerkleinert und daran anschließend in einem Kühlbereich auf -30°C bis -200°C gekühlt und weiter zerkleinert wird.

25 Bevorzugt ist die Zumischung des Standardsuperabsorbent nach den Schritten (v) bis (vii). Bevorzugt ist ebenfalls die Zumischung des Standardsuperabsorbent nach dem Schritt (i).

Vorteilhafterweise kann in diesem Schritt die Partikelgröße vor dem Trocknen des Gels eingestellt werden, im Gegensatz zum bisherigen Stand der Technik, wo dies nicht möglich
30 ist.

Erfindungsgemäß wird das zerkleinerte unbehandelte Hydrogel-Polymer im Kühlbereich über einen Zeitraum von 30sec. bis 3600 sec gekühlt, bevor es weiterverarbeitet wird. Als Kühlmittel werden inerte feste oder flüssige Kältemittel aus der Gruppe von CO_2 ,
35 Kohlendioxid, inerte Kohlenwasserstoffe, wie niederkettige Aliphaten (Methan, Ethan, Propan), halogenierte Kohlenwasserstoffe, Stickstoff, Helium, Argon, oder andere inerte bei Temperaturen unter -30°C sich verflüssigenden Gase, oder Mischungen dieser, eingesetzt. Bevorzugt sind festes Kohlendioxid sowie flüssiges Helium und Stickstoff.

40 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren weist der Kühlbereich mindestens eine Kühlzone auf. Der Kühlbereich weist einen Temperaturgradienten auf, wobei die niedrigeren Temperaturen am Anfang oder am Ende des Kühlbereichs eingestellt werden können.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform besteht der Kühlbereich aus mindestens zwei Kühlzonen. Diese können in einer Ausführungsform einen Temperaturgradienten über die beiden Kühlzonen aufweisen, oder aber die erste oder letzte Kühlzone weist den Temperaturgradienten auf und mindestens eine andere hat eine definierte Temperatur.
- 10 Die Kühlzonen können erfindungsgemäß in einer Variante gleich lang sein. In einer weiteren Ausführungsform ist die Kühlzone mit dem Temperaturgradienten kürzer ausgebildet als die Kühlzone ohne Temperaturgradient. Die Kühlzonen können mit unterschiedlichen inerten Kältemitteln belegt werden.
- 15 Zusätzlich weist der Kühlbereich im Endbereich eine gekühlte Vorrichtung zur Mahlung des zerkleinerten unbehandelten Hydrogel-Polymeren auf. Hierbei kann es sich um Mühlen, Knetter, Extruder, Brecher, Messer oder Walzen handeln. Bevorzugt werden Mühlen, Knetter oder Extruder.
- 20 Vorteilhafterweise haben sowohl das wasserabsorbierende Polymer als auch das zerkleinerte unbehandelte Hydrogel-Polymer einen FSR von mindestens 0,3, bevorzugt 0,4 und besonders bevorzugt von 0,6.

Die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere ($\alpha 1$) können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise, neutralisiert sein. Vorzugsweise sind die

25 monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere zu mindestens 10 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 25 bis 50 Mol-% und darüber hinaus bevorzugt zu 50 bis 90 Mol-% neutralisiert. Die Neutralisation der Monomere ($\alpha 1$) kann sowohl vor als auch nach der Polymerisation erfolgen. Hierbei erfolgt die Teilneutralisierung zu mindestens 10

30 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 25 bis 50 Mol-% und darüber hinaus bevorzugt zu 50 bis 90 Mol-%. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist denkbar. Bevorzugt ist die

35 Neutralisation mit Ammoniak oder mit Alkalimetallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid oder mit Ammoniak.

Ferner können bei einem Polymer die freien Säuregruppen überwiegen, so dass dieses Polymer einen im sauren Bereich liegenden pH-Wert aufweist. Dieses saure

40 wasserabsorbierende Polymer kann durch ein Polymer mit freien basischen Gruppen, vorzugsweise Amingruppen, das im Vergleich zu dem sauren Polymer basisch ist, mindestens teilweise neutralisiert werden. Diese Polymere werden in der Literatur als

- 5 „Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers“ (MBIEA-Polymere) bezeichnet und sind unter anderem in der WO 99/34843 offenbart. Die Offenbarung der WO 99/34843 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung. In der Regel stellen MBIEA-Polymere eine Zusammensetzung dar, die zum einen basische Polymere, die in der Lage sind, Anionen auszutauschen, und andererseits ein im Vergleich zu dem basischen
- 10 Polymer saures Polymer, das in der Lage ist, Kationen auszutauschen, beinhalten. Das basische Polymer weist basische Gruppen auf und wird typischerweise durch die Polymerisation von Monomeren erhalten, die basische Gruppen oder Gruppen tragen, die in basische Gruppen umgewandelt werden können. Bei diesen Monomeren handelt es sich vor
- 15 entsprechenden Phosphine oder mindestens zwei der vorstehenden funktionellen Gruppen aufweisen. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören insbesondere Ethylenamin, Allylamin, Diallylamin, 4-Aminobuten, Alkyloxycycline, Vinylformamid, 5-Aminopenten, Carbodiimid, Formaldacin, Melamin und dergleichen, sowie deren sekundäre oder tertiäre Aminderivate.
- 20 Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\alpha 1$) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, β -Methylacrylsäure (Crotonsäure), α -Phenylacrylsäure, β -Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure, α -Chlorsorbinsäure, 2'-Methylisocrotonsäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure, β -Stearylsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure,
- 25 Fumarsäure, Tricarboxyethylen und Maleinsäureanhydrid, wobei Acrylsäure sowie Methacrylsäure besonders und Acrylsäure darüber hinaus bevorzugt sind.

Neben diesen carboxylatgruppenhaltigen Monomeren sind als monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\alpha 1$) des Weiteren ethylenisch ungesättigte

30 Sulfonsäuremonomere oder ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere bevorzugt.

Als ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere sind Allylsulfonsäure oder aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren oder acrylische oder methacrylische Sulfonsäuren bevorzugt. Als aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren sind Vinylsulfonsäure, 4-

35 Vinylbenzylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure und Styrolsulfonsäure bevorzugt. Als Acryl- bzw. Methacrylsulfonsäuren sind Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure sowie (Meth)Acrylamidoalkylsulfonsäuren wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure bevorzugt.

40 Als ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere sind Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylbenzylphosphonsäure, (Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren,

5 Acrylamidoalkyldiphosphonsäuren, phosponomethylierte Vinylamine und (Meth)acrylphosphonsäurederivate bevorzugt.

Als ethylenisch ungesättigte, einen protonierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind vorzugsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter Form, beispielsweise

10 Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrochlorid oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrosulfat, sowie Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylamide in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Diemethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Diemethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat bevorzugt.

15

Als ethylenisch ungesättigte, einen quarternierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind Dialkylammoniumalkyl(meth)acrylate in quarternisierter Form, beispielsweise Trimethylammoniummethyl(meth)acrylat-Methosulfat oder Dimethylethylammoniummethyl(meth)acrylat-Ethosulfat sowie (Meth)acrylamido-alkyldialkylamine in quarternisierter Form, beispielsweise

20 (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Trimethylammoniummethyl(meth)acrylat-Chlorid oder (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumsulfat bevorzugt.

Als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbare Monomere ($\alpha 2$) sind Acrylamide und Methacrylamide bevorzugt.

25

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

30

Des Weiteren sind als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomere ($\alpha 2$) in Wasser dispergierbare Monomere bevorzugt. Als in Wasser

35 dispergierbare Monomere sind Acrylsäurester und Methacrylsäurester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)acrylat, sowie Vinylacetat, Styrol und Isobutylen bevorzugt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Vernetzer ($\alpha 3$) sind Verbindungen, die mindestens zwei

40 ethylenisch ungesättigte Gruppen innerhalb eines Moleküls aufweisen (Vernetzerklasse I), Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen

5 Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) in einer Kondensationsreaktion
(=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion
reagieren können (Vernetzerklasse II), Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch
ungesättigte Gruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit funktionellen Gruppen
der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) in einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion
10 oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren kann (Vernetzerklasse III), aufweisen, oder
polyvalente Metallkationen (Vernetzerklasse IV). Dabei wird durch die Verbindungen der
Vernetzerklasse I eine Vernetzung der Polymere durch die radikalische Polymerisation der
ethylenisch ungesättigten Gruppen des Vernetzermoleküls mit den monoethylenisch
ungesättigten Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht, während bei den Verbindungen der
15 Vernetzerklasse II und den polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV eine
Vernetzung der Polymere durch Kondensationsreaktion der funktionellen Gruppen
(Vernetzerklasse II) bzw. durch elektrostatische Wechselwirkung des polyvalenten
Metallkations (Vernetzerklasse IV) mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder
($\alpha 2$) erreicht wird. Bei den Verbindungen der Vernetzerklasse III erfolgt dementsprechend
20 eine Vernetzung des Polymers sowohl durch radikalische Polymerisation der ethylenisch
ungesättigten Gruppe als auch durch Kondensationsreaktion zwischen der funktionellen
Gruppe des Vernetzers und den funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$).

Bevorzugte Verbindungen der Vernetzerklasse I sind Poly(meth)acrylsäureester, die
25 beispielsweise durch die Umsetzung eines Polyols, wie beispielsweise Ethylenglykol,
Propylenglykol, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Pentaerythrit, Polyethylenglykol
oder Polypropylenglykol, eines Aminoalkohols, eines Polyalkylenpolyaminens, wie
beispielsweise Diethylentriamin oder Triethylentetraamin, oder eines alkoxylierten Polyols mit
Acrylsäure oder Methacrylsäure gewonnen werden. Als Verbindungen der Vernetzerklasse I
30 sind des Weiteren Polyvinylverbindungen, Poly(meth)allylverbindungen,
(Meth)acrylsäureester einer Monovinylverbindung oder (Meth)acrylsäureester einer
Mono(meth)allylverbindung, vorzugsweise der Mono(meth)allylverbindungen eines Polyols
oder eines Aminoalkohols, bevorzugt. In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 43 366
und DE 195 43 368 verwiesen. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt
35 und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Als Verbindungen der Vernetzerklasse I seien als Beispiel genannt Alkenyldi(meth)acrylate,
beispielsweise Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butylen-
glykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,10-
40 Decandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, 1,18-Octadecandioldi(meth)acry-

- 5 lat, Cyclopentandiol-di(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Methylen-di(meth)acrylat oder Pentaerythrit-di(meth)acrylat, Alkenyldi(meth)acrylamid, beispielsweise N-Methyldi(meth)acrylamid, N,N'-3-Methylbutylen-bis(meth)acrylamid, N,N'-(1,2-Di-hydroxy-ethylen)-bis(meth)acrylamid, N,N'-Hexamethylen-bis(meth)acrylamid oder N,N'-Methylen-bis(meth)acrylamid, Polyalkoxydi(meth)acrylate, beispielsweise Diethylenglykoldi-
 10 (meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat oder Tetrapropylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Benzylidendi(meth)acrylat, 1,3-Di(meth)acryloyloxy-propanol-2, Hydrochinondi(meth)acrylat, Di(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe
 15 oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropan, Thioethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopropylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolyethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolypropylenglykoldi(meth)acrylat, Divinylether, beispielsweise 1,4-Butandioldivinylether, Divinylester, beispielsweise Divinyladipat, Alkandiene, beispielsweise Butadien oder 1,6-Hexadien, Divinylbenzol, Di(meth)allylverbindungen, beispielsweise Di(meth)allylphthalat
 20 oder Di(meth)allylsuccinat, Homo- und Copolymere von Di(meth)allyldimethylammoniumchlorid und Homo- und Copolymere von Diethyl(meth)allylaminomethyl(meth)acrylat-ammoniumchlorid, Vinyl-(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise Vinyl(meth)acrylat, (Meth)allyl-(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise (Meth)allyl(meth)acrylat, mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe ethoxyliertes (Meth)allyl(meth)acrylat, Di(meth)allylester
 25 von Polycarbonsäuren, beispielsweise Di(meth)allylmalat, Di(meth)allylfumarat, Di(meth)allylsuccinat oder Di(meth)allylterephthalat, Verbindungen mit 3 oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen wie beispielsweise Glycerintri(meth)acrylat, (Meth)acrylatester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid
 30 pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Glycerins, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Tri(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropan, Trimethacrylamid, (Meth)allylidendi(meth)acrylat, 3-Allyloxy-1,2-propandiol-di(meth)acrylat, Tri-(meth)allylcyanurat, Tri(meth)allylisocyanurat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, (Meth)acrylsäureester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe
 35 oxyethylierten Pentaerythrits, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurattri(meth)acrylat, Trivinyltrimellitat, Tri(meth)allylamin, Di(meth)allylalkylamine, beispielsweise Di(meth)allylmethylamin, Tri(meth)allylphosphat, Tetra(meth)allylethylendiamin, Poly(meth)allylester, Tetra(meth)allyloxiethan oder Tetra(meth)allylammoniumhalide.
- 40 Als Verbindung der Vernetzerklasse II sind Verbindungen bevorzugt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die in einer Kondensationsreaktion (=Kondensa-

5 tionsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$), bevorzugt mit Säuregruppen, der Monomeren ($\alpha 1$), reagieren können. Bei diesen funktionellen Gruppen der Verbindungen der Vernetzerklasse II handelt es sich vorzugsweise um Alkohol-, Amin-, Aldehyd-, Glycidyl-, Isocyanat-, Carbonat- oder Epichlorfunktionen.

10 Als Verbindung der Vernetzerklasse II seien als Beispiele genannt Polyole, beispielsweise Ethylenglykol, Polyethylenglykole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykole wie Dipropylenglykol, Tripropylenglykol oder Tetrapropylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 1,6-
15 Hexandiol, 2,5-Hexandiol, Glycerin, Polyglycerin, Trimethylolpropan, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol und Sorbitol, Aminoalkohole, beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Propanolamin, Polyaminverbindungen, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriaamin, Triethylentetraamin, Tetraethylenpentaamin
20 oder Pentaethylenhexaamin, Polyglycidylether-Verbindungen wie Ethylenglykol-iglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Pentartritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether Polypropylenglykoldiglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Hexandiolglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Phthalsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylester,
25 1,4-Phenylen-bis(2-oxazolin), Glycidol, Polyisocyanate, vorzugsweise Diisocyanate wie 2,4-Toluoldiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Polyaziridin-Verbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridiny)propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff und Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxide beispielsweise Epichlor- und Epibromhydrin und α -Methylepichlorhydrin, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-
30 2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on, polyquartäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylaminen und Epichlorhydrin. Als Verbindungen der Vernetzerklasse II sind des
35 Weiteren Polyoxazoline wie 1,2-Ethylenbisoxazolin, Vernetzer mit Silangruppen wie γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und γ -Aminopropyltrimethoxysilan, Oxazolidinone wie 2-Oxazolidinon, Bis- und Poly-2-oxazolidinone und Diglykolsilikate bevorzugt.

Als Verbindungen der Klasse III sind hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Ester der
40 (Meth)acrylsäure, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und 2-Hydroxypropyl-

- 5 (meth)acrylat sowie hydroxyl- oder aminogruppenhaltige (Meth)acrylamide oder Mono(meth)allylverbindungen von Diolen bevorzugt.

Die polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV leiten sich vorzugsweise von ein- oder mehrwertigen Kationen ab, die einwertigen insbesondere von Alkalimetallen, wie
10 Kalium, Natrium, Lithium, wobei Lithium bevorzugt wird. Bevorzugte zweiwertige Kationen leiten sich von Zink, Beryllium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium ab, wobei Magnesium bevorzugt wird. Weiter erfindungsgemäß einsetzbare höherwertige Kationen sind Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Titan, Zirkonium und andere Übergangsmetalle sowie Doppelsalze solcher Kationen oder Mischungen der genannten
15 Salze. Bevorzugt werden Aluminiumsalze und Alaune und deren unterschiedliche Hydrate wie z. B. $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Besonders bevorzugt werden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und seine Hydrate als Vernetzer der Vernetzungs-
20 klasse IV verwendet.

- Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberteilchen sind vorzugsweise durch Vernetzer der folgenden Vernetzerklassen bzw. durch Vernetzer der folgenden Kombinationen von Vernetzerklassen vernetzt: I, II, III, IV, I II, I III, I IV, I II III, I II IV, I III IV, II III IV, II IV oder III IV. Die vorstehenden Kombinationen von Vernetzerklassen stellen jeweils eine bevorzugte Ausführungsform von Vernetzern eines im
25 erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberteilchens dar.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberteilchen sind Polymere, die durch einen beliebigen der vorstehend genannten Vernetzer der Vernetzerklassen I vernetzt sind. Unter diesen sind wasserlösliche Vernetzer
30 bevorzugt. In diesem Zusammenhang sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlorid sowie mit 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Acrylsäure hergestelltes Allylnonaethylenglykolacrylat besonders bevorzugt.

- Als wasserlösliche Polymere ($\alpha 4$) können in den Superabsorberteilchen wasserlösliche Polymerisate, wie teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäure enthalten, vorzugsweise einpolymerisiert sein. Das Molekulargewicht dieser Polymere ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke oder Stärkederivate oder Polyvinylalkohol.
40 Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische wie Polyvinylalkohol, können auch als Pfropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen.

5

Als Hilfsstoffe ($\alpha 5$) sind in den Polymerfeinteilchen vorzugsweise Stellmittel, organische oder anorganische Partikel wie beispielsweise Geruchsbinder, insbesondere Zeolithe oder Cyclodextrine, Hautpflegesubstanzen, oberflächenaktive Mittel oder Antioxidantien enthalten.

- 10 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Superabsorberteilchen sind vorzugsweise dadurch erhältlich, dass zunächst aus den vorgenannten Monomeren und Vernetzern ein wasserabsorbierendes Polymer (P) in partikulärer Form hergestellt wird. Die Herstellung dieses als Ausgangsmaterial für die Superabsorberteilchen dienenden Polymers (P) erfolgt beispielsweise durch Massepolymerisation, die vorzugsweise in Knetreaktoren wie
- 15 Extrudern oder durch Bandpolymerisation erfolgt, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation oder inverse Suspensionspolymerisation. Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösemittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Aus dem Stand der Technik ist ein breites Spektrum von
- 20 Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Reaktionsverhältnisse wie Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Reaktionslösung zu entnehmen. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben: US 4,286,082, DE 27 06 135, US 4,076,663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der
- 25 Offenbarung.

- Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbent eingesetzt werden. Hierzu gehören thermische
- 30 Katalysatoren, Redoxkatalysatoren und Photoinitiatoren, deren Aktivierung durch energiereiche Strahlung erfolgt. Die Polymerisationsinitiatoren können dabei in einer Lösung erfindungsgemäßer Monomere gelöst oder dispergiert enthalten sein. Bevorzugt ist der Einsatz wasserlöslicher Katalysatoren.

- 35 Als thermische Initiatoren kommen sämtliche dem Fachmann bekannte, unter Temperatureinwirkung in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht. Besonders bevorzugt sind dabei thermische Polymerisationsinitiatoren mit einer Halbwertszeit von weniger als 10 Sekunden, darüber hinaus bevorzugt von weniger als 5 Sekunden bei weniger als 180 °C, darüber hinaus bevorzugt bei weniger als 140°C. Dabei sind Peroxide,
- 40 Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate sowie Azoverbindungen besonders bevorzugte thermische Polymerisationsinitiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft,

5 Mischungen verschiedener thermischer Polymerisationsinitiatoren zu verwenden. Unter diesen Mischungen sind die aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat bevorzugt, die in jedem denkbaren Mengenverhältnis eingesetzt werden können. Geeignete organische Peroxide sind vorzugsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Acetylperoxid, Caprylperoxid, Isopropylperoxydicarbonat, 2-
10 Ethylhexylperoxydicarbonat, t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Amylperpivalat, t-Butylperpivalat, t-Butylperneohehexonat, t-Butylisobutyrat, t-Butylper-2-ethylhexenoat, t-Butylperisononanoat, t-Butylpermaleat, t-Butylperbenzoat, t-Butyl-3,5,5-tri-methylhexanoat und Amylperneodekanoat. Weiterhin sind als thermische Polymerisationsinitiatoren bevorzugt: Azo-Verbindungen, wie Azobisisobutyronitrol, Azobisdimethylvaleronitril, 2,2'-
15 Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2- (Carbamoylazo)- isobutyronitril und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Verbindungen werden in üblichen Mengen eingesetzt, vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 2 Mol-%, jeweils bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere.

20 Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidische Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente vorzugsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Manose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfid, -sulfat, -thiosulfat, -hyposulfid oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen
25 oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise wird als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumpyrosulfid verwendet. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren wird 1×10^{-5} bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysators und 1×10^{-5} bis 5 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators eingesetzt. Anstelle der oxidierenden Komponente des
30 Redoxkatalysators, oder in Ergänzung zu diesem, können ein oder mehrere, vorzugsweise wasserlösliche, Azoverbindungen verwendet werden.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich
35 beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylhisimidazole oder Acylphosphinoxide.
40 Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-

5 Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoesäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu
10 polymerisierenden Monomeren angewendet.

Bevorzugt wird erfindungsgemäß ein Redoxsystem bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt. In der Regel wird die Polymerisation mit den Initiatoren in einem Temperaturbereich von 0°C bis 90°C initiiert.

15 Die Polymerisationsreaktion kann durch einen Initiator oder durch mehrere, zusammenwirkende Initiatoren ausgelöst werden. Weiterhin kann die Polymerisation derart durchgeführt werden, dass man zunächst ein oder mehrere Redoxinitiatoren zusetzt. Im weiteren Polymerisationsverlauf werden dann zusätzlich thermische Initiatoren oder Photoinitiatoren appliziert, wobei im Falle von Photoinitiatoren die Polymerisationsreaktion
20 dann durch die Einwirkung energiereicher Strahlung initiiert wird. Auch die umgekehrte Reihenfolge, also die anfängliche Initiierung der Reaktion mittels energiereicher Strahlung und Photoinitiatoren oder thermischen Initiatoren und eine im weiteren Polymerisationsverlauf erfolgende Initiierung der Polymerisation mittels eines oder mehrerer Redoxinitiatoren ist denkbar.

25 Um die so erhaltenen Polymere (P) in eine partikuläre Form zu überführen, können diese nach ihrer Abtrennung aus der Reaktionsmischung zunächst bei einer Temperatur in einem Bereich von 20 bis 300°C, bevorzugt in einem Bereich von 50 bis 250°C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 200°C bis hin zu einem Wassergehalt von weniger
30 als 40 Gew.-%, bevorzugt von weniger als 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt von weniger als 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers (P), getrocknet werden. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise in dem Fachmann bekannten Öfen oder Trocknern, beispielsweise in Bandtrocknern, Hordentrocknern, Drehrohröfen, Wirbelbettrocknern, Tellertrocknern, Paddeltrocknern oder Infrarottrocknern.

35 Gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt das Zerkleinern dabei vorzugsweise durch Trockenmahlen, vorzugsweise durch Trockenmahlen in einer Hammermühle, einer Stiftmühle, einer Kugelmühle oder einer Walzenmühle.

40

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren werden als Superabsorberteilchen Partikel eingesetzt, die einen Innenbereich und einen den Innenbereich begrenzenden Oberflächenbereich aufweisen und wobei der Oberflächenbereich eine andere chemische Zusammensetzung als der Innenbereich aufweist oder sich in einer physikalischen Eigenschaft vom Innenbereich unterscheidet.
- 10 Physikalische Eigenschaften, in denen sich der Innenbereich vom Oberflächenbereich unterscheidet, sind beispielsweise die Ladungsdichte oder der Vernetzungsgrad.

Diese einen Innenbereich und einen den Innenbereich begrenzenden Oberflächenbereich aufweisenden Superabsorberteilchen sind vorzugsweise dadurch erhältlich, dass oberflächennahe, reaktive Gruppen der Superabsorberteilchen vor oder nach ihrer Abtrennung von den übrigen Partikeln des partikulären Polymers (P) nachvernetzt werden. Diese Nachvernetzung kann thermisch, photochemisch oder chemisch erfolgen.

- 20 Als Nachvernetzer bevorzugt sind die im Zusammenhang mit den Vernetzern ($\alpha 3$) genannten Verbindungen der Vernetzerklasse II und IV.

Unter diesen Verbindungen sind als Nachvernetzer besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglyzerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerytrit, Polyvinylalkohol, Sorbitol, 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylen碳酸), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylen碳酸), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on.

Besonders bevorzugt wird Ethylen碳酸 als Nachvernetzer eingesetzt.

- Bevorzugte Ausführungsformen der Superabsorberteilchen sind diejenigen, die durch Vernetzer der folgenden Vernetzerklassen bzw. durch Vernetzer der folgenden Kombinationen von Vernetzerklassen nachvernetzt sind: II, IV und II IV.

- Vorzugsweise wird der Nachvernetzer in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-%, jeweils

5 bezogen auf das Gewicht der superabsorbierenden Polymere bei der Nachvernetzung eingesetzt.

Es ist ebenfalls bevorzugt, dass die Nachvernetzung dadurch erfolgt, dass ein Fluid F_1 umfassend ein Lösemittel, vorzugsweise Wasser, mit Wasser mischbare organische
10 Lösemittel wie etwa Methanol oder Ethanol oder Mischungen aus mindestens zwei davon, sowie den Nachvernetzer mit dem Außenbereich der Polymerteilchen bei einer Temperatur in einem Bereich von 30 bis 300°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 200°C in Kontakt gebracht werden. Das Inkontaktbringen erfolgt dabei vorzugsweise durch
15 Fluid F_1 in Kontakt gebrachten Polymerteilchen. Dabei ist der Nachvernetzer in dem Fluid F_1 vorzugsweise in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids F_1 , enthalten. Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Fluid F_1 in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge
20 in einem Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Polymerteilchen, mit den Polymerteilchen in Kontakt gebracht wird.

Das in den erfindungsgemäßen Verfahren im Verfahrensschritt (vii) eingesetzte Fluid umfasst vorzugsweise ein Lösemittel sowie das vernetzbare, nicht vernetzte Polymer. Als
25 Lösemittel werden vorzugsweise Wasser oder polare, mit Wasser mischbare Lösemittel wie Aceton, Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder Mischungen aus mindestens zwei davon eingesetzt. Dabei kann das nicht vernetzte Polymer in dem Lösemittel gelöst oder dispergiert sein.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet das Fluid von 18 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von 19 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Fluid, des vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers.

Das vernetzbare, nicht vernetzte Polymer basiert vorzugsweise auf
35 (β1) 20 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 90 bis 98,95 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salzen,
(β2) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit (α1) copolymerisierbaren
40 Monomeren, sowie

- 5 (β3) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% des Monomers, das mit polymerisierten säuregruppentragenden Monomeren, vorzugsweise mit polymerisierten säuregruppenhaltigen Monomeren im Oberflächenbereich der Superabsorberteilchen oder mit anderen polymerisierten säuregruppenhaltigen Monomeren (M) im vernetzbaren, nichtvernetzten Polymer in
10 einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion, vorzugsweise bei einem Energieeintrag, reagieren kann, wobei die Summe der Komponenten (β1) bis (β3) 100 Gew.-% beträgt.

Als Kondensationsreaktionen kommen vorzugsweise die Bildung von Ester-, Amid-, Imid-
15 oder Urethanbindungen in Betracht, wobei die Bildung von Esterbindung bevorzugt ist. Diese Esterbindungen werden vorzugsweise durch die Reaktion einer OH-Gruppe des vernetzbaren, nicht vernetzten Polymers mit einer Säuregruppe des Superabsorberteilchens oder mit einer Säuregruppe des vernetzbaren, nichtvernetzten Polymers gebildet.

- 20 Die säuregruppenhaltigen Monomere (β1) sind vorzugsweise zu mindestens 10 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 20 Mol-%, darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 40 Mol-% und weiterhin bevorzugt im Bereich von 45 bis 80 Mol-% neutralisiert. Die Neutralisation der Monomere kann vor, während oder erst nach der Herstellung des vernetzbaren, nichtvernetzten Polymers erfolgen. Die Neutralisierung erfolgt dabei
25 vorzugsweise mit denjenigen Basen, die bereits im Zusammenhang mit der Neutralisation der säuregruppentragenden Monomere (α1) genannt wurden. Neben den dort genannten Basen werden zur Neutralisation der nicht vernetzten Polymere vorzugsweise auch Basen eingesetzt, die Ammonium, Calcium oder Magnesium als Kationen enthalten. In diesem Zusammenhang bevorzugte Basen sind Ammoniumcarbonat, Ammoniak, Calciumcarbonat,
30 Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid und Magnesiumcarbonat.

Als Monomere (β1) und (β2) werden vorzugsweise diejenigen Monomere eingesetzt, die auch als bevorzugte Monomere (α1) bzw. (α2) eingesetzt werden.

- 35 Grundsätzlich kommen als Monomere (M) bzw (β3) alle dem Fachmann geeignet erscheinenden Monomere, insbesondere die der Vernetzerklasse III, in betracht. Bevorzugte Monomere (β3) sind die Umsetzungsprodukte von gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen Alkoholen, Aminen oder Thiolen mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, reaktiven Carbonsäurederivaten oder Allylhalogeniden. Als
40 Beispiele seien in diesem Zusammenhang genannt: (Meth)allylalkohol, (Meth)allylamin, hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Ester der (Meth)acrylsäure, wie Hydroxyalkylacrylate,

5 insbesondere Hydroxymethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat oder 2-Hydroxypropyl (meth)acrylat, Aminomalkyl(meth)acrylate, insbesondere Aminomethyl(meth)acrylat, 2-Aminoethyl(meth)acrylat oder 2-Aminopropyl(meth)acrylat, Mono(meth)allylverbindungen von Polyolen, vorzugsweise von Diolen wie beispielsweise Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, sowie Glycidylalkyl(meth)acrylate wie
10 Glycidyl(meth)acrylat.

Besonders bevorzugte vernetzbare, nicht vernetzte Polymere, die in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind diejenigen Polymere, die auf 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt auf 1 bis 60 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt auf 1 bis 20 Gew.-%
15 (Meth)acrylamid und 20 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt auf 40 bis 99 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt auf 80 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des nicht vernetzten Polymers, auf (Meth)acrylsäure basieren, wobei die (Meth)acrylsäure vorzugsweise teilneutralisiert ist.

20 Es ist weiterhin bevorzugt, dass das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Fluid neben dem Lösemittel und dem vernetzbaren, nicht vernetzten Polymer einen weiteren, externen Vernetzer umfasst. Dies gilt insbesondere dann, wenn die vernetzbaren, nicht vernetzten Polymere keine Monomere (M) bzw. (β 3) beinhalten. Als weitere externe Vernetzer sind dabei diejenigen der Vernetzerklassen II und IV bevorzugt, die bereits im
25 Zusammenhang mit den Vernetzern (α 3) genannt wurden. Besonders bevorzugte weitere Vernetzer sind diejenigen, die als besonders bevorzugte Vernetzer der Klassen II und IV im Zusammenhang mit den Monomeren (α 3) genannt wurden. Es ist in diesem Zusammenhang weiterhin bevorzugt, dass das Fluid den weiteren externen Vernetzer in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-%
30 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des nicht vernetzten Polymers, enthält.

Bevorzugte Additive sind Substanzen, welche die Brüchigkeit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Superabsorberpartikel reduzieren, wie etwa
35 Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, gemischte Polyalkoxylate, auf Polyolen wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Butandiol basierende Polyalkoxylate, Tenside mit einem HLB von mehr als 10 wie Alkylpolyglucoside oder ethoxylierte Zuckerester, beispielsweise Polysorbate unter dem Handelsnamen Tween von ICI. Diese Additive wirken teilweise zugleich auch als weitere Vernetzer, wie zum Beispiel Polyethylenglykol, Polypropylenglykol,
40 Trimethylolpropan oder Butandiol.

5 Weiterhin als Additive bevorzugt sind Mittel, welche die Härte der durch das
erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Superabsorberpartikel reduzieren, wie etwa
kationische Tenside wie Alkyltrimethylammoniumchlorid, Dialkyldimethylammoniumchlorid,
Dimethylstearylammmoniumchlorid, Alkylbenzyldimethylammoniumchlorid oder die
entsprechenden Methylsulfate, quaternäre Tallöfetsäure-Imidazoliniummethosulfate. Diese
10 Additive werden vorzugsweise in Mengen in einem Bereich von 0 bis 5 Gew. %, besonders
bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des nicht
vernetzten Polymers, eingesetzt. Die Additive können dabei entweder vor oder nach der
Polymerisation zugesetzt werden. Sie binden die Polycarboxylate durch Anionen-Kationen-
Wechselwirkung und bewirken somit den Erweichungseffekt. Sie bewirken gleichzeitig eine
15 Verbesserung der Absorptionsfähigkeit für wässrige Flüssigkeiten. Eine anderer Vorteil der
Substanzen ist ihre biozide Wirkung, die einen ungewollten Abbau der Quellungsmittel
verhindern. Diese Eigenschaft ist für manche Anwendungen besonders wichtig.

Als Additive sind des weiteren Trennmittel bevorzugt, wie etwa anorganische oder
20 organische pulverförmige Trennmittel. Diese Trennmittel werden vorzugsweise in Mengen in
einem Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 1,5
Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des vernetzten Polymers, eingesetzt. Bevorzugte
Trennmittel sind Holzmehl, Pulp Fasern, pulverförmige Rinde, Cellulosepulver, mineralische
Füllstoffe wie Perlit, synthetische Füllstoffe wie Nylonpulver, Rayonpulver, Diatomerde,
25 Bentonit, Kaolin, Zeolithe, Talk, Lehm, Asche, Kohlenstaub, Magnesiumsilikate, Dünger oder
Mischungen der Substanzen. Hochdisperse pyrogene Kieselsäure, wie sie unter dem
Handelsnamen Aerosil von Evonik Degussa vertrieben wird, ist bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das
30 Inkontaktbringen der Superabsorberteilchen mit dem Fluid enthaltend das nicht vernetzte
Polymer in Gegenwart eines auf einem Polyzucker oder einer Silizium-Sauerstoff
beinhaltenden Verbindung oder einer Mischung von mindestens zwei davon basierenden
Effektstoffes. Dabei kann der Effektstoff im Fluid enthalten sein oder aber vor dem
Inkontaktbringen der Superabsorberteilchen mit dem Fluid mit den Superabsorberteilchen
35 vermischt werden. Es ist auch möglich, dass der Effektstoff in einem weiteren Fluid F' gelöst
oder dispergiert wird und in Form dieser Lösung oder Dispersion zusammen mit dem Fluid
mit den Superabsorberteilchen in Kontakt gebracht wird. Dabei umfasst das Fluid F' neben
dem Effektstoff vorzugsweise eine Flüssigkeit, wobei als Flüssigkeit Wasser sowie
organische Lösemittel wie etwa Methanol oder Ethanol, oder aber Mischungen aus
40 mindestens zwei davon, besonders bevorzugt sind, wobei Wasser als Flüssigkeit besonders
bevorzugt ist.

5

Als Polyzucker kommen erfindungsgemäß alle dem Fachmann geläufigen Stärken und deren Derivate sowie Cellulosen und deren Derivate sowie Cyclodextrine in Betracht, wobei als Cyclodextrine vorzugsweise α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin oder Mischungen aus diesen Cyclodextrinen eingesetzt werden.

10

Als Silizium-Sauerstoff beinhaltende Verbindungen sind Zeolithe bevorzugt. Als Zeolithe können alle dem Fachmann bekannten synthetischen oder natürlichen Zeolithe eingesetzt werden. Bevorzugte natürliche Zeolithe sind Zeolithe aus der Natrolith-Gruppe Harmoton-

15

Gruppe, der Mordenit-Gruppe, der Chabasit-Gruppe, der Faujasit-Gruppe (Sodalith-Gruppe) oder der Analcit-Gruppe. Beispiele für natürliche Zeolithe sind Analcim, Leucit, Pollucite, Wairakite, Bellbergite, Bikitaite, Boggsite, Brewsterite, Chabazit, Willhendersonite, Cowlesite, Dachiardite, Edingtonit, Epistilbit, Erionit, Faujasit, Ferrierite, Amicite, Garronite, Gismondine, Gobbinsite, Gmelinit, Gonnardite, Goosecreekite, Harmotom, Phillipsit, Wellsite, Clinoptilolit, Heulandit, Laumontit, Levyne, Mazzite, Merlinoite, Montesommaite, Mordenit, Mesolit,

20

Natrolit, Scolecit, Offretite, Paranatrolite, Paulingite, Perlialite, Barrerite, Stilbit, Stellerit, Thomsonit, Tschernichite oder Yugawaralite. Bevorzugte synthetische Zeolithe sind Zeolith A, Zeolith X, Zeolith Y, Zeolith P oder das Produkt ABSCENTS.

25

Als Kationen enthalten die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vorzugsweise Alkalimetall-Kationen wie Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ oder Fr^+ und/oder Erdalkalimetall-Kationen wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} oder Ba^{2+} .

30

Als Zeolithe können Zeolithe des sogenannten „mittleren“ Typs eingesetzt werden, bei denen das $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ -Verhältnis kleiner als 10 ist, besonders bevorzugt liegt das $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ -Verhältnis dieser Zeolithe in einem Bereich von 2 bis 10. Neben diesen „mittleren“ Zeolithen können weiterhin Zeolithe des „hohen“ Typs eingesetzt werden, zu denen beispielsweise die bekannten „Molekularsieb“-Zeolithe des Typs ZSM sowie beta-Zeolith gehören. Diese „hohen“ Zeolithe sind vorzugsweise durch ein $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ -Verhältnis von mindestens 35, besonders bevorzugt von einem $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ -Verhältnis in einem Bereich von 200 bis 500 gekennzeichnet.

35

Vorzugsweise werden die Zeolithe als Partikel mit einer mittleren Partikelgröße in einem Bereich von 1 bis 500 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 200 μm und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 100 μm eingesetzt.

40

- 5 Die Effektstoffe werden in den erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 40 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Superabsorberteilchen, eingesetzt.
- 10 Als keimhemmende Mittel sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe bevorzugt, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4 dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamate, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbonilid (TTC), antibakterielle
- 15 Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonocaprinat, Glycerinmonocaprylat, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.
- 20 Als Enzyminhibitoren sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen TM CAT, Cognis GmbH, Düsseldorf/Deutschland). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch
- 25 die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und
- 30 Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat. Als Geruchsabsorber eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, dass dabei Parfums
- 35 unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die
- 40 zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und

- 5 synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe.
- 10 Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd,
- 15 Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote
- 20 erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol, alpha -Hexylzimmtaldehyd,
- 25 Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylmylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, beta-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat
- 30 allein oder in Mischungen, eingesetzt.

- Antitranspirantien reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums,
- 35 Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z. B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2, Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium- Zirkonium-Trichlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-Tetrachlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-Pentachlorohydrat und deren
- 40 Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin.

5

Zum Mischen bzw. Besprühen sind alle Vorrichtungen geeignet, die eine homogene Verteilung des Fluids auf oder mit den Superabsorberteilchen erlauben. Beispiele sind Lödige Mischer (hergestellt durch die Firma *Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH*), Gericke Multi-Flux Mischer (hergestellt durch die Firma *Gericke GmbH*), DRAIS-Mischer (hergestellt durch die Firma *DRAIS GmbH Spezialmaschinenfabrik Mannheim*), Hosokawa Mischer (*Hosokawa Mokron Co., Ltd.*), Ruberg Mischer (hergestellt durch die Firma *Gebr. Ruberg GmbH & CO.KG Nieheim*), Hüttlin Coater (hergestellt durch die Firma *BWI Hüttlin GmbH Steinen*), Fließbettrockner oder Sprühgranulatoren von AMMAG (hergestellt durch die Firma *AMMAG Gunskirchen, Österreich*) oder Heinen (hergestellt durch die Firma *A. Heinen AG Anlagenbau Varel*), Patterson-Kelly-Mischer, NARA-Schaufelmischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtrockner, Schugi-Mischer oder PROCESSALL.

Für das Inkontaktbringen in einer Wirbelschicht können alle dem Fachmann bekannten und geeignet erscheinenden Wirbelschichtverfahren angewandt werden. Beispielsweise kann ein Wirbelschichtcoater eingesetzt werden.

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

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verbundes handelt es sich um einen flächenförmigen Verbund, wie er in der WO 02/056812 A1 als „absorbent material“ beschrieben ist. Der Offenbarungsgehalt der WO 02/056812 A1,

5 insbesondere hinsichtlich des genauen Aufbaus des Verbundes, des Flächengewichtes seiner Bestandteile sowie seiner Dicke wird hiermit als Referenz eingeführt und stellt einen Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung dar.

Einen weiteren Beitrag zur Lösung mindestens einer der eingangs genannten Aufgaben
10 liefert ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymere bzw. die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Superabsorber und ein Substrat und gegebenenfalls ein Zusatzstoff miteinander in Kontakt gebracht werden. Als Substrate werden vorzugsweise diejenigen Substrate eingesetzt, die bereits vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verbund
15 genannt wurden.

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

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

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

40

5 TESTMETHODEN

Sofern nicht nachfolgend anders angegeben, werden die hierin erfolgten Messungen nach ERT-Verfahren durchgeführt. „ERT“ steht für *EDANA Recommended Test* und „EDANA“ für *European Disposable and Nonwoven Association*.

10

Absorption gegen einen Druck von 0,3 bzw. 0,7 psi (AAP)

15

Die Absorption unter Druck wurde als AAP (Absorption at Pressure) nach ERT 442-2-02 an der gesamten Kornfraktion bestimmt. Das Flüssigkeitsaufnahmevermögen gegen einen äußeren Druck (Absorption Against Pressure, AAP) wurde gemäß der EDANA-Methode Nr. 442.1-99 bestimmt. 0,90 g der Prüfschubstanz (abgesiebt zwischen 150 und 850µm) wurden in einen Testzylinder mit 60,0 mm Innendurchmesser und einem Siebboden (400mesh) eingewogen (Konzentration: 0,032 g/cm²) und gleichmäßig verteilt. Auf die Prüfschubstanz wird ein zylindrisches Gewicht (21 g/cm² = 0,3 psi oder 50 g/cm² = 0,7psi) mit einem Außendurchmesser von 59,2 mm gelegt. In eine Kunststoffschale werden Filterplatten gelegt, die mit einem Filterpapier abgedeckt werden. Die Kunststoffschale wird mit 0,9 %iger NaCl-Lösung gefüllt, bis der Flüssigkeitsspiegel mit der Oberkante der Filterplatten abschließt. Anschließend werden die vorbereiteten Messeinheiten auf die Filterplatten gestellt. Nach einer Quellzeit von 60 Minuten werden die Messeinheiten entnommen und das Gewicht entfernt. Die aufgenommene Flüssigkeitsmenge wird gravimetrisch ermittelt und auf 1 Gramm Prüfschubstanz umgerechnet.

20

25

Bestimmung der „Free Swell Rate“ (FSR)

30

Die Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit erfolgte über die Messung der sogenannten „Free Swell Rate – FSR“ gemäß dem in der EP-A-0 443 627 auf der Seite 12 beschriebenen Testverfahren.

35

Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

40

Die Zentrifugenretentionskapazität wird nach der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 441.2-02 "Centrifuge retention capacity" bestimmt.

5 Spezifische Oberfläche BET-Messung.

Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche wurde ein Gemini VII 2390 p verwendet, mit einer Evakuierungsrate 1000.00 mmHg/min. Als Adsorptionsmittel wurde Stickstoff verwendet. Die Equilibrierungszeit betrug jeweils 5 sec und der Sättigungsdruck: 756.144 mmHg.

Beispiele

- 15 Eine Monomerlösung bestehend aus 300 g Acrylsäure, die zu 70 Mol-% mit Natronlauge neutralisiert wurde (233,14 g 50%ige NaOH), 442,81 g Wasser, 0,622 g Polyethylenglykol-300-diacrylat, 1.043 g Monoallylpolyethylenglykol-450-monoacrylsäureester wird durch Spülen mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit und auf die Starttemperatur von ca. 4°C abgekühlt. Nachdem die Starttemperatur erreicht wurde, wurde eine Initiatorlösung
- 20 hinzugegeben (0,3 g Natriumperoxodisulfat in 10 g Wasser, 0,07 g 35%ige Wasserstoffperoxidlösung in 10 g Wasser und 0,015 g Ascorbinsäure in 2 g Wasser). Eine exotherme Polymerisationsreaktion findet statt. Die adiabatische Endtemperatur betrug ca. 105 °C. Das entstandene Hydrogel wurde mit einem Labor-Fleischwolf zerkleinert. Anschließend wurde wie unter a) bis c) beschrieben weiter vorgegangen:

25

Referenzprobe

Ohne weitere zusätzliche Behandlung wurde die mit einem Fleischwolf grob zerkleinerte Referenzprobe zwei Stunden bei 150°C im Labor-Umlufttrockenschrank getrocknet.

- 30 a) Insgesamt wurden 2 kg eines mit einem Fleischwolf grob zerkleinerten Gels auf zwei große Fotoschalen aufgeteilt. Zuvor wurden 5-15 kg Trockeneis pellets in einer Retsch Zentrifugalmühle bei Stufe 2 zu einem feinen Pulver vermahlen. Dieses wurde gleichmäßig auf das noch warme Gel gegeben. Nach ca. 5 Minuten wurde das bereits leicht erstarrte Gel gewendet und erneut mit Trockeneis bedeckt. Dieser
- 35 Vorgang wurde so oft wiederholt, bis das gesamte Gel erstarrt war (2 bis 4 Wiederholungen). Dann wurde das erstarrte Gel grob händisch zerkleinert, so dass die Bruchstücke in die Retsch Zentrifugalmühle passten. Die Mühle wurde zuvor gekühlt (z.B. mit Trockeneis). Das gefrorene Gel wurde noch zusätzlich mit 1-3 kg Trockeneis pellets vermischt. Dieses bewirkt eine Kompensation der
- 40 Wärmeentwicklung während des Mahlprozesses. Gemahlen wurde bei Stufe 1 und Lochkranz 5mm in der Retsch-Zentrifugalmühle. Nach dem Mahlen lagen recht feine aber noch gefrorene Superabsorberpartikel vor, welche gleichmäßig auf

- 5 Trockennetze verteilt und anschließend zwei Stunden bei 150°C im Umluft-Labortrockenschrank getrocknet wurden.
- b) Es wurde 1 kg eines mit einem Fleischwolf grob zerkleinerten Gels gleichmäßig auf Trockennetze verteilt und zwei Stunden bei 150°C im Umluft-Labortrockenschrank getrocknet. Der getrocknete Superabsorber wurde dann mit ca. 2-5 kg pulverisiertem Trockeneis vermengt. Nach ca. 15-25 Minuten wurden die gefrorenen Superabsorberpartikel mit einer zuvor gekühlten Zentrifugalmühle zerkleinert. Um ein Erwärmen der Mühle während des Zerkleinerungsprozesses zu reduzieren, wurde die Mühle zwischendurch mit 250-500 g Trockeneis pellets gekühlt. Es wurde mit Stufe 1 und Lochkranz 5mm zerkleinert. Das Gemisch wurde dann auf zwei Metallschalen verteilt und ca. 2 Stunden bei 50°C in den Labor-Umlufttrockenschrank gegeben.
- c) Bei dieser Abänderung in der Verfahrensweise wurde nur die Zentrifugalmühle gekühlt, d.h. das mit einem Fleischwolf grob zerkleinerte Gel wird gleichmäßig auf Trockennetze verteilt und zwei Stunden bei 150 °C im Umluft-Labortrockenschrank getrocknet. Der getrocknete Superabsorber wird mit Trockeneis pellets vermischt und sofort anschließend in die zuvor gekühlte Zentrifugalmühle gegeben und gemahlen (Stufe 1, Lochkranz 5mm). Anschließend erfolgte eine Nachtrocknung des leicht angequollenen Superabsorbers durch zweistündige Trocknung bei 50 °C im Labor-Umlufttrockenschrank.

Alle Proben weisen eine Korngrößenverteilung im Bereich von 150 bis 850 µm auf, wobei 80% der Korngrößenverteilung im Bereich von 300 bis 600 µm vorhanden sind.

Verfahren	CRC (g/g)	FSR (g/g sec)
A	34,3	0,51
B	33,4	0,19
C	33,5	0,25
Referenz	33,3	0,25

Eine Erhöhung der Quellgeschwindigkeit (FSR) wurde für Superabsorberteilchen nach Verfahren a) festgestellt. Referenz und Superabsorber b) und c) weisen keine erhöhten FSR-Werte auf.

Ergebnisse nach der Nachvernetzung im Labormaßstab:

Alle Proben wiesen eine Korngrößenverteilung im Bereich von 150 bis 850µm auf, wobei 80% der Korngrößenverteilung im Bereich von 300 bis 600µm vorhanden sind. Die

Nachvernetzung erfolgte mittels einer Mischung aus Ethylencarbonat, Aluminiumlactat

- 5 und/oder Aluminiumsulfat in Wasser bei höheren Temperaturen, wie in der Tabelle unten dargestellt.

Die Referenzprobe, sowie die unter a) bis c) beschriebenen Proben wurden nachvernetzt.

10

Verfahren	Temp./Zeit [°C/min]	CRC (g/g)	AAP (g/g)	FSR (g/g sec)
Referenz	180/30	27,0	24,9	0,19
A	180/30	27,3	24,6	0,57
B	180/30	26,4	23,1	0,25
C	180/30	26,9	24,5	0,22
Referenz	170/90	26,1	24,4	0,21
A	170/90	26,4	23,9	0,57
B	170/90	27,5	24,8	0,23
C	170/90	27	24,6	0,26

Nur die Proben, die gem. a) hergestellt wurden, weisen einen erhöhten FSR-Wert auf

15 Durchführung der kryogenen Mahlung mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel

- Das mit einem Fleischwolf grob zerkleinerte Gel wurde zunächst an der Raumluft leicht abgekühlt. Die Zentrifugalmühle wurde im Vorfeld mittels Trockeneis gekühlt. Kleine noch lauwarme Mengen Gel wurden in einen mit flüssigen Stickstoff gefüllten Dewar-Gefäß gegeben. Diese verweilten solange im Dewar-Gefäß, bis die verstärkte Gasbildung im Dewar nachließ. Das Gel zerfiel dabei in kleinere Stücke. Diese Stücke wurde dann mittels eines Siebs aus dem Dewar Gefäß entnommen und mit der gekühlten Zentrifugalmühle gemahlen (Stufe 1, Lochkranz 5mm). Das zerkleinerte, gefrorene Material wurde aus der Mühle entnommen und gleichmäßig auf Trockennetze verteilt. Anschließend erfolgte eine Trocknung im Labor-Umlufttrockenschrank bei 150 °C über 2 h.

25

Resultate:

Alle Proben weisen eine Korngrößenverteilung im Bereich von 150 bis 850µm auf, wobei 80% der Korngrößenverteilung im Bereich von 300 bis 600µm vorhanden sind.

30

Methode	Temp./Zeit [min/°C]	CRC (g/g)	AAP (g/g)	FSR (g/g sec)
Referenz	180/30	33,7	-	0,27
Fl. Stickstoff	180/30	30,4	-	0,52
Referenz	180/30	28,8	25,5	0,21
Fl. Stickstoff	170/90	27,0	24,1	0,55
Referenz	170/90	27,8	24,3	0,20
Fl. Stickstoff	170/90	27,2	24,6	0,56

- 5 Gegenüber der Referenzprobe handelt es sich bei der kryogen gemahlenen Probe um ein bei der als Kühlmittel flüssiger Stickstoff verwendet wurde und zu einer Erhöhung des FSR erhöht führte.

10 In einer weiteren Versuchsreihe wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse von kryogen behandeltem, wasserabsorbierendem Material mit nicht behandeltem, wasserabsorbierendem Material durchgeführt. Zusätzlich wurden Versuche mit nachvernetztem Material, entweder erfindungsgemäß kryogen gemahlen oder unbehandelt, durchgeführt. Die Nachvernetzung erfolgte mittels einer Mischung aus Ethylencarbonat, Aluminiumlactat und/oder Aluminiumsulfat in Wasser bei höheren Temperaturen, wie in der
15 Tabelle unten dargestellt.

In der ersten Serie von Versuchen wurden nicht kryogen behandeltes wasserabsorbierendes Material und kryogen behandeltes wasserabsorbierendes Material bezüglich CRC-, AAP-, und FSR-Werten vermessen. Hierbei zeigte sich, dass das erfindungsgemäß behandelte
20 kryogene Produkt höhere CRC- und FSR-Werte aufwies.

Nach einem Nachvernetzungsschritt wie oben beschrieben wurden die Messungen an den Proben wiederholt. Hierbei zeigte sich, dass erst im Nachvernetzungsschritt ein AAP gemessen werden kann. Die CRC- und FSR-Werte waren vermindert gegenüber den nicht
25 nachvernetzten Materialien.

Probe	Surface crosslinking	Temp./Zeit °C/min	CRC (g/g)	AAP (g/g)	FSR (g/g sec)
Probe unbehandelt	-	-	33,7	-	0,33
Kryogene Probe	-	-	34,5	-	0,60
Probe unbehandelt	+	170/90	29,7	26,4	0,23
Kryogene Probe	+	170/90	28,5	25,1	0,45

In der zweiten Serie wurden Mischungen aus nicht kryogen behandeltes wasserabsorbierendes Material und kryogen behandeltes wasserabsorbierendes Material
30 bezüglich CRC-, AAP-, und FSR-Werten vermessen.

5

Mischungsverhältnis%	Mischungsverhältnis%	Kenndaten	
unbehandelt	kryogen	CRC(g/g)	FSR(g/g sec)
100	0	37,7	0,33
0	100	34,5	0,60
50	50	34,6	0,33
75	25	33,8	0,28
90	10	33,9	0,28

Bestimmung der BET-Oberfläche von kryogen gemahlenem Superabsorbermaterial

10

Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche wurde ein Gemini VII 2390 p verwendet, mit einer Evakuierungsrate 1000.00 mmHg/min. Als Adsorptionsmittel wurde Stickstoff verwendet. Die Equilibrierungszeit betrug jeweils 5 sec und der Sättigungsdruck: 756.144 mmHg. Das Probengewicht der kryo-gemahlen Probe betrug 4.3835 g und das Gewicht der nicht

erfindungsgemäß verarbeiteten Probe 5.3201 g. Die spezifische Oberfläche des kryo-gemahlenen Produktes ist vergrößert gegenüber der Referenzprobe, die nicht kryogen vermahlen wurde, wie der unteren Tabelle zu entnehmen ist.

15

Probe	FSR [g/g s]	CRC [g/g]	BET surface area [m ² /g]
Probe, kryo-gemahlen	0,45	28,5	1,49
Probe, nicht kryo gemahlen	0,23	29,7	0,85

20

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Polymers dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren folgende Schritte umfasst:
 - (i) Mischen von
 - ($\alpha 1$) 0,1 bis 99,99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 98,95 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salze oder polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren Mischungen, wobei mindestens ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere, vorzugsweise Acrylsäure, beinhaltende Mischungen besonders bevorzugt sind, gegebenenfalls teilneutralisiert,
 - ($\alpha 2$) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomeren,
 - ($\alpha 3$) 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer,
 - ($\alpha 4$) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% wasserlöslichen Polymeren, sowie
 - ($\alpha 5$) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsstoffe, wobei die Summe der Gewichtsmengen ($\alpha 1$) bis ($\alpha 5$) 100 Gew.-% beträgt;
 - (ii) radikalische Polymerisation unter Vernetzung, um ein wasserunlösliches, wässriges unbehandeltes Hydrogel-Polymer zu bilden;
 - (iii) das Grobzerkleinern des unbehandelten Hydrogel-Polymers in Stückchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 mm bis 5,0 cm;
 - (iv) Kühlen des vorzerkleinerten unbehandelten Hydrogel-Polymers und Mahlen des gekühlten unbehandelten Hydrogel-Polymers;
 - (v) das Trocknen des zerkleinerten unbehandelten Hydrogel-Polymers nach dem Mahlen bei einer Temperatur im Bereich von 85 °C bis 260 °C und Sieben der getrockneten Stückchen im Bereich von 150 μ m bis 850 μ m;
 - (vi) Nachvernetzung des Hydrogel-Polymers und
 - (vii) Trocknung und Konfektionierung des wasserabsorbierenden Polymers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Schritt (ii) das noch auf Reaktionstemperatur befindliche Hydrogel-Polymer in einem ersten Schritt zerkleinert wird und daran anschließend in einem Kühlbereich auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und weiter zerkleinert wird.
3. Verfahren nach einem der beiden vorherigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das zerkleinerte unbehandelte Hydrogel-Polymer im Kühlbereich über einen Zeitraum von 30 sec. bis 3600 sec. gekühlt wird, bevor es weiterverarbeitet wird.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass als Kühlmittel inerte fest oder flüssige Kältemittel aus der Gruppe von CO , Kohlendioxid, inerte Kohlenwasserstoffe, wie niederkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe von Methan, Ethan, Propan oder Butan, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Stickstoff, Helium, Argon, oder andere inerte bei Temperaturen unter $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ sich verflüssigenden Gase, oder Mischungen dieser, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Kühlbereich mindestens eine Kühlzone aufweist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Kühlbereich mindestens zwei Kühlzonen aufweist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Kühlbereich einen Temperaturgradienten aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Kühlbereich im Endbereich eine gekühlte Vorrichtung zur Zerkleinerung des zerkleinerten unbehandelten Hydrogel-Polymeren aufweist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das wasserabsorbierende Polymer und das zerkleinerte kryogen-behandelte Hydrogel-Polymer einen FSR von mindestens 0,3, bevorzugt 0,4 und besonders bevorzugt von 0,6 aufweisen.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das wasserabsorbierende Polymer mit Standardsuperabsorbent in den Schritt (ii) und/oder (iii) oder Schritt (v) bis (vii) gemischt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das wasserabsorbierende Polymer bevorzugt mit Standardsuperabsorbern den Schritten (v) bis (vii) zugemischt wird.
12. Verbund, beinhaltend ein wasserabsorbierendes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche und ein Substrat.
13. Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei ein wasserabsorbierendes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche und einem Hilfsmittel miteinander in Kontakt gebracht werden.
14. Verbund, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 13.
15. Schäume, Formkörper, Fasern, Folien, Filme, Kabel, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmende Hygieneartikel, Träger für pflanzen- und pilzwachstumsregulierende Mittel, Verpackungsmaterialien, Bodenzusätze oder Baustoffe, beinhaltend das wasserabsorbierende Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder den Verbund nach Anspruch 12 oder 14.
16. Verwendung des wasserabsorbierenden Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder eines wasserabsorbierenden Polymers nach einem der Ansprüche 12 oder 14 enthaltenden Verbunds in Schäumen, Formkörpern, Fasern, Folien, Filmen, Kabeln, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmenden Hygieneartikeln, Trägern für pflanzen- und pilzwachstumsregulierenden Mitteln, Verpackungsmaterialien, Bodenzusätzen, zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen oder in Baustoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/067348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F6/00 A61L15/22 A61L15/60 C08J3/12 C08J3/24 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 C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/100032 A1 (BASF AG [DE]) 12 December 2002 (2002-12-12) example 16 -----	1-16
X	WO 2008/026783 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; IKEUCHI HIROYUKI; SAKAMOTO SHIGERU; MA) 6 March 2008 (2008-03-06) page 86, line 1 - line 12; claim 17; example 2; table 3 page 92, line 1 - line 7 -----	12-16
X	EP 1 837 348 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 26 September 2007 (2007-09-26) paragraphs [0101], [0108], [0115]; claim 10 -----	12-16
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 December 2011	Date of mailing of the international search report 23/12/2011	
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 Gold, Josef	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/067348

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02100032	A1	12-12-2002	NONE

WO 2008026783	A1	06-03-2008	CN 101448896 A 03-06-2009
			EP 2057229 A1 13-05-2009
			JP 2010502415 A 28-01-2010
			US 2009182294 A1 16-07-2009
			WO 2008026783 A1 06-03-2008

EP 1837348	A1	26-09-2007	CN 101041702 A 26-09-2007
			EP 1837348 A1 26-09-2007
			US 2007225422 A1 27-09-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/067348

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F6/00 A61L15/22 A61L15/60 C08J3/12 C08J3/24 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F A61L C08J		
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.
X	WO 02/100032 A1 (BASF AG [DE]) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Beispiel 16 -----	1-16
X	WO 2008/026783 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; IKEUCHI HIROYUKI; SAKAMOTO SHIGERU; MA) 6. März 2008 (2008-03-06) Seite 86, Zeile 1 - Zeile 12; Anspruch 17; Beispiel 2; Tabelle 3 Seite 92, Zeile 1 - Zeile 7 -----	12-16
X	EP 1 837 348 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 26. September 2007 (2007-09-26) Absätze [0101], [0108], [0115]; Anspruch 10 -----	12-16
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. Dezember 2011		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 23/12/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gold, Josef

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/067348

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02100032	A1	12-12-2002	KEINE

WO 2008026783	A1	06-03-2008	CN 101448896 A 03-06-2009
			EP 2057229 A1 13-05-2009
			JP 2010502415 A 28-01-2010
			US 2009182294 A1 16-07-2009
			WO 2008026783 A1 06-03-2008

EP 1837348	A1	26-09-2007	CN 101041702 A 26-09-2007
			EP 1837348 A1 26-09-2007
			US 2007225422 A1 27-09-2007
