

(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
10. April 2008 (10.04.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/040714 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 2/10 (2006.01) *C08F 220/00* (2006.01)
C08F 2/16 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/060416

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Oktober 2007 (02.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06121838.4 5. Oktober 2006 (05.10.2006) EP

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

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

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖSCH, Dennis
[DE/DE]; August-Croissant-Str. 23, 67122 Altrip (DE).
WEISMANTEL, Matthias [DE/DE]; Deutelbacher Str.2,
63637 Jossgrund (DE). KRÜGER, Marco [DE/DE]; L8,
7, 68161 Mannheim (DE). ZIEMER, Antje [DE/DE];
Sentastr. 6, 68199 Mannheim (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF WATER ABSORBENT POLYMER PARTICLES BY POLYMERIZING
DROPS OF A MONOMER SOLUTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASSERABSORBIERENDER POLYMERPARTIKEL DURCH PO-
LYMERISATION VON TROPFEN EINER MONOMERLÖSUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of water absorbent polymer particles by polymerizing drops,
comprising at least one monomer in a gas phase surrounding the drops, wherein the drops are produced by surrounding a first
monomer solution with a second monomer solution and polymerizing the second monomer solution to a higher cross-linked poly-
mer than the first monomer solution.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen, ent-
haltend mindestens ein Monomer, in einer die Tropfen umgebenden Gasphase, wobei die Tropfen erzeugt werden, indem eine erste
Monomerlösung mit einer zweiten Monomerlösung umhüllt wird und die zweite Monomerlösung zu einem höher vernetzten Poly-
mer polymerisiert als die erste Monomerlösung.

WO 2008/040714 A2

Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen, enthaltend mindestens ein Monomer, in einer die Tropfen umgebenden Gasphase, wobei die Tropfen erzeugt werden, indem eine erste Monomerlösung mit einer zweiten Monomerlösung umschlossen wird und die zweite Monomerlösung zu einem höher vernetzten Polymer polymerisiert als die erste Monomerlösung.

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

Wasserabsorbierende Polymere werden als wässrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

Durch Sprühpolymerisation konnten die Verfahrensschritte Polymerisation und Trocknung zusammengefasst werden. Zusätzlich konnte die Partikelgröße durch geeignete Verfahrensführung in gewissen Grenzen eingestellt werden.

25

Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung wird beispielsweise in EP 348 180 A1, JP 05/132503 A, WO 96/40427 A1, US 5,269,980, DE 103 14 466 A1, DE 103 40 253 A1 und DE 10 2004 024 437 A1, WO 2006/077054 A1 sowie der älteren deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 102006001596.7 und der älteren PCT-Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP2006/062252 beschrieben.

JP 05/132503 A offenbart ein Sprühpolymerisationsverfahren durch Redox-Polymerisation, wobei die Komponenten des Redox-Initiators erst hinter der Düse vermischt werden.

35

WO 2006/077054 A1 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Verwendung tensidischer Vernetzer ein Vernetzergradient erzeugt wird.

Die ältere PCT-Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP2006/062252 beschreibt ein Verfahren, wobei mittels einer Zweistoffdüse ein Konzentrationsgradient in den Tropfen erzeugt wird.

40

DE 10 2004 042 946 A1, DE 10 2004 042 948 A1 und DE 10 2004 042 955 A1 sowie die ältere deutsche Anmeldung mit dem Aktenzeichen 102005019398.6 beschreiben die Herstellung von Verdickern durch Sprühpolymerisation.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung in einer der Tropfen umgebenden Gasphase.

10 Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen, enthaltend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer,
b) mindestens einen Vernetzer,
c) mindestens einen Initiator,
15 d) Wasser,

20 in einer die Tropfen umgebenden Gasphase, wobei die Tropfen erzeugt werden, indem eine erste Monomerlösung von einer zweiten Monomerlösung umhüllt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Monomerlösung zu einem höher vernetzten Polymer polymerisiert als die erste Monomerlösung.

25 Dadurch, dass die zweite Monomerlösung zu einem höher vernetzten Polymer polymerisiert, werden in einem Schritt wasserabsorbierende Polymerpartikel mit einem Vernetzungsgradienten erhalten. Die höhere Vernetzung kann beispielsweise durch eine höhere Vernetzerkonzentration und/oder einen wirksameren Vernetzer in der zweiten Monomerlösung erreicht werden.

30 Die molare Vernetzerkonzentration in der zweiten Monomerlösung ist typischerweise mindestens 10%, vorzugsweise mindestens 20%, bevorzugt mindestens 50%, besonders bevorzugt mindestens 100%, ganz besonders bevorzugt mindestens 200%, höher ist als in der ersten Monomerlösung

35 Die erste Monomerlösung enthält vorzugsweise mindestens 0,2 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,4 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,6 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,8 Gew.-%, Vernetzer b), jeweils bezogen auf Monomer a).

40 Die zweite Monomerlösung enthält vorzugsweise mindestens 0,6 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 3,0 Gew.-%, Vernetzer b), jeweils bezogen auf Monomer a).

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die zweite Monomerlösung über einen die Zuführung der ersten Monomerlösung umschließenden Ringspalt dosiert. Der Ringspalt hat eine Spaltbreite von vorzugsweise 25 µm bis 250 µm, besonders bevorzugt von 50 bis 200 µm, ganz besonders bevorzugt von 100 bis 150 µm.

Die erzeugten Tropfen weisen einen mittleren Durchmesser von vorzugsweise mindestens 200 µm, besonders bevorzugt von mindestens 250 µm, ganz besonders bevorzugt von mindestens 300 µm, auf, wobei der Tropfendurchmesser durch Lichtstreuung bestimmt werden kann.

Die Tropfen sind vorzugsweise monodispers, besonders bevorzugt weisen weniger als 10 Gew.-% der Tropfen einen Durchmesser auf, der mehr als 50% vom mittleren Durchmesser abweicht.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Permeabilität (SFC) von typischerweise mindestens $10 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$, vorzugsweise mindestens $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$, bevorzugt mindestens $50 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$, besonders bevorzugt mindestens $70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$, ganz besonders bevorzugt mindestens $90 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$, auf. Die Permeabilität (SFC) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als $250 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Absorption unter einem Druck von 4,83 kPa (AUL0.7psi) von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise von mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 25 g/g, besonders bevorzugt von mindestens 27, ganz besonders bevorzugt von mindestens 29 g/g, auf. Die Absorption unter einem Druck von 4,83 kPa (AUL0.7psi) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 50 g/g.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von typischerweise mindestens 20 g/g, vorzugsweise mindestens 25 g/g, bevorzugt mindestens 30 g/g, besonders bevorzugt mindestens 32 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 34 g/g, auf. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 50 g/g.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen einen Gehalt an Extrahierbaren von typischerweise weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von wasserabsorbierenden Polymerpartikeln mit sehr gleichmäßiger Vernetzungsdichte an der Partikeloberfläche.

5

Bei der Messung des E-Moduls der äußeren Partikeloberfläche weisen üblicherweise weniger als 50%, vorzugsweise weniger als 40%, bevorzugt weniger als 30%, besonders bevorzugt weniger als 25%, ganz besonders bevorzugt weniger als 20%, ein E-Modul von weniger als 60% des mittleren E-Moduls auf.

10

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen ein mittleres E-Modul der äußeren Partikeloberfläche von typischerweise mindestens 50 kPa, vorzugsweise mindestens 90 kPa, bevorzugt mindestens 120 kPa, besonders bevorzugt mindestens 150 kPa, ganz besonders bevorzugt

15

mindestens 180 kPa, auf. Das mittlere E-Modul der äußeren Partikeloberfläche der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 500 kPa.

Der mittlere Durchmesser der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 200 µm, besonders bevorzugt von 250 bis 600 µm, ganz besonders von 300 bis 500 µm, wobei der Partikeldurchmesser durch Lichtstreuung bestimmt werden kann und den volumengemittelten mittleren Durchmesser bedeutet. 90% der Polymerpartikel weisen einen Durchmesser von vorzugsweise 100 bis 800 µm, besonders bevorzugt von 150 bis 700 µm, ganz besonders bevorzugt von 200 bis 600 µm, auf.

25

Die Monomeren a) sind vorzugsweise wasserlöslich, d.h. die Löslichkeit in Wasser bei 23°C beträgt typischerweise mindestens 1 g/100 g Wasser, vorzugsweise mindestens 5 g/100 g Wasser, besonders bevorzugt mindestens 25 g/100 g Wasser, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 g/100 g Wasser, und haben vorzugsweise mindestens

30

je eine Säuregruppe.

Geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

35

Die bevorzugten Monomere a) haben mindestens eine Säuregruppe, wobei die Säuregruppen vorzugsweise zumindest teilweise neutralisiert sind.

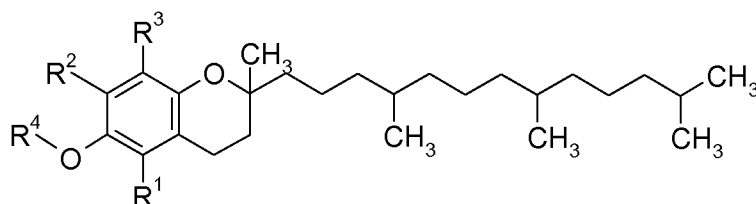
40

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

Die Säuregruppen der Monomere a) sind üblicherweise teilweise neutralisiert, vorzugsweise zu 25 bis 85 mol-%, bevorzugt zu 50 bis 80 mol-%, besonders bevorzugt 60 bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallcarbonate oder Alkalimetallhydrogencarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie deren Mischungen. Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung, als Schmelze, oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Beispielsweise kann Natriumhydroxid mit einem Wasseranteil deutlich unter 50 Gew.-% als wachsartige Masse mit einem Schmelzpunkt oberhalb 23°C vorliegen. In diesem Fall ist eine Dosierung als Stückgut oder Schmelze bei erhöhter Temperatur möglich.

Die Monomere a), insbesondere Acrylsäure, enthalten vorzugsweise bis zu 0,025 Gew.-% eines Hydrochinonhalbethers. Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder Tocopherole.

Unter Tocopherol werden Verbindungen der folgenden Formel verstanden



wobei R¹ Wasserstoff oder Methyl, R² Wasserstoff oder Methyl, R³ Wasserstoff oder Methyl und R⁴ Wasserstoff oder ein Säurerest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Bevorzugte Reste für R⁴ sind Acetyl, Ascorbyl, Succinyl, Nicotinyl und andere physiologisch verträgliche Carbonsäuren. Die Carbonsäuren können Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren sein.

Bevorzugt ist alpha-Tocopherol mit R¹ = R² = R³ = Methyl, insbesondere racemisches alpha-Tocopherol. R¹ ist besonders bevorzugt Wasserstoff oder Acetyl. Insbesondere bevorzugt ist RRR-alpha-Tocopherol.

Die Monomerlösung enthält bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindesten 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindesten 30 Gew.-ppm, insbesondere um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf Acrylsäure, wobei Acrylsäuresalze als Acrylsäure mit berücksichtigt

werden. Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung eine Acrylsäure mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

5 Vernetzer b) sind Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Triallylamin, Tetraallyloxyethan, wie in EP 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 547 847 A1, EP 559 476 A1, EP 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 2003/104299 A1, WO 2003/104300 A1, WO 10 2003/104301 A1 und DE 103 31 450 A1 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 103 31 456 A1 und DE 103 55 401 A1 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 15 2002/32962 A2 beschrieben.

Geeignete Vernetzer b) sind insbesondere N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Methylenbismethacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, beispielsweise Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen, wie 20 Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP 343 427 A2 beschrieben sind. Weiterhin geeignete Vernetzer b) sind Pentaerythritoldi-, Pentaerythritoltri- und Pentaerythritoltetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Ethylenglykoldiallylether, Glycerindi- und Glycerintriallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon. Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind Di(meth)acrylate von Polyethylenglykolen, wobei das eingesetzte Polyethylenglykol ein Molekulargewicht zwischen 300 und 1000 aufweist.

30 Besonders vorteilhafte Vernetzer b) sind jedoch Di- und Triacrylate des 3- bis 20-fach ethoxylierten Glycerins, des 3- bis 20-fach ethoxylierten Trimethylolpropans, des 3- bis 20-fach ethoxylierten Trimethylolethans, insbesondere Di- und Triacrylate des 2- bis 6-fach ethoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropans, des 3-fach propoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropans, sowie des 3-fach gemischt ethoxylierten oder propoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropans, des 15-fach ethoxylierten Glycerins oder 35 Trimethylolpropans, sowie des mindestens 40-fach ethoxylierten Glycerins, Trimethylolethans oder Trimethylolpropans.

Ganz besonders bevorzugte Vernetzer b) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure 40 zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerine, wie sie beispielsweise in WO 2003/104301 A1 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Di- und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glycerins.

Ganz besonders bevorzugt sind Di- oder Triacrylate des 1- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins. Am meisten bevorzugt sind die Triacrylate des 3- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins.

- 5 Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxinitiatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Initiatoren zu verwenden, beispielsweise Mi-
- 10 schungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden.

- Besonders bevorzugte Initiatoren c) sind Azoinitiatoren, wie 2,2'-Azobis[2-(2-
- 15 imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 2,2'-Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, und Photoinitiatoren, wie 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon und 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on, Redoxinitiatoren, wie Natriumpersulfat/ Hydroxymethylsulfinsäure, Ammoniumperoxodisulfat/Hydroxymethylsulfinsäure, Wasserstoffperoxid/Hydroxymethylsulfinsäure, Natrium-
- 20 persulfat/Ascorbinsäure, Ammoniumperoxodisulfat/Ascorbinsäure und Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Photoinitiatoren, wie 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on, sowie deren Mischungen.

- Die Initiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, beispielsweise in Mengen von
- 25 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren a).

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

- Die Polymerisationsinhibitoren können auch durch Absorption, beispielsweise an Aktiv-
- 35 kohle, entfernt werden.

- Der Feststoffgehalt der Monomerlösung beträgt vorzugsweise mindestens 35 Gew.-%, bevorzugt mindestens 38 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 42 Gew.-%. Dabei ist der Feststoffgehalt die Summe
- 40 aller nach der Polymerisation nichtflüchtigen Bestandteile. Dies sind Monomer a), Vernetzer b) und Initiator c).

Die Monomerlösung wird zur Polymerisation in der Gasphase vertropft. Der Sauerstoffgehalt der Gasphase beträgt vorzugsweise 0,001 bis 0,15 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,002 bis 0,1 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 0,005 bis 0,05 Vol.-%.

- 5 Die Gasphase enthält neben Sauerstoff vorzugsweise nur inerte Gase, d.h. Gase, die unter Reaktionsbedingungen nicht in die Polymerisation eingreifen, beispielsweise Stickstoff und/oder Wasserdampf.

- 10 Bei der Vertropfung wird eine Monomerlösung unter Ausbildung von Tropfen in die Gasphase dosiert. Die Vertropfung der Monomerlösung kann beispielsweise mittels einer Vertropferplatte durchgeführt werden.

- 15 Eine Vertropferplatte ist eine Platte mit mindestens einer Bohrung, wobei die Flüssigkeit von oben durch die Bohrung tritt. Die Vertropferplatte bzw. die Flüssigkeit kann in Schwingungen versetzt werden, wodurch an der Unterseite der Vertropferplatte je Bohrung eine idealerweise monodisperse Tropfenkette erzeugt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Vertropferplatte nicht angeregt.

- 20 Die Anzahl und die Größe der Bohrungen werden gemäß der gewünschten Kapazität und Tropfengröße ausgewählt. Der Tropfendurchmesser beträgt dabei üblicherweise das 1,9fache des Durchmessers der Bohrung. Wichtig ist hierbei, dass die zu vertropfende Flüssigkeit nicht zu schnell durch die Bohrung tritt bzw. der Druckverlust über die Bohrung nicht zu groß ist. Ansonsten wird die Flüssigkeit nicht vertropft, sondern der Flüssigkeitsstrahl wird infolge der hohen kinetischen Energie zerrissen (versprüht). Der
25 Vertropfer wird im Strömungsbereich des laminaren Strahlzerfalls betrieben, d.h. die Reynoldszahl bezogen auf den Durchsatz pro Bohrung und den Bohrungsdurchmesser ist vorzugsweise kleiner als 2.000, bevorzugt kleiner 1.000, besonders bevorzugt kleiner 500, ganz besonders bevorzugt kleiner 100. Der Druckverlust über die Bohrung beträgt vorzugsweise weniger als 2,5 bar, besonders bevorzugt weniger als 1,5 bar,
30 ganz besonders bevorzugt weniger als 1 bar.

- Die Vertropferplatte weist üblicherweise mindestens eine, vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 50, und üblicherweise bis zu 10.000, vorzugsweise bis zu 5.000, besonders bevorzugt bis zu 1.000, Bohrungen auf, wobei die Bohrun-
35 gen üblicherweise gleichmäßig über die Vertropferplatte verteilt sind, vorzugsweise in der sogenannten Dreiecksteilung, d.h. jeweils drei Bohrungen bilden die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks. Der Durchmesser der Bohrungen wird an die gewünschte Tropfengröße angepasst.

- 40 Die Vertropfung kann aber auch mittels pneumatischer Ziehdüsen, Rotation, Zerschneiden eines Strahls oder schnell ansteuerbarer Mikroventildüsen durchgeführt werden.

In einer pneumatischen Ziehdüse wird ein Flüssigkeitsstrahl zusammen mit einem Gasstrom durch eine Blende beschleunigt. Über die Gasmenge kann der Durchmesser des Flüssigkeitsstrahls und damit der Tropfendurchmesser beeinflusst werden.

5

Bei der Vertropfung durch Rotation tritt die Flüssigkeit durch die Öffnungen einer rotierenden Scheibe. Durch die auf die Flüssigkeit wirkende Fliehkraft werden Tropfen definierter Größe abgerissen. Bevorzugte Vorrichtungen zur Rotationsvertropfung werden beispielsweise in DE 43 08 842 A1 beschrieben

10

Der austretende Flüssigkeitsstrahl kann aber auch mittels eines rotierenden Messers in definierte Segmente zerschnitten werden. Jedes Segment bildet anschließend einen Tropfen.

15 Bei Verwendung von Mikroventildüsen werden direkt Tropfen mit definiertem Flüssigkeitsvolumen erzeugt.

Bevorzugt strömt die Gasphase als Trägergas durch den Reaktionsraum. Dabei kann das Trägergas im Gleichstrom oder im Gegenstrom zu den frei fallenden Tropfen der Monomerlösung durch den Reaktionsraum geführt werden, bevorzugt im Gleichstrom. Vorzugsweise wird das Trägergas nach einem Durchgang zumindest teilweise, bevorzugt zu mindestens 50%, besonders bevorzugt zu mindestens 75%, als Kreisgas in den Reaktionsraum zurückgeführt. Üblicherweise wird eine Teilmenge des Trägergases nach jedem Durchgang ausgeschleust, vorzugsweise bis zu 10%, besonders bevorzugt bis zu 3%, ganz besonders bevorzugt bis zu 1%.

Die Polymerisation wird vorzugsweise in einer laminaren Gasströmung durchgeführt. Eine laminare Gasströmung ist eine Gasströmung, bei der sich die einzelnen Schichten der Strömung nicht vermischen, sondern parallel bewegen. Ein Maß für die Strömungsverhältnisse ist die Reynolds-Zahl (Re). Unterhalb einer kritischen Reynolds-Zahl (Re_{krit}) von 2300 ist die Gasströmung laminar. Die Reynolds-Zahl der laminaren Gasströmung beträgt vorzugsweise weniger als 2000, besonders bevorzugt weniger als 1500, ganz besonders bevorzugt weniger als 1000. Der untere Grenzfall der laminaren Inertgasströmung ist eine ruhende Inertgasatmosphäre ($Re = 0$), d.h., es wird nicht kontinuierlich Inertgas eingespeist.

Die Gasgeschwindigkeit wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Strömung im Reaktor gerichtet ist, beispielsweise liegen keine der allgemeinen Strömungsrichtung entgegengesetzte Konvektionswirbel vor, und beträgt beispielsweise 0,01 bis 5 m/s, vorzugsweise 0,02 bis 4 m/s, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 m/s, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2 m/s.

Das Trägergas wird zweckmäßigerweise vor dem Reaktor auf die Reaktionstemperatur vorgewärmt.

Die Reaktionstemperatur beträgt bei der thermisch induzierten Polymerisation vorzugsweise 70 bis 250°C, besonders bevorzugt 100 bis 220°C, ganz besonders bevorzugt 120 bis 200°C.

Die Reaktion kann im Überdruck oder im Unterdruck durchgeführt werden, ein Unterdruck von bis zu 100 mbar gegenüber dem Umgebungsdruck ist bevorzugt.

Das Reaktionsabgas, d.h. das der Reaktionsraum verlassende Trägergas, kann beispielsweise in einem Wärmeaustauscher abgekühlt werden. Dabei kondensieren Wasser und nicht umgesetztes Monomer a). Danach kann das Reaktionsabgas zumindest teilweise wieder aufgewärmt und als Kreisgas in den Reaktor zurückgeführt werden.

Ein Teil des Reaktionsabgases kann ausgeschleust und durch frisches Trägergas ersetzt werden, wobei im Reaktionsabgas enthaltenes Wasser und nicht umgesetzte Monomere a) abgetrennt und rückgeführt werden können.

Besonders bevorzugt ist ein Wärmeverbund, dass heißt, ein Teil der Abwärme beim Abkühlen des Abgases wird zum Aufwärmen des Kreisgases verwendet.

Die Reaktoren können begleitbeheizt werden. Die Begleitheizung wird dabei so eingestellt, dass die Wandtemperatur mindestens 5°C oberhalb der Reaktorinnentemperatur liegt und die Kondensation an den Reaktorwänden zuverlässig vermieden wird.

Das Reaktionsprodukt kann dem Reaktor in üblicher Weise entnommen werden, vorzugsweise am Boden über eine Förderschnecke, und gegebenenfalls bis zur gewünschten Restfeuchte und zum gewünschten Restmonomerengehalt getrocknet werden.

Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften nachvernetzt werden.

Nachvernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylatgruppen des Hydrogels kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine, Polyamidoamine, Di- oder Polyepoxide, wie in EP 83 022 A2, EP 543 303 A1 und EP 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 und EP 450 922 A2 beschrieben, oder β -Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A1 und US 6,239,230 beschrieben.

Des weiteren sind in DE 40 20 780 C1 zyklische Karbonate, in DE 198 07 502 A1 2-Oxazolidon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidon, in DE 198 07 992 C1 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE 198 54 573 A1 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE 198 54 574 A1 N-Acyl-2-Oxazolidone, in DE 102 04 937 A1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A1 bizyklische Amidacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 2003/31482 A1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Nachvernetzer beschrieben.

Die Menge an Nachvernetzer beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer.

Die Nachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Nachvernetzers auf das Hydrogel oder die trockenen Polymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen wird thermisch getrocknet, wobei die Nachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

Das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Paddelmischer, Scheibenmischer, Pflugscharmischer und Schaufelmischer, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind Vertikalmischer, ganz besonders bevorzugt sind Pflugscharmischer und Schaufelmischer. Geeignete Mischer sind beispielsweise Lödige-Mischer, Bepex-Mischer, Nauta-Mischer, Processall-Mischer und Schugi-Mischer.

Die thermische Trocknung wird vorzugsweise in Kontaktrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt. Geeignete Trockner sind beispielsweise Bepex-Trockner und Nara-Trockner. Überdies können auch Wirbelschichtrockner eingesetzt werden.

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

Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 170 bis 250°C, bevorzugt 180 bis 220°C, und besonders bevorzugt 190 bis 210°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit einer hohen Zentrifugenretentionskapazität (CRC), einer hohen

Absorption unter einem Druck von 4,83 kPa (AUL0.7psi), einer hohen Permeabilität (SFC) und wenig Extrahierbaren.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserabsorbierende Polymerpartikel, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserabsorbierende Polymerpartikel, wobei die Partikel eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 30 g/g, eine Permeabilität (SFC) von mindestens $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$ und weniger als 30% der gemessenen E-Module der äußeren Partikeloberfläche einen Wert von weniger als 60% des mittleren E-Modules aufweisen.

15 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel haben üblicherweise die Form von Hohlkugeln. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wasserabsorbierende Polymerpartikel, enthaltend mindestens einen Hohlraum im Partikelinneren.

20 Das Verhältnis von maximalem Durchmesser des Hohlraumes zu maximalem Durchmesser des Polymerpartikels beträgt vorzugsweise mindestens 0,1, besonders bevorzugt mindestens 0,3, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,4.

25 Der Quotient aus mittlerem E-Modul der äußeren Partikeloberfläche und mittlerem E-Modul der Innenwand des Hohlraumes beträgt vorzugsweise mindestens 2,5, besonders bevorzugt mindestens 2,8, ganz besonders bevorzugt mindestens 3.

30 Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel sind annähernd rund, d.h. die Polymerpartikel weisen eine mittlere Sphärizität von typischerweise mindestens 0,84, vorzugsweise mindestens 0,86, besonders bevorzugt mindestens 0,88, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,9, auf. Die Sphärizität (SPHT) ist definiert als

$$SPHT = \frac{4\pi A}{U^2},$$

35 wobei A die Querschnittsfläche und U der Querschnittsumfang der Polymerpartikel ist. Die mittlere Sphärizität ist die volumengemittelte Sphärizität.

Die mittlere Sphärizität kann beispielsweise mit dem Bildanalysesystem Camsizer® (Retsch Technolgy GmbH; DE) bestimmt werden:

40 Zur Messung wird das Produkt über einen Trichter aufgegeben und mit einer Dosierrinne zum Fallschacht gefördert. Während die Partikel an einer Leuchtwand vorbeifallen werden sie wahlweise von einer Kamera erfasst. Die aufgenommenen Bilder werden von der Software entsprechend der ausgewählten Parameter ausgewertet.

Zur Charakterisierung der Rundheit wird die im Programm mit Sphärizität gekennzeichnete Messgröße herangezogen. Angegeben sind die mittleren, mit dem Volumen gewichteten Sphärizitäten, wobei das Volumen der Partikel über den Äquivalentdurchmesser $x_{C_{min}}$ ermittelt werden. Zur Bestimmung des Äquivalentdurchmessers $x_{C_{min}}$ wird der jeweils längste Sehnendurchmesser für insgesamt 32 unterschiedliche Raumrichtungen gemessen. Der Äquivalentdurchmesser $x_{C_{min}}$ ist der kürzeste dieser 32 Sehnendurchmesser. Der Äquivalentdurchmesser $x_{C_{min}}$ entspricht der Maschenweite eines Siebes, das das Partikel gerade noch passieren kann. Zur Erfassung der Partikel wird die sogenannte CCD-Zoom Kamera (CAM-Z) eingesetzt. Zur Steuerung der Dosierinne wird ein Flächenbelegungsanteil von 0,5% vorgegeben.

Polymerpartikel mit relativ niedriger Sphärizität werden durch umgekehrte Suspensionspolymerisation erhalten, wenn die Polymerpartikel während oder nach der Polymerisation agglomeriert werden.

Die durch übliche Lösungspolymerisation (Gelpolymerisation) hergestellten wasserabsorbierende Polymerpartikel werden nach der Trocknung gemahlen und klassiert wobei unregelmäßige Polymerpartikel erhalten werden. Die mittlere Sphärizität dieser Polymerpartikel beträgt zwischen ca. 0,72 und ca. 0,78.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Hygieneartikeln, insbesondere Windeln, umfassend die Verwendung gemäß oben genannten Verfahrens hergestellter wasserabsorbierender Polymerpartikel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung erfindungsgemäßer wasserabsorbierender Polymerpartikel in Hygieneartikeln, zur Verdickung von Abfällen, insbesondere medizinischen Abfällen, oder als wasserrückhaltendes Mittel in der Landwirtschaft

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden mittels der nachfolgend beschriebenen Testmethoden geprüft.

Methoden:

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

Flüssigkeitsweiterleitung (SFC Saline Flow Conductivity)

Die Flüssigkeitsweiterleitung einer gequollenen Gelschicht unter Druckbelastung von 0,3 psi (2070 Pa) wird, wie in EP 640 330 A1 beschrieben, als Gel-Layer-Permeability einer gequollenen Gelschicht aus wasserabsorbierenden Polymerpartikeln bestimmt, wobei die in zuvor genannter Patentanmeldung auf Seite 19 und in Figur 8 beschriebene Apparatur dahingehend modifiziert wurde, dass die Glasfritte (40) nicht mehr verwendet wird, der Stempel (39) aus gleichem Kunststoffmaterial besteht wie der Zylinder (37) und jetzt über die gesamte Auflagefläche gleichmäßig verteilt 21 gleichgroße Bohrungen enthält. Die Vorgehensweise sowie Auswertung der Messung bleibt unverändert gegenüber EP 640 330 A1. Der Durchfluss wird automatisch erfasst.

Die Flüssigkeitsweiterleitung (SFC) wird wie folgt berechnet:

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

wobei $\text{Fg}(t=0)$ der Durchfluss an NaCl-Lösung in g/s ist, der anhand einer linearen Regressionsanalyse der Daten $\text{Fg}(t)$ der Durchflussbestimmungen durch Extrapolation gegen $t=0$ erhalten wird, L_0 die Dicke der Gelschicht in cm, d die Dichte der NaCl-Lösung in g/cm^3 , A die Fläche der Gelschicht in cm^2 und WP der hydrostatische Druck über der Gelschicht in dyn/cm^2 darstellt.

mittleres E-Modul

Zur Bestimmung des mittleren E-Moduls (Young Modul E) werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel in überschüssiger 0,9 gew.-%iger Kochsalzlösung für 30 Minuten gequollen. Auf die zu untersuchende Partikeloberfläche wird eine Mikropipette aus Glas mit einem inneren Durchmesser D von 50 μm aufgesetzt. Anschließend wird in der Mikropipette ein Unterdruck erzeugt, so dass die zu untersuchende Oberfläche des wasserabsorbierenden Polymerpartikels in die Mikropipette eingesaugt wird. Die Länge L ist die maximale Länge, die die Partikeloberfläche dabei in die Mikropipette eingesaugt wird. Der Unterdruck wird dabei so gewählt, dass die eingesaugte Partikeloberfläche die Form eines Meniskusses aufweist und die Länge L zwischen 5 und 10 μm beträgt. Die Länge L und die in der Mikropipette gegenüber der umgebenden Lösung gemessene zugehörige Druckdifferenz Δp werden notiert. Zu kleine Längen L vermindern die Genauigkeit der Messung, bei zu großen Längen L wird der lineare Messbereich verlassen, d.h. die Länge L ist nicht mehr proportional zur Druckdifferenz Δp . Dass der lineare Bereich verlassen wird, kann auch daran erkannt werden, dass die eingesaugte Partikeloberfläche an der Innenwand der Mikropipette anliegt.

Der Durchmesser der gequollenen Polymerpartikel sollte mindestens 250 μm betragen. Bei zu niedrigen Partikeldurchmessern wird bereits durch die Krümmung des Polymer-

partikels ein Meniskus in der Mikropipette vorgetäuscht. Zur Messung kleinerer wasserabsorbierender Polymerpartikel müssen daher Mikropipetten mit einem kleineren Innendurchmesser verwendet werden, wobei auch der Bereich für die Länge L anzu-
passen ist.

5

Das E-Modul wird gemäß

$$E = \frac{3}{4\pi} \cdot \Delta p \cdot \frac{D}{L}$$

10 berechnet.

Die Messung wird mindestens 20 mal wiederholt. Das arithmetrische Mittel der erhaltenen Werte ist das mittlere E-Modul.

15 Die Deformation der wasserabsorbierenden Polymerpartikel während der Messung kann mittels eines digitalen Bildaufnahmesystems aufgezeichnet und rechnerisch ausgewertet werden.

20 Die Abbildung 1 zeigt eine beispielhafte Messanordnung auf einem Objekträger eines Mikroskops. Hierbei haben die Bezugszeichen die folgenden Bedeutungen:

- | | | |
|----|---|--------------------|
| | 1 | zur Bildauswertung |
| | 2 | zur Druckmessung |
| | 3 | zur Druckerzeugung |
| 25 | 4 | Lösung |
| | 5 | Polymerpartikel |

Werden wasserabsorbierende Partikel untersucht, die die Form von Hohlkugeln haben, so kann auch das E-Modul der Innenwand des Hohlraumes gemessen werden. Dazu
30 werden die gequollenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel mittels eines Skalpells durchgeschnitten.

Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

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

Absorption unter Druck (AUL0.7psi Absorbency Under Load)

40

Die Absorption unter Druck der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen

Testmethode Nr. 442.2-02 "Absorption under pressure" bestimmt, wobei ein Gewicht mit 49 g/cm² (0,7 psi) statt eines Gewichts mit 21 g/cm² (0,3 psi) verwendet wird.

Extrahierbare (Extractable)

5

Die Gehalt an Extrahierbaren (extrahierbare Anteile) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 470.2-02 "Extractable" bestimmt.

- 10 Die EDANA-Testmethoden sind beispielsweise erhältlich bei der European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugène Plasky 157, B-1030 Brüssel, Belgien.

Beispiele:

15

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

14,3 kg Natriumacrylat (37,5 gew.-%ige Lösung in Wasser), 1,4 kg Acrylsäure und 350 g Wasser wurden mit 22 g 15-fach ethoxiliertem Trimethylolpropantriacyrat gemischt.

- 20 Die Lösung wurde in einen erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm vertropft (180°C, 12m Höhe, 2m Breite, Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom). Die Dosiergeschwindigkeit betrug 16 kg/h. Die Vertropferplatte wies 30 Bohrungen à 200 µm auf. Der Initiator wurde kurz vor dem Vertropfer über einen statischen Mischer in die Monomerlösung dosiert. Als Initiator wurde eine 3 gew.-%ige Lösung von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in Wasser verwendet.
- 25 Die Dosiergeschwindigkeit der Initiatorlösung betrug 1,1 kg/h.

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel hatten folgende Eigenschaften:

30	CRC	34,5 g/g
	AUL0.7psi	16,2 g/g
	Extrahierbare	4,0 Gew.-%
	SFC	$0,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$

- 35 Das mittlere E-Modul der äußeren Partikeloberfläche betrug 60 kPa, das mittlere E-Modul der Innenwand des Hohlraumes betrug 30 kPa und der Quotient der mittleren E-Module betrug 2.

- 40 Das mittlere E-Modul ist der Mittelwert aus 20 Einzelmessungen. Insgesamt 4 Einzelmessungen des E-Moduls der äußeren Partikeloberfläche ergaben einen Wert von weniger als 36 kPa.

Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 350 µm.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

- 5 Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel aus Beispiel 1 wurden mit einer Lösung aus 0,08 Gew.-% Ethylenglykoldiglycidylether, 1,75 Gew.-% Wasser und 1,17 Gew.-% Propylenglykol, jeweils bezogen auf die wasserabsorbierenden Polymerpartikel, besprüht und 30 Minuten im Umlufttrockenschrank bei 120°C getrocknet.

- 10 Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel hatten folgende Eigenschaften:

	CRC	34,8 g/g
	AUL0.7psi	27,2 g/g
	Extrahierbare	2,9 Gew.-%
15	SFC	$16 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$

Das mittlere E-Modul der äußeren Partikeloberfläche betrug 150 kPa, das mittlere E-Modul der Innenwand des Hohlraumes betrug 40 kPa und der Quotient der mittleren E-Module betrug 3,75.

20

Das mittlere E-Modul ist der Mittelwert aus 20 Einzelmessungen. Insgesamt 10 Einzelmessungen des E-Moduls der äußeren Partikeloberfläche ergaben einen Wert von weniger als 90 kPa.

- 25 Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 350 µm.

Beispiel 3

- 14,3 kg Natriumacrylat (37,5 gew.-%ige Lösung in Wasser), 1,4 kg Acrylsäure und 350 g Wasser wurden mit 22 g 15-fach ethoxiliertem Trimethylolpropantriacyrat gemischt (erste Monomerlösung). 14,3 kg Natriumacrylat (37,5 gew.-%ige Lösung in Wasser), 1,4 kg Acrylsäure und 350 g Wasser wurden mit 44 g 15-fach ethoxiliertem Trimethylolpropantriacyrat gemischt (zweite Monomerlösung). Die Lösungen wurden in einen erwärmten, mit Stickstoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm vertropft (180°C, 12m Höhe, 2m Breite, Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom). Die Dosiergeschwindigkeit der ersten Monomerlösung betrug 16 kg/h. Die Dosiergeschwindigkeit der zweiten Monomerlösung betrug 1,6 kg/h. Die Vertropferplatte hatte 30 Bohrungen à 200 µm, wobei jede Bohrung von einem Ringspalt umgeben war. Der Initiator wurde kurz vor dem Vertropfer über statische Mischer in die Monomerlösungen dosiert. Als Initiator wurde eine 3 gew.-%ige Lösung von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in Wasser verwendet. Die Dosiergeschwindigkeit der Initiator-

lösung in die erste Monomerlösung betrug 1,1 kg/h. Die Dosiergeschwindigkeit der Initiatorlösung in die zweite Monomerlösung betrug 0,1 kg/h.

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel hatten folgende Eigenschaften:

5

CRC	34,5 g/g
AUL0.7psi	22,1 g/g
Extrahierbare	3,5 Gew.-%
SFC	$30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$

10

Das mittlere E-Modul der äußeren Partikeloberfläche betrug 90 kPa, das mittlere E-Modul der Innenwand des Hohlraumes betrug 40 kPa und der Quotient der mittleren E-Module betrug 2,25.

15

Das mittlere E-Modul ist der Mittelwert aus 20 Einzelmessungen. Insgesamt 3 Einzelmessungen des E-Moduls der äußeren Partikeloberfläche ergaben einen Wert von weniger als 54 kPa.

Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 360 μm .

20

Beispiel 4

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 3. Zur Herstellung der zweiten Monomerlösung wurden 88 g 15-fach ethoxiliertes Trimethylolpropantriacyrat eingesetzt.

25

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel hatten folgende Eigenschaften:

CRC	34,9 g/g
AUL0.7psi	27,9 g/g
30 Extrahierbare	3,5 Gew.-%
SFC	$50 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$

Das mittlere E-Modul der äußeren Partikeloberfläche betrug 140 kPa, das mittlere E-Modul der Innenwand des Hohlraumes betrug 50 kPa und der Quotient der mittleren E-Module betrug 2,8.

35

Das mittlere E-Modul ist der Mittelwert aus 20 Einzelmessungen. Insgesamt 4 Einzelmessungen des E-Moduls der äußeren Partikeloberfläche ergaben einen Wert von weniger als 84 kPa.

40

Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 370 μm .

Beispiel 5

Es wurde verfahren wie unter Beispiel 3. Zur Herstellung der zweiten Monomerlösung wurden 176 g 15-fach ethoxiliertes Trimethylolpropantriacyrlat eingesetzt.

5

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel hatten folgende Eigenschaften:

	CRC	34,0 g/g
	AUL0.7psi	29,3 g/g
10	Extrahierbare	3,0 Gew.-%
	SFC	$90 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$

Das mittlere E-Modul der äußeren Partikeloberfläche betrug 180 kPa, das mittlere E-Modul der Innenwand des Hohlraumes betrug 60 kPa und der Quotient der mittleren E-Module betrug 3.

15

Das mittlere E-Modul ist der Mittelwert aus 20 Einzelmessungen. Insgesamt 5 Einzelmessungen des E-Moduls der äußeren Partikeloberfläche ergaben einen Wert von weniger als 108 kPa.

20

Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 380 μm .

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

25 Es wurde verfahren wie in Beispiel 6 von WO 2006/077054 A1.

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel hatten folgende Eigenschaften:

	CRC	21,2 g/g
30	AUL0.3psi	17,6 g/g
	Extrahierbare	17,5 Gew.-%
	SFC	$12 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$

Das mittlere E-Modul der äußeren Partikeloberfläche betrug 80 kPa, das mittlere E-Modul der Innenwand des Hohlraumes betrug 40 kPa und der Quotient der mittleren E-Module betrug 2.

35

Das mittlere E-Modul ist der Mittelwert aus 20 Einzelmessungen. Insgesamt 4 Einzelmessungen des E-Moduls der äußeren Partikeloberfläche ergaben einen Wert von weniger als 48 kPa.

40

Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 210 μm .

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

14,275 kg Natriumacrylat (37,5 gew.-%ige Lösung in Wasser) und 1,367 kg Acrylsäure
 5 wurden mit 0,358 kg Wasser, 22 g 15-fach ethoxiliertem Trimethylolpropantriacyrat
 und 80 g EDTA (10 gew.-%ige Lösung des Natriumsalzes von Ethylendiamintetraes-
 sigsäure in Wasser) gemischt. Die Lösung wurde nach Zugabe von 33 g 2,2'-Azobis[2-
 (2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (3 gew.-%ige Lösung in Wasser) und 110 g
 10 Wasserstoffperoxid (3 gew.-%ige Lösung in Wasser) in einen erwärmten, mit Stick-
 stoffatmosphäre gefüllten Vertropfungsturm vertropft (180°C, 12m Höhe, 2m Breite,
 Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s im Gleichstrom). Die Dosiergeschwindigkeit betrug 16
 kg/h. Die Vertropferplatte wies 37 Bohrungen à 170 µm auf. Der Durchmesser der
 Vertropferplatte betrug 65 mm. Der Initiator wurde kurz vor dem Vertropfer über einen
 statischen Mischer mit der Monomerlösung gemischt.

15

Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel hatten folgende Eigenschaften:

	CRC	33,0 g/g
	AUL0.7psi	25,0 g/g
20	Extrahierbare	7,0 Gew.-%
	SFC	$10 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$

Das mittlere E-Modul der äußeren Partikeloberfläche betrug 90 kPa, das mittlere E-
 Modul der Innenwand des Hohlraumes betrug 40 kPa und der Quotient der mittleren E-
 25 Module betrug 2,25.

Das mittlere E-Modul ist der Mittelwert aus 20 Einzelmessungen. Insgesamt 3 Einzel-
 messungen des E-Moduls der äußeren Partikeloberfläche ergaben einen Wert von
 weniger als 54 kPa.

30

Der mittlere Partikeldurchmesser betrug 360 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation von Tropfen, enthaltend
- 5
- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer,
 - b) mindestens eines Vernetzers,
 - c) mindestens einen Initiator,
 - d) Wasser,
- 10
- in einer die Tropfen umgebenden Gasphase, wobei die Tropfen erzeugt werden, indem eine erste Monomerlösung mit einer zweiten Monomerlösung umhüllt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Monomerlösung zu einem höher vernetzten Polymer polymerisiert als die erste Monomerlösung.
- 15
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die molare Vernetzerkonzentration in der zweiten Monomerlösung mindestens 10% höher ist als in der ersten Monomerlösung.
- 20
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Monomerlösung über mindestens eine Bohrung in die Gasphase dosiert wird und der Druckverlust über die Bohrung weniger als 2,5 bar beträgt.
- 25
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Monomerlösung über einen die Zuführung der ersten Monomerlösung umhüllenden Ringspalt dosiert wird.
- 30
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Ringspalt eine Breite von mindestens 50 µm aufweist.
- 35
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Tropfen einen mittleren Durchmesser von mindestens 200 µm aufweisen.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer a) mindestens eine Säuregruppe aufweist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuregruppen des Monomeren a) zumindest teilweise neutralisiert sind.
- 40
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Monomer a) zu mindestens 50 mol-% Acrylsäure ist.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Polymerpartikel in mindestens einem weiteren Verfahrensschritt getrocknet und/oder nachvernetzt werden.
- 5 11. Wasserabsorbierende Polymerpartikel, herstellbar gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Wasserabsorbierende Polymerpartikel, wobei die Partikel eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 30 g/g, eine Permeabilität von mindestens $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s/g}$ und weniger als 30% der gemessenen E-Module der äußeren Partikeloberfläche einen Wert von weniger als 60% des mittleren E-Modules aufweisen.
- 10 13. Polymerpartikel gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel eine Absorption unter einem Druck von 4,83 kPa (AUL0.7psi) von mindestens 20 g/g aufweisen.
- 15 14. Polymerpartikel gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Partikeloberfläche der Polymerpartikel ein mittleres E-Modul von mindestens 100 kPa aufweist.
- 20 15. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel weniger als 10 Gew.-% extrahierbare Anteile enthalten.
- 25 16. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel mindestens einen Hohlraum im Partikelinneren enthalten.
- 30 17. Polymerpartikel gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von maximalem Durchmesser des Hohlraumes zu maximalem Durchmesser des Polymerpartikels mindestens 0,1 beträgt.
- 35 18. Polymerpartikel gemäß Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Quotient aus mittlerem E-Modul der äußeren Partikeloberfläche und mittlerem E-Modul der Innenwand des Hohlraumes mindestens 2,5 beträgt.
- 40 19. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel zu mindestens 50 mol-% zumindest teilweise neutralisierte polymerisierte Acrylsäure enthalten.

20. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel einen mittleren Durchmesser von mindestens 200 µm aufweisen.
- 5 21. Verwendung der Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 11 bis 20 zur Herstellung von Hygieneartikeln.
22. Hygieneartikel, enthaltend Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 11 bis 20.
- 10

Figur 1

