(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
9. Juni 2016 (09.06.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/087262 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 2/18 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
A61L 15/22 (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/077431

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2015 (24.11.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14196175.5 4. Dezember 2014 (04.12.2014) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **MARK, Tina**; Starenweg 9, 67454 Hassloch (DE). **DANIEL, Thomas**; Otto-Hahn-Str. 9, 67165 Waldsee (DE). **LUTZ, Erich**; Lindenweg 16, 67122 Altrip (DE). **MOLTER, Stefan**; Eppsteiner Weg 26, 67133 Maxdorf (DE). **KOWALSKI, Anna**; Ernst-Barlach-Str. 5, 67227 Frankenthal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2016/087262 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBING POLYMER PARTICLES BY SUSPENSION POLYMERIZATION

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASSERABSORBIERENDER POLYMERPARTIKEL DURCH SUSPENSIONSPOLYMERISATION

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for producing water-absorbing polymer particles by suspension polymerization and thermal surface post-curing. The agglomerated base polymer obtained by suspension polymerization has a centrifuge retention capacity of at least 37 g/g and the thermal surface post-curing is carried out at between 100 -190°C.

(57) **Zusammenfassung**: Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Suspensionspolymerisation und thermischer Oberflächennachvernetzung, wobei das durch Suspensionspolymerisation erhaltende agglomerierte Grundpolymer eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 37 g/g aufweist und die thermische Oberflächennachvernetzung bei 100 bis 190°C durchgeführt wird.

Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Suspensionspolymerisation

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Suspensionspolymerisation und thermischer Oberflächennachvernetzung, wobei das durch Suspensionspolymerisation erhaltende agglomerierte Grundpolymer eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 37 g/g aufweist und die thermische Oberflächennachvernetzung bei 100 bis 190°C durchgeführt wird.

Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel wird in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 69 bis 117, beschrieben. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden üblicherweise durch Lösungspolymerisation oder Suspensionspolymerisation hergestellt.

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.

Die Eigenschaften der wasserabsorbierenden Polymere können über den Vernetzungsgrad eingestellt werden. Mit steigendem Vernetzungsgrad steigt die Gelfestigkeit und sinkt die Absorptionskapazität.

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Permeabilität im gequollenen Gelbett in der Windel und Absorption unter Druck, werden wasserabsorbierende Polymerpartikel im allgemeinen oberflächennachvernetzt. Dadurch steigt nur der Vernetzungsgrad der Partikeloberfläche, wodurch die Absorption unter Druck und die Zentrifugenretentionskapazität zumindest teilweise entkoppelt werden können.

JP S63-218702 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Suspensionspolymerisation.

WO 2006/014031 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Suspensionspolymerisation. Bei den hohen Temperaturen bei der thermischen Nachvernetzung wird der Anteil an hydrophobem Lösungsmittel ausgetrieben.

WO 2008/068208 A1 betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit niedrigem Anteil hydrophober Lösungsmittel durch Suspensionspolymerisation.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Suspensionspolymerisation, wobei die

wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine hohe Zentrifugenretentionskapazität (CRC), eine hohe Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUHL), eine hohe Summe von Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUHL), sowie wenig Extrahierbare aufweisen sollen.

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

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

wobei die Monomerlösung während der Polymerisation in einem hydrophoben organischem Lösungsmittel suspendiert ist, während oder nach der Polymerisation im hydrophoben organischen Lösungsmittel agglomeriert wird und thermischer Oberflächennachvernetzung der erhaltenen agglomerierten Polymerpartikel mittels eines organischen Oberflächennachvernetzers, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Vernetzer b) so gewählt wird, dass die agglomerierten Polymerpartikel vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 37 g/g aufweisen und die thermische Oberflächennachvernetzung bei 100 bis 190°C durchgeführt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Menge an Vernetzer b) so gewählt, dass die agglomerierten Polymerpartikel vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 38 g/g aufweisen und wird die thermische Oberflächennachvernetzung bei 105 bis 180°C durchgeführt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Menge an Vernetzer b) so gewählt, dass die agglomerierten Polymerpartikel vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 39 g/g aufweisen und wird die thermische Oberflächennachvernetzung bei 110 bis 175°C durchgeführt.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Menge an Vernetzer b) so gewählt, dass die agglomerierten Polymerpartikel vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 40 g/g aufweisen und wird die thermische Oberflächennachvernetzung bei 120 bis 170°C durchgeführt.

Die Monomeren a) sind vorzugsweise wasserlöslich, d.h. die Löslichkeit in Wasser bei 23°C beträgt typischerweise mindestens 1 g/100 g Wasser, vorzugsweise mindestens 5 g/100 g

Wasser, besonders bevorzugt mindestens 25 g/100 g Wasser, ganz besonders bevorzugt mindestens 35 g/100 g Wasser.

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

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

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

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

Die Säuregruppen der Monomere a) können teilweise neutralisiert sein. Die Neutralisation wird auf der Stufe der Monomeren durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise von 25 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt von 30 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallkarbonate oder Alkalimetallhydrogenkarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat sowie deren Mischungen.
Die Monomere a) enthalten üblicherweise Polymerisationsinhibitoren, vorzugsweise Hydrochinonhalbether, als Lagerstabilisator.

Die Monomerlösung enthält vorzugsweise bis zu 250 Gew.-ppm, bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindestens 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf das unneutralisierte Monomer a). Beispielsweise kann zur

Herstellung der Monomerlösung ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

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

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

Vernetzer b) sind vorzugsweise Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Tetraallyloxyethan, wie in EP 0 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 0 547 847 A1, EP 0 559 476 A1, EP 0 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 2003/104299 A1, WO 2003/104300 A1, WO 2003/104301 A1 und DE 103 31 450 A1 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 103 31 456 A1 und DE 103 55 401 A1 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 2002/032962 A2 beschrieben.

Bevorzugte Vernetzer b) sind Pentaerythrittriallylether, Tetraallyloxyethan, Methylenbismethacrylamid, 15-fach ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Triallylamin.

Ganz besonders bevorzugte Vernetzer b) sind Methylenbisacrylamid und die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerine, wie sie beispielsweise in WO 2003/104301 A1 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Methylenbisacrylamid, Di- und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glyzerins. Ganz besonders bevorzugt sind Methylenbisacrylamid, Di- oder Triacrylate des 1- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins. Am meisten bevorzugt sind Methylenbisacrylamid und die Triacrylate des 3- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins, insbesondere Methylenbisacrylamid und das Triacrylat des 3-fach ethoxylierten Glyzerins.

Die Menge an Vernetzer in der Monomerlösung wird so gewählt, dass die wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach der Polymerisation und vor der thermischen Oberflächennachvernetzung (Grundpolymer) eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 37 g/g, vor-

zugsweise mindestens 38 g/g, besonders bevorzugt mindestens 39 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 40 g/g, aufweisen. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) sollte 75 g/g nicht übersteigen. Bei einer zu hohen Zentrifugenretentionskapazität (CRC) des Grundpolymers kann bei der folgenden thermischen Oberflächennachvernetzung keine hinreichende Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUHL) mehr aufgebaut werden.

Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen Radikale erzeugende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise thermische Initiatoren, Redox-Initiatoren, Photoinitiatoren.

Geeignete Redox-Initiatoren sind Kalium- bzw. Natriumperoxodisulfat/Ascorbinsäure, Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Kalium- bzw. Natriumperoxodisulfat/Natriumbisulfit und Wasserstoffperoxid/Natriumbisulfit. Vorzugsweise werden Mischungen aus thermischen Initiatoren und Redox-Initiatoren eingesetzt, wie Kalium- bzw. Natriumperoxodisulfat/Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Als reduzierende Komponente wird aber vorzugsweise ein Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Deutschland) erhältlich.

Geeignete thermische Initiatoren sind insbesondere Azoinitiatoren, wie 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 2,2'-Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2´-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 4,4´-Azobis(4-cyanopentansäure), 4,4´ und deren Natriumsalze, 2,2´-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid] und 2,2'-Azobis(-imino-1-pyrrolidino-2-ethylpropans)dihydrochlorid.

Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon und 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on.

Mit den ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren a) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat.

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

Optional können der Monomerlösung oder ihren Ausgangsstoffen ein oder mehrere Chelatbildner zur Maskierung von Metallionen, wie beispielsweise Eisen, zwecks Stabilisierung zugesetzt

werden. Geeignete Chelatbildner sind beispielsweise Alkalicitrate, Zitronensäure, Alkalitartrate, Pentanatriumtriphosphat, Ethylendiamintetraazetat, Nitrilotriessigsäure, sowie alle unter dem Namen Trilon® bekannten Chelatbildner, wie beispielsweise Trilon® C (Pentanatriumdiethylentriaminpentaazetat), Trilon® D (Trinatrium-(hydroxyethyl)-ethylen-diamintriazetat), sowie Trilon® M (Methylglycindiessigsäure).

Die bevorzugten Polymerisationsinhibitoren benötigen für eine optimale Wirkung gelösten Sauerstoff. Daher kann die Monomerlösung vor der Polymerisation durch Inertisierung, d.h. Durchströmen mit einem inerten Gas, vorzugsweise Stickstoff oder Kohlendioxid, von gelöstem Sauerstoff befreit werden.

Wird die Polymerisation unter ausreichendem Rückfluss durchgeführt, so kann auf die Inertisierung verzichtet werden. Dabei wird der gelöste Sauerstoff zusammen mit dem verdampfenden Lösungsmittel aus dem Polymerisationsreaktor entfernt.

Zur Polymerisation wird die Monomerlösung in einem hydrophoben Lösungsmittel suspendiert bzw. emulgiert.

Als hydrophobe Lösungsmittel sind alle dem Fachmann zum Einsatz bei der Suspensionspolymerisation bekannten Lösungsmittel einsetzbar. Bevorzugt werden aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, Cyclohexan oder Mischungen daraus, verwendet. Hydrophobe Lösungsmittel weisen bei 23°C eine Löslichkeit in Wasser zu weniger als 5 g/100 g, vorzugsweise weniger als 1 g/100 g, besonders bevorzugt weniger als 0,5 g/100 g, auf.

Das hydrophobe Lösungsmittel siedet im Bereich von vorzugsweise 50 bis 150°C, besonders bevorzugt 60 bis 120°C, ganz besonders bevorzugt 70 bis 90°C.

Das Verhältnis zwischen hydrophoben Lösungsmittel und Monomerlösung beträgt 0,2 bis 3,0 bevorzugt 0,3 bis 2,7 und ganz bevorzugt von 0,4 bis 2,4.

Zur Dispergierung der wässrigen Monomerlösung im hydrophoben Lösungsmittel bzw. zur Dispergierung der entstehenden wasserabsorbierenden Polymerpartikeln können Dispergierhilfsmittel zugesetzt werden. Es kann sich dabei um anionische, kationische, nichtionische oder amphotere Tenside, oder natürliche, halbsynthetische oder synthetische Polymere handeln.

Anionische Tenside sind beispielsweise Natriumpolyoxyethylendodecylethersulfat und Natriumdodecylethersulfat. Ein kationisches Tensid ist beispielsweise Trimethylstearylammoniumchlorid. Ein amphoteres Tensid ist beispielsweise Carboxymethyldimethylcetylammonium. Nichtionische Tenside sind beispielsweise Saccharosefettsäureester, wie Saccharosemonostearat und Saccharosedilaurat, Sorbitanester, wie Sorbitanmonostearat, Trehalosefettsäureester, wie Tre-

halosestearinsäureester, Polyoxyalkylen-Verbindungen auf Basis von Sorbitanestern, wie Polyoxyethylensorbitanmonostearat.

Geeignete Polymere sind beispielsweise Zellulosederivate, wie Hydroxyethylzellulose, Methylhydroxyethylzellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylzellulose und Carboxymethylzellulose, Polyvinylpyrrolidon, Copolymere des Vinylpyrrolidons, Gelatine, Gummiarabicum, Xanthan, Kasein, Polyglycerole, Polyglycerolfettsäureester, Polyethylenglykole, modifiziertes Polyethylenglykol, wie Polyethylenglykolstearat oder Polyethylenglykolstearylletherstearat Polyvinylalkohol, partiell hydrolysierte Polyvinylacetate und modifiziertes Polyethylen, wie ein mit Maleinsäure modifiziertes Polyethylen.

Es können aber auch anorganische Partikel als Dispergierhilfsmittel verwendet werden, sogenannte Pickering-Systeme. Ein solches Pickering–System kann dabei aus den festen Teilchen allein oder zusätzlich aus Hilfsstoffen bestehen, die die Dispergierbarkeit der Partikel in Wasser oder die Benetzbarkeit der Partikel durch das hydrophobe Lösungsmittel verbessern. Die Wirkweise und ihre Verwendung werden in WO 99/24525 A1 und EP 1 321 182 A1 beschrieben

Die anorganischen festen Partikel können Metallsalze sein, wie Salze, Oxide und Hydroxide von Kalzium, Magnesium, Eisen, Zink, Nickel, Titan, Aluminium, Silizium, Barium und Mangan. Zu nennen sind Magnesiumhydroxid, Magnesiumkarbonat, Magnesiumoxid, Kalziumoxalat, Kalziumkarbonat, Bariumkarbonat, Bariumsulfat, Titandioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und Zinksulfid. Silikate, Bentonit, Hydroxyapatit und Hydrotalcite seien ebenfalls genannt. Besonders bevorzugt sind auf SiO_2-basierende Kieselsäuren, Magnesiumpyrophosphat und Trikalziumphosphat.

Geeignete auf SiO_2-basierende Dispergierhilfsmittel sind hochdisperse Kieselsäuren. Sie können als feine, feste Teilchen in Wasser dispergiert werden. Es ist aber auch möglich, sogenannte kolloidale Dispersionen von Kieselsäure in Wasser zu verwenden. Solch kolloidale Dispersionen sind alkalische, wässrige Mischungen von Kieselsäure. Im alkalischen pH-Bereich sind die Partikel gequollen und in Wasser stabil. Bevorzugte kolloidale Dispersionen von Kieselsäure haben bei pH 9,3 eine spezifische Oberfläche im Bereich von 20 bis 90 m^2/g.

Weiterhin können beliebige Mischungen der Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden.

Das Dispergierhilfsmittel wird üblicherweise im hydrophoben Lösungsmittel gelöst oder dispergiert. Das Dispergiermittel wird in Mengen zwischen 0.01 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 2 Gew.-%, bezogen auf die Monomerlösung, eingesetzt. Über Art und Menge des Dispergierhilfsmittels kann der Durchmesser der Monomerlösungstropfen eingestellt werden.

Der Durchmesser der Monomerlösungstropfen kann über die eingetragene Rührenergie und durch geeignete Dispergierhilfsmittel eingestellt werden.

Die Durchführung der Agglomeration ist dem Fachmann bekannt und unterliegt keinen Beschränkungen. Die Polymerisation und die Agglomeration können gleichzeitig (einstufige Dosierung) oder nacheinander (zweistufige Dosierung) durchgeführt werden.

Bei der einstufigen Dosierung wird die Monomerlösung in das hydrophobe Lösungsmittel dosiert und die Monomerlösungstropfen agglomerieren während der Polymerisation.

Bei der zweistufigen Dosierung wird zuerst eine erste Monomerlösung in das hydrophobe Lösungsmittel dosiert und die Monomerlösungstropfen polymerisiert. Zu den so erhaltenen dispergierten Polymerpartikeln wird anschließend eine zweite Monomerlösung dosiert und erneut polymerisiert. Die Polymerpartikel agglomerieren erst bei der zweiten Polymerisation. Die erste und die zweite Monomerlösung können von ihrer Zusammensetzung identisch oder verschieden sein.

Mit jeder weiteren Monomerzugabe zu bereits gebildeten Agglomeraten, unabhängig davon ob diese durch einstufige oder zweistufige Dosierung hergestellt wurden, können die Agglomerate weiter zu größeren Agglomeraten agglomeriert werden.

Zwischen den Monomoerdosierungen können Kühlschritte liegen. Ein Teil des Dispergierhilfsmittels kann dabei ausfallen.

Ob die Monomerlösungstropfen bereits während der Polymerisation agglomerieren oder nicht, kann über Art und Menge des Dispergierhilfsmittels eingestellt werden. Bei einer ausreichenden Menge an Dispergierhilfsmittel wird die Agglomeration während der Polymerisation der Monomerlösungstropfen verhindert. Die dazu notwendige Menge hängt von der Art des Dispergierhilfsmittels ab.

Die zweistufige Dosierung, d.h. die Agglomeration nach der Polymerisation der Monomerlösungstropfen, ist bevorzugt.

Vorteilhaft werden für die Polymerisation mehrere Rührreaktoren hintereinander geschaltet. Durch die Nachreaktion in weiteren Rührreaktoren kann der Monomerumsatz erhöht und die Rückvermischung vermindert werden. Hierbei ist es weiterhin vorteilhaft, wenn der erste Rührreaktor nicht zu groß ist. Mit steigender Größe des Rührreaktors verbreitert sich zwangsläufig die Größenverteilung der dispergierten Monomerlösungstropfen. Ein kleinerer erster Reaktor ermöglicht daher die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit besonders enger Partikelgrößenverteilung.

Die Reaktion wird vorzugsweise unter vermindertem Druck durchgeführt, beispielsweise bei einem Druck von 800 mbar. Über den Druck kann der Siedepunkt der Reaktionsmischung auf die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Polymerisation in Gegenwart eines üblicherweise wasserlöslichen Kettenübertragungsreagenz durchgeführt.

Kettenübertragungsreagenzien greifen in die Polymerisationskinetik ein und regeln das Molgewicht. Geeignete Kettenübertragungsreagenzien sind Thiole, Thiolsäuren, sekundäre Alkohole, Phosphorverbindungen, Milchsäure, Aminocarbonsäuren, usw.

Das Kettenübertragungsreagenz wird in einer Menge von vorzugsweise 0,00001 bis 0,1 mol/mol, besonders bevorzugt von 0,00015 bis 0,08 mol/mol, ganz besonders bevorzugt 0,0002 bis 0,06 mol/mol, eingesetzt, jeweils bezogen auf Monomer a).

Die erhaltenen wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden thermisch oberflächennachvernetzt. Die thermische Oberflächennachvernetzung kann in der Polymerdispersion oder mit den aus der Polymerdispersion abgetrennten und getrockneten wasserabsorbierenden Polymerpartikeln durchgeführt werden.

Zugabe der Monomerlösung kann auch oberhalb des Siedepunktes von Wasser bzw. des Lösungmittels oder des Lösungsmittel-Wasser-Azeotrops liegen, so dass während der Monomerzugabe kontinuierlich Lösungsmittel oder ein Lösungsmittel-Wasser-Azeotrop abdestilliert wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel in der Polymerdispersion azeotrop entwässert, aus der Polymerdispersion filtriert, die filtrierten wasserabsorbierenden Polymerpartikel zur Entfernung des anhaftenden restlichen hydrophoben Lösungsmittels getrocknet und thermisch oberflächennachvernetzt.

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

Des Weiteren sind in DE 40 20 780 C1 Alkylenkarbonate, in DE 198 07 502 A1 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, in DE 198 07 992 C1 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE 198 54 573 A1 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE 198 54 574 A1 N-Acyl-2-Oxazolidinone, in DE 102 04 937 A1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A1 bizyklische Amidoacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harn-

stoffe und in WO 2003/031482 A1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Oberflächennachvernetzer beschrieben.

Weiterhin können auch Oberflächennachvernetzer eingesetzt werden, die zusätzliche polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 37 13 601 A1 beschrieben.

Weiterhin können beliebige Mischungen der geeigneten Oberflächennachvernetzer eingesetzt werden.

Bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind Alkylenkarbonate, 2-Oxazolidinone, Bis- und Poly-2-oxazolidinone, 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazine, N-Acyl-2-Oxazolidinone, zyklische Harnstoffe, bizyklische Amidoacetale, Oxetane, Bisoxetane und Morpholin-2,3-dione.

Besonders bevorzugte Oberflächennachvernetzer sind Ethylenkarbonat (1,3-Dioxolan-2-on), Trimethylenkarbonat (1,3-Dioxan-2-on), 3-Methyl-3-oxethanmethanol, 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, 2-Oxazolidinon und Methyl-2-oxazolidinon.

Ganz besonders bevorzugt ist Ethylenkarbonat.

Die Menge an Oberflächennachvernetzer beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 7,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.

Die Oberflächennachvernetzer werden typischerweise als wässrige Lösung eingesetzt. Die Menge des Lösungsmittels beträgt vorzugsweise 0,001 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, und insbesondere 4 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel. Über den Gehalt an nichtwässrigem Lösungsmittel bzw. Gesamtlösungsmittelmenge kann die Eindringtiefe des Oberflächennachvernetzers in die Polymerpartikel eingestellt werden.

Wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel verwendet, so wird vorteilhaft ein Tensid zugesetzt. Dadurch wird das Benetzungsverhalten verbessert und die Verklumpungsneigung vermindert. Vorzugsweise werden aber Lösungsmittelgemische eingesetzt, beispielsweise Isopropanol/Wasser, 1,3-Propandiol/Wasser und Propylenglykol/Wasser, wobei das Mischungsmassenverhältnis vorzugsweise von 10:90 bis 60:40 beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden vor, während oder nach der thermischen Oberflächennachvernetzung zusätzlich zu den Oberflächennachvernetzern Kationen, insbesondere polyvalente Kationen auf die Partikeloberfläche aufgebracht.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren polyvalenten Kationen sind beispielsweise zweiwertige Kationen, wie die Kationen von Zink, Magnesium, Kalzium, Eisen und Strontium,

dreiwertige Kationen, wie die Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Seltenerden und Mangan, vierwertige Kationen, wie die Kationen von Titan und Zirkonium. Als Gegenion sind Hydroxid, Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Karbonat, Hydrogenkarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat, Citrat und Lactat, möglich. Es sind auch Salze mit unterschiedlichen Gegenionen möglich, beispielsweise basische Aluminiumsalze, wie Aluminiummonoacetat oder Aluminiummonolaktat. Aluminiumsulfat, Aluminiummonoacetat und Aluminiumlaktat sind bevorzugt. Außer Metallsalzen können auch Polyamine als polyvalente Kationen eingesetzt werden.

Die Einsatzmenge an polyvalentem Kation beträgt beispielsweise 0,001 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,8 Gew.-%. jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden vor, während oder nach der thermischen Oberflächennachvernetzung zusätzlich Hydrophilisierungsmittel aufgebracht, beispielsweise Zuckeralkohole, wie Sorbitol, Mannitol und Xylitol, wasserlösliche Polymere oder Copolymere, wie Zellulose, Polyethylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone und Polyacrylamide.

Die Oberflächennachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Oberflächennachvernetzers auf die getrockneten Polymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen werden die mit Oberflächennachvernetzer beschichteten Polymerpartikel thermisch oberflächennachvernetzt.

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

Die thermische Oberflächennachvernetzung wird vorzugsweise in Kontakttrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt. Geeignete Trockner sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Holo-Flite® dryers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville;

USA) und Nara Paddle Dryer (NARA Machinery Europe; Frechen; Deutschland). Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

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

Für die thermische Oberflächennachvernetzung kann es vorteilhaft sein, dieses im Unterdruck durchzuführen oder diesen unter Verwendung von Trocknungsgasen, wie beispielsweise getrocknete Luft und Stickstoff durchzuführen, um die möglichst vollständige Entfernung der Lösungsmittel zu gewährleisten.

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

Die Oberflächennachvernetzung kann auch in der Polymerdispersion durchgeführt werden. Dazu wird die Lösung des Oberflächennachvernetzers der Polymerdispersion zugesetzt. Dabei kann es vorteilhaft sein die thermische Oberflächennachvernetzung im Überdruck durchzuführen, beispielsweise bei Verwendung von hydrophoben organischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt bei 1013 mbar unterhalb der gewünschten Temperatur für die thermische Oberflächennachvernetzung. Nach der thermischen Oberflächennachvernetzung in der Polymerdispersion werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel in der Polymerdispersion azeotrop entwässert, aus der Polymerdispersion abgetrennt, die abgetrennten wasserabsorbierenden Polymerpartikel zur Entfernung des anhaftenden restlichen hydrophoben Lösungsmittels getrocknet.

Bevorzugte Oberflächennachvernetzungstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 190°C, vorzugsweise im Bereich von 105 bis 180°C, besonders bevorzugt im Bereich von 110 bis 175°C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 120 bis 170°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten, und üblicherweise höchstens 120 Minuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die wasserabsorbierenden Polymerpartikel nach der thermischen Oberflächennachvernetzung im Kontakttrockner gekühlt. Die Kühlung wird vorzugsweise in Kontaktkühlern, besonders bevorzugt Schaufelkühlern, ganz besonders bevorzugt Scheibenkühlern, durchgeführt. Geeignete Kühler sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Cooler (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten;

Deutschland), Holo-Flite® coolers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) und Nara Paddle Cooler (NARA Machinery Europe; Frechen; Deutschland). Überdies können auch Wirbelschichtkühler eingesetzt werden.

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

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

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

Geeignete Beschichtungen zur Verbesserung der Anquellgeschwindigkeit sowie der Permeabilität (SFC) sind beispielsweise anorganische inerte Substanzen, wie wasserunlösliche Metallsalze, organische Polymere, kationische Polymere sowie zwei- oder mehrwertige Metallkationen. Geeignete Beschichtungen zur Staubbindung sind beispielsweise Polyole. Geeignete Beschichtungen gegen die unerwünschte Verbackungsneigung der Polymerpartikel sind beispielsweise pyrogene Kieselsäure, wie Aerosil® 200, und Tenside, wie Span® 20 und Plantacare 818 UP und Tensidmischungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierenden Polymerpartikel.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 37 g/g, eine Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² von mindestens 30 g/g, eine Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUHL) von mindestens 14 g/g, eine Summe aus Zentrifugenretentionskapazität und Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (CRC+AUL) von mindestens 69 g/g, eine Summe aus Zentrifugenretentionskapazität und Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (CRC+AUHL) von mindestens 54 g/g und weniger als 20 Gew.-% Extrahierbare aufweisen

Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von vorzugsweise mindestens 38 g/g, besonders bevorzugt mindestens

40 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 41 g/g, auf. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 75 g/g.

Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL) von vorzugsweise mindestens 32 g/g, besonders bevorzugt mindestens 33 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 34 g/g, auf. Die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 50 g/g.

Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUHL) von vorzugsweise mindestens 16 g/g, besonders bevorzugt mindestens 18 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 g/g, auf. Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUHL) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 35 g/g.

Die Summe aus Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL) der erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 71 g/g, besonders bevorzugt mindestens 73 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 74 g/g.

Die Summe aus Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUHL) der erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 56 g/g, besonders bevorzugt mindestens 58 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 59 g/g.

Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel enthalten vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 14 Gew.-%, an Extrahierbaren.

Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Polymerpartikel haben einen Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von 300 bis 600 µm von vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindesten 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hygieneartikel, umfassend

(A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Schicht,
(B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht,
(C) eine flüssigkeitsabsorbierende Speicherschicht zwischen der Schicht (A) und der Schicht (B), enthaltend von 0 bis 30 Gew.-% eines Fasermaterial und von 70 bis 100 Gew.-% gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche wasserabsorbierende Polymerpartikel,

(D) optional eine Aufnahme- und Verteilschicht zwischen der Schicht (A) und der Schicht (C), enthaltend von 80 bis 100 Gew.-% eines Fasermaterial und von 0 bis 20 Gew.-% gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche wasserabsorbierende Polymerpartikel,

(E) optional eine Gewebeschicht direkt über und/oder unter der Schicht (C) und

(F) weitere optionale Komponenten.

Der Anteil an gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierende Polymerpartikeln in der flüssigkeitsabsorbierenden Speicherschicht (C) beträgt vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%.

Die mittlere Sphärizität der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasserabsorbierende Polymerpartikeln in der flüssigkeitsabsorbierenden Speicherschicht (C) beträgt vorzugsweise weniger als 0,84, besonders bevorzugt weniger als 0,82, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,80.

Wasserabsorbierende Polymerpartikel mit relativ niedriger Sphärizität werden durch Suspensionspolymerisation erhalten, wenn die Polymerpartikel während oder nach der Polymerisation agglomeriert werden. In den erfindungsgemäßen Hygieneartikeln werden agglomerierte wasserabsorbierende Polymerpartikel eingesetzt.

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.

Restmonomer

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

Feuchtegehalt

Der Feuchtegehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.3 (11) "Mass Loss Upon Heating" bestimmt.

Zentrifugenretentionskapazität (Centrifuge Retention Capacity)

Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 241.3 (11) "Fluid Retention Capacity in Saline, After Centrifugation" bestimmt.

Absorption unter einem Druck von 0,0 g/cm²

Die Absorption unter einem Druck von 0,0 g/cm² (AUNL) wird analog der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.3 (11) "Gravimetric Determination of Absorption Under Pressure" bestimmt, wobei statt eines Drucks von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) ein Druck von 0,0 g/cm² (AUL0.0psi) eingestellt wird.

Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm²

Die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.3 (11) "Gravimetric Determination of Absorption Under Pressure" bestimmt.

Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm²

Die Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² (AUHL) wird analog der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 242.3 (11) "Gravimetric Determination of Absorption Under Pressure" bestimmt, wobei statt eines Drucks von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) ein Druck von 49,2 g/cm² (AUL0.7psi) eingestellt wird.

Schüttgewicht

Das Schüttgewicht wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 250.3 (11) "Gravimetric Determination of Density" bestimmt.

Extrahierbare

Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen der wasserabsorbierenden Polymerpartikel wird gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 270.3 (11) "Extractable" bestimmt. Die Extraktionszeit beträgt 16 Stunden.

Anquellgeschwindigkeit (Free Swell Rate)

Zur Bestimmung der Anquellgeschwindigkeit (FSR) werden 1,00 g (= W1) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel in ein 25 ml Becherglas eingewogen und gleichmäßig auf dessen Boden verteilt. Dann werden 20 ml einer 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung mittels eines Dispensers in ein zweites Becherglas dosiert und der Inhalt dieses Glases wird dem ersten zügig hinzugefügt und eine Stoppuhr gestartet. Sobald der letzte Tropfen Salzlösung absorbiert wird, was man am Verschwinden der Reflexion auf der Flüssigkeitsoberfläche erkennt, wird die Stoppuhr angehalten. Die genaue Flüssigkeitsmenge, die aus dem zweiten Becherglas ausgegossen und durch das Polymer im ersten Becherglas absorbiert wurde, wird durch Rückwägung des zweiten Becherglases genau bestimmt (=W2). Die für die Absorption benötigte Zeitspanne, die mit der Stoppuhr gemessen wurde, wird als t bezeichnet. Das Verschwinden des letzten Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche wird als Zeitpunkt t bestimmt.

Daraus errechnet sich die Anquellgeschwindigkeit (FSR) wie folgt:

$$FSR\ [g/g\ s] = W2/(W1xt)$$

Wenn der Feuchtegehalt der wasserabsorbierenden Polymerpartikel jedoch mehr als 3 Gew.-% beträgt, so ist das Gewicht W1 um diesen Feuchtegehalt zu korrigieren.

Vortex-Test

In ein 100 ml-Becherglas, welches ein Magnetrührstäbchen der Größe 30 mm x 6 mm enthält, werden 50,0 ml ± 1,0 ml einer 0,9 Gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösung gegeben. Mit Hilfe eines Magnetrührers wird die Kochsalzlösung bei 600 Upm gerührt. Es werden dann möglichst schnell 2,000 g ± 0,010 g wasserabsorbierende Polymerpartikel zugegeben, und die Zeit gemessen, die vergeht, bis die Rührtraube durch die Absorption der Kochsalzlösung durch die wasserabsorbierenden Polymerpartikel verschwindet. Dabei kann der ganze Inhalt des Bechergläses sich als einheitliche Gelmasse immer noch drehen, aber die Oberfläche der gelierten Kochsalzlösung darf keine individuellen Turbulenzen mehr zeigen. Die benötigte Zeit wird als Vortex berichtet.

Beispiele:

Herstellung des Grundpolymers:

Beispiel 1

In ein 2 L-Planschliffgefäß, ausgestattet mit Impellerrüher und Rückflusskühler, wurden 340,00 g Heptan und 0,92 g Saccharosestearat (Ryoto® Sugar Ester S-370, Mitsubishi Chemi-

cal Europe GmbH, Düsseldorf, Deutschland) vorgelegt und auf 70°C erhitzt bis das Saccharosestearat vollständig gelöst war.

Eine Monomerlösung (erste Dosierung), hergestellt aus 73,40 g (1,019 mol) Acrylsäure, 61,20 g (0,765 mol) 50gew.-%ige wässrige Natriumhydroxidlösung, 109,5 g Wasser und 0,11 g (0,407 mmol) Kaliumperoxodisulfat, wurde daraufhin in ein Zulaufgefäß gefüllt und mit Luft gespült. Unmittelbar vor dem Zutropfen der Monomerlösung, bei einer Rührerdrehzahl von 300 U/min, wurde die Lösung mittels Stickstoffeinleitung inertisiert und eine Ölbadtemperatur von 55°C eingestellt.

Nach Zulaufende wurde eine Stunde bei 70°C weitergerührt, die Reaktionslösung anschließend auf ca. 25°C abgekühlt und eine eisgekühlte Monomerlösung (zweite Dosierung), hergestellt aus 95,90 g (1,331 mol) Acrylsäure, 79,30 g (0,991 mol), 50gew.-%ige wässrige Natriumhydroxidlösung, 143,10 g Wasser und 0,14 g (0,518 mmol) Kaliumperoxodisulfat in ein Zulaufgefäß gefüllt und mit Luft gespült. Unmittelbar vor dem Zutropfen der Monomerlösung, bei einer Rührerdrehzahl von 300 U/min, wurde die Lösung mittels Stickstoffeinleitung inertisiert. Die Monomerlösung wurde innerhalb von 15 Minuten zugetropft.

Nach Zulaufende wurde eine Ölbadtemperatur von 70°C eingestellt. 120 Minuten nach Aufheizbeginn wurde der Rückflusskühler gegen einen Wasserauskreiser ausgetauscht und Wasser ausgekreist.

Die vorliegende Suspension wurde auf 60°C abgekühlt und die erhaltenen Polymerpartikel wurden über einen Büchnertrichter mit Papierfilter abgesaugt. Die weitere Trocknung erfolgte bei 45°C im Umlufttrockenschrank und ggf. im Vakuumtrockenschrank bei 800 mbar bis zu einem Restfeuchtegehalt von kleiner 15 Gew.-%.

Die Eigenschaften der erhaltenen Polymerpartikel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiele 2 und 3

Die Herstellung des Grundpolymers erfolgte analog zu Beispiel 1 mit den in der Tabelle 1 angegebenen Mengenangaben.

Die Eigenschaften der erhaltenen Polymerpartikel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel 4

Die Herstellung des Grundpolymers erfolgte analog zu Beispiel 1 mit den in der Tabelle 1 angegebenen Mengenangaben, wobei die erste Monomerlösung (erste Dosierung) zusätzlich 3,0 g 2-Propanol (Isopropanol) enthielt.

Die Eigenschaften der erhaltenen Polymerpartikel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel 5

In ein 2 L-Planschliffgefäß, ausgestattet mit Impellerrüher und Rückflusskühler, wurden 896,00 g Cylohexan, 2,00 g Span® 20 (Sorbitanmonolaurat), 3,20 g Tixogel® VZ (organophiles Bentonit) und 20,0 g einer 0,015 %igen wässrigen Ascorbinsäurelösung vorgelegt und unter Rühren und Stickstoffeinleitung auf 75°C Innentemperatur erhitzt.

Eine Monomerlösung, hergestellt aus 150,00 g (2,082 mol) Acrylsäure, 125,10 g (1,613 mol) 50gew.-%ige wässrige Natriumhydroxidlösung, 138 g Wasser, 0,0375 g (0,243 mmol) N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA) und 0,5 g (1,850 mmol) Kaliumperoxdisulfat, wurde daraufhin in ein Zulaufgefäß gefüllt und mit Luft gespült. Unmittelbar vor dem Zutropfen der Monomerlösung, bei einer Rührerdrehzahl von 300 U/min, wurde die Lösung mittels Stickstoffeinleitung inertisiert. Während der gesamten Zeit der Monomerdosierung wurden die Rückflussbedingungen beibehalten. Die Monomerlösung wurde innerhalb von 60 Minuten zugetropft.

Nach Zulaufende schloss sich eine Nachreaktionszeit von 60 Minuten an. Anschließend wurde der Rückflusskühler gegen einen Wasserauskreiser ausgetauscht und Wasser ausgekreist.

Die vorliegende Suspension wurde auf 60°C abgekühlt und die erhaltenen Polymerpartikel wurden über einen Büchnertrichter mit Papierfilter abgesaugt. Die weitere Trocknung erfolgte bei 45°C im Umlufttrockenschrank und ggf. im Vakuumtrockenschrank bei 800 mbar bis zu einem Restfeuchtegehalt von kleiner 15 Gew.-%.

Die Eigenschaften der erhaltenen Polymerpartikel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel 6

In ein 2 L-Planschliffgefäß, ausgestattet mit Impellerrüher und Rückflusskühler, wurden 896,00 g Cylohexan, 2,00 g Span® 20 (Sorbitanmonolaurat), 3,20 g Tixogel® VZ (organophiles Bentonit) und 20,0 g einer 0,015 %igen wässrigen Ascorbinsäurelösung vorgelegt und unter Rühren und Stickstoffeinleitung auf 75°C Innentemperatur erhitzt.

Eine Monomerlösung, hergestellt aus 150,00 g (2,082 mol) Acrylsäure, 118,0 g (1,475 mol) 50gew.-%ige wässrige Natriumhydroxidlösung, 136,8 g Wasser, 0,075 g (0,194 mmol) des Triacrylats des 3-fach ethoxylierten Glyzerins (Gly-(EO-AA)$_3$) und 0,5 g (1,850 mmol) Kaliumperoxdisulfat, wurde daraufhin in ein Zulaufgefäß gefüllt und mit Luft gespült. Unmittelbar vor dem Zutropfen der Monomerlösung, bei einer Rührerdrehzahl von 300 U/min, wurde die Lösung mittels Stickstoffeinleitung inertisiert. Während der gesamten Zeit der Monomerdosierung wurden die Rückflussbedingungen beibehalten. Die Monomerlösung wurde innerhalb von 60 Minuten zugetropft.

Nach Zulaufende schloss sich eine Nachreaktionszeit von 60 Minuten an. Anschließend wurde der Rückflusskühler gegen einen Wasserauskreiser ausgetauscht und Wasser ausgekreist.

Die vorliegende Suspension wurde auf 60°C abgekühlt und die erhaltenen Polymerpartikel wurden über einen Büchnertrichter mit Papierfilter abgesaugt. Die weitere Trocknung erfolgte bei 45°C im Umlufttrockenschrank und ggf. im Vakuumtrockenschrank bei 800 mbar bis zu einem Restfeuchtegehalt von kleiner 15 Gew.-%.

Die Eigenschaften der erhaltenen Polymerpartikel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Einsatzmengen an Vernetzer b)

Bsp.	Schritt/Zulauf	Vernetzer b)	g	mmol	ppm boaa	mmol% boaa
1	1	MBA	0	0	0	0
	2	MBA	0	0	0	0
2	1	MBA	0,009	0,06	125	6
	2	MBA	0,012	0,08	125	6
3	1	MBA	0,018	0,12	250	12
	2	MBA	0,023	0,15	250	12
4	1	MBA*)	0,018	0,12	250	12
	2	MBA*)	0,023	0,15	250	12
5	-	MBA**)	0,0375	0,24	250	12
6	-	Gly-(EO-AA)$_3$**)	0,075	0,19	500	9

*) zusätzlich Isopropanol als Kettenübertragungsreagenz
**) einstufige Dosierung

boaa: bezogen auf unneutralisierte Acrylsäure (based on acrylic acid)
MBA: Methylenbisacrylamid
Gly-(EO-AA)$_3$ Triacrylat des 3-fach ethoxylierten Glyzerins

Tabelle 2: Eigenschaften der wasserabsorbierenden Polymerpartikel (Grundpolymer)

Bsp.	CRC g/g	AUNL g/g	AUL g/g	AUHL g/g	Schüttdichte g/100 ml	Feuchtegehalt %	Extrahierbare %
1	55,0	44,3	7,2	6,6	89	2,2	34
2	46,1	54,1	7,3	6,7	78	4,5	21
3	42,8	52,0	7,4	6,5	79	4,4	21
4	48,4	54,1	7,8	7,2	83	4,0	20
5	40,7	39,9	7,5	6,6	70	3,5	26
6	64,0	9,7	6,9	6,1	91	2,0	29

Thermische Oberflächennachvernetzung:

Beispiele 1-1 und 1-2

20 g Grundpolymer aus Beispiel 1 wurden in einen Mischer vom Typ Waring®-Blender 32BL80 (8011) eingefüllt. Anschließend wurde der Mischer auf Stufe 1 eingeschaltet. Unmittelbar danach wurden 1,5 g einer wässrige Lösung, bestehend aus 0,5 g Ethylenkarbonat und 1,0 g Wasser, gemäß Tabelle 3, in einer Spritze eingefüllt und innerhalb von 2 Sekunden in den Mischer zudosiert. Nach 3 Sekunden wurde der Mischer ausgeschaltet und die erhaltenen Polymerpartikel wurden gleichmäßig in einer Glasschale mit einem Durchmesser von 20 cm verteilt. Zur thermischen Oberflächennachvernetzung wurde die mit den Polymerpartikeln gefüllte Glasschale in einem Umlufttrockenschrank bei 160°C für 60 bzw. 120 Minuten getempert. Die Polymerpartikel wurde in eine kalte Glasschale umgefüllt. Zum Schluss wurden die gröberen Partikel mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 850 µm entfernt.

Die Eigenschaften der Polymerpartikel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiele 2-1 und 2-2

Die thermische Oberflächennachvernetzung erfolgte analog zu Beispiel 1-1 und 1-2, aber unter Verwendung des Grundpolymers aus Beispiel 2. Die Temperatur im Umlufttrockenschrank betrug 160°C. Die Temperzeit betrug 60 bzw. 120 Minuten. Die Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Eigenschaften der Polymerpartikel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiele 3-1 und 3-2

Die thermische Oberflächennachvernetzung erfolgte analog zu Beispiel 1-1 und 1-2, aber unter Verwendung des Grundpolymers aus Beispiel 3. Die Temperatur im Umlufttrockenschrank be-

trug 160°C. Die Temperzeit betrug 60 bzw. 120 Minuten. Die Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Eigenschaften der Polymerpartikel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiele 3-3 und 3-4

Die thermische Oberflächennachvernetzung erfolgte analog zu Beispiel 1-1, aber unter Verwendung des Grundpolymers aus Beispiel 3 und Verwendung von N,N,N‘,N‘-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin (Primid® XL 552) als Oberflächennachvernetzer. Die Temperatur im Umlufttrockenschrank betrug 160°C. Die Temperzeit betrug 60 Minuten. Die Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Eigenschaften der Polymerpartikel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiele 3-5 und 3-6

Die thermische Oberflächennachvernetzung erfolgte analog zu Beispiel 1-1, aber unter Verwendung des Grundpolymers aus Beispiel 3. Die Temperatur im Umlufttrockenschrank betrug 90°C bzw. 200°C. Die Temperzeit betrug 60 Minuten. Die Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Eigenschaften der Polymerpartikel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiele 4-1 und 4-2

Die thermische Oberflächennachvernetzung erfolgte analog zu Beispiel 1-1 und 1-2, aber unter Verwendung des Grundpolymers aus Beispiel 4. Die Temperatur im Umlufttrockenschrank betrug 160°C. Die Temperzeit betrug 60 bzw. 120 Minuten. Die Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Eigenschaften der Polymerpartikel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiele 5-1 und 5-2

Die thermische Oberflächennachvernetzung erfolgte analog zu Beispiel 1-1 und 1-2, aber unter Verwendung des Grundpolymers aus Beispiel 5. Die Temperatur im Umlufttrockenschrank betrug 160°C. Die Temperzeit betrug 60 bzw. 120 Minuten. Die Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Eigenschaften der Polymerpartikel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiele 6-1 und 6-2

Die thermische Oberflächennachvernetzung erfolgte analog zu Beispiel 1-1 und 1-2, aber unter Verwendung des Grundpolymers aus Beispiel 6. Die Temperatur im Umlufttrockenschrank betrug 160°C. Die Temperzeit betrug 60 bzw. 120 Minuten. Die Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Eigenschaften der Polymerpartikel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiel 7

Example 1 aus US 8,003,210 wurde nachgearbeitet.

Die Eigenschaften der Polymerpartikel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 3: Thermische Oberflächennachvernetzung im Waring®-Blender – Bedingungen

Bsp.	Vernetzer b)	Temperatur °C	Zeit min	Ethylen-karbonat Gew.-% bop	Ethylenkarbonat mmol pro 20 g Polymer	Wasser Gew.-% bop	Primid® XL 552 Gew.-% bop	Primid® XL 552 mmol pro 20 g Polymer
1	0 ppm MBA	-	-	-	-	-	-	-
1-1		160	60	2,5	5,68	5	-	-
1-2		160	120	2,5	5,68	5	-	-
2	125 ppm MBA	-	-	-	-	-	-	-
2-1		160	60	2,5	5,68	5	-	-
2-2		160	120	2,5	5,68	5	-	-
3	250 ppm MBA	-	-	-	-	-	-	-
3-1		160	60	2,5	5,68	5	-	-
3-2		160	120	2,5	5,68	5	-	-
3-3		160	60	-	-	5	4,55	2,84
3-4		160	60	-	-	5	9,05	5,68
3-5		90	60	2,5	5,68	5		
3-6		200	60	2,5	5,68	5		
							-	-
4	250 ppm MBA*)	-	-	-	-	-	-	-
4-1		160	60	2,5	5,68	5	-	-
4-2		160	120	2,5	5,68	5	-	-

Tabelle 3: Thermische Oberflächennachvernetzung im Waring®-Blender – Bedingungen (Fortsetzung)

Bsp.	Vernetzer b)	Temperatur °C	Zeit min	Ethylen-karbonat Gew.-% bop	Ethylenkarbonat mmol pro 20 g Polymer	Wasser Gew.-% bop	Primid® XL 552 Gew.-% bop	Primid® XL 552 mmol pro 20 g Polymer
5	250 ppm MBA**)	-	-	-	-	-	-	-
5-1		160	60	2,5	5,68	5	-	-
5-2		160	120	2,5	5,68	5	-	-
6	500 ppm Gly-(EO-AA)$_3$**)	-	-		-	-	-	-
6-1		160	60	2,5	5,68	5	-	-
6-2		160	120	2,5	5,68	5	-	-

bop: bezogen auf Grundpolymer (based on polymer)

*) zusätzlich Isopropanol als Kettenübertragungsreagenz

**) einstufig agglomeriert

Tabelle 4: Thermische Oberflächennachvernetzung im Waring®-Blender – Eigenschaften der Polymerpartikel

Bsp.	CRC g/g	AUNL g/g	AUL g/g	AUHL g/g	Feuchtegehalt Gew.-%	Extrahierbare Gew.-%	Vortex s	FSR g/g s		CRC+AUL g/g	CRC+AUHL g/g
1	55,0	44,3	7,2	6,6	2,2	34	200	0,06		62,2	61,6
1-1	46,0	59,0	26,0	9,3	1,2	5	194	0,08		72,0	55,3
1-2	43,8	55,5	34,0	19,7	1,1	13	192	0,12		77,8	63,5
2	46,1	54,1	7,32	6,7	4,5	21	96	0,27		53,4	52,79
2-1	37,5	63,8	32,9	10,7	0,6	6	100	0,19		70,4	48,2
2-2	37,5	60,4	38,7	24,3	0,8	4	95	0,15		76,2	61,8
3	42,8	52,0	7,4	6,5	4,4	21	70	0,28		50,2	49,3
3-1	38,8	61,1	36,4	17,8	1,2	17	85	0,12		75,2	56,6
3-2	34,0	61,9	32,9	18,1	1,1	8	91	0,15		66,9	52,1
3-3	30,4	50,0	22,5	15,1	0,8	18	50	0,34		52,9	45,5
3-4	29,1	42,6	22,4	14,9	1,2	21	75	0,30		51,5	43,9
3-5*)	41,9	52,6	7,6	7,1	2,9	22	71	0,26		49,5	49,0
3-6*)	29,0	49,2	26,2	14,2	1,3	21	76	0,33		55,2	43,2
4	48,4	54,1	7,8	7,2	4,0	20	130	0,13		56,2	55,6
4-1	45,0	62,3	37,5	14,4	1,7	3	120	0,07		82,5	59,4
4-2	42,8	60,2	39,3	26,2	1,2	3	127	0,10		82,1	69,0

Tabelle 4: Thermische Oberflächennachvernetzung im Waring®-Blender – Eigenschaften der Polymerpartikel (Fortsetzung)

Bsp.	CRC g/g	AUNL g/g	AUL g/g	AUHL g/g	Feuchtegehalt Gew.-%	Extrahierbare Gew.-%	Vortex s	FSR g/g s		CRC+AUL g/g	CRC+AUHL g/g
5	40,7	39,3	7,5	6,6	3,5	26	60	0,09		48,2	47,3
5-1	40,1	53,7	18,8	7,2	2,4	16,1	50	0,14		58,9	47,3
5-2	37,8	55,3	33,0	16,3	0,9	11,2	49	0,18		70,8	54,1
6	64,0	9,7	6,9	6,1	2	29	92	0,18		70,9	70,1
6-1	45,2	53,0	26,9	12,1	1,1	18,3	90	0,13		72,1	57,3
6-2	40,5	56,6	30,3	16,3	0,9	12,0	90	0,11		70,8	56,8
7*)	44,3	63,9	12,1	7,1	4,0	22	62	0,33		56,4	51,4

*) Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer Monomerlösung, enthaltend

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

   wobei die Monomerlösung während der Polymerisation in einem hydrophoben organischem Lösungsmittel suspendiert ist, während oder nach der Polymerisation im hydrophoben organischen Lösungsmittel agglomeriert wird und thermischer Oberflächennachvernetzung der erhaltenen agglomerierten Polymerpartikel mittels eines organischen Oberflächennachvernetzers, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Vernetzer b) so gewählt wird, dass die agglomerierten Polymerpartikel vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 37 g/g aufweisen und die thermische Oberflächennachvernetzung bei 100 bis 190°C durchgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Polymerisation im hydrophoben organischen Lösungsmittel agglomeriert wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Kettenübertragungsreagenz durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Vernetzer b) so gewählt wird, dass die Polymerpartikel vor der Oberflächennachvernetzung eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 40 g/g aufweisen.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Oberflächennachvernetzung bei 120 bis 170°C durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Oberflächennachvernetzer ausgewählt ist aus Alkylenkarbonaten, 2-Oxazolidinonen, Bis- und Poly-2-oxazolidinonen, 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazinen, N-Acyl-2-Oxazolidinonen, zyklische Harnstoffen, bizyklische Amidoacetalen, Oxetanen und Morpholin-2,3-dionen.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf die erhaltenen Polymerpartikel von 1 bis 5 Gew.-% an organischem Oberflächennachvernetzer eingesetzt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Polymerisation mindestens ein Dispergierhilfsmittel verwendet wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Polymerpartikel nach der Polymerisation zumindest teilweise azeotrop entwässert werden.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Polymerpartikel nach der azeotropen Entwässerung filtriert und getrocknet werden.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Oberflächennachvernetzung in einem Mischer mit bewegten Mischwerkzeugen durchgeführt wird.

12. Wasserabsorbierende Polymerpartikel, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 37 g/g, eine Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² von mindestens 30 g/g, eine Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² von mindestens 14 g/g, eine Summe aus Zentrifugenretentionskapazität und Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² von mindestens 69 g/g, eine Summe aus Zentrifugenretentionskapazität und Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² von mindestens 54 g/g und weniger als 20 Gew.-% Extrahierbare aufweisen.

13. Wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß Anspruch 12, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 41 g/g aufweisen.

14. Wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß Anspruch 12 oder 13, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² von mindestens 34 g/g aufweisen.

15. Wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² von mindestens 20 g/g aufweisen.

16. Wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Summe aus Zentrifugenretentionskapazität und Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² von mindestens 74 g/g aufweisen.

17. Wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Summe aus Zentrifugenretentionskapazität und Absorption unter einem Druck von 49,2 g/cm² von mindestens 59 g/g aufweisen.

18. Wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 17, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel weniger als 14 Gew.-% Extrahierbare aufweisen.

19. Wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 18, wobei die wasserabsorbierenden Polymerpartikel ein Schüttgewicht von weniger als 1,0 g/cm³ aufweisen.

20. Wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 19, wobei der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von 300 bis 600 µm mindestens 30 Gew.-%, beträgt.

21. Hygieneartikel, umfassend

    (A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Schicht,
    (B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht,
    (C) eine flüssigkeitsabsorbierende Speicherschicht zwischen der Schicht (A) und der Schicht (B), enthaltend von 0 bis 30 Gew.-% eines Fasermaterial und von 70 bis 100 Gew.-% wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 20,
    (D) optional eine Aufnahme- und Verteilschicht zwischen der Schicht (A) und der Schicht (C), enthaltend von 80 bis 100 Gew.-% eines Fasermaterial und von 0 bis 20 Gew.-% wasserabsorbierende Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 12 bis 20,
    (E) optional eine Gewebeschicht direkt über und/oder unter der Schicht (C) und
    (F) weitere optionale Komponenten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/077431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F2/18 A61L15/22 C08J3/24 C08F220/06
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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/238026 A1 (ZHANG XIAOMIN [US] ET AL) 29 September 2011 (2011-09-29) paragraphs [0155], [0264] - [0267]; claim 15; example 4	1-21
X	US 2011/059329 A1 (DOBRAWA RAINER [DE] ET AL) 10 March 2011 (2011-03-10) paragraph [0253] - paragraph [0256]; claim 17; example 15	1-21
X,P	WO 2015/062883 A2 (BASF SE [DE]) 7 May 2015 (2015-05-07) claims 1-21; examples 3-1,3-2,4-2,4-3,8-1,8-2,9-1,10-1	1-21
X,P	WO 2015/110321 A1 (BASF SE [DE]) 30 July 2015 (2015-07-30)	12-20
A,P	polymer particles of table 6; page 23, line 4 - line 20; table 6	1-11,21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 February 2016	16/02/2016

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/077431

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011238026 A1	29-09-2011	CN 102905661 A	30-01-2013
		EP 2549968 A1	30-01-2013
		JP 2013521962 A	13-06-2013
		KR 20130028725 A	19-03-2013
		US 2011238026 A1	29-09-2011
		WO 2011117187 A1	29-09-2011
US 2011059329 A1	10-03-2011	CN 102597010 A	18-07-2012
		EP 2473536 A1	11-07-2012
		JP 5738295 B2	24-06-2015
		JP 2013503927 A	04-02-2013
		KR 20120059607 A	08-06-2012
		RU 2012112869 A	10-10-2013
		US 2011059329 A1	10-03-2011
		US 2013281594 A1	24-10-2013
		WO 2011026876 A1	10-03-2011
WO 2015062883 A2	07-05-2015	NONE	
WO 2015110321 A1	30-07-2015	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/077431

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F2/18 A61L15/22 C08J3/24 C08F220/06
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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2011/238026 A1 (ZHANG XIAOMIN [US] ET AL) 29. September 2011 (2011-09-29) Absätze [0155], [0264] - [0267]; Anspruch 15; Beispiel 4	1-21
X	US 2011/059329 A1 (DOBRAWA RAINER [DE] ET AL) 10. März 2011 (2011-03-10) Absatz [0253] - Absatz [0256]; Anspruch 17; Beispiel 15	1-21
X,P	WO 2015/062883 A2 (BASF SE [DE]) 7. Mai 2015 (2015-05-07) Ansprüche 1-21; Beispiele 3-1,3-2,4-2,4-3,8-1,8-2,9-1,10-1	1-21
X,P	WO 2015/110321 A1 (BASF SE [DE]) 30. Juli 2015 (2015-07-30)	12-20
A,P	polymer particles of table 6; Seite 23, Zeile 4 - Zeile 20; Tabelle 6	1-11,21

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. Februar 2016	16/02/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gold, Josef

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/077431

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2011238026 A1	29-09-2011	CN 102905661 A	30-01-2013
		EP 2549968 A1	30-01-2013
		JP 2013521962 A	13-06-2013
		KR 20130028725 A	19-03-2013
		US 2011238026 A1	29-09-2011
		WO 2011117187 A1	29-09-2011
US 2011059329 A1	10-03-2011	CN 102597010 A	18-07-2012
		EP 2473536 A1	11-07-2012
		JP 5738295 B2	24-06-2015
		JP 2013503927 A	04-02-2013
		KR 20120059607 A	08-06-2012
		RU 2012112869 A	10-10-2013
		US 2011059329 A1	10-03-2011
		US 2013281594 A1	24-10-2013
		WO 2011026876 A1	10-03-2011
WO 2015062883 A2	07-05-2015	KEINE	
WO 2015110321 A1	30-07-2015	KEINE	