



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 062 929 A1** 2007.07.05

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 062 929.6**

(22) Anmeldetag: **29.12.2005**

(43) Offenlegungstag: **05.07.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 2/44** (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 283/06 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:

**Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), 81679
München**

(72) Erfinder:

**Stueven, Uwe, 65812 Bad Soden, DE; Daniel,
Thomas, Dr., 67165 Waldsee, DE; Funk, Rüdiger,
Dr., 65527 Niedernhausen, DE; Weismantel,
Matthias, 63637 Jossgrund, DE; Esbroeck,
Dominicus van, Wouse Plantage, NL; Possemiers,
Karl J., Dr., Gravenwezel, BE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Herstellung eines wasserabsorbierenden Harzes unter Einmischen eines wasserabsorbierenden Harzpulvers**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Harzes durch Polymerisation eines Reaktionsgemisches, das wenigstens ein hydrophiles Monomer und wenigstens einen Vernetzer umfasst, in einem Reaktor, bei dem man in das Reaktionsgemisch wenigstens eine erste Portion eines wasserabsorbierenden Harzpulvers einmischt, bevor das Reaktionsgemisch eine Verweilzeit von 40% der gesamten Verweilzeit im Reaktor erreicht, und wenigstens eine zweite Portion eines wasserabsorbierenden Harzpulvers einmischt, wenn das Reaktionsgemisch eine Verweilzeit von 45% oder mehr der gesamten Verweilzeit im Reaktor erreicht hat, wobei der Gesamtfeststoffgehalt von Monomeren und Harzpulver 30 bis 60 Gew.-% beträgt, die Menge des Harzpulvers 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, beträgt und das Gewichtsverhältnis der ersten Portion zur zweiten Portion des Harzpulvers 10 : 1 bis 1 : 5 beträgt. Das Harzpulver ist z. B. rückgeführtes Feingut. Sowohl der Restmonomergehalt, speziell der Restvernetzergehalt, als auch der Gehalt an Extrahierbaren des wasserabsorbierenden Harzes werden durch die beschriebene Zugabeweise reduziert. Es kann ein hoher Anteil an Feingut eingearbeitet werden, ohne die Eigenschaften des erhaltenen wasserabsorbierenden Harzes zu verschlechtern.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines wasserabsorbierenden Harzes durch Polymerisation eines Reaktionsgemisches, das wenigstens ein hydrophiles Monomer und wenigstens einen Vernetzer umfasst, bei dem man in das Reaktionsgemisch ein wasserabsorbierendes Harzpulver einmischt.

[0002] Wasserabsorbierende Harze (im Folgenden auch als „Hydrogel-bildende Polymerisate“ oder „Superabsorber“ (Superabsorbing Polymers, SAP) bezeichnet) sind in der Lage, wässrige Flüssigkeiten unter Bildung eines Hydrogels zu absorbieren und dadurch zu binden. Sie finden daher insbesondere in Hygieneartikeln wie Windeln, Inkontinenzeinlagen und -hosen, Damenbinden und dergleichen zur Absorption wässriger Körperflüssigkeiten Verwendung. Einen umfassenden Überblick über Superabsorber, ihre Anwendung und ihre Herstellung gibt F.L. Buchholz und A.T. Graham (Herausgeber) in „Modern Superabsorbent Polymer Technology“, Wiley-VCH, New York, 1998.

[0003] Wasserabsorbierende Harze werden durch Polymerisation mindestens eines hydrophilen Monomers, insbesondere Acrylsäure und/oder ihre Salze, erhalten. Die Polymerisate enthalten in der Regel herstellungsbedingt mehr oder weniger große Menge an flüchtigen bzw. eluierbaren Bestandteilen, insbesondere nicht umgesetzte Monomere (sogenannte Restmonomere) sowie wasserlösliche extrahierbare Komponenten.

[0004] Für die Anwendung der wasserabsorbierenden Harze in Hygieneartikeln werden grundsätzlich niedrige Gehalte an flüchtigen und eluierbaren Stoffen angestrebt. Darüber hinaus bewirken bereits geringste Mengen an extrahierbaren Anteilen eine Herabsetzung der Absorptionsleistung. Auch aus ökologischer Sicht ist eine Reduzierung dieser Bestandteile wünschenswert.

[0005] Aus dem Stand der Technik sind Methoden bekannt, bei der Produktion anfallendes Feingut („Fines“) zurückzuführen und in den laufenden Prozess wieder einzuschleusen. Bei dem Feingut handelt es sich in der Regel um hydrogel-bildende Polymerpartikel mit einer Teilchengröße von weniger als 300 µm, meist weniger als 100 µm, die aufgrund ihrer geringen Größe nicht verwendet werden können, da sie zu Dosierschwierigkeiten und Staubeentwicklung führen sowie eine verminderte Quellkapazität aufweisen. Feinanteile in wasserabsorbierenden Harzen führen zu Produkten verringerter Quellkapazität, was durch das sogenannte Gelblocking, d. h. durch das Ausbilden einer schnell angequollenen Sperrschicht an der Partikeloberfläche verursacht wird, die einen Flüssigkeitstransport ins Innere der Partikel unterbindet. Aus

diesem Grund werden polymere Feinanteile mit geringer Teilchengröße abgetrennt und nach Möglichkeit in den Produktionsprozess rückgeführt. Bei den bekannten Methoden der Rückführung erfolgt die Zumischung des rückgeführten Guts an lediglich einer Stelle.

[0006] Die EP-A 513 780 (DOW) beschreibt ein Verfahren zur Feingutrückführung in die Monomerlösung mit den folgenden Schritten: Abtrennung des Feinguts vom getrockneten und gesiebten Polymer, Einmischung des Feinguts in die Monomerlösung und Polymerisation der Mischung aus Feingut und Monomer. Als abgetrenntes Feingut werden Partikelgrößen von weniger als 200 µm eingesetzt. Die Menge des zugesetzten Feinguts beträgt bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Polymerisats.

[0007] Die WO 03/022896 (DOW) erwähnt die Möglichkeit der Feingutrückführung in einem kontinuierlichen Polymerisationsprozess, der in einem Reaktorsystem mit mindestens drei Reaktionszonen stattfindet. Die 3 Zonen umfassen eine Initiationszone, eine Gelphasenzone und eine Granulationszone. Das Feingut soll in die Initiierungszone zurückgeführt werden (Seite 9/Zeile 6 bis 7).

[0008] Die DE 40 21 847 (STOCKHAUSEN) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer Produkte unter Verwendung von Feinstanteilen wasserquellbarer Polymerer, indem die Feinstanteile in einem bei Raumtemperatur flüssigen Monomeren, das die polymeren Feinstanteile nicht anquillt, dispergiert und durch Zugabe von Katalysatoren und/oder Belichtung polymerisiert werden, anschließend zerkleinert und getrocknet werden.

[0009] In der EP 496594 (NIPPON SHOKUBAI) wird Feingut (fines) in Polymergel eingearbeitet und im Knetter zerkleinert. 100 Gewichtsteile eines Polymergels werden mit 1–50 Gewichtsteilen eines feinteiligen hydrogel-bildenden Polymerpulver vermischt unter Verwendung eines Knetters, in dem das hydratisierte Gel durch Scherkraft fein zerteilt wird.

[0010] Die EP 01 426 402 (NIPPON SHOKUBAI) beschreibt die Rückführung von ausgeschleustem partikulären hydrogel-bildenden Material in den Verfahrensschritt der Mahlung und/oder der Oberflächennachbehandlung. Explizit wird auch die Möglichkeit der Einschleusung partikulären hydrogel-bildenden Materials in die laufende oder eine andere Produktion, erwähnt.

[0011] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Harzes bereitzustellen, das einen geringen Gehalt an Restmonomeren, speziell an Restvernetzer, aufweist. Der Erfindung liegt außerdem die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur

Herstellung eines wasserabsorbierenden Harzes unter Rückführung von Feingut anzugeben, bei dem die Feingutrückführung nicht mit einer Verschlechterung der Eigenschaften des erhaltenen wasserabsorbierenden Harzes einhergeht.

[0012] Es wurde überraschend gefunden, dass sowohl der Restmonomergehalt, speziell der Restvernetzergelhalt, als auch der Gehalt an Extrahierbaren nennenswert reduziert werden kann, wenn man parallel an zwei unterschiedlichen Stellen ein Harzpulver, z. B. rückgeführtes Feingut, in die Monomerlösung bzw. das polymerisierende Reaktionsgemisch einschleust. Es wurde ferner gefunden, dass auf diese Weise ein hoher Anteil an Feingut eingearbeitet werden kann, ohne die Eigenschaften des erhaltenen wasserabsorbierenden Harzes zu verschlechtern.

[0013] Desweiteren wurde überraschend gefunden, dass durch die beschriebene Zugabe des Harzpulvers an zwei unterschiedlichen Stellen eine deutlich verbesserte und homogenere Gelstruktur erhalten wird, was zu einer deutlichen Reduzierung von unerwünschten Gelklumpen, d. h. von Gelpartikeln mit einer Größe von mehr als 10 mm, führt.

[0014] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Harzes durch Polymerisation eines Reaktionsgemisches, das wenigstens ein hydrophiles Monomer und wenigstens einen Vernetzer umfasst, in einem Reaktor, bei dem man in das Reaktionsgemisch wenigstens eine erste Portion eines wasserabsorbierenden Harzpulvers einmischt, bevor das Reaktionsgemisch eine Verweilzeit von 40% der gesamten Verweilzeit im Reaktor erreicht, und wenigstens eine zweite Portion eines wasserabsorbierenden Harzpulvers einmischt, wenn das Reaktionsgemisch eine Verweilzeit von 45% oder mehr der gesamten Verweilzeit im Reaktor erreicht hat, wobei der Gesamtfeststoffgehalt von Monomeren und Harzpulver 30 bis 60 Gew.-% beträgt, die Menge des Harzpulvers 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, beträgt und das Gewichtsverhältnis der ersten Portion zur zweiten Portion des Harzpulvers 10:1 bis 1:5 beträgt.

[0015] Vorzugsweise mischt man die erste Portion des Harzpulvers ein, wenn das Reaktionsgemisch eine Verweilzeit von 15 bis 30% der gesamten Verweilzeit im Reaktor erreicht. Vorzugsweise mischt man die zweite Portion des Harzpulvers ein, wenn das Reaktionsgemisch eine Verweilzeit von 50 bis 80% der gesamten Verweilzeit im Reaktor erreicht.

[0016] Während der Polymerisation durchläuft das Reaktionsgemisch mehrere Stadien. Zu Beginn liegt eine vergleichsweise dünnflüssige wässrige Monomerlösung vor. Nach der Initiierung der Polymerisation steigt mit zunehmenden Polymerisationsgrad die Viskosität des Gemisches an. Mit weiterem Reakti-

onsfortschritt zerbröckelt das hochviskose Gel zu einem freifließenden Granulat.

[0017] Die Konzentration an hydrophilen Monomeren und Vernetzer in der wässrigen Monomerlösung beträgt beispielsweise 15 bis 50 Gew.-%. Die wässrige Monomerlösung kann eine geeignete Pfropfgrundlage enthalten.

[0018] Zwischen der Zugabe der ersten Portion und der zweiten Portion des Harzpulvers erreicht das Reaktionsgemisch einen Umsatzfortschritt von vorzugsweise wenigstens 15 mol-%, insbesondere 30 mol-%, gerechnet als Umsatz bei der Zugabe der zweiten Portion abzüglich des Umsatzes bei der Zugabe der ersten Portion. Der Begriff „Umsatz“ bezieht sich auf den Monomerumsatz der eingesetzten Monomere. Die Begriffe „Umsatz“ und „Polymerisationsgrad“ werden für die vorliegenden Zwecke synonym angesehen.

[0019] Obgleich in der Anmeldung von „erster und zweiter Portion“ eines Harzpulvers gesprochen wird, muss es sich nicht um ein identisches Pulver handeln, und die beiden Portionen können sich in der chemischen Zusammensetzung, der Teilchengrößenverteilung, dem Feuchtigkeitsgehalt unterscheiden. Ausführungen zu bevorzugten Harzpulvern gelten unabhängig für die erste und zweite Portion. Die Zugabe der „ersten bzw. zweiten Portion“ kann ihrerseits auf mehrere einzelne Dosierungen aufgeteilt sein; wichtig ist lediglich, dass die Gesamtheit des Harzpulvers, die dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird, während sich dieses innerhalb einer bestimmten Verweilzeitspanne befindet, den oben angegebenen Bedingungen genügt.

[0020] Bei dem Harzpulver kann es sich um partikuläres hydrogel-bildendes Polymermaterial der laufenden Produktion handeln, oder um Material, das aus einem anderen Produktionsprozess entstammt. Bei dem Harzpulver kann es sich um ein Hydrogel ohne jegliche Nachvernetzung oder ein oberflächennachvernetztes Material oder Gemische davon handeln. Werden als Harzpulver Gemische von nicht oberflächennachvernetzten Hydrogelen und oberflächennachvernetzten Hydrogelen eingesetzt, macht das nicht oberflächennachvernetzte Hydrogel vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-% des Gemisches aus. Das Harzpulver weist in der Regel einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% auf, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%.

[0021] Das Harzpulver weist im Allgemeinen eine gewichtsmittlere Teilchengröße im Bereich von 10 bis 500 µm, bevorzugt 15 bis 300 µm, besonders bevorzugt 20 bis 150 µm auf. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Harzpulver um feinteiliges Rückgut, das aus dem laufenden Polymerisationsprozess ausge-

schleust wird. Das Harzpulver weist vorzugsweise eine gewichtsmittlere Teilchengröße von weniger als 200 µm auf, insbesondere von weniger als 150 µm. In der Regel weisen wenigstens 90 Gew.-% der Teilchen des Harzpulvers eine Teilchengröße von weniger als 150 µm auf, vorzugsweise weisen wenigstens 90 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als 100 µm auf.

[0022] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Harzpulver um Polymermaterial, das einem anderen Produktionsprozess entnommen wurde, und worin wenigstens 90 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße von 200 bis 700 µm aufweisen.

[0023] Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die insgesamt zugegebene Menge des Harzpulvers 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Monomere (hydrophiles Monomer und Vernetzer), die in der eingesetzten Monomerlösung vor Initiierung der Polymerisation vorliegen. Das Gewichtsverhältnis der ersten Portion zur zweiten Portion des Harzpulvers beträgt 10:1 bis 1:5, vorzugsweise 5:1 bis 1:1.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl als kontinuierliches Verfahren als auch als diskontinuierlicher Prozess durchführbar. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise unter fortwährender Einwirkung von Scherkräften, die das Reaktionsgemisch durchmischen und das gebildete Gel kontinuierlich zerkleinern. Die Scherkräfte sorgen gleichzeitig für eine gute Einmischung des Harzpulvers. Geeignete Reaktionsapparate sind Kneten, worin in der Regel gegenläufige Rührwellen Scherkräfte erzeugen.

[0025] Im diskontinuierlichen Betrieb werden die oben geschilderten Stadien zeitlich nacheinander durchlaufen. Beim diskontinuierlichen Betrieb wird als Verweilzeit im Reaktor die Zeit vom Vermischen von Monomerlösung und Initiator bis zum Erreichen eines Umsatzes von 98% angesehen. Die erste und die zweite Portion des Harzpulvers werden zu unterschiedlichen Zeitpunkten in das Reaktionsgemisch eingemischt. So kann die erste Zugabe beispielsweise in die Monomerlösung erfolgen, gefolgt von der zweiten Zugabe nach einer ausreichenden Zeitdifferenz, in der Umsatz so weit fortgeschritten ist, dass das zunächst erhaltene hochviskose Gel zu einem Granulat zerbröckelt.

[0026] Im kontinuierlichen Verfahren erfolgt die Zugabe der ersten und zweiten Portion des Harzpulvers an unterschiedlichen geometrischen Orten. Typischerweise umfasst ein Reaktorsystem für den kontinuierlichen Polymerisationsprozess mindestens drei Reaktionszonen, nämlich eine erste Zone oder Initiationszone, eine zweite Zone oder Gelphasenzone und eine dritte Zone oder Granulationszone (vgl. WO

03/22896). Die erste Zone enthält entweder eine einheitliche Lösungsphase oder ein zweiphasiges niedrigviskoses System aus flüssiger Monomerlösung und teilpolymerisiertem Polymer. Die Verweilzeit in der ersten Zone beträgt 20 bis 50% der gesamten Verweilzeit in allen Reaktionszonen. In der sich anschließenden zweiten Zone befindet sich das hochviskose Polymergel; zum Ende der zweiten Zone ist ein Umsatz von 50 bis 75% erreicht. Die Verweilzeit in der zweiten Zone beträgt 20 bis 50% der gesamten Verweilzeit in allen Reaktionszonen. Die Grenze zur dritten Reaktionszone ist mit einem Übergang von hochviskosem Gel in ein relativ frei fließendes Gelgranulat verbunden. Hier ist der Polymerisationsprozess schon fast abgeschlossen, und der Umsatz beträgt beim Austritt des Polymergels aus dem Reaktor bei mindestens 98%, kann allerdings bis zu 99,9% betragen oder noch höher sein. Die Verweilzeit in der dritten Zone beträgt 10 bis 60% der gesamten Verweilzeit in allen Reaktionszonen. Die gesamte Verweilzeit in allen Reaktionszonen liegt bei 100%. Die drei Reaktionszonen können sich in einem Reaktorsystem befinden, oder alternativ kann die erste Zone in einem separaten Reaktor und die zweite und dritte Zone in einem weiteren Reaktor untergebracht sein.

[0027] Der Monomerumsatz an einer Position im Reaktor steht in direkter Korrelation mit der Verweilzeit im Reaktor. Die Verweilzeit wird wiederum bestimmt durch den Reaktor-Durchsatz, den Füllgrad des Reaktors sowie die Polymerisationskinetik, insbesondere dem Gelpunkt, d. h. dem Monomerumsatz, bei dem die flüssige Monomerphase in die Gelphase übergeht.

[0028] Entsprechend der obigen Definition kann die erste Zugabe des Harzpulvers in die Initiationszone erfolgen. Die weitere Zudosierung des Harzpulvers erfolgt vorzugsweise am Übergang von der zweiten zur dritten Zone oder in die dritte Zone.

[0029] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens haben sich Zweiwellenextruder der Bezeichnung ORP Conti der Firma List AG, Arisdorf, Schweiz, bewährt. In einem Gehäuse mit dem Querschnitt einer liegenden Acht rotieren zwei parallel arbeitende, sich überschneidende Rührwellen, die als Haupt- und Putzwelle bezeichnet werden. Knetelemente auf der Haupt- und der Putzwelle ergeben eine schonende Misch- und Knetwirkung. Auf die Hauptwelle sind scheibenförmige Elemente radial aufgesetzt, die am Umfang durch Misch- und Knetbarren verbunden sind. Parallel dazu rotiert im Gehäuse die Putzwelle mit Knetrahmen, deren Konstruktion und Umlaufgeschwindigkeit so gewählt sind, dass sie zwischen die scheibenförmigen Elemente der Hauptwelle eingreifen und deren Flächen laufend reinigen. Der äußerste, achsparallele Teil des Rahmens, reinigt die Innenfläche des Gehäuses und die Hauptwelle, bildet aber außerdem zusammen mit dem Knet-

barren der Hauptwelle ein sehr wirksames Misch- und Knetelement. Die Schrägstellung der Knetbarren und der Rahmen ergibt ähnlich einer Schnecke eine Axialkraft, die das Produkt durch die die Maschine transportiert.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens führt man eine wässrige Monomerlösung dem Aufgabeeende eines kontinuierlichen betriebenen Reaktors mit wenigstens zwei achsparallel rotierenden Wellen zu, worin das Reaktionsgemisch mit fortschreitender Polymerisation vom Aufgabeeende zum Ausgabeeende des Reaktors befördert wird, und mischt die erste Portion und die zweite Portion des Harzpulvers an zwei in Förderichtung der Monomerlösung beabstandet zueinander angeordneten Stellen des Reaktors ein.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren geht von einer wässrigen Monomerlösung aus, die wenigstens ein hydrophiles Monomer und wenigstens einen Vernetzer umfasst. Geeignete hydrophile Monomere sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschliesslich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide sowie die Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze der Säuregruppen enthaltenden Monomeren. Des weiteren eignen sich wasserlösliche N-Vinylamide wie N-Vinylformamid oder Diallyldimethyl-ammoniumchlorid.

[0032] Bevorzugte hydrophile Monomere sind Säuregruppen tragende Monomere, vorzugsweise teilneutralisiert, d. h. 50 bis 100%, bevorzugt 60 bis 90%, besonders bevorzugt 70 bis 80%, der Säuregruppen sind neutralisiert.

[0033] Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure, sowie deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, beispielsweise Natriumacrylat, Kaliumacrylat oder Ammoniumacrylat. In besonders bevorzugten Ausführungsformen umfasst das hydrophile Monomer teilneutralisierte Acrylsäure.

[0034] Geeignete Pfropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Polyamine, Polyamide sowie hydrophile Polyester.

[0035] Als Vernetzer kommen vor allem Verbindungen in Betracht, die 2, 3, 4 oder 5 ethylenisch unge-

sättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen, die untereinander auch konjugiert können. Beispiele geeigneter Vernetzer sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Butandiolacrylat, Butandiol-dimethacrylat, Hexandiolacrylat, Hexandiol-dimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Dipropylglykoldimethacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zwei-, drei-, vier- oder fünffach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit, Ester monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit ethylenisch ungesättigten Alkoholen wie Allylalkohol, Cyclohexanol und Dicyclopentylalkohol, z. B. Allylacrylat und Allylmethacrylat, weiterhin Triallylamin, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 106 bis 4000, Trimethylolpropan-diallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykoldiglycidylether mit 2 Mol Pentaerythritoltriallylether oder Allylalkohol, und Divinylethylenharnstoff.

[0036] Typischerweise verwendet man 0,01 bis 5 Gew.-% Vernetzer, meist 0,1 bis 1,2 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 0,9 Gew.-%, bezogen auf das hydrophile Monomer.

[0037] Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich von 20 bis 150 °C, vorzugsweise 30 bis 100 °C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff und/oder Wasserdampf, ausgeführt werden. Zur Initiierung der Polymerisation können energiereiche elektro- magnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, beispielsweise organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxoverbindungen wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 . Bevorzugte Redoxinitiatorsysteme sind wasserlöslich und enthalten als oxidierende Komponente

mindestens eine der oben angegebenen Peroxoverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, ein Ammonium- oder Alkalimetallsulfit, -hydrogensulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze wie Eisen(II)-ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxinitiatorsystems Ascorbinsäure oder Natriumsulfit.

[0038] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird gleichzeitig mit der Zugabe der ersten und/oder zweiten Portion des Harzpulvers partikuläres anorganisches inertes Material zuge-mischt. Es handelt sich bei letzterem um feinteilige, unter den Herstellungsbedingungen der wasserabsorbierenden Harze inerte, pulverförmige oder faserige Stoffe, die organischer oder anorganischer Natur sein können. Beispiele für solche Zusatzstoffe sind: Silikate mit Band-, Ketten- oder Blattstruktur (Montmorillonit, Kaolinit, Talk), Zeolithe, Aktivkohlen oder Polykieselsäuren. Als inertes partikuläres Material auf organischer Basis können beispielsweise Polyalkylmethacrylate oder Thermoplaste wie Polyvinylchlorid fungieren. Bevorzugt gelangen Polykieselsäuren zum Einsatz, die je nach Herstellungsart zwischen Fällungskieselsäure und pyrogenen Kieselsäuren unterschieden werden. Beide Varianten sind unter dem Namen AEROSIL® (pyrogene Kieselsäuren) bzw. Silica FK, Sipernat®, Wessalon® (Fällungskieselsäure) kommerziell erhältlich. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Fällungskieselsäuren.

[0039] Des weiteren können feinteiliges Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Talkum, Bentonite jeglicher Art, Cellulose, Silikate jeder Art (Aluminosilikate), Guarkernmehl, Tarakernmehl, Johannisbrotkernmehl, alle Arten von Stärken, Clay, Magnesiumcarbonat, Aluminiumoxid, Titandioxid und Eisenverbindungen wie Fe(II)acetat, Fe(II)/(III)chlorid, Fe(II)/(III)sulfat, Fe(II)/(III)bromid, Fe(II)/(III)citrat, Fe(II)/(III)lactat, Fe(II)-oxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Calciumfluorid, Calciumsulfit, Molybdändisulfid, synthetische und natürliche Fasern Einsatz finden.

[0040] Zum Einsatz können auch wasserunlösliche Metallphosphate, beispielsweise der allgemeinen Formel $M_4P_2O_7$, M_2HPO_4 , M_3PO_4 ; M = Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Zink, Eisen, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Zinn, Cer, Scandium, Yttrium oder Lanthan oder Gemische davon, gelangen. Zu den geeigneten wasserunlöslichen Metallphosphaten zählen auch solche Phosphate, die im technischen Sinn als „Phosphate“ angesehen werden können, und z. B. als gemischte Phosphat-Oxide, Phosphat-Hydroxide, Phosphat-Silicate, Phosphat-Fluoride oder dergleichen aufgefasst werden können. Daneben können noch Glasmikroperlen, Sand, Glasfaser, Molekularsieb, mikrokristalline Cellulose, Talk,

silberionenhaltige Substanzen (Silberacetat, Silbernitrat, Silberbenzoat, Silberbromat, Silberchlorat, Silberlactat, Silberperchlorat, Silbermolybdat, Silbernitrit, Silber(I)oxid, Silberpermanganat, Silberselenat, Silberselenit, Silbersulfadiazin, Silbersulfat), Aluminiumverbindungen ($Mn(H_{2n} + 2Al_nO_{3n+1})$ mit M = Na oder K; und n = 1 – 10) zugesetzt werden.

[0041] Das inerte partikuläre Material, das im erfindungsgemäßen Verfahren gleichzeitig mit der parallelen Einschleusung des Harzpulvers dem Polymerisationsprozess zugesetzt wird, weist eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 10 bis 500 µm, bevorzugt 15 bis 300 µm, besonders bevorzugt 20 bis 150 µm auf.

[0042] Die Gelmasse wird auf übliche Weise getrocknet, z. B. mit einem Band- oder Walzentrockner, bis der Restfeuchtigkeitsgehalt vorzugsweise unter 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 bis 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hiernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Teilchenfraktionen mit einer Teilchengröße, die kleiner ist als eine vorbestimmte Mindestteilchengröße, können als zurückgeführt und als Harzpulver in das erfindungsgemäße Verfahren zurückgeführt werden. Typischerweise weisen die zur Weiterverarbeitung vorgesehenen Partikel eine Teilchengröße im Bereich von 100 bis 1000 µm auf, meist 100 bis 850 µm.

[0043] In einer bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung werden die Absorptionseigenschaften der erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Harze durch eine anschließende Oberflächennachvernetzung weiter verbessert. Durch die Oberflächennachvernetzung steigt die Vernetzungsdichte nahe der Oberfläche der Harzteilechen, wodurch die Absorption unter Druckbelastung auf ein höheres Niveau gehoben wird.

[0044] Die Oberflächennachvernetzung erfolgt in an sich bekannter Weise mit den so erhaltenen, getrockneten, vorzugsweise gemahlten und abgeseibten Polymerpartikeln. Zu Oberflächenvernetzung werden Verbindungen eingesetzt, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit den funktionellen Gruppen, vorzugsweise den Carboxylgruppen des Harzes unter Vernetzung reagieren können (Nachvernetzungsmittel). Hierzu werden die Nachvernetzungsmittel, vorzugsweise in Form einer Lösung, auf die Oberfläche der Polymerisat-Partikel aufgebracht. Die Lösung kann wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. C₁-C₄-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Ethylenglykol oder Ketone wie Aceton und Methylethylketon. Besonders bevorzugt sind wässrige Lösungen solcher Alkohole, wobei der Alkoholgehalt der Lösung 10 bis 90 Gew.-%, beson-

ders bevorzugt zwischen 25 bis 70 Gew.-%, insbesondere zwischen 30 bis 50 Gew.-% beträgt. Der Oberflächennachvernetzer wird dabei in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polymer, verwendet, und die Vernetzerlösung selbst in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Harz, verwendet.

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise:

[0045] Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphorsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen; Alkoxysilylverbindungen; Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan; Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin; Diole und Polyole, z. B. Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht MW von 200 bis 10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder mit Kohlensäure wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat; Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate; Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze; Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4; und 2-Oxazolidone, wie 2-Oxazolidinon oder N-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon, Morpholin-2,3-dione, wie N-2-Hydroxyethyl-morpholin-2,3-dion, N-Methyl-morpholin-2,3-dion, N-Ethyl-morpholin-2,3-dion und/oder N-tert-Butyl-morpholin-2,3-dion, 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin, N-Acyl-2-oxazolidone, wie N-Acetyl-2-oxazolidon, bicyclische Amidacetale, wie 5-Methyl-1-aza-4,6-dioxabicyclo[3.3.0]octan, 1-Aza-4,6-dioxabicyclo[3.3.0]octan und/oder 5-Isopropyl-1-aza-4,6-dioxabicyclo[3.3.0]octan, und/oder Bis- und Poly-2-oxazolidinone.

[0046] Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

[0047] Das Aufbringen der Vernetzer-Lösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers mittels herkömmlicher Reaktionsmischer oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellermi-

scher, Wirbelschichtmischer und Schugi/Flexo-Mix. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung erfolgt in der Regel ein Temperaturbehandlungsschritt, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner und bei einer Temperatur zwischen 80 und 230 °C, besonders bevorzugt 80 bis 190 °C, und ganz besonders bevorzugt zwischen 100 und 160 °C und über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, beispielsweise durch Beheizen des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trägergases. Nach der Wärmebehandlung kann man erneut sieben und Teilchen, die eine vorbestimmte Mindestteilchengröße unterschreiten, können abgetrennt und als Harzpulver in das erfindungsgemäße Verfahren zurückgeführt werden.

[0048] Das wasserabsorbierende Harz kann weiteren optionale Modifikationen unterzogen werden. In einer Ausführungsform der Erfindung wird zusätzlich die Hydrophilie der Partikeloberfläche der Polymeren durch Ausbildung von Komplexen modifiziert. Die Bildung der Komplexe auf der äußeren Schale der Hydrogelpartikel erfolgt durch Aufsprühen von Lösungen zwei- oder mehrwertiger Metallsalz-Lösungen, wobei die Metall-Kationen mit den Säuregruppen des Polymers unter Ausbildung von Komplexen reagieren können. Beispiele für zwei- oder mehrwertige Metall-Kationen sind Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , $Fe^{2+/3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{+2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Ag^{+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Hf^{4+} , und Au^{+3+} , bevorzugte Metall-Kationen sind Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} und La^{3+} , und besonders bevorzugte Metall-Kationen sind Al^{3+} , Ti^{4+} und Zr^{4+} . Die Metall-Kationen können sowohl allein als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Von den genannten Metall-Kationen sind alle Metallsalze geeignet, die eine ausreichende Löslichkeit in dem zu verwendenden Lösungsmittel besitzen. Besonders geeignet sind Metallsalze mit schwach komplexierenden Anionen wie zum Beispiel Chlorid, Nitrat und Sulfat. Als Lösungsmittel für die Metallsalze können Wasser, Alkohole, DMF, DMSO sowie Mischungen dieser Komponenten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Wasser und Wasser/Alkohol-Mischungen wie zum Beispiel Wasser/Methanol oder Wasser/1,2-Propandiol. Das Aufsprühen der Salzlösung kann sowohl vor als auch nach der Oberflächennachvernetzung der Partikel erfolgen. In einem besonders bevorzugten Verfahren erfolgt die Aufsprühung der Salz-Lösung im gleichen Schritt mit dem Aufsprühen der Vernetzer-Lösung, wobei beide Lösungen getrennt nacheinander oder gleichzeitig über zwei oder mehrere Düsen aufgesprüht werden, oder Vernetzer- und Salz-Lösung vereint über eine Düse aufgesprüht werden können.

[0049] Optional kann noch eine weitere Modifizie-

zung der hydrogel-formenden Polymere durch Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe, wie zum Beispiel Silica, Aluminiumoxid, Titandioxid und Eisen(II)-oxid erfolgen, wodurch die Effekte der Oberflächennachbehandlung noch weiter verstärkt werden. Besonders bevorzugt ist die Zumischung von hydrophilem Silica oder von Aluminiumoxid mit einer mittleren Größe der Primärteilchen von 4 bis 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von 50–450 m²/g. Die Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe erfolgt bevorzugt nach der Oberflächenmodifizierung durch Vernetzung/Komplexbildung, kann aber auch vor oder während diesen Oberflächenmodifizierungen durchgeführt werden.

[0050] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der oben genannten hydrogelbildenden Polymere in Hygieneartikeln. Typische Hygieneartikel umfassen:

- (A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung,
- (B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht,
- (C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, bestehend aus einer Mischung des erfindungsgemäß erhaltenen wasserabsorbierenden Harzes und hydrophilem Fasermaterial,
- (D) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kerns (C) befindende Tissue-schicht, und
- (E) gegebenenfalls eine zwischen (A) und (C) sich befindende Aufnahmeschicht.

[0051] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiele

Testmethoden

Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

[0052] 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 Gewichtsbelastung AUL 0,7 psi (4826,5 Pa).

[0053] 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 jedoch das Gesamtgewicht Plastikstempel + Metallgewicht nicht wie in der Methode beschrieben 574g +/- 5g (21,0g/cm² = 0,30psi), sondern 1345g +/- 1g

(49,2g/cm² = 0,70psi) beträgt.

Extrahierbare Anteile

[0054] Die extrahierbaren Anteile der wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 470.2-02 "Extractables" bestimmt.

Restmonomer/Restvernetzer

[0055] Der Gehalt an Restmonomeren (Acrylsäure) der wasserabsorbierenden Polymere wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 410.2-02 "Residual monomers" bestimmt.

[0056] Die Bestimmung des Restvernetzers (Polyethylenglykoldiacrylat) erfolgte nach einer HPLC-Methode.

[0057] Die EDANA-Testmethoden sind beispielsweise erhältlich bei der European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugène Plasky 157, B-1030 Brüssel, Belgien.

Vergleichsbeispiel 1: Herstellung eines Harzpulvers

[0058] Man verwendete eine 40 Gew.-%-ige wässrige Monomerlösung aus Acrylsäure und Natriumacrylat, entsprechend einem Neutralisationsgrad der Acrylsäure von 77 mol-%. Als Vernetzer wurde Polyethylenglykol-400-diacrylat (Cray Valley) in einer Einsatzmenge von 0,45 Gew.-%, bezogen auf Acrylsäure, verwendet. Der Vernetzer wurde zusammen mit der wässrigen Monomerlösung gemischt und diese Lösung durch Einleiten von Stickstoff inertisiert. Zur Initiierung der Polymerisation wurde folgendes System verwendet: 0,005 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 0,006 Gew.-% Ascorbinsäure und 0,28 Gew.-% Natriumperoxodisulfat, wobei alle Mengenangaben auf Acrylsäure bezogen sind.

[0059] Die einzelnen Komponenten des Initiators und 600 kg/h Monomer/Vernetzerlösung wurden getrennt in einen Knetreaktor (List ORP 250 Contikneter Fa. List, Arisdorf, Schweiz) eindosiert und dort während des Einlaufens im Reaktor gemischt, wobei die Polymerisation schon während des Mischens zügig startete. Das im Knetter durch Polymerisation erzeugte Gel wurde kontinuierlich ausgetragen. Die Temperatur des Kühlwassers im Mantel betrug 40 °C bei einem gesamten Kühlwasserdurchsatz durch den Mantel von 12 m³/h. Während der Polymerisation wurden 14 m³/h Stickstoff durch diesen Knetter geführt. Das Reaktionsvolumen betrug 300 l.

[0060] Die Reaktionslösung hatte am Zulauf eine Temperatur von 23,5 °C, und das Produktgel besaß

am Austrag eine Temperatur von 64,5 °C. Es wurden maximale Produkttemperaturen von weniger als 80 °C im Reaktor gemessen. Die Verweilzeit des Produkts im Reaktor betrug unter 15 min.

[0061] Das Gel wurde getrocknet, gemahlen und durch Sieben wurde eine Korngrößenfraktion von 100 bis 800 µm erhalten. Das getrocknete Polymer besaß eine Zentrifugenretentionskapazität CRC von 38,8 g/g. Der Restmonomergehalt lag bei 1230 ppm, der Restvernetzergelhalt bei etwa 50 ppm, die extrahierbaren Anteile bei 18%.

[0062] Die Fraktion mit einer Kornverteilung von weniger als 100 µm wurde dem in Vergleichsbeispiel 2 und Beispiel 1 beschriebenen Verfahren in der dort angegebenen Weise und Menge zugesetzt.

Vergleichsbeispiel 2:

[0063] Die Herstellung erfolgte analog dem Vergleichsbeispiel 1, jedoch in einem List ORP 6300 Contiknetter. Es wurden dem Reaktor 17 t/Std Monomerlösung zugeführt. Die durchschnittliche Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor betrug etwa 14 min. Die Zugabe des Harzpulvers aus Vergleichsbeispiel 1 erfolgte an einem Dosierpunkt, der 24% der gesamten Verweilzeit im Reaktor entsprach, direkt zwischen Rühr- und Putzwelle. Die Menge des Harzpulvers betrug 26,8% des Feststoffgehalts des eingesetzten Monomeren. Es bildeten sich größere Mengen an unerwünschten Gelklumpen.

[0064] Das Gel wurde getrocknet, gemahlen und durch Sieben wurde eine Korngrößenfraktion von 100 bis 800 µm erhalten. Das getrocknete Polymer besaß eine Zentrifugenretentionskapazität CRC von 36,2 g/g. Der Restmonomergehalt lag bei 950 ppm, der Restvernetzergelhalt bei etwa 40 ppm, die extrahierbaren Anteile bei 15%.

[0065] Anschließend wurden 20 g Polymer (Korngrößenfraktion 100–800 µm) in einem Labormischer (Waring-Mischer) mit Mischaufsatz und abgestumpften Mischblättern vorgelegt. Bei eingeschaltetem Mischer und niedriger Umdrehungszahl wurden 1 g Nachvernetzungslösung enthaltend 12 mg Ethylenglykoldiglycidylether gelöst in einer Mischung aus 33 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und 67 Gew.-% Wasser zudosiert. Das feuchte Polymerpulver wurde danach dem Mischer entnommen und in einer Petrischale bei 150 DEG C 60 Minuten lang im Umluftschrank getrocknet. Nach Absieben der Grobfraktion (> 800 Mikrometer) wurde das erhaltene Produkt anwendungstechnisch untersucht: CRC: 28 g/g; AUL 0,7psi: 24,0 g/g

Beispiel 1:

[0066] Die Herstellung erfolgte analog dem Ver-

gleichsbeispiel 2. Die Zugabe des partikulären Hydrogel-bildenden Polymermaterials aus Vergleichsbeispiel 1 erfolgte an zwei Dosierpunkten. Die Gesamtmenge des an beiden Dosierzeitpunkten eingefahrenen partikulären hydrogel-bildenden Polymermaterials betrug 26,8% des Feststoffgehalts des eingesetzten Monomeren. Die erste Dosierung erfolgte an einem Dosierpunkt, der 24% der gesamten Verweilzeit im Reaktor entsprach, direkt zwischen Rühr- und Putzwelle, die zweite in einem Abstand bei 53% der gesamten Verweilzeit im Reaktor seitlich auf die Putzwelle. Bei der zweiten Dosierung wurden 4,2 Gew.% des Feststoffgehalts des eingesetzten Monomeren zugegeben. Auffällig war, dass die Menge an Gelklumpen erheblich reduziert wurde.

[0067] Das Gel wurde getrocknet, gemahlen und durch Sieben wurde eine Korngrößenfraktion von 100 bis 800 µm erhalten. Das getrocknete Polymer besaß eine Zentrifugenretentionskapazität CRC von 37,5 g/g. Der Restmonomergehalt lag bei 300 ppm, der Restvernetzergelhalt bei etwa 20 ppm, die extrahierbaren Anteile bei 10%.

[0068] Die Oberflächennachvernetzung erfolgte analog zum Vergleichsbeispiel 2. Das erhaltene Produkt wies nach Absieben der Grobfraktion (> 800 µm) folgende Spezifikationen auf: CRC: 29 g/g; AUL 0,7psi: 24,9 g/g.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Harzes durch Polymerisation eines Reaktionsgemisches, das wenigstens ein hydrophiles Monomer und wenigstens einen Vernetzer umfasst, in einem Reaktor, bei dem man in das Reaktionsgemisch wenigstens eine erste Portion eines wasserabsorbierenden Harzpulvers einmischt, bevor das Reaktionsgemisch eine Verweilzeit von 40% der gesamten Verweilzeit im Reaktor erreicht, und wenigstens eine zweite Portion eines wasserabsorbierenden Harzpulvers einmischt, wenn das Reaktionsgemisch eine Verweilzeit von 45% oder mehr der gesamten Verweilzeit im Reaktor erreicht hat, wobei der Gesamtfeststoffgehalt von Monomeren und Harzpulver 30 bis 60 Gew.-% beträgt, die Menge des Harzpulvers 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, beträgt und das Gewichtsverhältnis der ersten Portion zur zweiten Portion des Harzpulvers 10:1 bis 1:5 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man die erste Portion des Harzpulvers einmischt, wenn das Reaktionsgemisch eine Verweilzeit von 15 bis 30% der gesamten Verweilzeit im Reaktor erreicht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem man die zweite Portion des Harzpulvers einmischt, wenn das Reaktionsgemisch eine Verweilzeit von 50

bis 80% der gesamten Verweilzeit im Reaktor erreicht.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man eine wässrige Monomerlösung dem Aufgabeeende eines kontinuierlichen betriebenen Reaktors mit wenigstens zwei achsparallel rotierenden Wellen zuführt, worin das Reaktionsgemisch mit fortschreitender Polymerisation vom Aufgabeeende zum Ausgabeeende des Reaktors befördert wird, und die erste Portion und die zweite Portion des Harzpulvers an zwei in Förderrichtung der Monomerlösung beabstandet zueinander angeordneten Stellen des Reaktors einmischt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Harzpulver eine gewichtsmittlere Teilchengröße von weniger als 200 µm aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Harzpulver einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Harzpulver ein nicht oberflächennachvernetztes Hydrogel, ein oberflächennachvernetztes Hydrogel oder Gemische davon umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Menge des Harzpulvers 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, beträgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Gewichtsverhältnis der ersten Portion zur zweiten Portion des Harzpulvers 5:1 bis 1:1 beträgt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Reaktionsgemisch 0,01 bis 5 Gew.-% Vernetzer, bezogen auf das hydrophile Monomer, enthält.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das hydrophile Monomer teilneutralisierte Acrylsäure umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen