



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 07 877 T2 2005.12.15**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 358 224 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 07 877.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/48879**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 991 238.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/053605**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.12.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **11.07.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.11.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.12.2005**

(51) Int Cl.7: **C08F 6/00**
A61L 15/00

(30) Unionspriorität:

258980 P 29.12.2000 US

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

KIM, Young-Sam, Midland, US

(54) Bezeichnung: **WASSERABSORBIERENDE HARZTEILCHEN AUS VERNETZTEN CARBOXYLGRUPPENHALTIGEN POLYMEREN MIT GERINGEM MONOMERGEHALT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wasserabsorbierende Teilchen von vernetzten carboxylhaltigen Polymeren, die einen geringen Restmonomergehalt aufweisen.

[0002] Supersaugfähige Polymere, die auch als wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Polymere oder wasserabsorbierende Harzteilchen bezeichnet werden, werden in erster Linie bei Körperpflegeprodukten wie zum Beispiel Babywindeln, Inkontinenzprodukten für Erwachsene und Hygieneprodukten für Frauen verwendet. Bei solchen Anwendungen sind wasserabsorbierende Harzteilchen in saugfähige Strukturen integriert, die Kunst- und/oder Naturfasern in gewebten oder nichtgewebten Strukturen wie zum Beispiel Watte pads enthalten. Die bei solchen Strukturen verwendeten Materialien sind idealerweise in der Lage, wäßrige Flüssigkeiten rasch aufzusaugen und sie zu den gewünschten Komponenten der gesamten saugfähigen Struktur zu verteilen. Ohne wasserabsorbierende Harzteilchen haben die Strukturen eine begrenzte Saugfähigkeit, sind recht voluminös wegen der großen Menge an Material, die notwendig ist, um eine akzeptable Saugfähigkeit bereitzustellen, und halten Flüssigkeit unter Druck nicht zurück. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Saugfähigkeit und des Flüssigkeitsretentionsvermögens solcher saugfähigen Strukturen besteht darin, wasserabsorbierende Harzteilchen zu integrieren, die Flüssigkeiten aufsaugen, um ein aufgequollenes Hydrogelmateriale zu bilden.

[0003] Die wasserabsorbierenden Harzteilchen saugen Flüssigkeiten rasch auf und halten sie, damit sie nicht auslaufen können, und sorgen dafür, daß sich die saugfähige Struktur "trocken anfühlt", selbst wenn sie naß geworden ist. In dem US-Patent Nr. 4,610,678 finden sich Beispiele für solche Harze. Siehe auch die US-Patente Nr. 4,654,039 und Re. 32,649 von Brandt, die ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Harze und die Verwendung bekannter Vernetzungsmittel für solche Harze offenbaren, und auch das US-Patent Nr. 4,295,987 von Parks und das Japanische Patent Nr. 55-82104. Eine Variante des grundlegenden Verfahrens wird in dem Britischen Patent Nr. 2,119,384 gelehrt, das ein nach der Polymerisation stattfindendes Oberflächenvernetzungsverfahren offenbart, bei dem das zuvor polymerisierte saugfähige Harzpulver mit Vernetzungsmitteln gemischt wird, vorzugsweise mit Polyalkoholen, einem Lösemittel und Wasser, um die Harzoberfläche zu beschichten, und auf Temperaturen im Bereich von 90 bis 300°C erwärmt wird, um die Oberfläche zu vernetzen. Das US-Patent Nr. 5,506,324 offenbart wasserabsorbierende Harzteilchen mit Polymeren, die Carboxylgruppen enthalten, die unter Verwendung von mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden C₂₋₁₀-Kohlenwasserstoffen vernetzt werden, die mit 2 bis 8 Ethylenoxideinheiten pro Hydroxylgruppe der Ethylenoxidkette ethoxyliert werden, wobei die Hydroxylgruppe am Ende jeder Kette mit einer ungesättigten C₂₋₁₀-Carbonsäure oder einem Ester derselben verestert wird. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die wasserabsorbierenden Harzteilchen nach dem Trocknen und Klassieren einer Wärmebehandlung unterzogen.

[0004] Ein Grundproblem bei handelsüblichen wasserabsorbierenden Harzteilchen ist das Vorhandensein von Restmonomeren, die das Verfahren ineffizient machen. Demzufolge wäre es wünschenswert, ein Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Polymerprodukts mit einem geringeren Restmonomergehalt zu haben.

[0005] Verschiedene Verfahren zum Senken des Restmonomergehalts sind in der Technik bekannt. Die Europäische Patentveröffentlichung Nr. 505 163 betrifft ein Verfahren zum Vermindern des Restgehalts an (Meth)acrylsäure in wasserabsorbierenden Polyacrylsäuregelpolymeren, bei dem die Polymere mit einer Kombination aus einem Tensid mit einem bestimmten HLB-Wert und einer Vinylnanlagerungsverbindung behandelt werden, die mit einer Vinyldoppelbindung reagieren kann. Beispiele für die Vinylnanlagerungsverbindung umfassen Sulfite und Bisulfite. Eine wäßrige Lösung der Zusätze wird mit dem wasserabsorbierenden Polymer in Form eines aufgequollenen Gels oder aufgequollener Kügelchen oder mit trockenem Polymer gemischt.

[0006] Das US-Patent Nr. 5,629,377 offenbart wasserabsorbierende Harzteilchen mit hohen Absorptionswerten und geringen Restmonomerkonzentrationen. Die Harzteilchen werden hergestellt durch Polymerisation ungesättigter carboxylhaltiger Monomere in Gegenwart eines chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels zu einem Hydrogel, das dann auf eine Temperatur von 170°C bis 250°C, vorzugsweise von 210°C bis 235°C erwärmt wird. Alternativ kann das chlor- oder bromhaltige Oxidationsmittel dem polymerisierten Hydrogel zugesetzt werden. Das Verfahren ist wirksam, um die Saugfähigkeit, zum Beispiel die Zentrifugierbarkeit und die Saugfähigkeit unter Last zu verbessern. Die zum Aktivieren des chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels notwendige hohe Wärmebehandlungstemperatur ist jedoch aus verschiedenen Gründen einschließlich der Energiekosten und des Feuchtigkeitsverlustes von Nachteil.

[0007] Es wäre daher wünschenswert, ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Harzteilchen mit

einem geringen Restmonomergehalt bereitzustellen, bei dem diese Nachteile vermieden werden.

[0008] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Harzteilehen, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:

- (I) es wird eine Polymerisationsmischung polymerisiert, die folgendes umfaßt:
 - (a) ein oder mehr ethylenisch ungesättigte carboxylhaltige Monomere,
 - (b) ein oder mehr Vernetzungsmittel,
 - (c) fakultativ ein oder mehr Comonomere, die mit dem carboxylhaltigen Monomer copolymerisierbar sind, und
 - (d) ein Polymerisationsmedium,
 um ein vernetztes Hydrogel zu bilden,
- (II) das vernetzte Hydrogel wird mit einem Peroxodisulfatsalz in Kontakt gebracht,
- (III) das Hydrogel wird vor oder nach Zugabe des Peroxodisulfatsalzes in Schritt (II) zu Teilchen zerkleinert, und
- (IV) das Hydrogel wird zu Harz getrocknet,

wobei Schritt (II) im wesentlichen ohne eine Kombination aus einem Tensid und einem Material durchgeführt wird, das sich an eine Vinyl-doppelbindung anlagern oder mit dieser reagieren kann, um Reaktionsprodukte zu bilden, die zu keiner Vinylpolymerisation über radikalische Initiierung in der Lage sind.

[0009] Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung ist ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes wasserabsorbierendes Harzteilehen. Die wasserabsorbierenden Harzteilehen der vorliegenden Erfindung haben nach dem Trocknen, aber vor der Wärmebehandlung, einen geringen Restmonomergehalt, vorzugsweise weniger als 300 ppm, mehr bevorzugt weniger als 200 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 100 ppm, bezogen auf das Gewicht der polymeren Feststoffe. Die wärmebehandelten wasserabsorbierenden Harzteilehen der vorliegenden Erfindung haben außerdem einen geringen Restmonomergehalt, vorzugsweise weniger als 500 ppm, mehr bevorzugt weniger als 400 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 300 ppm, bezogen auf das Gewicht der polymeren Feststoffe.

[0010] Die Polymere der Harzteilehen werden hergestellt aus ein oder mehr ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Carbonsäureanhydriden oder deren Salzen. Außerdem können die Polymere Comonomere enthalten, die in der Technik bekannt sind zur Verwendung bei wasserabsorbierenden Harzteilehen oder zum Aufpfropfen auf wasserabsorbierende Harze, einschließlich Comonomere wie zum Beispiel ein Acrylamid, ein Acrylnitril, ein Vinylpyrrolidon, eine Vinylsulfonsäure oder ein Salz derselben, ein Cellulosemonomer, ein modifiziertes Cellulosemonomer, einen Polyvinylalkohol oder ein Stärkehdrolysat. Wenn ein Comonomer verwendet wird, macht es bis zu 25 Gew.-% der Monomermischung aus.

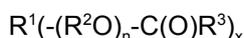
[0011] Bevorzugte ungesättigte Carbonsäure- und Carbonsäureanhydridmonomere schließen die Acrylsäuren ein, wie zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, β -Methylacrylsäure (Crotonsäure), α -Phenylacrylsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, Sorbinsäure, α -Chlorsorbinsäure, Angelikasäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure, β -Styrolacrylsäure (1-Carboxy-4-phenylbutadien-1,3), Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid. Mehr bevorzugt ist das Ausgangsmonomer Acrylsäure, Methacrylsäure oder ein Salz derselben, wobei Acrylsäure oder ein Salz derselben am meisten bevorzugt wird.

[0012] Das hierin bei Gattungsbegriffen wie zum Beispiel "Acrylsäure" oder "Acrylat" verwendete Präfix "(Meth)" soll die Begriffe dahingehend erweitern, daß sie auch Acrylat- und Methacrylatarten einschließen. Der Begriff "(Meth)acrylsäuremonomer" schließt also Acrylsäure und Methacrylsäure ein.

[0013] In das Harz werden Vernetzungsmittel auf Polyvinylbasis integriert, die in der Technik zur Verwendung in wasserabsorbierenden Harzteilehen allgemein bekannt sind. Bevorzugte Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen umfassen: Di- oder Polyvinylverbindungen wie zum Beispiel Divinylbenzol, Divinyltoluol, Divinylxylol, Divinylether, Divinylketon und Trivinylbenzol; Di- oder Polyester von ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, wie zum Beispiel Di- oder Tri(meth)acrylsäureester von Polyolen wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Tetrapropylenglycol, Trimethylolpropan, Glycerin, Polyoxyethylenglycole und Polyoxypropylenglycole; ungesättigte Polyester, die man erhalten kann durch Umsetzen eines der obengenannten Polyole mit einer ungesättigten Säure wie zum Beispiel Maleinsäure; Di- oder Polyester von ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, die gewonnen wurden aus der Umsetzung von C₂-C₁₀-Polyalkoholen mit 2 bis 8 C₂-C₄-Alkylenoxideinheiten pro Hydroxylgruppe, wie zum Beispiel Trimethylolpropanhexaethyltriacrylat;

Di- oder Tri(meth)acrylsäureester, die man erhalten kann durch Umsetzen von Polyepoxiden mit (Meth)acrylsäure; Bis(meth)acrylamide wie zum Beispiel N,N-Methylen-bisacrylamid; Carbamylester, die man erhalten kann durch Umsetzen von Polyisocyanaten, wie zum Beispiel Tolylendiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, und NCO enthaltende Vorpolymere, die man erhält durch Umsetzen solcher Diisocyanate mit aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen, mit Hydroxylgruppen enthaltenden Monomeren wie zum Beispiel Di(meth)acrylsäurecarbamylester, die man erhalten kann durch Umsetzen der obengenannten Diisocyanate mit Hydroxyethyl(meth)acrylat; Di- oder Poly(meth)allylether von Polyolen wie zum Beispiel Alkylenglycole, Glycerol, Polyalkylenglycole, Polyoxyalkylenpolyole und Kohlehydrate wie zum Beispiel Polyethylenglycoldiallylether, allylierte Stärke und allylierte Cellulose; Di- oder Polyallylester von Polycarbonsäuren, wie zum Beispiel Diallylphthalat und Diallyladipat; und Ester von ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäuren mit Mono(meth)allylester von Polyolen, wie zum Beispiel Allylmethacrylat oder (Meth)acrylsäureester von Polyethylenglycolmonoallylether.

[0014] Zu den mehr bevorzugten Klassen von Vernetzungsmitteln gehören Bis(meth)acrylamide; Allyl(meth)acrylate; Di- oder Polyester von (Meth)acrylsäure mit Polyolen wie zum Beispiel Diethylenglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat und Polyethylenglycoldiacrylat; und Di- oder Polyester von ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, die gewonnen wurden aus der Umsetzung von C₁-C₁₀-Polyalkoholen mit 2 bis 8 C₂-C₄-Alkylenoxideinheiten pro Hydroxylgruppe, wie zum Beispiel ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrat. Mehr bevorzugt entsprechen die Vernetzungsmittel der Formel 1:



Formel 1

wobei:

R¹ ein gerad- oder verzweigt-kettiger Polyalkoxyrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, wahlweise substituiert durch ein oder mehr Sauerstoffatome in der Hauptkette, mit x Valenzen;

R² bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist;

R³ bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkenylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist; n ist eine Zahl von 1 bis 20; und x ist eine Zahl von 2 bis 8.

[0015] Bei der am meisten bevorzugten Ausführungsform entspricht das Vernetzungsmittel auf Polyvinylbasis der Formel 1, wobei R¹ hergeleitet ist von Trimethylolpropan, R² Ethylen (-CH₂CH₂-) ist, R³ Vinyl (-CH=CH₂-) ist, n einen Durchschnittswert von 2 bis 6 hat und x gleich 3 ist. Insbesondere ist das am meisten bevorzugte Vernetzungsmittel auf Polyvinylbasis stark ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrat, das im Durchschnitt 15 bis 16 Ethoxygruppen pro Trimethylolpropanmolekül enthält. Der Formel 1 entsprechende Vernetzungsmittel sind unter dem Warenzeichen Craynor bei Craynor erhältlich und unter dem Warenzeichen Sartomer bei Sartomer. Die Vernetzungsmittel gemäß Formel 1 sind im allgemeinen als Mischung von Materialien gemäß der Formel und Nebenprodukten aus dem Herstellungsverfahren zu finden.

[0016] Die nichtvinylischen Vernetzungsmittel gemäß dieser Erfindung sind Mittel mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, die mit den Carboxylgruppen des Polymers reagieren können, wie zum Beispiel Glycerin, Polyglycole, Ethylenglycol, Diglycidylether und Aliamine. Viele Beispiele für diese Verbindungen finden sich in den US-Patenten Nr. 4,666,983 und 4,734,478, die das Aufbringen solcher Mittel auf die Oberfläche eines saugfähigen Harzpulvers und die anschließende Erwärmung zwecks Vernetzung der Oberflächenketten und Verbesserung der Absorptionsfähigkeit und Absorptionsgeschwindigkeit lehren. Weitere Beispiele finden sich in dem US-Patent Nr. 5,145,906, in dem das Nachvernetzen mit solchen Mitteln gelehrt wird. Bei der vorliegenden Erfindung werden die nichtvinylischen Vernetzungsmittel der Polymerisationsmischung vorzugsweise am Beginn des Verfahrens homogen zugegeben. Bevorzugte nichtvinylische Vernetzungsmittel umfassen Hexandiamin, Glycerin, Ethylenglycoldiglycidylether, Ethylenglycoldiacetat, Polyethylenglycol 400, Polyethylenglycol 600 und Polyethylenglycol 1000. Die am meisten bevorzugten nichtvinylischen Vernetzungsmittel sind Polyethylenglycol 400 und Polyethylenglycol 600.

[0017] Die dimodalen Vernetzungsmittel gemäß der Erfindung sind Mittel, die mindestens eine polymerisierbare Vinylgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe haben, die mit Carboxylgruppen reagieren kann. Der Begriff "dimodale Vernetzungsmittel" wird verwendet, um diese von normalen Vernetzungsmitteln auf Vinylbasis zu unterscheiden, weil sie zwei verschiedene Arten der Vernetzung verwenden. Beispiele für dimodale Vernetzungsmittel sind Hydroxyethylmethacrylat, Polyethylenglycolmonomethacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether. Viele Beispiele für diese Art von Verbindungen finden sich in den US-Patenten Nr. 4,962,172 und 5,147,956, in denen die Herstellung saugfähiger Filme und Fasern gelehrt wird, wobei (1) lineare Copolymere von Acrylsäure und Hydroxylgruppen enthaltenden Monomeren hergestellt werden; (2) Lösungen dieser Copolymere in die gewünschte Form gebracht werden; und (3) die Form fixiert wird, indem das

Polymer erwärmt wird, um Estervernetzungen zwischen den Hydroxyl- und Carboxylseitengruppen zu bilden. Bei der vorliegenden Erfindung werden die dimodalen Vernetzungsmittel vorzugsweise der Polymerisationsmischung am Beginn des Verfahrens homogen zugegeben. Bevorzugte dimodale Vernetzungsmittel umfassen Hydroxyethyl(meth)acrylat, Polyethylenglycol 400, Monomethacrylat, Glycidylmethacrylat. Das am meisten bevorzugte dimodale Vernetzungsmittel ist Hydroxyethyl(meth)acrylat.

[0018] Die Gesamtmenge aller vorhandenen Vernetzungsmittel reicht aus, um ein Harz mit guter Absorptionsfähigkeit, guter Absorption unter Last und einem geringen Prozentsatz extrahierbarer Materialien bereitzustellen. Vorzugsweise sind die Vernetzungsmittel, bezogen auf die Menge des vorhandenen polymerisierbaren Monomers, in einer Menge von mindestens 1000 Gewichtsteilen pro Million (ppm), mehr bevorzugt mindestens 2000 ppm und am meisten bevorzugt mindestens 4000 ppm vorhanden. Vorzugsweise sind die Vernetzungsmittel, bezogen auf die Menge des vorhandenen polymerisierbaren Monomers, in einer Menge von 50.000 Gewichtsteilen pro Million, mehr bevorzugt 20.000 ppm oder weniger und am meisten 15.000 ppm oder weniger vorhanden.

[0019] Bei jenen Ausführungsformen der Erfindung, wo eine Mischung von Vernetzungsmitteln auf Polyvinylbasis mit nichtvinylischen oder dimodalen Vernetzungsmitteln verwendet wird, ist der Einfluß auf die Wärmebehandelbarkeit aller drei verschiedenen Vernetzungsmittel von Natur aus additiv. Das heißt, wenn die Menge eines Vernetzungsmittels erhöht wird, muß die Menge eines anderen herabgesetzt werden, um die Wärmebehandelbarkeit insgesamt gleich zu halten. Außerdem kann der Anteil der Komponenten des Vernetzungsmittels in der Mischung verändert werden, um unterschiedliche Harzeigenschaften und Verarbeitungsmerkmale zu erreichen. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Vernetzungsmittel auf Polyvinylbasis normalerweise teurer als nichtvinylische oder dimodale Vernetzungsmittel. Die Gesamtkosten des Harzes werden daher gesenkt, wenn ein größerer Anteil der Vernetzungsmittelmischung die kostengünstigeren nichtvinylischen oder dimodalen Vernetzungsmittel sind. Die nichtvinylischen und dimodalen Vernetzungsmittel der Erfindung wirken jedoch im wesentlichen als latente Vernetzungsmittel. Das heißt, die dem Harz durch diese Mittel verliehene Vernetzung wird im wesentlichen erst nach dem Wärmebehandlungsschritt ausgebildet bzw. sichtbar. Dem Hydrogel wird unmittelbar nach der Polymerisation wenig bis gar keine Zähigkeit verliehen, wenn latente Vernetzungsmittel verwendet werden. Dies ist unbedingt zu bedenken bei jenen Verfahren, bei denen ein "zähes" Gel wünschenswert ist.

[0020] Wenn zu wenig von der gesamten Vernetzungsmittelmischung aus einem Vernetzungsmittel auf Polyvinylbasis besteht, hat das polymerisierte Hydrogel vielleicht nicht genügend Zähigkeit, um leicht gemahlen, verarbeitet und getrocknet zu werden. Aus diesem Grund ist der Anteil an Vernetzungsmittel auf Polyvinylbasis in der gesamten Vernetzungsmittelmischung vorzugsweise mindestens ausreichend, um ein Hydrogel zu erzeugen, das genügend Zähigkeit hat, um problemlos gemahlen, verarbeitet und getrocknet zu werden. Diese Zähigkeit ist umgekehrt proportional zu der Zentrifugierbarkeit des Harzes nach dem Trocknen, aber vor der Wärmebehandlung. Die genaue Menge an Vernetzungsmittel auf Polyvinylbasis, die die Mischung enthalten muß, um diesen Grad der Zähigkeit zu erreichen, wird schwanken, reicht aber aus, um eine Zentrifugierbarkeit des Harzes nach dem Trocknen, aber vor der Wärmebehandlung, von vorzugsweise 45 g/g oder weniger, mehr bevorzugt 40 g/g oder weniger und am meisten bevorzugt 35 g/g oder weniger bereitzustellen.

[0021] Herkömmliche Zusätze, die in der Technik wohlbekannt sind, wie zum Beispiel Tenside, können der Polymerisationsmischung beigefügt werden. Die Polymerisation kann unter Polymerisationsbedingungen in einem wäßrigen oder nichtwäßrigen Polymerisationsmedium oder in einem aus wäßrigen und nichtwäßrigen Komponenten bestehenden Polymerisationsmedium durchgeführt werden. Bei einer Polymerisation nach Verfahren, bei denen nichtwäßrige Polymerisationsmedien verwendet werden, können verschiedene inerte hydrophobe Flüssigkeiten, die mit Wasser nicht mischbar sind, verwendet werden, wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffe und substituierte Kohlenwasserstoffe einschließlich halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie flüssige Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Molekül, einschließlich aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, sowie Mischungen von jedem der obengenannten Medien.

[0022] Bei einer Ausführungsform werden die Harzteilechen hergestellt, indem die reaktionsfähigen Monomere und Vernetzungsmittel der Erfindung in einem wäßrigen Medium in Gegenwart eines radikalischen oder Oxidations-Reduktions- bzw. Redox-Katalysatorsystems und eines chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels unter solchen Bedingungen miteinander in Kontakt gebracht werden, daß ein vernetztes hydrophiles Harz hergestellt wird. Bei einer weiteren Ausführungsform werden die Harzteilechen hergestellt, indem die reaktionsfähigen Monomere und Vernetzungsmittel der Erfindung in einem wäßrigen Medium in Gegenwart eines radikalischen oder Oxidations-Reduktions- bzw. Redox-Katalysatorsystems unter solchen Bedingungen miteinander in Kontakt gebracht werden, daß ein vernetztes hydrophiles Harz hergestellt wird. Im vorliegenden Zusammenhang

bedeutet wäßriges Medium Wasser oder Wasser, das einem mit Wasser mischbaren Lösemittel beigemischt ist. Beispiele für mit Wasser mischbare Lösemittel schließen niedere Alkohole und Alkylenglycole ein. Vorzugsweise ist das wäßrige Medium Wasser.

[0023] Die Monomere und Vernetzungsmittel sind vorzugsweise in einem geeigneten Polymerisationsmedium wie zum Beispiel dem wäßrigen Medium in einer Konzentration von 15 Gew.-% oder höher, mehr bevorzugt 25 Gew.-% oder höher und am meisten bevorzugt 29 Gew.-% oder höher gelöst, dispergiert oder suspendiert. Die Monomere und Vernetzungsmittel sind vorzugsweise in dem wäßrigen Medium gelöst, dispergiert oder suspendiert.

[0024] Der radikalische Initiator kann jeder herkömmliche wasserlösliche radikalische Polymerisationsinitiator sein, einschließlich zum Beispiel Peroxidverbindungen wie Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfate, Caprylylperoxid, Benzoylperoxid, Wasserstoffperoxid, Cumolhydroperoxid, tertiäres Butyldiphenylphthalat, tertiäres Butylperbenzoat, Natriumperacetat und Natriumpercarbonat.

[0025] Herkömmliche Redox-Initiatorsysteme können ebenfalls verwendet werden. Diese Systeme können gebildet werden durch Kombination der vorstehenden Peroxidverbindungen mit Reduktionsmitteln wie zum Beispiel Natriumbisulfit, Natriumthiosulfat, L- oder Isoascorbinsäure oder ein Salz derselben oder Eisen(II)-Salze. Bis zu 5 Mol-% des Initiators, bezogen auf den Gesamtmolanteil an vorhandenem polymerisierbarem Monomer, können verwendet werden. Mehr bevorzugt werden von 0,001 bis 0,5 Mol-% Initiator verwendet, bezogen auf den Gesamtmolanteil an polymerisierbarem Monomer in dem wäßrigen Medium.

[0026] Ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Zugabe des Peroxodisulfatsalzes. Das Gegenion des Peroxodisulfatsalzes kann jedes Gegenion sein, das die Herstellung der Harzteilechen oder ihre Leistung nicht signifikant beeinträchtigt. Vorzugsweise ist das Gegenion ein Alkalimetallion oder ein Ammoniumion. Mehr bevorzugte Gegenionen sind die Alkalimetalle, wobei Kalium und Natrium sogar noch mehr bevorzugt werden. Vorzugsweise wird das Peroxodisulfatsalz in einer Menge von 0,001 bis 15 Gewichtsteilen, mehr bevorzugt von 0,03 bis 3,0 Gewichtsteilen und am meisten bevorzugt von 0,15 bis 0,8 Gewichtsteilen verwendet, alles bezogen auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b) und (c) der Polymerisationsmischung.

[0027] Bei einer Ausführungsform, bei der das getrocknete Hydrogel einer Wärmebehandlung unterzogen wird, wird das Verfahren wünschenswerterweise in Gegenwart eines chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels zusätzlich zu dem Peroxodisulfatsalz durchgeführt. Die Verwendung eines chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels resultiert in einer höheren Absorptionsfähigkeit nach der Wärmebehandlung als sie ohne dem erreichbar ist. Die Verwendung eines chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels bewirkt außerdem eine weitere Herabsetzung des Restmonomergehalts in dem wärmebehandelten Endprodukt im Vergleich zu dem Gehalt, der festgestellt wird, wenn das Harz ohne das chlor- oder bromhaltige Oxidationsmittel wärmebehandelt wird. Bevorzugte chlor- oder bromhaltige Oxidationsmittel sind Bromate und Chlorate und Chlorite, wobei die Chlorate und Bromate sogar noch mehr bevorzugt werden. Das Gegenion des Bromat-, Chlorat- oder Chlorit-salzes kann jedes Gegenion sein, das die Herstellung der Harzteilechen bzw. ihre Leistung nicht signifikant beeinflusst. Vorzugsweise sind die Gegenionen Erdalkalimetallionen oder Alkalimetallionen. Mehr bevorzugte Gegenionen sind die Alkalimetalle, wobei Kalium und Natrium sogar mehr bevorzugt werden. Die chlorhaltigen Oxidationsmittel werden am meisten bevorzugt.

[0028] Das chlor- oder bromhaltige Oxidationsmittel ist in einer solchen Menge vorhanden, daß nach der Wärmebehandlung das gewünschte Gleichgewicht der Harzeigenschaften erreicht ist. Vorzugsweise werden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere (a) und (c), mindestens 10 ppm eines chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels verwendet, mehr bevorzugt mindestens 50 ppm und sogar noch mehr bevorzugt mindestens 100 ppm und am meisten bevorzugt mindestens 200 ppm. Die Menge eines verwendeten chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels sollte, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere (a) und (c), 2000 ppm oder weniger, besser noch 1000 ppm oder weniger, vorzugsweise 800 ppm oder weniger und am meisten bevorzugt 500 ppm oder weniger betragen. Das chlor- oder bromhaltige Oxidationsmittel wird vorzugsweise vor Beginn der Polymerisation in der Polymerisationsmischung gelöst oder dispergiert. Es kann jedoch auch als wäßrige Lösung zusammen mit oder zusätzlich zu dem Peroxodisulfatsalz auf das Hydrogel aufgebracht werden.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei alle Reaktionsmaterialien in Kontakt gebracht werden und die Reaktion unter kontinuierlicher Zugabe einer oder mehrerer der Komponenten während des Reaktionszeitraums abläuft oder ablaufen kann. Die Polymerisationsmischung, die das Polymerisationsmedium enthält, unterliegt Polymerisationsbedingungen, die ausreichen, um

die wasserabsorbierenden Harzteilchen zu erzeugen.

[0030] Die Reaktion wird vorzugsweise unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, zum Beispiel unter Stickstoff oder Argon. Die Reaktion kann bei jeder Temperatur durchgeführt werden, bei der eine Polymerisation stattfindet, vorzugsweise bei mindestens 0°C, mehr bevorzugt mindestens 25°C und am meisten bevorzugt mindestens 50°C.

[0031] Die Reaktion wird so lange durchgeführt, bis es zu der gewünschten Umwandlung von Monomer zu vernetztem hydrophilem Harz kommt. Vorzugsweise beträgt die Umwandlung mindestens 85%, mehr bevorzugt mindestens 95% und am meisten bevorzugt mindestens 98%.

[0032] Vorzugsweise werden mindestens 25 Mol-% der Carbonsäureeinheiten des hydrophilen Harzes mit einer Base neutralisiert, noch mehr bevorzugt mindestens 50% und am meisten bevorzugt mindestens 65%. Diese Neutralisation kann nach Beendigung der Polymerisation durchgeführt werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform hat die Ausgangsmonomermischung Carbonsäuregruppen, die vor der Polymerisation auf das gewünschte Maß neutralisiert werden. Das endgültige Polymer oder die Ausgangsmomere können neutralisiert werden, indem sie mit einem salzbildenden Kation in Kontakt gebracht werden. Beispiele für solche salzbildenden Kationen sind Alkalimetallkationen, Ammoniumkationen, substituierte Ammoniumkationen und Kationen auf Aminbasis. Vorzugsweise wird das Polymer mit einem Alkalimetallhydroxid wie zum Beispiel Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid oder mit einem Alkalimetallcarbonat wie zum Beispiel Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat neutralisiert.

[0033] Es ist auch möglich, das Harz der vorliegenden Erfindung durch Zugabe wiederverwerteter "Feinstoffe" zu der Polymerisationsmischung herzustellen. Siehe WO 92/20723. Es wird allgemein davon ausgegangen, daß "Feinstoffe" unter anderem den Anteil an wasserabsorbierenden Harzteilchen umfassen, der durch ein 140 mesh-Sieb geht, wenn das getrocknete und gemahlene Produkt vor der Wärmebehandlung gesiebt wird. Die Menge der der Polymerisationsmischung zugegebenen Feinstoffe beträgt, bezogen auf den Feststoffgehalt insgesamt, vorzugsweise weniger als 12 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt weniger als 8 Gew.-%.

[0034] Es ist auch möglich, das Polymerisationsverfahren unter Verwendung von Techniken der Mehrphasenpolymerisation wie zum Beispiel die umgekehrte Emulsionspolymerisation oder umgekehrte Suspensionspolymerisation durchzuführen. Bei den Verfahren der umgekehrten Emulsionspolymerisation oder umgekehrten Suspensionspolymerisation wird das oben beschriebene wäßrige Reaktionsgemisch in Form winziger Tröpfchen in einer Matrix eines mit Wasser nicht mischbaren, inerten organischen Lösemittels wie zum Beispiel Cyclohexan suspendiert. Die Polymerisation findet in der wäßrigen Phase statt, und Suspensionen oder Emulsionen dieser wäßrigen Phase in einem organischen Lösemittel erlauben eine bessere Steuerung der exothermen Polymerisationswärme und bieten ferner die Flexibilität, eine oder mehrere der Komponenten des wäßrigen Reaktionsgemisches auf kontrollierte Weise der organischen Phase zuzugeben.

[0035] Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation werden in dem US-Patent Nr. 4,340,706 von Obayashi et al. und in dem US-Patent Nr. 4,506,052 von Flesher et al. ausführlicher beschrieben. Wenn Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation oder der umgekehrten Emulsionspolymerisation verwendet werden, können zusätzliche Bestandteile wie Tenside, Emulgatoren und Polymerisationsstabilisatoren der Polymerisationsmischung insgesamt zugegeben werden. Bei Verwendung eines Verfahrens, das mit einem organischen Lösemittel arbeitet, ist es wichtig, daß das aus diesen Verfahren gewonnene hydrogelbildende polymere Material behandelt wird, um im wesentlichen das gesamte überschüssige organische Lösemittel zu entfernen. Vorzugsweise enthalten die hydrogelbildenden Polymere nicht mehr als 0,5 Gew.-% restliches organisches Lösemittel.

[0036] Während der Polymerisation absorbiert das erfindungsgemäße Harz im allgemeinen das gesamte wäßrige Reaktionsmedium, um ein Hydrogel zu bilden. Das Harz wird in Form eines wäßrigen Hydrogels aus dem Reaktor entnommen. Der hierin verwendete Begriff "Hydrogel" bezeichnet ein in Wasser aufgequollenes wasserabsorbierendes Harz bzw. solche Harzteilchen. Bei bevorzugten Ausführungsformen umfassen solche Hydrogele 15 bis 50 Gew.-% Harz, wobei der Rest aus Wasser besteht. Bei einer mehr bevorzugten Ausführungsform umfasst das Hydrogel 25 bis 45 Gew.-% Harz. Das Hydrogel wird vorzugsweise während des Prozesses der Polymerisationsreaktion durch das Rührwerk in dem Reaktor zu Partikeln verarbeitet, damit das Hydrogel leichter aus dem Reaktor entnommen werden kann. Bevorzugte Teilchengrößen des Hydrogels liegen im Bereich von 0,001 bis 25 cm, mehr bevorzugt von 0,05 bis 10 cm. Bei der Mehrphasenpolymerisation können die Hydrogelteilchen aus wasserabsorbierendem Harz durch azeotrope Destillation und/oder Filtration

und anschließende Trocknung aus dem Reaktionsmedium gewonnen werden. Wenn sie durch Filtration gewonnen werden, dann muß ein Mittel zum Entfernen des in dem Hydrogel vorhandenen Lösemittels verwendet werden. Solche Mittel sind in der Technik allgemein bekannt.

[0037] Nach Entnahme aus dem Reaktor wird das Hydrogelharz einer Zerkleinerung unterzogen, zum Beispiel durch ein herkömmliches mechanisches Mittel zur Verringerung der Teilchengröße, wie zum Beispiel Mahlen, Zerhacken, Schneiden und Extrudieren. Die Größe der Gelteilchen nach der Verringerung der Teilchengröße sollte dergestalt sein, daß es zu einer homogenen Trocknung der Teilchen kommen kann. Bevorzugte Teilchengrößen des Hydrogels liegen im Bereich von 0,5 bis 3 mm. Diese Verringerung der Teilchengröße kann mit jedem in der Technik bekannten Mittel durchgeführt werden, mit dem das gewünschte Ergebnis erzielt wird. Vorzugsweise wird die Verringerung der Teilchengröße durch Zerhacken erreicht.

[0038] Das Hydrogel kann vor oder nach dem Zerkleinern des Hydrogels zu Partikeln, aber vor dem Entfernen jeglicher Feuchtigkeit mit dem Peroxodisulfatsalz in Kontakt gebracht werden. Wenn das Hydrogel vor dem Aufbringen des Peroxodisulfatsalzes im wesentlichen getrocknet wird, ist keine signifikante Verringerung des Monomergehalts in den Harzteilchen festzustellen.

[0039] Vorzugsweise sollte das Peroxodisulfatsalz gleichmäßig über das Hydrogel verteilt werden. Zu einer Vermischung des Hydrogels mit dem Peroxodisulfatsalz kommt es infolge der Diffusion des Peroxodisulfatsalzes in das nasse Polymergel. Zusätzliche Mischmaßnahmen können angewandt werden, um die Verteilung des Peroxodisulfatsalzes in dem Hydrogel zu verbessern. Geeignete Mischmethoden umfassen zum Beispiel das Rühren und Schütteln. Vorzugsweise sollte das Peroxodisulfatsalz vor dem Schritt des Zerkleinerns zugegeben werden, da es beim Zerkleinern des Hydrogels zu Partikeln von Haus aus zu einer intensiven Vermischung kommt.

[0040] Das Peroxodisulfatsalz kann dem Hydrogel in jeder geeigneten Form zugegeben werden, wie zum Beispiel als wäßrige Lösung, als trockenes Salz oder in Form aufgequollener "Feinstoffe", die mit einer wäßrigen Peroxodisulfatlösung vorbehandelt wurden. Vorzugsweise sollte das Peroxodisulfatsalz als wäßrige Lösung oder in Form von mit Peroxodisulfat behandelten Feinstoffen aufgebracht werden.

[0041] Wenn eine wäßrige Peroxodisulfatsalzlösung verwendet wird, wird sie vorzugsweise auf das vernetzte Hydrogel gesprüht. Die Konzentration der Peroxodisulfatsalzlösung ist unkritisch, solange eine ausreichende Verteilung des Peroxodisulfatsalzes in dem Hydrogel sichergestellt werden kann. Wünschenswerte Konzentrationen des Peroxodisulfatsalzes in Wasser liegen im Bereich von 0,1 bis 35 Gew.-%. Die zur Herstellung der Peroxodisulfatsalzlösung verwendete Menge Wasser liegt im Bereich von 0,1 bis 999 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile polymere Feststoffe.

[0042] Wenn dem Hydrogel eine wäßrige Lösung eines chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels zugegeben wird, kann sie analog zu der Peroxodisulfatsalzlösung aufgebracht werden, das heißt sie kann vor oder nach dem Zerkleinern zusammen mit dem Peroxodisulfatsalz oder als getrennte Lösung mit dem Hydrogel in Kontakt gebracht werden. Die bevorzugte Konzentration des chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels in Wasser beträgt von 0,1 bis 10 Gew.-%.

[0043] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden kleine wasserabsorbierende Harzteilchen ("Feinstoffe") mit der Peroxodisulfatsalzlösung gemäß obiger Beschreibung in Kontakt gebracht. Die Feinstoffe gehen vorzugsweise durch ein 45 mesh-Sieb. Beim Kontakt mit der Peroxodisulfatlösung werden die trockenen Feinstoffe wiederbefeuchtet und quellen auf. Die aufgequollenen Feinstoffe werden dann mit dem in Schritt (I) des vorliegenden Verfahrens erhaltenen vernetzten Hydrogel gründlich vermischt. Vorzugsweise sollten 0,1 bis 25 Gewichtsteile Feinstoffe verwendet werden, die mit einer Lösung von 0,001 bis 15 Gewichtsteilen Peroxodisulfatsalz in 0,1 bis 999 Gewichtsteilen Wasser wiederbefeuchtet wurden, wobei alles bezogen ist auf 100 Gewichtsteile polymere Feststoffe. Die Feinstoffe erhält man vorzugsweise durch Polymerisieren einer in Schritt (I) definierten Polymerisationsmischung. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die mit Peroxodisulfat behandelten aufgequollenen kleinen wasserabsorbierenden Harzteilchen in einem separaten Schritt aus trockenen kleinen Harzteilchen hergestellt, und die kleinen Harzteilchen erhält man durch Polymerisieren einer in Schritt (I) definierten Polymerisationsmischung, wobei die trockenen Harzteilchen wiederbefeuchtet werden, indem man sie mit einer wäßrigen Lösung des Peroxodisulfatsalzes in Kontakt bringt.

[0044] Wenn das Peroxodisulfatsalz nach dem Zerkleinern auf das Hydrogel aufgebracht wird, dann können zusätzliche Komponenten einschließlich Reduktionsmittel, wasserunlösliche feine anorganische Teilchen, Ten-

side, organische Lösemittel, organisches Mineralöl und Mischungen davon zugegeben werden, um ein Festkleben zu vermeiden und/oder die Fließeigenschaften der Gelteilchen zu verbessern und/oder eine bessere Verteilung des Peroxodisulfatsalzes zu erreichen. Wenn das Peroxodisulfatsalz vor dem Zerkleinern eingebracht wird, müssen jene Zusätze nicht zugegeben werden. Es wird sogar bevorzugt, das Peroxodisulfatsalz ohne solche Zusätze mit dem Hydrogel in Kontakt zu bringen, da die Aufnahme von Zusätzen einen negativen Einfluß auf die Saugfähigkeit des Polymers haben kann.

[0045] Nach dem Kontakt mit dem Peroxodisulfatsalz, wahlweise in Kombination mit einem chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittel, und nach dem Zerkleinern, werden die Hydrogelharzteilchen Trocknungsbedingungen unterzogen, um das verbleibende Polymerisationsmedium und jegliche Dispergierflüssigkeit einschließlich des optionalen Lösemittels und im wesentlichen des gesamten Wassers zu entfernen. Wünschenswerterweise beträgt der Feuchtigkeitsgehalt des Polymers nach dem Trocknen zwecks Entfernung des Polymerisationsmediums und jeglicher Dispergierflüssigkeit zwischen 0 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Gew.-%.

[0046] Die Temperatur, bei der das Trocknen stattfindet, ist eine Temperatur, die hoch genug ist, damit das Polymerisationsmedium und Flüssigkeit einschließlich Wasser und optionales Lösemittel innerhalb einer angemessenen Zeit entfernt werden, aber nicht so hoch, daß es zu einem Zerfall der Harzteilchen kommt. Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Harzteilchen während des Trocknens 180°C oder weniger. Wünschenswerterweise beträgt die Temperatur während des Trocknens 100°C oder darüber, vorzugsweise 120°C oder darüber und mehr bevorzugt 150°C oder darüber.

[0047] Die Trocknungszeit sollte ausreichen, damit im wesentlichen das gesamte Wasser und das optionale Lösemittel entfernt werden. Vorzugsweise beträgt eine Mindestzeit zum Trocknen mindestens 10 Minuten, wobei mindestens 15 Minuten bevorzugt werden. Vorzugsweise beträgt die Trocknungszeit 60 Minuten oder weniger, wobei 25 Minuten oder weniger mehr bevorzugt werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird das Trocknen unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß Wasser und optionales Lösemittel unter Verflüchtigung von den absorbierenden Harzteilchen entfernt werden. Dieses Entfernen kann durch Vakuumverfahren erreicht werden, oder indem Inertgase oder Luft über oder durch die Schichten von Harzteilchen geleitet werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Trocknen in Trocknern, in denen erwärmte Luft durch oder über Schichten der Harzteilchen geblasen wird. Bevorzugte Trockner sind Wirbelschicht- oder Bandtrockner. Alternativ kann ein Trommeltrockner verwendet werden. Bei einer weiteren Alternative kann das Wasser durch azeotrope Destillation entfernt werden. Solche Verfahren sind in der Technik wohlbekannt.

[0048] Während des Trocknens können die wasserabsorbierenden Harzteilchen Agglomerate bilden und dann der Zerkleinerung unterzogen werden, zum Beispiel durch mechanische Mittel zum Aufbrechen der Agglomerate. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die getrockneten Agglomerate wasserabsorbierender Harzteilchen einer mechanischen Teilchenzerkleinerung unterzogen. Dies kann durch Zerhacken, Schneiden und/oder Mahlen erfolgen. Aufgabe ist es, ein Produkt mit einer für den endgültigen Verwendungszweck akzeptablen Teilchengröße zu produzieren. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die Agglomerate von Harzteilchen zerhackt und dann gemahlen. Die endgültige Teilchengröße beträgt vorzugsweise 2 mm oder weniger, mehr bevorzugt 0,8 mm oder weniger. Vorzugsweise haben die Teilchen eine Größe von mindestens 0,1 mm, mehr bevorzugt mindestens 0,05 mm. Die getrockneten wasserabsorbierenden Harzteilchen der vorliegenden Erfindung können als Substratpolymer zur weiteren Flächenvernetzungsbehandlung verwendet werden, zum Beispiel unter Verwendung mehrwertiger Kationen wie Aluminiumionen und/oder unter Verwendung eines der obengenannten Vernetzungsmittel als Flächenvernetzungsmittel, indem die Teilchen beschichtet und anschließend bei erhöhten Temperaturen erwärmt werden.

[0049] Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die Harzteilchen nach dem Trocknen und der optionalen Verringerung der Teilchengröße einem Wärmebehandlungsschritt unterzogen. Die Wärmebehandlung des Harzes bewirkt einen vorteilhaften Anstieg der Absorption unter Last bei dem wasserabsorbierenden Harz, insbesondere der Absorption unter Last bei höheren Drücken. Geeignete Vorrichtungen zur Wärmebehandlung umfassen unter anderem Drehscheibentrockner, Wirbelschichttrockner, Infrarottrockner, Schütteltrockner, Schaufeltrockner, Wirbeltrockner und Etagentrockner. Ein Durchschnittsfachmann würde die Zeit und Temperatur der Wärmebehandlung je nach den Wärmeübertragungseigenschaften der speziell verwendeten Geräte und je nach den speziell gewünschten Eigenschaften des Polymers verändern.

[0050] Die Zeitdauer und Temperatur des Wärmebehandlungsschritts werden so gewählt, daß die Saugfähigkeit des Harzes in der gewünschten Weise erhöht wird. Die Harzteilchen werden wünschenswerterweise auf eine Temperatur von mindestens 170°C, besser noch mindestens 180°C, vorzugsweise mindestens 200°C

und mehr bevorzugt mindestens 220°C erwärmt. Unter 170°C ist keine Erhöhung der Saugfähigkeit festzustellen. Die Temperatur sollte nicht so hoch sein, daß es zu einem Zerfall der Harzteilechen kommt. Vorzugsweise beträgt die Temperatur 250°C oder darunter und mehr bevorzugt 235°C oder darunter.

[0051] Die Harzteilechen werden auf die gewünschte Wärmebehandlungstemperatur erwärmt und vorzugsweise mindestens 1 Minute, mehr bevorzugt mindestens 5 Minuten und am meisten bevorzugt mindestens 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Unter 1 Minute ist im allgemeinen keine Änderung der Eigenschaften festzustellen. Wenn die Erwärmungszeit zu lang ist, wird sie unökonomisch und es besteht die Gefahr, daß die Harzteilechen beschädigt werden können. Vorzugsweise werden die Harzteilechen 60 Minuten oder weniger, vorzugsweise 40 Minuten oder weniger auf der gewünschten Temperatur gehalten. Es ist keine signifikante Änderung der Eigenschaften festzustellen, wenn die Wärmebehandlung mehr als 60 Minuten dauert. Die Eigenschaften der Harzteilechen können durch entsprechende Einstellung der Temperatur und der Dauer des Erwärmungsschrittes eingestellt und angepaßt werden.

[0052] Nach der Wärmebehandlung sind die Harzteilechen wegen der statischen Elektrizität vielleicht schwierig zu handhaben. Es kann wünschenswert sein, die Teilchen wieder zu befeuchten, um den Einfluß der statischen Elektrizität zu reduzieren oder zu eliminieren. Verfahren zur Befeuchtung trockener Harze sind in der Technik wohlbekannt. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die trockenen Teilchen mit Wasserdampf in Kontakt gebracht. Die trockenen Teilchen werden mit einer ausreichenden Menge Wasser in Kontakt gebracht, um die Auswirkungen der statischen Elektrizität zu reduzieren oder zu eliminieren, aber nicht so viel, daß es zum Agglomerieren der Teilchen kommt. Vorzugsweise werden die trockenen Teilchen mit mindestens 0,3 Gew.-% Wasser und mehr bevorzugt mindestens 5 Gew.-% Wasser befeuchtet. Die trockenen Teilchen werden vorzugsweise mit 10 Gew.-% Wasser oder weniger und mehr bevorzugt mit 6 Gew.-% Wasser oder weniger befeuchtet. Fakultativ können dem vernetzten hydrophilen Harz Zusätze zum Verhindern des Agglomerierens bzw. zum Wiederbefeuchten zugegeben werden. Solche Zusätze sind in der Technik wohlbekannt und umfassen Tenside und inerte anorganische Teilchen wie Siliciumdioxid; siehe zum Beispiel die US-Patente Nr. 4,286,082 und 4,734,478 und die DE 27 06 135.

[0053] Die Harzteilechen gemäß der vorliegenden Erfindung haben einen außergewöhnlich niedrigen Gehalt an Restmonomeren wegen der Behandlung mit dem Peroxodisulfatsalz. Ein beachtlicher Vorteil des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß das Peroxodisulfatsalz für eine vorteilhafte Verminderung von Reststoffen sowohl bei wärmebehandelten als auch bei nicht wärmebehandelten Harzteilechen sorgt. Durch die Erwärmung der Harzteilechen wird normalerweise die Menge an Restmonomeren infolge einer wärmebedingten Spaltung über eine umgekehrte Michael-Reaktion erhöht. Mit Peroxodisulfat behandelte, wärmebehandelte Harzteilechen zeigen jedoch einen geringeren Gehalt an Reststoffen als wärmebehandeltes Harz ohne die Behandlung mit Peroxodisulfat.

[0054] Die wasserabsorbierenden Harzteilechen gemäß der Erfindung können für jeden Zweck verwendet werden, bei dem die Absorption und Bindung wäßriger Flüssigkeiten gewünscht wird. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Harzteilechen einer aus Natur- oder Kunstfasern oder aus gewebten oder nichtgewebten Papierfasern hergestellten Struktur aus saugfähigem Material beigemischt oder angelagert. Die gewebte oder nichtgewebte Struktur fungiert als Mechanismus zum Aufsaugen und Transportieren von Flüssigkeiten über Kapillarkwirkung zu den wasserabsorbierenden Harzteilechen, die die Flüssigkeiten binden und halten. Demzufolge können die erfindungsgemäßen Teilchen in Gegenständen wie zum Beispiel Windeln, Inkontinenzartikeln für Erwachsene und Damenbinden verwendet werden.

[0055] Die saugfähigen Strukturen der vorliegenden Erfindung umfassen Mittel zum Halten wasserabsorbierender Harzteilechen. Jedes Mittel, das die beschriebenen wasserabsorbierenden Harzteilechen halten kann und das ferner in einer Vorrichtung wie zum Beispiel einem saugfähigen Kleidungsstück positioniert werden kann, eignet sich zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung. Viele solcher Rückhaltemittel sind dem Fachmann bekannt. Die Rückhaltemittel können zum Beispiel eine Fasermatrix wie zum Beispiel ein Blasvlies oder ein naßverlegtes Vlies aus Cellulosefasern, ein Schmelzblasvlies aus synthetischen Polymerfasern, ein Spinnvlies aus synthetischen Polymerfasern, eine parallel ausgebildete Matrix aus Cellulosefasern und aus einem synthetischen polymeren Material gebildeten Fasern, thermisch verbundene Blasvliese aus synthetischem polymerem Material oder offenporige Schaumstoffe oder Kombinationen davon umfassen. Bei einer Ausführungsform umfaßt die Fasermatrix vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 5 Gew.-% Cellulosefasern.

[0056] Ferner können die Rückhaltemittel eine Tragkonstruktion wie zum Beispiel eine Polymerfolie umfassen, auf der die wasserabsorbierenden Harzteilechen befestigt sind. Die wasserabsorbierenden Harzteilechen

können an einer oder an beiden Seiten der Tragkonstruktion befestigt sein, die wasserdurchlässig oder wasserundurchlässig sein können.

[0057] Da die in den saugfähigen Strukturen der vorliegenden Erfindung vorhandenen wasserabsorbierenden Harzteilchen in hohen Konzentrationen vorhanden sein können, können die saugfähigen Strukturen der vorliegenden Erfindung relativ dünn sein und ein relativ geringes Volumen haben und immer noch in der gewünschten Weise funktionieren.

[0058] Die saugfähigen Strukturen gemäß der vorliegenden Erfindung sind geeignet, viele Flüssigkeiten einschließlich Körperflüssigkeiten wie zum Beispiel Urin, Monatsblutung und Blut aufzusaugen, und eignen sich zur Verwendung in saugfähigen Kleidungsstücken wie zum Beispiel Windeln, Inkontinenzprodukten für Erwachsene und Bettelagen; in Menstruationsartikeln wie Damenbinden und Tampons; und in sonstigen saugfähigen Produkten wie zum Beispiel Reinigungstüchern, Lätzchen und Verbandsmaterial.

[0059] Die folgenden Beispiele werden zur Veranschaulichung der Erfindung angeführt. Alle Teile und Prozentsätze sind Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent, wenn nicht anders angegeben.

Analyse der Teilchengrößenverteilung bei Feinstoffen

[0060] Feinstoffe, die zur Herstellung von mit Peroxodisulfat behandelten, wiederbefeuchteten und aufgequollenen Feinstoffen (PRSF) verwendet wurden, erhielt man während der Prozesse zur Herstellung eines supersaugfähigen Polymers aus einer Industrieanlage, wenn das getrocknete und gemahlene Produkt vor der Wärmebehandlung (HT) gesiebt wurde. Die Korngrößenklassen der verwendeten Feinstoffe wurden achtmal analysiert. Die Teilchengrößenverteilungen der Feinstoffe sind nachfolgend in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Teilchengrößenverteilung bei Feinstoffen

Analyse Nr.	Teilchengrößenverteilung (Prozent)			
	> 0,315 mm	> 0,212 mm	> 0,150 mm	< 0,150 mm
1	0,3	1,8	20,8	77,1
2	0,2	2,1	21,0	76,7
3	0,3	2,0	19,8	77,9
4	0,3	1,8	21,1	76,8
5	0,4	2,1	20,1	77,4
6	0,3	2,0	21,7	75,8
7	0,3	2,2	22,9	74,6
8	0,3	2,0	22,5	75,2

Behandlung mit Peroxodisulfatsalzlösung

[0061] Peroxodisulfatsalzlösungen werden vor Durchführung der Experimente frisch hergestellt. Bei einem typischen Experiment zur Behandlung mit Peroxodisulfatlösung wurde die gewünschte Menge Peroxodisulfatsalz in Wasser gelöst, dann wurde die Peroxodisulfatsalzlösung auf das Hydrogel in einer Schale gesprüht, während die Mischung grob von Hand durchmischt wurde. In einigen Fällen wurde das Gel geschüttelt, während die Lösung auf das Hydrogel in einem Kunststoffbehälter oder in einem Vinylbeutel gesprüht wurde. Bei diesem Vorgang des Sprühens und Mischens wurde die Peroxodisulfatlösung ausreichend mit dem Gel gemischt, bevor das Gel zerkleinert wurde. Das erhaltene mit Peroxodisulfatlösung behandelte Gel wurde dann mit einem Laborextruder (einem Haushaltsfleischwolf von MADO GmbH, Deutschland) durch die Düsenplatte gedrückt (6 mm Düsendgröße), und das zerkleinerte Gel wurde dann in einem Umluft-Laborofen (HERAEUS) zwei Stunden bei 170°C getrocknet.

Wärmebehandlungsverfahren

[0062] Wärmebehandlungsverfahren 1: 20 g Harz (Korngrößenklasse 30/50 mesh (0,59 mm/0,29 mm)) wurden in eine Aluminiumschale mit einem Durchmesser von 10 cm gegeben, und die Schale wurde dann in einen

Umluftofen (HERAEUS) gestellt, der für die gewünschte Zeit auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt worden war.

[0063] Wärmebehandlungsverfahren 2: Bei einigen Experimenten erfolgte das Erwärmen durch Vorwärmen einer Zone mit einer Heißluftpistole (Laborwirbelschicht). Sobald die Zieltemperatur erreicht war und sich stabilisiert hatte, wurden ungefähr 20 g Harzprobe (Korngrößenklasse 30/50 mesh (0,59 mm/0,29 mm)) in die Zone gelegt und ein Kontaktthermometer wurde mit der Probe in Kontakt gebracht. Die Temperatur der Probe wurde überwacht, bis sie sich auf der Zieltemperatur stabilisiert hatte. Die Probe wurde für die gewünschte Zeit auf der Zieltemperatur gehalten.

Verfahren zur Auswertung des Restmonomers

[0064] Die Proben des pulverisierten supersaugfähigen Harzpolymers mit Teilchengrößen zwischen 30 mesh (0,59 mm) und 50 mesh (0,29 mm) wurden vor und nach der Wärmebehandlung zur Analyse des Restmonomergehalts verwendet. Die Restmonomerkonzentration wurde gemessen in ppm (Teile pro Million) bezogen auf das Gewicht des trockenen Polymers. Der Begriff "vor der Wärmebehandlung" bezeichnet die Eigenschaften des Polymers nach dem Trocknen und Klassieren, aber vor jeglicher Wärmebehandlung. Der Begriff "nach der Wärmebehandlung" bezeichnet die Eigenschaften des Polymers nach der Wärmebehandlung.

[0065] Um die Menge an restlicher Acrylsäure zu ermitteln, wurden 1,000 g jeder Probe 16 Stunden in 185 g einer wässrigen 0,9%igen NaCl-Lösung geschüttelt; und der resultierende Brei wurde dann mit Watman-Filterpapier Nr. 3 gefiltert. Eine Probe des Filtrats wurde in einen Flüssigkeitschromatographen injiziert, um die monomere Acrylsäure mit einem UV-Nachweis bei 205 nm zu ermitteln. Das Restmonomer wurde berechnet anhand eines Vergleichs der Spitzenfläche des Acrylsäure-Peaks mit der einer Standardprobe.

Beispiele

[0066] Bei allen nachfolgenden Experimenten war die Kontrollprobe das entsprechende Polymer ohne Zugabe von Peroxodisulfatsalz. Alle mit einem Sternchen (*) versehenen Beispiele sind Vergleichsbeispiele und keine Beispiele der vorliegenden Erfindung.

[0067] Die Beispiele 1 bis 10 veranschaulichen die Auswirkungen von mit Peroxodisulfat behandelten, wiederbefeuchteten und aufgequollenen Feinstoffen (PRSF) auf Reststoffe in Hydrogelen mit einer hohen Restmonomerkonzentration ('Gel mit hohem Dimergehalt'), die unter Verwendung von Acrylsäure mit hohem Dimergehalt hergestellt wurden. Acrylsäure mit hohem Dimergehalt wurde gezielt im Labor hergestellt, indem Acrylsäure einfach bei Raumtemperatur über längere Zeit gealtert wurde. In den Beispielen 1 bis 10 ist der Einfluss von Peroxodisulfat mit Chlorat (Beispiele 1 bis 5) oder ohne Chlorat (Beispiele 6 bis 10) dargestellt.

Polymerisation mit einem Laborreaktor aus Glas

[0068] Eine Acrylsäure mit hohem Dimergehalt, die 3492 ppm Dimer enthielt, wurde zur Herstellung von SAP-Gelen mit einer Chloratkonzentration von 263 ppm (bezogen auf das Gesamtgewicht von Acrylsäure, HE-TMPTA und PEG 600) oder 0 ppm verwendet (Tabelle 2). Die Polymerisationen wurden mit einem Laborreaktor aus Glas (Reaktorvolumen 300 ml) ohne Rühren durchgeführt. Die genauen Rezepturen der beiden Versuche sind nachfolgend in Tabelle 2 angegeben. Der Grad der Säureneutralisation betrug für beide Rezepturen 68 Prozent. Die Polymerisationsverfahren werden nachfolgend weiter beschrieben.

Tabelle 2: Polymerisationsrezeptur mit und ohne Chlorat

Bestandteile	Konz.	Rezeptur mit Chlorat	Rezeptur ohne Chlorat
Komponente	Gew.-%	Gewicht (g)	Gewicht (g)
Acrylsäure	99	439,07	439,07
Natriumhydroxid	20	829,36	829,36
Wasser		212,15	213,31
HE-TMPTA ⁽¹⁾	100	1,32	1,32
PEG 600 ⁽²⁾	100	1,32	1,32
Versenex [®] 80 ⁽³⁾	40,2	0,55	0,55
Wasserstoffperoxid	15	1,05	1,05
Natriumchlorat	10	1,16	0,00
Natriumperoxo- disulfat	10	7,46	7,46
Ascorbinsäure	1,0	6,59	6,59

⁽¹⁾stark ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat

⁽²⁾Polyethylenglycol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 600 g/mol, erhältlich bei der Clariant Company.

⁽³⁾Pentanatriumsalz von Diethylentriaminpentaessigsäure

Herstellung der Monomermischung

[0069] Acrylsäure (299,57 g) wurde 829,36 g einer 20%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung in einem mit Eis gekühlten Kunststoffbecher zugegeben. Die Acrylsäure wurde portionsweise zugegeben, so daß die Temperatur nicht über 30°C stieg. Versenex[®] 80 (Warenzeichen von The Dow Chemical Company, Pentanatriumsalz von Diethylentriaminpentaessigsäure, 40,2 Gew.-%, wäßrig) (0,55 g) wurde der vorneutralisierten Mischung zugegeben. Dann wurden 212,15 g deionisiertes Wasser in die Mischung gegossen. Die Vormischung wurde in einen Becher gegeben, und 1,32 g HE-TMPTA als vinyliches Vernetzungsmittel wurde in 139,5 g Acrylsäure gelöst und der Monomermischung zugegeben. Als nichtvinyliches Vernetzungsmittel wurden 1,32 g Polyethylenglycol (PEG 600) in der Mischung gelöst. Bei der Rezeptur mit Chlorat wurden 1,16 g einer 10%igen wäßrigen Natriumchloratlösung der Monomermischung zugegeben. Wenn der Mischung kein Chlorat zugegeben wurde, wurden stattdessen 1,16 g deionisiertes Wasser verwendet. Die Mischung wurde nach jeder Zugabe gut gerührt.

Polymerisation

[0070] Die Monomermischung (250 g) wurde in einen oben mit einem Flansch versehenen 300 ml-Rundkolben gegeben. Der Flansch wurde mit einem Deckel abgedichtet, der vier Öffnungen enthielt, von denen zwei für das Thermometer und die Stickstoffgaszufuhr reserviert waren, während eine Öffnung mit dem Entlüftungssystem verbunden war und die vierte mit einer Membran abgedichtet war. Die Monomermischung wurde 30 Minuten mit einem Stickstoffstrom (150 l/h) gespült, um Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Die gewünschte Menge Peroxodisulfatsalz wurde als 0,1%ige Peroxodisulfatlösung der Monomermischung direkt zugegeben. Das Hindurchblasen von Stickstoff wurde reduziert (50 l/h), und die Initiatoren wurden der hergestellten Monomermischung in der folgenden Reihenfolge zugegeben: 1,05 g 15%ige Wasserstoffperoxidlösung, 7,46 g 10%iges Natriumperoxodisulfat und 6,59 g 1%ige Ascorbinsäurelösung.

[0071] Die Polymerisation wurde bei der Rezeptur mit Chlorat und bei der Rezeptur ohne Chlorat bei Raumtemperatur begonnen. Nach Einleitung der Ascorbinsäure wurde die Monomermischung leicht trübe. Die Viskosität der Mischung nahm zu, und etwa drei Minuten nach Polymerisationsbeginn war die Mischung noch trüber. Bei ungefähr 50°C war Gelbildung festzustellen, und das Gel erschien immer noch leicht trübe. Bei einer Temperatur über 50°C wurde das Gel leicht transparent. Es dauerte ungefähr 20–25 Minuten, bis die Polymerisationsmischung 70°C erreichte, unabhängig davon, ob Chlorat vorhanden war. Nachdem 70°C erreicht wa-

ren, wurde der Kolben für 60 Minuten bei 70°C in ein Wasserbad gestellt. Dann wurde der Reaktor geöffnet, und eine Masse aus wäßrigem Polymergel (ein Gelstück) wurde entnommen, das dann anschließend in kleine Stücke geschnitten und danach in dem Laborextruder mit einem Düsendurchmesser von 6 mm zerkleinert wurde.

Behandlung der mit Peroxodisulfat behandelten wiederbefeuchteten und aufgequollenen Feinstoffe (PRSF)

[0072] Mit Peroxodisulfat behandelte wiederbefeuchtete und aufgequollene Feinstoffe (PRSF) wurden vor Durchführung der Experimente frisch hergestellt. Die gewünschte Menge an Natriumperoxodisulfat (Tabelle 3) wurde in 22,5 g Wasser gelöst, was 25,7 Teilen pro 100 Teile polymerer Feststoffe entspricht, und die Lösung wurde dann mit 2,5 g Feinstoffen (2,9 Teile bezogen auf 100 Teile polymere Feststoffe) gemischt, die rasch aufquollen. In den Beispielen 1 bis 10 wurde PRSF in einer Kunststoffschale grob von Hand mit Gel gemischt, so daß man eine homogene Mischung aus Gel und PRSF erhielt, und das resultierende behandelte Gel wurde mit einem Laborextruder durch eine Düsenplatte (6 mm Düsengröße) zerkleinert und anschließend zwei Stunden bei 170°C in einem Laborofen (HERAEUS) getrocknet. Für die Kontroll- und Vergleichsproben wurde zerkleinertes Gel verwendet, das keiner Peroxodisulfatbehandlung unterzogen worden war.

[0073] Die getrockneten Materialien wurden mit der Labormühle (Haushaltsmixer, Moulinette) gemahlen und mit einem 30 mesh-Sieb (0,59 mm) und einem 50 mesh-Sieb (0,29 mm) gesiebt. Ungefähr 20 g der Fraktion wurden in der Laborwirbelschicht 30 Minuten bei 190°C wärmebehandelt (Wärmebehandlungsverfahren 2). Die Proben (30/50 mesh (0,59 mm/0,29 mm)) wurden vor und nach der Wärmebehandlung auf Reststoffe untersucht.

Tabelle 3: Behandlungsmittel und Wärmebehandlungsbedingungen
PRSF-Behandlungen bei 'Gelen mit hohem Dimergehalt'

Beispiel	Chlorat	Behandlungsmittel	Menge an Behandlungsmittel in g (pphps ^a)	Menge an Feinstoffen in g / Menge Wasser in g	Wärmebehandlungs-temp./-zeit
1 ^{K*}	263 ppm	--	--	--	190°C / 30 min
2 ^{K*}	263 ppm	--	--	2,5 g / 22,5 g	190°C / 30 min
3	263 ppm	Na ₂ S ₂ O ₈	0,375 g (0,43 pphps)	2,5 g / 22,5 g	190°C / 30 min
4	263 ppm	Na ₂ S ₂ O ₈	0,625 g (0,71 pphps)	2,5 g / 22,5 g	190°C / 30 min
5	263 pm	Na ₂ S ₂ O ₈	1,250 g (1,43 pphps)	2,5 g / 22,5 g	190°C / 30 min
6 ^{K*}	--	--	--	--	190°C / 30 min
7 ^{K*}	--	--	--	2,5 g / 22,5 g	190°C / 30 min
8	--	Na ₂ S ₂ O ₈	0,375 g (0,43 pphps)	2,5 g / 22,5 g	190°C / 30 min
9*	--	Na ₂ S ₂ O ₈	0,625 g (0,71 pphps)	2,5 g / 22,5 g	190°C / 30 min
10*	--	Na ₂ S ₂ O ₈	1,250 g (1,43 pphps)	2,5 g / 22,5 g	190°C / 30 min

^KKontrollprobe

^{*}Vergleichsexperiment, keine Ausführungsform der Erfindung

^apphps = Teile pro 100 Teile polymere Feststoffe

Tabelle 4: Ergebnisse für Reststoffe vor und nach Wärmebehandlung
PRSF-Behandlung bei Gel mit hohem Dimergehalt

Beispiel	Reststoffe vor Wärmebehandlg. in ppm (rel. Änderung in %)	Reststoffe nach Wärmebehandlg. in ppm (rel. Änderung in %)
1 ^{K*}	563 (0 Prozent)	979 (0 Prozent)
2 ^{K*}	656 (+16,5 Prozent)	1111 (+13,5 Prozent)
3	492 (-12,6 Prozent)	868 (-11,3 Prozent)
4	479 (-14,9 Prozent)	821 (-16,1 Prozent)
5	432 (-23,3 Prozent)	694 (-29,1 Prozent)
6 ^{K*}	885 (0 Prozent)	1403 (0 Prozent)
7 ^{K*}	739 (-16,5 Prozent)	1346 (-4,1 Prozent)
8	583 (-34,2 Prozent)	1156 (-17,6 Prozent)
9	542 (-38,8 Prozent)	1050 (-25,2 Prozent)
10*	519 (-41,4 Prozent)	987 (-29,7 Prozent)

^KKontrollprobe

*Vergleichsexperiment, keine Ausführungsform der Erfindung

[0074] Wie aus den Beispielen 1 bis 10 in Tabelle 4 hervorgeht, führte die Polymerisation von Acrylsäure mit hohem Dimergehalt zu einem sehr hohen Restmonomergehalt. Unabhängig von der Wärmebehandlung zeigt das Vorhandensein von Chlorat im Hinblick auf die Restmonomewerte im allgemeinen einen deutlichen Vorteil gegenüber der Rezeptur ohne Chlorat.

[0075] Aus den Beispielen 1 bis 10 in Tabelle 4 geht außerdem klar hervor, daß das PRSF-Verfahren gegenüber dem Kontrollprodukt signifikant verbesserte Mengen an Reststoffen in den Harzteilchen ergibt, unabhängig von dem Vorhandensein von Chlorat. Die relative Verbesserung bei der Verringerung im Restmonomergehalt war etwas wirksamer, wenn die Peroxodisulfatbehandlung auf ohne Chlorat hergestelltes Gel mit hohem Dimergehalt angewandt wurde. Die absoluten Restmonomewerte waren jedoch bei den chlorathaltigen Gelen mit hohem Dimergehalt günstiger. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Wirkung der vorliegenden Erfindung sogar bei einem aus Acrylsäure mit sehr hohem Dimergehalt hergestellten Polymer zu beobachten ist. Es ist wohl bekannt, daß der Dimergehalt in Acrylsäure infolge einer längeren Transportzeit und infolge einer Lagerung bei höherer Temperatur in warmem Wetter ansteigen kann. Die oben dargestellten Ergebnisse sind in wirtschaftlicher Hinsicht sehr positiv, da Acrylsäure von niedriger Qualität, d. h. Acrylsäure mit teilweise hohem Dimergehalt, ohne zusätzliche technisch komplizierte Verarbeitungs- und/oder Reinigungsschritte zur Polymerisation verwendet werden kann.

Beispiel 11: Ausgangspolymergel und Kontrollprobe

[0076] Verbesserte supersaugfähige Polymerprodukte der vorliegenden Erfindung wurden hergestellt durch Zugabe von Peroxodisulfatsalzlösung zu Gel. Experimente wurden mit dem supersaugfähigen Polymergel DRYTECH[®] S230R (Warenzeichen von The Dow Chemical Company) durchgeführt. DRYTECH[®] S230R ist erhältlich von Dow Deutschland GmbH & Co. OHG, Deutschland. Es hat einen Neutralisationsgrad von etwa 68 Mol-%. DRYTECH[®] S230R enthält Natriumchlorat, und die verwendete typische Polymerisationsrezeptur ist vergleichbar mit der in Tabelle 2 angegebenen Rezeptur ("Rezeptur mit Chlorat").

[0077] In Wasser aufgequollenes supersaugfähiges Hydrogel aus dem Verfahren mit DRYTECH[®] S230R wurde vor dem Zerkleinern des Gels zur Verwendung bei den Experimenten 12 bis 20 in Tabelle 5 unten herangezogen. Das Hydrogel war nicht klebrig und zäh genug, um sich in Form kleiner partikulärer Gelstücke leicht handhaben zu lassen; es wird bei den folgenden Experimenten als Basispolymer verwendet.

Beispiele 12 bis 20: Behandlung mit Peroxodisulfatsalzlösung und Verarbeitung des Hydrogels mit Peroxodisulfatlösung

[0078] Beispiel 12 war eine Kontrollprobe und nicht mit Peroxodisulfatsalz behandelt. Die Beispiele 13 bis 16 betreffen die Behandlung von Gel mit wäßriger Peroxodisulfatsalzlösung. Die Beispiele 17 bis 20 betreffen die Behandlung von Gel mit Peroxodisulfatsalz in Form von PRSF. Die PRSF wurden hergestellt durch Zugabe der entsprechenden Mengen Peroxodisulfatsalz (Tabelle 5), das in 90 g Wasser (25 Teile pro 100 Teile polymere Feststoffe) mit 10 g trockenen Feinstoffen (2,8 Teile pro 100 Teile polymere Feststoffe) gelöst war. Die resultierenden PRSF wurden 1000 g nichtextrudiertem Gel aus Beispiel 11 zugegeben und gründlich von Hand vermischt. Das mit Peroxodisulfatsalzlösung behandelte Gel und das mit PRSF behandelte Gel wurden dann mit einer Labormühle durch die Düsenplatte (6 mm Düsengröße) zerkleinert, und das mit Peroxodisulfat behandelte und zerkleinerte Gel wurde dann in dem Laborofen (HERAEUS) zwei Stunden bei 170°C getrocknet. Die getrockneten Materialien wurden mit der Labormühle (Haushaltsmixer, Moulinette) gemahlen und mit einem Satz von 30 mesh-Sieben (0,59 mm) und 50 mesh-Sieben (0,29 mm) gesiebt (d. h. eine Teilchengrößenverteilung zwischen 0,595 mm und 0,297 mm). Harzteilchen (20 g) wurden in eine Aluminiumschale gegeben und in einem Labor-Umluftofen 60 Minuten bei 200°C wärmebehandelt (Beispiele 12 bis 20) (Wärmebehandlungsverfahren 1). Die resultierenden wärmebehandelten Proben werden auf Restmonomere untersucht, und die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Gelbehandlung mit Peroxodisulfatsalzlösung und mit Peroxodisulfatsalz behandelte wiederbefeuchtete und aufgequollene Feinstoffe (PRSF) und Ergebnisse für Reststoffe vor und nach Wärmebehandlung (WB)

Beispiel	Behandlungs- mittel	Menge an Behandlungs- mittel in g (pphps ^a)	Menge an Feinstoffen in g / Was- ser in g	WB-Temp./ -Zeit	Reststoffe vor WB in ppm (rel. Änderung in Prozent)	Reststoffe nach WB in ppm (rel. Ände- rung in %)
12 ^{K*}	--	--	--	200°C / 60 min	273 ppm (0%)	515 ppm (0%)
13	Na ₂ S ₂ O ₈ / Lösung (1)	0,5 g (0,14 pphps)	0 g / 90 g	200°C / 60 min	144 ppm (-7,3%)	365 ppm (-9,1%)
14	Na ₂ S ₂ O ₈ / Lösung	1,0 g (0,28 pphps)	0 g / 90 g	200°C / 60 min	139 ppm (-9,1%)	368 ppm (-8,5%)
15	Na ₂ S ₂ O ₈ / Lösung	2,0 g (0,56 pphps)	0 g / 90 g	200°C / 60 min	103 ppm (-2,3%)	337 ppm (-4,6%)
16	Na ₂ S ₂ O ₈ / Lösung	4,0 g (1,11 pphps)	0 g / 90 g	200°C / 60 min	93 ppm (-65,9%)	322 ppm (-7,5%)
17	Na ₂ S ₂ O ₈ / Feinstoffe	0,5 g (0,14 pphps)	10 g / 90 g	200°C / 60 min	159 ppm (-41,8%)	382 ppm (-25,5%)
18	Na ₂ S ₂ O ₈ / Feinstoffe	1,0 g (0,28 pphps)	10 g / 90 g	200°C / 60 min	148 ppm (-45,8%)	360 ppm (-29,8%)
19	Na ₂ S ₂ O ₈ / Feinstoffe	2,0 g (0,56 pphps)	10 g / 90 g	200°C / 60 min	107 ppm (-60,8 %)	330 ppm (-35,7%)
20	Na ₂ S ₂ O ₈ / Feinstoffe	4,0 g (1,11 pphps)	10 g / 90 g	200°C / 60 min	104 ppm (-72,1%)	334 ppm (-34,9%)

^KKontrollprobe

^{*}Vergleichsbeispiele, die keine Beispiele der Erfindung sind

^apphps = Teile pro 100 Teile polymere Feststoffe (= Gesamtmenge an Monomeren und Vernetzungsmittel)

⁽¹⁾Lösung = Behandlung mit Peroxodisulfationenlösung

⁽²⁾Feinstoffe = Behandlung mit Peroxodisulfationen unter Verwendung von mit Peroxodisulfat behandelten wiederbefeuchteten und aufgequollenen Feinstoffen (PRSF)

[0079] Aus den Beispielen 13 bis 20 in Tabelle 5 geht klar hervor, daß das vorliegende Verfahren signifikant verbesserte, geringere Mengen an Reststoffen in den Harzteilchen bereitstellt als bei dem Kontrollprodukt (Beispiel 12). Die relative Verbesserung liegt im Bereich zwischen ungefähr 40 und 70 Prozent bei nicht wärmebehandelten Proben, je nach der Menge an zugegebenem Peroxodisulfatsalz. Eine signifikante Verbesserung ist auch festzustellen, wenn die Proben wärmebehandelt sind. Das Erwärmen der Proben führte zu erhöhten Reststoffwerten bei allen Proben. Infolgedessen erhielt man Produkte mit einem hohen Wert für die Reststoffe. Die mit Peroxodisulfat behandelten Proben zeigen jedoch wieder die am meisten verbesserte Restmonomerkonzentration, wobei die relative Verbesserung im Bereich zwischen ungefähr 30 und 40 Prozent liegt.

[0080] Aus Tabelle 5 geht aus einem Vergleich von Beispiel 13–16 mit Beispiel 17–20 außerdem hervor, daß die Wirkung der Zugabe von mit Peroxodisulfatsalz behandelten wiederbefeuchteten und aufgequollenen Feinstoffen zu dem Hydrogel ungefähr dieselbe ist wie bei Zugabe derselben Menge Peroxodisulfatsalz in wässriger Lösung.

Beispiele 21 bis 25: Sonstige Lösungsbehandlung und Verarbeitung des behandelten Hydrogels

[0081] Beispiel 21 ist eine Kontrollprobe und war nicht mit Peroxodisulfatsalz behandelt. In Beispiel 22 bis 25

wurden die in Tabelle 6 angegebenen Mengen der Behandlungsmittel in 180 g Wasser gelöst. Die Lösungen wurden auf 2000 g Gel aus Beispiel 11 gesprüht und von Hand gründlich vermischt. Das mit Lösung behandelte Gel wurde dann mit einer Labormühle durch die Düsenplatte (6 mm Düsengröße) zerkleinert, und das resultierende zerkleinerte Gel wurde dann zwei Stunden bei 170°C im Laborofen (HERAEUS) getrocknet. Die getrockneten Materialien wurden mit der Labormühle (Haushaltsmixer, Moulinette) gemahlen und mit einem Satz von 30 mesh-Sieben und 50 mesh-Sieben (d. h. Teilchengrößenverteilung zwischen 0,595 mm und 0,297 mm) gesiebt. Die Harzteilchen (20 g) wurden in eine Aluminiumschale gegeben und nach dem Wärmebehandlungsverfahren 1 35 Minuten bei 190°C wärmebehandelt. Die resultierenden wärmebehandelten Proben werden auf Restmonomere untersucht, und die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Behandlungsmittel und Wärmebehandlungsbedingungen und Ergebnisse für Reststoffe vor und nach Wärmebehandlung

Beispiel	Behandlungs- mittel	Menge an Behandlungs- mittel in g (pphps ^a)	Menge an Wasser in g	WB-Temp./ -Zeit	Reststoffe vor WB in ppm (rel. Änderung in Prozent)	Reststoffe nach WB in ppm (rel. Ände- rung in %)
21 ^{K*}	--	--	--	190°C / 35 min	313 ppm (0%)	410 ppm (0%)
22	Na ₂ S ₂ O ₈	5,0 g (0,69 pphps)	180 g	190°C / 35 min	193 ppm (-38,3%)	310 ppm (-24,4%)
23*	H ₂ SO ₃	50 g ^b (0,42 pphps)	180 g	190°C / 35 min	495 ppm (+58,1%)	570 ppm (+39,0%)
24*	Na ₂ S ₂ O ₅	6,0 g (0,83 pphps)	180 g	190°C / 35 min	274 ppm (-12,5%)	355 ppm (-13,4%)
25*	H ₂ O ₂	10 g ^d (0,42 pphps)	180 g	190°C / 35 min	355 ppm (+14,5%)	435 ppm (+6,1%)

^KKontrollprobe

^{*}Vergleichsbeispiele, die keine Beispiele der Erfindung sind

^apphps = Teile pro 100 Teile polymere Feststoffe (= Gesamtmenge an Monomeren und Vernetzungsmittel)

^beiner 6%igen wäßrigen Lösung

^deiner 30%igen wäßrigen Lösung

[0082] In den Beispielen 22 bis 25 wird die Behandlung der vorliegenden Erfindung mit anderen Behandlungen mit Reduktionsmitteln, zum Beispiel mit schwefliger Säure (Beispiel 23), Sulfit (Beispiel 24) oder einem Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid (Beispiel 25) verglichen. Es zeigte sich, daß die mit dem Peroxodisulfatsalz behandelte Probe (Beispiel 22) den am wirksamsten reduzierten Restmonomerwert liefert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Harzteilchen, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:

(I) es wird eine Polymerisationsmischung polymerisiert, die folgendes umfaßt:

(a) ein oder mehr ethylenisch ungesättigte carboxylhaltige Monomere,

(b) ein oder mehr Vernetzungsmittel,

(c) fakultativ ein oder mehr Comonomere, die mit dem carboxylhaltigen Monomer copolymerisierbar sind, und

(d) ein Polymerisationsmedium,

um ein vernetztes Hydrogel zu bilden,

(II) das vernetzte Hydrogel wird mit einem Peroxodisulfatsalz in Kontakt gebracht,

(III) das Hydrogel wird vor oder nach Zugabe des Peroxodisulfatsalzes in Schritt (II) zu Teilchen zerkleinert, und

(IV) das Hydrogel wird zu Harz getrocknet,

wobei Schritt (II) im wesentlichen ohne eine Kombination aus einem Tensid und einem Material durchgeführt wird, das sich an eine Vinyl-doppelbindung anlagern oder mit dieser reagieren kann, um Reaktionsprodukte zu bilden, die zu keiner Vinylpolymerisation über radikalische Initiierung in der Lage sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Menge an Peroxodisulfatsalz 0,001 bis 15 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b) und (c) der Polymerisationsmischung beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Peroxodisulfatsalz in Form einer wässrigen Lösung vorliegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Peroxodisulfatsalz in Form von mit Peroxodisulfat behandelten, aufgequollenen, kleinen wasserabsorbierenden Harzteilchen vorliegt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Hydrogel während der Polymerisationsreaktion in Schritt (I) zu Teilchen mit Teilchengrößen von 0,05 bis 10 μm verarbeitet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ferner das getrocknete Hydrogel aus Schritt (IV) für die Dauer von 1 bis 60 Minuten auf eine Temperatur von 170 bis 250°C erwärmt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Erwärmen in Gegenwart eines chlor- oder bromhaltigen Oxidationsmittels durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das chlor- oder bromhaltige Oxidationsmittel vor Initiierung der Polymerisation in Schritt (I) in einer Menge von 10 bis 2000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, in der Polymerisationsmischung gelöst oder dispergiert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Peroxodisulfatsalz in Schritt (II) mit dem Hydrogel in Kontakt gebracht wird, bevor das Hydrogel in Schritt (III) zerkleinert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Kontaktieren des Peroxodisulfatsalzes mit dem Hydrogel in Schritt (II) im wesentlichen ohne mindestens einen der folgenden Zusätze durchgeführt wird: Reduktionsmittel, wasserunlösliche feine anorganische Teilchen, Tenside, organische Lösemittel und Mineralöl.
11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Peroxodisulfatsalz ein Alkalimetall-Peroxodisulfat oder Ammoniumperoxodisulfat ist.
12. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das chlor- oder bromhaltige Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der aus Natriumchlorat, Kaliumchlorat, Natriumbromat, Kaliumbromat, Natriumchlorit und Kaliumchlorit oder Mischungen derselben bestehenden Gruppe.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen