(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 838 463 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
14.08.2019 Patentblatt 2019/33

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
22.06.2011 Patentblatt 2011/25

(21) Anmeldenummer: **05821876.9**

(22) Anmeldetag: **31.12.2005**

(51) Int Cl.:
B07B 1/46 *(2006.01)* ***B07B 1/56*** *(2006.01)*
B07B 1/40 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/014163

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/074816 (20.07.2006 Gazette 2006/29)

(54) VERFAHREN ZUM KLASSIEREN EINES TEILCHENFÖRMIGEN WASSERABSORBIERENDEN HARZES

METHOD FOR GRADING A PARTICULATE WATER-ABSORBING RESIN

PROCEDE DE CALIBRAGE D'UNE RESINE PARTICULAIRE HYDROABSORBANTE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **13.01.2005 DE 102005001789**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.10.2007 Patentblatt 2007/40

(73) Patentinhaber: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

(72) Erfinder:
- **WEISMANTEL, Matthias**
  63637 Jossgrund (DE)
- **FUNK, Rüdiger**
  65527 Niedernhausen (DE)
- **DANIEL, Thomas**
  67165 Waldsee (DE)
- **STUEVEN, Uwe**
  65812 Bad Soden (DE)

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
G-FLP-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 855 232
EP-A1- 0 780 424
EP-A1- 1 367 081
EP-A1- 1 462 473
EP-A2- 1 178 059
WO-A1-00/10619
JP-A- H06 126 252
JP-A- H11 179 187
JP-A- 2003 320 308
US-A- 3 719 276
US-A- 3 948 764
US-A- 4 261 817
US-A1- 2003 087 983

EP 1 838 463 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Klassieren eines teilchenförmigen wasserabsorbierenden Harzes mittels einer Siebvorrichtung bei einem gegenüber dem Umgebungsdruck vermindertem Druck.

[0002] Die Herstellung wasserabsorbierender Harze ist vielfach beschrieben, siehe beispielsweise "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten .69 bis 117.

[0003] Wasserabsorbierende Harze haben typischerweise eine Zentrifugenretentionskapazität von 15 bis 60 g/g, vorzugsweise von mindestens 20 g/g, bevorzugt von mindestens 25 g/g, besonders bevorzugt von mindestens 30 g/g, ganz besonders bevorzugt von mindestens 35 g/g. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 441.2-02 "Centrifuge retention capacity" bestimmt.

[0004] Die Herstellung wasserabsorbierender Harze umfasst üblicherweise die Schritte Polymerisation, Trocknung, Zerkleinerung, Klassierung, Nachvernetzung und ggf. erneute Klassierung.

[0005] Ein allgemeine Übersicht zur Klassierung ist beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, Seiten 43 bis 56, Verlag Chemie, Weinheim, 1972, zu finden.

[0006] Speziell bei der Klassierung wasserabsorbierender Harze besteht aber das Problem, dass sich die Siebleistung durch Agglomeration vermindert. So lehrt EP-A-0 855 232, dass die verwendeten Siebe im erwärmten Zustand gehalten oder thermisch isoliert werden müssen.

[0007] US 2003/87983 lehrt, dass beim Sieben bei erhöhter Temperatur der Metallabrieb und damit der Verschleiß an der Siebvorrichtung stark zunimmt.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war ein vereinfachtes Verfahren zur Klassierung von wasserabsobierenden Harzen zu finden, dass hohe Siebleistungen und lange Apparatelaufzeiten ermöglicht.

[0009] Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch Klassieren von wasserabsorbierenden Harzen bei gegenüber dem Umgebungsdruck vermindertem Druck, vorzugsweise bei einem Druck von höchstens 950 mbar, bevorzugt bei einem Druck von höchstens 900 mbar, besonders bevorzugt bei einem Druck von höchstens 800 mbar, ganz besonders bevorzugt bei einem Druck von höchstens 700 mbar, gelöst wird, wobei das Harz während des Klassierens mit einem Gas überströmt wird, und wobei der Gasstrom vor der Siebvorrichtung eine Temperatur von mindestens 40°C aufweist. Üblicherweise beträgt der Druck mindestens 10 mbar, vorzugsweise mindestens 50 mbar, bevorzugt mindestens 100 mbar, besonders bevorzugt mindestens 200 mbar, ganz besonders bevorzugt mindestens 300 mbar. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Siebvorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Klassierverfahren.

[0010] Die für das erfindungsgemäße Klassierverfahren geeigneten Siebvorrichtungen unterliegen keiner Beschränkung, bevorzugt sind Plansiebverfahren, ganz besonders bevorzugt sind Taumelsiebmaschinen. Die Siebvorrichtung wird zur Unterstützung der Klassierung typischerweise gerüttelt. Dies geschieht vorzugsweise so, dass das zu klassierende Gut spiralförmig über das Sieb geführt wird. Diese erzwungene Vibration hat typischerweise eine Amplitude von 0,7 bis 40 mm, vorzugsweise von 1,5 bis 25 mm, und eine Frequenz von 1 bis 100 Hz, vorzugsweise von 5 bis 10 Hz.

[0011] Das wasserabsorbierende Harz wird während des Klassierens mit einem Gasstrom, besonders bevorzugt Luft, überströmt. Die Gasmenge beträgt typischerweise von 0,1 bis 10 m^3/h pro m^2 Siebfläche, vorzugsweise von 0,5 bis 5 m^3/h pro m^2 Siebfläche, besonders bevorzugt von 1 bis 3 m^3/h pro m^2 Siebfläche, wobei das Gasvolumen unter Standardbedingungen gemessen wird (25°C und 1 bar). Der Gasstrom wird vor dem Eintritt in die Siebvorrichtung auf eine Temperatur von mindestens 40°C, vorzugsweise auf eine Temperatur von mindestens 50°C, bevorzugt auf eine Temperatur von mindestens 60°C, besonders bevorzugt auf eine Temperatur von mindestens 65°C, ganz besonders bevorzugt auf eine Temperatur von mindestens 70°C. angewärmt. Die Temperatur des Gasstroms beträgt üblicherweise weniger als 120°C, vorzugsweise weniger als 110°C, bevorzugt weniger als 100°C, besonders bevorzugt weniger als 90°C, ganz besonders bevorzugt weniger als 80°C. Der Wassergehalt des Gasstroms beträgt typischerweise nicht mehr als 5 g/kg, vorzugsweise nicht mehr als 4,5 g/kg, bevorzugt nicht mehr als 4 g/kg, besonders bevorzugt nicht mehr 3,5 g/kg, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3 g/kg. Ein Gasstrom mit geringem Wassergehalt kann beispielsweise erzeugt werden, indem aus einem Gasstrom mit höherem Wassergehalt eine entsprechende Wassermenge durch Abkühlung auskondensiert wird.

[0012] Zusätzlich kann die Siebvorrichtung noch erwärmt und/oder thermisch isoliert werden, wie beispielsweise in EP-A-0 855 232 beschrieben. Typischerweise wird die Siebvorrichtung bei einer Temperatur von 40 bis 80°C betrieben.

[0013] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren wasserabsorbierenden Harze können durch Polymerisation einer Monomerlösung, enthaltend

i) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer,
ii) mindestens eines Vernetzer,
iii) gegebenenfalls ein oder mehrere mit i) copolymerisierbare ethylenisch und/oder allylisch ungesättigte Monomere und

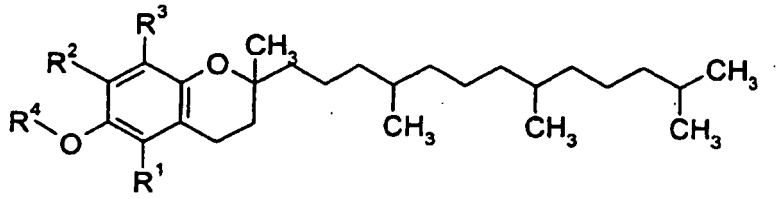
iv) gegebenenfalls ein oder mehrere wasserlösliche Polymere, auf die die Monomere i), ii) und ggf. iii) zumindest teilweise aufgepfropft werden können,
wobei das dabei erhaltene Grundpolymer getrocknet, klassiert,
v) gegebenenfalls mit mindestens einem Nachvernetzer nachbehandelt, getrocknet und thermisch nachvernetzt

wird, hergestellt werden.

[0014] Geeignete Monomere i) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, oder deren Derivate, wie Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester und Methacrylsäureester. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

[0015] Die Monomere i), insbesondere Acrylsäure, enthalten vorzugsweise bis zu 0,025 Gew.-% eines Hydrochinonhalbethers. Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder Tocopherole.

[0016] Unter Tocopherol werden Verbindungen der folgenden Formel verstanden



wobei R^1 Wasserstoff oder Methyl, R^2 Wasserstoff oder Methyl, R^3 Wasserstoff oder Methyl und R^4 Wasserstoff oder ein Säurerest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

[0017] Bevorzugte Reste für R^4 sind Acetyl, Ascorbyl, Succinyl, Nicotinyl und andere physiologisch verträgliche Carbonsäuren. Die Carbonsäuren können Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren sein.

[0018] Bevorzugt ist alpha-Tocopherol mit $R^1 = R^2 = R^3$ = Methyl, insbesondere racemisches alpha-Tocopherol. R^4 ist besonders bevorzugt Wasserstoff oder Acetyl. Insbesondere bevorzugt ist RRR-alpha-Tocopherol.

[0019] Die Monomerlösung enthält bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindestens 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere bevorzugt um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf Acrylsäure, wobei Acrylsäuresalze rechnerisch als Acrylsäure mit berücksichtigt werden. Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung eine Acrylsäure mit einem entsprechenen Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

[0020] Die wasserabsorbierenden Polymere sind vernetzt, d.h. die Polymerisation wird in Gegenwart von Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können, durchgeführt. Geeignete Vernetzer ii) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Triallylamin, Tetraallyloxyethan, wie in EP-A-0 530 438 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP-A-0 547 847, EP-A-0 559 476, EP-A-0 632 068, WO-A-93/21237, WO-A-03/104299, WO-A-03/104300, WO-A-03/104301 und in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10331450.4 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in den deutschen Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen 10331456.3 und 10355401.7 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE-A-195 43 368, DE-A-196 46 484, WO-A-90/15830 und WO-A-02/32962 beschrieben.

[0021] Geeignete Vernetzer ii) sind insbesondere N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Methylenbismethacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, beispielsweise Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacrylat und Allylverbindungen, wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Weiterhin geeignete Vernetzer ii) sind Pentaerythritoldi-, Pentaerythritoltri- und Pentaerythritoltetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Ethylenglykoldiallylether, Glyzerindi- und Glyzerintriallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon. Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind Di(meth)acrylate von Polyethylenglykolen, wobei das eingesetzte Polyethylenglykol ein Molekulargewicht zwischen 300 und 1000 aufweist.

[0022] Besonders vorteilhafte Vernetzer ii) sind jedoch Di- und Triacrylate des 3- bis 20-fach ethoxylierten Glyzerins, des 3- bis 20-fach ethoxylierten Trimethylolpropans, des 3- bis 20-fach ethoxylierten Trimethylolethans, inbesondere Di- und Triacrylate des 2- bis 6-fach ethoxylierten Glyzerins oder Trimethylolpropans, des 3-fach propoxylierten Glyzerins oder Trimethylolpropans, sowie des 3-fach gemischt ethoxylierten oder propoxylierten Glyzerins oder Trimethylolpropans, des 15-fach ethoxylierten Glyzerins oder Trimethylolpropans, sowie des mindestens 40-fach ethoxylierten Glyzerins, Trimethylolethans oder Trimethylolpropans.

[0023] Ganz besonders bevorzugte Vernetzer ii) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerine wie sie beispielsweise in der älteren deutschen Anmeldung mit Aktenzeichen DE 10319462.2 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Di- und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glyzerins. Ganz besonders bevorzugt sind Di- oder Triacrylate des 1 - bis 5- fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins. Am meisten bevorzugt sind die Triacrylate des 3- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins. Diese zeichnen sich durch besonders niedrige Restgehalte (typischerweise unter 10 Gew.-ppm) im wasseraborbierenden Polymer aus und die wässrigen Extrakte der damit hergestellten wasserabsorbierenden Polymere weisen eine fast unveränderte Oberflächenspannung (typischerweise mindestens 0,068 N/m) im Vergleich zu Wasser gleicher Temperatur auf.

[0024] Mit den Monomeren i) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere iii) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureämid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminoethylmethaaylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoneopentylmethacrylat.

[0025] Als wasserlösliche Polymere iv) können Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäuren, vorzugsweise Polyvinylalkohol und Stärke, eingesetzt werden.

[0026] Die Herstellung eines geeigneten Grundpolymers sowie weitere geeignete hydrophile ethylenisch ungesättigte Monomere i) werden in DE-A-199 41 423, EP-A-0 686 650, WO-A-01/45758 und WO-A-03/104300 beschrieben.

[0027] Die Umsetzung wird vorzugsweise in einem Kneter, wie beispielsweise in WO-A-01/38402 beschrieben, oder auf einem Bandreaktor, wie beispielsweise in EP-A-0 955 086 beschrieben, durchgeführt.

[0028] Die Säuregruppen der erhaltenen Hydrogele sind üblicherweise teilweise neutralisiert, vorzugsweise zu 25 bis 95 mol%, bevorzugt zu 27 bis 80 mol-%, besonders bevorzugt zu 27 bis 30 mol-% oder 40 bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallcarbonate oder Alkalimetallhydrogencarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie deren Mischungen. Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung, als Schmelze, oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Beispielsweise kann Natriumhydroxid mit einem Wasseranteil deutlich unter 50 Gew.-% als wachsartige Masse mit einem Schmelzpunkt oberhalb 23°C vorliegen. In diesem Fall ist eine Dosierung als Stückgut oder Schmelze bei erhöhter Temperatur möglich.

[0029] Die Neutralisation kann nach der Polymerisation auf der Stufe des Hydrogels durchgeführt werden. Es ist aber auch möglich bis zu 40 mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 mol%, der Säureguppen vor der Polymerisation zu neutralisieren indem ein Teil des Neutralisationsmittels bereits der Monomerlösung zugesetzt und der gewünschte Endneutralisationsgrad erst nach der Polymerisation auf der Stufe des Hydrogels eingestellt wird. Die Monomerlösung kann durch Einmischen des Neutralisationsmittels neutralisiert werden. Das Hydrogel, kann mechanisch zerkleinert werden, beispielsweise mittels eines Fleischwolfes, wobei das Neutralisationsmittel aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen und dann sorgfältig untergemischt werden kann. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden. Die Neutralisation der Monomerlösung direkt auf den Endneutralisationsgrad ist bevorzugt.

[0030] Das neutralisierte Hydrogel wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 15 Gew.-%, insbesondere unter 10 Gew.-% liegt, wobei der Wassergehalt gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 430.2-02 "Moisture content" bestimmt wird. Wahlweise kann zur Trocknung aber auch ein Wirbelbetttrockner oder ein beheizter Pflugscharmischer verwendet werden. Um besonders weiße Produkte zu erhalten, ist es vorteilhaft bei der Trocknung dieses Gels einen schnellen Abtransport des verdampfenden Wassers sicherzustellen. Dazu ist die Trocknertemperatur zu optimieren, die Luftzu- und -abführung muss kontrolliert erfolgen, und es ist in jedem Fall auf ausreichende Belüftung zu achten. Die Trocknung ist naturgemäß umso einfacher und das Produkt umso weißer, wenn der Feststoffgehalt des Gels möglichst hoch ist. Bevorzugt liegt der Feststoffgehalt des Geles vor der Trocknung daher zwischen 30 und 80 Gew.%. Besonders vorteilhaft ist die Belüftung des Trockners mit Stickstoff oder einem anderen nicht-oxidierenden Inertgas. Wahlweise kann aber auch einfach nur der Partialdruck des Sauerstoffs während der Trocknung abgesenkt werden, um oxidative Vergilbungsvorgänge zu verhindern. Im Regelfall führt aber auch eine ausreichende Belüftung und Abführung des Wasserdampfes zu einem noch akzeptablen Produkt. Vorteilhaft hinsichtlich Farbe und Produktqualität ist in der Regel eine möglichst kurze Trocknungszeit.

[0031] Eine weitere wichtige Funktion der Trocknung des Geles ist die hier noch stattfindende Verringerung des Restmonomerengehaltes im Superabsorber. Bei der Trocknung zerfallen nämlich eventuell noch vorhandende Reste der Initiatoren und führen zu einer Einpolymerisation von noch vorhandenen Restmonomeren. Außerdem reißen die verdampfenden Wassermengen noch vorhandene freie wasserdampfflüchtige Monomere, wie beispielsweise Acrylsäure mit, und verringern so ebenfalls den Restmonomerengehalt im Superabsorber.

[0032] Das getrocknete Hydrogel wird hiernach gemahlen und klassiert, wobei zur Mahlung üblicherweise ein- oder

mehrstufige Walzenstühle, bevorzugt zwei- oder dreistufige Walzenstühle, Stiftmühlen, Hammermühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können.

[0033] Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Flüssigkeitsleitfähigkeit (SFC) in der Windel und Absorption unter Druck (AUL), werden wasserabsorbierende Polymerpartikel im allgemeinen nachvernetzt. Diese Nachvernetzung kann in wässriger Gelphase durchgeführt werden. Vorzugsweise werden aber gemahlene und abgesiebte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Nachvernetzer beschichtet, getrocknet und thermisch nachvernetzt. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylatgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können oder die mindestens zwei Carboxylgruppen oder andere funktionelle Gruppen mindestens zweier verschiedener Polymerketten des Grundpolymers miteinander vernetzen können.

[0034] Hierzu geeignete Nachvernetzer v) sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylatgruppen der Polymere kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Alkoxysiliylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine, Polyamidoamine, Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie in EP-A-0 083 022, EP-A-543 303 und EP-A-937 736 beschrieben, mehrwertige Alkohole, wie in DE-C-33 14 019, DE-C-35 23 617 und EP-A-450 922 beschrieben, oder β-Hydroxyalkylamide, wie in DE-A-102 04 938 und US-6,239,230 beschrieben. Geeignet sind ferner Verbindungen mit gemischter Funktionalität, wie Glycidol, 3-Ethyl-3-Oxetanmethanol (Trimethylolpropanoxetan), wie in EP-A-1 199 327 beschrieben, Aminoethanol, Diethanolamin, Triethanolamin oder Verbindungen, die nach der ersten Reaktion eine weitere Funktionalität ausbilden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Isobutylenoxid, Aziridin, Azetidin oder Oxetan.

[0035] Desweiteren sind in DE-A-40 20 780 zyclische Karbonate, in DE-A-198 07 502 2-Oxazolidon und dessen Derivate, wie N-(2-Hydroxyethyl)-2-oxazolidon, in DE-A-198 07 992 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE-A-198 54 573 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE-A-198 54 574 N-Acyl-2-Oxazolidone, in DE-A-102 04 937 zyklische Harnstoffe, in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10334584.1 bizyklische Amidacetale, in EP-A-1 199 327 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO-A-03/031482 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Nachvernetzer v) beschrieben.

[0036] Die Nachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Nachvernetzers auf das Hydrogel oder die trockenen Grundpolymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen wird thermisch getrocknet, wobei die Nachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

[0037] Das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Paddelmischer, Scheibenmischer, Pflugscharmischer und Schaufelmischer, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind Vertikalmischer, ganz besonders bevorzugt sind Pflugscharmischer und Schaufelmischer. Geeignete Mischer sind beispielsweise Lödige®-Mischer, Bepex®-Mischer, Nauta®-Mischer, Processall®-Mischer und Schugi®-Mischer.

[0038] Die thermische Trocknung wird vorzugsweise in Kontakttrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt. Geeignete Trockner sind beispielsweise Bepex®-Trockner und, Nara®-Trockner. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

[0039] Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner, wie beispielsweise ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch beispielsweise eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden.

[0040] Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 50 bis 250°C, bevorzugt bei 50 bis 200°C, und besonders bevorzugt bei 50 bis 150°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 30 Minuten, besonders bevorzugt unter 10 Minuten.

[0041] Das erfindungsgemäße Klassierverfahren wird vorzugsweise nach der Trocknung des Grundpolymers, vor der Nachvernetzung und/oder nach der Nachvernetzung durchgeführt. Der Wassergehalt des wasserabsorbierenden Harzes beträgt nach der Trocknung des Grundpolymers bzw. vor der Nachvernetzung typischerweise 2 bis 10 Gew.-% und nach der Nachvernetzung typischerweise unter 1 Gew.-%, vorzugsweise unter 0,1 Gew.-%.

Beispiele

Beispiel 1

[0042] In einen Lödige-Pflugscharkneter Typ VT 5R-MK (5 l Volumen) wurden 388 g entionisiertes Wasser, 173,5 g Acrylsäure, 2033,2 g einer 37,3 gew.-%igen Natriumacrylatlösung (100 mol% neutralisiert) sowie 4,50 g 15-fach ethoxiliertes Trimethylolpropantriacrylat (beispielsweise Sartomer® SR9035) vorgelegt und unter Durchperlen von Stickstoff 20 Minuten inertisiert. Dann wurde durch Zusatz (verdünnte wässrige Lösungen) von 2,112 g Natriumpersulfat, 0,045 g Ascorbinsäure sowie 0,126 g Wasserstoffperoxid bei 23°C gestartet. Nach dem Start wurde die Temperatur des Heizmantels der Reaktionstemperatur im Reaktor mittels Regelung nachgeführt. Das letztlich erhaltene krümelige Gel

wurde dann bei 160 °C für 3 Stunden im Umlufttrockenschrank getrocknet. Anschließend wurde gemahlen und auf 250 bis 850 μm abgesiebt. Der Wassergehalt betrug 2,7 Gew.-%.

[0043] Das gemahlene Grundpolymer wurde mit der angegebenen Temperatur auf das Sieb gegeben. Das Sieb konnte bei vermindertem Druck betrieben werden. Zusätzlich wurde das Sieb mit vorgewärmter Luft mit definiertem Wasserdampfgehalt überdeckt. Die Luftmenge betrug 2 m^3/h pro m^2 Siebfläche.

Bsp.	Temperatur des Grundpolymers [°C]	Druck [mbar]	Temperatur des Gasstroms [°C]	Wasserdampfgehalt des Gasstroms [g/kg]	Siebverhalten
1	60	500	55	4	1
2	60	500	75	4	1
3	60	500	35	4	2
4	60	500	25	4	3
5	50	500	50	2	1
6	50	1013	50	2	2
7	60	500	60	2	1
8	60	500	60	4	2
9	60	500	60	6	3

Siebverhalten:
1 geringe Anbackungen an Sieb und Wandung, keine Verbackungen im gesiebten Produkt
2 geringe Anbackungen an Sieb und Wandung, geringe Verbackungen im gesiebten Produkt
3 Anbackungen an Sieb und Wandung, Verbackungen im gesiebten Produkt

Patentansprüche

1. Verfahren zum Klassieren eines teilchenförmigen wasserabsorbierenden Harzes mittels einer Siebvorrichtung, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Siebvorrichtung bei einem gegenüber dem Umgebungsdruck vermindertem Druck betrieben und das Harz während des Klassierens mit einem Gas überströmt wird, wobei der Gasstrom vor dem Eintritt in die Siebvorrichtung auf eine Temperatur von mindestens 40°C angewärmt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Siebvorrichtung bei einem Druck von höchstens 950 mbar betrieben wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Siebvorrichtung bei einem Druck von 300 bis 700 mbar betrieben wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gasmenge von 0,1 bis 10 m^3/h pro m^2 Siebfläche beträgt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gasstrom Luft ist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gasstrom eine Temperatur von 40 bis 120°C hat.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wassergehalt des Gasstroms weniger als 5 g/kg beträgt.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gasvolumenstrom von 1 bis 10 m^3/h pro m^2 Siebfläche beträgt, wobei das Gasvolumen bei einer Temperatur von 25°C und einen Druck von 1 bar gemessen wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Siebvorrichtung zumindest

teilweise thermisch isoliert ist.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Siebvorrichtung von 40 bis 80°C beträgt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Siebvorrichtung vibriert.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vibrationsfrequenz von 1 bis 100 Hz beträgt.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilchenförmigen wasserabsorbierenden Harz durch Polymerisation einer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure enthaltenden Lösung erhalten wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Acrylsäure und/oder Methacrylsäure zu mindestens 40% neutralisiert ist.

Claims

1. A process for classifying a particulate water-absorbing resin using a sieving apparatus, which process comprises operating the sieving apparatus at a reduced pressure compared with the ambient pressure and a gas stream passing over the resin during the classifying process, the gas stream being incipiently heated to a temperature of not less than 40°C before entry into the sieving apparatus.

2. The process according to claim 1 wherein the sieving apparatus is operated at a pressure of not more than 950 mbar.

3. The process according to claim 2 wherein the sieving apparatus is operated at a pressure in the range from 300 to 700 mbar.

4. The process according to any one of claims 1 to 3 wherein the gas rate is in the range from 0.1 to 10 m^3/h per m^2 of sieve area.

5. The process according to claim 4 wherein the gas stream is air.

6. The process according to any one of claims 1 to 5 wherein the gas stream has a temperature in the range from 40 to 120°C.

7. The process according to any one of claims 4 to 6 wherein the water content of the gas stream is less than 5 g/kg.

8. The process according to any one of claims 4 to 7 wherein the gas volume stream is in the range from 1 to 10 m^3/h per m^2 sieve area, the gas volume being measured at a temperature of 25°C and a pressure of 1 bar.

9. The process according to any one of claims 1 to 8 wherein the sieving apparatus is partly or wholly thermally insulated.

10. The process according to any one of claims 1 to 9 wherein the temperature of the sieving apparatus is in the range from 40 to 80°C.

11. The process according to any one of claims 1 to 10 wherein the sieving apparatus vibrates.

12. The process according to claim 11 wherein the frequency of vibration is in the range from 1 to 100 Hz.

13. The process according to any one of claims 1 to 12 wherein the particulate water-absorbing resin is obtained by addition polymerization of a solution comprising acrylic acid and/or methacrylic acid.

14. The process according to claim 13 wherein the acrylic acid and/or methacrylic acid is at least 40% neutralized.

Revendications

1. Procédé pour la classification d'une résine particulaire absorbant l'eau au moyen d'un dispositif de tamisage, **caractérisé en ce que** le dispositif de tamisage est exploité à une pression diminuée par rapport à la pression environnante et la résine est submergée par un gaz pendant la classification, le flux de gaz étant chauffé à une température d'au moins 40°C avant l'entrée dans le dispositif de tamisage.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le dispositif de tamisage est exploité à une pression d'au plus 950 mbars.

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le dispositif de tamisage est exploité à une pression de 300 à 700 mbars.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la quantité de gaz est de 0,1 à 10 m^3/h par m^2 de surface de tamisage.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le flux de gaz est de l'air.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le flux de gaz présente une température de 40 à 120°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce que** la teneur en eau du flux de gaz est inférieure à 5 g/kg.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, **caractérisé en ce que** le flux volumique de gaz est de 1 à 10 m^3/h par m^2 de surface de tamisage, le volume de gaz étant mesuré à une température de 25°C et une pression de 1 bar.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le dispositif de tamisage est au moins partiellement isolé thermiquement.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la température du dispositif de tamisage est de 40 à 80°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le dispositif de tamisage vibre.

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la fréquence de vibration est de 1 à 100 Hz.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la résine particulaire absorbant l'eau est obtenue par polymérisation d'une solution contenant de l'acide acrylique et/ou méthacrylique.

14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'acide acrylique et/ou méthacrylique est neutralisé à raison d'au moins 40%.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0855232 A **[0006] [0012]**
- US 200387983 B **[0007]**
- EP 0530438 A **[0020]**
- EP 0547847 A **[0020]**
- EP 0559476 A **[0020]**
- EP 0632068 A **[0020]**
- WO 9321237 A **[0020]**
- WO 03104299 A **[0020]**
- WO 03104300 A **[0020] [0026]**
- WO 03104301 A **[0020]**
- DE 10331450 **[0020]**
- DE 10331456 **[0020]**
- DE 10355401 **[0020]**
- DE 19543368 A **[0020]**
- DE 19646484 A **[0020]**
- WO 9015830 A **[0020]**
- WO 0232962 A **[0020]**
- EP 0343427 A **[0021]**
- DE 10319462 **[0023]**
- DE 19941423 A **[0026]**
- EP 0686650 A **[0026]**
- WO 0145758 A **[0026]**
- WO 0138402 A **[0027]**
- EP 0955086 A **[0027]**
- EP 0083022 A **[0034]**
- EP 543303 A **[0034]**
- EP 937736 A **[0034]**
- DE 3314019 C **[0034]**
- DE 3523617 C **[0034]**
- EP 450922 A **[0034]**
- DE 10204938 A **[0034]**
- US 6239230 B **[0034]**
- EP 1199327 A **[0034] [0035]**
- DE 4020780 A **[0035]**
- DE 198075022 A **[0035]**
- DE 19807992 A **[0035]**
- DE 198545732 A **[0035]**
- DE 19854574 A **[0035]**
- DE 10204937 A **[0035]**
- DE 10334584 **[0035]**
- WO 03031482 A **[0035]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **F.L. BUCHHOLZ ; A.T. GRAHAM.** Modern Superabsorbent Polymer Technology. Wiley-VCH, 1998, 69-117 **[0002]**
- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie, 1972, vol. 2, 43-56 **[0005]**