

(19)



(11)

EP 2 076 338 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
26.01.2022 Patentblatt 2022/04

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
19.12.2012 Patentblatt 2012/51

(21) Anmeldenummer: **07820483.1**

(22) Anmeldetag: **24.09.2007**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
B07B 1/46 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
B07B 1/46

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/060076

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/037675 (03.04.2008 Gazette 2008/14)

(54) **VERFAHREN ZUM KLASSIEREN WASSERABSORBIERENDER POLYMERPARTIKEL**

METHOD FOR GRADING WATER-ABSORBENT POLYMER PARTICLES

PROCÉDÉ DESTINÉ À CLASSER DES PARTICULES POYLMÈRES ABSORBANT L'EAU

(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 MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **25.09.2006 EP 06121228**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.07.2009 Patentblatt 2009/28

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

(72) Erfinder:

- **STUEVEN, Uwe**
65812 Bad Soden (DE)
- **FUNK, Rüdiger**
65527 Niedernhausen (DE)
- **WEISMANTEL, Matthias**
63637 Jossgrund (DE)
- **SCHRÖDER, Jürgen**
67071 Ludwigshafen (DE)
- **ESBROECK, Domien van**
4725 SN Wouwse Plantage (NL)

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

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 855 232	EP-A1- 1 426 157
EP-A2- 0 216 005	EP-A2- 0 845 272
EP-A2- 1 426 402	WO-A-2006/074816
WO-A1-00/53664	WO-A1-01/74913
WO-A1-95/26209	WO-A1-98/49221
WO-A1-2006/074816	WO-A2-01/46304

BE-A- 562 688	DE-A1- 3 315 991
DE-A1- 3 315 991	JP-A- H11 246 625
JP-A- 2006 247 510	US-A- 6 036 126

- **F.L. BUCHHOLZ; A.T. GRAHAM**, Modern Superabsorbent Polymer Technology, Wiley-VCH, 1997, S. 94-95
- **Advantech Mfg.**, Test Sieving: Principles and Procedures, 2001
- **P. SCHMIDT, R. KÖBER, M. KOPPER**, Sieben und Siebmaschinen, 1. Auflage, 2003, S. 110-111, S. 188
- **DEPARTMENT OF TRANSPORTATION - ENGINEERING SERVICE CENTER**, Method of tests for sieve analysis of fine and coarse aggregates. State of California, January 2000,
- **Sieving/Classification/Crushing**, KINKI Industrial Co., Ltd , 1979. pp 14-19. 53-55, 152-157
- **JIS**, Test sieves - Part 1 Test sieves of metal wire cloth JS Z8801-1 2000, Sieving Guidebook, Industrial Technology Center Co, Ltd., 1ST Ed., September, 1974, pp. 22-24, 51, 72-76
- **Sieving of Powders**, THE NIKKAN KOGYO SHIMBUN, Ltd., 1st Ed., August 20, 1965, p. 287
- **Powder Processing Equipment/Device Handbook**, THE NIKKAN KOGYO SHIMBUN, Ltd , 1st Ed., May 30, 1995, pp. 160-163
- **Powder Technology Handbook**, THE NIKKAN KOGYO SHIMBUN, Ltd., 1986, pp529-537
- **Cultural History of Things and Human 61: Sieve**, 1st Ed. March 1st, 1989, pp. 264-266, 316
- **Practical Knowledge of Chemical Plants/Equipment**, Ohmsha, Ltd , 1997, pp. 134-137
- **Retsch® Solutions in Milling & Sieving**, Sieving for perfect quality control "

EP 2 076 338 B2

- Research Disclosure RD38942, Design of an Efficient Bulk Solids Handling Process, 1996,
- Allgaier Process Technology GmbH, Taumelsiebmaschinen TSM / tsi - Höchste Siebgüte im Fein- und Feinst-Bereich, 2013

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Klassieren wasserabsorbierender Polymerpartikel, wobei die Polymerpartikel mittels mindestens n Sieben in n Korngrößenfraktionen aufgetrennt werden und n eine ganze Zahl größer 1 ist.

[0002] Die Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel wird in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 71 bis 103, beschrieben.

[0003] Wasserabsorbierende Polymere werden als wässrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

[0004] Die Eigenschaften der wasserabsorbierenden Polymere können über den Vernetzungsgrad eingestellt werden. Mit steigendem Vernetzungsgrad steigt die Gelfestigkeit und sinkt die Zentrifugenretentionskapazität (CRC).

[0005] Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie beispielsweise Flüssigkeitsweiterleitung im gequollenen Gelbett (SFC) in der Windel und Absorption unter Druck (AUL), werden wasserabsorbierende Polymerpartikel im allgemeinen nachvernetzt. Dadurch steigt nur der Vernetzungsgrad der Partikeloberfläche, wodurch die Absorption unter Druck (AUL) und die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) zumindest teilweise entkoppelt werden können. Diese Nachvernetzung kann in wässriger Gelphase durchgeführt werden. Vorzugsweise werden aber getrocknete, gemahlene und abgesiebte Polymerpartikel (Grundpolymer) an der Oberfläche mit einem Nachvernetzer beschichtet, thermisch nachvernetzt und getrocknet. Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylatgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können.

[0006] Die wasserabsorbierenden Polymere gelangen als pulverförmiges, körniges Produkt bevorzugt im Hygienesektor zum Einsatz. Hier werden beispielsweise Teilchengrößen zwischen 200 und 850 μm eingesetzt und das partikuläre Polymermaterial wird bereits beim Herstellungsprozess auf diese Korngrößen klassiert. Hierbei werden kontinuierlich arbeitende Siebmaschinen mit zwei Sieben eingesetzt, wobei Siebe mit den Maschenweiten von 200 und 850 μm verwendet werden. Partikel mit einer Korngröße von bis zu 200 μm fallen dabei durch beide Siebe und werden am Boden der Siebmaschine als Unterkorn gesammelt. Partikel mit einer Korngröße von größer 850 μm verbleiben als Überkorn auf dem obersten Sieb und werden ausgeschleust. Die Produktfraktion mit einer Korngröße von größer 200 bis 850 μm wird als Mittelkorn zwischen den beiden Sieben der Siebmaschine entnommen. Abhängig von der Siebgüte enthält dabei jede Korngrößenfraktion noch einen Anteil an Partikeln mit der falschen Korngröße als sogenannten Fehlaustrag. So kann beispielsweise die Überkornfraktion noch einen Anteil an Partikeln mit einer Korngröße von 850 μm oder weniger enthalten.

[0007] Ausgeschleustes Unter- und Überkorn wird üblicherweise in die Herstellung zurückgeführt. Das Unterkorn kann beispielsweise der Polymerisation zugesetzt werden. Das Überkorn wird üblicherweise zerkleinert, was zwangsläufig auch zu einem Zwanganfall von weiterem Unterkorn führt.

[0008] Bei den herkömmlichen Klassiervorgängen treten unterschiedliche Probleme auf, wenn teilchenförmige Polymere klassiert werden. Häufigstes Problem ist die Verstopfung der Sieboberfläche sowie die Verschlechterung der Klassifizierungseffizienz und der Klassierfähigkeit. Ein weiteres Problem ist die Verbackungsneigung des Produkts, die vor, nach und während der Siebung zu unerwünschte Agglomeraten führt. Der Verfahrensschritt der Siebung kann daher nicht frei von Störungen, oft begleitet von ungewollten Stillständen bei der Polymerherstellung, durchgeführt werden. Besonders problematisch erweisen sich derartige Störungen im kontinuierlichen Herstellungsverfahren. Insgesamt resultiert daraus jedoch eine unzureichende Trennschärfe bei der Siebung. Diese Problematik ist vor allem bei der Klassierung von nachvernetztem Produkt zu beobachten.

[0009] Eine höhere Siebgüte wird üblicherweise dadurch erzielt, indem man dem Produkt Substanzen zusetzt, die dazu dienen, die Rieselfähigkeit und/oder die mechanische Stabilität des Polymerpulvers zu erhöhen. In aller Regel wird ein rieselfähiges Produkt erreicht, wenn man dem Polymerpulver, meist nach der Trocknung und/oder im Rahmen der Nachvernetzung Hilfsstoffe, beispielsweise Tenside, zusetzt, die ein gegenseitiges Verkleben der einzelnen Partikel verhindern. In anderen Fällen versucht man durch verfahrenstechnische Maßnahmen Einfluss auf die Verbackungstendenzen zu nehmen.

[0010] Um ohne weitere Produktzusätze höhere Trennschärfen zu erreichen, wurden Verbesserungen durch alternative Siebanlagen vorgeschlagen. So werden höhere Trennschärfen erreicht, wenn Sieböffnungsflächen spiralförmig angetrieben werden. Dies ist beispielsweise der Fall bei Taumelsiebmaschinen. Wird jedoch der Durchsatz derartiger Siebvorrichtungen erhöht, so werden obige Probleme verstärkt, und es wird immer weniger möglich, das hohe Klassiervermögen aufrechtzuerhalten.

[0011] Auch der Zusatz von Siebhilfen, wie Siebbälle, PVC-Reibringe, Teflon-Reibringe oder Gummwürfel, auf die Sieboberfläche, hilft nur unwesentlich die Trennschärfe zu steigern. Besonders bei amorphem Polymermaterial, wie wasserabsorbierenden Polymerpartikeln, kann es dadurch zu verstärktem Abrieb kommen.

[0012] 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.

[0013] EP 855 232 A2 beschreibt ein Klassierverfahren für wasserabsorbierende Polymere. Durch Verwendung beheizter oder thermisch isolierter Siebe werden insbesondere bei kleinen Korngrößen Agglomerate unterhalb des Siebes vermieden.

[0014] DE 10 2005 001 789 A1 beschreibt ein Klassierverfahren, das bei vermindertem Druck durchgeführt wird.

[0015] JP 2003/320308 A beschreibt ein Verfahren, bei dem Agglomerate vermieden werden, indem die Siebunterseite mit warmer Luft angeströmt wird.

[0016] WO 92/18171 A1 beschreibt den Zusatz anorganischer Pulver als Siebhilfsmittel.

[0017] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Klassierverfahrens zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel.

[0018] Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zum Klassieren wasserabsorbierender Polymerpartikel, wobei die Polymerpartikel in n Korngrößenfraktionen aufgetrennt werden und n eine ganze Zahl größer 1 ist, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens n Siebe verwendet werden, die Maschenweiten der n Siebe in Produktstromrichtung abnehmen mindestens zwei in Produktstromrichtung hintereinander anfallende Siebfraktionen zu einer Korngrößenfraktion vereinigt werden, wobei sich die Maschenweiten der Siebe, auf denen diese Siebfraktionen anfallen, um jeweils mindestens 50 μm unterscheiden, die Korngrößenfraktionen in der Folge (1,2,1), (2,2,1), (1,3,1), (3,2,1), (2,3,1) oder (3,3,1) zusammengefasst werden, wobei die Anzahl der Zahlen in einer Klammer für die Anzahl der Korngrößenfraktionen steht, die Korngrößenfraktionen in Produktstromfolge in den Klammern von links nach rechts angeordnet sind und die Zahlenwerte selber für die Anzahl aufeinanderfolgender Siebfraktionen stehen, die zu der jeweiligen Korngrößenfraktion zusammengefasst werden, und der stündliche Durchsatz an wasserabsorbierenden Polymerpartikeln beim Klassieren mindestens 100 kg pro m^2 Siebfläche beträgt.

[0019] Durch ein Sieb wird ein partikuläres Material in zwei Siebfraktionen aufgetrennt, die Partikel, die auf dem Sieb verbleiben, und die Partikel, die durch die Maschen des Siebes hindurchtreten. Durch Verwendung weiterer Siebe kann jede Siebfraktion in weitere zwei Siebfraktionen aufgetrennt werden. Bei Verwendung von n Sieben werden also $(n+1)$ Siebfraktionen erhalten, wobei jede Siebfraktion separat als Korngrößenfraktion weiterverarbeitet werden kann. Wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung ist dagegen, dass mindestens zwei dieser Siebfraktionen zu einer Korngrößenfraktion vereinigt und gemeinsam weiterverarbeitet werden. Gegenüber den bisher üblichen Verfahren zur Klassierung wasserabsorbierender Polymerpartikel verwendet das erfindungsgemäße Verfahren also mindestens ein Sieb mehr.

[0020] Durch die Verwendung des mindestens einen zusätzlichen Siebes werden wasserabsorbierende Polymerpartikel mit verbesserter Absorption unter Druck (AUL) und verbesserter Flüssigkeitsweiterleitung im gequollenen Gelbett (SFC) erhalten.

[0021] Die Anzahl der Korngrößenfraktionen beträgt vorzugsweise mindestens 3. Die Anzahl der verwendeten Siebe beträgt vorzugsweise mindestens $(n+1)$.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden mindestens zwei in Produktstromrichtung hintereinander anfallende Siebfraktionen zu einer Korngrößenfraktion vereinigt, wobei sich die Maschenweiten der Siebe, auf denen diese Siebfraktionen anfallen vorzugsweise um jeweils mindestens 100 μm , bevorzugt um jeweils mindestens 150 μm , besonders bevorzugt um jeweils mindestens 200 μm , ganz besonders bevorzugt um jeweils mindestens 250 μm , unterscheiden.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die in Produktstromrichtung zuerst anfallenden mindestens zwei Siebfraktionen zu einer Korngrößenfraktion vereinigt, wobei sich die Maschenweiten der Siebe, auf denen diese Siebfraktionen anfallen vorzugsweise um jeweils mindestens 500 μm , bevorzugt um jeweils mindestens 1.000 μm , besonders bevorzugt um jeweils mindestens 1.500 μm , ganz besonders bevorzugt um jeweils mindestens 2.000 μm , unterscheiden.

[0024] Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen während des Klassierens vorzugsweise eine Temperatur von 40 bis 120°C, besonders bevorzugt von 45 bis 100 °C, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 80°C, auf.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird bei vermindertem Druck klassiert. Der Druck beträgt dabei vorzugsweise 100 mbar weniger als der Umgebungsdruck.

[0026] Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Klassierverfahren kontinuierlich durchgeführt. Der Durchsatz an wasserabsorbierendem Polymer beträgt dabei mindestens 100 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, vorzugsweise mindestens 150 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, bevorzugt mindestens 200 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, besonders bevorzugt mindestens 250 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, ganz besonders bevorzugt mindestens 300 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$.

[0027] 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.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird mindestens eine Siebmaschine mit n Sieben verwendet. Dabei ist es vorteilhaft, wenn mehrere Siebmaschinen parallel betrieben werden.

[0029] Vorzugsweise wird das wasserabsorbierende Harz während des Klassierens mit einem Gasstrom, besonders bevorzugt Luft, überströmt. Die Gasmenge beträgt typischerweise von 0,1 bis 10 m³/h pro m² Siebfläche, vorzugsweise von 0,5 bis 5 m³/h pro m² Siebfläche, besonders bevorzugt von 1 bis 3 m³/h pro m² Siebfläche, wobei das Gasvolumen unter Standardbedingungen gemessen wird (25 °C und 1 bar). Besonders bevorzugt wird der Gasstrom vor dem Eintritt in die Siebvorrichtung angewärmt, typischerweise auf eine Temperatur von 40 bis 120°C, vorzugsweise auf eine Temperatur von 50 bis 110 °C, bevorzugt auf eine Temperatur von 60 bis 100°C, besonders bevorzugt auf eine Temperatur von 65 bis 90 °C, ganz besonders bevorzugt auf eine Temperatur von 70 bis 80 °C. Der Wassergehalt des Gasstroms beträgt typischerweise weniger 5 g/kg, vorzugsweise weniger als 4,5 g/kg, bevorzugt weniger als 4 g/kg, besonders bevorzugt weniger als 3,5 g/kg, ganz besonders bevorzugt weniger 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.

[0030] Die Siebmaschinen werden üblicherweise elektrisch geerdet.

[0031] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden wasserabsorbierenden Polymerpartikel können durch Polymerisation von Monomerlösungen, enthaltend mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer a), wahlweise mindestens einen Vernetzer b), mindestens einen Initiator c) und Wasser d), hergestellt werden.

[0032] Die Monomeren a) sind vorzugsweise wasserlöslich, d.h. die Löslichkeit in Wasser bei 23°C beträgt typischerweise mindestens 1 g/100 g Wasser, vorzugsweise mindestens 5 g/100 g Wasser, besonders bevorzugt mindestens 25 g/100 g Wasser, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 g/100 g Wasser, und haben vorzugsweise mindestens je eine Säuregruppe.

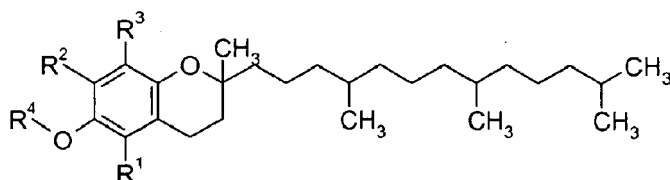
[0033] Geeignete Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

[0034] Die bevorzugten Monomere a) haben mindestens eine Säuregruppe, wobei die Säuregruppen vorzugsweise zumindest teilweise neutralisiert sind.

[0035] Der Anteil an Acrylsäure und/oder deren Salzen an der Gesamtmenge der Monomeren a) beträgt vorzugsweise mindestens 50 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 mol-%.

[0036] Die Monomere a), insbesondere Acrylsäure, enthalten vorzugsweise bis zu 0,025 Gew.-% eines Hydrochinonhalbethers. Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder Tocopherole.

[0037] Unter Tocopherol werden Verbindungen der folgenden Formel verstanden



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

[0038] Bevorzugte Reste für R⁴ sind Acetyl, Ascorbyl, Succinyl, Nicotinyl und andere physiologisch verträgliche Carbonsäuren. Die Carbonsäuren können Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren sein.

[0039] Bevorzugt ist alpha-Tocopherol mit R¹ = R² = R³ = Methyl, insbesondere racemisches alpha-Tocopherol. R¹ ist besonders bevorzugt Wasserstoff oder Acetyl. Insbesondere bevorzugt ist RRR-alpha-Tocopherol.

[0040] Die Monomerlösung enthält bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindesten 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindesten 30 Gew.-ppm, insbesondere um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf Acrylsäure, wobei Acrylsäuresalze als Acrylsäure mit berücksichtigt werden. Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung eine Acrylsäure mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

[0041] Vernetzer b) sind Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Triallylamin, Tetraallyloxyethan, wie in EP 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 547 847 A1, EP 559 476 A1, EP 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO 2003/104299 A1, WO 2003/104300 A1, WO 2003/104301 A1 und DE 103 31 450 A1 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 103 31 456 A1 und DE 103 55 401 A1 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE 195 43 368 A1, DE 196 46 484 A1, WO 90/15830 A1 und WO 2002/32962 A2 beschrieben.

[0042] Geeignete Vernetzer b) sind insbesondere N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Methylenbismethacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, beispielsweise Butandiol-

oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen, wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP 343 427 A2 beschrieben sind. Weiterhin geeignete Vernetzer b) sind Pentaerythritoldi-, Pentaerythritoltri- und Pentaerythritoltetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Ethylenglykoldiallylether, Glycerindi- und Glycerintriallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon. Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind Di(meth)acrylate von Polyethylenglykolen, wobei das eingesetzte Polyethylenglykol ein Molekulargewicht zwischen 100 und 1000 aufweist.

[0043] Besonders vorteilhafte Vernetzer b) sind jedoch Di- und Triacrylate des 3- bis 20-fach ethoxylierten Glycerins, des 3- bis 20-fach ethoxylierten Trimethylolpropan, des 3- bis 20-fach ethoxylierten Trimethylolethans, insbesondere Di- und Triacrylate des 2- bis 6-fach ethoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, des 3-fach propoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, sowie des 3-fach gemischt ethoxylierten oder propoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, des 15-fach ethoxylierten Glycerins oder Trimethylolpropan, sowie des mindestens 40-fach ethoxylierten Glycerins, Trimethylolethans oder Trimethylolpropan.

[0044] Ganz besonders bevorzugte Vernetzer b) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerine, wie sie beispielsweise in WO 2003/104301 A1 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Di- und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glycerins. Ganz besonders bevorzugt sind Di- oder Triacrylate des 1- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerins. Am meisten bevorzugt sind die Triacrylate des 3-bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glycerins.

[0045] Die Menge an Vernetzer b) beträgt vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Monomerlösung.

[0046] Als Initiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen radikalbildende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxinitiatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Initiatoren zu verwenden, beispielsweise Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden.

[0047] Besonders bevorzugte Initiatoren c) sind Azoinitiatoren, wie 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 2,2'-Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, und Photoinitiatoren, wie 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon und 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on, Redoxinitiatoren, wie Natriumpersulfat/ Hydroxymethylsulfinsäure, Ammoniumperoxodisulfat/Hydroxymethylsulfinsäure, Wasserstoffperoxid/Hydroxymethylsulfinsäure, Natriumpersulfat/Ascorbinsäure, Ammoniumperoxodisulfat/Ascorbinsäure und Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Photoinitiatoren, wie 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on, sowie deren Mischungen.

[0048] Die Initiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, beispielsweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren a).

[0049] Die bevorzugten Polymerisationsinhibitoren benötigen für eine optimale Wirkung gelösten Sauerstoff. Daher kann die Monomerlösung vor der Polymerisation durch Inertisierung, d. h. Durchströmen mit einem inerten Gas, vorzugsweise Stickstoff, von gelöstem Sauerstoff befreit werden. Vorzugsweise wird der Sauerstoffgehalt der Monomerlösung vor der Polymerisation auf weniger als 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt auf weniger als 0,5 Gew.-ppm, gesenkt.

[0050] Die Herstellung eines geeigneten Polymers sowie weitere geeignete hydrophile ethylenisch ungesättigte Monomere a) werden in DE 199 41 423 A1, EP 686 650 A1, WO 2001/45758 A1 und WO 2003/104300 A1 beschrieben.

[0051] Geeignete Reaktoren sind Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Knetter wird das bei der Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung entstehende Polymergel durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich zerkleinert, wie in WO 2001/38402 A1 beschrieben. Die Polymerisation auf dem Band wird beispielsweise in DE 38 25 366 A1 und US 6,241,928 beschrieben. Bei der Polymerisation in einem Bandreaktor entsteht ein Polymergel, das in einem weiteren Verfahrensschritt zerkleinert werden muss, beispielsweise in einem Fleischwolf, Extruder oder Knetter. Vorteilhaft wird das Hydrogel nach dem Verlassen des Polymerisationsreaktors noch bei höherer Temperatur, vorzugsweise mindestens 50°C, besonders bevorzugt mindestens 70 °C, ganz besonders bevorzugt mindestens 80 °C, sowie vorzugsweise weniger als 100°C, gelagert, beispielsweise in isolierten Behältern. Durch die Lagerung, üblicherweise 2 bis 12 Stunden, wird der Monomerumsatz weiter erhöht.

[0052] Bei höheren Monomerumsätzen im Polymerisationsreaktor kann die Lagerung auch deutlich verkürzt bzw. auf eine Lagerung verzichtet werden.

[0053] Die Säuregruppen der erhaltenen Hydrogele sind üblicherweise teilweise neutralisiert, vorzugsweise zu 25 bis 95 mol-%, bevorzugt zu 50 bis 80 mol-%, besonders bevorzugt zu 60 bis 75 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallcarbonate oder Alkalimetallhydrogencarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch

Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie deren Mischungen.

[0054] Die Neutralisation wird vorzugsweise auf der Stufe der Monomeren durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung, als Schmelze, oder bevorzugt auch als Feststoff. 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.

[0055] Es ist aber auch möglich die Neutralisation nach der Polymerisation auf der Stufe des Hydrogels durchzuführen. Weiterhin ist es möglich bis zu 40 mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 mol-%, der Säuregruppen 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. Wird das Hydrogel zumindest teilweise nach der Polymerisation neutralisiert, so wird das Hydrogel vorzugsweise mechanisch zerkleinert, 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.

[0056] Das Hydrogel wird dann vorzugsweise mit einem Bandtrockner 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 Wirbelbettrockner 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 um so einfacher und das Produkt um so weißer, wenn der Feststoffgehalt des Gels möglichst hoch ist. Bevorzugt liegt der Feststoffgehalt des Gels 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.

[0057] 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.

[0058] Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 200 µm, besonders bevorzugt von 250 bis 600 µm, ganz besonders von 300 bis 500 µm. Die mittlere Partikelgröße der Produktfraktion kann mittels der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 420.2-02 "Partikel size distribution" ermittelt werden, wobei die Massenanteile der Siebfraktionen kumuliert aufgetragen werden und die mittlere Partikelgröße graphisch bestimmt wird. Die mittlere Partikelgröße ist hierbei der Wert der Maschenweite, der sich für kumulierte 50 Gew.-% ergibt.

[0059] Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften nachvernetzt werden. Geeignete Nachvernetzer sind Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit den mindestens zwei Carboxylatgruppen des Hydrogels kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine, Polyamidoamine, Di- oder Polyepoxide, wie in EP 83 022 A2, EP 543 303 A1 und EP 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 und EP 450 922 A2 beschrieben, oder β-Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A1 und US 6,239,230 beschrieben.

[0060] Des weiteren sind in DE 40 20 780 C1 zyklische Karbonate, in DE 198 07 502 A1 2-Oxazolidon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidon, in DE 198 07 992 C1 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE 198 54 573 A1 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE 198 54 574 A1 N-Acyl-2-Oxazolidone, in DE 102 04 937 A1 zyklische Harnstoffe, in DE 103 34 584 A1 bityklische Amidacetale, in EP 1 199 327 A2 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 2003/31482 A1 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Nachvernetzer beschrieben.

[0061] Weiterhin können auch Nachvernetzer eingesetzt werden, die zusätzliche polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE 37 13 601 A1 beschrieben

[0062] Die Menge an Nachvernetzer beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden zusätzlich zu den Nachvernetzern polyvalente Kationen auf die Partikeloberfläche aufgebracht.

[0064] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren polyvalenten Kationen sind beispielsweise zweiwertige Kationen, wie die Kationen von Zink, Magnesium, Kalzium und Strontium, dreiwertige Kationen, wie die Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Seltenerden und Mangan, vierwertige Kationen, wie die Kationen von Titan und Zirkonium. Als Gegenion sind Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat und Lactat, möglich. Aluminiumsulfat ist bevorzugt. Außer Metallsalzen können auch Polyamine als polyvalente Kationen eingesetzt werden.

[0065] Die Einsatzmenge an polyvalentem Kation beträgt beispielsweise 0,001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,1 Gew.-%. jeweils bezogen auf das Polymer.

[0066] Die Nachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Nachvernetzers auf das Hydrogel oder die trockenen Polymerpartikel aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen wird thermisch getrocknet, wobei die Nachvernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

[0067] 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.

[0068] 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.

[0069] 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. Besonders vorteilhaft wird in einem Wirbelschichttrockner gemischt und getrocknet.

[0070] Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 250 °C, bevorzugt 120 bis 220 °C, und besonders bevorzugt 130 bis 210°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten.

[0071] Anschließend kann das nachvernetzte Polymer erneut klassiert werden.

[0072] Der mittlere Durchmesser der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise mindestens 200 µm, besonders bevorzugt von 250 bis 600 µm, ganz besonders von 300 bis 500 µm. 90% der Polymerpartikel weisen einen Durchmesser von vorzugsweise 100 bis 800 µm, besonders bevorzugt von 150 bis 700 µm, ganz besonders bevorzugt von 200 bis 600 µm, auf.

[0073] Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel weisen eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von typischerweise mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 25 g/g, besonders bevorzugt mindestens 30 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 35 g/g, auf. Die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) der wasserabsorbierenden Polymerpartikel beträgt üblicherweise weniger als 60 g/g, wobei die Zentrifugenretentionskapazität (CRC) gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 441.2-02 "Centrifuge retention capacity" bestimmt wird.

[0074] Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden mittels der nachfolgend beschriebenen Testmethoden geprüft.

Methoden:

[0075] Die Messungen sollten, wenn nicht anders angegeben, bei einer Umgebungstemperatur von 23 ± 2 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 ± 10 % durchgeführt werden. Die wasserabsorbierenden Polymerpartikel werden vor der Messung gut durchmischt.

Permeabilität (SFC Saline Flow Conductivity)

[0076] Die Permeabilität einer gequollenen Gelschicht unter Druckbelastung von 0,3 psi (2070. Pa) wird, wie in EP-A-0 640 330 beschrieben, als Gel-Layer-Permeability einer gequollenen Gelschicht aus superabsorbierendem Polymer bestimmt, wobei die in zuvor genannter Patentanmeldung auf Seite 19 und in Figur 8 beschriebene Apparatur dahingehend modifiziert wurde, dass die Glasfritte (40) nicht mehr verwendet wird, der Stempel (39) aus gleichem Kunststoffmaterial besteht wie der Zylinder (37) und jetzt über die gesamte Auflagefläche gleichmäßig verteilt 21 gleichgroße Bohrungen enthält. Die Vorgehensweise sowie Auswertung der Messung bleibt unverändert gegenüber EP-A-0 640 330. Der Durchfluss wird automatisch erfasst.

[0077] Die Permeabilität (SFC) wird wie folgt berechnet:

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

wobei $\text{Fg}(t=0)$ der Durchfluss an NaCl-Lösung in g/s ist, der anhand einer linearen Regressionsanalyse der Daten $\text{Fg}(t)$ der Durchflussbestimmungen durch Extrapolation gegen $t=0$ erhalten wird, L_0 die Dicke der Gelschicht in cm, d die Dichte der NaCl-Lösung in g/cm³, A die Fläche der Gelschicht in cm² und WP der hydrostatische Druck über der Gelschicht in dyn/cm² darstellt.

Beispiele

Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerpartikel

[0078] Durch kontinuierliches Mischen von Wasser, 50 gew.-%iger Natronlauge und Acrylsäure wurde eine 38,8 gew.-%ige Acrylsäure/Natriumacrylatlösung hergestellt, so dass der Neutralisationsgrad 71,3 mol-% betrug. Der Feststoffgehalt der Monomerlösung betrug 38,8 Gew.-%. Die Monomerlösung wurde nach dem Mischen der Komponenten durch einen Wärmetauscher kontinuierlich abgekühlt.

[0079] Als mehrfach ethylenisch ungesättigter Vernetzer wird Polyethylenglykol-400-diacrylat (Diacrylat eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molgewicht von 400 g/mol) verwendet. Die Einsatzmenge betrug 2 kg pro t Monomerlösung.

[0080] Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation wurden folgende Komponenten eingesetzt: Wasserstoffperoxid (1,03 kg (0,25 gew.-%ig) pro t Monomerlösung), Natriumperoxodisulfat (3,10 kg (15 gew.-%ig) pro t Monomerlösung), sowie Ascorbinsäure (1,05 kg (1 gew.-%ig) pro t Monomerlösung).

[0081] Der Durchsatz der Monomerlösung betrug 20 t/h.

[0082] Die einzelnen Komponenten werden kontinuierlich in einen List Contikneter mit 6.3m³ Volumen (Fa. List, Arisdorf, Schweiz) in folgenden Mengen eindosiert:

20 t/h	Monomerlösung
40 kg/h	Polyethylenglykol-400-diacrylat
82,6 kg/h	Wasserstoffperoxidlösung/Natriumperoxodisulfat-Lösung
21 kg/h	Ascorbinsäurelösung

[0083] Zwischen den Zugabepunkten für Vernetzer und Initiatoren wurde die Monomerlösung mit Stickstoff inertisiert.

[0084] Am Ende des Reaktors wurden zusätzlich 1.000 kg/h abgetrenntes Unterkorn mit einer Partikelgröße kleiner 150 µm zudosiert.

[0085] Die Reaktionslösung hatte am Zulauf eine Temperatur von 23,5 °C. Der Reaktor wurde mit einer Drehzahl der Wellen von 38rpm betrieben. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktor betrug 15 Minuten.

[0086] Nach Polymerisation und Gelzerkleinerung wurde das wässrige Polymergel auf einen Bandtrockner aufgegeben. Die Verweilzeit auf dem Trocknerband betrug ca. 37 Minuten.

[0087] Das getrocknete Hydrogel wurde gemahlen und gesiebt. Die Fraktion mit der Partikelgröße 150 bis 850 µm wurde nachvernetzt. Das abgetrennte Unterkorn (Unterkorn A) wurde zurückgeführt.

[0088] Die Nachvernetzerlösung wurde in einem Schugi-Mischer (Fa, Hosokawa-Micron B.V., Doetichem, NL) auf die Polymerpartikel aufgesprüht. Die Nachvernetzerlösung war eine 2,7 gew.-%ige Lösung von Ethylenglykoldiglycidylether in Propylenglykol/Wasser Gewichtsverhältnis 1:3).

[0089] Es wurden die folgenden Mengen dosiert:

7,5 t/h	wasserabsorbierende Polymerpartikel (Grundpolymer)
308,25 kg/h	Nachvernetzerlösung

[0090] Anschließend wurde 60 Minuten bei 150°C in einem NARA-Paddle-Dryer (Fa. GMF Gouda, Waddinxveen, NL) getrocknet und nachvernetzt.

[0091] Die nachvernetzten Polymerpartikel wurden in einem NARA-Paddle-Dryer (Fa. GMF Gouda, Waddinxveen, NL) auf 60°C abgekühlt (Mischung I).

[0092] Die abgekühlten Polymerpartikel wurden auf eine Partikelgröße von 150 bis 850 µm abgesiebt. Das abgetrennte Unterkorn (Unterkorn B) wurde zurückgeführt.

Beispiele 1 bis 12

[0093] Es wurde eine homogene Mischung aus Mischung I und Unterkorn A im Gewichtsverhältnis 4:1 hergestellt (Mischung II).

[0094] Es wurde eine homogene Mischung aus Mischung I und Unterkorn B im Gewichtsverhältnis 4:1 hergestellt (Mischung III).

[0095] Jeweils 200 g jeder Mischung wurden 30 bzw. 60 Sekunden mittels einer Vibrationsiebmaschine (AS 200

EP 2 076 338 B2

control; Retsch GmbH, Haan, DE) mit einem Siebturm mit 2 bzw. 3 Sieben aufgetrennt.

[0096] Variante A: Es wurden Siebe mit den Maschenweiten 850 μm und 150 μm (2 Siebe) eingesetzt. Die Siebfraction auf dem Sieb mit der Maschenweite 150 μm wurde als Produktfraction analysiert.

[0097] Variante B: Es wurden Siebe mit den Maschenweiten 850 μm , 500 μm und 150 μm (3 Siebe) eingesetzt. Die Fractionen auf den Sieben mit 500 μm und 150 μm wurden vereinigt, homogenisiert und als Produktfraction analysiert.

[0098] Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tab. 1: Siebversuche 1

Beispiel	Einsatz	Dauer des Siebens	Anzahl der Siebe	SFC [$10^{-7} \cdot \text{cm}^3\text{s/g}$]
1	Mischung I	30 s	3	42
2*)	Mischung I	30 s	2	37
3	Mischung I	60 s	3	44
4*)	Mischung I	60 s	2	34
5	Mischung II	30 s	3	26
6*)	Mischung II	30 s	2	19
7	Mischung II	60 s	3	22
8*)	Mischung II	60 s	2	21
9	Mischung III	30 s	3	33
10*)	Mischung III	30 s	2	25
11	Mischung III	60 s	3	34
12*)	Mischung III	60 s	2	33
*) Vergleichsbeispiele				

Beispiele 13 bis 16

[0099] Es wurde eine homogene Mischung aus Mischung I und Unterkorn (Gemisch aus Unterkorn A und Unterkorn B) im Gewichtsverhältnis 2:1 hergestellt (Mischung IV).

[0100] Jeweils 200 g jeder Mischung wurde 60 Sekunden mittels einer Vibrationssiebmaschine (AS 200 control; Retsch GmbH, Haan, DE) mit einem Siebturm mit 2 bzw. 3 Sieben aufgetrennt.

[0101] Variante A: Es wurden Siebe mit den Maschenweiten 850 μm und 150 μm (2 Siebe) eingesetzt. Die Siebfraction auf dem Sieb mit der Maschenweite 150 μm wurde als Produktfraction analysiert.

[0102] Variante B: Es wurden Siebe mit den Maschenweiten 850 μm , x μm und 150 μm (3 Siebe) eingesetzt, wobei das mittlere Sieb eine Maschenweite von 500 μm , 600 μm oder 710 μm aufwies. Die Fractionen auf den Sieben mit x μm und 150 μm wurden vereinigt, homogenisiert und als Produktfraction analysiert.

[0103] Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tab. 2: Siebversuche 2

Beispiel	Einsatz	Anzahl der Siebe	Maschenweite des mittleren Siebes	SFC [$10^{-7} \cdot \text{cm}^3\text{s/g}$]
13	Mischung IV	3	500 μm	30
14	Mischung IV	3	600 μm	29
15	Mischung IV	3	710 μm	25
16*)	Mischung IV	2	entfällt	25
*) Vergleichsbeispiel				

Patentansprüche

1. Verfahren zum Klassieren wasserabsorbierender Polymerpartikel, wobei die Polymerpartikel in n Korngrößenfrak-

tionen aufgetrennt werden und n eine ganze Zahl größer 1 ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens n Siebe verwendet werden, die Maschenweiten der n Siebe in Produktstromrichtung abnehmen, mindestens zwei in Produktstromrichtung hintereinander anfallende Siebfractionen zu einer Korngrößenfraction vereinigt werden, wobei sich die Maschenweiten der Siebe, auf denen diese Siebfractionen anfallen, um jeweils mindestens 50 μm unterscheiden, die Korngrößenfractionen in der Folge (1,2,1), (2,2,1), (1,3,1), (3,2,1), (2,3,1) oder (3,3,1) zusammengefasst werden, wobei die Anzahl der Zahlen in einer Klammer für die Anzahl der Korngrößenfractionen steht, die Korngrößenfractionen in Produktstromfolge in den Klammern von links nach rechts angeordnet sind und die Zahlenwerte selber für die Anzahl aufeinanderfolgender Siebfractionen stehen, die zu der jeweiligen Korngrößenfraction zusammengefasst werden, und der stündliche Durchsatz an wasserabsorbierenden Polymerpartikeln beim Klassieren mindestens 100 kg pro m^2 Siebfläche beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** n größer 2 ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens $(n+1)$ Siebe verwendet werden.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Produktstromrichtung zuerst anfallenden mindestens zwei Siebfractionen zu einer Korngrößenfraction vereinigt werden.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Produktstromrichtung zuerst anfallenden mindestens zwei Siebfractionen zu einer Korngrößenfraction vereinigt werden, wobei sich die Maschenweiten der Siebe, auf denen diese Siebfractionen anfallen, um jeweils mindestens 500 μm unterscheiden.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Siebmaschine mit n Sieben verwendet wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserabsorbierenden Polymerpartikel während des Klassierens eine Temperatur von mindestens 40 °C aufweisen.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei vermindertem Druck klassiert wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserabsorbierenden Polymerpartikel während des Klassierens von einem Gasstrom überströmt werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gasstrom eine Temperatur von 40 bis 120 °C aufweist.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gasstrom einen Wasserdampfgehalt von weniger als 5 g/kg aufweist.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserabsorbierenden Polymerpartikel durch Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung erhalten wurden.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserabsorbierenden Polymerpartikel zu mindestens 50 mol-% zumindest teilweise neutralisierter polymerisierter Acrylsäure enthalten.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserabsorbierenden Polymerpartikel eine Zentrifugenretentionskapazität von mindestens 15 g/g aufweisen.

Claims

1. A process for classifying water-absorbing polymer beads by separating the polymer beads into n particle size fractions, where n is an integer greater than 1, wherein at least n screens with decreasing mesh sizes of the n screens in product flow direction are used, at least two screen fractions obtained in succession in product flow direction are combined to give one particle size fraction, and the mesh sizes of the screens on which these screen fractions occur differ in each case by at least 50 μm , the particle size fractions are unified in the sequence (1,2,1), (2,2,1), (1,3,1), (3,2,1), (2,3,1) or (3,3,1), where the number of figures in one set of brackets represents the number

of particle size fractions, the particle size fractions are arranged from left to right in the brackets in product flow sequence, and the numerical values themselves represent the number of successive screen fractions which are combined to give the particular particle size fraction, and the throughput per hour of water-absorbing polymer beads in the course of classification is at least 100 kg per m² of screen area.

2. The process according to claim 1, wherein n is greater than 2.
3. The process according to claim 1 or 2, wherein at least (n+1) screens are used.
4. The process according to any of claims 1 to 3, wherein the at least two screen fractions which occur first in product flow direction are combined to give one particle size fraction.
5. The process according to any of claims 1 to 4, wherein the at least two screen fractions which occur first in product flow direction are combined to give one particle size fraction, and the mesh sizes of the screens on which these screen fractions are obtained differ in each case by at least 500 μm .
6. The process according to any of claims 1 to 5, wherein at least one screening machine with n screens is used.
7. The process according to any of claims 1 to 6, wherein the water-absorbing polymer beads, during the classification, have a temperature of at least 40°C.
8. The process according to any of claims 1 to 7, wherein classification is effected under reduced pressure.
9. The process according to any of claims 1 to 8, wherein a gas stream flows over the the water-absorbing polymer beads during the classification.
10. The process according to claim 9, wherein the gas stream has a temperature of from 40 to 120°C.
11. The process according to claim 9 or 10, wherein the gas stream has a steam content of less than 5 g/kg.
12. The process according to any of claims 1 to 11, wherein the water-absorbing polymer beads have been obtained by polymerization of an aqueous monomer solution.
13. The process according to any of claims 1 to 12, wherein the water-absorbing polymer beads comprise at least 50 mol% of at least partly neutralized polymerized acrylic acid
14. The process according to any of claims 1 to 13, wherein the water-absorbing polymer beads have a centrifuge retention capacity of at least 15 g/g.

Revendications

1. Procédé de classification de particules polymères absorbant l'eau, les particules polymères étant séparées en n fractions de tailles de particule et n étant un nombre entier supérieur à 1, **caractérisé en ce qu'**au moins n tamis sont utilisés, les largeurs de maille des n tamis diminuent dans la direction d'écoulement du produit, au moins deux fractions tamisées se formant l'une après l'autre dans la direction d'écoulement du produit sont réunies pour donner une fraction de tailles de particule, les largeurs de maille des tamis à partir desquels ces fractions tamisées se forment étant différentes à chaque fois d'au moins 50 μm , les fractions de tailles de particule étant réunies dans l'ordre (1,2,1), (2,2,1), (1,3,1), (3,2,1), (2,3,1) ou (3,3,1), le nombre des chiffres dans une parenthèse représentant le nombre des fractions de tailles de particule, les fractions de tailles de particule étant disposées dans les parenthèses de gauche à droite dans l'ordre d'écoulement du produit et les valeurs numériques représentant elles-mêmes le nombre de fractions tamisées consécutives qui sont réunies pour donner la fraction de tailles de particules respective, et le rendement horaire de particules polymères absorbant l'eau lors de la classification étant d'au moins 100 kg par m² de surface de tamis.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** n est supérieur à 2.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**au moins (n + 1) tamis sont utilisés.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**au moins les deux fractions tamisées se formant en premier dans la direction d'écoulement du produit sont réunies en une fraction de tailles de particule.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**au moins les deux fractions tamisées se formant en premier dans la direction d'écoulement du produit sont réunies en une fraction de tailles de particule, les largeurs de maille des tamis à partir desquels ces fractions tamisées se forment différant à chaque fois d'au moins 500 μm .
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**au moins une machine de tamisage comprenant n tamis est utilisée.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les particules polymères absorbant l'eau présentent pendant la classification une température d'au moins 40 °C.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la classification est réalisée à pression réduite.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**un courant gazeux s'écoule sur les particules polymères absorbant l'eau pendant la classification.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le courant gazeux présente une température de 40 à 120 °C.
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, **caractérisé en ce que** le courant gazeux présente une teneur en vapeur d'eau inférieure à 5 g/kg.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** les particules polymères absorbant l'eau ont été obtenues par polymérisation d'une solution aqueuse de monomères.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les particules polymères absorbant l'eau contiennent au moins 50 % en moles d'acide acrylique polymérisé au moins partiellement neutralisé.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** les particules polymères absorbant l'eau présentent une capacité de rétention centrifuge d'au moins 15 g/g.

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 855232 A2 [0013]
- DE 102005001789 A1 [0014]
- JP 2003320308 A [0015]
- WO 9218171 A1 [0016]
- EP 530438 A1 [0041]
- EP 547847 A1 [0041]
- EP 559476 A1 [0041]
- EP 632068 A1 [0041]
- WO 9321237 A1 [0041]
- WO 2003104299 A1 [0041]
- WO 2003104300 A1 [0041] [0050]
- WO 2003104301 A1 [0041] [0044]
- DE 10331450 A1 [0041]
- DE 10331456 A1 [0041]
- DE 10355401 A1 [0041]
- DE 19543368 A1 [0041]
- DE 19646484 A1 [0041]
- WO 9015830 A1 [0041]
- WO 200232962 A2 [0041]
- EP 343427 A2 [0042]
- DE 19941423 A1 [0050]
- EP 686650 A1 [0050]
- WO 200145758 A1 [0050]
- WO 200138402 A1 [0051]
- DE 3825366 A1 [0051]
- US 6241928 B [0051]
- EP 83022 A2 [0059]
- EP 543303 A1 [0059]
- EP 937736 A2 [0059]
- DE 3314019 A1 [0059]
- DE 3523617 A1 [0059]
- EP 450922 A2 [0059]
- DE 10204938 A1 [0059]
- US 6239230 B [0059]
- DE 4020780 C1 [0060]
- DE 19807502 A1 [0060]
- DE 19807992 C1 [0060]
- DE 19854573 A1 [0060]
- DE 19854574 A1 [0060]
- DE 10204937 A1 [0060]
- DE 10334584 A1 [0060]
- EP 1199327 A2 [0060]
- WO 200331482 A1 [0060]
- DE 3713601 A1 [0061]
- EP 0640330 A [0076]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **F.L. BUCHHOLZ ; A.T. GRAHAM.** Modern Super-absorbent Polymer Technology. Wiley-VCH, 1998, 71-103 [0002]
- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie, 1972, vol. 2, 43-56 [0012]