

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Juni 2024 (27.06.2024)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2024/132671 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 220/06 (2006.01)

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/085280

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2023 (12.12.2023)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
22214813.2 20. Dezember 2022 (20.12.2022) EP

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

(72) Erfinder: **PETERSON, Monte Alan**; 602 Copper Road,
Freeport, Texas 77541 (US). **ADEY, Vernon Lynn**; 602
Copper Road, Freeport, Texas 77541 (US). **GORGES,
Jan Niclas**; Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen am
Rhein (DE). **SCHROEDER, Juergen**; Carl-Bosch-Straße
38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE GBI -
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO,
JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD,
SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY,
KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SUPERABSORBENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUPERABSORBERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for continuously producing superabsorbents, wherein an aqueous monomer solution is polymerized in order to form a polymer gel, the acrylic acid contained in the exhaust gas of the polymerization and/or drying process is scrubbed out using an aqueous solution, the pH value of the aqueous solution equals 9.0 to 12.5, and the aqueous solution loaded with acrylic acid is used at least partly to produce the monomer solution or is metered into the polymerization in parallel with the monomer solution.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Superabsorbent, wobei eine wässrige Monomerlösung zu einem Polymergel polymerisiert wird, die im Abgas der Polymerisation und/oder Trocknung enthaltene Acrylsäure mittels einer wässrigen Lösung ausgewaschen wird, der pH-Wert der wässrigen Lösung von 9,0 bis 12,5 beträgt und die mit Acrylsäure beladene wässrige Lösung zumindest teilweise zur Herstellung der Monomerlösung verwendet oder parallel mit der Monomerlösung in die Polymerisation dosiert wird.



WO 2024/132671 A1

Verfahren zur Herstellung von Superabsorbent

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Superabsorbent, wobei eine wässrige Monomerlösung zu einem Polymergel polymerisiert wird, die im
5 Abgas der Polymerisation und/oder Trocknung enthaltene Acrylsäure mittels einer wässrigen Lösung ausgewaschen wird, der pH-Wert der wässrigen Lösung von 9,0 bis 12,5 beträgt und die mit Acrylsäure beladene wässrige Lösung zumindest teilweise zur Herstellung der Monomerlösung verwendet oder parallel mit der Monomerlösung in die Polymerisation dosiert wird.

10 Superabsorbent werden zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet. Die Superabsorbent werden auch als wasserabsorbierende Polymere bezeichnet.

Die Herstellung von Superabsorbent wird in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 71 bis 103, beschrieben.
15

EP 0 922 717 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorbent durch statische Polymerisation. Dabei wird ein inerte Gasstrom zur Kühlung verwendet. Der inerte Gasstrom
20 kann nach Kondensation von Wasser und Acrylsäure rückgeführt werden. Die durch Kondensation erhaltene verdünnte wässrige Acrylsäure kann zur Herstellung der Monomerlösung verwendet werden.

WO 2010/040465 A1 offenbart die alkalische Wäsche von Abgasen, die bei der Herstellung von Superabsorbent anfallen, und die Rückführung des Wäscherwassers in das Verfahren.
25

EP 1 178 059 A2, WO 2003/051415 A1, WO 2010/040466 A1 und WO 2011/120746 A1 erwähnen ebenfalls die Rückführung von Acrylsäure.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Superabsorbent, insbesondere eine verbesserte Rückführung der mit dem Abgas aus dem Polymerisationsreaktor ausgetragenen Acrylsäure.

35 Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Superabsorbent, wobei eine wässrige Monomerlösung, enthaltend eine teilneutralisierte Acrylsäure, zu einem Polymergel polymerisiert wird, das Polymergel optional extrudiert wird, das Polymergel getrocknet wird und das getrocknete Polymergel zerkleinert, klassiert und optional thermisch

oberflächennachvernetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der wässrigen Monomerlösung von 40 bis 75 Gew.-% beträgt, die Acrylsäure zu 40 bis 85 mol-% neutralisiert ist, die im Abgas der Polymerisation und/oder Trocknung enthaltene Acrylsäure mittels einer wässrigen Lösung ausgewaschen wird, der pH-Wert der wässrigen Lösung von 9,0 bis 12,5 beträgt und die mit Acrylsäure beladene wässrige Lösung zumindest teilweise zur Herstellung der Monomerlösung verwendet oder parallel mit der Monomerlösung in die Polymerisation dosiert wird.

Der pH-Wert der wässrigen Lösung beträgt vorzugsweise von 9,5 bis 12,0, besonders bevorzugt von 10,0 bis 11,5, ganz besonders bevorzugt von 10,5 bis 11,0. Der pH-Wert kann durch Einmischung eines Neutralisationsmittels eingestellt werden. Geeignete Neutralisationsmittel sind beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallkarbonate oder Alkalimetallhydrogenkarbonate sowie deren Mischungen. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat sowie deren Mischungen, insbesondere Natriumhydroxid. Für einen sauren pH-Wert wird entsprechend weniger Neutralisationsmittel verwendet. Der gewünschte saure pH-Wert stellt sich anschließend durch die ausgewaschene Acrylsäure von selber ein.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass der pH-Wert der wässrigen Lösung beim Auswaschen der Acrylsäure einen Einfluss auf Stabilität und Farbe der erhaltenen mit Acrylsäure beladenen wässrigen Lösungen hat.

Die wässrige Lösung weist vorzugsweise eine Temperatur von 40 bis 80°C, besonders bevorzugt von 45 bis 75°C, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 70°C, auf. Über die Temperatur kann die Menge an mit kondensierendem Wasser beeinflusst werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Acrylsäure mittels einer Waschkolonne aus dem Abgas ausgewaschen. Die Waschkolonne kann die üblichen Einbauten aufweisen. Füllkörper sind bevorzugt.

Die Gasgeschwindigkeit in der Waschkolonne beträgt vorzugsweise von 0,2 bis 3,0 m/s, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2,5 m/s, ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 2,0 m/s. Die Flüssigkeitsbelastung in der Waschkolonne beträgt vorzugsweise von 2 bis 50 m³/h, besonders bevorzugt von 5 bis 40 m³/h, ganz besonders bevorzugt von 10 bis 30 m³/h, jeweils pro m² innerer Querschnittsfläche der Waschkolonne.

Die wässrige Lösung in der Waschkolonnen kann teilweise im Kreis gefördert werden, vorzugsweise von 95 bis 99,9%, besonders bevorzugt von 96 bis 99,8%, ganz besonders bevorzugt von 97 bis 99,7%.

- 5 Die mit Acrylsäure beladene wässrige Lösung sollte vorzugsweise nur noch weniger als 99 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 98 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 97 Gew.-%, Wasser enthalten.

10 Der Gehalt an Acrylsäure und an neutralisierter Acrylsäure in der wässrigen Lösung kann mittels Online-Analytik bestimmt werden. Dadurch können die Konzentrationen in der Monomerlösung trotz Rückführung leicht konstant gehalten werden.

15 Für die Online-Analytik ist beispielsweise NIR-Spektroskopie geeignet. Anhand von geeigneten Eichkurven kann direkt die Konzentration der Komponenten bestimmt werden. Die Konzentration der Komponenten kann auch indirekt über pH-Wert, Dichte und Temperatur bestimmt werden. Sofern der pH-Wert der wässrigen Lösung und die Temperatur hinreichend konstant gehalten wird, kann die Konzentration der Komponenten auch allein über die Dichte bestimmt werden.

20 Die zur Herstellung der Monomerlösung verwendete mit Acrylsäure beladene wässrige Lösung kann zu einer deutlichen Änderung von Zentrifugenretentionskapazität (CRC) und der Gehalt an Extrahierbaren führen. Durch die Online-Analytik und einer Anpassung der Einsatzstoffmengen an Acrylsäure, Wasser und/oder Neutralisationsmittel können die Konzentrationen in der Monomerlösung trotz Rückführung leicht konstant gehalten werden.

25

Im Folgenden wird die Herstellung der Superabsorber näher erläutert:

30 Die Superabsorber werden durch Polymerisation einer Monomerlösung hergestellt und sind üblicherweise wasserunlöslich.

Die ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomere 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
35 25 g/100 g Wasser, ganz besonders bevorzugt mindestens 35 g/100 g Wasser.

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

- 5 Die ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomere sind üblicherweise teilweise neutralisiert. Die Neutralisation wird auf der Stufe der Monomeren durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise von 40 bis 85 mol-%, besonders bevorzugt von 50 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt von 60 bis 75 mol-%, wobei
10 die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetalloxide, Alkalimetallkarbonate oder Alkalimetallhydrogenkarbonate sowie deren Mischungen. Statt Alkalimetallsalzen können auch Ammoniumsalze verwendet werden. Natrium und Kalium sind als Alkalimetalle besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Natriumhydroxid, Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat sowie deren Mischungen,
15 insbesondere Natriumhydroxid.

Die Monomere enthalten üblicherweise Polymerisationsinhibitoren, vorzugsweise Hydrochinonhalbether, als Lagerstabilisator.

- 20 Geeignete Vernetzer sind Verbindungen mit mindestens zwei zur Vernetzung geeigneten Gruppen. Derartige Gruppen sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Gruppen, die in die Polymerkette radikalisch einpolymerisiert werden können, und funktionelle Gruppen, die mit den Säuregruppen des Monomers kovalente Bindungen ausbilden können. Weiterhin sind auch polyvalente Metallsalze, die mit mindestens zwei Säuregruppen des Monomeren koordinative Bindungen ausbilden können, als Vernetzer geeignet.
25

- Geeignete Vernetzer sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Tetraallyloxyethan, wie in EP 0 530 438 A1 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP 0 547 847 A1, EP 0 559 476 A1, EP 0 632 068 A1, WO 93/21237 A1, WO
30 03/104299 A1, WO 03/104300 A1, WO 03/104301 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
35 02/032962 A2 beschrieben.

Die Menge an Vernetzer beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,15 bis 0,6 Gew.-%, jeweils berechnet auf die Gesamtmenge an eingesetztem Monomer. Mit steigendem Vernetzergehalt sinkt die Zentrifugentretentionskapazität (CRC) und die Absorption unter einem Druck von 21,0 g/cm² (AUL0.3psi) durchläuft ein Maximum.

Als Initiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen Radikale erzeugende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise thermische Initiatoren, Redox-Initiatoren, Photoinitiatoren. Geeignete Redox-Initiatoren sind Natriumperoxodisulfat/Ascorbinsäure, Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat/Natriumbisulfit und Wasserstoffperoxid/Natriumbisulfit. Vorzugsweise werden Mischungen aus thermischen Initiatoren und Redox-Initiatoren eingesetzt, wie Natriumperoxodisulfat/Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Als reduzierende Komponente wird vorzugsweise das Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure oder ein Gemisch aus dem Natriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, dem Dinatriumsalz der 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure und Natriumbisulfit eingesetzt. Derartige Gemische sind als Brüggolite® FF6 und Brüggolite® FF7 (Brüggemann Chemicals; Heilbronn; Deutschland) erhältlich.

Der Wassergehalt der Monomerlösung beträgt vorzugsweise von 40 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von 45 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 65 Gew.-%. Mit steigendem Wassergehalt steigt der Energieaufwand bei der anschließenden Trocknung und mit sinkendem Wassergehalt kann die Polymerisationswärme nur noch ungenügend abgeführt werden.

Die Temperatur der Monomerlösung beträgt vorzugsweise von 10 bis 90°C, besonders bevorzugt von 20 bis 70°C, ganz besonders bevorzugt von 30 bis 50°C.

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

Geeignete Reaktoren für die Polymerisation sind beispielsweise Knetreaktoren oder Bandreaktoren. Im Kneeter wird das bei der Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung oder -suspension entstehende Polymergel durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich

zerkleinert, wie in WO 2001/038402 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 zerkleinert werden muss, beispielsweise in einem Extruder oder Knetter.

5

Zur Verbesserung der Trocknungseigenschaften kann das mittels eines Kneters erhaltene zerkleinerte Polymergel zusätzlich extrudiert werden.

Das Polymergel wird dann üblicherweise mit einem Umluftbandtrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, beträgt, wobei der Restfeuchtegehalt gemäß der von der EDANA empfohlenen Testmethode Nr. WSP 230.2-05 "Mass Loss Upon Heating" bestimmt wird. Bei einer zu hohen Restfeuchte weist das getrocknete Polymergel eine zu niedrige Glasübergangstemperatur T_g auf und ist nur schwierig weiter zu verarbeiten. Bei einer zu niedrigen Restfeuchte ist das getrocknete Polymergel zu spröde und in den anschließenden Zerkleinerungsschritten fallen unerwünscht große Mengen an Polymerpartikeln mit zu niedriger Partikelgröße („fines“) an. Der Feststoffgehalt des Polymergels beträgt vor der Trocknung vorzugsweise von 25 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%. Anschließend wird das getrocknete Polymergel gebrochen und optional grob zerkleinert.

10
15
20

Das getrocknete Polymergel wird hiernach üblicherweise gemahlen und klassiert, wobei zur Mahlung üblicherweise ein- oder mehrstufige Walzenstühle, bevorzugt zwei- oder dreistufige Walzenstühle, Stiftmühlen, Hammermühlen oder Schwingmühlen, eingesetzt werden können.

25

Die mittlere Partikelgröße der als Produktfraktion abgetrennten Polymerpartikel beträgt vorzugsweise von 150 bis 850 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 empfohlenen Testmethode Nr. WSP 220.2 (05) "Partikel Size Distribution" ermittelt werden, wobei die Massenanteile der Siebfractionen 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.

30

Die Polymerpartikel können zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften thermisch oberflächennachvernetzt werden. Geeignete Oberflächennachvernetzer sind Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit mindestens zwei Carboxylatgruppen der Polymerpartikel kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise polyfunktionelle Amine,

35

polyfunktionelle Amidoamine, polyfunktionelle Epoxide, wie in EP 0 083 022 A2, EP 0 543 303 A1 und EP 0 937 736 A2 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE 33 14 019 A1, DE 35 23 617 A1 und EP 0 450 922 A2 beschrieben, oder β -Hydroxyalkylamide, wie in DE 102 04 938 A1 und US 6,239,230 beschrieben.

5

Die Menge an Oberflächennachvernetzer beträgt vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,03 bis 0,7 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polymerpartikel.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden zusätzlich zu den Oberflächennachvernetzern polyvalente Kationen auf die Partikeloberfläche aufgebracht.

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, Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Carboxylat, wie Acetat und Lactat, möglich. Aluminiumhydroxid, Aluminiumsulfat und Aluminiumlaktat sind bevorzugt.

20

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

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

30 Das Aufsprühen einer Lösung des Oberflächennachvernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Scheibenmischer und Schaufelmischer, durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Horizontalmischer, wie Schaufelmischer, ganz besonders bevorzugt sind Vertikalmischer. Die Unterscheidung in Horizontalmischer und Vertikalmischer erfolgt über die Lagerung der Mischwelle, d.h. Horizontalmischer haben eine horizontal gelagerte Mischwelle und Vertikalmischer haben eine vertikal gelagerte Mischwelle. Geeignete Mischer sind beispielsweise Horizontale Pflugschar® Mischer (Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH; Paderborn; Deutschland), Vrieco-Nauta Continuous Mixer (Hosokawa Micron

35

BV; Doetinchem; Niederlande), Processall Mixmill Mixer (Processall Incorporated; Cincinnati; USA) und Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron BV; Doetinchem; Niederlande). Es ist aber auch möglich die Oberflächennachvernetzerlösung in einem Wirbelbett aufzusprühen.

- 5 Die Oberflächennachvernetzer werden typischerweise als wässrige Lösung eingesetzt. Über den Gehalt an nichtwässrigem Lösungsmittel bzw. Gesamtlösungsmittelmenge kann die Eindringtiefe des Oberflächennachvernetzers in die Polymerpartikel eingestellt werden.

Die thermische Behandlung wird vorzugsweise in Kontakttrocknern, besonders bevorzugt
10 Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt. Geeignete Trockner sind beispielsweise Hosokawa Bepex® Horizontal Paddle Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Hosokawa Bepex® Disc Dryer (Hosokawa Micron GmbH; Leingarten; Deutschland), Holo-Flite® dryers (Metso Minerals Industries Inc.; Danville; USA) und Nara Paddle Dryer (NARA Machinery Europe; Frechen; Deutschland). Überdies können
15 auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

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

Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich 100 bis 250°C, bevorzugt 110 bis 220°C, besonders bevorzugt 120 bis 210°C, ganz besonders bevorzugt 130 bis 200°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur beträgt vorzugsweise mindestens 10 Minuten, besonders be-
25 vorzugt mindestens 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Minuten, und üblicherweise höchstens 60 Minuten.

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

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

35 Die Nachbefeuchtung wird vorzugsweise bei 30 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 35 bis 70°C, ganz besonders bevorzugt bei 40 bis 60°C, durchgeführt. Bei zu niedrigen Temperaturen neigen die Polymerpartikel zum Verklumpen und bei höheren Temperaturen verdampft bereits

merklich Wasser. Die zur Nachbefeuchtung eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 3 bis 5 Gew.-%. Durch die Nachbefeuchtung wird die mechanische Stabilität der Polymerpartikel erhöht und deren Neigung zur statischen Aufladung vermindert. Vorteilhaft wird die Nachbefeuchtung im Kühler nach der thermischen Oberflächennachvernetzung durchgeführt.

Geeignete Beschichtungen zur Verbesserung der Quellgeschwindigkeit sowie der Gelbettpermeabilität (GBP) sind beispielsweise anorganische inerte Substanzen, wie wasserunlösliche Metallsalze, organische Polymere, kationische Polymere sowie zwei- oder mehrwertige Metallkationen. Geeignete Beschichtungen zur Staubbindung sind beispielsweise Polyole. Geeignete Beschichtungen gegen die unerwünschte Verbackungsneigung der Polymerpartikel sind beispielsweise pyrogene Kieselsäure, wie Aerosil® 200, Fällungskieselsäure, wie Sipernat® D17, und Tenside, wie Span® 20.

15

Beispiel

Durch kontinuierliches Mischen von entionisiertem Wasser, 50 gew.-%iger Natronlauge und Acrylsäure wird eine Monomerlösung hergestellt, so dass der Neutralisationsgrad 72,0 mol-% entspricht. Der Wassergehalt der Monomerlösung beträgt 57,5 Gew.-%.

Als Vernetzer wird 3-fach ethoxiliertes Glyzerintriacrylat (ca. 85 gew.-%ig) verwendet. Die Einsatzmenge betrug 1,2 kg pro t Monomerlösung.

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation wird pro t Monomerlösung 1,39 kg einer 0,25 gew.-%igen wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung, 3,58 kg einer 15 gew.-%igen wässrigen Natriumperoxodisulfat-Lösung und 1,28 kg einer 1 gew.-%igen wässrigen Ascorbinsäure-Lösung eingesetzt.

Die Monomerlösung wird in einen Reaktor vom Typ List Contikneter mit einem Volumen von 6,3m³ (LIST AG, Arisdorf, Schweiz) dosiert. Der Durchsatz der Monomerlösung beträgt ca. 20 t/h. Die Reaktionslösung hat am Zulauf eine Temperatur von 23,5°C.

Zwischen dem Zugabepunkt für den Vernetzer und den Zugabestellen für die Wasserstoffperoxid- und Natriumperoxodisulfatlösungen wird die Monomerlösung mit 4 m³/h Stickstoff inertisiert. Die Monomerlösung wird ohne Abtrennung des Stickstoffs in den Reaktor dosiert. Die Ascorbinsäure-Lösung wird parallel zu der Monomerlösung direkt in den Reaktor dosiert.

Nach ca. 50% der Verweilzeit werden zusätzlich ca. 1.000 kg/h durch Zerkleinerung und Klassierung im Herstellungsprozess anfallende Polymerpartikel mit einer Partikelgröße von weniger als 150 µm in den Reaktor dosiert. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktor beträgt
5 ca. 15 Minuten.

Das erhaltene Polymergel wird mittels eines oszillierenden Förderbandes auf das Förderband eines Umluftbandtrockners aufgegeben. Der Umluftbandtrockner hat eine Länge von 48 m. Das Förderband des Umluftbandtrockners hat eine effektive Breite von 4,4 m. Auf dem Umluft-
10 bandtrockner wird das wässrige Polymergel kontinuierlich mit Luft/Gasgemisch (ca. 175°C) umströmt und getrocknet. Die Verweilzeit im Umluftbandtrockner beträgt 37 Minuten.

Das getrocknete Polymergel wird mittels eines zweistufigen Walzenstuhls zerkleinert und auf eine Partikelgröße von 150 bis 850 µm abgesiebt. Polymerpartikel mit einer Partikelgröße von
15 weniger als 150 µm werden abgetrennt. Polymerpartikel mit einer Partikelgröße von größer 850 µm werden in die Zerkleinerung zurückgeführt. Polymerpartikel mit einer Partikelgröße im Bereich von 150 bis 850 µm werden thermisch oberflächennachvernetzt.

Die Polymerpartikel werden in einem Schugi Flexomix® (Hosokawa Micron B.V., Doetinchem, Niederlande mit einer Oberflächennachvernetzerlösung beschichtet und anschließend in einem
20 NARA Paddle Dryer (GMF Gouda, Waddinxveen, Niederlande) 45 Minuten bei 185°C getrocknet.

Es werden folgende Mengen in den Schugi Flexomix® dosiert:
25

7,5 t/h	Polymerpartikel
348,75 kg/h	Oberflächennachvernetzerlösung

Die Oberflächennachvernetzerlösung enthält 2,2 Gew.-% 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidon,
30 2,2 Gew.-% 1,3-Propandiol, 29,0 Gew.-% 1,2-Propandiol, 3,2 Gew.-% Aluminiumsulfat, 56,9 Gew.-% Wasser und 6,5 Gew.-% Isopropanol.

Nach dem Trocken werden die oberflächennachvernetzten Polymerpartikel in einem NARA Paddle-Cooler (GMF Gouda, Waddinxveen, Niederlande) auf ca. 60°C abgekühlt.
35

Das Abgas wird einer Waschkolonne zugeführt. Das Abgas besteht im Wesentlichen aus dem Abgas der Trocknung und dem Abgas der Polymerisation. Die Waschkolonne hat einen

Durchmesser von 5,9 m und eine Höhe von 19 m. Die Waschkolonne enthält Füllkörper. Am Kopf der Waschkolonne werden ca. 530 m³/h wässrige Lösung aufgegeben. Die wässrige Lösung besteht aus der Sumpfflüssigkeit der Waschkolonne, ca. 4,7 m³/h Wasser und ca. 50 kg/h 48 gew.-%iger Natronlauge. Der pH-Wert der wässrigen Lösung beträgt 10,5 bis 11,0. Die Temperatur der wässrigen Lösung beträgt 60°C. Die übrige wässrige Lösung wird ausgeschleust und zur Herstellung der Monomerlösung verwendet. Der Gehalt an Acrylsäure und an neutralisierter Acrylsäure in der wässrigen Lösung wird mittels NIR bestimmt. Die Mengen an Wasser, 50 gew.-%iger Natronlauge und Acrylsäure in der Neutralisation werden entsprechend angepasst.

5

Zu niedrige pH-Werte der wässrigen Lösung führen zu einer unzureichenden Abtrennung von Acrylsäure aus dem Abgasstrom. Zu hohe pH-Werte der wässrigen Lösung führen zu schlecht reproduzierbaren Verfärbungen und Polymergel in der rückgeführten wässrigen Lösung.

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Superabsorbent, wobei eine wässrige Monomerlösung, enthaltend eine teilneutralisierte Acrylsäure, zu einem Polymergel polymerisiert wird, das Polymergel optional extrudiert wird, das Polymergel getrocknet wird und das getrocknete Polymergel zerkleinert, klassiert und optional thermisch oberflächennachvernetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der wässrigen Monomerlösung von 40 bis 75 Gew.-% beträgt, die Acrylsäure zu 40 bis 85 mol-% neutralisiert ist, die im Abgas der Polymerisation und/oder Trocknung enthaltene Acrylsäure mittels einer wässrigen Lösung ausgewaschen wird, der pH-Wert der wässrigen Lösung von 9,0 bis 12,5 beträgt und die mit Acrylsäure beladene wässrige Lösung zumindest teilweise zur Herstellung der Monomerlösung verwendet oder parallel mit der Monomerlösung in die Polymerisation dosiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der wässrigen Lösung von 9,5 bis 12,0 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der wässrigen Lösung von 10,0 bis 11,5 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der wässrigen Lösung von 10,5 bis 11,0 beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der wässrigen Lösung mit Natronlauge eingestellt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung eine Temperatur von 50 bis 70°C aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure mittels einer Waschkolonne aus dem Abgas ausgewaschen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasgeschwindigkeit in der Waschkolonne von 1,0 bis 2,0 m/s beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass Füllkörper in der Waschkolonne verwendet werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeitsbelastung in der Waschkolonne von 10 bis 30 m³/h pro m² innerer Querschnittsfläche der Waschkolonne beträgt.
- 5
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung in der Waschkolonne teilweise im Kreis gefördert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass von 97 bis 99,7% der wässrigen Lösung in der Waschkolonne teilweise im Kreis gefördert wird.
- 10
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Waschkolonne ausgeschleuste wässrige Lösung weniger als 97 Gew.-% Wasser enthält.
- 15
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Acrylsäure und an neutralisierter Acrylsäure in der wässrigen Lösung mittels Online-Analytik bestimmt wird und die Einsatzmengen an Acrylsäure, Wasser und/oder Neutralisationsmittel für die Monomerlösung entsprechend angepasst werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/085280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 220/06</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2950829 B1 (BASF SE [DE]) 11 March 2020 (2020-03-11) paragraphs [0052], [0057], [0060], [0093]; example 1 paragraph [0097] - paragraph [0102] paragraph [0120]; claims 1-15	1-14
X	WO 2010040465 A1 (EVONIK STOCKHAUSEN GMBH [DE]; FRIKER DANIEL [FR] ET AL.) 15 April 2010 (2010-04-15) cited in the application	1-14
Y	page 2, line 11 - page 3, line 31; example 1 page 4, line 27 - line 28 page 7, line 1 - page 9, line 15 page 23, line 1 - page 24, line 13; claims 1-16	1-14
Y	US 8048942 B2 (EVONIK STOCKHAUSEN GMBH [DE]) 01 November 2011 (2011-11-01) column 1, line 60 - column 3, line 27 claims 1-14; examples 1-2	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 March 2024		Date of mailing of the international search report 21 March 2024
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the) Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Giani, Elena Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2023/085280

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2950829	B1	11 March 2020	CN	104955492	A	30 September 2015
				EP	2950829	A1	09 December 2015
				JP	6395727	B2	26 September 2018
				JP	2016506982	A	07 March 2016
				JP	2018172692	A	08 November 2018
				KR	20150113129	A	07 October 2015
				US	2015322188	A1	12 November 2015
				WO	2014118025	A1	07 August 2014

WO	2010040465	A1	15 April 2010	BR	PI0920652	A2	23 October 2018
				CN	102177182	A	07 September 2011
				EP	2342236	A1	13 July 2011
				JP	5511826	B2	04 June 2014
				JP	2012505272	A	01 March 2012
				KR	20110088501	A	03 August 2011
				TW	201030023	A	16 August 2010
				WO	2010040465	A1	15 April 2010

US	8048942	B2	01 November 2011	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08F220/06		
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 2 950 829 B1 (BASF SE [DE]) 11. März 2020 (2020-03-11) Absätze [0052], [0057], [0060], [0093]; Beispiel 1 Absatz [0097] - Absatz [0102] Absatz [0120]; Ansprüche 1-15 -----	1-14
X	WO 2010/040465 A1 (EVONIK STOCKHAUSEN GMBH [DE]; FRIKER DANIEL [FR] ET AL.) 15. April 2010 (2010-04-15) in der Anmeldung erwähnt	1-14
Y	Seite 2, Zeile 11 - Seite 3, Zeile 31; Beispiel 1 Seite 4, Zeile 27 - Zeile 28 Seite 7, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 15 Seite 23, Zeile 1 - Seite 24, Zeile 13; Ansprüche 1-16 ----- -/--	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absdtedatum des internationalen Recherchenberichts
8. März 2024		21/03/2024
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Giani, Elena

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 8 048 942 B2 (EVONIK STOCKHAUSEN GMBH [DE]) 1. November 2011 (2011-11-01) Spalte 1, Zeile 60 - Spalte 3, Zeile 27 Ansprüche 1-14; Beispiele 1-2 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2023/085280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 2950829	B1	11-03-2020	CN 104955492 A	30-09-2015
			EP 2950829 A1	09-12-2015
			JP 6395727 B2	26-09-2018
			JP 2016506982 A	07-03-2016
			JP 2018172692 A	08-11-2018
			KR 20150113129 A	07-10-2015
			US 2015322188 A1	12-11-2015
			WO 2014118025 A1	07-08-2014

WO 2010040465	A1	15-04-2010	BR PI0920652 A2	23-10-2018
			CN 102177182 A	07-09-2011
			EP 2342236 A1	13-07-2011
			JP 5511826 B2	04-06-2014
			JP 2012505272 A	01-03-2012
			KR 20110088501 A	03-08-2011
			TW 201030023 A	16-08-2010
			WO 2010040465 A1	15-04-2010

US 8048942	B2	01-11-2011	KEINE	
