(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 693 02 686 T3** 2004.07.22

# (12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 636 149 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 02 686.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US93/03489**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **93 910 596.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 93/21237**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.04.1993**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **28.10.1993**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.02.1995**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **15.05.1996**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **05.11.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.07.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08F 8/14**
**A61L 15/00**

(30) Unionspriorität:
**9208449** **16.04.1992** **GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**DE, FR, GB**

(73) Patentinhaber:
**The Dow Chemical Co., Midland, Mich., US**

(74) Vertreter:
**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner, Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(72) Erfinder:
**GARTNER, Herbert, D-7570 Baden-Baden, DE;**
**TRIJASSON, Philippe, F-67200 Strasbourg, FR;**
**PETRI, Roswitha, F-67160 Wissembourg, FR**

(54) Bezeichnung: **VERNETZTE HYDROPHILE HARZE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DAVON**

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

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft vernetzte hydrophile Harze, Verfahren zur Herstellung vernetzter hydrophiler Harze und absorbierende Gefüge, die die vernetzten hydrophilen Harze enthalten.

[0002] Hydrophile Harze (auch als super absorbierende Polymere bezeichnet) werden hauptsächlich verwendet als Hygieneprodukte für Menschen, die Körperflüssigkeiten absorbieren, z. B. für Babywindeln, Inkontinenzprodukte für Erwachsene und Hygieneartikel für Frauen. Für solche Verwendungen werden Teilchen des hydrophilen Harzes in absorbierende Gefüge eingebaut, die beispielsweise synthetische und natürlichliche Fasern oder Papier in Gewebeform oder Vliesform, beständige Fasermassen wie Flockenpolster enthalten. Die Stoffe, die in solchen Gefügen verwendet werden, können augenblicklich wäßrige Flüssigkeiten absorbieren und sie über das gesamte absorbierende Gefüge verteilen. Gefüge ohne Teilchen hydrophilen Harzes haben eine begrenzte Absorptionskapazität und sind voluminös wegen der großen Materialmengen, die erforderlich sind, um akzeptable Absorptionskapazität zu schaffen und halten Flüssigkeit unter Druck nicht zurück. Ein Weg zum Verbessern der Absorption und des Flüssigkeitsaufnahmeverhaltens solcher absorbierender Gefüge ist das Einbauen von hydrophilen Harzteilchen, die Flüssigkeiten imbibieren und ein gequollenes Hydrogelmaterial ausbilden, siehe US-Patent 4,610,678. Hydrophile Harzteilchen, die Flüssigkeiten schnell absorbieren und solche Flüssigkeiten zurückhalten und Austreten vermeiden, vermitteln dem absorbierenden Gefüge ein Verhalten, daß es sich trotz Befeuchten "trocken anfühlt".

[0003] Wenn die Wasserabsorptionskapazität von hydrophilen Harzen erhöht ist, ist im allgemeinen der Anteil des im Harz vorhandenen wasserlöslichen Polymeren erhöht. Gleichzeitig ist die Gelfestigkeit des gequollenen Gels, seine Absorptionskapazität unter Druck und die Absorptionsgeschwindigkeit geringer. Das wasserabsorbierende Harz hat die Neigung, beim Befeuchten zu agglomerieren, so daß sich seine Absorptionskapazität verringert und die Gelbildung blockiert ist, mit der Folge, daß der Transport von Flüssigkeiten im absorbierenden Gefüge verhindert ist. Dies ist ein spezielles Problem, wenn ein großer Anteil absorbierenden Gefüges durch hydrophile Harzteilchen ersetzt ist, um dünne absorbierende Artikel herzustellen.

[0004] Ein Verfahren zum Verbessern des Absorptionsverhalten besteht darin, eine Verbindung in die Monomermischung, die zur Herstellung des hydrophilen Harzes verwendet wird, einzubringen, die das Endprodukt vernetzt. Brandt offenbart in US-Patent 4,654,039 die Herstellung von hydrophilen Harzen und bekannten Vernetzungsmitteln für solche Harze, Spalte 6, Zeile 34 bis Spalte 7, Zeile 16. Parks offenbart in US-Patent 4,295,987 die Verwendung von Ethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat und Methylen-bis-acrylamid als Vernetzungsmittel für hydrophile Harze auf Basis von Polyacrylaten. Im japanischen Patent 55-82104 ist die Verwendung von Ethylenglykoldi(meth)-acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Propylenglykoldi(meth)acrylat als Vernetzungsmittel beschrieben für hydrophile Harze auf Basis von Polyacrylaten. Masuda et al. offenbaren in US-Patent 4,076,663 ein wasserabsorbierendes Harz, das hergestellt ist durch Polymerisation von (a) Stärke oder Cellulose, (B) mindestens einem Monomer mit einer polymerisierbaren Doppelbindung, das wasserlöslich ist oder durch Hydrolyse wasserlöslich wird und (C) einem Vernetzungsmittel und, falls erforderlich, Hydrolysieren des erhaltenen Produktes. Unter geeigneten Vernetzungsmittels sind offenbart Di- oder Polyester von ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, wie Di- oder Tri(meth)acrylsäureestern von Polyolen (wie Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Polyoxyethylenglykolen und Polyoxypropylenglykolen).

[0005] Vernetzen verbessert die Festigkeit der hydrophilen Harze und verbessert die Retention von absorbierten Flüssigkeiten, wenn das hydrophile Harz mit Druck beaufschlagt wird und verringert den Prozentsatz vorhandenen extrahierbaren Materials, ergibt auf der anderen Seite jedoch eine geringere Kapazität des Harzes und in einigen Fällen wird deshalb mehr Harz erforderlich sein, um die gewünschte Absorptionskapazität zu erreichen. Extrahierbare Stoffe sind wasserlösliche Oligomere oder nichtvernetzte Polymere, die aus dem hydrophilen Harz bei Berührung mit wäßrigen Flüssigkeiten extrahiert werden können. Die Anwesenheit von extrahierbaren Stoffen verringert die Wirksamkeit der wasserabsorbierenden Teilchen. Zahlreiche als Vernetzer geeignete Verbindungen sind nicht wasserlöslich und erfordern die Anwesenheit von oberflächenaktiven Mitteln oder Dispergiermitteln, um diese im Reaktionsmedium zu solubilisieren oder zu dispergieren, so daß sie im Reaktionsmedium in einer Form vorhanden sind, um die hydrophilen Harze zu vernetzen. Die Anwesenheit solcher Dispergiermittel und oberflächenaktiven Mittel wirkt sich häufig negativ auf Absorptionseigenschaften der hydrophilen Harze aus.

[0006] Benötigt werden hydrophile Harze mit hoher Absorptionskapazität, niedrigem Gehalt an extrahierbaren Stoffen und hoher Festigkeit oder hohem Gelmodul. Weiterhin wird eine Verfahren zur Herstellung solcher Harze benötigt. Benötigt werden wasserlösliche Vernetzungsmittel. Die Eigenschaften der erwünschten hydrophilen Harze können abhängen von der Verwendung und der gewünschten Wirkung der Harze. Es werden deshalb Verfahren benötigt, die flexible sind bei der Herstellung hydrophiler Harze mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie Absorptionskapazität und Absorption unter Belastung.

[0007] Die Erfindung schafft ein carboxylgruppenhaltiges, hydrophiles Harz, das mit einer Verbindung der Formel 1

$R^1$-(O(CH($R^3$)CH($R^3$)O)$_y$-C(0)-$R^2$)$_x$

vernetzt ist, in der
jedes $R^1$ unabhängig bei jedem Auftreten eine mehrwertige, geradkettige oder verzweigte $C_3$-$C_6$ Alkylgruppe ist;
jedes $R^2$ unabhängig bei jedem Auftreten eine geradkettige oder verzweigte $C_2$-$C_{10}$ Alkenylgruppe ist;
jedes $R^3$ gleich Wasserstoff ist;
x unabhängig bei jedem Auftreten eine Zahl von 2 oder größer ist;
wenn x gleich 2 ist, ist jedes y unabhängig bei jedem Auftreten eine Zahl von 3 bis 8 und wenn x gleich 3 oder mehr ist, ist jedes y unabhängig eine Zahl von 2 bis 7.

[0008] Eine andere Ausführungsform der Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines vernetzten hydrophilen Harzes durch (A) Inberührungbringen (i) eines oder mehrerer aus einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäureanhydrid oder einem Salz derselben und ggf. (ii) eines oder mehrerer aus einem Acrylamid, einem Vinylpyrrolidon, einer Vinylsulfonsäure, einem Acrylnitril, einem Cellulosemonomer, einem modifizierten Cellulosemonomer, einem Polyvinylalkohol oder einem Stärkehydrolysat mit (iii) einer vernetzenden Verbindung der Formel 1 in einem wäßrigen Medium, ggf. in Gegenwart eines frei radikalischen oder Redoxinitiatorsystems unter solchen Bedingungen, daß ein vernetztes, hydrophiles Harz entsteht.

[0009] Bei einer weiteren Ausführungsform können die Eigenschaften des vernetzten hydrophilen Harzes weiterhin verbessert und verstärkt werden durch Erwärmen des vernetzten hydrophilen Harzes unter solchen Bedingungen, daß das vernetzte hydrophile Harz eine Trennschleuderkapazität von 25 g/g oder mehr, eine Absorption unter Belastung von 25 g/g oder mehr und ein Verhältnis von Absorption unter Belastung zur Trennschleuderkapazität von 0,6 oder mehr aufweist, wobei das Erwärmen erfolgt, nachdem das vernetzte hydrophile Harz getrocknet wurde und ggf. Maßnahmen ergriffen wurden, um die Teilchengröße des vernetzten hydrophilen Harzes zu verringern.

[0010] Eine andere Ausführungsform der Erfindung richtet sich auf ein wasserabsorbierendes Gefüge, das die erfindungsgemäßen vernetzten hydrophilen Harze enthält.

[0011] **Abb.** 1 ist eine graphische Darstellung des Verhältnisses von Prozent extrahierbarer Stoffe zu Trennschleudervermögen oder -kapazität in Abhängigkeit von Trennschleudervermögen oder -kapazität vernetzter Harze mit unterschiedlichen Mengen von Ethylenoxid in der Primärkette des Vernetzees.

[0012] **Abb.** 2 ist eine graphische Darstellung von beiden, dem Verhältnis der Trennschleuderkapazität(vermögen) nach der anschießenden Nacherhitzung (CC(T)) zu Trennschleuderkapazität(vermögen) vor dem Erwärmen (CC(o)) und Absorption unter Belastung anschließend an das Nacherwärmen in Abhängigkeit von der Zahl der Mole von Ethylenoxid in der Kette des Vernetzers.

[0013] **Abb.** 3 ist eine graphische Darstellung des Verhältnisses von Trennschleuderkapazität(vermögen) anschließend an die Nacherwärmung zur Trennschleuderkapazität(vermögen) vor Nacherwärmung gegen die Nacherwärmungstemperatur.

[0014] **Abb.** 4 zeigt eine graphische Darstellung des Verhältnisses von Absorption unter Belastung nach Nacherwärmung zur Absorption unter Belastung vor der Nacherwärmung gegen die Nacherwärmungstemperatur.

[0015] **Abb.** 5 ist eine graphische Darstellung der Absorption unter Belastung von Trennschleuderkapazität(vermögen) bei verschiedenen Erwärmungstemperaturen.

[0016] **Abb.** 6 ist eine graphische Darstellung des Verhältnisses von Absorption unter Belastung zu Trennschleuderkapazität(vermögen) in Abhängigkeit von Trennschleuderkapazität(vermögen) bei jeder Nacherwärmungstemperatur.

[0017] **Abb.** 7 ist eine graphische Darstellung der vorhandenen Menge extrahierbarer Stoffe bei jeder Nacherwärmungstemperatur in Abhängigkeit von Trennschleuderkapazität(vermögen).

[0018] **Abb.** 8 ist eine graphische Darstellung des Verhältnis der extrahierbaren Stoffe zu Trennschleuderkapazität(vermögen) in Abhängigkeit von Trennschleuderkapazität(vermögen) bei jeder Nacherwärmungstemperatur.

[0019] **Abb.** 9 ist eine graphische Darstellung der Absorption unter Belastung in Abhängigkeit von der Zeit für ein erfindungsgemäßes Harz und ein Vergleichsharz.

[0020] **Abb.** 10 ist eine graphische Darstellung des Verhältnisses von Absorption unter Last bei verschiedenen Zeiten zu endgültiger Absorption unter Last (60 Minuten) von der Zeit für zwei Harze, einem erfindungsgemäßen und einem Vergleichsharz.

[0021] **Abb.** 11 ist eine Darstellung der Absorption unter Last in Abhängigkeit von der Zeit für zwei Harze, einem erfindungsgemäßen Harz und einem Vergleichsharz.

[0022] **Abb.** 12 ist eine graphische Darstellung des Verhältnisses von Absorption unter Belastung bei verschiedenen Zeiten zur Absorption unter Belastung bei einer Endzeit von 60 Minuten in Abhängigkeit von der Zeit.

[0023] **Abb.** 13 ist eine graphische Darstellung der Absorption unter Belastung bei unterschiedlichen Belastungen von 0 bis 70,31 g/cm$^2$ (0 bis 1,0 psi) für ein erfindungsgemäßes Harz und ein Vergleichsharz.

[0024] Die erfindungsgemäßen hydrophilen Harze zeigen hohe Absorptionskapazitäten bei gleichzeitig niedrigen Gehalten an extrahierbaren Stoffen und eine hohe Beständigkeit absorbierter Gelteilchen. Die der Formel 1 genügenden Vernetzer sind wasserlöslich oder in Wasser selbstdispergierend, so daß keine zusätzlichen oberflächenaktiven Mittel oder Dispergiermittel erforderlich sind. Der ggf. auszuführende Nacherhitzungsschritt im Verfahren zur Herstellung der wasserabsorbierenden Harzteilchen erlaubt Variationen des Verfahrens, um die gewünschte Mischung von Eigenschaften zu erreichen, das sind Absorption unter Belastung, Absorptionskapazität und Prozentsatz extrahierbarer Stoffe.

[0025] Die erfindungsgemäßen vernetzten hydrophilen Harze sind Polymere, abgeleitet aus ein oder mehreren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Carbonsäureanhydriden oder Salzen derselben. Zusätzlich können die Polymeren Comonomere, deren Verwendung in absorbierenden Harzen oder zum Pfropfen auf absorbierende Harze gut bekannter Stand der Technik sind enthalten, wie beispielsweise ein Acrylamid, ein Acrylnitril, ein Vinylpyrrolidon, eine Vinylsulfonsäure, ein Cellulosemonomer, ein modifiziertes Cellulosemonomer, ein Polyvinylalkoholmonomer oder ein hydrolysiertes Stärkemonomer. Olefinisch ungesättigte Carbonsäuremonomere und Carbonsäureanhydridmonomere schließen ein, die Acrylsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, β-Methylacrylsäure (Crotonsäure), α-Phenylacrylsäure, β-Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure, α-Chlorsorbinsäure, Angelicasäure, Cinamonsäure, p-Chlorcinamonsäure, β-Styrylacrylsäure (1-Carboxy-4-phenylbutadien-1,3), Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid. Bevorzugtes Ausgangsmonomer ist Acrylsäure, Methacrylsäure oder Salze derselben, wobei Acrylsäure oder Salze derselben besonders bevorzugt sind.

[0026] Die Verbindungen gemäß Formel 1 sind im allgemeinen $C_3$-$C_6$ Kohlenwasserstoffe, die mehrere Hydroxylgruppen enthalten, die alkoxyliert wurden mit zwischen 2 und 8 Ethylenoxideinheiten pro Hydroxylgruppe, wobei die endständige Hydroxylgruppe jeder Ethylenoxidkette mit einer $C_2$-$C_{10}$ ungesättigten Carbonsäure oder einem Ester derselben verestert ist. Der Ausgangsalkohol ist eine $C_3$-$C_6$ Kohlenstoffatome und mehrere Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung mit vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen. Besonders bevorzugtes Ausgangsmaterial ist Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,3-Propandiol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol oder Butylenglykol. Besonders bevorzugter Ausgangsalkohol sind Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit, wobei Trimethylolpropan am meisten bevorzugt ist. Die bevorzugte Zahl von Ethylenoxideinheiten in jeder Kette hängt ab von der Zahl der Ketten. Wenn die Zahl der Ketten (x) ansteigt, ist die für gute Eigenschaften erforderliche Zahl der Ethylenoxideinheiten pro Kette geringer. Das Veresterungsmittel ist eine $C_2$-$C_{10}$ geradkettige oder verzweigtkettige ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder ein Ester derselben, vorzugsweise eine $C_2$-$C_4$ ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder Ester derselben, besonders bevorzugt eine $C_2$-$C_3$ ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder Ester derselben. Ganz besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure oder ein Ester derselben.

[0027] Die erfindungsgemäßen Vernetzer werden durch gutbekannte Verfahren hergestellt. Ein spezieller mehrwertiger Alkohol wird mit von 2 bis 8 Ethylenoxideinheiten pro Hydroxylgruppe umgesetzt, um eine Verbindung herzustellen mit zwei oder mehr Ketten mit Polyethylenoxideinheiten und endständigen Hydroxylgruppen. Anschließend wird das Reaktionsprodukt umgesetzt mit ausreichenden Mengen $C_2$-$C_{10}$ geradkettiger oder verzweigtkettiger ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren oder Ester derselben, um eine endständige Estergruppe zu schaffen, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe für jede Hydroxylgruppe von der Alkylenkette enthält, die mit dem Ausgangsalkohol verbunden ist. Solche Herstellungsverfahren sind gutbekannter Stand der Technik, siehe March, Advanced Organic Chemistry, zweite Auflage, Seiten 361–365. Im allgemeinen liegen die Vernetzer gemäß Formel 1 als eine Mischung von Stoffen vor, die der Formel genügen und Nebenprodukten aus dem Herstellungsverfahren. Formel 1 genügende Vernetzer sind erhältlich von Craynor unter der Handelsmarke Craynor und von Sartomer unter der Handelsmarke Sartomer.

[0028] $R^1$ ist ein mehrwertiger $C_3$-$C_6$ geradkettiger oder verzweigtkettiger Kohlenwasserstoff. Mehrwertig wird hier verwendet, um auszudrücken, daß die Gruppe zwei oder mehr Valenzen aufweist, durch die die Gruppe mit anderen Gruppen verbunden ist. $R^2$ ist vorzugsweise eine $C_2$-$C_4$ geradkettige oder verzweigtkettige Alkenylgruppe und besonders bevorzugt eine $C_2$-$C_3$ gradkettige oder verzweigtkettige Alkenylgruppe. In jeder ($CH(R^3)CH(R^3)O$)-Einheit ist jedes $R^3$ Wasserstoff. Vorzugsweise beträgt x von 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt von 3 bis 4. Vorzugsweise ist y von 3 bis 7 und besonders bevorzugt 4 bis 6.

[0029] Der Vernetzer ist in ausreichenden Mengen vorhanden, um die Absorption unter Belastung wesentlich zu verbessern und den Gehalt extrahierbarer Stoffe im hydrophilen Harz wesentlich zu verringern, wobei vorzugsweise die Trennschleuderkapazität beibehalten oder erhöht ist.

[0030] Vorzugsweise ist der Vernetzer in einer Menge von 1.000 Gewichtsteilen pro Million oder mehr vorhanden, bezogen auf die Menge des vorhandenen polymerisierbaren Monomeren. Vorzugsweise beträgt der Gehalt 2.000 ppm oder mehr und ganz besonders bevorzugt 3.500 ppm oder mehr. Vorzugsweise ist der Vernetzer anwesend in einer Menge von 50 Gewichtsteilen pro Million oder weniger, bezogen auf die Menge des vor-

handenen polymerisierbaren Monomeren, vorzugsweise 5.000 ppm oder weniger und ganz besonders bevorzugt 8.000 ppm oder weniger.

[0031] Konventionelle, im Stand der Technik bekannte Zusätze, wie oberflächenaktive Mittel, können in der Monomermischung vorhanden sein.

[0032] Die vernetzten hydrophilen Harze werden hergestellt durch Inberührungbringen (i) eines oder mehrerer von einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäureanhydrid oder einem Salz derselben, ein (ii) ggf. eines oder mehrerer aus einem Acrylamid, einem Vinylpyrrolidon, einer Vinylsulfonsäure, einem Acrylnitril, einem Cellulosemonomer, einem modifizierten Cellulosemonomer, einem Polyvinylalkoholmonomer oder einem hydrolysierten Stärkemonomer mit (iii) einer vernetzenden Verbindung der Formel 1 in einem wäß rigen Medium, ggf. in Gegenwart eines freiradikalischen oder Redoxinitiatorsystem unter solchen Bedingungen, daß ein vernetztes hydrophiles Harz entsteht. Die hier verwendete Bezeichnung wäßriges Medium beinhaltet Wasser oder in Mischung mit einem mit Wasser mischbaren Lösemittel. Bevorzugte mit Wasser mischbare Lösemittel schließen niedere Alkohole und Alkylenglykole ein. Das bevorzugte wäßrige Medium ist Wasser.

[0033] Die Monomeren und Vernetzer werden vorzugsweise im wäßrigen Medium gelöst, dispergiert oder suspendiert in einer Konzentration von 15 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 25 Gew.-% oder mehr und ganz besonders bevorzugt 29 Gew.-% oder mehr. Die Monomeren und Vernetzer werden vorzugsweise in dem wäßrigen Medium aufgelöst, dispergiert oder suspendiert mit einer Konzentration von 50 Gew.-% oder weniger und besonders bevorzugt 40 Gew.-% oder weniger. Ein ggf. vorhandener Bestandteil im wäßrigen Medium ist ein konventioneller wasserlöslicher Polymerisationsinitiator einschließend Peroxyverbindungen, wie Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfate, Caprylylperoxid, Benzoylperoxid, Wasserstoffperoxid, Cumenhydroperoxide, tert.-Butyldiperphthalate, tert.-Butylperbenzoat, Natriumperacetat und Natriumpercarbonat. Es können auch konventionelle Redoxinitiatorsysteme verwendet werden, die ausgebildet werden durch Kombinieren der zuvor genannten Peroxyverbindungen mit reduzierenden Mitteln, wie Natriumbisulfit, Natriumthiosulfat, L-Ascorbinsäure oder einem Salz derselben oder Ferrosalze. Wenn verwendet, kann das Initiatormaterial bis zu 5 Mol-%, bezogen auf vorhandenes polymerisierbares Monomer, vorhanden sein. Besonders bevorzugt ist der Initiator vorhanden mit von 0,001 bis 0,5 Mol-%, bezogen auf das polymerisierbare Monomer.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren kann ausgeführt werden als Chargenverfahren, bei dem alle Reaktionsmaterialien miteinander in Berührung gebracht werden und die Reaktion abläuft, oder es kann ausgeführt werden mittel kontinuierlicher Zugabe von ein oder mehreren Bestandteile während der Reaktionszeit. Die Menge des bei der Polymerisation vorhandenen wäßrigen Mediums ist ausreichend, um das erfindungsgemäß vernetzte hydrophile Harz zu erhalten. Vorzugsweise wird die Reaktion unter Inertgasatmosphäre ausgeführt, beispielsweise unter Stickstoff oder Argon. Die Reaktion kann ausgeführt werden bei allen Temperaturen, bei denen Polymerisation auftritt, vorzugsweise 0°C oder höher, besonders bevorzugt 25°C oder höher und ganz besonders bevorzugt 50°C oder höher. Vorzugsweise ist die Temperatur 100°C oder darunter, besonders bevorzugt 80°C oder darunter und ganz besonders bevorzugt 70°C oder darunter. Die Reaktion ist exotherm, und es kann deshalb wünschenswert sein, Maßnahmen zum Kühlen des Reaktors zu treffen, um die gewünschte Temperatur aufrechtzuerhalten. Die Reaktionsmischung kann umgesetzt werden für eine ausreichende Zeit, um die gewünschte Umsetzung von polymerisierbarem Monomer zu vernetzenden hydrophilen Harzen zu erreichen. Vorzugsweise beträgt die Umsetzung 95% oder mehr, ganz besonders bevorzugt 98% oder mehr und am meisten bevorzugt 99% oder mehr. Vorzugsweise ist die Reaktionszeit 20 Minuten oder mehr, besonders bevorzugt eine Stunde oder mehr und ganz besonders bevorzugt 2 Stunden oder mehr. Vorzugsweise ist die Reaktionszeit 6 Stunden oder weniger, besonders bevorzugt 4 Stunden oder weniger und ganz besonders bevorzugt 3 Stunden oder weniger. Vorzugsweise werden 25 Mol-prozent oder mehr der Carbonsäureeinheiten des hydrophilen Harzes mit einer Base neutralisiert, besonders bevorzugt 50% oder mehr und ganz besonders bevorzugt 65% oder mehr. Die Neutralisation kann ausgeführt werden nach Beendigung der Polymerisation. Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist die Ausgangsmonomermischung auf das vor der Polymerisation gewünschte Niveau neutralisierter Carbonsäuregruppen. Das Endpolymer oder die Ausgangsmonomeren können neutralisiert werden durch Inberührungbringen derselben mit einem salzbildenden Kation. Solche salzbildenden Kationen schließen ein, Alkali, Ammonium, substituiertes Ammonium und auf Amin basierende Kationen. Vorzugsweise wird das Polymer mit einem Alkalihydroxid, wie Natriumhydroxid, neutralisiert.

[0035] Es ist auch möglich, die Polymerisation als Mehrphasenpolymerisation auszuführen, wie als inverse Emulsionspolymerisation oder inverse Suspensionspolymerisation. Bei inverser Emulsionspolymerisation oder inverser Suspensionspolymerisation wird die wäßrige Reaktionsmischung, wie sie zuvor beschrieben wurde, in Form feiner Teilchen in einer Matrix aus einem mit Wasser nicht mischbaren inerten organischen Lösemittel, wie Cyclohexan, suspendiert. Bei dieser Arbeitsweise findet die Polymerisation nach wie vor in der wäßrigen Phase statt, jedoch erlaubt Suspension oder Emulsion dieser wäßrigen Phase in einem organischen Lösemittel bessere Steuerung der exothermen Polymerisationswärme und schafft weiterhin Flexibilität für die Zugabe ein oder weiterer Bestandteile für die wäßrige Reaktionsmischung in gesteuerter Weise zur organischen Phase.

[0036] Inverse Suspensionspolymerisationsverfahren sind detaillierter beschrieben von Obayashi et al., US-Patent Nr. 4,340,706, Flesher et al., US-Patent Nr. 4,506,052, Stanley et al., US-Patent Nr. 4,708,997 und Stanley et al., europäische Patentanmeldung EP-A- 516,925. Wenn inverse Suspensionspolymerisation oder inverse Emulsionspolymerisationsverfahren verwendet werden, können zusätzliche Bestandteile, wie oberflächenaktive Mittel, Emulgatoren und Polymerisationsstabilisatoren, der Gesamtreaktionsmischung zugesetzt werden. Wenn bei einem Verfahren organisches Lösemittel verwendet wird, ist es wichtig, daß das mit einem solchen Verfahren gewonnene hydrogelbildende Polymermaterial behandelt wird, um im wesentlichen allen Überschuß organischen Lösemittels zu entfernen. Es ist beispielsweise besonders bevorzugt, daß die hydrogelbildenden Polymeren nicht mehr als 0,5 Gew.-% Restgehalt an organischem Lösemittel aufweisen.

[0037] Während Gelpolymerisation absorbieren die erfindungsgemäßen vernetzten hydrophilen Harze im allgemeinen das gesamt wäßrige Reaktionsmedium und bilden ein Hydrogel. Das vernetzte hydrophile Harz wird aus dem Reaktor in Form eines wäßrigen Hydrogels gewonnen. Als Hydrogel werden hier durch Wasser gequollene vernetzte hydrophile Harzteilchen bezeichnet. Bei bevorzugten Ausführungsformen enthalten solche Hydrogele 15 Gew.-% oder mehr vernetztes hydrophiles Harz, wobei der verbleibende Rest Wasser ist. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 25 Gew.-% oder mehr vernetztem hydrophilen Harz. Üblicherweise enthält das Hydrogel 50 Gew.-% oder weniger vernetztes hydrophiles Harz und besonders typisch 45 Gew.-% oder weniger vernetztes hydrophiles Harz. Bei Mehrphasenpolymerisation kann das vernetzte hydrophile Harz in Form von Hydrogelteilchen aus dem Reaktionsmedium gewonnen werden durch azeotrope Destillation und/oder Filtration mit anschließender Trocknung. Wenn die Gewinnung durch Filtration erfolgt, müssen Maßnahmen getroffen werden, um die im Hydrogel vorhandenen Lösemittel zu entfernen. Derartige Maßnahmen sind gut bekannter Stand der Technik.

[0038] Nach dem Austragen aus dem Reaktor kann die Teilchengröße der vernetzten hydrophilen Hydrogelharzteilchen ggf. anfänglich mechanisch verringert werden. Die Größe der Gelteilchen nach mechanischer Teilchengrößeverringerung soll derart sein, daß die Teilchen homogen trocknen können, wobei Teilchengrößen von 2 cm oder weniger bevorzugt sind. Die Verkleinerung der Teilchengröße kann durch alle bekannten Verfahren, die das gewünschte Resultat ergeben, erfolgen. Vorzugsweise wird die Teilchengröße des Hydrogels durch Zerhacken ausgeführt. Anschließend werden die vernetzten hydrophilen Hydrogelharzteilchen Bedingungen ausgesetzt, um im wesentlichen das gesamte Wasser und ggf. Lösemittel soweit zu entfernen, daß die wasserabsorbierenden Harzteilchen weiterverarbeitet, verpackt und in absorbierende Gefüge eingebracht werden können. Die Temperatur, bei der getrocknet wird, ist eine ausreichend hohe Temperatur, so daß das Wasser und ggf. Lösemittel in einer vernünftigen Zeit entfernt wird, jedoch nicht so hoch, um Abbau des vernetzten hydrophilen Harzes beispielsweise durch Aufbrechen vernetzender Bindungen im Harz auszulösen. Vorzugsweise beträgt die Temperatur der wasserabsorbierenden Harzteilchen während des Trocknens 170°C oder weniger. Vorzugsweise liegt die Trocknungstemperatur bei 100°C oder darüber und ganz besonders bevorzugt bei 150°C oder darüber. Die Trocknungszeit soll ausreichend sein, um im wesentlichen das gesamte Wasser und ggf. Lösemittel zu entfernen. Im wesentlichen entfernt beinhaltet, daß das gesamte Wasser und ggf. Lösemittel entfernt wird, ausgenommen kleine Mengen, die die Weiterverarbeitung der Teilchen oder ihre Funktion nicht beeinträchtigen. Vorzugsweise beträgt die Minimalzeit zum Trocknen 10 Minuten oder mehr, wobei 15 Minuten oder mehr typisch sind. Vorzugsweise beträgt die Trockenzeit 60 Minuten oder weniger, wobei 20 Minuten oder weniger bevorzugt sind. Bei einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Trocknen unter Bedingungen, unter denen Wasser und ggf. Lösemittel durch Verdampfen aus den absorbierenden Harzteilchen entfernt werden. Dies kann erreicht werden durch Verwendung von Vakuum oder durch Hindurchleiten inerter Gase oder Luft über oder durch Schichten von vernetzten hydrophilen Harzteilchen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform erfolgte das Trocknen in Trocknern, in denen heiße Luft durch oder über Schichten von vernetzten hydrophilen Harzteilchen geblasen wird. Bevorzugte Trockner sind Fließbetttrockner oder Bandtrockner. Alternativ kann auch ein Trommeltrockner verwendet werden. Alternativ kann das Wasser auch durch azeotrope Destillation in gut bekannter Weise entfernt werden.

[0039] Während des Trocknens können die vernetzten hydrophilen Harzteilchen zusammenschmelzen und Blätter oder Agglomerate bilden. Diese Blätter oder Agglomerate dann auf ihren Weg durch Trockenverfahren mechanischen Brecheinrichtungen zugeführt werden. Nach vollständiger Trocknung und bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die vernetzten hydrophilen Harzteilchen weiter mechanisch zerkleinert. Diese Maßnahmen können einschließen, Schneiden, Zerhacken und/oder Mahlen. Grund für die Verringerung der Partikelgröße der wasserabsorbierenden Harzteilchen ist, eine geeignete Teilchengröße für die Endverwendung zu erreichen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die absorbierenden Harzteilchen zerhackt und dann gemahlen. Die Teilchengröße ist vorzugsweise 2 mm oder weniger, besonders bevorzugt 0,8 mm oder weniger. Vorzugsweise haben die Teilchen eine Größe von 0,02 mm oder größer, besonders bevorzugt 0,05 mm oder größer.

[0040] Die vernetzten hydrophilen Harzteilchen können dann weiter an der Oberfläche vernetzt werden, um die Teilchen weiter zu verfestigen. Derartige Arbeitsweisen sind gut bekannter Stand der Technik, beispielsweise aus GB-A-2,119,384.

[0041] Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden nach dem Trocknen und Verringerung der Teilchengröße die vernetzten hydrophilen Harze auf Temperaturen nacherwärmt, bei denen die Absorptionseigenschaften vernetzter hydrophilen Harze verbessert werden. Die Zeitdauer für das Aussetzen solcher Temperaturen wird so gewählt, daß die Absorptionseigenschaften des Harzes verbessert werden. Die vernetzten hydrophilen Harze werden vorzugsweise auf Temperaturen von 170°C oder höher erwärmt, besonders bevorzugt 190°C oder höher und ganz besonders bevorzugt 210°C oder höher. Unter 170°C wurde keine Verbesserung der Absorptionseigenschaften gefunden. Die Temperatur sollte nicht so hoch sein, daß sie Abbau des vernetzten hydrophilen Harzpolymeren verursacht. Vorzugsweise liegt die Temperatur bei 250°C oder niedriger und besonders bevorzugt beträgt sie 230°C oder weniger. Das vernetzte hydrophile Harz wird auf die gewünschte Nacherhitzungstemperatur erwärmt und vorzugsweise auf einer solchen Temperatur mindestens für eine Minute Heizzeit gehalten, besonders bevorzugt mindestens für 5 Minuten. Unter einer Minute tritt keine Verbesserung der Eigenschaften ein. Wenn die Heizzeit zu lang ist, wird es unwirtschaftlich und es besteht das Risiko, daß das vernetzte hydrophile Harz zerstört werden kann. Vorzugsweise wird das vernetzte hydrophile Harz bei der gewünschten Temperatur für mindestens 60 Minuten oder weniger gehalten, vorzugsweise für 30 Minuten oder weniger. Oberhalb 60 Minuten wird keine Verbesserung der Eigenschaften festgestellt. Die Eigenschaften des vernetzten hydrophilen Harzes können eingestellt und maßgeschneidert werden durch Einstellung der Temperatur und der Nachheizzeit. Längere Nacherwärmungszeiten ergeben höhere Absorption unter Belastung, ein niedrigeres Niveau extrahierbarer Stoffe und eine niedrigere Trennschleuderkapazität. Die Verwendung von kurzer Zeiten und niedriger Nacherwärmungstemperaturen ergibt eine höhere Trennschleuderkapazität und höheres Niveau an extrahierbaren Stoffen und eine geringere Absorption unter Belastung.

[0042] Anschließend an die Nacherwärmung können die vernetzten hydrophilen Harze aufgrund statischer elektrischer Aufladung schwierig zu handhaben sein. Es kann deshalb erwünscht sein, die vernetzten hydrophilen Harze wieder zu befeuchten, um die Wirkung der statischen Elektrizität zu verringern oder zu eliminieren. Bei einer anderen Ausführungsform kann die Oberfläche der Harzteilchen mit einem antistatischen Mittel, wie Polyethylenglykol oder Glycerin behandelt werden. Verfahren zum Befeuchten trockener Harze sind gut bekannter Stand der Technik. Bei einer bevorzugten Arbeitsweise wird das trockene, vernetzte hydrophile Harz mit einer ausreichenden Menge von Wasserdampf in Berührung gebracht, um die Wirkungen statischer Elektrizität zu verringern oder zu eliminieren, jedoch nicht so stark, daß Agglomeration des vernetzten hydrophilen Harzes ausgelöst wird. Vorzugsweise wird das trockene, vernetzte hydrophile Harz auf 1 Gew.% oder mehr Wasser, vorzugsweise 5 Gew.-% oder mehr Wasser befeuchtet. Vorzugsweise wird das trockene, vernetzte Harz befeuchtet mit 10 Gew.-% oder weniger von Wasser, besonders bevorzugt mit 6 Gew.-% oder weniger Wasser. Gegebenenfalls können Agglomeration verhindernde oder rehydratisierende Zusätze dem vernetzten hydrophilen Harz zugesetzt werden. Solche Zusätze schließen ein, oberflächenaktive Mittel, inerte organische Teilchen, wie Kieselsäure, siehe beispielsweise US-Patent Nummern 4,386,082; 4,734,478 und DE-A-27 06 135.

[0043] Die Verwendung des erfindungsgemäßen Vernetzers und der Nacherwärmungsschritt ergeben vernetzte hydrophile Harze mit einer besseren Ausgewogenheit der Eigenschaften als es bisher bei den bekannten vernetzten hydrophilen Harzen der Fall ist. Insbesondere ist bei den erfindungsgemäßen vernetzten hydrophilen Harzen bei einer gewählten Trennschleuderkapazität der Gehalt an extrahierbaren Stoffen niedriger und die Absorption unter Belastung im Vergleich zu konventionellen Harzen höher. Alternativ ist bei einem speziellen Absorptionsniveau unter Belastung die Trennschleuderkapazität höher als bei konventionellen Harzen. Die erfindungsgemäßen vernetzten hydrophilen Harzer sind wirksamer als die Harze des Standes der Technik.

[0044] Es liegt ein Gleichgewicht zwischen Trennschleuderkapazität und der Menge an extrahierbaren Stoffen gegenüber Festigkeit und Absorption unter Belastung vor. Die Aufgabe der Erfindung ist es, die Absorption unter Belastung und die Trennschleuderkapazität zu maximieren. Eine Maßnahme ist die Bestimmung des relativen Verhältnisses von Absorption unter Belastung und Trennschleuderkapazität. Je höher die Zahl ist, desto erfolgreicher ist die Erfindung bei der Maximierung der Eigenschaften des wasserabsorbierenden Harzes. Vorzugsweise ist dieses Verhältnis 0,5 oder höher, besonders bevorzugt 0,6 oder höher, ganz besonders bevorzugt 0,8 oder höher und am meisten bevorzugt 1,0 oder höher. Es ist ebenso bevorzugt, daß die Harze eine Absorption unter Belastung von 20 g/g oder mehr aufweisen, vorzugsweise 25 g/g oder mehr, ganz besonders bevorzugt 30 g/g oder mehr. Es ist weiterhin bevorzugt, daß die Harze einen Prozentsatz extrahierbarer Stoffe von 17 Gew.-% der Teilchen oder weniger, vorzugsweise 12 Gew.-% oder weniger und ganz besonders bevorzugt 8 Gew.-% oder weniger aufweisen. Es ist ebenso bevorzugt, daß die Harze eine Trennschleuderkapazität von 25 g/g oder mehr besonders bevorzugt 28 g/g oder mehr aufweisen.

[0045] Die vernetzten hydrophilen Harze fühlen sich trocken an, wenn sie mit Wasser gequollen sind, haben ausgezeichnetes Wiederaufnahmeverhalten für Wasser, das ist das Vermögen eines gequollenen Harzes, zusätzliche Flüssigkeit aufzunehmen und im Gelvolumen zu verteilen und endgültig zu absorbieren. Die vernetzten hydrophilen Harze zeigen niedriges Auftreten von Gelblockade, was sich durch Bildung von Fischaugen und gequollenen Klumpen zeigt. Wenn die erfindungsgemäßen vernetzten hydrophilen Harze in absorbierenden Gefügen verwendet werden, ergeben sie besseres Verhalten, ausgedrückt durch trockenes Anfühlen,

Flüssigkeitszurückhaltung unter Druck und minimales Austreten von Flüssigkeit (Lecken). Allgemein gilt, daß wenn die mechanische Belastung eines hydrophilen Harzes ansteigt, sinkt die Absorptionskapazität. Die erfindungsgemäßen vernetzten hydrophilen Harze zeigen einen niedrigeren Abfall der Absorptionskapazität, wenn die Belastung des Harzes ansteigt.

[0046] Die erfindungsgemäßen vernetzten hydrophilen Harze können für alle Zwecke verwendet werden, bei denen Absorption und Bindung von wäßrigen Flüssigkeiten erwünscht ist. Das absorbierende Gefüge enthält ein absorbierendes Stützgerüst und erfindungsgemäße vernetzte hydrophile Harzteilchen. Bei einer Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen vernetzten hydrophilen Harze in das Gefüge von absorbierendem Material eingemischt oder daran gebunden. Derartige Materialien sind synthetische der natürliche Fasern oder Papier in Form von Geweben oder Vliesen usw., die ein Gefüge bilden. In einem solchen Gefüge dient der Gewebe- oder Vliesaufbau als Docht und transportiert via Kapillarkräfte die Flüssigkeit in die Teilchen des wasserabsorbierenden Harzes, die die Flüssigkeiten binden und zurückhalten. Bei einer anderen Ausführungsform enthält das zu absorbierende Gefüge ein oder mehrere Schichten der vernetzten hydrophilen Harze, die sandwichartig zwischen wasserdurchlässigen Stützschichten angeordnet sind. Bei einer anderen Ausführungsform sind die vernetzten hydrophilen Harze mittels Klebstoff an einer tragenden Struktur befestigt, wie es von Ball in WO 91/18092 beschrieben ist. Beispiele solcher Gefüge sind Windeln, Inkontinenzprodukte für Erwachsene und Hygienetücher.

[0047] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung beschreiben.

[0048] Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich alle Teile und Prozentangaben auf Gewicht.

## Herstellungsverfahren für Harz

[0049] Die vernetzten hydrophilen Harze werden hergestellt in einer Vorrichtung mit vier 300 ml Glaskolben, die mit Thermometern ausgerüstet sind. Ein Wasserbad mit einem Heizer ist in der Lage, alle gleichzeitig verwendeten vier Reaktoren aufzunehmen. Die Verwendung von vier Reaktoren erlaubt vier gleichzeitige Versuche mit unterschiedlichen Vernetzern oder Vernetzergehalten.

[0050] 106,5 g einer 29%-igen wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid und 32,2 g Eiswasser werden in die offenen Reaktoren gegeben. 38,3 g Acrylsäure wird tropfenweise unter leichtem Rühren zugesetzt, um Überschreiten einer Temperatur von 30°C zu vermeiden. Dann werden 0,07 g einer 40% aktives Ethylendiaminpentaacetat enthaltenden Lösung in Wasser (VERSENEX® 80, (* Handelsmarke der The Dow Chemical Company)) der Mischung zugegeben. Die geeignete Menge von Vernetzen wird in 20,7 g Acrylsäure für jede Reaktion aufgelöst und die erhaltenen Mischungen werden zu den zuvor hergestellten Mischungen in den Reaktoren zugesetzt. Nachdem alle Reaktoren beladen sind, wird der gesamte Reaktorsatz geschlossen und das Austreiben von Sauerstoff erfolgt während 30 Minuten durch Hindurchleiten von Stickstoff. Nach dieser Zeit wird das Durchleiten von Stickstoff verringert und es werden 0,14 g einer 15%-igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung, 1 g einer 10%-igen wäßrigen Natriumpersulfatlösung und 0,88 g einer wäßrigen 15igen Ascorbinsäurelösung schrittweise in alle Reaktoren eingegeben. Die Polymerisation beginnt kurz nach dem Einbringen von Ascorbinsäure bei einer Temperatur von 24°C.

[0051] Nachdem die Spitzentemperatur erreicht ist (zwischen 90°C und 100°C), werden die Glasreaktoren 16 Minuten in das Heizbad bei 70°C eingetaucht. Der Reaktor wird dann geöffnet und eine gelatinöse Masse entnommen. Das wäßrige Polymergel wird zu Teilchen granuliert mit einer Größe zwischen 1 und 5 mm mit Hilfe eines Fleischwolfes (Scheibenlöcher 5 mm) und ein Teil wird getrocknet in einem heißen Luftstrom von 160°C für etwa 20 Minuten. Das Polymer wird gemahlen in einem Messerschneider und gesiebt. Die Teilchengrößefraktion zwischen 0,6 und 0,3 mm (30 bis 50 mesh) wird für die Prüfung des Verhaltens und Qualitätsanalyse verwendet. Die Fraktion von 0,2 mm bis 0,3 mm (50 bis 80 mesh) wird zur Bestimmung der Gelfestigkeit verwendet. Die 0,6 bis 0,3 mm (39 bis 50 mesh) Fraktion wird gesammelt und dann 30 Minuten die Trennschleuderkapazität (CC), g/g Absorption unter Belastung (AUL) und die extrahierbare Fraktion nach 16 Stunden (EXR %) bestimmt.

[0052] Verhalten und Qualität der hergestellten vernetzten hydrophilen Harze wird nach folgenden Methoden bestimmt.

## Trennschleuderkapazität (Trennschleudervermögen)

[0053] 200 mg wasserabsorbierende Harzteilchen werden in einem verschließbaren Teebeutel (63,5 × 76,2 mm) angeordnet. Der Teebeutel wird 30 Minuten in eine 0,9%ige Salzlösung getaucht und dann aus der Lösung entfernt und 3 Minuten mit 1600 Upm zentrifugiert. Das Gewichtsverhältnis von absorbierter Salzlösung : wasserabsorbierenden Harzteilchen ist die Absorptionskapazität (CC), auch Trennschleuderkapazität.

Absorption unter Belastung

[0054] Ein Nylonsieb (50 × 50 mm, 100 mesh) wird auf die Oberseite einer perforierten Metallplatte (mit 5 mm Löchern) gelegt, anschließend ein Filterpapier und letztlich ein rostfreier Stahlzylinder mit 26 mm Innendurchmesser und 37 mm Außendurchmesser und einer Höhe von 50 mm, dessen beide Enden offen sind. 167 mg wasserabsorbierende Harzteilchen werden im Zylinder angeordnet und gleichmäßig verteilt und abgedeckt durch ein Vlies mit einem Durchmesser von 26 mm und endgültig nach unten gepreßt mit einem Polytetrafluorethylen beschichteten Kolben von 26 mm Durchmesser, der ein Gewicht trägt. Das Gesamtgewicht von Kolben und Zylinder beträgt 109,4 g. Die Metallplatte mit dem Produkt im Zylinder auf der Oberseite wird in eine 0,9%ige Salzlösung getaucht, so daß das Nylonsieb und die Wasseroberfläche auf dem gleichen Niveau sind, so daß Filterpapier und die wasserabsorbierenden Harzteilchen in der Lage sind, Wasser ohne statischen Druck zu absorbieren. Es wird eine Aufnahmezeit von einer Stunde angewendet. Die Platte wird dann vom Wasserreservoir entfernt und der Überschuß Wasser in den Löchern der Platte und im Nylonsieb mit Papiertaschentüchern abgesaugt. Dann wir das Gewicht von gequollenem Gel entfernt und dieses gewogen. Das Gewichtsverhältnis von Salzlösung, die von den wasserabsorbierenden Teilchen unter Belastung absorbiert wurden, ist die Absorption unter Belastung (AUL).

Gehalt an extrahierbaren Stoffen

[0055] 1 g der wasserabsorbierenden Harzteilchen und 185 ml einer 0,9%igen Salzlösung werden in einer 250 ml Weithalsflasche angeordnet, die verschlossen wird und 16 Stunden in einer Schütteleinrichtung geschüttelt wird. Ein Teil der extrahierten Lösung wird filtriert. Mit Hilfe eines Metrohm Titroprozessors wird der pH-Wert eines definierten Volumens des Filtrates auf pH 10 eingestellt mittels 0,1 N NaOH und schließlich titriert auf pH 2,7 mit 0,1 N Salzsäure, um die Menge des Restmonomers im Filtrat zu ermitteln.

Beispiele 1 bis 20

[0056] Die verwendeten Vernetzen sind Trimethylolpropantriacrylat und Trimethylolpropanpolyoxyethylentriacrylate mit unterschiedlichen Mengen von Ethylenoxideinheiten. Der Vernetzen, Konzentration des Vernetzers und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.
[0057] Ausgewählte vernetzte wasserabsorbierende Harze mit jeweils unterschiedlichen Vernetzern wurden hier geprüft durch Nacherwärmen in der folgenden Weise. Jedes nacherwärmte Harz wird geprüft auf Trennschleuderkapazität, Absorption unter Belastung und Extrahierbares. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Nacherwärmungsverfahren

[0058] Das Nacherwärmen wird ausgeführt durch Aufheizen einer Zone mit heißer Luft aus einer Pistole. Wenn die Zieltemperatur erreicht und stabilisiert ist, wird dann die Probe in der Zone angeordnet und ein Kontaktthermometer in Berührung mit der Probe gebracht. Die Temperatur der Probe wird beobachtet, bis sie sich bei der Zieltemperatur stabilisiert. Die Probe wird bei der Zieltemperatur 20 Minuten gehalten.

TABELLE 1

| Beispiel | Zahl der EO Mole /Einheit | Vernetzergehalt in ppm[6] | Trennschleuderkapazität (g/g) | Extrahierbare Stoffe (%) | ext/CC | Trennschleuderkapazität (g/g)[7] | Absorption unter Belast. (g/g)[7] | Extrahierbare (%) | AUL/CC[7] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1* | 0[1] | 2000 | 41,3 | 19,2 | 0,46 | 25,0 | 26,4 | 7,5 | 1,06 |
| 2* | | 3500 | 37,6 | 13,2 | 0,35 | | | | |
| 3* | | 5000 | 33,2 | 10,0 | 0,30 | | | | |
| 4* | | 6500 | 32,6 | 9,3 | 0,29 | | | | |
| 5* | 3[2] | 2000 | 41,1 | 17,9 | 0,44 | 26,0 | 26,7 | 7,4 | 1,03 |
| 6* | | 3500 | 38,2 | 12,9 | 0,38 | | | | |
| 7* | | 5000 | 35,6 | 11,8 | 0,33 | | | | |
| 8* | | 6500 | 30,1 | 8,6 | 0,29 | | | | |
| 9 | 9[3] | 2500 | 42,6 | 14,3 | 0,34 | 27,6 | 26,7 | 7,4 | 0,97 |
| 10 | | 5000 | 37,8 | 11,9 | 0,32 | | | | |
| 11 | | 6500 | 27,1 | 10,1 | 0,27 | | | | |
| 12 | | 8000 | 35,9 | 8,7 | 0,24 | | | | |
| 13 | 15[4] | 3500 | 42,2 | 14,7 | 0,35 | 29,9 | 28,7 | 7,5 | 0,96 |
| 14 | | 5000 | 38,7 | 11,1 | 0,29 | | | | |
| 15 | | 6500 | 36,6 | 9,5 | 0,26 | | | | |
| 16 | | 8000 | 34,8 | 9,7 | 0,28 | | | | |
| 17 | 20[5] | 4000 | 42,7 | 12,8 | 0,30 | 27,9 | 28,1 | 7,1 | 1,01 |
| 18 | | 5500 | 40,4 | 10,3 | 0,26 | | | | |
| 19 | | 7000 | 36,7 | 8,4 | 0,23 | | | | |
| 20 | | 9000 | 35,9 | 7,9 | 0,22 | | | | |

*Vergleichsbeispiele
[1] CRAYNOR SR 351 Harz
[2] CRAYNOR CN 454 Harz
[3] SARTOMER RO 208 Harz
[4] CRAYNOR CN 435 Harz
[5] SARTOMER SR 415 Harz
[6] Vorhandene Konzentration Vernetzer bezogen auf Acrylsäure
[7] Nach der Nacherwärmung

[0059] Tabelle 1 zeigt die Verwendung von CRAYNOR DN 435 (ein Trimethylolpropanpolyoxyethylen)triacrylate mit 5 Ethylenoxid-Einheiten pro Polyethylenoxykette, die vorteilhaft ist bezüglich Minimierung von extrahierbarem Anteil bei einer gegebenen Absorptionskapazität. Diese Wirkung ist erkennbar aus den hohen Werten von Trennschleuderkapazität, z. B. 40 g/g und mehr.

[0060] **Abb.** 1 ist eine graphische Darstellung des Verhältnisses von extrahierbaren Stoffen (Prozent) zu

Trennschleuderkapazität (g/g) in Anhängigkeit von Trennschleuderkapazität (g/g) für jeden Versuch mit vernetzten hydrophilen Harzen, wobei das Vernetzungsmittel 0,3 und 15 Mole von Ethylenoxidrest pro Mol enthält. **Abb.** 1 zeigt, daß hydrophile Harze, die unter Verwendung von einem Vernetzungsmittel mit 15 Molen Ethylenoxid in jedem Mol Vernetzungsmittel hergestellt wurden, ein niedrigeres Niveau von extrahierbaren Stoffen bei einem gegebenen Trennschleuderkapazität aufweisen als hydrophile Harze, die unter Verwendung von Vernetzern ohne Ethylenoxid oder solchen mit 3 Molen Ethylenoxid pro Mol hergestellt wurden. Dies zeigt, daß die Erfindung die Herstellung von hydrophilen Harzen erlaubt, mit niedrigerem Gehalt an extrahierbaren Stoffen ohne Verringerung der Absorptionskapazität des Harzes.

[0061] **Abb.** 2 ist eine graphische Darstellung des Verhältnisses von Trennschleuderkapazität nach dem Nacherwärmen (CC(T)) zu Trennschleuderkapazität vor dem Erwärmen (CC(o)) in Abhängigkeit von der Zahl der Mole von Ethylenoxid in der Kette des Vernetzers. **Abb.** 2 zeigt, daß durch Nacherwärmen sich die Ausgewogenheit der Eigenschaften mit ansteigender Zahl der Mole von Ethylenoxid und Nacherwärmen verbessert.

Beispiele 21 bis 34

[0062] Zwei Reihen von Beispielen von vernetzen hydrophilen Harzen wurden nach dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt und der Nacherwärmung ausgesetzt. Bei einer Reihe der Proben ist der Vernetzen Trimethylolpropantriacrylat (ohne Ethylenoxid-Einheiten) in einer Menge von 2.150 ppm (Harz A). In der zweiten Reihe ist der Vernetzen Trimethylolpropanpolyethylenoxytriacrylat (5 Mole Ethylenoxid-Einheiten pro Polyoxyethylenkette), verwendet in einer Menge von 3.050 ppm (Harz B). Eine Probe jeder Reihe wird 20 Minuten auf Temperaturen von 180°C bis 250°C erwärmt. Das Trennschleuderkapazität, die Absorption unter Belastung und der Gehalt an extrahierbaren Stoffen wurden, wie zuvor beschrieben, ermittelt und die Werte in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2

| Beispiel | Harz | Nachheiztemperatur T (°C) | CC (g/g) | AUL (g/g) | Extrahierbare Stoffe (%) | CC/CC(o)[2] % | AUL/AUL(o)[3] | EXT/EXT(o)[4] | AUL/CC | EXT/CC |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21 | A[1] | keine | 40.9 | 7.8 | 17.6 | – | – | – | 0.19 | 0.43 |
| 22 | B | | 45.5 | 6.3 | 18.4 | – | – | – | 0.14 | 0.40 |
| 23 | A[1] | 180 | 38.1 | 9.6 | 13.3 | 0.93 | 1.23 | 0.76 | 0.25 | 0.35 |
| 24 | B | | 45.0 | 13.5 | 16.0 | 0.99 | 2.14 | 0.86 | 0.3 | 0.35 |
| 25 | A[1] | 190 | 33.9 | 21.9 | 11.0 | 0.83 | 2.81 | 0.63 | 0.65 | 0.32 |
| 26 | B | | 42.1 | 20.3 | 14.3 | 0.93 | 3.2 | 0.77 | 0.48 | 0.34 |
| 27 | A[1] | 200 | 33.2 | 20.0 | 11.2 | 0.81 | 2.56 | 0.64 | 0.60 | 0.34 |
| 28 | B | | 41.3 | 21.8 | 13.4 | 0.91 | 3.46 | 0.73 | 0.53 | 0.32 |
| 29 | A[1] | 210 | 27.6 | 23.8 | 9.4 | 0.67 | 3.05 | 0.53 | 0.86 | 0.34 |
| 30 | B | | 39.2 | 26.3 | 12.6 | 0.86 | 4.17 | 0.68 | 0.67 | 0.32 |
| 31 | A[1] | 220 | 25.8 | 24.9 | 7.7 | 0.63 | 3.19 | 0.44 | 0.96 | 0.30 |
| 32 | B | | 36.2 | 29.6 | 11.3 | 0.80 | 4.7 | 0.61 | 0.82 | 0.31 |
| 33 | A[1] | 230 | 25.5 | 26.7 | 7.1 | 0.62 | 3.42 | 0.40 | 1.05 | 0.28 |
| 34 | B | | 34.9 | 31.3 | 10.7 | 0.77 | 4.97 | 0.58 | 0.90 | 0.31 |

[1]Kein erfindungsgemäßes Beispiel

[2]Verhältnis Trennschleuderkapazität nach Nacherwärmung : Trennschleuderkapazität vor Nacherwärmung (CC(o))).

[3]Verhältnis von Absorption unter Belastung nach Nacherwärmung : Absorption unter Belastung vor Nacherwärmung (AUL(o)).

[4]Extrahierbare Stoffe nach Nacherwärmung : extrahierbare Stoffe vor Nacherwärmung (EXT(o)).

[0063] **Abb.** 3 ist eine graphische Darstellung des Verhältnisses von CC(T)/CC(0) in Abhängigkeit von der Temperatur von 180°C bis 230°C für Harz A und Harz B. CC(T) ist die Trennschleuderkapazität im Anschluß an die Nacherwärmung und CC(0) ist die Trennschleuderkapazität vor dem Nacherwärmen. **Abb.** 3 zeigt, daß

ein hydrophiles Harz vernetzt mit einem erfindungsgemäßen Vernetzen (15 Mole Ethylenoxid-Einheiten) weniger wärmeempfindlich ist als Harze, die mit einem bekannten Vernetzen (0 Mole Ethylenoxid) vernetzt wurden, weil mit ansteigender Nacherwärmungstemperatur das Verhältnis CC(T)/CC(0) schneller abfällt bei den Harzen des Standes der Technik als bei Harzen, die mit erfindungsgemäßen Vernetzern vernetzt wurden.

[0064] **Abb.** 4 zeigt eine graphische Darstellung des Verhältnisses AUL(T)/AUL(0) für Harz A und Harz B bei Temperaturen von 180°C bis 230°C. AUL(T) ist die Absorption unter Belastung nach der Nacherwärmung bei der ausgewählten Temperatur und AUL(0) ist die Absorption unter Belastung vor dem Nacherwärmen. **Abb.** 4 zeigt, daß die Absorption unter Belastung für Harz B höher ist bei jeder Temperatur als die von Harz A. Der Anstieg der Absorption unter Belastung ist für Harz B größer als für Harz A, wenn die Temperatur des Nacherwärmens ansteigt.

[0065] **Abb.** 3 und 4 kombiniert zeigen, daß Harz B einen stärkeren Anstieg der Absorption unter Belastung und einen geringeren Abfall der Trennschleuderkapazität bei jeder Temperatur aufweist als Harz A.

[0066] **Abb.** 5 zeigt graphisch die Absorption unter Belastung in Abhängigkeit von Trennschleuderkapazität für beide Harze, Harz A und Harz B bei jeder Nacherwärmungstemperatur. Die Kurve zeigt, daß Harz B wesentlich ausgeglichenere Eigenschaften aufweist als Harz A. Bei einem ausgewählten AUL hat Harz B eine höhere Trennschleuderkapazität (Absorptionskapazität) als Harz A. Alternativ zeigt Harz B bei einer ausgewählten Trennschleuderkapazität (Absorptionskapazität) eine höhere AUL als Harz A.

[0067] **Abb.** 6 zeigt das Verhältnis der Absorption unter Belastung (AUL) : Trennschleuderkapazität (CC) in Abhängigkeit von der Trennschleuderkapazität des Harzes A und des Harzes B bei jeder Nacherwärmungstemperatur. **Abb.** 6 zeigt, daß bei einer ausgewählten Trennschleuderkapazität das Verhältnis von Absorption unter Belastung : Trennschleuderkapazität für Harz B höher ist als für Harz A.

[0068] **Abb.** 3 bis 6 zusammen belegen, daß die Verwendung der erfindungsgemäßen Vernetzen zu einer signifikanten Verbesserung in der Absorption unter Belastung bei nacherwärmten Harzen mit gleichzeitig geringerer Verringerung der Trennschleuderkapazität (Absorptionskapazität) führen als für die mit Vernetzen des Standes der Technik vernetzten Harze (Harz A).

[0069] **Abb.** 7 zeigt den Gehalt an extrahierbaren Stoffen von Harzen A und B bei jeder Nacherwärmungstemperatur in Abhängigkeit vom Trennschleuderverhalten. **Abb.** 8 zeigt das Verhältnis von extrahierbaren Stoffen. Trennschleuderverhalten in Abhängigkeit von Trennschleuderkapazität für Harz A und Harz B bei jeder Nacherwärmungstemperatur. **Abb.** 7 und 8 zeigen, daß die Verwendung des erfindungsgemäßen Vernetzers (Harz B) höhere Trennschleuderkapazität (Absorptionskapazität) bei einem gegebenen Gehalt an extrahierbaren Stoffen ergibt als ein Harz, das mit einem Vernetzen nach dem Stand der Technik (Harz A) vernetzt wurde.

Beispiel 35

[0070] Eine Probe eines hydrophilen Harzes vernetzt mit 3.050 ppm Trimethylolpropanpolyoxyethylentriacrylat (15 Mole Ethylenoxid-Einheiten pro Mol Vernetzen) wird nacherwärmt für 30 Minuten bei 230°C, wie zuvor beschrieben (Harz C). Ein hydrophiles Harz vernetzt mit 2.150 ppm Trimethylolpropantriacrylat (ohne Ethylenoxid) wird nacherwärmt während 20 Minuten bei 190°C (Harz D). Die Absorption unter Belastung nach 30 Minuten beträgt für Harz C 31,3 g/g. Die Absorption unter Belastung für Harz D beträgt nach 60 Minuten 21,9 g/g. Die Absorption unter Belastung (AUL) nach verschiedenen Absorptionszeiten wurde für beide Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Abb.** 9 graphisch wiedergegeben. **Abb.** 10 zeigt das Verhältnis von AUL(T) nach 60 Minuten in Abhängigkeit von der Zeit für Harz C und Harz D. **Abb.** 9 und 10 zeigen, daß die Absorptionsgeschwindigkeit von Harz C schneller ist als die von Harz D. Es zeigt, daß die erfindungsgemäßen vernetzten hydrophilen Harze (Harz C) Flüssigkeiten schneller absorbieren und besser zurückhalten unter Belastung als Harze, die mit einem Vernetzer nach dem Stand der Technik (Harz D) vernetzt wurden.

Beispiel 36

[0071] Ein hydrophiles Harz vernetzt mit 8.000 ppm Trimethylolpropanpolyoxyethylentriacrylat (15 Mole Ethylenoxid-Einheiten pro Mol Vernetzen) wird 10 Minuten auf 215°C, wie zuvor beschrieben (Harz E), erwärmt. Harz E hat eine anfängliche Trennschleuderkapazität vor der Nacherwärmung von 35 g/g und eine endgültige Trennschleuderkapazität von 29 g/g nach der Nacherwärmung. Ein zweites hydrophiles Harz wurde mit 6.500 ppm Trimethylolpropantriacrylat vernetzt (0 Mole Ethylenoxid) und nicht nacherwärmt. Das Harz hat eine Trennschleuderkapazität von 29,4 g/g und wird als Harz F verwendet. Bei beiden Harzen wurde die Absorption unter Belastung (AUL) geprüft bei verschiedenen Zeiten während einer Stunde. Harz E zeigt eine AUL von 29,6 g/g nach einer Stunde und Harz F hat eine AUL von 22,3 g/g nach einer Stunde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 wiedergegeben. **Abb.** 12 zeigt das Verhältnis von AUL bei verschiedenen Zeiten : AUL nach einer Stunde in Abhängigkeit von der Zeit für beide Harze, Harz E und Harz F. **Abb.** 12 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Harze schnellere Absorption und besseres Zurückhalten der Flüssigkeit aufweisen als Harze des Standes der Technik (Harz F). Das AUL von Harz E und F wurde unter variierenden Belastungen von 0 bis 70,31

g/cm$^3$ (0 bis 1,0 psi) bestimmt. **Abb.** 13 zeigt die Ergebnisse in graphischer Form.

Beispiel 37

[0072] Eingesetzt werden 100 g vernetztes hydrophiles Harz in Pulverform, vernetzt mit 8.000 ppm Trimethylolpropanpolyoxyethylentriacrylat (15 Mole Ethylenoxid-Einheiten pro Mol Vernetzen). Es weist eine CC von 35 g/g und 9,7% extrahierbare Stoffe auf. Das Harz wird sorgfältig gemischt mit einer Formulierung, bestehend aus 300 mg Polyoxyethylen – 20 – Sorbitollanolinderivat (Handelsname von ICI 61425) und 9 g Isopropanol und 1,5 g Wasser, um die Oberfläche der Harzteilchen mit der Formulierung zu beschichten. Das beschichtete Harz wird anschließend mit Wärme nachbehandelt bei 170°C während 10 Minuten. Das erhaltene Harz hat ein CC von 33,5 g/g, einen AUL von 30,2 g/g, und der Gehalt an extrahierbaren Stoffen beträgt 8,4%.

Beispiel 38

[0073] 100 g vernetzten hydrophilen Harzes vernetzt mit 3.500 ppm Trimethylolpropanpolyoxyethylentriacrylat (15 Mole von Ethylenoxid-Einheiten) mit einem CC von 41,5 g/g und einem Extraktgehalt von 14,7% in Pulverform wird sorgfältig gemischt in einer Formulierung, bestehend aus 300 mg Glycerin, 150 mg Polyoxyethylen-20-Sorbitollanolinderivat und 750 mg Wasser, um die Oberfläche der Teilchen damit zu beschichten. Das beschichtete Harz wird nacherwärmt, wie zuvor beschrieben, während 10 Minuten bei 200°C. Das erhaltene Harz hat ein CC von 30,6 g/g, eine AUL von 29,5 g/g, und 1,1% extrahierbare Stoffe sind vorhanden.

**Patentansprüche**

1. Vernetztes, hydrophiles Harz, enthaltend ein carboxylgruppenhaltiges, hydrophiles Harz, das mit einer Verbindung der Formel

$R^1$-(O(CH($R^3$)CH($R^3$)O)y-C(O)-$R^2$)$_x$

vernetzt ist, in der jedes $R^1$ unabhängig voneinander eine mehrwertige, geradkettige oder verzweigte $C_{3-6}$-Alkyleinheit ist,
jedes $R^2$ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte $C_{2-10}$-Alkenyleinheit ist,
jedes $R^3$ Wasserstoff ist,
jedes x unabhängig voneinander 2 oder mehr ist und,
wenn x = 2 ist, jedes y unabhängig voneinander 3–8 ist, und wenn x = 3 oder mehr ist, jedes y unabhängig voneinander von 2–7 ist.

2. Harz nach Anspruch 1, wobei das carboxylgruppenhaltige, hydrophile Harz ein Polymer enthält von i) einem oder mehreren aus einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäureanhydrid oder einem Salz derselben und, gegebenenfalls, ii) einem oder mehreren Comonomeren aus einem Acrylamid, einem Vinylpyrrolidon, einer Vinylsulfonsäure, einem Acrylnitril, einem Cellulosemonomer, einem modifizierten Cellulosemonomer, einem Polyvinylalkoholmonomer oder einem hydrolysierten Stärkemonomer.

3. Harz nach Anspruch 1 oder 2, wobei jedes $R^2$ eine geradkettige oder verzweigte $C_{2-4}$-Alkenyleinheit ist,
jedes x 2–4 ist und
jedes y 3–7 ist.

4. Harz nach einem der Ansprüche 1–3, wobei das Vernetzungsmittel in einer Menge von 1.000–50.000 Gewichtsteilen pro Million Gewichtsteile, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, vorhanden ist.

5. Harz nach einem der Ansprüche 1–4, wobei das Monomer i) Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Salz derselben ist.

6. Harz nach einem der Ansprüche 1–5, welches eine Zentrifugenkapazität von 25 g/g oder mehr, eine Absorption unter Belastung von 25 g/g oder mehr und ein Verhältnis von Absorption unter Belastung zur Zentrifugenkapazität von 0,6 oder mehr aufweist.

7. Verfahren zum Herstellen eines vernetzten, hydrophilen Harzes nach einem der Ansprüche 1–5 durch
A) Inberührungbringen i) eines oder mehrerer aus einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, einem ethylenisch ungesättigten Säureanhydrid oder einem Salz derselben und, gegebenenfalls, ii) eines oder mehrerer

aus einem Acrylamid, einem Vinylpyrrolidon, einer Vinylsulphonsäure, einem Acrylnitril, einem Cellulosemonomer, einem modifizierten Cellulosemonomer, einem Polyvinylalkohol oder einem Stärkehydrolysat mit iii) einer vernetzenden Verbindung in einem wässrigen Medium, gegebenenfalls in Gegenwart eines radikalischen oder Redoxinitiatorsystems unter solchen Bedingungen, dass ein vernetztes, hydrophiles Harz entsteht, wobei die vernetzende Verbindung die Formel aufweist:

$R^1$-(O(CH($R^3$)CH($R^3$)o)y-C(O)-$R^2$)$_x$,

in der jedes $R^1$ unabhängig voneinander eine mehrwertige, geradkettige oder verzweigte $C_{3-6}$-Alkyleinheit ist,
jedes $R^2$ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte $C_{2-10}$-Alkenyl ei nhei t ist,
jedes $R^3$ Wasserstoff ist,
jedes x unabhängig voneinander 2 oder mehr ist und
wenn x = 2 ist, jedes y unabhängig voneinander 3–8 ist, und
wenn x = 3 oder mehr ist, jedes y unabhängig voneinander 2–7 ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, welches weiterhin aufweist:
B) Zurückgewinnen des vernetzten, hydrophilen Harzes aus dem Reaktor in Form eines Hydrogels,
C) Trocknen des Hydrogels des vernetzten, hydrophilen Harzes unter solchen Bedingungen, dass das verbleibende Wasser und mit Wasser mischbare Lösemittel, die im Hydrogel des hydrophilen Harzes vorhanden sind, im Wesentlichen entfernt werden, und
D) gegebenenfalls mechanisches Verringern der Teilchengröße des getrockneten hydrophilen Harzes.

9. Verfahren nach Anspruch 8, welches weiterhin aufweist:
E) Erwärmen der Teilchen des vernetzten, hydrophilen Harzes unter solchen Bedingungen, dass das vernetzte, hydrophile Harz eine Zentrifugenkapazität von 25 g/g oder mehr, eine Absorption unter Belastung von 25 g/g oder mehr und ein Verhältnis von Absorption unter Belastung zur Zentrifugenkapazität von 0,6 oder mehr aufweist.

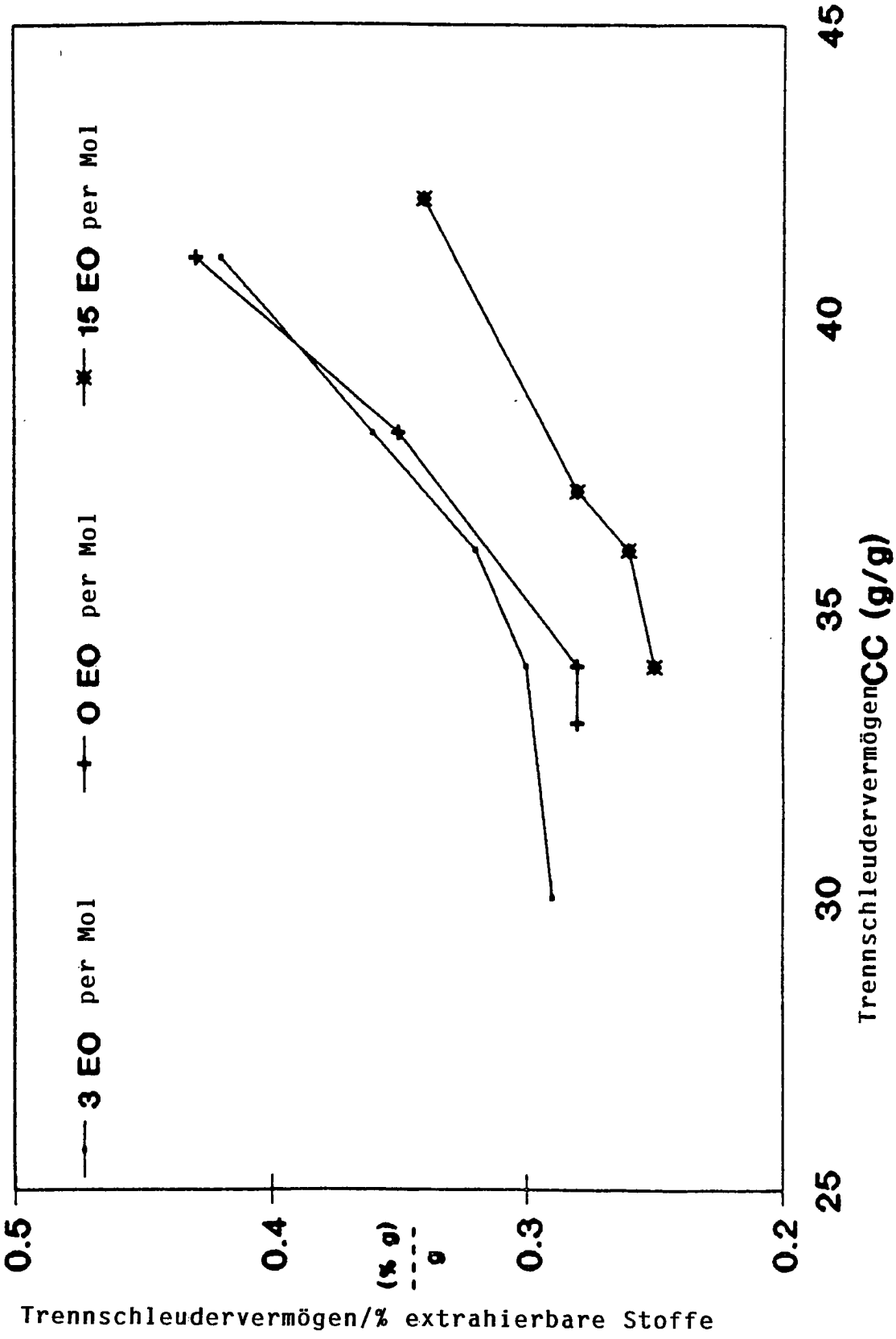
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Erwärmungstemperatur 170°C bis 250°C beträgt und die Erwärmungsdauer 1 bis 60 Minuten beträgt.

11. Absorbierendes Gefüge, enthaltend einen Träger und vernetzte Teilchen hydrophilen Harzes nach einem der Ansprüche 1–6.

Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

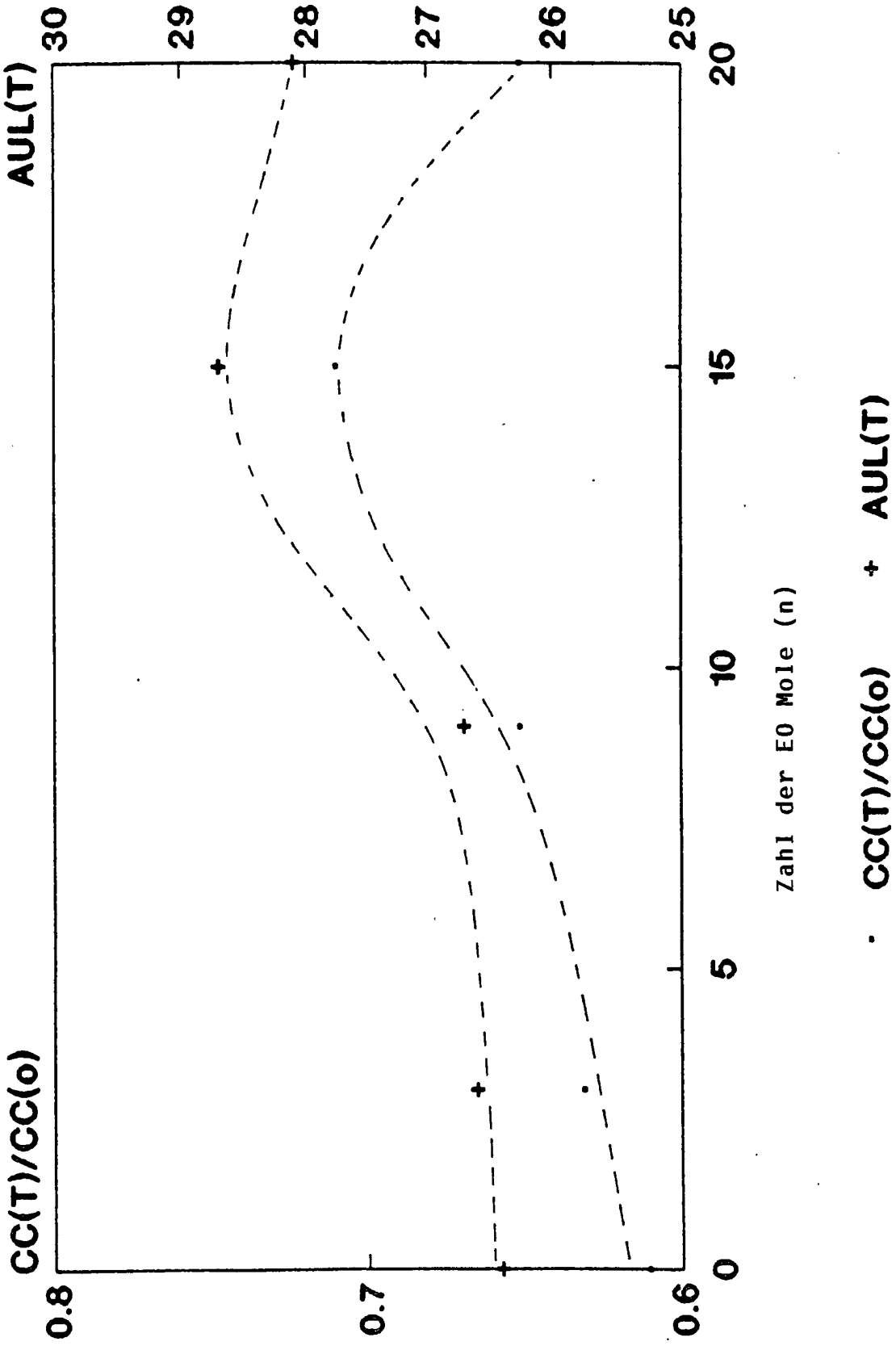
**Anhängende Zeichnungen**

FIGUR 1

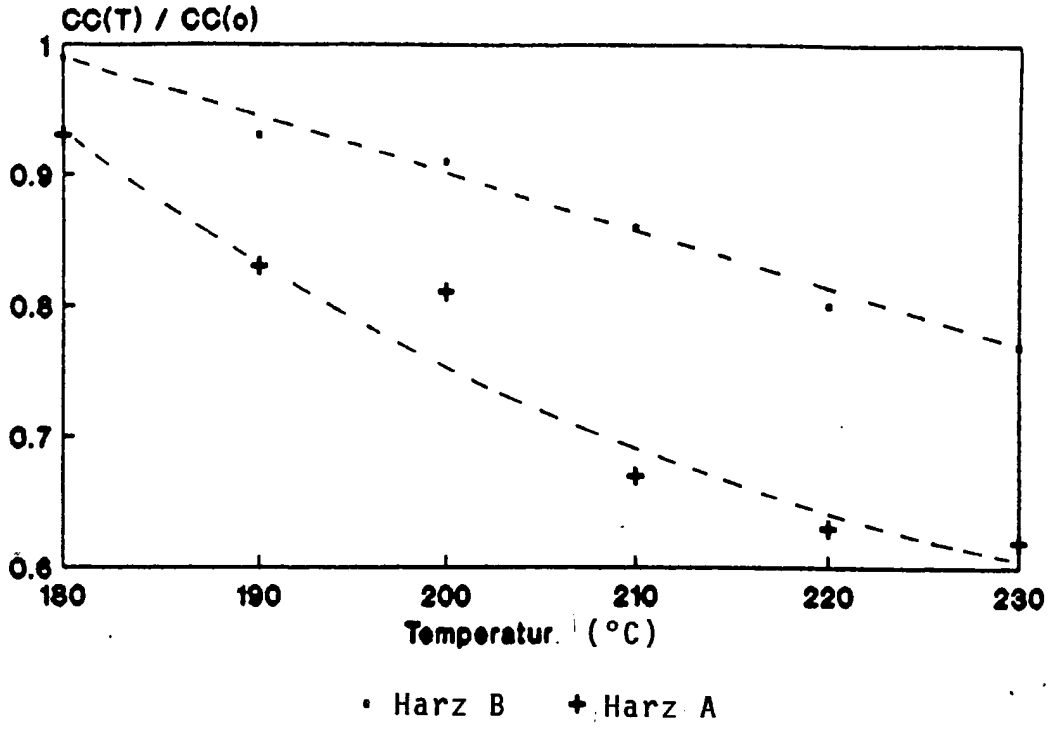



1/8

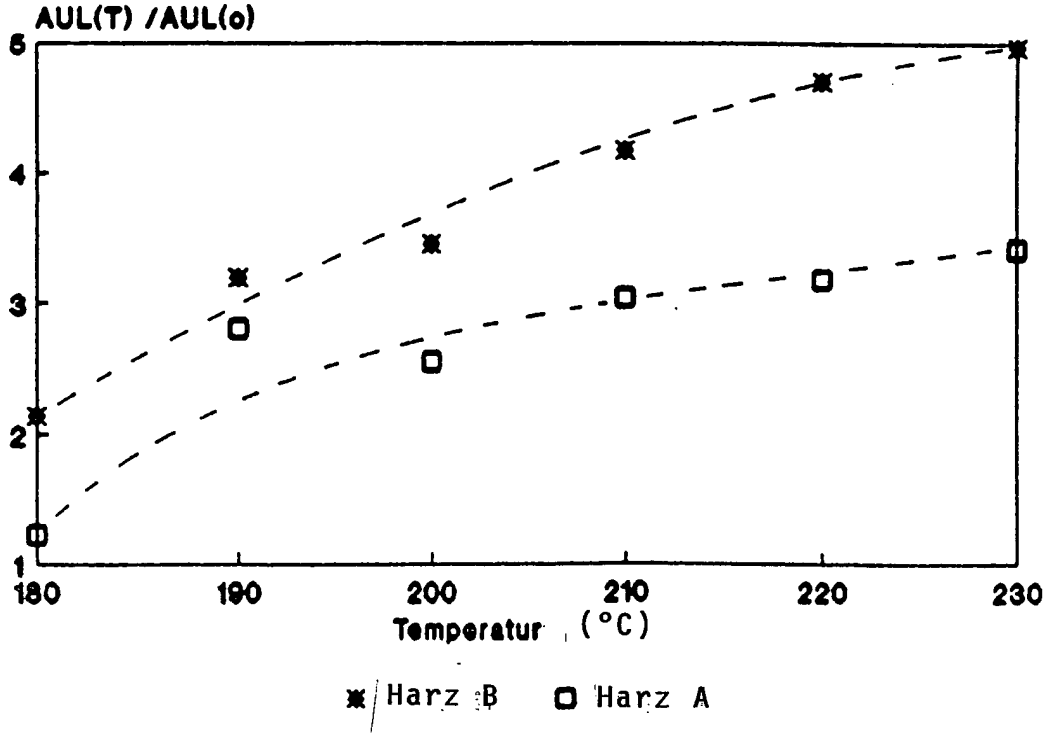
Figur 2


AUL(T)
30
29
28
27
26
25
20
15
10
5
0
CC(T)/CC(o)
0.8
0.7
0.6
Zahl der EO Mole (n)
· CC(T)/CC(o) + AUL(T)

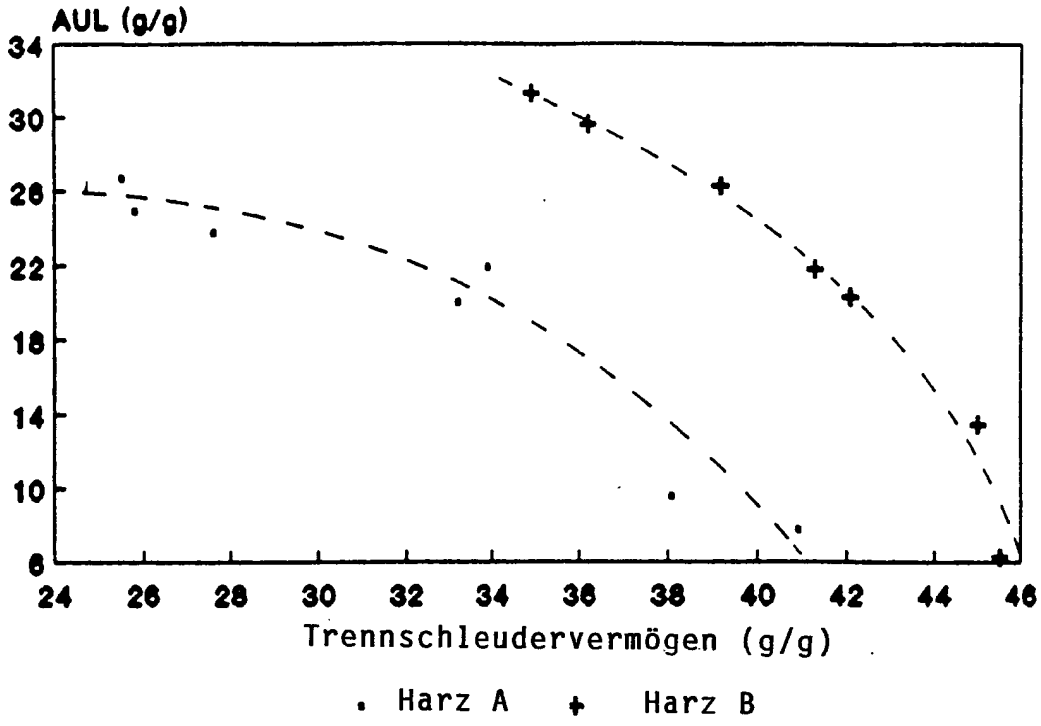
Figur 3



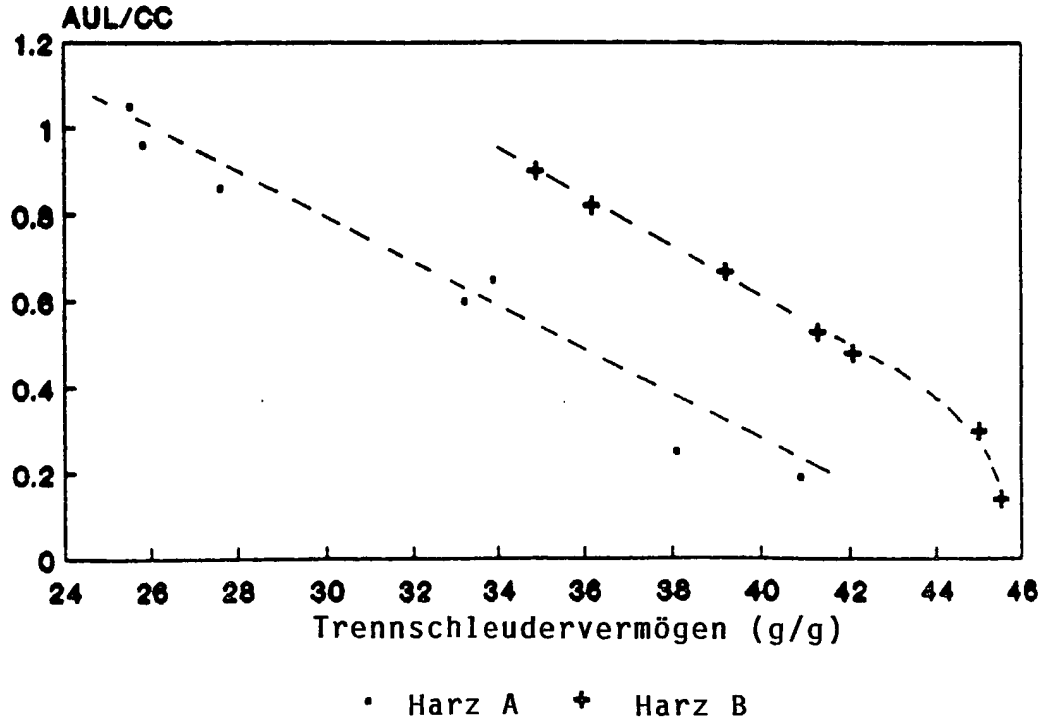

Figur 4



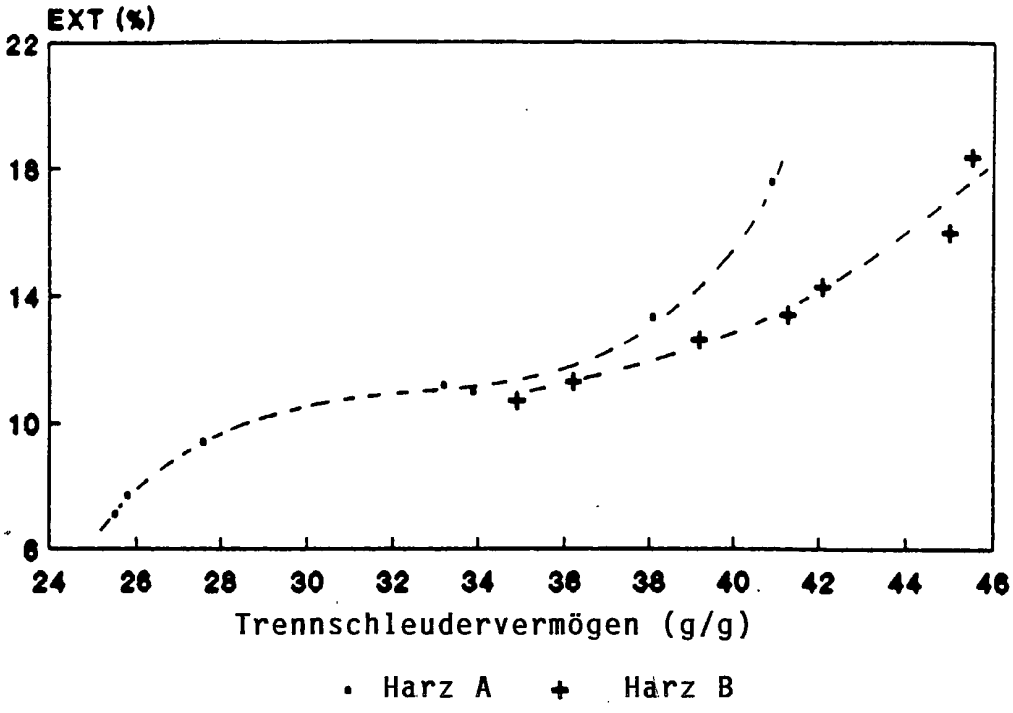
Figur 5



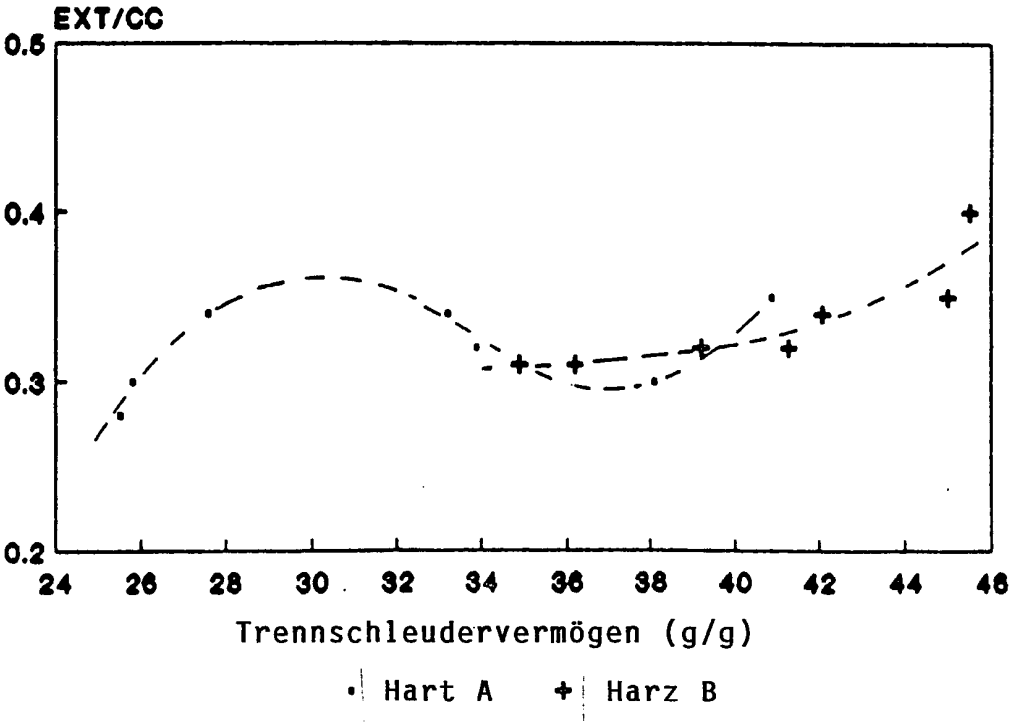

Figur 6



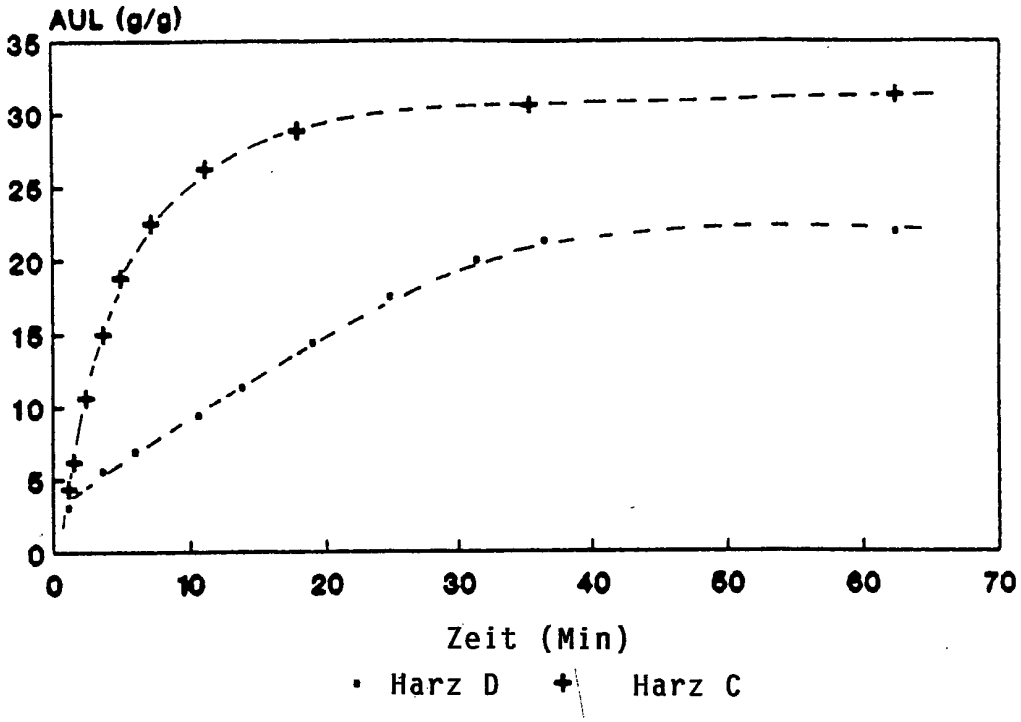
Figur 7



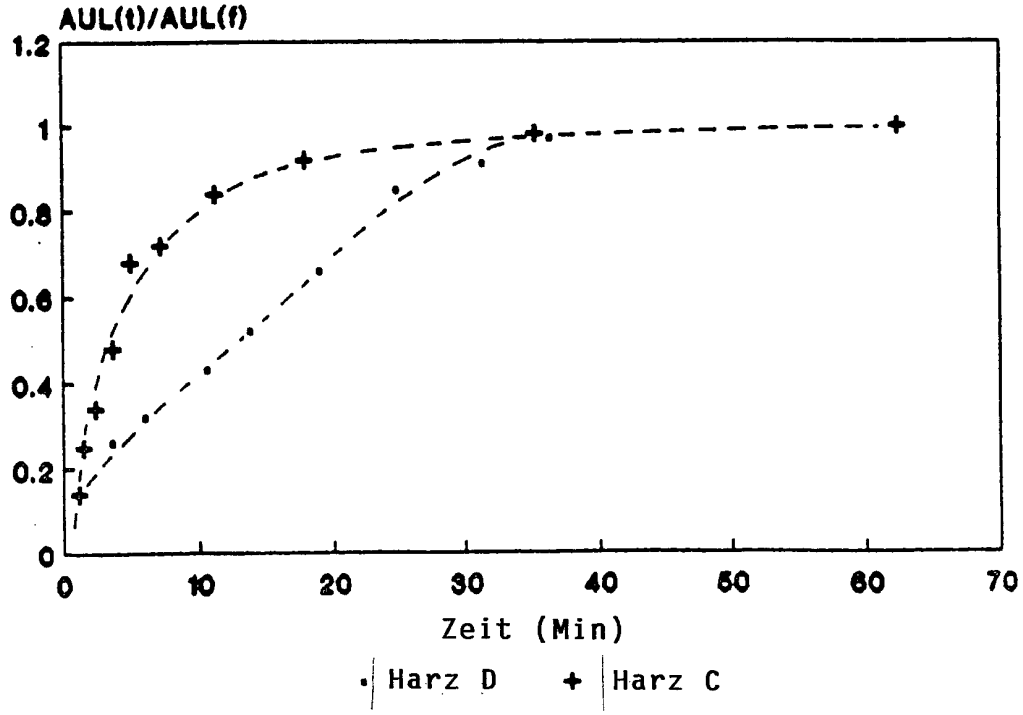

Figur 8



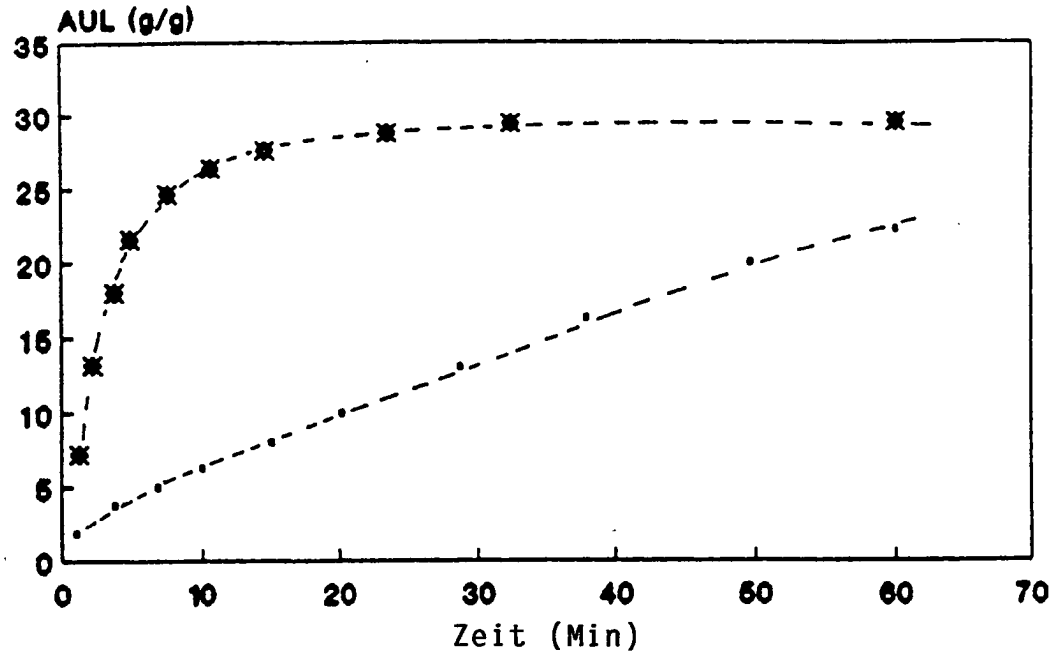
Figur 9



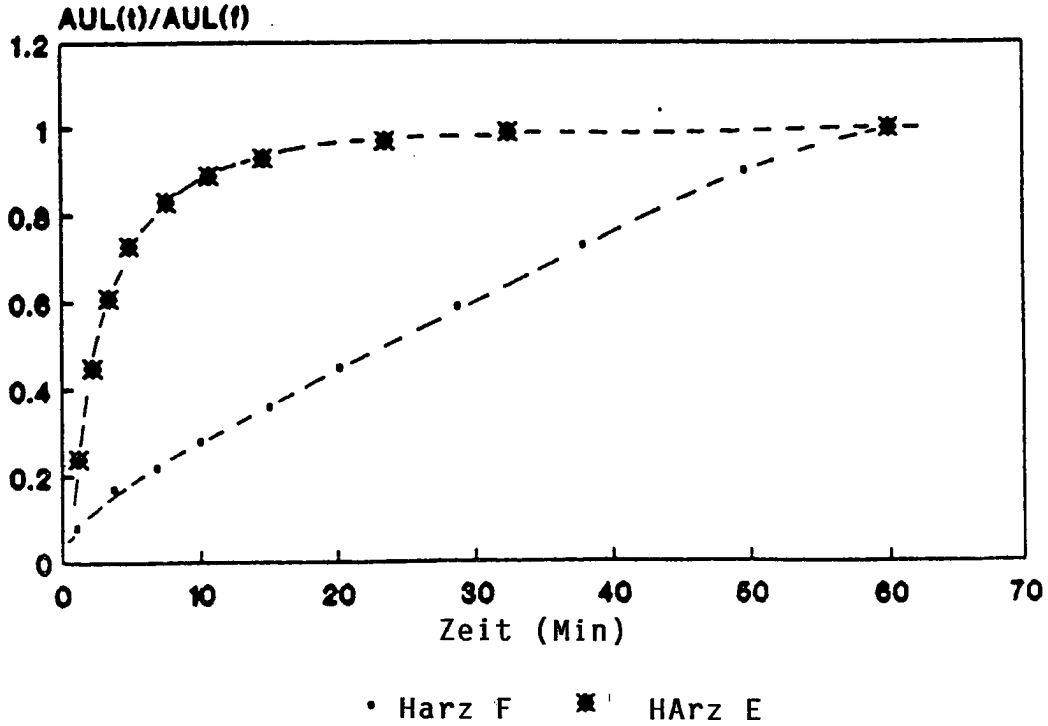

Figur 10



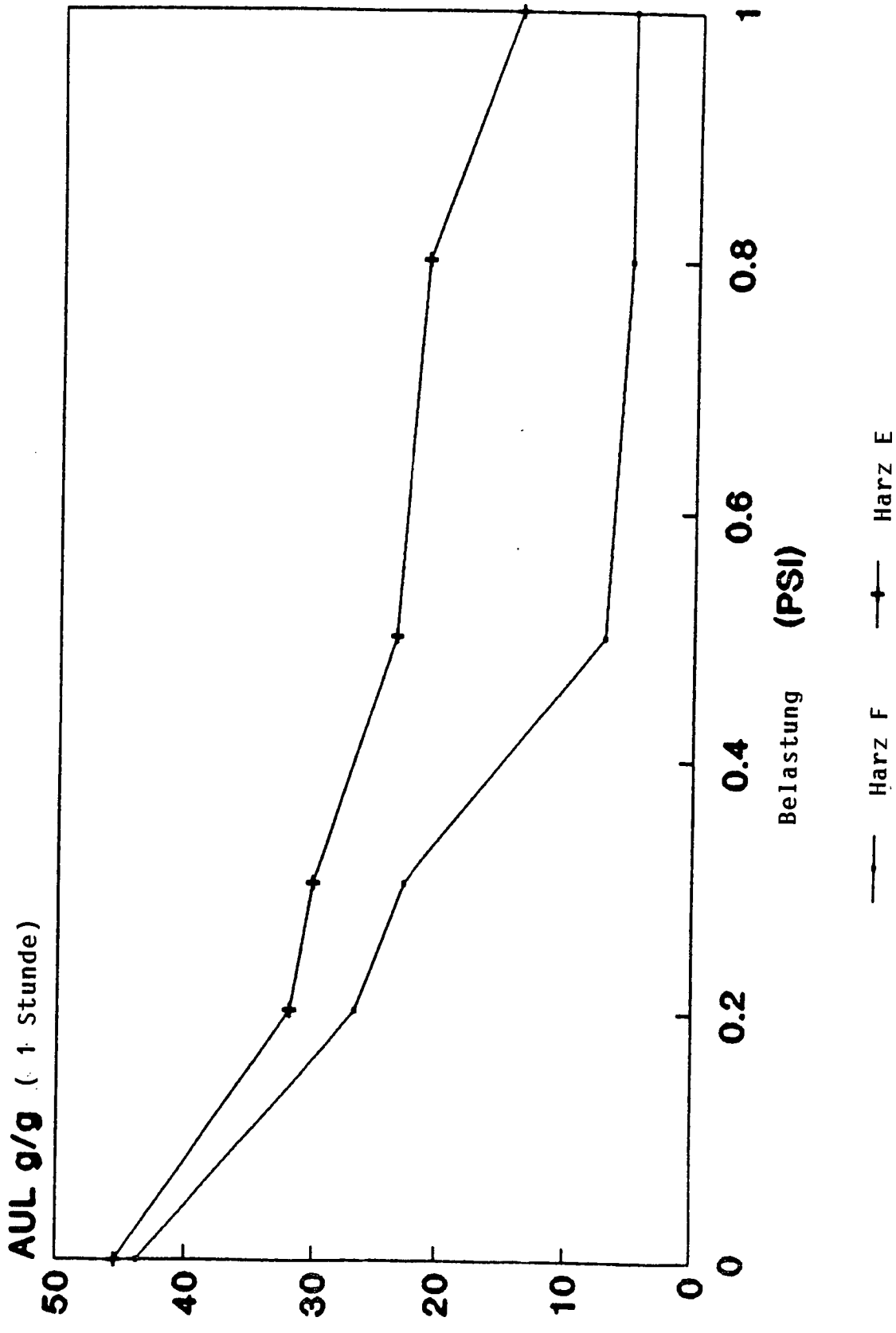
Figur 11




Figur 12



Figur 13


AUL g/g ( 1 Stunde)
50
40
30
20
10
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
Belastung (PSI)
Harz F
Harz E