



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08J 9/30, C08L 33/02, A61L 15/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/17397</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 15. Mai 1997 (15.05.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/04644 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. Oktober 1996 (25.10.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 40 951.5      3. November 1995 (03.11.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HÄHNLE, Hans-Joachim [DE/DE]; Prager Strasse 27, D-67069 Ludwigshafen (DE). WALTER, Manfred [DE/DE]; Hans-Purmann-Allee 18, D-67346 Speyer (DE). TROPSCH, Jürgen [DE/DE]; Im Oberen Berg 81, D-67354 Römerberg (DE). SCHORNICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE). ANSTOCK, Thomas [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 9, D-67256 Weisenheim (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, HU, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> WATER-ABSORBENT CELLULAR CROSSLINKED HYDROGEL POLYMERS		
<b>(54) Bezeichnung:</b> WASSERABSORBIERENDE, SCHAUMFÖRMIGE, VERNETZTE HYDROGEL-POLYMERE		
<b>(57) Abstract</b>  The invention concerns water-absorbent cellular crosslinked-polymer materials produced by (I) foaming a polymerizable aqueous mixture containing: (a) acid-group-containing monoethylenically unsaturated monomers which have been neutralized to at least 50 mol %; (b) optionally, other monoethylenically unsaturated monomers; (c) crosslinking agents; (d) initiators; (e) 0.1 to 20 % by wt. of at least one surfactant; (f) optionally, at least one solubilizer and (g) optionally, thickeners, foam stabilizers, polymerization-control agents, fillers and/or cell-nucleation agents, the foaming being carried out by dispersing throughout the mixture fine bubbles of a gas which is inert to radicals, and (II) polymerizing the foamed mixture to form a cellular hydrogel and adjusting the water content of the cellular hydrogel to 1 to 45 % by wt. The invention also concerns methods of producing such polymer materials and their use in personal-hygiene articles used to absorb body fluids and in bandage material used to cover injuries.		
<b>(57) Zusammenfassung</b>  Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate, die erhältlich sind durch (I) Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind; (b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere; (c) Vernetzer; (d) Initiatoren; (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids; (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und (g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbildner enthält, wobei das Schäumen durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases erfolgt; und (II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels und Einstellen des Wassergehalts des schaumförmigen Polymerisats auf 1 bis 45 Gew.-%, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Sanitärartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden und im Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**WASSERABSORBIERENDE, SCHAUMFORMIGE, VERNETZTE HYDROGEL-POLYMERE****5 Beschreibung**

Die Erfindung betrifft wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate, Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Sanitärartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten und in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden eingesetzt werden.

Wasserabsorbierende, vernetzte Polymerisate werden als Superabsorber oder superabsorbierende Polymere bezeichnet, weil sie in der Lage sind, ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an wäßrigen Flüssigkeiten unter Ausbildung von Hydrogelen aufzunehmen. In der Praxis werden Superabsorber beispielsweise in Windeln zur Absorption von Urin eingesetzt. Die Superabsorber haben die Eigenschaft, die absorbierte Flüssigkeit auch unter mechanischer Belastung zurückzuhalten.

Um die anwendungstechnischen Eigenschaften von Superabsorbern zu variieren, sind zwei unterschiedliche Typen von Schäumen bekannt, (1) Mischungen, die Superabsorber in einer geschäumten Matrix enthalten, und (2) Schäume, die aus einem superabsorbierenden Material bestehen.

Ein unter die Kategorie (1) fallender Schaum wird beispielsweise aus einer Mischung hergestellt, die einerseits Komponenten für die Bildung eines Polyurethanschaums und andererseits polymerisierbare Monomere, einen Vernetzer und einen Polymerisationsinitiator zur Herstellung eines Superabsorbers enthält. Aus einer solchen Mischung wird in einer Polykondensationsreaktion aus den Polyurethankomponenten der Schaum gebildet, der den durch Polymerisation der Monomeren entstehenden Superabsorber in Form eines interpenetrierenden Netzwerkes enthält, vgl. US-A-4 725 628, US-A-4 725 629 und US-A-4 731 391.

Aus der US-A-4 985 467 ist ein Polyurethanschaum bekannt, der einen Superabsorber chemisch gebunden enthält. Außerdem sind Kombinationen von Latex-Schäumen bekannt, in die nach dem Schaumprozeß superabsorbierende, feinteilige Materialien eingearbeitet werden, vgl. EP-A-427 219 und US-A-4 990 541.

Zu der Kategorie (2) von Schäumen gehören beispielsweise solche Produkte, die dadurch erhalten werden, daß man einen vorgefertigten Superabsorber in einem Extruder mit einer Polyhydroxyverbin-

und einem Treibmittel bei erhöhter Temperatur mischt. Beim Auspressen der Mischung aus dem Extruder bildet sich der Schaum. Verfahren dieser Art sind beispielsweise in der US-A-4 394 930, US-A-4 415 388 und GB-A-2 136 813 beschrieben.

5

Aus US-A-4 529 739 und US-A-4 649 154 sind Verfahren zur Herstellung von Schäumen bekannt, wobei man ein wasserquellbares, COOH-Gruppen tragendes Material mit einem Treibmittel aufschäumt, das in einer Neutralisierungsreaktion mit den COOH-Gruppen des Polymeren das Treibgas freisetzt.

Gemäß den Angaben in der WO-A-94/22502 werden superabsorbierende Schäume auf Basis von vernetzten, teilweise neutralisierten Polycarboxylaten dadurch hergestellt, daß man eine Monomermischung mit einem in Wasser unlöslichen Treibmittel schäumt, das einen Siedepunkt unterhalb von 50°C hat, und den Schaum praktisch gleichzeitig mit dem Schäumen auspolymerisiert.

Aus der EP-A-04 21 264 ist die Herstellung schaumartiger Superabsorber bekannt, wobei man eine wäßrige Monomermischung, die eine Ölphase emulgiert enthält, polymerisiert. Das Öl wirkt hierbei als Platzhalter für die späteren Poren des Schaums und wird nach beendeter Polymerisation beim Trocknen des schaumförmigen Materials durch Verdampfen entfernt.

25

Aus der WO-A-88/09801 ist bekannt, daß man hydrophile Polymere, z.B. Polynatriumacrylat in Gegenwart von Vernetzern wie Polyepoxiden und Treibmitteln durch Erwärmen zu einem schaumförmigen Superabsorber verarbeiten kann.

30

Zur Herstellung schaumförmiger Superabsorber ist außerdem eine Arbeitsweise bekannt, bei der man Carbonate, Hydrogencarbonate oder Kohlendioxid als Treibmittel zu einer Mischung aus Carboxylgruppen tragenden Monomeren, Vernetzungsmittel und Polymerisationsinitiator zusetzt, wobei zeitgleich mit der Zugabe des Treibmittels oder kurz darauf die Polymerisation der Monomeren gestartet wird. Der Superabsorber erhält durch das bei der Neutralisationsreaktion gebildete Kohlendioxid eine Schaumstruktur, vgl. US-A-4 808 637. Nach dem aus der WO-A-95/02002 bekannten Verfahren wird ein schaumförmiger Superabsorber im Anschluß an die Herstellung mit einer oder mehreren zur nachträglichen Oberflächenvernetzung reaktionsfähigen Verbindungen versetzt und auf eine Temperatur von 100 bis 300°C erhitzt.

Bei den oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Schäumen erfolgen die Bildung des Schaums und die Polymerisation entweder synchron oder nur unwesentlich zeitlich

versetzt. Die noch nicht auspolymerisierten Schäume haben nur eine geringe Standzeit, meistens beträgt sie nur wenige Minuten. Nachteilig bei den oben angegebenen Verfahren ist beispielsweise der Einsatz größerer Treibmittelmengen, insbesondere der Einsatz  
5 von FCKW im Fall der WO-A-94/22502.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, schaumförmige Superabsorber zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung  
10 schaumförmiger Superabsorber aufzuzeigen.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst mit wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten, die erhältlich sind durch

15

(I) Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die

20

(a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind,

(b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere,

25

(c) Vernetzer,

(d) Initiatoren,

(e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids,

30

(f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und

(g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbildner

35

enthält, wobei das Schäumen durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases erfolgt, und

40

(II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels und Einstellen des Wassergehalts des Polymerisats auf 1 bis 45 Gew.-%.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten, wobei man eine polymerisierbare wäßrige Mischung aus

45

- (a) Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind,
- (b) gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (c) Vernetzer,
- (d) Initiatoren,
- (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens einem Tensid,
- (f) gegebenenfalls mindestens einem Lösevermittler und
- (g) gegebenenfalls Verdickern, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsreglern, Füllstoffen und/oder Zellkeimbildnern.

in einer ersten Verfahrensstufe durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases schäumt und den so erhaltenen Schaum in einer zweiten Verfahrensstufe unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels polymerisiert und den Wassergehalt des schaumförmigen Hydrogels auf 1 bis 45 Gew.-% einstellt.

Erfindungsgemäß wird eine polymerisierbare wäßrige Mischung zu einem Schaum verarbeitet, der verarbeitungsstabil ist und beliebig geformt werden kann. Die polymerisierbare wäßrige Mischung enthält als Komponenten (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind. Solche Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>25</sub>-Carbonsäuren oder Anhydride, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen außerdem monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander bei der Herstellung der Superabsorber eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere der Gruppe (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus

Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Die Monomeren sind zu mindestens zu 50 Mol-% neutralisiert. Zur  
5 Neutralisation verwendet man beispielsweise Alkalimetallbasen  
oder Ammoniak bzw. Amine. Zur Neutralisation setzt man vorzugs-  
weise Natronlauge oder Kalilauge ein. Die Neutralisation kann je-  
doch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat,  
Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbona-  
10 ten oder Hydrogencarbonate oder Ammoniak vorgenommen werden. Die  
Säuregruppen der Monomeren werden vorzugsweise zu mindestens  
65 Mol-% neutralisiert.

Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann gegebenenfalls  
15 Monomere der Gruppe (b) enthalten. Hierunter sollen andere mono-  
ethylenisch ungesättigte Monomere verstanden werden, die mit den  
Monomeren (a) und (c) copolymerisierbar sind. Hierzu gehören  
beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch  
ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid und N-  
20 Vinylformamid, Acrylnitril und Methacrylnitril, Dialkyldiallylam-  
moniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid, Diethyldial-  
lylammoniumchlorid, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie  
z.B. N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimida-  
zoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin,  
25 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in  
Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei  
der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich  
Dialkylaminoalkylacrylate und Dialkylaminoalkylmethacrylate, z.B.  
Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat,  
30 Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die  
basischen Estern werden vorzugsweise in quaternisierter Form oder  
als Salz eingesetzt. Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe  
(b) sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>4</sub>-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat,  
35 Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie  
z.B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von mono-  
ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, z.B. Ester aus  
einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure  
oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z.B. Maleinsäure-  
40 monomethylester und Hydroxyalkylester der genannten mono-  
ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. 2-Hydroxyethyl-  
acrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethyl-  
methacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmeth-  
acrylat, N-Vinyl lactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcapro-  
45 lactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten  
einwertigen, gesättigten Alkoholen, z.B. von Alkoholen mit 10 bis  
25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylen-

- oxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen ( $M_N$ ) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere der Gruppe (b) sind alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert. Butylstyrol. Die Monomeren der Gruppe (b) können auch in Mischung bei der Copolymerisation mit den anderen Monomeren eingesetzt werden, z.B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis.
- Die Monomeren der Gruppe (c) haben mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Beispiele für solche Monomere, die bei Polymerisationsreaktionen üblicherweise als Vernetzer eingesetzt werden, sind N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandiololdiacrylat, Hexandiololdiacrylat, Hexandiololdimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an ein Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylnharnstoff.
- Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen der Monomeren (a) zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen.



Als Vernetzer kommen außerdem solche Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei funktionelle Gruppen tragen, die mit Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen der eingesetzten Monomeren der Gruppe (a) reagieren können. Die geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amide- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbit, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethylen-diharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und  $\alpha$ -Methylfluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluyldiisocyanat und Hexamethyldiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

Weitere geeignete Vernetzer sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Magnesium-, Calcium-, Barium- und Aluminiumionen. Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate der wäßrigen polymerisierbaren Lösung zugesetzt.

Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die ebenfalls in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentaamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyvinylamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zwei unterschiedliche Vernetzer eingesetzt, von denen der eine wasserlöslich und der andere wasserunlöslich ist. Der hydrophile

- Vernetzer, der in der wäßrigen Phase der Reaktionsmischung löslich ist, bewirkt in konventioneller Weise eine relativ gleichmäßige Vernetzung des entstehenden Polymeren, wie es bei der Herstellung eines Superabsorbers üblich ist. Der hydrophobe
- 5 Vernetzer, der in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung unlöslich bzw. darin nur begrenzt löslich ist, reichert sich in der Tensidgrenzschicht zwischen der Gasphase und der polymerisierbaren wäßrigen Phase an. Dadurch wird bei der nachfolgenden Polymerisation die Oberfläche des Schaums stärker vernetzt als
- 10 der innere Teil des Superabsorberhydrogels. Man erhält dadurch einen Kern-Schale-Aufbau des Schaums unmittelbar bei der Herstellung des Superabsorberschaums. Eine solche starke oberflächliche Vernetzung eines Superabsorberschaums ist bei den bekannten Herstellungsverfahren des Standes der Technik nur dadurch möglich,
- 15 daß man einen bereits gebildeten schaumförmigen Superabsorber nachträglich oberflächlich vernetzt. Für diese Nachvernetzung ist bei konventioneller Arbeitsweise ein eigener Prozeßschritt notwendig, der bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung entfallen kann.
- 20 Erfindungsgemäße Produkte mit einem Kern-Schale-Aufbau zeigen gegenüber homogen vernetzten Proben hinsichtlich der Aufnahme-  
geschwindigkeit, Verteilungswirkung und Gelstabilität deutlich verbesserte Eigenschaften. Mit Ausnahme polyvalenter Metallionen
- 25 sind alle oben beschriebenen wasserunlöslichen Vernetzer, die den unterschiedlichen Gruppen zugeordnet werden können, geeignet, um Schäume mit einem Kern-Schale-Aufbau herzustellen, d.h. Schäume, bei denen die gesamte Oberfläche stärker vernetzt ist als die darunter liegende Schicht, die oben als Kernschicht bezeichnet
- 30 wurde. Besonders bevorzugte hydrophobe Vernetzer sind Diacrylate oder Dimethacrylate oder Divinylether von Alkandiolen mit 2 bis 25 C-Atomen (verzweigt, linear, mit beliebiger Anordnung der OH-Gruppen) wie z.B. 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 1,9-Nonandiol oder 1,2-Dodecandiol, Di-, Tri-
- 35 oder Polypropylenglycoldiacrylate oder -dimethacrylate, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Divinylbenzol, Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat, Allylglycidylether und Bisglycidylether der oben aufgeführten Alkandiole.
- 40 Geeignete hydrophile Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglycoldiacrylate oder -dimethacrylate mit einem Molekulargewicht  $M_N$  von 200 bis 4000, Divinylharnstoff, Triallylamin, Diacrylate oder Dimethacrylate von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder
- 45 Polyols oder das Triacrylat eines Additionsprodukts von 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin und Vinylether von Additionsproduk-

ten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols.

Die Monomeren der Gruppe (a) sind in der polymerisierbaren  
5 wäßrigen Mischung beispielsweise in Mengen von 10 bis 80 und vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% enthalten. Die Monomeren der Gruppe (b) werden nur gegebenenfalls zur Modifizierung der Superabsorberschäume eingesetzt und können in Mengen bis zu 50, vorzugsweise in Mengen bis zu 20 Gew.-% in der polymerisierbaren  
10 wäßrigen Mischung enthalten sein. Die Vernetzer (c) sind in der Reaktionsmischung beispielsweise von 0,001 bis 5 und vorzugsweise von 0,01 und 2 Gew.-% vorhanden.

Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle  
15 unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wäßrige Mischung ist möglich. Die Polymeri-  
20 sation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden.

Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen  
30 verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxydisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxydisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumylhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohehexanoat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)-peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dimyristylperoxidicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-tri-methylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat.  
45 Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z.B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin)-dihydrochlorid,

2- (Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfit, -thio-sulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxy-lat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise  $3 \cdot 10^{-6}$  bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte  $\alpha$ -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanthon-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaaryl-bisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen enthalten als Komponente (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids. Die Tenside sind für die Herstellung und die Stabilisierung des Schaums von entscheidender Bedeutung. Man kann anionische, kationische oder nichtionische Tenside oder Tensidmischungen verwenden, die mit-

einander verträglich sind. Man kann niedermolekulare oder auch polymere Tenside einsetzen, wobei sich Kombinationen unterschiedlicher oder auch gleichartiger Typen von Tensiden als vorteilhaft herausgestellt haben. Nichtionische Tenside sind beispielsweise

5 Additionsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Alkohole, Amine, Phenole, Naphthole oder Carbonsäuren. Vorteilhaft setzt man als Tenside Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an mindestens 10 C-Atome enthaltende Alkohole ein, wobei die Additions-

10 produkte pro Mol Alkohol 3 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid angelagert enthalten. Die Additionsprodukte enthalten die Alkylenoxid-Einheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung. Beispiele für nichtionische Tenside sind die Additionsprodukte von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol,

15 Umsetzungsprodukte von 9 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol und Additionsprodukte von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol. Weitere handelsübliche nichtionische Tenside bestehen aus Umsetzungsprodukten von Oxoalkoholen oder Ziegler-Alkoholen mit 5 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, insbesondere mit 7 Mol Ethylenoxid. Weitere handelsübliche nicht-

20 ionische Tenside werden durch Ethoxylierung von Rizinusöl erhalten. Pro Mol Rizinusöl werden beispielsweise 12 bis 80 Mol Ethylenoxid angelagert. Weitere handelsübliche Produkte sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von 18 Mol Ethylenoxid mit

25 1 Mol Talgfettalkohol, die Additionsprodukte von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohols, oder die Umsetzungsprodukte von 7 bis 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohols. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Phenolalkoxylate wie beispielsweise p-tert.-Butylphenol, das mit 9 Mol

30 Ethylenoxid umgesetzt ist, oder Methylether von Umsetzungsprodukten aus 1 Mol eines C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohols und 7,5 Mol Ethylenoxid.

Die oben beschriebenen nichtionischen Tenside können beispielsweise durch Veresterung mit Schwefelsäure in die entsprechenden

35 Schwefelsäurehalbester überführt werden. Die Schwefelsäurehalbester werden in Form der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze als anionische Tenside eingesetzt. Als anionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbestern von Additionsprodukten von Ethylenoxid und/oder

40 Propylenoxid an Fettalkohole, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Alkylbenzolsulfonsäure oder von Alkylphenolethersulfaten. Produkte der genannten Art sind im Handel erhältlich. Beispielsweise sind das Natriumsalz eines Schwefelsäurehalbesters eines mit 106 Mol Ethylenoxid umgesetzten C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohols, das

45 Triethanolaminsalz von Dodecylbenzolsulfonsäure, das Natriumsalz von Alkylphenolethersulfaten und das Natriumsalz des Schwefelsäurehalbesters eines Umsetzungsprodukts von 106 Mol Ethylenoxid

## 12

mit 1 Mol Talgfettalkohol handelsübliche anionische Tenside. Weitere geeignete anionische Tenside sind Schwefelsäurehalbester von C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkoholen, Paraffinsulfonsäuren wie C<sub>15</sub>-Alkylsulfonat, alkylsubstituierte Benzolsulfonsäuren und alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäuren wie Dodecylbenzolsulfonsäure und Di-n-butyl-naphthalinsulfonsäure sowie Fettalkoholphosphate wie C<sub>15</sub>/C<sub>18</sub>-Fettalkoholphosphat. Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann Kombinationen aus einem nichtionischen Tensid und einem anionischen Tensid oder Kombinationen aus nichtionischen Tensiden oder Kombinationen aus anionischen Tensiden enthalten. Auch kationische Tenside sind geeignet. Beispiele hierfür sind die mit Dimethylsulfat quaternierten Umsetzungsprodukte von 6,5 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Oleylamin, Distearyl-dimethylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid und mit Dimethylsulfat quaternierter Stearinsäuretriethanolaminester, der bevorzugt als kationisches Tensid eingesetzt wird.

Der Tensidgehalt der polymerisierbaren wäßrigen Mischung beträgt 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. In den meisten Fällen weisen die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen einen Tensidgehalt von 1,5 bis 6 Gew.-% auf.

Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen können als Komponente (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler enthalten. Hierunter sollen mit Wasser mischbare organische Lösemittel verstanden werden, z.B. Alkohole, Glykole, Polyethylenglykole bzw. davon abgeleitete Monoether, wobei die Monoether keine Doppelbindungen im Molekül enthalten. Geeignete Ether sind Methylglykol, Butylglykol, Butyldiglykol, Methyl-diglykol, Butyltriglykol, 3-Ethoxy-1-propanol und Glycerinmonomethylether.

Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen enthalten 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Lösevermittlers. Falls Lösevermittler eingesetzt werden, beträgt ihr Gehalt in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung vorzugsweise bis 25 Gew.-%.

Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und Zellkeimbildner enthalten. Verdicker werden beispielsweise zur Optimierung der Schaumstruktur und zur Verbesserung der Schaumstabilität eingesetzt. Man erreicht damit, daß der Schaum während der Polymerisation nur geringfügig schrumpft. Als Verdickungsmittel kommen alle hierfür bekannten natürlichen und synthetischen Polymeren in Betracht, die die Viskosität eines wäßrigen Systems stark erhöhen. Hierbei kann es sich um wasserquellbare oder wasserlösliche synthetische und natürliche Polymere handeln. Als Verdicker sind auch pulverförmige Superabsorber geeignet.

Eine ausführliche Übersicht über Verdicker findet man beispielsweise in den Veröffentlichungen von R.Y. Lochhead und W.R. Fron, *Cosmetics&Toiletries*, 108, 95-135 (Mai 1993) und M.T. Clarke, "Rheological Additives" in D. Laba (ed.) "Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries", *Cosmetic Science and Technology Series*, Vol. 13, Marcel Dekker Inc., New York 1993.

Als Verdicker in Betracht kommende wasserquellbare oder wasserlösliche synthetische Polymere sind beispielsweise hochmolekulare Polymerisate der oben unter (a) beschriebenen Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren. Solche Verdicker sind beispielsweise hochmolekulare Homopolymerisate von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder geringfügig vernetzte Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und einer Verbindung, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthält, z.B. Butandiol diacrylat. Außerdem eignen sich hochmolekulare Polymerisate von Acrylamid und Methacrylamid oder Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamid mit Molmassen von mehr als 1 Million. Solche Copolymerisate sind als Verdickungsmittel bekannt. Auch hochmolekulare Polyethylenglykole oder Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol sowie hochmolekulare Polysaccharide wie Stärke, Guarkernmehl, Johannisbrotkernmehl oder Derivate von Naturstoffen wie Carboxymethylcellulose Hydroxyethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Cellulose Mischether sind bekannte Verdicker. Eine weitere Gruppe von Verdickern sind wasserunlösliche Produkte, wie feinteiliges Siliciumdioxid, pyrogene Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren in hydrophilen oder hydrophoben Modifikationen, Zeolithe, Titandioxid, Cellulosepulver, oder andere von Superabsorbern verschiedene feinteilige Pulver von vernetzten Polymerisaten. Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen können die Verdicker in Mengen bis zu 30 Gew.-% enthalten. Falls solche Verdickungsmittel überhaupt eingesetzt werden, sind sie in Mengen von 0,1, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung enthalten.

Um die Schaumstruktur zu optimieren, kann man gegebenenfalls Kohlenwasserstoffe mit mindestens 5 C-Atomen im Molekül zu der wäßrigen Reaktionsmischung zusetzen. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Isooctan, Decan und Dodecan. Die in Betracht kommenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein und haben eine Siedetemperatur, die oberhalb der Temperatur der wäßrigen Mischung während des Schäumens liegt. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe erhöhen die Standzeit der noch nicht polymerisierten geschäumten wäßrigen Reaktionsmischung. Dadurch wird das Handling der noch nicht polymerisierten Schäume

erleichtert und die Prozeßsicherheit erhöht. Die Kohlenwasserstoffe werden in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbare wäßrige Mischung eingesetzt. Im Fall ihres Einsatzes betragen die bevorzugt in der wäßrigen Mischung vorliegenden Mengen 0,1 bis 5 Gew.-%.

Um die Eigenschaften der Superabsorber zu variieren, beispielsweise die Aufnahmegeschwindigkeit und die Aufnahmekapazität von Wasser, kann es von Vorteil sein, der wäßrigen Reaktionsmischung  
10 einen Polymerisationsregler oder eine Mischung mehrerer Polymerisationsregler zuzusetzen. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Ameisensäure, Thioverbindungen wie 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure oder Amine wie Ethanolamin, Diethanolamin, Tri-  
15 ethanolamin, Triethylamin, Morpholin oder Piperidin. Die Mengen an Polymerisationsregler können bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, betragen. Falls Polymerisationsregler eingesetzt werden, verwendet man vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren.

20

Die unter (g) angegebenen fakultativ zu verwendenden Bestandteile können einzeln, oder in Mischung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate eingesetzt werden. Man kann jedoch auch in Abwesenheit von Verdickern, Schaumstabilisatoren, Füll-  
25 stoffe, Zellkeimbildner und Polymerisationsreglern arbeiten.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten wird in einer ersten Verfahrensstufe die oben beschriebene polymerisierbare wäßrige  
30 Mischung geschäumt. Zu diesem Zweck wird in der wäßrigen Monomerephase ein gegenüber Radikalen inertes Gas in Form von feinen Blasen in der Art dispergiert, daß sich ein Schaum bildet. Das Eintragen von Gasblasen in die Monomermischung gelingt beispielsweise mit Hilfe von Schlag-, Schüttel-, Rühr- oder Peitschvor-  
35 richtungen. Ferner ist es möglich solche Schäume dadurch herzustellen, daß Gase aus einer flüssigkeitsbedeckten Öffnung ausströmen oder durch das Ausnutzen von Turbulenzerscheinungen in Strömungen. Schließlich kann auch die Ausbildung von Lamellen an Drähten oder Sieben für diesen Zweck genutzt werden. Diese unter-  
40 schiedlichen Methoden können auch gegebenenfalls miteinander kombiniert werden. Als gegenüber Radikalen inerte Gase eignen sich beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Helium, Neon und Argon. Vorzugsweise verwendet man Stickstoff.

45 Die Herstellung des Schaums erfolgt erfindungsgemäß getrennt von der Polymerisation. Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann beispielsweise in technischen Apparaturen geschäumt werden, die



- für die Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Schäumen bekannt sind, vgl. Frisch und Saunders, Polymeric Foams Part II, S. 679 ff (1973). Das Schäumen der polymerisierbaren wäßrigen Mischung kann im Labor im einfachsten Fall in einer konventionellen Küchenmaschine erfolgen, die mit Schneebesen bestückt ist. Die Schlagschaumerzeugung wird vorzugsweise in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgase sind beispielsweise Stickstoff, Edelgase oder Kohlendioxid verwendbar. Zur Herstellung des Schaums werden alle Komponenten der Reaktionsmischung vereinigt.
- 10 Zweckmäßigerweise geht man dabei so vor, daß zunächst alle wasserlöslichen Komponenten in Wasser gelöst werden und daß man erst danach die wasserunlöslichen Stoffe zusetzt. Je nach verwendetem Verfahren der Schlagschaumerzeugung und in Abhängigkeit von dem in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung enthaltenen Initiator
- 15 kann es auch von Vorteil sein, den Initiator erst am Ende des Aufschlagprozesses der Mischung zuzusetzen. Die Konsistenz der Schlagschäume kann in einem weiteren Bereich variiert werden. So ist es möglich, leichte fließfähige Schlagschäume oder aber steife, schnittfeste Schäume herzustellen. Ebenso kann man die
- 20 mittlere Größe der Gasblasen, ihre Größenverteilung und ihre Anordnung in der Flüssigkeitsmatrix durch die Auswahl der Tenside, der Lösevermittler, Verdicker und Schaumstabilisatoren, Zellkeimbildner, der Temperatur und der Aufschlagtechnik in einem weiten Bereich variieren, so daß man in einfacher Weise Dichte, Offen-
- 25 zelligkeit oder Wandstärke des Matrixmaterials einstellen kann. Die Temperaturen der polymerisierbaren wäßrigen Mischung liegen während des Schäumvorgangs in dem Bereich von -10 bis 100, vorzugsweise 0 bis +50°C. In jedem Falle werden bei der Schaumerzeugung Temperaturen angewandt, die unterhalb des Siedepunkts von
- 30 Bestandteilen der polymerisierbaren wäßrigen Mischung liegen. Die Schaumerzeugung kann auch unter erhöhtem Druck erfolgen, z.B. bei 1,5 bis 25 bar. Bevorzugt wird jedoch unter Atmosphärendruck gearbeitet.
- 35 Gegenüber den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von schaumförmigen Superabsorbern ist ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Herstellung solcher Schäume darin zu sehen, daß man in der ersten Verfahrensstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens geschäumte, polymerisierbare wäßrige Mischungen erhält, die
- 40 über einen längeren Zeitraum, z.B. bis zu 6 Stunden stabil sind, so daß sie beispielsweise problemlos gehandhabt werden können. Die noch nicht polymerisierten schaumförmigen Mischungen können beispielsweise für die nachfolgende Polymerisation in eine geeignete Form gebracht werden, um die für eine bestimmte Anwendung
- 45 gewünschten Formkörper herzustellen. Der bei der Formgebung der geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung möglicherweise anfallende Abfallschaum kann ohne weiteres in den Prozeß zurück-

- geführt werden. Das geschäumte polymerisierbare Material kann beispielsweise in der gewünschten Stärke auf ein temporäres Trägermaterial, das vorteilhafterweise mit einer Antihaftbeschichtung ausgestattet ist, aufgetragen werden. Man kann
- 5 beispielsweise den Schaum auf eine Unterlage aufrakeln. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die polymerisierbare schaumförmige wäßrige Mischung in Formen einzufüllen, die ebenfalls antihaftbeschichtet sind und den Schaum darin auszupolymerisieren.
- 10 Da die geschäumte polymerisierbare wäßrige Mischung eine lange Standzeit aufweist, eignet sich diese Mischung auch für die Herstellung von Verbundmaterialien. So kann beispielsweise der nach der Schlagschaumerzeugung hergestellte polymerisierbare Schaum auf ein permanentes Trägermaterial aufgebracht werden, z.B.
- 15 Folien aus Polymeren (z.B. Folien aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid) oder Metallen, Vliesen, Fluff, Tissues, Gewebe, natürliche oder synthetische Fasern, oder auf andere Schäume. Bei der Herstellung von Verbundmaterialien kann es unter Umständen auch vorteilhaft sein, den polymerisierbaren Schaum in Gestalt
- 20 von bestimmten Strukturen oder in unterschiedlicher Schichtdicke auf ein Trägermaterial aufzubringen. Es ist jedoch auch möglich, den polymerisierbaren Schaum auf Fluff-Schichten aufzutragen und sie so zu imprägnieren, daß der Fluff nach der Polymerisation integraler Bestandteil des Schaums ist. Die in der ersten
- 25 Verfahrensstufe erhältliche geschäumte polymerisierbare wäßrige Mischung kann auch zu großen Blöcken geformt und polymerisiert werden. Die Blöcke können nach der Polymerisation zu kleineren Formkörpern geschnitten oder gesägt werden. Man kann auch sandwichartige Strukturen herstellen, indem man eine geschäumte polymerisierbare wäßrige Mischung auf eine Unterlage aufträgt, die
- 30 schaumförmige Schicht mit einer Folie, Vliesen, Tissues, Geweben, Fasern oder anderen Schäumen gegebenenfalls aus einem anderen Material als die zunächst verwendete Unterlage abdeckt und wiederum Schaum aufträgt und gegebenenfalls mit einer weiteren Folie, Vliesen, Tissues, Geweben, Fasern oder anderen Schäumen abdeckt.
- 35 Der Verbund wird dann in der zweiten Verfahrensstufe der Polymerisation unterworfen. Man kann jedoch auch sandwichartige Strukturen mit weiteren Schaumschichten herstellen.
- 40 In der zweiten Stufe des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Superabsorber erfolgt die Polymerisation der geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung. Die Polymerisation kann je nach verwendetem Initiator durch Temperaturerhöhung, durch Lichteinwirkung, durch Bestrahlen mit Elektronen-
- 45 strahlen oder auch durch Temperaturerhöhung und Lichteinwirkung erfolgen. Um die Temperatur der geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung zu erhöhen, kann man alle in der Technik

üblichen Verfahren anwenden, beispielsweise den Schaum mit heizbaren Platten in Kontakt bringen, Einwirkung von Infrarotbestrahlung auf den polymerisierbaren Schaum oder Beheizen mit Hilfe von Mikrowellen. Falls dickere Schichten eines Schaumstoffs hergestellt werden sollen, z.B. Schäume mit Dicken von mehreren Zentimetern, ist die Erwärmung des polymerisierbaren geschäumten Materials mit Hilfe einer Mikrowelle besonders vorteilhaft, weil auf diesem Wege eine relativ gleichmäßige Erwärmung erreicht werden kann.

10

Die Polymerisation erfolgt beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 180, vorzugsweise in dem Bereich von 20 bis 100°C.

Bei Initiierung der Polymerisation durch Lichteinwirkung auf das geschäumte polymerisierbare Material kann man alle konventionellen Belichtersysteme anwenden, sofern ihr Emissionsspektrum an den eingesetzten Photoinitiator adaptiert ist. Bei einem Start der Polymerisation durch Belichten wird vorteilhaft eine Kombination eines Photoinitiators und eines thermischen Initiators oder/und aber ein Photoinitiator eingesetzt, der auch als thermischer Initiator wirken kann, z.B. Azoinitiatoren. Da sich der Schaum während der Polymerisation durch die hohe Polymerisationswärme stark erwärmt, wird auf diese Weise ein besonders schneller und effektiver Ablauf der Polymerisationsreaktion erreicht. Bei der Initiierung durch Lichteinwirkung liegt die Polymerisationstemperatur in dem Bereich von 0 bis 150, vorzugsweise 10 bis 100°C.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß die Polymerisation unter weitgehendem Erhalt der Struktur der geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung abläuft, d.h. der polymerisierbare Schaum verändert während der Polymerisation sein Volumen nur unwesentlich. Die Polymerisationsreaktion wird durch die Starttemperatur, die Initiierungstechnik oder die Wärmeabfuhr beeinflusst. Die Polymerisationstemperatur wird vorzugsweise dahingehend kontrolliert, daß ein Sieden der polymerisierbaren wäßrigen Mischung vermieden wird. Mit fortschreitender Polymerisation tritt eine Verfestigung des Schaums infolge zunehmender Gelbildung ein. Nach Beendigung der Polymerisation liegt ein schaumförmiges Hydrogel vor, das einen Wassergehalt von 30 bis 80 Gew.-% hat. Der Schaum hat zumindest teilweise eine offenzellige Struktur. Für die Anwendung des Schaums als Superabsorber ist eine Restfeuchte von 1 bis 45, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% wünschenswert. Das bei der Polymerisation anfallende schaumförmige Hydrogel wird daher meistens getrocknet. Um einen flexiblen Schaum zu erhalten, muß der Schaum eine gewisse Restfeuchte aufweisen. Der Wassergehalt hängt stark von der Dichte des erzeugten Schaums ab. Je höher die Dichte ist, desto

mehr Restfeuchte ist einzustellen. Daher kann eine Obergrenze von 35 bis 45 Gew.-% Wasser durchaus sinnvoll sein. Wird ein Ansatz mit sehr hohem Festgehalt polymerisiert, der einen Schaum mit einer sehr hohen Dichte ergibt, kann es sogar notwendig sein, 5 nach der Polymerisation den Schaum weiter anzufeuchten, um die notwendige Flexibilität zu erhalten.

Der Schaum kann mit Hilfe aller konventionellen Techniken getrocknet werden, beispielsweise durch Erhitzen mit einem heißen 10 Gasstrom, durch Anlegen von Vakuum, durch Infrarotbestrahlung oder durch Erhitzen mit Mikrowellenstrahlung. Die Mikrowellenstrahlung erweist sich auch hier wiederum beim Trocknen von großvolumigen Formkörpern als vorteilhaft.

15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man einen überwiegend oder zumindest teilweise offenzelligen Superabsorberschaum, der relativ hart und spröde ist. Für viele Anwendungen werden jedoch Schäume verlangt, die flexibel sind. Der zunächst erhaltene relativ harte und spröde Schaum kann jedoch flexibilisiert werden. 20 Dies kann mit Hilfe von externen Weichmachern oder durch eine interne Flexibilisierung geschehen.

Externe Weichmacher sind Komponenten, die zusätzlich zu den gelbildenden Komponenten entweder der Reaktionsmischung vor dem 25 Verschäumen zugesetzt werden, oder die nachträglich auf den Schaum aufgetragen werden. Als Weichmacher kommen beispielsweise hydrophile und hygroskopische Substanzen in Betracht. Eine externe Flexibilisierung wird in erster Linie durch das gezielte Einstellen eines bestimmten Restwassergehalts erreicht. Weiterhin 30 kann die Flexibilisierung durch den Einsatz von beispielsweise Polyolen wie Glycerin, Polyalkylenglykolen wie Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, oder kationischen Tensiden verbessert werden. Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise mit Dimethylsulfat quaternierte Umsetzungsprodukte von 35 1 Mol Oleylamin mit 5 bis 10 Mol Ethylenoxid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid und Ethanolaminester langkettiger Fettsäuren wie Stearinsäurediethanolaminester, Stearinsäuremonoethanolaminester und Stearinsäuretriethanolaminester, der bevorzugt als externer 40 Weichmacher eingesetzt wird.

Unter interner Flexibilisierung des Schaums wird der Einsatz von weichmachenden Komponenten verstanden, die in die Gelstruktur eingebaut werden. Hierbei kann es sich um Substanzen handeln, die 45 selbst ungesättigte Gruppen tragen und bei der Polymerisation als Monomere (b) in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung vorliegen und mit in die Gelstruktur eingebaut werden oder die mit dem

gelbildenden Material reagieren. Der interne Weichmacher soll eine Erniedrigung der Glasstemperatur des Polymeren bewirken, das den Superabsorber darstellt. Als interne Weichmacher sind beispielsweise Olefine, Ester aus ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren und einwertigen C<sub>2</sub> bis C<sub>30</sub>-Alkoholen oder Polyethylenglykol- oder Polypropylenglykolmonoester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren geeignet. Zur internen Flexibilisierung eignen sich diejenigen Monomeren (b), die die Glasstemperatur der entstehenden Copolymerisate mit den Monomeren (a) herabsetzen, z.B. Vinylester von mindestens 4 C-Atome enthaltenden gesättigten Carbonsäuren, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, Vinyllactame und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol.

Wie oben bereits angegeben wurde, kann eine inhomogene Vernetzungsdichte bei den erfindungsgemäßen Superabsorberschäumen bereits während der Herstellung erzeugt werden. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn man als Monomere der oben beschriebenen Komponenten

20

(a) Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder deren Mischungen und

(c) eine Mischung aus mindestens einem wasserlöslichen und mindestens einem wasserunlöslichen Vernetzer einsetzt.

25

Dennoch kann es wünschenswert sein, den Vernetzungsgrad des Schaumes nachträglich zu verändern. Um dieses Ziel zu erreichen, kann man beispielsweise während der Polymerisation durch den Zusatz geeigneter Monomere in das Gel latente Vernetzungsstellen einbauen, die unter den Bedingungen der Schaumherstellung nicht zu Vernetzungsreaktionen führen, jedoch unter speziellen Bedingungen, die nachträglich angewandt werden können, z.B. durch stark erhöhte Temperatur, in der Lage sind, weitere Vernetzungspunkte in der Gelstruktur zu bilden. Als Beispiele für solche Monomere kann der Einbau von Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen dienen, die bei höherer Temperatur, d.h. bei Temperaturen oberhalb von 150°C in der Lage sind, mit den Carboxylgruppen in der Schaumstruktur zu reagieren. Geeignete Verbindungen, die latente Vernetzungsstellen aufweisen, sind beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Monoacrylsäureester des Glycerins, Monoacrylate oder Monomethacrylate von Polyethylenglykolen mit mindestens 2 Ethylenglykoleinheiten, Monoacrylate oder Monomethacrylate von Polypropylenglykolen mit mindestens 2 Propylenglykoleinheiten und Monomethacrylate von mehrwertigen Alkoholen,

30

35

40

45

z.B. Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Glycerinmonomethacrylat.

Als weitere Möglichkeit einer homogenen Nachvernetzung bietet  
5 sich der nachträgliche Zusatz von Vernetzungsreagenzien an, d.h. Verbindungen, die mindestens zwei reaktive Gruppen aufweisen, die unter geeigneten Bedingungen in der Lage sind, z.B. beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 70°C, mit den Säuregruppen des  
10 schaumförmigen Hydrogel zu reagieren. In diesem Falle ist es auch möglich, gesteuert über die Eindringtiefe des Vernetzers, eine Modifikation der inhomogenen Vernetzungsdichte zu erreichen. Geeignete Vernetzer bilden mit den Carboxylgruppen der Polymermatrix kovalente oder ionische Bindungen. Geeignete Vernetzungsmittel sind Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen  
15 der gleichen oder unterschiedlicher Art aufweisen, z.B. Hydroxy-, Amino-, quaternäre Ammonium-, Isocyanato-, Epoxi-, Aziridino-, Ester- oder Amidgruppen. Bevorzugte Nachvernetzungs-  
mittel sind Polyalkohole wie Glycerin oder Bisepoxide. Das Auftragen der Vernetzungsmittel auf das geschäumte Material kann beispielsweise  
20 weise durch Sprühen, Tauchen oder durch Gasphasenabscheidung erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Superabsorberschäume haben beispielsweise eine Dichte von  $10^{-3}$  bis 0,9, vorzugsweise 0,05 bis 0,7 g/cm<sup>3</sup>. Die  
25 Dichte von Superabsorberschäumen wird gravimetrisch bestimmt. Aus einer gleichmäßigen Schaumschicht mit einer definierten Dicke zwischen 3 und 5 mm schneidet man beispielsweise mit einem scharfen Messer Quadrate mit einer Seitenlänge von 5 cm aus. Diese Proben werden gewogen und das erhaltene Gewicht durch das aus den  
30 Maßen errechnete Volumen dividiert.

Um die aus dem schaumförmigen Superabsorber extrahierbaren Anteile zu bestimmen, wird eine getrocknete und gemahlene Schaumprobe in einer 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung dispergiert und die  
35 Dispersion 1 Stunde gerührt. Danach filtriert man das schaumförmige Material ab und bestimmt die Menge des extrahierten Anteils im Filtrat titrimetrisch.

Die Aufnahmekapazität des schaumförmigen Superabsorbers an Wasser  
40 pro Gramm Superabsorber wird an Schaumstücken bestimmt, die eine Dicke von 3 mm haben und jeweils 1 g wiegen. Die Prüfung der Retention erfolgt hierbei nach dem sogenannten Teebeuteltest. Als Flüssigkeit dient dabei eine 0,9 %ige Kochsalzlösung. 1 g des schaumförmigen Materials wird in einen Teebeutel gefüllt, der  
45 dann verschlossen wird. Der Teebeutel wird danach eine bestimmte Zeit lang in die Flüssigkeit eingetaucht und nach einer Abtropfdauer von 10 Minuten zurückgewogen. Für die Berechnung der Ab-

## 21

sorptionskapazität muß ein Blindversuch durchgeführt werden, bei dem ein Teebeutel ohne schaumförmigen Superabsorber in die Lösung eingetaucht und das Gewicht des Teebeutels nach der oben angegebenen Abtropfdauer von 10 Minuten bestimmt wird. Die Aufnahme-  
 5 kapazität ergibt sich dann aus folgender Beziehung

$$\text{Aufnahmekapazität} = \frac{\text{Gewicht des Teebeutels mit Superabsorberschaum} - \text{Gewicht des Teebeutels im Blindversuch}}{\text{Gewicht des eingewogenen Superabsorberschaums}}$$

10

Die Retention wird folgendermaßen ermittelt:

Gleiche Vorgehensweise wie oben, nur wird anstelle des Abtropfens der Teebeutel 3 min in einer Zentrifuge mit einer Beschleunigung  
 15 von 250 g geschleudert.

$$\text{Retention} = \frac{\text{Gewicht des Teebeutels nach dem Schleudern} - \text{Gewicht des Teebeutels im Blindversuch}}{\text{Gewicht des eingewogenen Gewichts des Superabsorberschaums}}$$

20

Die Aufnahmegeschwindigkeit (Absorption Speed, im folgenden mit AS bezeichnet) wurde dadurch ermittelt, daß man aus gleichmäßig  
 25 3 mm dicken Schaumschichten rechteckige Proben mit einem Gewicht von 1 g mit Hilfe eines scharfen Messers ausschnitt. Diese Proben wurden in einer Petrischale mit 20 g synthetischem Urin übergossen. Mit Hilfe einer Stoppuhr wurde die Zeit ermittelt, die der Schaumstoff benötigte, um den synthetischen Urin vollständig auf-  
 30 zunehmen. Die Aufnahmegeschwindigkeit (AS) in g/g·sec errechnet sich zu:

$$AS = 20 \text{ g} / [1 \text{ g} \cdot \text{gemessene Zeit (in sec)}]$$

35 Ferner wird bei diesem Test die Gleichmäßigkeit der Flüssigkeitsaufnahme nach einer 6-stufigen Notenskala bewertet. Die Noten 1-6 haben folgende Bedeutung:

- 40
- 1: Der Schaum quillt von Anfang an homogen.
  - 2: Der Schaum quillt nach wenigen Sekunden homogen.
  - 3: Der Schaum quillt nach 30 sec homogen.
  - 4: Der Schaum quillt die ganze Zeit inhomogen, aber nur ein kleiner Teil ist davon betroffen.
  - 5: Der Schaum quillt die ganze Zeit inhomogen, aber ein wesentlicher Teil ist davon betroffen.
  - 45 6: Der Schaum quillt die ganze Zeit nur an der Oberfläche.

Rezeptur für synthetischen Urin:

in 1 l destilliertem Wasser werden die folgenden Salze gelöst:

- 5        2,00 g KCl  
         2,00 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
         0,85 g NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>  
         0,15 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
         0,19 g CaCl<sub>2</sub>  
10       0,23 g MgCl<sub>2</sub>

Die eingesetzten Salze müssen wasserfrei sein.

Stabilität des Schaums im gequollenen Zustand

15

Anhand der in obigem Test erhaltenen Proben wurde die Stabilität des ausgequollenen Materials nach einer 4-stufigen Notenskala bewertet. Die Noten 1-4 bedeuten dabei:

- 20       1: Der Schaum kann unversehrt aus der Petrischale genommen werden und kann um 180° gebogen werden, ohne daß er reißt.  
         2: Der Schaum kann unversehrt aus der Petrischale genommen werden.  
25       3: Der Schaum reißt beim herausnehmen aus der Petrischale.  
         4: Der Schaum zerfällt zu einem unzusammenhängenden Gelhau-  
         fen.

- Die oben beschriebenen wasserabsorbierenden, schaumförmigen, ver-  
30 netzten Polymerisate können für sämtliche Zwecke verwendet wer-  
den, für die die in der Literatur beschriebenen schaumförmigen  
Superabsorber eingesetzt werden. Sie werden z.B. in Sanitärarti-  
keln, die zur Adsorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt wer-  
den und in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden verwendet.  
35 Sie eignen sich beispielsweise als wasserabsorbierender Bestand-  
teil in Windeln, Damenbinden und Inkontinenzartikeln. Sie können  
in Form von Verbundmaterialien eingesetzt werden. Schaumförmige  
Superabsorber können außerdem als Dichtungsmaterial, als Boden-  
verbesserungsmittel, als Bodenersatzstoff und als Verpackungsmat-  
40 terial verwendet werden. Spezielle Ausgestaltungen von Gegenstän-  
den, die schaumförmige Superabsorber enthalten, werden beispiels-  
weise ausführlich in der WO-A-94/22502 beschrieben. Die schaum-  
förmigen Superabsorber eignen sich außerdem zur Entwässerung von  
Schlämmen, zum Eindicken wäßriger Lacke, z.B. für die Entsorgung  
45 von Restmengen nicht verbrauchter wäßriger Lacke oder Farben, in-  
dem man z.B. pulverförmige schaumförmige Superabsorber zu  
wäßrigen Lackresten zugibt, bis eine Verfestigung eintritt. Die



## 23

schaumförmigen, wasserabsorbierenden, vernetzten Polymerisate können außerdem zur Entwässerung von wasserhaltigen Ölen verwendet werden. Sie können beispielsweise in Form eines Pulvers mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 150 µm bis 5 mm bei 5 den oben beschriebenen Anwendungen eingesetzt werden.

Die oben beschriebenen Schäume können aufgrund ihrer Eigenschaften verschiedene Funktionen in Hygieneartikeln bei der Speicherung von Körperflüssigkeiten erfüllen:

10

- Akquisition
- Distribution und/oder
- Speicherung

15 Die Speicherung von Körperflüssigkeiten wird von den Schäumen vollständig übernommen, während für die Funktionen Akquisition und Distribution gegebenenfalls weitere Bestandteile wie high loft-Nonwovens, Polypropylen-Vliese, Polyester-Vliese oder chemisch modifizierte Zellstoffe unterstützend als Schicht auf den 20 Schäumen Verwendung finden können.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

## 25 Beispiele

## Beispiel 1

In einem Becherglas werden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt:

- 224,20 g einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser  
21,36 g Acrylsäure  
1,05 g Triacrylsäureester eines mit 20 Ethylenoxid  
35 veretherten Glycerins  
3,15 g Additionsprodukt von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol  
Talgfettalkohol  
0,53 g 1,4-Butandioldiacrylat  
4,30 g Pentan  
40 49,68 g Wasser

Die erhaltene homogene Mischung wird in einen 2 l-Kolben eingefüllt, in den von unten her Argon eingeleitet wird. In den Kolben sind 2 Schneebesen eingesetzt, die mit jeweils einem Rührer der 45 Firma Janke & Kunkel Typ RW 20 DZM verbunden sind. Der Argonstrom wird so eingestellt, daß er mit einer Geschwindigkeit von 2,5 l/h durch die Reaktionsmischung perlt. Die beiden Rührer werden zu-

## 24

nächst auf eine Drehzahl von 60 UpM eingestellt. Zu der Reaktionsmischung werden 45,00 g feingemahlener Superabsorber (Partikelgröße < 100 µm) gegeben und homogen untergemischt. Die freie Öffnung des Kolbens wird fast vollständig mit Parafilm abgedichtet und die Rührerdrehzahl auf 1000 UpM erhöht. Die Mischung wird bei dieser Drehzahl für 20 min bei Raumtemperatur aufgeschlagen. 5 Minuten vor Ende des Aufschlagprozesses werden 11,9 g einer 3 %igen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidino-  
 10 schlagperiode wird ein feinteiliger, gut fließfähiger Schlagschaum erhalten.

Der Schaum wird in einer Schichtdicke von 3 mm in eine Kiste aus Polypropylen (Maße: Breite 20 cm, Tiefe 20 cm, Höhe 15 cm) gefüllt, die zuvor mit Argon gespült wurde. In dieser Kiste wird der Schaum für 60 sec mit einem Belichter bestrahlt. Erhalten wird eine gleichmäßig 3 mm dicke leicht flexible Schaumschicht, die sich leicht aus der Kiste herausnehmen läßt. Sie wird in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C und einem Vakuum von 20 mbar  
 20 auf einen Restwassergehalt von 25 % getrocknet. Zur Äquilibrierung wird die getrocknete Schaumschicht über Nacht in einer festverschlossenen Tüte aus Polyethylen gelagert. Danach ist die erhaltene Schaumschicht nach wie vor weich und flexibel. Für Testzwecke wird ein kleiner Teil der Probe im Vakuum vollständig  
 25 getrocknet.

Eigenschaften des Superabsorberschaums:

Dichte:	650 g/l
30 Extrahierbare Anteile:	5,7 %
Aufnahme:	23,5 g/g
Retention:	10,6 g/g
AS:	1,1 g/g·sec
Gleichmäßigkeit der Absorption:	Note 1
35 Stabilität im gequollenen Zustand:	Note 1

## Beispiel 2

Einsatzstoffe:	400,00 g Na-Acrylatlösung (37,3 %ig)
40	38,10 g Acrylsäure
	2,00 g Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA)
	21,22 g 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethyleneisobutyramidin)dihydrochlorid (3 %ige wäßrige Lösung)
45	10,00 g Na-Salz eines C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkoholschwefelsäurehalbesters

## 25

In einem Schraubdeckelgefäß wird zunächst der Vernetzer (TMPTA) in der Acrylsäure gelöst. Unter Rühren werden das Na-Acrylat sowie der Emulgator zugegeben. Der Ansatz wird mittels Magnetrührer mindestens 4 Stunden gerührt. In einer handelsüblichen Bosch-Kü-

5 chenmaschine mit Abdeckung wird der Ansatz bei höchster Rührstufe zu einem Schaum aufgeschlagen. Während dieses Vorgangs wird der Luftraum über dem Schaum ständig mit Kohlendioxid gefüllt. Nach 15 Minuten wird die Starterlösung zugegeben und weitere 5 Minuten geschlagen. Es entsteht ein feiner, gut fließfähiger Schlagschaum

10 von ca. 3 Liter Schaumvolumen.

Der Schaum wird in eine 15,5x19,0x18,0 cm große Form aus Polypropylen umgefüllt und 10 Minuten in der Mikrowelle polymerisiert.

15

Es wird ein 7 cm dicker Schaumblock erhalten.

Eigenschaften des Superabsorberschaums:

20 Dichte: 115,3 g/l  
Extrahierbare Anteile: 10,4 %  
Aufnahme: 57,4 g/g  
Retention: 32,9 g/g  
AS : > 37 g/g·sec

25

Beispiel 3

Einsatzstoffe: 400,00 g Na-Acrylatlösung (37,3 %ig)  
38,10 g Acrylsäure

30 2,00 g Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA)  
21,22 g 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid (in Form einer 3 %igen wäßrigen Lösung)

10,00 g Na-Salz eines C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkoholschwefelsäurehalbesters

35 10,00 g einer hydrophilen Fällungskieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße von 7 µm

40 In einem Schraubdeckelgefäß wird zunächst der Vernetzer (TMPTA) in der Acrylsäure gelöst. Unter Rühren werden das Na-Acrylat, der Emulgator und die Fällungskieselsäure zugegeben. Der Ansatz wird mittels Magnetrührer mindestens 4 Stunden gerührt. In einer handelsüblichen Bosch-Küchenmaschine mit Abdeckung wird der Ansatz

45 bei höchster Rührstufe zu einem Schaum aufgeschlagen. Während dieses Vorgangs wird der Luftraum über dem Schaum ständig mit Kohlendioxid gefüllt. Nach 15 Minuten wird die Starterlösung zu-

## 26

gegeben und weitere 5 Minuten geschlagen. Es entsteht ein feiner, steifer Schlagschaum von ca. 3 Liter Schaumvolumen.

Der Schaum wird in eine 15,5\*19,0\*18,0 cm große Form aus Polypropylen umgefüllt und 10 Minuten in der Mikrowelle polymerisiert. Man erhält einen 8 cm dicken Schaumblock.

Eigenschaften des Superabsorberschaums:

10 Dichte: 87,5 g/l  
 Extrahierbare Anteile: 7,4 %  
 Aufnahme: 52,3 g/g  
 Retention: 23,3 g/g  
 AS: 0,12 g/g·sec

15

Beispiel 4

Einsatzstoffe: 400,00 g Na-Acrylatlösung (37,3 %ig)  
 38,10 g Acrylsäure  
 20 2,00 g Trimethylolpropantriacyrylat  
 21,22 g 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid (in Form einer 3 %igen wäßrigen Lösung)  
 10,00 g Na-Salz eines C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkoholschwefelsäurehalbesters  
 25 5,00 g einer hydrophilen Fällungskieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße von 7 µm

30 In einem Schraubdeckelgefäß wird zunächst der Vernetzer (TMPTA) in der Acrylsäure gelöst. Unter Rühren werden das Na-Acrylat, der Emulgator sowie die Fällungskieselsäure zugegeben. In einer handelsüblichen Bosch-Küchenmaschine mit Abdeckung wird der Ansatz bei höchster Rührstufe zu einem Schaum aufgeschlagen. Während  
 35 dieses Vorgangs wird der Luftraum über dem Schaum ständig mit Kohlendioxid gefüllt. Nach 15 Minuten wird die Starterlösung zugegeben und weitere 5 Minuten geschlagen. Es entsteht ein feiner, steifer Schlagschaum von ca. 2 Liter Schaumvolumen.

40 Der Schaum wird in eine 15,5x19,0x18,0 cm große Polypropylenform umgefüllt und 10 Minuten in der Mikrowelle polymerisiert. Man erhält einen 7 cm dicken Schaumblock.

Eigenschaften des Schaums:

45

## 27

Dichte:	99,1 g/l
Extrahierbare Anteile:	9,7 %
Aufnahme:	61,3 g/g
Retention:	31,1 g/g
5 AS:	0,80 g/g·sec

## Beispiel 5

- 10 Einsatzstoffe: 400,00 g Na-Acrylat (37 %ig)  
 38,10 g Acrylsäure  
 2,00 g Trimethylolpropantriacyrat  
 0,64 g 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid (in Form einer 3 %igen wäßrigen Lösung)
- 15 10,00 g Stearinsäuretriethanolaminester mit Dimethylsulfat quarterniert  
 2,50 g Hydroxyethylcellulose (2 %ige Brookfield Viskosität = 6000 mPas)
- 20 In einem Schraubdeckelgefäß wird zunächst der Vernetzer in Acrylsäure gelöst. Unter Rühren werden das Na-Acrylat, der Emulgator sowie die Hydroxyethylcellulose zugegeben. Der Ansatz wird dann noch über Nacht gerührt. In einer handelsüblichen Bosch-Küchenmaschine mit Deckel wird der Ansatz 20 min zu einem Schaum aufgeschlagen.
- 25 Während dieses Vorgangs wird der Luftraum über dem Schaum ständig mit Kohlendioxid gefüllt. Danach wird die Starterlösung zugegeben und die polymerisierbare Mischung weitere 5 min geschlagen. Es entsteht ein feiner, steifer Schaum mit ca. 2,5 l Volumen. Der Schaum wird in eine 15,5x19,0x18,0 cm große Form aus
- 30 Polypropylen gefüllt und im Mikrowellenofen polymerisiert.

Es wird ein 9 cm dicker Schaumblock erhalten.

## Eigenschaften des Superabsorberschaumes

- 35 Dichte: 76,4 g/l  
 Extrahierbare Anteile: 10,3 %  
 Wasseraufnahme: 55,3 g/g  
 Retention: 42,1 g/g
- 40 AS: 1,2 g/g·sec

## Beispiel 6

- 45 Einsatzstoffe: 400,00 g 37 %ige wäßrige Na-Acrylatlösung  
 38,10 g Acrylsäure  
 1,87 g Triacrylsäureester eines mit 20 Mol Ethylenoxid veretherten Glycerins

## 28

- 0,64 g 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid (in Form einer 3 %igen wäßrigen Lösung)  
 10,00 g Stearinsäuretriethanolaminester mit Dimethylsulfat quarterniert

Nach der im Beispiel 4 angegebenen Vorschrift wird ein Schaum hergestellt. Es entsteht ein feiner, ziemlich steifer Schlag-  
 schaum von ca. 3,5 l Schaumvolumen. Der Schaum wird in eine  
 10 15,5x19,0x18,0 cm große Form aus Polypropylen umgefüllt und  
 10 Minuten in einem Mikrowellenofen polymerisiert. Man erhält  
 einen 8 cm dicken Schaumblock.

## Eigenschaften des Superabsorberschaumes

- 15 Dichte: 84,3 g/l  
 Extrahierbare Anteile: 9,8 %  
 Wasseraufnahme: 58,4 g/g  
 Retention: 43,2 g/g  
 20 AS: 1,1 g/g·sec

## Beispiel 7

- Einsatzstoffe: 400,00 g 37 %ige wäßrige Na-Acrylatlösung  
 25 31,8 g Acrylsäure  
 2,0 g Trimethylolpropantriacyrat  
 0,64 g 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid (in Form einer 3 %igen wäßrigen Lösung)  
 30 8,00 g Na-Salz eines C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkoholschwefelsäurehalbesters  
 2,00 g C<sub>15</sub>-Alkylsulfonsäure als Na-Salz

Die oben angegebenen Einsatzstoffe werden nach der im Beispiel 4  
 35 angegebenen Vorschrift geschäumt und polymerisiert. Es entsteht  
 zunächst ein feiner, steifer Schaum mit einem Volumen von 3 l.  
 Nach dem Polymerisieren erhält man einen 6 cm dicken Schaumblock.

## Eigenschaften des Superabsorberschaumes

- 40 Dichte: 113,0 g/l  
 Extrahierbare Anteile: 9,5 %  
 Wasseraufnahme: 54,7 g/g  
 Retention: 43,2 g/g  
 45 AS: 1,3 g/g·sec

## Patentansprüche

1. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate,  
5 dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch
- (I) Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die
- 10 (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte  
Monomere, die zu mindestens 50 Mol% neutralisiert  
sind,
- (b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte  
15 Monomere,
- (c) Vernetzer,
- (d) Initiatoren,
- 20 (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids,
- (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und
- 25 (g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Poly-  
merisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbilder
- enthält, wobei das Schäumen durch Dispergieren von feinen  
Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases erfolgt,  
und
- 30 (II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung  
eines schaumförmigen Hydrogels und Einstellen des Wasser-  
gehalts des schaumförmigen Polymerisats auf 1 bis  
45 Gew.-%.
- 35 2. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate  
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polyme-  
risierbare wäßrige Mischung einsetzt, die als
- 40 (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte  
Monomere, die zu mindestens 50 Mol% neutralisiert sind,
- 45

- 5 (b) C<sub>2</sub>- bis C<sub>25</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren und einwertigen C<sub>2</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkoholen, Polyethylenglykol- oder Polypropylen-glykolmonoester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, Vinylester von mindestens 4 C-Atome enthaltenden gesättigten Carbonsäuren, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, alkyl-substituierte Styrole, Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, N-Vinyllactame, N-Vinylimidazole mit 5 bis 8 C-Atomen sowie deren Salze und Quarternierungsprodukte, basische Ester oder Amide von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren sowie deren Salze und Quarternierungsprodukte.
- 15 enthält.
- 20 3. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare, wäßrige Mischung aus
- 25 (a) Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die zumindestens 50 Mol% neutralisiert sind, und
- (b) eine Mischung aus mindestens einem wasserlöslichen und mindestens einem wasserunlöslichen Vernetzer einsetzt.
- 30 4. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 10 Gew.-% eines externen Weichmachers aus der Gruppe Polyole, Polyalkylenglykole und der kationischen Tenside enthalten.
- 35 5. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Oberfläche nachvernetzt ist, indem man die schaumförmigen, vernetzten Polymerisate mit mindestens 2 reaktive Gruppen aufweisenden Vernetzungsreagenzien imprägniert, die beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 70°C mit den im Hydrogel enthaltenen Säuregruppen reagieren.
- 40
- 45 6. Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare wäßrige Mischung aus



- 5 (a) Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die zu mindestens 50 Mol% neutralisiert sind,
- (b) gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (c) Vernetzer,
- 10 (d) gegebenenfalls mindestens einem Polymerisationsinitiator,
- (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens einem Tensid,
- (f) gegebenenfalls mindestens einem Lösevermittler und
- 15 (g) gegebenenfalls Verdickern, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsreglern, Füllstoffen und/oder Zellkeimbildnern
- in einer ersten Verfahrensstufe durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases schäumt und
- 20 den so erhaltenen Schaum in einer zweiten Verfahrensstufe unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels polymerisiert und den Wassergehalt des schaumförmigen Hydrogels auf 1 bis 45 Gew.-% einstellt.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere
- (a) Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder deren Mischungen, und
- 30 (c) eine Mischung aus mindestens einem wasserlöslichen und mindestens einem wasserunlöslichen Vernetzer einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß
- 35 man als wasserlösliche Vernetzer (c) Acrylsäure- und Methacrylsäureester von mindestens zweiwertigen Alkoholen oder Methylenbisacrylamid einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 40 als Tenside (e) Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an mindestens 10 C-Atome enthaltende Alkohole einsetzt, wobei die Additionsprodukte pro Mol Alkohol 3 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid angelagert enthalten.
- 45

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tenside (e) Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbestern von Additionsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren oder von Alkylphenolethersulfaten einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tenside (e) Quarternisierungsprodukte von tert. Aminen oder Aminestern einsetzt, die mindestens einen C<sub>10</sub>-bis C<sub>18</sub>-Alkylrest enthalten.
12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdicker wasserquellbare oder wasserlösliche synthetische oder natürliche Polymere einsetzt.
13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdicker pulverförmige Superabsorber einsetzt.
14. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisatoren für die geschäumten wäßrigen Mischungen aliphatische Kohlenwasserstoffe einsetzt, deren Siedetemperatur oberhalb der Temperatur der wäßrigen Mischung während des Schäumens liegt.
15. Verwendung der wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 in Sanitärartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden, in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden, als Dichtungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel, als Bodenersatzstoff und als Verpackungsmaterial.
16. Verwendung der wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 in Form eines Pulvers mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 150 µm bis 5 mm in Sanitärartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden, in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden, als Dichtungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel und als Bodenersatzstoff zum Kultivieren von Pflanzen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat: Application No  
PCT/EP 96/04644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08J9/30 C08L33/02 A61L15/00

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)  
IPC 6 C08J C08L A61L

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 practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 18 818 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 12 January 1995 cited in the application see claims; examples -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

24 February 1997

Date of mailing of the international search report

14.03.97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 96/04644

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4418818 A	12-01-95	AU 7383894 A	06-02-95
		BR 9406938 A	10-09-96
		CA 2166779 A	19-01-95
		WO 9502002 A	19-01-95
		EP 0707603 A	24-04-96
		ES 2087840 T	01-08-96
		FI 960083 A	08-01-96
		JP 8509521 T	08-10-96
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C08J9/30 C08L33/02 A61L15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C08J C08L A61L

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 18 818 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 12. Januar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ 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' älteres Dokument, 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 anderen 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

24. Februar 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14.03.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 96/04644

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4418818 A	12-01-95	AU 7383894 A	06-02-95
		BR 9406938 A	10-09-96
		CA 2166779 A	19-01-95
		WO 9502002 A	19-01-95
		EP 0707603 A	24-04-96
		ES 2087840 T	01-08-96
		FI 960083 A	08-01-96
		JP 8509521 T	08-10-96
-----			