



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 F 220/02  
C 08 F 220/62

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**636 363**

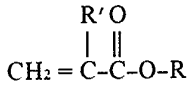
<p>⑳ Gesuchsnummer: 9461/77</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 01.01.1978 Massgebende Daten für den Vorrang: 04.04.77; 02.08.77 (Art. 144 Abs. 2 PatG)</p> <p>③① Priorität(en): 04.04.1977 US 784099</p> <p>㉔ Patent erteilt: 31.05.1983</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.05.1983</p>	<p>⑦③ Inhaber: The B.F. Goodrich Company, New York/NY (US)</p> <p>⑦② Erfinder: Ira John Westerman, Strongsville/OH (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: Prof. Konst. Katzarov S.A., Genève</p>
--	---

⑤④ **Copolymerisate olefinisch ungesättigter Carbonsäuremonomeren.**

⑤⑦ Copolymerisate ungesättigter Carbonsäuremonomeren, die wenigstens einen Acryl- oder Methacrylsäureester mit einem Alkyl von 10 bis 30 C-Atomen und einen anderen Acryl- oder Methacrylsäureester mit einem Alkyl von 1 bis 8 C-Atomen enthalten, werden beschrieben. Solche Copolymerisate, die kleine Mengen eines Vernetzungsmittel enthalten können, vermögen grosse Mengen Wasser und ionisch wässrige Flüssigkeiten rasch zu absorbieren und weisen ein ausgeprägtes Retentionsvermögen auf. Sie sind besonders vorteilhaft für Wegwerfartikel auf Vliessbasis.

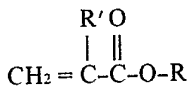
## PATENTANSPRÜCHE

1. Copolymerisate, bestehend aus  
 a) 40 bis 87 Gew.-% eines olefinisch ungesättigten Carbonsäuremonomeren, das partiell neutralisiert sein kann oder ihr Anhydrid,  
 b) 2 bis 20 Gew.-% mindestens eines monomeren Säureesters der Formel



in der R' Wasserstoff ein Methylrest oder Äthylrest und R ein Alkylrest mit 10 bis 30 C-Atomen ist,

- c) 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines anderen monomeren Säureesters der Formel



in der R' Wasserstoff, ein Methylrest oder Äthylrest und R ein Alkylrest mit 1 bis 9 C-Atomen ist und

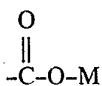
- d) 0 bis 3 Gew.-% eines monomeren Vernetzungsmittels mit mindestens einer C-C-Doppelbindung.

2. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Carbonsäuremonomere (a) Acrylsäure, das Monomere (b) Isodecylmethacrylat, Laurylmethacrylat oder Stearylmethacrylat und das Monomere (c) Methylmethacrylat oder Äthylacrylat ist.

3. Copolymerisate nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere (b) in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-% und das Monomere (c) in einer Menge von 15 bis 25 Gew.-% vorhanden ist.

4. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,01 bis 0,5 Gew.-% Vernetzungsmittel enthalten.

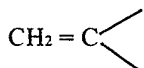
5. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 30 Gew.-% der Säuregruppen COOH der Komponente (a) zu einer Struktur der Formel



in der M für das Li- Na-, K- oder NH<sub>4</sub>-Ion oder eine quaternäre Stickstoffverbindung der Formel (R)<sub>3</sub>NH, worin R einen organischen Rest bedeutet, steht, neutralisiert sind.

6. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder deren Anhydrid enthalten.

7. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel (d) wenigstens eine Gruppe der Formel



und wenigstens eine andere polymerisierbare Gruppe enthält, wobei diese polymerisierbaren ungesättigten Gruppen im Vernetzungsmittel in nicht-konjugierter Form vorliegen.

8. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vernetzungsmittel (d) einen Polyalkenylpolyäther eines mehrwertigen Alkohols mit mehr als einer Alkenyläthergruppe im Molekül und wenigstens drei Hydroxylgruppen in der mehrwertigen Alkoholkompo-

nente in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf die gesamten Monomeren enthalten.

9. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vernetzungsmittel Allylpentaerythrit enthalten.

10. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vernetzungsmittel (d) Allylsaccharose enthalten.

11. Copolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 7 bis 13 Gew.-% Laurylmethacrylat als Monomeres (b) und Methylmethacrylat als Monomeres (c) enthalten.

12. Copolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 7 bis 13 Gew.-% Stearylmethacrylat als Monomeres (b) und Methylmethacrylat als Monomeres (c) enthalten.

13. Copolymerisate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als monomere Carbonsäure (a) Acrylsäure, als Monomeres (b) Stearylmethacrylat, als Monomeres (c) Methylmethacrylat und als Vernetzungsmittel Allylpentaerythrit in einer Menge von 0,05 bis 0,2 Gewichts-Teilen pro 100 Teile Monomere enthalten.

14. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Monomeres (c) Hexylmethacrylat enthalten.

15. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Monomeres (c) Octylacrylat enthalten.

16. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Monomeres (c) 2-Äthylhexylmethacrylat enthalten.

17. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Monomeres (c) Isopropylmethacrylat enthalten.

18. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Monomeres (b) 10 bis 20 Gew.-% Isodecylmethacrylat und als Monomeres (c) Methylmethacrylat enthalten.

Die Erfindung betrifft Copolymerisate olefinisch ungesättigter Carbonsäuremonomeren.

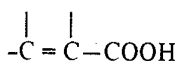
Die US-PS 3 915 921 beschreibt Copolymerisate von monomeren ungesättigten Carbonsäuren mit einem Alkylacrylat mit etwa 10 bis 30 C-Atomen im Alkylrest, die wirksame Wasserverdickungsmittel sind, die, wenn sie mit basischen Materialien neutralisiert sind, auch in Gegenwart wesentlicher Mengen von anorganischen Salzen wie Natriumchlorid erhöhte Beständigkeit gegen Viskositätsverlust haben. Diese Copolymerisate absorbieren Wasser, jedoch sind Copolymerisate mit erhöhter Geschwindigkeit und Menge der Wasserabsorption und -zurückhaltung erwünscht.

Gegenstand der Erfindung sind Copolymerisate von 40 bis 87 Gew.-% ungesättigten copolymerisierbaren Carbonsäuremonomeren, die partiell neutralisiert sein können oder ihre Anhydride, 2 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Acrylsäure-, Methacrylsäure- oder Äthacrylsäureesters mit 10 bis 30 C-Atomen im Alkylrest und 5 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Acrylsäure- Methacrylsäure oder Äthacrylsäureesters mit 1 bis 9 C-Atomen im Alkylrest und gegebenenfalls einer geringen Menge eines Vernetzungsmittels. Diese Copolymerisate absorbieren grosse Wassermengen schnell und halten sie zurück und absorbieren auch ionische wässrige Flüssigkeiten und halten sie zurück.

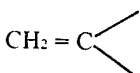
Die Copolymerisate der monomeren Carbonsäure und der beiden genannten Acrylsäureestertypen in den nachstehend genannten Mengen absorbieren Wasser und wässrige

ionische Flüssigkeiten viel schneller als Copolymerisate, die nicht diese wesentlichen Comonomeren in den genannten Mengen enthalten. Die Copolymerisate zeigen ferner erhöhte Zurückhaltung der absorbierten Flüssigkeit im Vergleich zu den bekannten Polymerisaten. Die Copolymerisate lassen sich leicht durch Copolymerisation der Monomeren genannter Art durch freiradikalische Polymerisationssysteme herstellen. Das Gewichtsmittel-Molekulargewicht dieser Copolymerisate liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 10 000 bis über 1 000 000. Normalerweise liegen die Molekulargewichte im Bereich von etwa 50 000 bis 900 000. Die Molekulargewichte von vernetzten Polymerisaten können höher liegen.

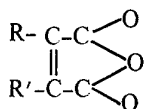
Als Carbonsäuremonomere eignen sich für die Herstellung der Polymerisate gemäss der Erfindung die olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, die wenigstens eine aktivierte olefinische C-C-Doppelbindung und wenigstens eine Carboxylgruppe enthalten, d.h. Säuren, die eine olefinische Doppelbindung enthalten, die bei der Polymerisation auf Grund ihrer Anwesenheit im Monomermolekül entweder in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung zu einer Carboxylgruppe gemäss der Formel



oder als Teil einer endständigen Methylengruppe gemäss der Formel

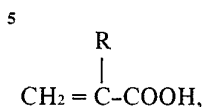


leicht wirksam ist. Diese monomere Carbonsäure ist im Copolymerisat in Mengen von 40 bis 87 Gew.-% des Copolymerisats vorhanden. In den  $\alpha$ - $\beta$ -Säuren hat die unmittelbare Nähe der stark polaren Carboxylgruppe zu den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen einen starken aktivierenden Einfluss, der die Substanzen, die diese Struktur enthalten, sehr leicht polymerisierbar macht. Auf Grund der Anwesenheit einer endständigen Methylengruppe in einem Carbonsäuremonomeren ist diese Art von Verbindungen viel leichter polymerisierbar, als wenn die Doppelbindungen intermediär im Kohlenstoffgerüst vorliegen würden. Als olefinisch ungesättigte Säuren dieser Klasse eignen sich stark unterschiedliche Materialien wie Acrylsäuren, z.B. Acrylsäure selbst, Methacrylsäure, Äthacrylsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure,  $\alpha$ -Cyanacrylsäure,  $\beta$ -Methylacrylsäure (Crotonsäure),  $\alpha$ -Phenylacrylsäure,  $\beta$ -Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure,  $\alpha$ -Chlor-sorbinsäure, Angelikasäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure,  $\beta$ -Styrylacrylsäure (1-Carboxy-4-phenyl-butadien-1,3), Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Tricarboxy-äthylen. Der hier gebrauchte Ausdruck «Carbonsäure» umfasst die Polycarbonsäuren und ihre Anhydride, z.B. Maleinsäureanhydrid, worin die Anhydridgruppe durch Eliminierung eines Wassermoleküls aus zwei am gleichen Polycarbonsäuremolekül liegenden Carboxylgruppen entsteht. Maleinsäureanhydrid und die anderen für die Zwecke der Erfindung geeigneten Säureanhydride haben die allgemeine Struktur

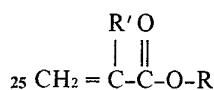


in der R und R' für Wasserstoff, Halogen und Cyangruppen ( $-C \equiv N$ ) und Akrylreste, Arylreste, Alkarylreste, Aralkylreste oder Cycloalkylreste, z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Octyl, Decyl, Phenyl, Tolylyl, Xylyl, Benzyl und Cyclohexyl, stehen.

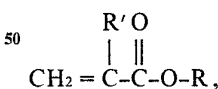
Bevorzugt als Carbonsäuremonomere, die für die Zwecke der Erfindung in Mengen von 40 bis 87 Gew.-% der gesamten polymerisierten Monomeren verwendet werden, werden die monoolefinischen Acrylsäuren der allgemeinen Formel



- 10 in der R ein Substituent aus der aus Wasserstoff, Halogen und Cyangruppen ( $-C \equiv N$ ) und einwertigen Alkylresten, einwertigen Arylresten, einwertigen Aralkylresten, einwertigen Alkarylresten und einwertigen cycloaliphatischen Resten bestehenden Gruppe ist. Aus dieser Gruppe werden Acrylsäure und Methacrylsäure wegen der allgemein niedrigeren Kosten, der leichten Verfügbarkeit und der Fähigkeit, hochwertige Polymerisate zu bilden, besonders bevorzugt. Ein weiteres vorteilhaftes Carbonsäuremonomeres ist Maleinsäureanhydrid oder die Säure.
- 20 Als monomere Acrylsäureester mit langkettigen aliphatischen Gruppen werden Derivate von Acrylsäuren der Formel

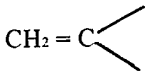


- vorgesehen, in der R ein Alkylrest mit 10 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 10 bis 20 C-Atomen, und R' Wasserstoff oder ein Methylrest oder Äthylrest ist. Diese Acrylsäurederivate sind im Copolymerisat in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-% vorhanden. Als repräsentative höhere Alkylacrylsäureester sind Decylacrylat, Isodecylmethacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat und Melissylacrylat und die entsprechenden Methacrylate zu nennen. Gemische von 2 oder 3 oder mehr langkettigen Acrylsäureestern können mit einem der Carbonsäuremonomeren erfolgreich polymerisiert werden und bilden mit ihnen die vorteilhaften Verdickungsharze gemäss der Erfindung. Besonders vorteilhaft sind Methacrylate, die 16 bis 21 C-Atome im Alkylrest enthalten und in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% der Gesamtmonomere vorhanden sind. Hervorragende Polymerisate wurden mit  $15 \pm 5$  Gew.-% Isodecylmethacrylat,  $10 \pm 3$  Gew.-% Larylmethacrylat und  $7 \pm 3$  Gew.-% Stearylmethacrylat hergestellt.
- 45 Die anderen wesentlichen Acrylsäureester sind ebenfalls Derivate von Acrylsäuren. Sie werden in Mengen von 5 bis 30 Gew.-% verwendet und haben die Formel



- in der R ein Alkylrest mit 1 bis 9 C-Atomen und R' Wasserstoff oder ein Methylrest oder Äthylrest ist. Diese Acrylsäureester sind im Copolymerisat in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 5 bis 25 Gew.-% vorhanden. Als Beispiele repräsentativer Acrylate seien genannt: Methylacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, Methylmethacrylat, Methyläthylacrylat, Äthylmethacrylat, Octylacrylat, Heptylacrylat, Octylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Nonylacrylat, Hexylacrylat und n-Hexylmethacrylat.
- 65 Bevorzugt als vernetzende Monomere, die gegebenenfalls für die Herstellung der Copolymerisate verwendet werden, werden Polyalkenylpolyäther mit mehr als einer Alkenyläthergruppe im Molekül. Die vorteilhaftesten vernetzenden Monomeren enthalten Alkenylreste, in denen eine olefi-

nische Doppelbindung an eine endständige Methylengruppe gemäss der Formel



gebunden ist. Sie werden durch Verätherung von mehrwertigen Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen und wenigstens drei Hydroxylgruppen hergestellt. Verbindungen dieser Klasse können durch Umsetzung eines Alkenylhalogenids, z.B. Allylchlorid oder Allylbromid, mit einer stark alkalischen wässrigen Lösung eines oder mehrerer mehrwertiger Alkohole hergestellt werden. Das Produkt ist ein komplexes Gemisch von Polyäthern mit unterschiedlicher Zahl von Äthergruppen. Die durchschnittliche Zahl der Äthergruppen an jedem Molekül wird durch Analyse bestimmt. Die Wirksamkeit des Polyäthers als Vernetzungsmittel wird mit der Zahl potentiell polymerisierbarer Gruppen am Molekül grösser. Vorzugsweise werden Polyäther mit durchschnittlich zwei oder mehr Alkenyläthergruppen im Molekül verwendet. Als weitere geeignete vernetzende Monomere sind beispielsweise Diallylester, Dimethylester, Dimethyläther, Allyl- oder Methallylacrylat und Acrylamide, Tetraallylzinn, Tetra- vinylsilan, Polyalkenylmethane, Diacrylate und Dimethacrylate, Divinylverbindungen wie Divinylbenzol, Polyallylphosphat, Diallyloxyverbindungen und Phosphitester zu nennen. Als typische Vernetzungsmittel kommen Allylpentaerythrit, Allylsaccharose, Trimethylolpropantriacylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Pentaerythrittriacylat, Tetramethyldimethacrylat, Tetramethyldiacrylat, Äthylendiacrylat, Äthylen- dimethacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat u.dgl. in Frage. Insbesondere mit Allylpentaerythrit und Allylsaccharose in Mengen von vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% werden ausgezeichnete Polymerisate erhalten. Die Vernetzung der Polymerisate erhöht die Fähigkeit der Copolymerisate, unter einem Einschliessungsdruck zu quellen.

Wenn das Vernetzungsmittel verwendet wird, enthalten die Polymergemische 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% des vernetzenden Monomeren, bezogen auf die Gesamtmenge von Carbonsäuremonomeren plus monomeren Alkylacrylat.

Die Polymerisate gemäss der Erfindung können durch Polymerisation in einem inerten Verdünnungsmittel, das eine gewisse lösende Wirkung auf einen oder mehrere der monomeren Bestandteile, jedoch im wesentlichen kein Lösungsvermögen für das gebildete Polymerisat hat, hergestellt werden. Die Substanzpolymerisation kann angewendet werden, wird jedoch auf Grund der Schwierigkeit der Aufarbeitung der gebildeten festen Polymermassen nicht bevorzugt. Vorteilhaft ist die Polymerisation in einem wässrigen Medium, das eine wasserlösliche Persauerstoffverbindung als freie Radikale bildenden Katalysator enthält. Die Polymerisation in einer organischen Flüssigkeit, die ein Lösungsmittel für die Monomeren, aber ein Nichtlöser für das Polymerisat ist, oder in einem Gemisch solcher Lösungsmittel in Gegenwart eines in Lösungsmitteln löslichen Katalysators wird besonders bevorzugt, weil das Produkt gewöhnlich als sehr feine krümelige und häufig flockige Fällung anfällt, die nach der Entfernung des Lösungsmittels vor dem Gebrauch selten gemahlen oder einer anderen Behandlung unterworfen werden muss. Als Lösungsmittel für das letztgenannte Verfahren eignen sich beispielsweise Benzol, Xylol, Tetralin, Hexan, Heptan, Tetrachlorkohlenstoff, Methylchlorid, Äthylchlorid, Bromtrichlormethan, Dimethylcarbonat, Diäthylcarbonat, Äthylendichlorid und Gemische dieser und anderer Lösungsmittel.

Die Polymerisationen können zweckmässig in Gegenwart eines halogenierten Äthans oder halogenierten Methans, das vorzugsweise wenigstens 4 Halogenatome enthält, durchge-

führt werden. Als Beispiele geeigneter Materialien seien genannt: Fluoräthan, Fluormethan, Chlorfluormethan, Bromfluoräthan oder vorzugsweise Chlorfluoräthan oder Chlorfluormethan, das wenigstens 4 Halogenatome enthält, z.B. 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trichloräthan, Trichlorfluormethan, Tetrafluormethan, Chlortrifluormethan, Bromtrifluormethan, 1-Chlor-1,1,2,2,2-pentafluoräthan, Dichlordifluormethan und 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetrachloräthan. Diese Materialien können in Mengen verwendet werden, die von der Menge, die gerade genügt, um die Aufschlammung der Reaktionsteilnehmer zu bilden, bis zu der Menge, bei der das Chlorfluoräthan im wesentlichen Überschuss vorliegt, variiert werden. Bevorzugt werden Verdünnungsmittel, die Lösungsmittel für die Monomeren, aber Nichtlöser für die Polymerisate sind. Die Polymerisation im Verdünnungsmittel wird in Gegenwart eines freien Radikale bildenden Katalysators in einem geschlossenen Gefäss in inerter Atmosphäre und unter dem Eigendruck oder künstlich erzeugten Druck oder in einem offenen Gefäss unter Rückfluss bei Normaldruck durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur kann im Bereich von 0° bis 100°C liegen und hängt weitgehend vom gewünschten Molekulargewicht des Polymerisats ab. Durch Polymerisation unter Rückfluss bei 50 bis 90°C unter Normaldruck unter Verwendung eines radikalischen Katalysators wird im allgemeinen das Polymerisat in einer Ausbeute von 75 bis 100% in weniger als 10 Stunden erhalten. Als Katalysatoren eignen sich beispielsweise Persauerstoffverbindungen wie Natrium-, Kalium- und Ammoniumper-sulfat, Caprylperoxyd, Benzoylperoxyd, Wasserstoffperoxyd, Pelargonylperoxyd, Cumolhydroperoxyd, t-Butyldiperphthalat, t-Butylperbenzoat, Natriumperacetat und Natriumpercarbonat sowie Azodiisobutyronitril, nachstehend als Azoisobutyronitril bezeichnet. Geeignet sind ferner die sog. «Redox»-Katalysatoren und mit Schwermetall aktivierte Katalysatorsysteme

Diese Polymerisate erreichen im allgemeinen ihre maximalen Eigenschaften erst, wenn sie in ein partielles Alkali-, Ammonium- oder Aminsalt umgewandelt worden sind. Als Neutralisationsmittel werden vorzugsweise einwertige Alkalimetallverbindungen, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammoniumhydroxyd, oder die Carbonate oder Bicarbonate dieser Metalle oder Gemische der Alkaliverbindungen oder Aminbasen, die nicht mehr als eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthalten, verwendet. Als Amine eignen sich beispielsweise Triäthanolamin, Äthanolamin, Isopropanolamin, Triäthylamin und Trimethylamin.

Wenigstens 30% der Säuregruppen, d.h. Carboxylgruppen, können zum ionischen Zustand, d.h.  $-\text{CO}_2\text{M}^+$ , neutralisiert werden. Vorzugsweise werden etwa 50 bis 90 Gew.-% der Säuregruppen zu  $-\text{CO}_2\text{M}$  neutralisiert. Das Gegenion  $\text{M}^+$  ist vorzugsweise das Alkalikation  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ , das Ammoniumion  $\text{NH}_4^+$  oder eine durch Neutralisation mit einem organischen Amin entstehende quaternäre kationische Verbindung. Ausgezeichnete Ergebnisse wurden mit  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  erzielt. Die Neutralisation mit Triäthanolamin ist besonders vorteilhaft.

Als Wasser absorbierende Materialien finden diese Polymerisate zahlreiche Anwendungen in Form von Pulver, in stückiger Form, in Form von Folien, Fasern, Geweben, Vliesen und ähnlichen Formen. Sie sind besonders vorteilhaft auf dem Gebiet der Wegwerfartikel auf Vliesbasis, wo ein Bedürfnis für Polymerisate besteht, die Wasser und ionische physiologische Flüssigkeiten aufsaugen und zurückhalten. Ein wichtiges Merkmal dieser Polymerisate ist ihr erhöhtes Verdickungsvermögen auch in Gegenwart eines Salzes. Spezielle Anwendungen in dieser Hinsicht sind Wegwerfwindeln, medizinisch-chirurgische Artikel und Artikel für die Körperpflege und Hygiene. Für diese Anwendungen ist ein Polymerisat erforderlich, das die zu absorbierende Flüssig-

keit schnell aufsaugt und nicht gelöst wird. Ferner muss die Flüssigkeit unbeweglich oder in irgendeiner Weise fest werden, um zurückgehalten zu werden. Die Materialien können auch als geeignete Zusätze verwendet werden, um das Absorptionsvermögen üblicher saugfähiger Materialien wie Watte, Holzzellstoff und anderer saugfähiger Materialien auf Cellulosebasis, die für Zwecke wie Wischtücher, chirurgische Tupfer und Verbände, Menstruationsbinden und -tampons u. dgl. verwendet werden, stark zu steigern. Bei einer speziellen Anwendung, beispielsweise einer Wegwerfwindel, ist eine Innenlage aus weichem, saugfähigem Vliesmaterial vorgesehen, das den Urin aufsaugt und an eine innere Lage aus flockigem, saugfähigem Faserstoff weiterleitet, in die während der Herstellung des Vliesmaterials Agglomerate oder Fasern aus den Polymerisaten gemäss der Erfindung und eine zusätzliche undurchlässige Kunststoffschicht beispielsweise aus Polyäthyl einbezogen werden können. Eine Folie aus den Copolymerisaten gemäss der Erfindung kann zwischen der äusseren Kunststofflage und der inneren flockigen saugfähigen Schicht verwendet werden. Die Verwendung der Polymerisate gemäss der Erfindung kann zu einer Verringerung der Grösse vieler Wegwerfartikel auf Vliesbasis führen.

Zur Prüfung der Saugfähigkeit wird eine gewogene Polymerprobe in einem umgenähten Mullstreifen eingeschlossen. Das ganze ähnelt einem Teebeutel. Um die aufgesaugte Flüssigkeitsmenge zu bestimmen, wird ein Mullbeutel, der kein Polymerisat enthält, in der gleichen Weise behandelt. Der leere Beutel und der das Polymerisat enthaltende Beutel werden in die Flüssigkeit getaucht, worauf man die Flüssigkeit während einer bestimmten Zeit ablaufen lässt und die Beutel wiegt. Aus den Gewichten des leeren Beutels und des mit der Probe gefüllten Beutels nach jedem Eintauchen lässt sich die in einer bestimmten Zeit aufgesaugte Flüssigkeit leicht berechnen. Pulver, Fasern, dünne Folien und Granulate können in dieser Weise geprüft werden. Probefolien können aus einem 1%igen wässrigen Schleim der mit Alkali neutralisierten Polymerisat gegossen werden. Für die in den Beispielen genannten Produkte wird eine 15 g-Probe des 1%igen Schleims in eine aus Aluminiumfolie bestehende Schale von 5 cm Durchmesser gegeben und bei 80°C und Normaldruck getrocknet. Mullbeutel wurden aus umgefalteten und zugenähten quadratischen Mullstücken von 15 mm Kantenlänge hergestellt. Die Proben wurden während der in den Tabellen genannten Zeit in die aufzusaugende Flüssigkeit gelegt. Zwischen jedem Eintauchen liess man die Flüssigkeit 15 Minuten ablaufen.

Die Polymerisate lassen sich mit Lauroylperoxyd, t-Butylperoxyd, Azoisobutyronitril u. dgl. in einem Lösungsmittel für das Monomere, das ein Nichtlöser für das Copolymerisat ist, leicht herstellen. Die Polymerisate wurden charakterweise durch Polymerisation bei 65°C in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan (Freon 113) als Lösungsmittel unter Verwendung von Caprylylperoxyd als Katalysator hergestellt. Die erhaltenen Polymerisate wurden isoliert und 15 bis 20 Stunden im Vakuumwärmeschrank bei 60°C getrocknet. Die ionische Flüssigkeit bestand aus simuliertem Urin, der aus 97,09 Gew.-% Wasser, 1,49 Gew.-% Harnstoff, 0,80 Gew.-% Natriumchlorid, 0,11 Gew.-% MgSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O und 0,06 Gew.-% CaCl<sub>2</sub> hergestellt worden war.

#### Beispiel 1

Eine Polymerprobe (A) wurde aus 62,4 Gew.-% Teilen Acrylsäure, 12,0 Gew.-% Teilen Methylmethacrylat (MMA) und 5,06 Gew.-% Teilen Laurylmethacrylat in 675 Gew.-% Teilen 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan in Gegenwart von 15 ml Caprylylperoxyd (1%ige Lösung in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan) hergestellt. Eine Probe dieses Polymerisats wurde auf

Saugfähigkeit für Wasser und ionische Flüssigkeiten im Vergleich zu einem Copolymerisat B geprüft, das nur Acrylsäure und Laurylmethacrylat, nämlich 93 Gew.-% Teile Acrylsäure und 7 Gew.-% Teile Laurylmethacrylat pro 100 Gew.-% Teile Copolymerisat enthielt. Die erhaltenen Ergebnisse und die Eintauchzeiten sind nachstehend genannt. Die aufgesaugte Flüssigkeitsmenge ist als Gewichtsverhältnis von Flüssigkeit zu Polymerisat ausgedrückt.

Gesamte Eintauchzeit, Sekunden	Destilliertes A (MMA)	Wasser B	Synthetischer A (MMA)	Urin B
15	86.3	13.6	24.5	14.5
30	116.4	25.6	26.5	24.4
90	174.3	46.8	32.4	35.4

Diese Ergebnisse zeigen deutlich den äusserst starken überraschenden Anstieg des Wasseraufsaugvermögens der Dreikomponenten-Terpolymeren A, die Methylmethacrylat an Stelle eines Teils der Acrylsäure enthalten, gegenüber dem Copolymerisat B, das kein Methylmethacrylat enthält. Hinsichtlich der Saugfähigkeit für synthetischen Urin ist die gesteigerte Saugfähigkeit des Copolymerisats A gemäss der Erfindung bei 15 Sekunden im Vergleich zum Copolymerisat, das kein Methylmethacrylat enthält, bemerkenswert. Der wichtige Faktor ist die hohe Aufsauggeschwindigkeit.

#### Beispiel 2

Eine Reihe von Copolymerisaten mit steigenden Mengen Methylmethacrylat wurde hergestellt, um die gesteigerte Aufsaugung von Wasser mit zunehmenden Mengen Methylmethacrylat, die als aufgesaugte Wassermenge mal Polymergewicht angegeben sind, zu veranschaulichen. Die Polymerisate wurden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise sämtlich mit 7 Gew.-% Laurylmethacrylat, 0, 10, 15 bzw. 20 Gew.-% Methylmethacrylat und 93, 83, 78 bzw. 73 Gew.-% Acrylsäure hergestellt. Die folgenden Gewichtsverhältnisse von Flüssigkeit zu Polymerisat wurden ermittelt:

Methylmethacrylat, Gew.-%	0	10	15	20
Gesamte Eintauchzeit, Sek.				
15	13.6	27.1	86.3	92.1
30	25.6	34.8	116.4	131.1
45	33.3	39.8	128.6	143.2
60	40.4	61.5	141.6	150.4
90	46.8	70.7	174.3	163.5

Der überraschende Anstieg der aufgesaugten Wassermenge mit steigendem Anteil von Methylmethacrylat im Copolymerisat und sinkendem Anteil an Acrylsäure ist aus diesen Werten eindeutig ersichtlich. Ein weiterer Vorteil der Copolymerisate, die zunehmende Mengen Methylmethacrylat enthalten, ist die erhöhte Fähigkeit dieser Polymerisate zur Filmbildung.

#### Beispiel 3

Dieses Beispiel veranschaulicht den Einfluss von Laurylmethacrylat auf das Wasseraufsaugvermögen eines Polymerisats, das Methylmethacrylat in konstanter Menge von 15 Gew.-% enthält. Die Polymerisate enthielten 0,7 bzw. 25 Gew.-% Laurylmethacrylat, 15 Gew.-% Methylmethacrylat und 85, 78 bzw. 60 Gew.-% Acrylsäure.

Laurylmethacrylat, Gew.-% Gesamte Eintauchzeit, Sekunden	0	7	25
	Flüssigkeit/Polymerisat		
15	0	50.0	5.1
30	0	74.7	13.0
45	0	91.9	21.5
60	0	106.6	30.6
90	0	121.9	37.4
120	0	134.7	44.1
150	0	146.4	49.8
180	0	157.2	57.2

Es ist zu bemerken, dass das Polymerisat, das kein Laurylmethacrylat enthält, nicht sein Eigengewicht an Wasser aufsaugte. Im Gegensatz hierzu saugte das Polymerisat, das nur 7% Laurylmethacrylat enthält, das 50-fache seines Eigengewichts an Wasser auf. Die sinkende Saugfähigkeit des Laurylmethacrylat enthaltenden Polymerisats mit steigendem Laurylmethacrylatgehalt wird durch das Polymerisat, das 25 Gew.-% Laurylmethacrylat enthält, veranschaulicht.

*Beispiel 4*

Die Saugfähigkeit von Copolymerisaten, die Laurylmethacrylat und Stearylmethacrylat enthalten, für Wasser und synthetischen Urin werden durch dieses Beispiel veranschaulicht. Die in der beschriebenen Weise hergestellten Copolymerisate enthielten je 83 Gew.-% Acrylsäure, 10 Gew.-% Methylmethacrylat und 7 Gew.-% Laurylmethacrylat bzw.

Stearylmethacrylat. Die aufgesaugten Flüssigkeitsmengen sind in der folgenden Tabelle genannt.

5 Gesamte Eintauchzeit, Sek.	Destilliertes Wasser		Synthetischer Urin		
	LMA	SMA	LMA	SMA	
	Flüssigkeit/Polymerisat				
10	15	27.1	29.6	20.7	16.1
	30	34.8	46.5	25.5	31.9
	45	39.8	55.1	32.5	37.6
	60	61.5	69.7	35.9	40.3
	90	70.7	78.7	39.0	43.6
	120	55.5	85.8	41.0	43.6
	150	-	90.3	43.7	44.1
	180	61.9	94.1	44.9	41.3

*Beispiel 5*

Um den Einfluss der Vernetzung auf die Saugfähigkeit der Polymerisate gemäss der Erfindung für Wasser zu veranschaulichen, wurden zwei Polymerisate hergestellt: Ein Polymerisat (MMA), das 7 Gew.-% Laurylmethacrylat, 10 Gew.-% Methylmethacrylat und 10 Gew.-% Acrylsäure enthielt, und ein Polymerisat (EA), das 7 Gew.-% Laurylmethacrylat, 15 Gew.-% Äthylacrylat und 78 Gew.-% Acrylsäure enthielt. Jedes Polymerisat wurde mit der nachstehend in Tabelle I genannten Menge Pentaerythrit (APE), das während der Polymerisationsreaktion vorhanden war, vernetzt.

Tabelle I

APE, Teile pro 100 Teile Monomere Gesamte Eintauchzeit, Sekunden	MMA-Polymerisat			EA-Polymerisat		
	0.00	0.05	0.20	0.00	0.20	1.00
	Gewichtsverhältnis von Flüssigkeit zu Polymerisat					
15	27.1	53.9	26.6	61.7	54.3	4.8
30	34.8	131.0	49.0	69.8	114.9	25.0
45	39.8	185.6	62.6	77.1	159.2	52.2
60	61.5	224.0	74.3	83.3	192.3	79.8
90	70.7	256.4	86.6	90.2	222.1	115.8
120	55.4	280.5	94.6	98.3	245.1	144.7
150	-	295.7	104.3	105.4	263.2	176.5
180	61.9	305.9	115.6	115.2	278.4	198.3

*Beispiel 6*

Es ist zu bemerken, dass mit diesen beiden Copolymerisaten bessere Saugfähigkeit für Wasser erzielt wird, wenn das Allylpentaerythrit in Mengen von weniger als 1 Teil pro 100 Teile der anderen Monomeren vorhanden ist, obwohl die Polymerisate, die 1 Teil Allylpentaerythrit pro 100 Teile der Monomeren enthalten, erhöhte Saugfähigkeit aufweisen.

Zwei weitere Polymerisate wurden in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Jedes Polymerisat enthielt 78 Gew.-% Acrylsäure, 15 Gew.-% Äthylacrylat und 0,2 Teile Allylpentaerythrit pro Teile der gesamten Monomeren. Das eine Polymerisat (LMA) enthielt ausserdem 7 Gew.-% Laurylmethacrylat und das andere (IDMA) 7 Gew.-% Isodecylmethacrylat.

Gesamte Eintauchzeit, Sekunden	Destilliertes Wasser		Synthetischer Urin	
	LMA	IDMA	LMA	IDMA
	Flüssigkeit/Polymerisat			
15	54.3	49.8	15.0	8.1
30	114.9	112.5	23.9	14.9
45	159.2	162.0	25.8	20.5
60	192.3	196.4	27.1	25.3
90	222.1	226.8	26.7	28.0
120	245.1	252.3	27.0	30.5
150	263.2	269.5	27.3	33.0
180	278.4	287.6	26.9	34.4

*Beispiel 7*

Ein Polymerisat, das Methacrylsäure an Stelle von Acrylsäure enthielt, wurde in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Das Copolymerisat enthielt 80 Gew.-% Methacrylsäure, 5 Gew.-% Stearylmethacrylat und 15 Gew.-% Methylmethacrylat. Es wurde zur Bildung des Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und aus der wässrigen Lösung zu einer Folie gegossen. Eine 0,16-Folie wurde auf Saugfähigkeit für destilliertes Wasser geprüft. Sie saugte das 24,4-fache Eigengewicht in 15 Sekunden, das 51,1-fache Eigengewicht in 30 Sekunden und das 60,8-fache Eigengewicht in 45 Sekunden auf. Noch bemerkenswerter war die Saugfähigkeit für synthetischen Urin, nämlich das 19,9-fache Eigengewicht nach 15 Sekunden, das 28,2-fache Eigengewicht nach 30

Sekunden und das 30,6-fache Eigengewicht nach 45 Sekunden bei einem Gewicht der Folie von 0,2 g.

*Beispiel 8*

Um die Eignung anderer niederer Alkylacrylate und -methacrylate zu veranschaulichen, wurde eine Reihe von Polymerisaten mit 80 Gew.-% Acrylsäure, 5 Gew.-% Stearylmethacrylat und 15 Gew.-% der in Tabelle II genannten Monomeren hergestellt. Die Polymerisate wurden in das Kaliumsalz umgewandelt und durch Giessen zu Folien verarbeitet. Die Saugfähigkeit für destilliertes Wasser ist als Gewichtsverhältnis von aufgesaugtem Wasser zu Polymerisat nachstehend in Tabelle II genannt. Die Saugfähigkeit dieser Proben für synthetischen Urin ist in Tabelle III genannt.

*Tabelle II*

Monomere Zeit, Sekunden	N-Hexyl-methacrylat	N-Octyl-acrylate	2-Äthylhexyl-methacrylat Flüssigkeit/Polymerisat	Isopropyl-methacrylat	Methyl-methacrylat
15	37.5	38.0	28.6	40.0	48.3
30	86.9	87.6	60.2	74.5	84.6
45	116.5	115.9	79.5	86.4	109.4
60	134.6	138.0	93.2	96.5	141.4
90	157.6	156.3	105.6	103.2	166.2
120	173.0	174.6	115.1	108.0	176.5

*Tabelle III*

Monomere Zeit, Sekunden	N-Hexyl-methacrylat	N-Octyl-acrylate	2-Äthylhexyl-methacrylat Flüssigkeit/Polymerisat	Isopropyl-methacrylat	Methyl-methacrylat
30	26.4	13.1	14.8	28.0	19.5
45	26.8	14.5	18.3	29.3	28.4
60	28.0	15.3	19.7	29.7	24.0
90	27.8	15.2	20.5	29.5	25.5
120	25.6	14.7	20.4	28.1	25.8

*Beispiel 9*

Polymerisate wurden aus 15 Gew.-% Isodecylmethacrylat, 15 Gew.-% Methylmethacrylat und 70 Gew.-% Acrylsäure in der beschriebenen Weise hergestellt. Folien aus den Kalium-

salzen der Polymerisate saugten nach 15 Sekunden 53,5%, nach 30 Sekunden 79,3%, nach 45 Sekunden 96,8% und nach 60 Sekunden 115,4% ihres Eigengewichts an destilliertem Wasser auf.