



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 49 821 A1** 2004.05.13

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 49 821.0**
(22) Anmeldetag: **25.10.2002**
(43) Offenlegungstag: **13.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 291/08**
C08J 7/12, B01J 20/26

(71) Anmelder:
Stockhausen GmbH & Co. KG, 47805 Krefeld, DE

(74) Vertreter:
Kahlhöfer - Neumann - Herzog - Fiesser,
Patentanwälte, 40210 Düsseldorf

(72) Erfinder:
Brehm, Helmut, 47800 Krefeld, DE; Harren, Jörg,
Dr., 47807 Krefeld, DE; Kerkmann, Andreas, 47574
Goch, DE; Ramlow, Stephan, 47807 Krefeld, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Absorbierende Polymergebilde mit verbesserter Rententionskapazität und Permeabilität**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Polymergebildes (Pa) durch Behandeln des Außenbereiches eines unbehandelten absorbierenden Polymergebildes (Pu), umfassend die Schritte:

- in Kontakt bringen des Außenbereiches des unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu) mit einer wässrigen Lösung, enthaltend mindestens einen chemischen Vernetzer und mindestens eine anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form;
- Erhitzen des absorbierenden Polymergebildes, dessen Außenbereich mit der wässrigen Lösung in Kontakt gebracht wurde, auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 300°C, so dass der Außenbereich des absorbierenden Polymergebildes im Vergleich zum Innenbereich stärker vernetzt ist und die anorganische Verbindung im Außenbereich des absorbierenden Polymergebildes mindestens teilweise immobilisiert wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Polymergebildes, ein durch dieses Verfahren erhältliches absorbierendes Polymergebilde, ein absorbierendes Polymergebilde, einen Verbund, ein Verfahren zur Herstellung eines Verbunds, ein Verbund erhältlich aus diesem Verfahren, chemische Produkte beinhaltend das absorbierende Polymergebilde oder den Verbund, die Verwendung des absorbierenden Polymergebildes oder des Verbunds in chemischen Produkten, eine wässrige Lösung, ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen Lösung, eine wässrige Lösung erhältlich durch das Verfahren sowie die Verwendung der wässrigen Lösung zum Behandeln des Außenbereiches eines absorbierenden Polymergebildes.

Stand der Technik

[0002] Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten, vorzugsweise Urin oder Blut, aufzunehmen und unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Eigenschaften finden diese Polymere hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärartikeln, wie beispielsweise Babywindeln, Inkontinenzprodukten oder Damenbinden.

[0003] Bei den gegenwärtig kommerziell verfügbaren Superabsorbern handelt es sich im wesentlichen um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natronlauge oder Kalilauge neutralisiert sind.

[0004] Aus ästhetische Gründen und aus Umweltaspekten besteht zunehmend die Tendenz, die Sanitärartikel immer kleiner und dünner zu gestalten. Um ein gleichbleibendes Gesamterhaltungsvermögen der Sanitärartikel zu gewährleisten, kann dieser Anforderung nur durch Reduktion des Anteils an großvolumigen Fluff entsprochen werden. Hierdurch fallen dem Superabsorber weitere Aufgaben hinsichtlich Transport und Verteilung von Flüssigkeit zu, die sich als Permeabilitätseigenschaften zusammenfassen lassen.

[0005] Unter Permeabilität versteht man bei Superabsorbermaterialien die Fähigkeit, im gequollenen Zustand zugegebene Flüssigkeiten zu transportieren und dreidimensional zu verteilen. Dieser Prozess läuft im gequollenen Superabsorbergel über kapillaren Transport durch Zwischenräume zwischen den Gelpartikeln ab. Ein Flüssigkeitstransport durch gequollene Superabsorberpartikel selbst folgt den Gesetzen der Diffusion und ist ein sehr langsamer Prozess, der in der Nutzungssituation des Sanitärartikels keine Rolle bei der Verteilung der Flüssigkeit spielt. Bei Superabsorbermaterialien, die einen kapillaren Transport aufgrund mangelnder Gelstabilität nicht bewerkstelligen können, wurde durch Einbetten dieser Materialien in eine Fasermatrix eine Separation der Partikel voneinander unter Vermeidung des Gel-Blocking-Phänomens sichergestellt. In Windelkonstruktionen neuer Generation befindet sich in der Absorberschicht nur wenig oder überhaupt kein Fasermaterial zur Unterstützung des Flüssigkeitstransports. Die hier verwendeten Superabsorber müssen demnach eine ausreichend hohe Stabilität im gequollenen Zustand besitzen, damit das gequollene Gel noch eine ausreichende Menge an kapillaren Räumen besitzt, durch die Flüssigkeit transportiert werden kann.

[0006] Um Superabsorbermaterialien mit hoher Gelstabilität zu erhalten, kann einerseits der Grad der Vernetzung des Polymers angehoben werden, was zwangsläufig eine Verminderung der Quellfähigkeit und des Retentionsvermögens zur Folge hat. Eine optimierte Kombination von verschiedenen Vernetzern und Comonomeren, wie in DE 196 46 484 beschrieben, vermag die Permeabilitätseigenschaften zwar verbessern, nicht aber auf ein Niveau, das beispielsweise den Einbau einer gegebenenfalls nur aus Superabsorbern bestehende Schicht in eine Windelkonstruktion erlaubt.

[0007] Weiterhin können Methoden zur Nachbehandlung der Oberfläche von Polymerpartikeln zur Verbesserung der Superabsorbereigenschaften zum Einsatz kommen. Als Oberflächenbehandlung sind beispielsweise Nachvernetzung des absorbierenden Polymergebildes an der Oberfläche, das in Kontakt bringen der Oberfläche mit anorganischen Verbindungen oder aber die Nachvernetzung der Oberfläche in Gegenwart anorganischer Verbindungen aus dem Stand der Technik bekannt.

[0008] So beschreiben EP-A-0 450 923, EP-A-0 450 922, DE-A-35 23 617, US-5 140 076 und US-4 734 478 die Behandlung der Oberfläche absorbierender Polymere durch in Kontakt bringen der Oberfläche mit anorganischen Verbindungen, wie beispielsweise mit feinverteilter Kieselerde, während oder nach der Nachvernetzung der Oberfläche. Neben einer erhöhten Absorptionsgeschwindigkeit unter Druck wird auch eine erhöhte Permeabilität der absorbierenden Polymere durch diese Art der Oberflächenbehandlung erzielt.

[0009] US-4 535 098 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung der Gelstärke von nicht nachvernetzten Superabsorbern durch Quellung von absorbierenden Polymeren in Gegenwart einer kolloiddispersen, anorganischen Verbindung, wie etwa einem Kieselsäuresol, oder aber durch Herstellung eines absorbierenden Polymers in Gegenwart einer kolloiddispersen, anorganischen Verbindung.

[0010] DE 198 05 447 offenbart ein Verfahren zur Nachvernetzung von Polyacrylnitrilhydrolysaten mit bifunktionellen Verbindungen und eine gleichzeitige Immobilisierung von Kieselsäure in der Oberflächenstruktur der superabsorbierenden Polymers. Die Kieselsäure wurde dabei zusammen mit dem Vernetzungsmittel in einem

Wasser/Alkohol-Gemisch in Kontakt mit der Oberfläche gebracht. Durch die Immobilisierung der Kieselsäure soll eine Verbesserung der Absorbency under Load sowie eine Verringerung des Gelblockings erreicht werden.

[0011] DE 198 575 beschreibt den Zusatz von Alkalisalzen der Kieselsäure vor, während oder nach der Polymerisation oder zur teilweisen Neutralisation des Superabsorbers. Durch diese Oberflächenbehandlung wird eine verbesserte Permeabilität erreicht, die jedoch hauptsächlich auf die durch nichtquehbaren Zusatz bedingte verringerte Retention der Polymere zurückzuführen ist.

[0012] US-5 147 921 offenbart den Zusatz eines Kieselsäuresols als inertes Füllmittel, dass sich in der zu polymerisierenden Monomerlösung dispergieren lässt.

[0013] JP 1994-16822 beschreibt die Nachbehandlung der Oberfläche von absorbierenden Polymeren mit einem anorganischen Sol. Um eine verbesserte Verarbeitbarkeit des zur Bildung von Agglomeraten neigenden Gemisches zu vermeiden, wird zusätzlich eine organische Lösungsmittelkomponente zugegeben. Als organische Lösungsmittelkomponente werden beispielsweise Mono- und Dimethylether von Diolen oder Diole selbst genannt. Nach der Trocknung sollen die absorbierenden Polymere eine höhere Gelstabilität, eine geringere Neigung zum Gelblocking und eine verbesserte Permeabilität für Wasser in einfachen Tests ohne Druckbelastung der Superabsorber aufweisen.

[0014] Der Stand der Technik beschreibt Verfahren, bei dem anorganische Partikel entweder trocken mit dem Superabsorber abgemischt werden oder mit Hilfe großer zum Teil organischer Lösungsmittelmengen in den Prozess der Nachvernetzung eingebracht werden, um eine Agglomeration der Superabsorberteilchen zu verhindern. Diese Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, dass entweder große Lösungsmittelmengen gehandhabt werden müssen, was sowohl aus ökonomischen als auch aus ökologischen Gründen unerwünscht ist. Zudem neigen superabsorbierende Polymere beim Mischen mit großen Flüssigkeitsmengen zur Agglomeration, was die Verarbeitbarkeit innerhalb eines kontinuierlichen Herstellungsprozesses stark beeinträchtigen kann. Eine einfache Abmischung mit anorganischen, feinteiligen Substanzen bringt hingegen Nachteile, wie etwa Entmischung oder Stauben, mit sich. Die Zugabe von anorganischen Additiven in wässrigen Lösungen zur Nachvernetzung selbst ist schwierig, da sich die anorganischen Partikel schnell wieder absetzen. Zudem lassen sich anorganische Dispersionen schlecht dosieren.

[0015] Bedingt durch die Anwesenheit der im Stand der Technik offenbarten feinteiligen, anorganischen Substanzen kommt es zu einer inhomogenen Verteilung des chemischen Nachvernetzers auf der Oberfläche der absorbierenden Polymere und demnach auch zu einer inhomogenen Nachvernetzung. Dies wiederum führt dazu, dass superabsorbierende Polymere mit einer unbefriedigenden Gesamtleistung vor allem hinsichtlich der Retention und der Permeabilität erhalten werden. Eine homogene Verteilung ist bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Oberflächenbehandlung allenfalls durch die Verwendung großer Mengen einer wässrigen oder alkoholischen Lösung enthaltend den chemischen Vernetzer möglich.

Aufgabenstellung

[0016] Allgemein liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile zu überwinden.

[0017] Ferner besteht eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, superabsorbierende Polymere zur Verfügung zu stellen, die als Eigenschaftskombination nicht nur eine hohe Aufnahmekapazität unter Druck, sondern auch die üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften eines hohen Retentionsvermögens und einer guten Permeabilität in sich vereinigen, um den Anforderungen moderner Hygieneartikeln, insbesondere Windeln, Inkontinenzprodukten oder Damenbinden, an absorbierende Polymere gerecht zu werden.

[0018] Zudem liegt eine andere erfindungsgemäße Aufgabe darin, ein Verfahren zu schaffen, mit dem solche absorbierenden Polymere in einfacher, kontinuierlicher Weise möglichst geringen Mengen organischer Lösungsmittel darstellbar sind. Bei diesem Herstellungsverfahren sollten sich zugesetzte anorganische Hilfsstoffe maximal in geringen Mengen vom superabsorbierenden Polymer ablösen, die die Polymereigenschaften nicht nachteilig beeinflussen. Die in diesem Verfahren zur Behandlung der Oberfläche des absorbierenden Polymers eingesetzte Lösung sollte wie ein Einphasensystem gehandhabt werden können und sich gleichmäßig dosieren lassen. Der beschichtete Superabsorber sollte im Verlaufe des Verfahrens in nur geringfügigen Umfang Agglomerate bilden und sollte in einfacher Weise einem kontinuierlich arbeitenden Temperungsschritt zugeführt werden können.

[0019] Die vorstehenden Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Polymergebildes (Pa) durch Behandeln des Aussenbereiches eines unbehandelten absorbierenden Polymergebildes (Pu), umfassend die Schritte:

- in Kontakt bringen des Aussenbereiches des unbehandelten absorbierenden Polymergebildes (Pu) mit einer wässrigen Lösung enthaltend mindestens einen chemischen Vernetzer und mindestens eine anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form;
- Erhitzen des absorbierenden Polymergebildes, dessen Aussenbereich mit der wässrigen Lösung in Kontakt gebracht wurde, auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 300°C, so dass, vorzugsweise wodurch,

der Aussenbereich des absorbierenden Polymergebildes im Vergleich zum Innenbereich stärker vernetzt wird und die anorganischen Verbindung im Aussenbereich des absorbierenden Polymergebildes zumindest teilweise immobilisiert wird.

[0020] Erfindungsgemässe absorbierende Polymergebilde (Pa) sind Fasern, Schäume oder Teilchen, wobei Fasern und Teilchen bevorzugt und Teilchen besonders bevorzugt sind.

[0021] Erfindungsgemäss bevorzugte absorbierende Polymerfasern sind so dimensioniert, dass sie in oder als Garne für Textilien und auch direkt in Textilien eingearbeitet werden können. Es ist erfindungsgemäss bevorzugt, dass die absorbierenden Polymerfasern eine Länge im Bereich von 1 bis 500, bevorzugt 2 bis 500 und besonders bevorzugt 5 bis 100 mm und einen Durchmesser im Bereich von 1 bis 200, bevorzugt 3 bis 100 und besonders bevorzugt 5 bis 60 Denier besitzen.

[0022] Erfindungsgemäss besonders bevorzugte absorbierende Polymerteilchen sind so dimensioniert, dass sie eine mittlere Teilchengröße gemäss ERT 420.1-99 im Bereich von 10 bis 3000, vorzugsweise 20 bis 2000 und besonders bevorzugt 150 bis 850 μm aufweisen.

[0023] Das im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzte, unbehandelte absorbierende Polymergebilde (Pu) ist bevorzugt ein Polymergebilde, welches auf

($\alpha 1$) 20–99,999 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 70 bis 98,79 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salze oder polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren Mischungen, wobei mindestens ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere, vorzugsweise Acrylsäure, beinhaltende Mischungen besonders bevorzugt sind,

($\alpha 2$) 0–80 Gew.-%, vorzugsweise 0–44,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1–44,89 Gew.-% polymerisierten, monoethylenisch ungesättigten, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomeren,

($\alpha 3$) 0,001–5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01–3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01–2,5 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer,

($\alpha 4$) 0–30 Gew.-%, vorzugsweise 0–5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1–5 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren, sowie

($\alpha 5$) 0–20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1–8 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsmittel basiert, wobei die Summe der Gewichtsmengen ($\alpha 1$) bis ($\alpha 5$) 100 Gew.-% beträgt.

[0024] Die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere ($\alpha 1$) können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise sind die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere zu mindestens 25 Mol%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol% und darüber hinaus bevorzugt zu 50–80 Mol% neutralisiert. Die In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 29 348 verwiesen, deren Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird. Die Neutralisation kann teilweise oder ganz auch nach der Polymerisation erfolgen. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist denkbar. Bevorzugt ist die Neutralisation mit Ammoniak und Alkalimetallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid und mit Ammoniak.

[0025] Ferner können bei einem Polymer die freien Säuregruppen überwiegen, so dass dieses Polymer einen im sauren Bereich liegenden pH-Wert aufweist. Dieses saure wasserabsorbierende Polymer kann durch ein Polymer mit freien basischen Gruppen, vorzugsweise Amingruppen, das im Vergleich zu dem sauren Polymer basisch ist, mindestens teilweise neutralisiert werden. Diese Polymere werden in der Literatur als „Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers“ (MBIEA-Polymere) bezeichnet und sind unter anderem in der WO 99/34843 offenbart. Die Offenbarung der WO 99/34843 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung. In der Regel stellen MBIEA-Polymere eine Zusammensetzung dar, die zum einen basische Polymere, die in der Lage sind, Anionen auszutauschen, und andererseits ein im Vergleich zu dem basischen Polymer saures Polymer, das in der Lage ist, Kationen auszutauschen, beinhalten. Das basische Polymer weist basische Gruppen auf und wird typischerweise durch die Polymerisation von Monomeren erhalten; die basische Gruppen oder Gruppen tragen, die in basische Gruppen umgewandelt werden können. Bei diesen Monomeren handelt es sich vor allen Dingen um solche, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder die entsprechenden Phosphine oder mindestens zwei der vorstehenden funktionellen Gruppen aufweisen. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören insbesondere Ethylenamin, Allylamin, Diallylamin, 4-Aminobuten, Alkyloxycycline, Vinylformamid, 5-Aminopenten, Carbodiimid, Formaldacin, Melamin und dergleichen, sowie deren sekundäre oder tertiäre Aminderivate.

[0026] Die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere ($\alpha 1$) können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise sind die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere zu mindestens 25 Mol%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol% und darüber hinaus bevorzugt zu 50–90 Mol% neutralisiert. Die Neutralisation der Monomere ($\alpha 1$) kann vor auch nach

der Polymerisation erfolgen. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist denkbar. Bevorzugt ist die Neutralisation mit Ammoniak oder mit Alkalimetallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid oder mit Ammoniak.

[0027] Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\alpha 1$) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, β -Methylacrylsäure (Crotonsäure), α -Phenylacrylsäure, β -Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure, α -Chlorsorbinsäure, 2'-Methylisocrotonsäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure, β -Stearylsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Tricarboxyethylen und Maleinsäureanhydrid, wobei Acrylsäure sowie Methacrylsäure besonders und Acrylsäure darüber hinaus bevorzugt sind.

[0028] Neben diesen carboxylatgruppenhaltigen Monomeren sind als monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\alpha 1$) des Weiteren ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere oder ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere bevorzugt.

[0029] Ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere sind Allylsulfonsäure oder aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren oder acrylische oder methacrylische Sulfonsäuren bevorzugt. Als aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren sind Vinylsulfonsäure, 4-Vinylbenzylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure und Styrolsulfonsäure bevorzugt. Als Acryl- bzw. Methacrylsulfonsäuren sind Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure bevorzugt.

[0030] Ferner sind ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere, wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylbenzylphosphonsäure, (Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren, Acrylamidoalkyldiphosphonsäuren, phosponomethylierte Vinylamine und (Meth)acrylphosphonsäurederivate bevorzugt.

[0031] Als ethylenisch ungesättigte, einen protonierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind vorzugsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrochlorid oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrosulfat, sowie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat bevorzugt.

[0032] Als ethylenisch ungesättigte, einen quarternierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind Dialkylammoniumalkyl(meth)acrylate in quarternisierter Form, beispielsweise Trimethylammoniumethyl(meth)acrylat-Methosulfat oder Dimethylethylammoniumethyl(meth)acrylat-Ethosulfat sowie (Meth)acrylamidoalkyldialkylamine in quarternisierter Form, beispielsweise (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumsulfat bevorzugt.

[0033] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Komponente ($\alpha 1$) zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% auf carboxylatgruppenhaltigen Monomeren besteht. Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass die Komponente ($\alpha 1$) zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure besteht, die vorzugsweise zu mindestens 20 Mol.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol.-% neutralisiert ist.

[0034] Als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbare Monomere ($\alpha 2$) sind Acrylamide und Methacrylamide bevorzugt.

[0035] Mögliche (Meth)acrylamide sind neben Acrylamid und Methacrylamid alkylsubstituierte (Meth)acrylamide oder aminoalkylsubstituierte Derivate des (Meth)acrylamids, wie N-Methylol(meth)acrylamid, N,N-Dimethylamino(meth)acrylamid, Dimethyl(meth)acrylamid oder Diethyl(meth)acrylamid. Mögliche Vinylamide sind beispielsweise N-Vinylamide, N-Vinylformamide, N-Vinylacetamide, N-Vinyl-N-Methylacetamide, N-Vinyl-N-methylformamide, Vinylpyrrolidon. Unter diesen Monomeren besonders bevorzugt ist Acrylamid.

[0036] Des Weiteren sind als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomere ($\alpha 2$) in Wasser dispergierbare Monomere bevorzugt. Als in Wasser dispergierbare Monomere sind Acrylsäureester und Methacrylsäureester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)acrylat, sowie Methylpolyethylenglykol(meth)acrylat, Methylpolyethylenglykolallylether, Vinylacetat, Styrol und Isobutylen bevorzugt.

[0037] Erfindungsgemäß bevorzugte Vernetzer ($\alpha 3$) sind Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen innerhalb eines Moleküls aufweisen (Vernetzerklasse I), Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) in einer Kondensationsreaktion (= Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können (Vernetzerklasse II), Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) in einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren kann (Vernetzerklasse III), aufweisen, oder polyvalente Metallkationen (Vernetzerklasse IV). Dabei wird durch die Verbindungen der Vernetzerklasse I eine Vernetzung der Polymere durch die radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppen des Vernetzermoleküls mit den monoethylenisch ungesättigten Monomere-

ren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht, während bei den Verbindungen der Vernetzerklasse II und den polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV eine Vernetzung der Polymere durch Kondensationsreaktion der funktionellen Gruppen (Vernetzerklasse II) bzw. durch elektrostatische Wechselwirkung des polyvalenten Metallkations (Vernetzerklasse IV) mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht wird. Bei den Verbindungen der Vernetzerklasse III erfolgt dementsprechend eine Vernetzung des Polymers sowohl durch radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppe als auch durch Kondensationsreaktion zwischen der funktionellen Gruppe des Vernetzers und den funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$). [0038] Bevorzugte Verbindungen der Vernetzerklasse I sind Poly(meth)acrylsäureester oder Poly(meth)acrylamide, die beispielsweise durch die Umsetzung eines Polyols, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Pentaerythrit, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, eines Aminoalkohols, eines Polyalkylenpolyamins, wie beispielsweise Diethylentriamin oder Triethylentetraamin, oder eines alkoxylierten Polyols mit Acrylsäure oder Methacrylsäure gewonnen werden. Als Verbindungen der Vernetzerklasse I sind des Weiteren Polyvinylverbindungen, Poly(meth)allylverbindungen, (Meth)acrylsäureester einer Monovinylverbindung oder (Meth)acrylsäureester einer Mono(meth)allylverbindung, vorzugsweise der Mono(meth)allylverbindungen eines Polyols oder eines Aminoalkohols, bevorzugt. In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 43 366 und DE 195 43 368 verwiesen. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

[0039] Als Verbindungen der Vernetzerklasse I seien als Beispiel genannt Alkenyldi(meth)acrylate, beispielsweise Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, 1,18-Octadecandioldi(meth)acrylat, Cyclopentandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Methylendi(meth)acrylat oder Pentaerythritdi(meth)acrylat, Alkenyldi(meth)acrylamide, beispielsweise N-Methyldi(meth)acrylamid, N,N'-3-Methylbutyridenbis(meth)acrylamid, N,N'-(1,2-Di-hydroxyethylen)bis(meth)acrylamid, N,N'-Hexamethylen-bis(meth)acrylamid oder N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid, Polyalkoxydi(meth)acrylate, beispielsweise Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat oder Tetrapropylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Benzylidindi(meth)acrylat, 1,3-Di(meth)acryloyloxy-propanol-2, Hydrochinondi(meth)acrylat, Di(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropan, Thioethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopropylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolyethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolypropylenglykoldi(meth)acrylat, Divinylether, beispielsweise 1,4-Butandioldivinylether, Divinylester, beispielsweise Divinyladipat, Alkadiene, beispielsweise Butadien oder 1,6-Hexadien, Divinylbenzol, Di(meth)allylverbindungen, beispielsweise Di(meth)allylphthalat oder Di(meth)allylsuccinat, Homo- und Copolymere von Di(meth)allyldimethylammoniumchlorid und Homo- und Copolymere von Diethyl(meth)allylaminmethyl(meth)acrylatammoniumchlorid, Vinyl-(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise Vinyl(meth)acrylat, (Meth)allyl-(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise (Meth)allyl(meth)acrylat, mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe ethoxyliertes (Meth)allyl(meth)acrylat, Di(meth)allylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Di-(meth)allylmalat, Di(meth)allylfumarat, Di(meth)allylsuccinat oder Di(meth)allylterephthalat, Verbindungen mit 3 oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen wie beispielsweise Glycerintris(meth)acrylat, (Meth)acrylatester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Glycerins, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Tri(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropan, Trimethacrylamid, (Meth)allylidendi(meth)acrylat, 3-Allyloxy-1,2-propandioldi(meth)acrylat, Tri(meth)allylcyanurat, Tri(meth)allylisocyanurat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, (Meth)acrylsäureester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Pentaerythrits, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratri(meth)acrylat, Trivinyltrimellitrat, Tri(meth)allylamin, Di(meth)allylalkylamine, beispielsweise Di(meth)allylmethylamin, Tri(meth)allylphosphat Tetra(meth)allylethylendiamin, Poly(meth)allylester, Tetra(meth)allyloxiethan oder Tetra(meth)allylammoniumhalide.

[0040] Als Verbindung der Vernetzerklasse II sind Verbindungen bevorzugt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die in einer Kondensationsreaktion (= Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$), bevorzugt mit Säuregruppen, der Monomeren ($\alpha 1$), reagieren können. Bei diesen funktionellen Gruppen der Verbindungen der Vernetzerklasse II handelt es sich vorzugsweise um Alkohol-, Amin-, Aldehyd-, Glycidyl-, Isocyanat-, Carbonat- oder Epichlorfunktionen.

[0041] Als Verbindung der Vernetzerklasse II seien als Beispiele genannt Polyole, beispielsweise Ethylenglykol, Polyethylenglykole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykole wie Dipropylenglykol, Tripropylenglykol oder Tetrapropylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, Glycerin, Polyglycerin, Trimethylolpropan, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol und Sorbitol, Aminoalkohole, beispielsweise Ethanolamin, Dietha-

nolamin, Triethanolamin oder Propanolamin, Polyaminverbindungen, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetraamin, Tetraethylenpentaamin oder Pentaethylenhexaamin, Polyglycidylether-Verbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Pentartritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Hexandiolglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Phtahlsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylether, 1,4-Phenyl-bis(2-oxazolin), Glycidol, Polyisocyanate, vorzugsweise Diisocyanate wie 2,4-Toluoldiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Polyaziridin-Verbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff und Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxide beispielsweise Epichlorhydrin und α -Methylepichlorhydrin, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on, polyquartäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylaminen und Epichlorhydrin. Als Verbindungen der Vernetzerklasse II sind des weiteren Polyoxazoline wie 1,2-Ethylenbisoxazolin, Vernetzer mit Silangruppen wie γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und γ -Aminopropyltrimethoxysilan, Oxazolidinone wie 2-Oxazolidinon, Bis- und Poly-2-oxazolidinone und Diglykolsilikate bevorzugt.

[0042] Als Verbindungen der Klasse III sind hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Ester der (Meth)acrylsäure, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, sowie hydroxyl- oder aminogruppenhaltige (Meth)acrylamide, oder Mono(meth)allylverbindungen von Diolen bevorzugt.

[0043] Die polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV leiten sich vorzugsweise von ein- oder mehrwertigen Kationen ab, die einwertigen insbesondere von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium, Lithium, wobei Lithium bevorzugt wird. Bevorzugte zweiwertige Kationen leiten sich von Zink, Beryllium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium ab, wobei Magnesium bevorzugt wird. Weiter erfindungsgemäß einsetzbare höherwertige Kationen sind Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Titan, Zirkonium und andere Übergangsmetalle sowie Doppelsalze solcher Kationen oder Mischungen der genannten Salze. Bevorzugt werden Aluminiumsalze und Alaune und deren unterschiedliche Hydrate wie z. B. $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt.

[0044] Besonders bevorzugt werden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und seine Hydrate als Vernetzer der Vernetzungsklasse IV verwendet.

[0045] Bevorzugte unbehandelte, absorbierende Polymergebilde (Pu) sind Polymergebilde, die durch Vernetzer der folgenden Vernetzerklassen bzw. durch Vernetzer der folgenden Kombinationen von Vernetzerklassen vernetzt sind: I, II, III, IV, I II, I III, I IV, I II III, I II IV, I III IV, II III IV, II IV oder III IV. Die vorstehenden Kombinationen von Vernetzerklassen stellen jeweils eine bevorzugte Ausführungsform von Vernetzern eines Polymer dar.

[0046] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der unbehandelten, absorbierenden Polymergebilde (Pu) sind Polymergebilde, die durch einen beliebigen der vorstehend genannten Vernetzer der Vernetzerklassen I vernetzt sind. Unter diesen sind wasserlösliche Vernetzer bevorzugt. In diesem Zusammenhang sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlorid sowie mit 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Acrylsäure hergestelltes Allylnonaethylenglykolacrylat besonders bevorzugt.

[0047] Als wasserlösliche Polymere ($\alpha 4$) können in den erfindungsgemäßen absorbierenden, unbehandelten Polymergebilden (Pu) wasserlösliche Polymerisate, wie teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäure enthalten, vorzugsweise einpolymerisiert sein. Das Molekulargewicht dieser Polymere ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke oder Stärkederivate oder Polyvinylalkohol. Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische wie Polyvinylalkohol, können auch als Ppropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen.

[0048] Als Hilfsstoffe ($\alpha 5$) können in den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten absorbierenden, unbehandelten Polymergebilden (Pu) vorzugsweise Stellmittel, oberflächenaktive Mittel, Geruchsbinder, Füllmittel oder Antioxidantien enthalten sein.

[0049] Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass das unbehandelte absorbierende Polymergebilde (Pu) zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 75 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% auf Acrylsäure basiert, die vorzugsweise zu mindestens 20 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert ist.

[0050] Aus den vorgenannten Monomeren und Vernetzern lässt sich das unbehandelte, absorbierende Polymergebilde (Pu) durch verschiedene Polymerisationsweisen herstellen. Beispielsweise sind in diesem Zusammenhang Massepolymerisation, die vorzugsweise in Knetreaktoren wie Extrudern erfolgt, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation zu nennen. Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Aus dem Stand der Technik ist ein breites Spek-

trum von Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Reaktionsverhältnisse wie Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Reaktionslösung zu entnehmen. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben: US 4,286,082, DE 27 06 135, US 4,076,663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

[0051] Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der unbehandelten, absorbierenden Polymergebilde (Pu) besteht darin; zunächst unvernetzte, insbesondere lineare Polymere, vorzugsweise auf radikalischem Wege aus den vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Monomeren ($\alpha 1$) bzw. ($\alpha 2$) herzustellen und diese dann mit vernetzend wirkenden Reagenzien ($\alpha 3$), vorzugsweise denen der Klassen II und IV, umzusetzen. Diese Variante wird vorzugsweise dann eingesetzt, wenn die Polymergebilde zunächst in formgebenden Verfahren, beispielsweise zu Fasern, Folien oder anderen Flächengebilden, wie Geweben, Gewirken, Gespinsten oder Vliesen verarbeitet und in dieser Form vernetzt werden sollen.

[0052] Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbent eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahler auf die polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Polymerisationsinitiatoren können in einer Lösung erfindungsgemäßer Monomere gelöst oder dispergiert enthalten sein. Als Initiatoren kommen sämtliche dem Fachmann bekannte in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht. Hierunter fallen insbesondere Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen sowie die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz wasserlöslicher Katalysatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden. Unter diesen Mischungen sind die aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat bevorzugt, die in jedem denkbaren Mengenverhältnis eingesetzt werden können. Geeignete organische Peroxide sind vorzugsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, t-Butylb.ydroperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Amylperpivalat, t-Butylperpivalat, t-Butylperneohexonat, t-Butylisobutyrat, t-Butylper-2-ethylhexanoat, t-Butylperisonanoat, t-Butylpermaleat, t-Butylperbenzoat, t-Butyl-3,5,5-tri-methylhexanoat und Amylperneodekanoat. Weiterhin sind als Polymerisationsinitiatoren bevorzugt: Azo-Verbindungen, wie 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, Azo-bis-amidinopropandihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Verbindungen werden in üblichen Mengen eingesetzt, vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 2 Mol-%, jeweils bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere.

[0053] Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidische Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente vorzugsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Manose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfid, -Sulfat, -thiosulfat, -hyposulfid oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise wird als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumpyrosulfid verwendet. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren wird 1×10^{-5} bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysators und 1×10^{-5} bis 5 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators eingesetzt. Anstelle der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators, oder in Ergänzung zu diesem, können ein oder mehrere, vorzugsweise wasserlösliche, Azoverbindungen verwendet werden.

[0054] Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -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, Thioxanton-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-Inaphthyl-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.

[0055] Bevorzugt wird erfindungsgemäß ein Redoxsystem bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt. Allgemein ist er erfindungsgemäß Azoverbindungen als Initiatoren bevorzugt, wobei Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid besonders bevorzugt ist.

[0056] In der Regel wird die Polymerisation mit den Initiatoren in einem Temperaturbereich von 30 bis 90°C initiiert.

[0057] Die Trocknung des Polymerisatgels erfolgt bis zu einem Wassergehalt von 0,5 bis 25 Gew.-%, vor-

zugsweise von 1 bis 10 Gew.-% bei Temperaturen, die üblicherweise im Bereich von 100 bis 200°C liegen.

[0058] In einer bevorzugten Ausführungsform zeigt das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte, unbehandelte absorbierende Polymergebilde (Pu) mindestens eine der folgenden Eigenschaften (ERT = EDANA Recommended Test):

- (A) die maximale Aufnahme von 0,9 Gew.-%er NaCl-Lösung gemäß ERT 440.1-99 liegt in einem Bereich von mindestens 10 bis 1000, bevorzugt von 15 bis 500 und besonders bevorzugt von 20 bis 300 g/g,
- (B) der mit 0,9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung extrahierbare Anteil gemäß ERT 470.1-99 beträgt weniger als 30, bevorzugt weniger als 20 und besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das unbehandelte, absorbierende Polymergebilde,
- (C) die Schüttdichte gemäß ERT 460.1-99 liegt im Bereich von 300 bis 1000, bevorzugt 310 bis 800 und besonders bevorzugt 320 bis 700 g/l,
- (D) der pH-Wert gemäß ERT 400.1-99 von 1 g des unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu) in 1 l Wasser liegt im Bereich von 4 bis 10, bevorzugt von 5 bis 9 und besonders bevorzugt von 5,5 bis 7,5,
- (E) der CRC-Wert nach ERT 441.1-99 liegt im Bereich von 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 80 und besonders bevorzugt 20 bis 60 g/g.

[0059] Die sich aus den vorstehenden Eigenschaften ergebenden Eigenschaftskombinationen von zwei oder mehr dieser Eigenschaften stellen jeweils bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens dar.

[0060] Weiterhin als erfindungsgemässe Ausführungsformen besonders bevorzugt sind Verfahren, in denen das unbehandelte absorbierende Polymergebilde (Pu) die nachfolgend als Buchstaben oder Buchstabenkombinationen dargestellten Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen zeigt: A, B, C, D, E, AB, AC, AD, AE, ABC, ABD, ABE, ACD, ACE, ADE, ABCD, ABCE, ABDE, ACDE, ABCDE.

[0061] Das in Kontakt bringen des unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu) mit der wässrigen Lösung erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise durch gutes Vermischen der wässrigen Lösung mit dem unbehandelten absorbierenden Polymergebilde (Pu). Die wässrige Lösung ist vorzugsweise im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln, insbesondere frei von mehrwertigen Alkoholen und Polyalkylenglykolethern, besonders bevorzugt frei von Diethylenglycolmonomethylether und 1,3-Butandiol. Dabei kann der chemische Vernetzer von vornherein in der wässrigen Lösung enthaltend die anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form enthalten sein. Es ist jedoch auch möglich, dass der chemische Vernetzer und die kolloiddisperse, anorganische Verbindung getrennt, vorzugsweise jedoch zeitgleich mit dem unbehandelten, absorbierenden Polymergebilde (Pu) in Kontakt gebracht werden. In diesem Fall werden vorzugsweise zwei getrennte Lösungen, von denen die eine den chemischen Vernetzer und die andere die anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form enthält, vorzugsweise gleichzeitig mit dem unbehandelten absorbierenden Polymergebilde (Pu) vermischt, wobei jedoch eine homogene Verteilung des chemischen Vernetzers und der anorganischen Verbindung in kolloiddisperser Form gewährleistet sein muss.

[0062] Geeignete Mischaggregate zum Ausbringen der Komponenten sind z. B. der Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Polymergebilde mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer).

[0063] Das unbehandelte, absorbierende Polymergebilde wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise mit höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mit höchstens 15 Gew.-%, darüber hinaus bevorzugt mit höchstens 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt mit höchstens 5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht des unbehandelten absorbierenden Polymergebildes (Pu), in Kontakt gebracht.

[0064] Es ist im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin bevorzugt, dass mindestens 30 Gew.-%; besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 90 Gew.-% der kolloiddispersen anorganischen Verbindung eine Partikelgröße im Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise von 5 bis 80 und darüber hinaus bevorzugt von 6 bis 50 nm aufweist.

[0065] Die anorganische Verbindung wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das unbehandelte absorbierende Polymergebilde (Pu), mit dem unbehandelten, absorbierenden Polymergebilde (Pu) in Kontakt gebracht.

[0066] Als anorganische Verbindung können alle wasserunlöslichen, anorganischen Verbindungen eingesetzt werden, aus denen stabile, kolloiddisperse, vorzugsweise einphasige, wässrige Lösungen erhalten werden können, die bei 20°C und Normaldruck über einen Zeitraum von mindestens 6h, bevorzugt mindestens 24h und besonders bevorzugt mindestens 72h bis hin zu 6 Monaten keine Phasentrennung, wie etwa das Absetzen eines festen, anorganischen Niederschlags, zeigen.

[0067] Unter einer kolloiddispersen Lösung wird vorzugsweise eine Lösung verstanden, die Partikel mit einem Partikeldurchmesser in einem Bereich von 100–1000 Å (10^{-4} bis 10^{-5} cm) enthält. Diese Lösungen besitzen die Eigenschaft, einen durch die Lösung geschickten Lichtstrahl in alle Richtungen zu streuen, so dass der

- Gang des Lichtstrahls durch die kolloiddisperse Lösung verfolgt werden kann (Tyndall Effekt, siehe hierzu Hollemann·Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91.–100. Auflage, de Gruyter-Verlag, Seite 765).
- [0068] Als besonders bevorzugte kolloiddisperse anorganische Verbindung werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polykieselsäure beinhaltende Partikel eingesetzt. Eine kolloiddisperse Lösung enthaltend solche Partikel (Kieselsäuresol) kann beispielsweise durch vorsichtiges Ansäuern von infolge Hydrolyse alkalische reagierenden Natriumsilicatlösungen erhalten werden oder aber durch Lösen molekularer Kieselsäure in Wasser und eventueller anschließender Stabilisierung der entstehenden kolloiddispersen Lösung. Die genaue Herstellung derartiger Kieselsäuresole ist dem Fachmann bekannt und ist beispielsweise in Jander·Blasius, „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie“, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, beschrieben.
- [0069] Unter chemischer Vernetzern, die im erfindungsgemäßen Verfahren in der wässrigen Lösung enthalten sind, werden vorzugsweise Verbindungen verstanden, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen Gruppen eines Polymers in einer Kondensationsreaktion (= Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können oder aber polyvalente Metallkationen, die mittels elektrostatischer Wechselwirkung zwischen dem polyvalenten Metallkation und den funktionellen Gruppen eines Polymers eine Vernetzung des Polymers ermöglichen. Als chemischer Vernetzer zur Nachvernetzung des Aussenbereiches des unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu) – auch „Nachvernetzer“ genannt – sind im erfindungsgemäßen Verfahren diejenigen bevorzugt, die im Zusammenhang mit den Vernetzern ($\alpha 3$) als Vernetzer der Vernetzerklassen II und IV genannt wurden.
- [0070] Unter diesen Verbindungen sind als Nachvernetzer besonders bevorzugt Kondensationsvernetzer wie beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglyzerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypolypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymer, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol; Sorbitol, 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on.
- [0071] Besonders bevorzugt wird Ethylencarbonat als Nachvernetzer eingesetzt.
- [0072] Der Nachvernetzer wird im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 und darüber hinaus bevorzugt von 0,3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das unbehandelte absorbierende Polymergebilde (Pu) eingesetzt.
- [0073] Nachdem der chemische Vernetzer und die wässrige Lösung enthaltend die anorganische Verbindung mit dem unbehandelten absorbierenden Polymergebilde (Pu) in Kontakt gebracht wurden, erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren die Nachvernetzungsreaktion durch Erhitzen des absorbierenden Polymergebildes auf Temperaturen im Bereich von 40 bis 300°C, bevorzugt von 80 bis 250°C und besonders bevorzugt von 150 bis 220°C. Die optimale Zeitdauer der Nacherhitzung kann für die einzelnen Vernetzertypen und kolloiddispersen anorganischen Verbindungen leicht ermittelt werden. Sie wird dadurch begrenzt, wenn das gewünschte Eigenschaftsprofil des Superabsorbers infolge Hitzeschädigung wieder zerstört wird. Die thermische Behandlung kann in üblichen Trocknern oder Öfen durchgeführt werden, beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbett-trockner, Teller-trockner, Paddel-trockner oder Infrarottrockner genannt.
- [0074] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass infolge der thermischen Behandlung der Aussenbereich des absorbierenden Polymergebildes stärker vernetzt ist als der Innenbereich und dass durch die thermische Behandlung die anorganische Verbindung im Aussenbereich mindestens teilweise immobilisiert wird. Weiterhin ist in diesem Zusammenhang bevorzugt, dass der Radius des Aussenbereiches kleiner ist als der dreifache Wert des Radius des Innenbereiches.
- [0075] In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Aussenbereich der absorbierenden Polymergebilde vor oder nach, vorzugsweise nach, dem in Kontakt bringen mit der wässrigen Lösung beinhaltend den chemischen Vernetzer und die anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form mit einer Verbindung enthaltend Al^{3+} -Ionen in Kontakt gebracht. Dabei ist es bevorzugt, dass die Verbindung enthaltend Al^{3+} -Ionen in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der absorbierenden Polymergebilde, mit den Polymergebilden in Kontakt gebracht werden.
- [0076] Das in Kontakt bringen des Aussenbereiches der absorbierenden Polymergebilde mit der Al^{3+} -Ionen enthaltenden Verbindung erfolgt vorzugsweise dadurch, dass das absorbierende Polymergebilde (Pa) mit der Verbindung unter trockenen Bedingungen vermischt wird oder aber dadurch, dass die absorbierenden Polymergebilde (Pa) mit einem Fluid umfassend ein Lösemittel, vorzugsweise Wasser, mit Wasser mischbare organische Lösemittel wie etwa Methanol oder Ethanol oder Mischungen aus mindestens zwei davon, sowie die Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung in Kontakt gebracht werden, wobei das in Kontakt bringen vorzugsweise durch Besprühen der Polymerteilchen mit dem Fluid und Vermischen erfolgt. In diesem Zusammenhang ist es weiterhin bevorzugt, dass das in Kontakt bringen der absorbierenden Polymergebilde (Pa) mit dem Fluid ent-

haltend die Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung in einem zweistufigen Verfahren erfolgt. Dabei umfasst das zweistufige Verfahren einen ersten Mischvorgang, bei dem eine Vielzahl von absorbierenden Polymergebilden mit dem Fluid vermischt werden, und einem zweiten Mischvorgang, bei dem das Fluid im Inneren der Polymerpartikel homogenisiert wird, wobei die Polymerpartikel in dem ersten Mischvorgang mit einer Geschwindigkeit gemischt, dass die Bewegungsenergie der einzelnen Polymerpartikel im Mittel größer ist als die Haftungsenergie zwischen den einzelnen Polymerpartikeln, und die Polymerpartikel in dem zweiten Mischvorgang werden mit einer geringeren Geschwindigkeit als im ersten Mischvorgang durchmischt.

[0077] Durch die Behandlung der absorbierenden Polymergebilde (Pa) mit dem Fluid beinhalten die Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung durch das vorstehend beschriebene, zweistufige Verfahren können absorbierenden Polymergebilde mit verbesserten Absorptionseigenschaften erhalten werden.

[0078] Vorzugsweise ist dabei die Al^{3+} -Ionen enthaltende Verbindung ohne Berücksichtigung von Kristallwasser in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids, in dem Fluid enthalten. Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Fluid in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 0,05 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der absorbierenden Polymergebilde (Pa), mit den absorbierenden Polymergebilden (Pa) in Kontakt gebracht wird.

[0079] Bevorzugt Al^{3+} -Ionen enthaltenden Verbindungen sind $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18\text{H}_2\text{O}$.

[0080] Die vorliegenden Erfindung betrifft des Weiteren absorbierende Polymergebilde (Pa), die durch das vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind.

[0081] Zudem betrifft die Erfindung ein absorbierendes Polymergebilde (Pa) beinhalten einen Innenbereich sowie einen den Innenbereich umgebenden Aussenbereich, wobei der Aussenbereich stärker vernetzt ist als der Innenbereich, im Aussenbereich eine anorganische Verbindung mindestens teilweise immobilisiert ist und wobei das absorbierende Polymergebilde (Pa) mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweist:

- (β1) bei einer CRC < 26 g/g eine SFC von mindestens $80 \cdot 10^{-7}$, bevorzugt von mindestens $100 \cdot 10^{-7}$ und besonders bevorzugt von mindestens $120 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β2) bei einer CRC nach ERT 441.1-99 im Bereich ≥ 26 bis < 27 g/g eine SFC von mindestens $70 \cdot 10^{-7}$, bevorzugt von mindestens $90 \cdot 10^{-7}$ und besonders bevorzugt von mindestens $110 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β3) bei einer CRC nach ERT 441.1-99 im Bereich ≥ 27 bis < 28 g/g eine SFC von mindestens $60 \cdot 10^{-7}$, bevorzugt von mindestens $80 \cdot 10^{-7}$ und besonders bevorzugt von mindestens $100 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β4) bei einer CRC nach ERT 441.1-99 im Bereich ≥ 28 bis < 29 g/g eine SFC von mindestens $45 \cdot 10^{-7}$, bevorzugt von mindestens $65 \cdot 10^{-7}$ und besonders bevorzugt von mindestens $85 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β5) bei einer CRC nach ERT 441.1-99 im Bereich ≥ 29 bis < 30 eine SFC von mindestens $30 \cdot 10^{-7}$, bevorzugt von mindestens $50 \cdot 10^{-7}$ und besonders bevorzugt von mindestens $70 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β6) bei einer CRC nach ERT 441.1-99 im Bereich ≥ 30 bis < 31 eine SFC von mindestens $20 \cdot 10^{-7}$, bevorzugt von mindestens $40 \cdot 10^{-7}$ und besonders bevorzugt von mindestens $60 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β7) bei einer CRC nach ERT 441.1-99 im Bereich ≥ 31 eine SFC von mindestens $10 \cdot 10^{-7}$, bevorzugt von mindestens $20 \cdot 10^{-7}$ und besonders bevorzugt von mindestens $30 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$.

[0082] Die sich aus den vorstehenden Eigenschaften ergebenden Eigenschaftskombinationen von zwei oder mehr dieser Eigenschaften stellen jeweils bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen absorbierenden Polymergebildes (Pa) dar. Weiterhin als erfindungsgemässe Ausführungsformen besonders bevorzugt ist ein absorbierendes Polymergebilde (Pa), welches die nachfolgend als Buchstaben oder Buchstabenkombinationen dargestellten Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen zeigt: β1, β2, β3, β4, β5, β6, β7, wobei β2, β3, β4, β5 und β6 besonders bevorzugt sind.

[0083] Es ist erfindungsgemäss weiterhin bevorzugt, dass das absorbierende Polymergebilde (Pa) eine Absorbency against Pressure (AAP) nach ERT 442.1-99 bei einem Druck von 50 g/cm^2 von mindestens 18 g/g, besonders bevorzugt mindestens 20 g/g und darüber hinaus besonders bevorzugt von mindestens 22 g/g aufweist.

[0084] Es ist bei dem erfindungsgemässen absorbierenden Polymergebilde des Weiteren bevorzugt, dass der Radius des Aussenbereiches kleiner ist als der doppelte Wert des Radius des Innenbereiches.

[0085] Die anorganische Verbindung, die im Aussenbereich des erfindungsgemässen absorbierenden Polymergebildes (Pa) mindestens teilweise immobilisiert ist, kann jede wasserunlösliche, anorganische Verbindung sein, aus der stabile, kolloiddisperse wässrige Lösungen erhalten werden können.

[0086] Eine besonders bevorzugte anorganische Verbindung, die im Aussenbereich des erfindungsgemässen absorbierenden Polymergebilde (Pa) mindestens teilweise immobilisiert ist, ist ein Kondensat von Polykieselsäuren.

[0087] Es ist weiterhin bevorzugt, dass die vorstehend genannten Merkmale der erfindungsgemässen absorbierenden Polymergebilde (Pa) auch für die durch das eingangs genannte erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen absorbierenden Polymergebilde (Pa) gelten.

[0088] Gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie der erfindungsgemäßen absorbierenden Polymergebilde (Pa) ist es bevorzugt, dass die nur mit einer Untergrenze angegebenen Werte von erfindungsgemäßen Merkmalen eine Obergrenze besitzen, die das 20-fache, vorzugsweise das 10-fache und besonders bevorzugt das 5-fache des am meisten bevorzugten Wertes der Untergrenze besitzen.

[0089] Weiterhin betrifft die Erfindung einen Verbund, beinhaltend ein zuvor definiertes absorbierendes Polymergebilde (Pa) und ein Substrat. Vorzugsweise sind das erfindungsgemäße Polymergebilde (Pa) und das Substrat fest miteinander verbunden. Als Substrate sind Folien aus Polymeren, wie beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid, Metalle, Vliese, Fluff Tissues, Gewebe, natürliche oder synthetische Fasern, oder andere Schäume bevorzugt.

[0090] Erfindungsgemäss sind als Verbund Dichtmaterialien, Kabel, absorbierende Cores sowie diese enthaltende Windeln und Hygieneartikel bevorzugt.

[0091] Bei den Dichtungsmaterialien handelt es sich vorzugsweise um wasserabsorbierende Filme, worin das absorbierende Polymergebilde (Pa) in einer Polymermatrix oder Fasermatrix als Substrat eingearbeitet ist. Dieses erfolgt vorzugsweise dadurch, dass das absorbierende Polymergebilde (Pa) mit einem die Polymer- oder Fasermatrix bildenden Polymer (Pm) gemischt und anschliessend durch gegebenenfalls thermische Behandlung verbunden wird. Für den Fall, dass das absorbierende Gebilde als Faser eingesetzt wird, können daraus Garne gewonnen werden, die mit weiteren aus einem anderen Material bestehenden Fasern als Substrat versponnen und dann beispielsweise über Verweben oder Verstricken miteinander verbunden werden oder direkt, d. h. ohne mit weiteren Fasern versponnen zu werden, verbunden werden. Typische Verfahren hierzu sind bei H. Savano et al., International Wire & Cabel Symposium Proceedings 40,333 bis 338 (1991); M. Fukuma et al., International Wire & Cabel Symposium Proceedings, 36,350 bis 355 (1987) und in US 4,703,132 beschrieben. Diese Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

[0092] In der Ausführungsform, in der der Verbund ein Kabel ist, kann das absorbierende Polymergebilde (Pa) als Teilchen direkt, vorzugsweise unter der Isolierung des Kabels eingesetzt werden. In einer anderen Ausführungsform des Kabels kann das absorbierende Polymergebilde (Pa) in Form von schwellbaren, zugfesten Garnen eingesetzt werden. Gemäss einer anderen Ausführungsform des Kabels kann das absorbierende Polymergebilde (Pa) als quellbarer Film eingesetzt werden. Wiederum in einer anderen Ausführungsform des Kabels kann das absorbierende Polymergebilde (Pa) als feuchtigkeitsabsorbierende Seele in der Mitte des Kabels eingesetzt werden. Das Substrat bildet im Fall des Kabels alle Bestandteile des Kabels, die kein absorbierendes Polymergebilde (Pa) enthalten. Hierunter fallen die in dem Kabel eingebauten Leiter, wie elektrische Leiter oder Lichtleiter, optische bzw. elektrische Isoliermittel sowie Bestandteile des Kabels, die die mechanische Beanspruchbarkeit des Kabels gewährleisten, wie Geflechte, Gewebe oder Gewirke aus zugfesten Materialien wie Kunststoffen und Isolierungen aus Gummi oder anderen Materialien, die die Zerstörung der Aussenhaut des Kabels verhindern.

[0093] Wenn der Verbund ein absorbierendes Core ist, ist das absorbierende Polymergebilde (Pa) in ein Substrat eingearbeitet. Bei diesem Substrat handelt es sich vorzugsweise um Fasermaterialien. Fasermaterialien, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen natürlich vorkommende Fasern (modifiziert oder nicht modifiziert) als auch synthetische Fasern. Beispiele geeigneter nicht modifizierter und modifizierter natürlich vorkommender Fasern umfassen Baumwolle, Espartogras, Zuckerrohr, Grannenhaar, Flachs, Seide, Wolle, Zellstoff, chemisch modifizierter Zellstoff, Jute, Reyon, Ethylzellulose und Zelluloseacetat. Geeignete synthetische Fasern können aus Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylat wie Orion®, Polyvinylacetat, Polyethylvinylacetat, nicht löslichem oder löslichem Polyvinylalkohol, Polyolefinen, wie Polyethylen (beispielsweise PULPEX®) und Polypropylenen, Polyamiden, wie Nylon, Polyester wie DACRON® oder Kodel®, Polyurethanen, Polystyrenen und dergleichen hergestellt werden. Die verwendeten Fasern können nur natürlich vorkommende Fasern, nur synthetische Fasern oder irgend eine kompatible Kombination aus natürlich vorkommenden und synthetischen Fasern umfassen.

[0094] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Fasern können hydrophil oder hydrophob sein, oder sie können aus einer Kombination aus hydrophilen und hydrophoben Fasern bestehen. Der Ausdruck "hydrophil", wie er hier verwendet wird, beschreibt Fasern oder Oberflächen von Fasern, die durch wässrige Flüssigkeiten (beispielsweise wässrige Körperflüssigkeiten), die auf diesen Fasern abgesetzt sind, benetzbar sind. Hydrophilie und Benetzbarkeit werden typischerweise in Ausdrücken des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung der beteiligten Flüssigkeiten und Feststoffe definiert. Dies wird im Detail in einer Veröffentlichung der American Chemical Society mit dem Titel "Contact Angle, Wettability and Adhesion", herausgegeben von Robert F. Gould (Copyright 1964) diskutiert. Eine Faser oder die Oberfläche einer Faser wird durch eine Flüssigkeit benetzt (das heißt sie ist hydrophil), wenn entweder der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und der Faser oder dessen Oberfläche weniger als 90° beträgt, oder wenn die Flüssigkeit dazu neigt, sich spontan über der Oberfläche zu verteilen, wobei beide Bedingungen normalerweise gleichzeitig vorliegen. Umgekehrt wird eine Faser oder die Oberfläche einer Faser als hydrophob betrachtet, wenn der Kontaktwinkel größer als 90°

ist und die Flüssigkeit sich nicht spontan auf der Oberfläche der Faser ausbreitet.

[0095] Erfindungsgemäß bevorzugte Fasern sind hydrophile Fasern. Geeignete hydrophile Fasern umfassen Zellulosefasern, modifizierte Zellulosefasern, Reyon, Polyesterfasern, wie Polyethylenterephthalat (beispielsweise DACRON®), hydrophiles Nylon (HYDROFIL®) und dergleichen. Geeignete hydrophile Fasern können auch durch das Hydrophilieren hydrophober Fasern, wie etwa mit einem oberflächenaktiven Stoff behandelten oder mit Silica behandelten thermoplastischen Fasern, die beispielsweise auf Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen oder auf Polyacrylaten, Polyamiden, Polystyrenen, Polyurethanen und dergleichen basieren, erhalten werden. Aus Gründen der Verfügbarkeit und der Kosten werden Zellulosefasern, insbesondere Zellstofffasern, für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Weiterhin bevorzugte hydrophile Fasern zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind chemisch versteifte Zellulosefasern. Der Ausdruck „chemisch versteifte Zellulosefasern“ bezeichnet dabei Zellulosefasern, die mittels chemischer Mittel versteift werden, um die Steilheit der Fasern sowohl unter trockenen als auch unter wässrigen Bedingungen zu erhöhen. Solche Mittel können chemischen Versteifungsmittel sein, die beispielsweise die Fasern bedecken und/oder imprägnieren. Es kann sich jedoch auch um solche chemischen Versteifungsmittel handeln, die durch Änderung der chemischen Struktur der Fasern, beispielsweise hervorgerufen durch das Vernetzen von Polymerketten, eine Versteifung bewirken. Polymerversteifungsmittel, die die Zellulosefasern bedecken oder imprägnieren können, umfassen: kationische Stärken, die Stickstoff enthaltende Gruppen (beispielsweise Aminogruppen) aufweisen, wie sie von der National Starch and Chemical Corp., Bridgewater, NJ, USA erhältlich sind, Latexe, nassfeste Harze, wie Polyamidepichlorhydrinharz (beispielsweise Kymene® 557H, Hercules, Inc., Wilmington, Delaware, USA), Polyacrylamidharze, wie sie beispielsweise in US 3,556,932 beschrieben sind, kommerziell erhältliche Polyacrylamide wie Parex® 631 NZ der American Cyanamid Co., Stamford, CT, USA, Harnstoffformaldehyde sowie Melaminformaldehydharze. Fasern, die durch Vernetzungsbindungen in individuellen Formen versteift wurden (das heißt die einzelnen versteiften Fasern als auch die Verfahren für ihre Herstellung) sind beispielsweise beschrieben in US 3,224,926, US 3,440,135, US 3,932,209 sowie in US 4,035,147. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind Glutaraldehyd, Glyoxal, Formaldehyd, Glyoxalsäure, Oxydisuccininsäure und Zitronensäure. Die durch Vernetzung oder Beschichtung, Imprägnierung oder Vernetzung erhaltenen versteiften Zellulosefasern können verdreht oder gekräuselt sein, vorzugsweise sind die Fasern verdreht und zusätzlich gekräuselt.

[0096] Neben den vorstehend genannten Fasermaterialien kann das Core auch thermoplastische Materialien erhalten. Beim Schmelzen wandert zumindest ein Teil dieses thermoplastischen Materials, typischerweise verursacht durch die Kapillargradienten, zwischen den Fasern hindurch zu den Kreuzungen der Fasern. Diese Kreuzungen werden zu Verbindungsstellen für das thermoplastische Material. Wenn das Element abgekühlt wird, so verfestigt sich das thermoplastische Material an diesen Kreuzungen, um Verbindungsstellen zu bilden, die die Matrix oder das Gewebe der Fasern in jeder der jeweiligen Schichten zusammen halten. Die thermoplastischen Materialien können in verschiedenen Formen, wie etwa Teilchen, Fasern oder Kombinationen aus Teilchen und Fasern, vorliegen. Diese Materialien können aus einer Vielzahl thermoplastischer Polymere, ausgewählt aus Polyolefinen, wie Polyethylen (beispielsweise PULPEX®) und Polypropylen, Polyestern, Copolyestern, Polyvinylacetaten, Polyethylvinylacetaten, Polyvinylchloriden, Polyvinylidenchloriden, Polyacrylaten, Polyamiden, Copolyamiden, Polystyrenen, Polyurethanen und Copolymeren der vorangehenden Stoffe, wie Vinylchlorid/Vinylacetat und dergleichen, bestehen. Für Cores kommen als Substrat überwiegend aus Cellulose bestehende, vorzugsweise faserförmige Materialien in Betracht.

[0097] In einer weiteren Ausführungsform des Cores umfasst dieses neben dem Substrat und dem absorbierenden Polymergebilde (Pa) weitere, pulverförmige Substanzen, wie zum Beispiel geruchsbindende Substanzen wie Cyclodextrine, Zeolithe, anorganische oder organische Salze und ähnliche Materialien.

[0098] In einer Ausführungsform des absorbierenden Cores ist das absorbierende Polymergebilde (Pa) in einer Menge im Bereich von 10 bis 90, bevorzugt von 20 bis 80 und besonders bevorzugt von 40 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Core, eingearbeitet. In einer Ausführungsform des Cores ist das absorbierende Polymergebilde (Pa) als Teilchen in das Core eingearbeitet. Dabei können die absorbierenden Polymergebilde (Pa) homogen in den Fasermaterialien verteilt sein, sie können lagig zwischen dem Fasermaterial eingebracht sein oder die Konzentration der absorbierenden Polymergebilde (Pa) kann innerhalb des Fasermaterials einen Gradienten aufweisen. In einer anderen Ausführungsform des Cores ist das absorbierende Polymergebilde (Pa) als Faser in das Core eingearbeitet.

[0099] Optional können auch mehrere verschiedene absorbierende Polymerteilchen, die sich zum Beispiel in der Sauggeschwindigkeit, der Permeabilität, der Speicherkapazität, der Absorption gegen Druck, der Kornverteilung oder auch der chemischen Zusammensetzung unterscheiden, gleichzeitig eingesetzt werden. Diese verschiedenen Polymerteilchen können miteinander vermischt in das Saugkissen eingebracht werden oder aber lokal differenziert im Core platziert werden. Eine solche differenzierte Platzierung kann in Richtung der Dicke des Cores oder der Länge oder Breite des Cores erfolgen.

[0100] Das Core kann durch konventionelle, dem Fachmann bekannte Verfahren, wie sie vom Fachmann allgemein unter Drumforming mit Hilfe von Formrädern, -taschen und Produktformen und entsprechend ange-

passte Dosiereinrichtungen für die Rohstoffe zusammengefasst werden. Daneben sind moderne, etablierte Verfahren wie das sogenannte Airlaid-Verfahren (z. B. EP 850 615, US 4,640,810) mit allen Formen der Dosierung, Ablage der Fasern und Verfestigung wie Hydrogenbonding (z. B. DE 197 50 890), Thermobonding, Latexbonding (z. B. EP 850 615) und Hybridbonding, das sogenannte Wetlaid-Verfahren (z. B. WO 99/49905), Carding-, Meltblown-, Spunblown-Prozesse sowie ähnliche Prozesse zur Herstellung von superabsorbierenden Non-Wovens (im Sinne der Definition der EDANA, Brüssel) auch in Kombinationen dieser Verfahren mit- und untereinander übliche Methoden zur Herstellung der Cores. Als weitere Verfahren kommen die Herstellung von Laminaten im weitesten Sinne sowie von extrudierten und coextrudierten, nass- und trocken- sowie nachträglich verfestigten Strukturen in Frage.

[0101] In einer weiteren Ausführungsform des absorbierenden Cores umfasst dieses neben dem Substrat und dem in das Substrat eingearbeiteten absorbierenden Polymergebilde (Pa), die zusammen als Speicherschicht für die Körperflüssigkeiten dienen, eine Aufnahmeschicht, die vorzugsweise zur schnellen Aufnahme und Verteilung der Flüssigkeit im Core dient. Dabei kann die Aufnahmeschicht unmittelbar über der Speicherschicht angeordnet sein, ist es jedoch auch möglich, dass die Aufnahmeschicht durch eine vorzugsweise flüssigkeitsstabile Zwischenschicht von der Speicherschicht getrennt ist. Diese Zwischenschicht dient dann in erster Linie als Stützsubstrat für die Aufnahmeschicht und die Speicherschicht. Bevorzugte Materialien für diese Zwischenschicht sind Polyester-Spinnvliese, oder Vliese aus Polypropylen, Polyethylen oder Nylon.

[0102] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Cores ist die Aufnahmeschicht frei vom absorbierenden Polymer. Die Aufnahmeschicht kann jede geeignete Größe aufweisen und muss sich nicht über die gesamte Länge oder Breite der Speicherschicht erstrecken. Die Aufnahmeschicht kann beispielsweise in Form eines Streifens oder Fleckens ausgebildet sein. Die gesamte Aufnahmeschicht ist vorzugsweise hydrophil, aber sie kann auch hydrophobe Komponenten aufweisen. Die Aufnahmeschicht kann ein gewobenes Material, ein Vliesmaterial oder einen anderen geeigneten Typ eines Materials umfassen. Vorzugsweise basiert die Aufnahmeschicht auf hydrophoben Polyethylen-Terephthalat-Fasern (PET-Fasern), chemisch versteiften Zellulosefasern oder aus Mischungen dieser Fasern. Weiter geeignete Materialien sind Polypropylen, Polyethylen, Nylon oder biologische Fasern. Wenn die Aufnahmeschicht ein Vliesmaterial umfasst, so kann sie durch eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren hergestellt werden. Diese umfassen Nasslegen, Aufbringen im Luftstrom, Aufbringen in der Schmelze, Ausbildung als Spinnvlies, Kardieren (dies umfasst thermisches Verbinden, Verbinden mit Lösungsmitteln oder Verbinden mit dem Schmelzspinnverfahren). Die letztgenannten Prozesse (Ausbildung als Spinnvlies und Kardieren) werden bevorzugt, wenn es gewünscht wird, die Fasern in der Aufnahmeschicht auszurichten, da es in solchen Prozessen leichter ist, die Fasern in einer einzigen Richtung auszurichten. Ein besonders bevorzugtes Material für die Aufnahmeschicht ist ein PET-Spinnvlies.

[0103] In der Ausführungsform, in der der Verbund eine Windel ist, stellen die Bestandteile der Windel, die von dem absorbierenden Polymergebilde (Pa) verschieden sind, das Substrat des Verbundes dar. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Windel ein zuvor beschriebenes Core. In diesem Fall stellen die von dem Core unterschiedlichen Bestandteile der Windel das Substrat des Verbundes dar. Im allgemeinen umfasst ein als Windel eingesetzter Verbund eine wasserundurchlässige Unterschicht, eine wasserdurchlässige, vorzugsweise hydrophobe, Oberschicht und eine das absorbierende Polymergebilde (Pa) beinhaltende Schicht, die zwischen der Unterschicht und der Oberschicht angeordnet ist. Diese das absorbierende Polymergebilde (Pa) beinhaltende Schicht ist vorzugsweise ein zuvor beschriebenes Core. Die Unterschicht kann alle dem Fachmann bekannten Materialien aufweisen, wobei Polyethylen oder Polypropylen bevorzugt sind. Die Oberschicht kann gleichfalls alle dem Fachmann bekannten und geeigneten Materialien enthalten, wobei Polyester, Polyolefine, Viskose und dergleichen bevorzugt sind, die eine so poröse Schicht ergeben, dass ein ausreichender Flüssigkeitsdurchlass der Oberschicht sichergestellt ist. In diesem Zusammenhang wird auf die Offenbarung in US 5,061,295, US Re. 26,151, US 3,592,194, US 3,489,148 sowie US 3,860,003 verwiesen. Diese Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

[0104] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Verbunds, wobei ein erfindungsgemäßes absorbierendes Polymergebilde und ein Substrat und ggf. ein geeignetes Hilfsmittel miteinander in Kontakt gebracht werden. Das in Kontakt bringen erfolgt vorzugsweise durch Wetlaid- und Airlaid-Verfahren, Kompaktieren, Extrudieren und Mischen.

[0105] Zudem betrifft die Erfindung ein Verbund, der durch das vorstehende Verfahren erhältlich ist.

[0106] Ferner betrifft die Erfindung chemische Produkte, insbesondere Schäume, Formkörper, Fasern, Folien, Filme, Kabel, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmende Hygieneartikel, Träger für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffen, Zusätze für Baustoffe, Verpackungsmaterialien oder Bodenzusätze, die das erfindungsgemäße absorbierende Polymergebilde (Pa) oder das vorstehend beschriebene Substrat beinhalten.

[0107] Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen absorbierenden Polymergebildes (Pa) oder des zuvor beschriebenen Substrats in chemischen Produkten, insbesondere in Schäumen, Formkörpern, Fasern, Folien, Filmen, Kabeln, Dichtungsmaterialien, flüssigkeitsaufnehmenden Hygieneartikeln, Trägern für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffen, Zusätzen

für Baustoffe, Verpackungsmaterialien oder Bodenzusätzen.

[0108] Bei der Verwendung als Trägern für pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffen, ist es bevorzugt, dass die pflanzen- oder pilzwachstumsregulierende Mittel oder Pflanzenschutzwirkstoffe über einen durch den Träger kontrollierten Zeitraum abgegeben werden können, Die Erfindung betrifft des Weiteren eine wässrige Lösung enthaltend mindestens einen chemischen Vernetzer und mindestens eine anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form, wobei der chemische Vernetzer und die anorganische Verbindung denjenigen chemischen Vernetzern bzw. anorganischen Verbindungen entsprechen, die bereits im Zusammenhang mit dem eingangs beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung absorbierender Polyrriergelbilde (Pa) genannt wurden.

[0109] Der chemische Vernetzer liegt in der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 60 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Wassers, in der wässrigen Lösung vor.

[0110] Die anorganische Verbindung liegt in der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 35 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt von 2,5 bis 32 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Wassers, in der wässrigen Lösung vor.

[0111] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieser wässrigen Lösung, wobei eine wässrige Lösung enthaltend mindestens eine anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form mit mindestens einem chemischen Vernetzer vermischt wird. Bei diesem erfindungsgemäßen Verfahren kann der chemische Vernetzer als solcher oder aber in Form einer wässrigen Lösung mit der wässrigen Lösung enthaltend die anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form vermischt werden.

[0112] Die Erfindung betrifft auch eine wässrige Lösung, die nach dem vorstehenden Verfahren erhältlich ist.

[0113] Die Erfindung betrifft des Weiteren die Verwendung einer wässrigen Lösung enthaltend mindestens einen chemischen Vernetzer und mindestens eine anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form oder die Verwendung einer wässrigen Lösung, die nach dem vorstehenden Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung erhältlich ist, zur Behandlung des Aussenbereiches eines unbehandelten absorbierenden Polymergebildes (Pu). Das Behandeln erfolgt dabei in der bereits eingangs im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Behandeln des Aussenbereiches eines unbehandelten absorbierenden Polymergebildes (Pu) dargelegten Art und Weise. Das unbehandelte absorbierende Polymergebilde (Pu) entspricht demjenigen unbehandelten absorbierenden Polymergebilde (Pu), welches ebenfalls bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Behandeln des Aussenbereiches eines unbehandelten absorbierenden Polymergebildes (Pu) beschrieben wurde.

[0114] Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung einer wässrigen Lösung enthaltend mindestens einen chemischen Vernetzer und mindestens eine anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form oder die Verwendung einer wässrigen Lösung, die nach dem vorstehenden Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung erhältlich ist zum Einstellen mindestens einer der folgenden Eigenschaften in einem unbehandelten absorbierenden Polymergebilde (Pu):

- (γ1) Saline Flow Conductivity (SFC),
- (γ2) Centrifugation Retention Capacity (CRC) oder
- (γ3) Absorbency against Pressure (AAP).

[0115] Die sich aus den vorstehenden Eigenschaften ergebenden Eigenschaftskombinationen von zwei oder mehr dieser Eigenschaften stellen jeweils bevorzugte Formen der erfindungsgemässen Verwendung der erfindungsgemässen wässrigen Lösung dar. Weiterhin als erfindungsgemässe Ausführungsformen besonders bevorzugt ist eine Verwendung der wässrigen Lösung zur Einstellung folgender Eigenschaften bzw. Eigenschaftskombinationen: γ1, γ2; γ3, γ1γ2, γ1γ3, γ2γ3, γ1γ2γ3.

[0116] Die Erfindung wird nun anhand nicht limitierender Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

HERSTELLUNG DER UNBEHANDELTEN, ABSORBIERENDEN POLYMERGEBILDE (PU)

Pulver A

[0117] Eine Monomerenlösung bestehend aus 280 g Acrylsäure, die zu 70 Mol% mit Natronlauge neutralisiert wurde, 466,8 g Wasser, 1,4 g Polyethylenglykol-300-diacrylat und 1,68 g Allyloxypolyethylenglykolacrylsäureester wird durch Spülen mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit und auf die Starttemperatur von 4°C abgekühlt. Nach Erreichen der Starttemperatur wurde die Initiatorlösung (0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinpropan-dihydrochlorid in 10 g H₂O, 0,3 g Natriumperoxydisulfat in 10 g H₂O, 0,07 g 30%ge Wasserstoffperoxidlösung in 1 g H₂O und 0,015 g Ascorbinsäure in 2 g H₂O zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur von ca. 100°C erreicht war, wurde das entstandene Gel zerkleinert und bei 150°C 90 Minuten lang getrocknet. Das getrocknete Po-

lymerisat wurde grob zerstoßen, gemahlen und auf ein Pulver mit einer Partikelgröße von 150 bis 850 µm gesiebt.

[0118] Das Pulver A besitzt eine Retentionskapazität von 28,8 g/g.

Pulver B

[0119] Eine Monomerenlösung bestehend aus 280 g Acrylsäure, die zu 70 Mol% mit Natronlauge neutralisiert wurde, 467,6 g Wasser, 0,98 g Polyethylenglykol-300-diacrylat und 1,26 g Allyloxypolyethylenglykolacrylsäureester wird durch Spülen mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit und auf die Starttemperatur von 4°C abgekühlt. Nach Erreichen der Starttemperatur wurde die Initiatorlösung (0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinpropan-dihydrochlorid in 10 g H₂O, 0,3 g Natriumperoxydisulfat in 10 g H₂O, 0,07 g 30%ge Wasserstoffperoxidlösung in 1 g H₂O und 0,015 g Ascorbinsäure in 2 g H₂O zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur von ca. 100°C erreicht war, wurde das entstandene Gel zerkleinert und bei 150°C 90 Minuten lang getrocknet. Das getrocknete Polymerisat wurde grob zerstoßen, gemahlen und auf ein Pulver mit einer Partikelgröße von 150 bis 850 µm gesiebt.

[0120] Das Pulver R besitzt eine Retentionskapazität von 31,2 g/g.

Pulver C

[0121] Eine Monomerenlösung bestehend aus 280 g Acrylsäure, die zu 70 Mol% mit Natronlauge neutralisiert wurde, 468,6 g Wasser, 0,42 g Polyethylenglykol-300-diacrylat und 0,84 g Allyloxypolyethylenglykolacrylsäureester wird durch Spülen mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit und auf die Starttemperatur von 4°C abgekühlt. Nach Erreichen der Starttemperatur wurde die Initiatorlösung (0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinpropan-dihydrochlorid in 10 g H₂O, 0,3 g Natriumperoxydisulfat in 10 g H₂O, 0,07 g 30%ge Wasserstoffperoxidlösung in 1 g H₂O und 0,015 g Ascorbinsäure in 2 g H₂O zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur von ca. 100°C erreicht war, wurde das entstandene Gel zerkleinert und bei 150°C 90 Minuten lang getrocknet. Das getrocknete Polymerisat wurde grob zerstoßen, gemahlen und auf ein Pulver mit einer Partikelgröße von 150 bis 850 µm gesiebt.

[0122] Das Pulver C besitzt eine Retentionskapazität von 37,1 g/g.

[0123] Die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Mengen, in denen die einzelnen Komponenten, wie beispielsweise der Nachvernetzer, das Wasser oder das Kieselsäuresol, bei der Behandlung des Aussenbereiches des unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu) eingesetzt werden, sind als Mengen bezogen auf das Gewicht des unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu) zu verstehen.

EINFLUSS DER BEHANDLUNG DES AUSSENBEREICHES DER UNBEHANDELTEN ABSORBIERENDEN POLYMERGEBILDE (PU) AUF DIE RETENTION, DIE PERMEABILITÄT UND DIE ABSORPTION UNTER DRUCK

Beispiel 1:

[0124] 50 g Pulver A wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 0,42 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 200 der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.-%) und 1,08 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt.

Beispiel 2:

[0125] 50 g Pulver A wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 0,84 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 200 der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.-%) und 0,66 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt.

Beispiel 3:

[0126] 50 g Pulver B wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 0,42 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 200 der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.-%) und 1,08 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt.

Beispiel 4:

[0127] 50 g Pulver B wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 0,84 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 200 der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.-%) und 0,66 g Wasser unter

kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt.

Beispiel 5:

[0128] 50 g Pulver C wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 0,42 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 200 der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.-%) und 1,08 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt.

Vergleichsbeispiel 1:

[0129] 50 g Pulver A wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat und 1,5 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt.

Vergleichsbeispiel 2:

[0130] 50 g Pulver B wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat und 1,5 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt.

Vergleichsbeispiel 3:

[0131] Das in Vergleichsbeispiel 2 erhaltene nachvernetzte Polymergebilde wird mit 0,84 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 200 der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.-%) und 0,16 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt. Das Produkt wird anschließend keinem Temperungsschritt unterzogen.

Vergleichsbeispiel 4:

[0132] Das in Vergleichsbeispiel 2 erhaltene nachvernetzte Polymergebilde wird mit 0,84 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 200 der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.-%) und 0,16 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 60 min. in einem Ofen, der auf 100°C temperiert war, erhitzt.

Vergleichsbeispiel 5:

[0133] 50 g Pulver B wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 0,125 g Aerosil® (pyrogene Kieselsäuresol der Degussa AG) und 2 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt. Zur Herstellung der Suspension von Aerosil in Wasser waren erhöhte Wassermengen erforderlich. Dennoch ließ sich keine gut dosierbare Suspension erhalten, da sich das eingetragene Aerosil® sehr schnell wieder absetzt und eine homogene Dosierung auf das Pulver B nicht möglich ist. Das beschichtete Polymer neigt zur Klumpenbildung und ist inhomogen.

Vergleichsbeispiel 6:

[0134] 50 g Pulver C wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat und 1,5 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 30 min. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt.

Vergleichsbeispiel 7:

[0135] 50 g Pulver B wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,25 g Diethylenglykolmonomethylether, 0,25 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 200 der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.%) und 1,25 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 3 min. in einem Ofen, der auf 120°C temperiert war, erhitzt. Diese Behandlung entspricht der Behandlung gemäß Beispiel 1 der JP 1994/16822.

Vergleichsbeispiel 8:

[0136] 50 g Pulver B wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,25 g 1,3-Butandiol, 0,25 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 200 der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.-%) und 1,25 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt und anschließend für 3 min. in einem Ofen, der auf 120°C temperiert war, erhitzt.

Diese Behandlung entspricht der Behandlung gemäß Beispiel 2 der JP 1994/16822.

[0137] Die Eigenschaften der in den Beispielen 1 bis 4 sowie in den Vergleichsbeispielen 1 bis 8 erhaltenen absorbierenden Polymergebilde sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

[0138] Die erfindungsgemäß hergestellten absorbierenden Polymergebilde zeigen eine signifikante Steigerung der Permeabilität (SFC) bei gleichbleibender oder sogar erhöhter Retention gegenüber Produkten, deren Aussenbereich in Abwesenheit eines Kieselsäuresols vernetzt wurde (Beispiel 1 bis 4, Vergleichsbeispiele 1 und 2). Eine Nachbehandlung der schon nachvernetzten Polymergebilde mit Kieselsäuresol führt unabhängig von der nachfolgenden thermischen Behandlung nicht zum gewünschten Ergebnis (Vergleichsbeispiel 3, 4 und 6).

[0139] Der Zusatz von Aerosil 200 bei der Nachvernetzung führt nicht zu vergleichbar guten Superabsorberkennndaten (Vergleichsbeispiel 5). Weiterhin sind erhöhte Mengen Aerosil nicht mehr in einer akzeptablen Wassermenge zu dispergieren und sind somit nicht mehr dispergierbar.

[0140] Vergleichsbeispiel 7 und 8 zeigen, dass in den erfindungsgemäßen Beispielen der ungeprüften JP 1994/16822 keine gute Performance der Polymere hinsichtlich ihrer Permeabilität und Retention zu erzielen ist.

Tabelle 1

	SFC ($10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$)	AAP bei 50 g/cm^2 (g/g)	CRC (g/g)
Beispiel 1	140	23,5	27
Beispiel 2	150	23,5	27,2
Beispiel 3	100	24	29
Beispiel 4	110	24	29
Vergleichsbeispiel 1 (ohne Kieselsäuresol)	50	24,5	26,4
Vergleichsbeispiel 2 (ohne Kieselsäuresol)	30	25	27,8
Vergleichsbeispiel 3 (nach Nachvernetzen mit Kieselsäuresol)	25	24	28,1
Vergleichsbeispiel 4 (nach Nachvernetzen mit Kieselsäuresol und Erhitzen)	30	24	28,7
Vergleichsbeispiel 5 (pyrogene Kieselsäure)	55	23	29
Vergleichsbeispiel 6 (ohne Kieselsäuresol)	17	25	31,6
Vergleichsbeispiel 7 (JP 1994/16822)	0	9	31,3
Vergleichsbeispiel 8 (JP 1994/16822)	0	9	31,2

EINFLUSS DER BEHANDLUNG DES AUSSENBEREICHES DER UNBEHANDELTEN ABSORBIERENDEN POLYMERGEBILDE (PU) AUF DIE AGGLOMERATIONSNEIGUNG DER POLYMERGEBILDE.

Beispiel 5:

[0141] 50 g Pulver B wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 0,125 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 20C der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.-%) und 1,38 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt. Anschließend wird ein Pressling aus dem mit der wässrigen Lösung in Kontakt gebrachten absorbierenden Polymergebilde hergestellt und es werden dessen Dichte und der zur Zerstörung des Presslings aufzuwendende Druck bestimmt.

Beispiel 6:

[0142] 50 g Pulver B wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 0,125 g Kieselsäuresol (Produkt Levasil® 200 der Bayer AG, Feststoffanteil ca. 30 Gew.-%) und 1,25 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt. Anschließend wird ein Pressling aus dem mit der wässrigen Lösung in Kontakt gebrachten absorbierenden Polymergebilde hergestellt und es werden dessen Dichte und der zur Zerstörung des Presslings aufzuwendende Druck bestimmt.

Vergleichsbeispiel 9:

[0143] 50 g Pulver B wird mittels eines Krups-Küchenmixers mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat und 1,5 g Wasser unter kräftigem Rühren vermischt. Anschließend wird ein Pressling aus dem mit der wässrigen Lösung in Kontakt gebrachten absorbierenden Polymergebilde hergestellt und es werden dessen Dichte und der zur Zerstörung des Presslings aufzuwendende Druck bestimmt.

[0144] Die Eigenschaften der in den Beispielen 5 und 6 sowie im Vergleichsbeispiel 9 mit der wässrigen Lösung in Kontakt gebrachten, absorbierenden Polymergebilde sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

	Dichte des Preßlings (kg/cm ³)	Aufzuwendender Druck (Pa)
Beispiel 5	486	8.795
Beispiel 6	474	4.575
Vergleichsbeispiel 9	410	16.295

[0145] Die Ergebnisse zeigen, dass die Bildung stabiler Agglomerate durch den Zusatz von Kieselsäuresol signifikant zurückgedrängt wird. Durch diesen Zusatz wird erreicht, dass das unbehandelte, absorbierende Polymergebilde (Pu) mit erhöhten Flüssigkeitsmengen beaufschlagt werden kann, ohne das durch Verklumpen die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt wird.

TESTMETHODEN

PERMEABILITÄT IM GEQUOLLENEN ZUSTAND (SFC-TEST)

[0146] Die Bestimmung der Permeabilität im gequollenen Zustand (Saline Flow Conductivity – SFC) erfolgt nach einer in WO 95/22356 beschriebenen Methode. In einem Zylinder mit Siebboden werden ca. 0,9 g Superabsorbermaterial eingewogen und sorgfältig auf der Siebfläche verteilt. Das Superabsorbermaterial lässt man in JAYCO synthetischem Urin 1 Stunde lang gegen einen Druck von 20 g/cm² quellen. Nach Erfassung der Quellhöhe des Superabsorbers lässt man bei konstantem hydrostatischem Druck 0,118 M NaCl-Lösung aus einem nivellierten Vorratsgefäß durch die gequollene Gelschicht laufen. Die gequollene Gelschicht ist während der Messung mit einem speziellen Siebzylinder abgedeckt, der eine gleichmässige Verteilung der 0,118 M NaCl-Lösung oberhalb des Gels und konstante Bedingungen (Messtemperatur 20–25°C) während der Messung bezüglich der Gelbett-Beschaffenheit gewährleistet. Der auf den gequollenen Superabsorber wirkende Druck ist weiterhin 20 g/cm². Mit Hilfe eines Computers und einer Waage wird die Flüssigkeitsmenge, die die Gelschicht als Funktion der Zeit passiert, in Intervallen von 20 Sekunden innerhalb einer Zeitperiode von 10 Minuten erfasst. Die Fließrate g/s durch die gequollene Gelschicht wird mittels Regressionsanalyse mit Extrapolation der Steigung und Ermittlung des Mittelpunktes auf den Zeitpunkt t=0 der Fließmenge innerhalb der Minuten 2–10 ermittelt. Der SFC-Wert (K) wurde in cm³·s·g⁻¹ angegeben und wie folgt berechnet:

$$K = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{r \cdot A \cdot \Delta P_1} = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{139506}$$

wobei $F_s(t=0)$ die Fließrate in g/s,

L_0 die Dicke der Gelschicht in cm,

r die Dichte der NaCl-Lösung (1,003 g/cm³),

A die Fläche der Oberseite der Gelschicht im Messzylinder (28,27 cm²),

ΔP der hydrostatische Druck, der auf der Gelschicht lastet (4.920 dyne/cm²), und K der SFC-Wert ist.

BESTIMMUNG DER AGGLOMERATIONSNEIGUNG

[0147] Die Neigung von flüssigkeitsbeschichteten Superabsorbern zur Bildung von Agglomeraten wird mit einem Indiciser der Firma J. R. Johanson Inc. bestimmt. Dazu wird der Superabsorber mit der zu untersuchenden Nachvernetzerlösung beschichtet und anschließend 50 g des Pulvers der Untersuchung zugeführt. Das Gerät fertigt mit einem definierten Druck von 160.000 Pa mittels eines Pressstempels in einem Metallhohlzylinder, der einen Innendurchmesser von 5,23 cm aufweist, einen Preßling mit einer Höhe von etwa 2 cm an. Dieser Preßling wird anschließend durch das Hindurchführen eines zweiten Zylinders, der einen Durchmesser von 4,2 cm aufweist, wieder zerstört, wobei die dazu aufgewendete Kraft gemessen wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Polymergebildes (Pa) durch Behandeln des Aussenbereiches eines unbehandelten absorbierenden Polymergebildes (Pu), umfassend die Schritte:

- in Kontakt bringen des Aussenbereiches des unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu) mit einer wässrigen Lösung enthaltend mindestens einen chemischen Vernetzer und mindestens eine anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form;
- Erhitzen des absorbierenden Polymergebildes, dessen Aussenbereich mit der wässrigen Lösung in Kontakt gebracht wurde, auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 300°C, so dass der Aussenbereich des absorbierenden Polymergebildes im Vergleich zum Innenbereich stärker vernetzt ist und die anorganische Verbindung im Aussenbereich des absorbierenden Polymergebildes mindestens teilweise immobilisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das unbehandelte, absorbierende Polymergebilde (Pu) auf:

- ($\alpha 1$) 20–99,999 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salze oder polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren Mischungen,
- ($\alpha 2$) 0–80 Gew.-% polymerisierten, monoethylenisch ungesättigten, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomeren,
- ($\alpha 3$) 0,001–5 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer,
- ($\alpha 4$) 0–30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren, sowie
- ($\alpha 5$) 0–20 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsmittel basiert, wobei die Summe der Gewichtsmengen ($\alpha 1$) bis ($\alpha 5$) 100 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das unbehandelte, absorbierende Polymergebilde (Pu) mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweist:

- (A) die maximale Aufnahme von 0,9 Gew.-%er NaCl-Lösung liegt in einem Bereich von mindestens 10 bis 1000 g/g,
- (B) der mit 0,9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung extrahierbare Anteil beträgt weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf das unbehandelte, absorbierende Polymergebilde,
- (C) die Schüttdichte liegt im Bereich von 300 bis 1000 g/l,
- (D) der pH-Wert von 1 g des unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu) in 1 l Wasser liegt im Bereich von 4 bis 10,
- (E) der CRC-Wert liegt im Bereich von 10 bis 100 g/g.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das unbehandelte, absorbierende Polymergebilde (Pu) mit höchstens 20 Gew.-% wässriger Lösung, bezogen auf das Gewicht des unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu), in Kontakt gebracht wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zwei getrennte wässrige Lösungen, von denen die eine den chemischen Vernetzer und die andere die anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form enthält, zeitgleich mit dem unbehandelten absorbierenden Polymergebilde in Kontakt gebracht werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens 30 Gew.-% der anorganischen Verbindung in der wässrigen Lösung, mit welcher der Aussenbereich des unbehandelten absorbierenden Polymergebildes (Pu) in Kontakt gebracht wird, als Partikel mit einer Partikelgröße im Bereich von 1 bis 100 nm vorliegen.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die anorganische Verbindung in einer

Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das unbehandelte absorbierende Polymergebilde (Pu), zur Behandlung des Aussenbereiches eines unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu) eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als anorganische Verbindung Polykieselsäure beinhaltende Partikel eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als chemischer Vernetzer ein Kondensationsvernetzer eingesetzt wird.

10. Absorbierendes Polymergebilde (Pa), erhältlich nach einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Absorbierendes Polymergebäude (Pa) beinhaltend einen Innenbereich sowie einen den Innenbereich umgebenden Aussenbereich, wobei der Aussenbereich stärker vernetzt ist als der Innenbereich, im Aussenbereich eine anorganische Verbindung mindestens teilweise immobilisiert ist und wobei das absorbierende Polymergebilde (Pa) mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweist:

- (β1) bei einer CRC < 26 g/g eine SFC von mindestens $80 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β2) bei einer CRC im Bereich ≥ 26 bis < 27 g/g eine SFC von mindestens $70 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β3) bei einer CRC im Bereich ≥ 27 bis < 28 g/g eine SFC von mindestens $60 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β4) bei einer CRC im Bereich ≥ 28 bis < 29 g/g eine SFC von mindestens $45 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β5) bei einer CRC im Bereich ≥ 29 bis < 30 eine SFC von mindestens $30 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$,
- (β6) bei einer CRC im Bereich ≥ 30 bis < 31 eine SFC von mindestens $20 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$.
- (β7) bei einer CRC im Bereich ≥ 31 eine SFC von mindestens $10 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$.

12. Absorbierendes Polymergebilde (Pa) nach Anspruch 11, wobei das absorbierende Polymergebilde eine Absorbency against Pressure (AAP) bei einem Druck von 50 g/cm^2 von mindestens 18 g/g besitzt.

13. Absorbierendes Polymergebilde (Pa) nach einem der Ansprüche 11 bis 12, wobei die anorganische Verbindung ein Kondensat von Polykieselsäuren ist.

14. Verbund, beinhaltend ein absorbierendes Polymergebilde (Pa) nach Anspruch 10 oder 11 und ein Substrat.

15. Verfahren zur Herstellung eines Verbundes, wobei ein absorbierendes Polymergebilde (Pa) nach Anspruch 10 oder 11 und ein Substrat und gegebenenfalls ein Hilfsmittel miteinander in Kontakt gebracht werden.

16. Verbund erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 15.

17. Chemische Produkte, beinhaltend das absorbierende Polymergebilde (Pa) nach Anspruch 10 oder 11 oder den Verbund nach Anspruch 14 oder 16.

18. Verwendung des absorbierenden Polymergebildes (Pa) nach Anspruch 10 oder 11 oder des Verbundes nach Anspruch 14 oder 16 in chemischen Produkten.

19. Wässrige Lösung enthaltend mindestens einen chemischen Vernetzer und mindestens eine anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form.

20. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung nach Anspruch 19, wobei eine wässrige Lösung enthaltend mindestens eine anorganische Verbindung in kolloiddisperser Form mit mindestens einem chemischen Vernetzer vermischt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, worin der chemische Vernetzer in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt wird.

22. Eine wässrige Lösung erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 20 oder 21.

23. Eine wässrige Lösung nach Anspruch 19 oder 22, wobei die anorganische Verbindung Polykieselsäure beinhaltende Partikel sind.

24. Verwendung der wässrigen Lösung nach Anspruch 19 oder 22 zum Behandeln des Außenbereiches

eines unbehandelten, absorbierenden Polymergebildes (Pu).

25. Verwendung der wässrigen Lösung nach Anspruch 19 oder 22 zum Einstellen mindestens einer der folgenden Eigenschaften in einem unbehandelten, absorbierenden Polymergebilde (Pu):

(γ1) Saline Flow Conductivity (SFC),

(γ2) Centrifugation Retention Capacity (CRC) oder

(γ3) Absorbency against Pressure (AAP).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen