



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 21 407 T2 2006.05.24

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 228 102 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 21 407.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/JP00/07070

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 966 429.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/027164

(86) PCT-Anmeldetag: 12.10.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 19.04.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.08.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 20.07.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.05.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08F 2/32 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

29014199 12.10.1999 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE

(73) Patentinhaber:

Nippon Shokubai Co. Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:

NAGASUNA, Kinya, Kawaicho, JP; FUJIMARU, Hirotama, Hyogo 671-1125, JP; KADONAGA, Kenji, Takatsuki-shi, JP; NOGI, Kozo, Kakogawa-shi, JP; SAKAMOTO, Katsuhiro, Osaka 598-0012, JP; SASABE, Masazumi, Kakogawa-shi, JP; MINAMI, Kenji, Otsu-shi, JP

(74) Vertreter:

Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189 Wiesbaden

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PORÖSEN VERNETZTEN POLYMERS

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

**Beschreibung****TECHNISCHES GEBIET**

**[0001]** Vorliegende Erfindung betrifft – bei der Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren, das in seiner Oberfläche und in seinem Innern kontinuierliche Poren bildet und deshalb kontinuierliche Zellen (im folgenden gelegentlich als „offene Zellen“ bezeichnet) besitzt, durch Polymerisation einer Emulsion mit hoch disperser innerer Phase von Wasser-in-Öl-Typ (im folgenden gelegentlich kurz als „HIPE“ bezeichnet) – ein Verfahren zur Herstellung des porösen vernetzten Polymeren durch Härt(en) der HIPE in sehr kurzer Zeit. Insbesondere betrifft vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren mit einem Gehalt an offenen Zellen, das eine intensive Brauchbarkeit bei solchen Anwendungen findet, wie z. B. (1) als flüssige Absorptionsmaterialien wie beispielsweise (1) Kernmaterialien bei Windeln zum einmaligen Gebrauch, die zur Absorption einer Körperflüssigkeit wie Urin und Blut zu verwenden sind und (2) Mittel für Abwasser- und Abfallölentsorgung sowie Mittel für Wasserlösungsmittelentsorgung, die für die Absorption von Wasser, wässriger Flüssigkeit, Öl und organischer Lösungsmittel verwendet werden sollen, (2) Energie absorbierende Materialien, wie z. B. Schallisoliertmaterialien und Wärmeisolatoren in Kraftfahrzeugen und Gebäuden, die zur Schall- und Wärmeabsorption benutzt werden sollen und (3) chemische Imprägnierungssubstrate, wie z. B. Haushaltprodukte, imprägniert mit Aromastoffen, Detergenzien, Glanzmitteln, Oberflächenschutzmitteln undflammverzögernden Mitteln.

**HINTERGRUND DES STANDS DER TECHNIK**

**[0002]** Der Begriff „HIPE“ bezieht sich auf eine Emulsion, die als Dispersionsphase (innere Phase) eine Wasserphase und eine Ölphase als äußere Phase bei einem Verhältnis (Verhältnis W/O) von nicht weniger als etwa 3/1 aufweist. Die Tatsache, dass ein poröses vernetztes Polymer durch Polymerisieren dieser HIPE hergestellt wird, ist bekannt.

**[0003]** Während das poröse vernetzte Polymer, das unter Verwendung eines Schäumungsmittels ohne Herstellung der HIPE leicht selbst einen Schaum diskreter Zellen von vergleichsweise großem Durchmesser bildet, zeichnet sich das Verfahren zur Herstellung des porösen vernetzten Polymeren aus der HIPE (im folgenden gelegentlich einfach als „HIPE-Verfahren“ bezeichnet) als ein Verfahren zur Herstellung eines Schaums aus offenen Zellen winzigen Durchmessers geringer Dichte aus.

**[0004]** Verfahren zur Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren aus der HIPE sind zum Beispiel in JP-A-57-198.713, JP-A-62-250.002, US-A-5.252.619 und US-A-5.189.070 offenbart.

**[0005]** In JP-A-57-198.713 und JP-A-62-250.002 wurde ein Verfahren offenbart, welches die Herstellung einer HIPE mit einem Gehalt an einem wasserlöslichen und/oder öllöslichen Polymerisationsinitiator und die thermische Polymerisation dieser HIPE bei 50°C oder 60°C während eines Zeitraums im Bereich von 8 Stunden bis 72 Stunden umfasst. Die US-A-5.210.104 offenbart ein Verfahren, welches die Zugabe eines Polymerisationsinitiators nach Herstellung einer HIPE umfasst, US-A-5.252.619 offenbart ein Verfahren, das die Herstellung einer HIPE mit einem Gehalt an einem Polymerisationsinitiator und das anschließende Polymerisieren der HIPE bei einer Temperatur von nicht weniger als 90°C umfasst, während US-A-5.089.070 ein Verfahren offenbart, welches die Bildung eines Gels mit einem vorgeschriebenen Elastizitätsmodul bei der Scherung aufweist, aus einer Emulsion bei einer Temperatur im Bereich von 20° bis 65°C und das anschließende Polymerisieren des Gels bei einer Temperatur von nicht weniger als 70°C.

**[0006]** Die Verfahren, welche in der JP-A-57-198.713 und JP-A-62-250.002 beschrieben sind, erfordern jedoch eine lange Zeit für die Polymerisation und nehmen eine schlechte Produktionseffizienz in Kauf. Wenn die Polymerisation bei hohen Temperaturen, wie in US-A-5.252.619 und US-A-5.189.070 offenbart, durchgeführt wird, erfordert die Polymerisation einen Zeitraum von insgesamt mehreren Stunden und, in Abhängigkeit von den Bedingungen, neigt sie dazu, die Stabilität der HIPE zu verschlechtern und die Freisetzung einer großen Wassermenge zu bewirken, und möglicherweise versagt sie, dass ein poröses vernetztes Polymer mit einem angegebenen Porendurchmesser erhalten wird. US-A-5.210.104 weist eine dahingehende Erwähnung auf, dass die Polymerisation mehrere Stunden ungeachtet der HIPE mit verbesserter Stabilität infolge der Zugabe eines Polymerisationsinitiators nach Herstellung der HIPE emulgiert wird.

**[0007]** DE 32 08 369 offenbart eine W/O-Emulsion eines wasserlöslichen Polymeren, kontinuierlich hergestellt durch Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung, emulgiert in einer Ölphase, als Beschichtung auf einem sich kontinuierlich bewegenden Band unter UV-Bestrahlung in Gegenwart eines Photoinitiators herge-

stellt wird.

**[0008]** WO 97/27240 offenbart ein Verfahren zum Härteten einer Emulsion mit hoch disperser innerer Phase unter Bildung eines porösen vernetzten Polymermaterials, umfassend die Stufen der Bildung einer Emulsion mit hoch disperser innerer Phase, die mindestens eine härtbare Phase aufweist, unter Bereitstellung eines kontinuierlichen Streifens aus Polymerfilm, wobei der Polymerfilm mit jeder der Phase der Emulsion unverträglich ist; Aufbringen mindestens eines Teils der Emulsion kontinuierlich auf den Polymerfilm, Verschließen des Polymerfilms um die Emulsion, das spiralförmige Aufbringen (spiralling) der Emulsion im Polymerfilm auf eine Spule, wobei die Spule sich um eine im wesentlichen vertikale Achse zur Lagerung der Emulsion während des Härtens dreht; und Härteten der Emulsion innerhalb des Polymerfilms auf der Spule. Vorrichtungen zur Durchführung dieses Verfahrens sind ebenfalls offenbart.

**[0009]** Infolgedessen ist es ein Ziel vorliegender Erfindung, die weiter oben aufgezählten technischen Probleme zu lösen und ein Verfahren zur Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, dass die HIPE in einer außerordentlich kurzen Zeit von nicht mehr als 30 Minuten polymerisiert (gehärtet) wird, vorzugsweise nicht mehr als 10 Minuten, beispielsweise ohne die Stabilität der HIPE zu verschlechtern.

#### OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Die vorliegenden Erfinder entdeckten nach Durchführung einer sorgfältigen Untersuchung auf der Suche nach einem Verfahren zur Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren in sehr kurzer Zeit nach dem HIPE-Verfahren, dass, wenn eine HIPE in vergleichsweise geringer Dicke, die in einen spezifischen Bereich fällt, gebildet wird, und die HIPE dieser geringen Dicke bei einer spezifischen Temperatur erhöhenden Rate erwärmt wird, bis eine Zielhärtungstemperatur erreicht und sodann gehärtet wird, die während des Härtens bei der herkömmlichen erhöhten Temperatur beobachtete Wasserfreisetzung überhaupt nicht beobachtet wird, und ein poröses vernetztes Polymer gleichmäßiger Dicke erhalten werden kann, und dass sich dieses poröse vernetzte Polymer durch seine Absorptionseigenschaften auszeichnet. Als Ergebnis wurde vorliegende Erfindung abgeschlossen.

**[0011]** Genauer gesagt wird das zuvor erwähnte Ziel nach folgenden Absätzen (1) bis (12) erreicht.

- (1) Ein Verfahren zur Herstellung eines porösen, vernetzten Polymeren, das die Schritte aufweist, bei denen man eine Ölphase, die ein polymerisierendes Monomer, ein vernetzendes Monomer und ein oberflächenaktives Mittel als wesentliche Komponenten enthält, mit einer Wasserphase, die Wasser als wesentliche Komponente enthält, mischt, wodurch eine Wasser in Öl hoch disperse Phase Emulsion erhalten wird, und die Emulsion auf eine Härtetemperatur im Bereich von 60 bis 110°C aufheizt, wodurch man die Emulsion polymerisiert, wobei die Emulsion in einer Dicke von nicht mehr als 50 mm gebildet wird, und die Temperaturerhöhungsr率 der Emulsion nicht geringer als 5°C pro Minute ist.
- (2) Ein in (1) oben, dargelegtes Verfahren, bei dem diese Emulsion in Form eines Films oder einer Folie ausgebildet wird.
- (3) Ein in (1) oder (2), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Temperaturerhöhungsr率 der Emulsion im Bereich von 5° bis 60°C/Minute liegt.
- (4) Ein in einem der Abschnitte (1) bis (3), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem der Unterschied zwischen der Bildungstemperatur der Emulsion und der Härtungstemperatur der Emulsion im Bereich von 2° bis 50°C liegt.
- (5) Ein Verfahren, dargelegt in den Abschnitten (1) bis (4), oben, bei dem die Temperatur zur Bildung der Emulsion im Bereich von 40° bis 95°C liegt.
- (6) Ein in einem der Abschnitte (1) bis (5), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Härtungstemperatur der Emulsion im Bereich von 80° bis 110°C liegt.
- (7) Ein in einem der Abschnitte (1) bis (6), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Zeit zum Polymerisieren der Emulsion innerhalb von 30 Minuten liegt.
- (8) Ein in einem der Abschnitte (1) bis (7), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Emulsion durch Verwendung einer wirksamen Wärmeenergiestrahlung zur Temperaturerhöhung erwärmt wird.
- (9) In einem der Abschnitte (1) bis (8), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die wirksame Wärmeenergiestrahlung eine Strahlung im nahen Infrarot ist.
- (10) Ein in einem der Abschnitte (1) bis (9), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Emulsion in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators polymerisiert wird, und die Menge des Polymerisationsinitiators, der innerhalb der Polymerisationszeit eine völlige Zersetzung erleidet, so gesteuert wird, dass sie innerhalb des Bereichs von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Menge der monomeren Komponenten fällt.
- (11) Ein in einem der Abschnitte (1) bis (10), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Emulsion kontinu-

ierlich einer Reihe von Schritten unterworfen wird, beginnen beim Schritt zur Bildung bis zum Schritt des Polymerisierens.

(12) Ein in einem der Abschnitte (1) bis (11), oben, dargelegtes Verfahren, bei dem die Emulsion kontinuierlich gebildet wird.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

**[0012]** Fig. 1 ist ein Schaubild, das verschiedene typische Temperaturveränderungen der HIPE von der Zeit des Erwärmens (Polymerisation), begonnen von der Zeit bis zu der Zeit, wo das erhaltene Polymer gekühlt wird, bei einem Verfahren zur Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren gemäß vorliegender Erfindung. Diese Zeichnung erfüllt die Rolle eines erklärenden Diagramms zur Erklärung der Definition derart wichtiger Begriffe wie die Temperaturerhöhungsrate beim Erwärmen und die Polymerisationszeit, welche bei vorliegender Erfindung ausgewiesen sind.

Beste Art, vorliegende Erfindung auszuführen

**[0013]** Der erste Aspekt vorliegender Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren durch die Stufen des Vermischens einer Ölphase mit einem Gehalt an einem polymerisierenden Monomeren, eines vernetzenden Monomeren, und eines oberflächenaktiven Mittels als wesentliche Komponenten und eine Wasserphase mit einem Gehalt als wesentliche Komponente, wodurch eine Emulsion mit hoch disperser innerer Phase vom Wasser-in-Öltyp erhalten wird, und das Erwärmen dieser Emulsion auf eine Härtungstemperatur im Bereich von 60° bis 110°C, wodurch die Emulsion polymerisiert wird, wobei das Verfahren sich dadurch auszeichnet, dass man die Emulsion in einer Dicke von nicht mehr als 50 mm ausbildet, und die Emulsion bei einer Temperaturerhöhungsrate von nicht weniger als 5°C/Minute erwärmt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird nunmehr im folgenden in Einzelheiten bezüglich seiner Komponentenstufen in der Reihenfolge ihres Auftretens beschrieben.

#### [I] Herstellung von HIPE

##### (1) Für die HIPE verwendetes Ausgangsmaterial

**[0014]** Das für die HIPE zu verwendende Ausgangsmaterial soll lediglich enthalten: (a) ein Polymerisieren des Monomer, (b) ein vernetzendes Polymer [sic!] und (c) ein oberflächenaktives Mittel als wesentliche Komponente zur Bildung einer Ölphase und (d) Wasser als wesentliche Komponente zur Bildung einer Wasserphase. Es kann gegebenenfalls zusätzlich (e) einen Polymerisationsinitiator, (f) ein Salz und (g) andere Additive als Eventualkomponenten zur Bildung einer Ölphase und/oder einer Wasserphase enthalten.

##### (a) Polymerisierendes Monomer

**[0015]** Das zuvor erwähnte polymerisierende Monomer soll lediglich eine polymerisierende ungesättigte Gruppe in seiner Moleküleinheit aufweisen. Es braucht nicht besonders beschränkt werden, solange es in einer Dispersion oder einer Emulsion mit hoch disperser Innenphase vom Typ Wasser-in-Öl polymerisiert werden kann und Zellen bildet. Vorzugsweise enthält es zumindest teilweise ein (Meth)acrylsäureester, bevorzugter in einem Verhältnis von nicht weniger als 20 Massen%, und besonders bevorzugt in einem Verhältnis von nicht weniger als 35 Massen%. Die Einarbeitung des (Meth)acrylsäureesters als polymerisierendes Monomer kann den Vorteil der Ermöglichung bringen, dass die HIPE ein poröses vernetztes Polymer bildet, das sich durch Flexibilität und Zähigkeit auszeichnet.

**[0016]** Als typische Beispiele für das polymerisierende Monomer können genannt werden: Allylenmonomere wie Styrol; Monoalkylenallylenmonomere wie Ethylstyrol, α-Methylstyrol, Vinyltoluol und Ethylvinylbenzol; (Meth)acrylsäureester wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Zyklohexyl(meth)acrylat und Benzyl(meth)acrylat; chlorhaltige Monomere wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Chlor-methylstyrol; Acrylnitrilverbindungen wie Acrylnitril und Methacrylnitril; Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Octadecylacrylamid, Ethylen, Propylen und Buten. Diese polymerisierenden Monomeren können entweder allein oder in Form eines Gemisches von zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden.

**[0017]** Die Menge des polymerisierenden Monomeren, die zu verwenden ist, liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 99,9 Massen%, bezogen auf die Gesamtmasse der monomeren Komponenten, zusammengesetzt aus dem polymerisierenden Monomeren und vernetzenden Monomeren, welche im folgenden beschrieben

werden. Der Grund für diesen speziellen Bereich ist, dass die HIPE mit einem Gehalt an diesem polymerisierenden Monomeren in dieser Menge die Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren mit einem winzigen Porendurchmesser erlaubt. Der Bereich ist bevorzugter 30 bis 99 Massen%, insbesondere bevorzugt 50 bis 95 Massen%. Wenn die Menge des verwendeten polymerisierenden Monomeren weniger als 10 Massen% ist, ist der Unterschuss insofern von Nachteil, dass er das hergestellte poröse vernetzte Polymer brüchig macht oder möglicherweise es mit einer unzureichenden Kapazität zur Wasserabsorption versieht. Umgekehrt zeigt der Überschuss, wenn diese Menge 99,9 Massen% überschreitet, den Nachteil, dass das hergestellte poröse vernetzte Polymer dazu gebracht wird, unter einem Mangel der Festigkeit und elastischen Rückstellungskraft zu leiden und ferner verhindert, dass das Polymer eine ausreichende Kapazität und eine ausreichende Geschwindigkeit der Wasserabsorption gewährleistet.

#### (b) Vernetzendes Monomer

**[0018]** Es ist lediglich erforderlich, dass das zuvor erwähnte vernetzende Monomer mindestens zwei polymerisierende ungesättigte Gruppen in seinem Molekül aufweist. Ähnlich dem zuvor erwähnten polymerisierenden Monomer braucht es nicht besonders beschränkt werden, solange es in einer Dispersion oder einer Emulsion mit hoch disperser inneren Phase von Wasser-in-Öltyp polymerisiert werden kann und ein poröses vernetztes Polymer bildet.

**[0019]** Als typische Beispiele für das vernetzende Monomer können angegeben werden: aromatische Monomere wie Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Divinyltoluol, Divinylxylool, Divinylnaphthalin, Divinylalkylbenzole, Divinylphenanthren, Divinylbiphenyl, Divinylidiphenylmethan, Divinylbenzyl, Divinylphenylether und Divinylidiphenylsulfid; sauerstoffhaltige Monomere wie Vinylfuran; schwefelhaltige Monomere wie Divinylsulfid und Divinylsulfon; aliphatische Monomere wie Butadien, Isopren und Pentadien; Etylhenglycoldi(meth)acrylat, Diethylen-glycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Polyethylenglycoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioli-di(meth)acrylat, 1,4-Butandioli(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol(meth)acrylat, Octandioli(meth)acrylat, Decandioli(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipentaerythritdi(meth)acrylat, Dipentaerythrittri(meth)acrylat, Dipentaerythrittetra(meth)acrylat, N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid, Triallylisocyanurat, Triallylamin und Tetraallyloxyethan sowie Esterverbindungen von Polyhydroxyalkoholen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie z. B. Hydrochinon, Catechin, Resorcin und Sorbit. Diese vernetzenden Monomeren können entweder allein oder in Form eines Gemischs von zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden.

**[0020]** Die zu verwendende Menge des zuvor erwähnten vernetzenden Monomeren liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 90 Massen%, bevorzugter 1 bis 70 Massen%, und besonders bevorzugt von 5 bis 50 Massen%, bezogen auf die Gesamtmasse der monomeren Komponente, zusammengesetzt aus dem zuvor genannten polymerisierenden Monomeren und dem vernetzenden Monomeren. Wenn die Menge des zu verwendenden vernetzten Monomeren weniger als 0,1 Massen% beträgt, führt der Unterschuss zu dem Nachteil, dass das hergestellte poröse vernetzte Polymer zwangsläufig unter einem Mangel an Festigkeit und elastischem Rückstellungsvermögen leidet, sowie an der Fähigkeit, eine ausreichende Absorption pro Volumeneinheit oder Masseneinheit zu erreichen und auch zu verhindern, dass das Polymer eine ausreichende Kapazität und ausreichende Geschwindigkeit für die Wasserabsorption gewährleistet. Umgekehrt führt der Überschuss, wenn die Menge des zu benutzenden vernetzenden Monomeren 90 Massen% überschreitet, zu dem Nachteil, dass das hergestellte poröse vernetzte Polymer brüchig gemacht und möglicherweise mit einer unzureichenden Kapazität für die Wasserabsorption ausgestattet wird.

#### (c) Oberflächenaktives Mittel

**[0021]** Das oberflächenaktive Mittel wird nicht besonders unterschieden, solange es in der Lage ist, die Wassерphase in der Ölphase, welche die HIPE bilden, zu emulgieren. Hierfür können beliebige nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, kationische oberflächenaktive Mittel und amphotere oberflächenaktive Mittel verwendet werden.

**[0022]** Die nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel umfassen ein Nonylphenol-Polyethylenoxid-Addukt; ein Blockpolymer von Ethylenoxid und Propylenoxid; Sorbitanfettsäureester wie z. B. Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonomyristylat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonostearat, Sorbitantristearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitantrioleat, Sorbitansesquioleat und Sorbitandistearat; Glycerinfettsäureester wie Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Diglycerinmonooleat und selbst emulgierendes Glycerinmonostearat; Polyoxyethylenalkylether wie Polyoxyethylenlauryl ether, Polyoxyethylencetyl ether, und Polyoxyethylenstearyl ether, Polyoxyethyleoleyl ether und Polyoxyethylen höherer Alkoholether; Polyoxyethylenalkylaryl ether wie Polyoxyethylennonyl-

phenylether; Polyoxyethylensorbitanfettsäureester wie Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Polyoxyethylensorbitanmonomyristylat, Polyethylensorbitanmonopalmitat, Polyoxyethylensorbitanmonostearat, Polyoxyethylensorbitantristearat, Polyoxyethylensorbitanmonooleat und Polyoxyethylensorbitantrioleat; Polyoxyethylensorbitifettsäure wie Tetraoleinsäurepolyoxyethylensorbit; Polyoxyethylenglycolmonolaurat, Polyethylenglycolmonostearat, Polyethylenglycoldistearat und Polyethylenglycolmonooleat; Polyoxyethylenalkylamine; hydriertes Polyoxyethylencastoröl, und Alkylalkanolamide, um einige Beispiele zu nennen. Sie besitzen vorzugsweise einen HLP-Wert, der 10 nicht überschreitet, und der bevorzugter in den Bereich von 2 bis 6 fällt. Diese nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel können in Form einer Kombination von zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden. Diese kombinierte Verwendung kann möglicherweise zur Verbesserung der Stabilität der HIPE führen.

**[0023]** Die kationischen oberflächenaktiven Mittel umfassen quartäre Ammoniumsalze wie Steartrimethylammoniumchlorid, Ditaldimethylammoniummethylsulfat, Cetyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzyldimethylammoniumchlorid und Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylaminsalze wie Kokosnussaminacetat und Stearylaminacetat; Alkylbetaine wie zum Beispiel Laurylbetain, Stearylbetaein und Laurylcarboxymethylhydroxyethylbetaein; sowie Aminoxide wie Lauryldimethylaminoxid, um einige Beispiele zu nennen. Die Verwendung eines derartigen kationischen oberflächenaktiven Mittels kann möglicherweise ermöglichen, dass das hergestellte poröse vernetzte Polymer eine hervorragende antibakterielle Eigenschaft zeigt, wenn das Polymer zum Beispiel für ein Absorptionsmittel verwendet wird.

**[0024]** Übrigens kann die kombinierte Verwendung eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels und eines kationischen oberflächenaktiven Mittels möglicherweise zur Verbesserung der Stabilität der HIPE führen.

**[0025]** Die zu verwendende Menge des zuvor erwähnten oberflächenaktiven Mittels liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 30 Massenteilen, bevorzugter 3 bis 15 Massenteilen, bezogen auf 100 Massenteile der monomeren Komponenten, zusammengesetzt aus einem polymerisierenden Monomeren und einem vernetzenden Monomeren. Wenn die zu benutzende Menge des oberflächenaktiven Mittels weniger als 1 Massenteil beträgt, führt der Unterschuss zu dem Nachteil, dass möglicherweise die Stabilität der hohen Dispergierbarkeit der HIPE verschlechtert, und verhindert wird, dass das oberflächenaktive Mittel den Betrieb und die Funktion, die ihm innewohnen, ausreichend zeigt. Umgekehrt führt, wenn die Menge 30 Massenteile überschreitet, der Überschuss zu dem Nachteil, dass das hergestellte poröse vernetzte Polymer möglicherweise übermäßig brüchig wird, und der erwartete proportionale Beitrag zu den Wirkungen des oberflächenaktiven Mittels unterbrochen wird.

#### (d) Wasser

**[0026]** Als zuvor erwähntes Wasser kann neben Leitungswasser, gereinigtem Wasser und entionisiertem Wasser das Abwasser verwendet werden, welches sich aus der Herstellung des porösen vernetzten Polymeren ergibt, und zwar entweder in seiner unmodifizierten Form oder nachdem man es einer vorgeschriebenen Behandlung unterzogen hat.

**[0027]** Die zu verwendende Wassermenge kann in geeigneter Weise ausgewählt werden, um dem Zweck, zu dem das poröse vernetzte Polymer mit offenen Zellen verwendet wird (wie zum Beispiel aus Wasserabsorptionsmaterial, Ölabsorptionsmaterial, Schalldämmungsmauerwerk und Filter) zu entsprechen. Über die zu verwendende Wassermenge kann automatisch entschieden werden, indem man das Verhältnis (W/O) der Wasserphase zur Ölphase der HIPE so auswählt, dass man ein Hohlraumverhältnis erhält, das mit der Verwendung und dem Ziel übereinstimmt, weil das Hohlraumverhältnis des porösen vernetzten Polymeren durch Veränderung des Verhältnisses der W/O der HIPE bestimmt ist.

#### (e) Polymerisationsinitiator

**[0028]** Zum Erreichen der Polymerisation der HIPE in sehr kurzer Zeit, wie von vorliegender Erfindung beabsichtigt ist, ist es zweckmäßig, einen Polymerisationsinitiator zu verwenden. Der Polymerisationsinitiator braucht lediglich bei einer Umkehrphasen-Emulsionspolymerisation verwendbar sein. Er kann ein wasserlöslicher oder öllöslicher Polymerisationsinitiator sein, was auch immer besser der Gelegenheit entspricht.

**[0029]** Als typische Beispiele für den wasserlöslichen Polymerisationsinitiator können Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(2-Amidinopropan)dihydrochlorid; Persulfate wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat und Natriumpersulfat; und Peroxide wie Kaliumperacetat, Natriumperacetat, Kaliumpercarbonat und Natriumpercarbonat genannt werden.

**[0030]** Als typische Beispiele für den öllöslichen Polymerisationsinitiator können angegeben werden: Hydroperoxide wie Cumolhydroperoxide, tert.-Butylhydroperoxid, Diisopropylbenzolhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, 1,1,3,3-Tetramethylbutylhydroperoxid; Dialkyperoxide wie Di-tert.-Butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, 6-Butylcumylperoxid und Dicumylperoxid, Peroxycarbonate wie Diisopropylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di(sek.-butyl)peroxydicarbonat und Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat; Diacylperoxide wie Acetylperoxid, Propionylperoxid, Decanoylperoxid, Isobutyrylperoxid, Octanoylperoxid, Lauroylperoxid, Stearoylperoxid und Benzoylperoxid; Peroxyketale wie 1,1'-Di(tert.-butylperoxy)cyclohexan und 1,1'-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan; Ketonperoxide wie Cyclohexanonperoxid, Methylcyclohexanonperoxid, Methylethylketonperoxid und Acetylacetoneperoxid; sowie Peroxyester wie Cumylperoxyneodecanoat, 1,1,3,3-Tetramethylbutylperoxyneodecanoat, 1-Cyclohexyl-1,1-methylethylperoxyneodecanoat, tert.-Hexylperoxyneodecanoat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, tert.-Butylperoxysobutylat, tert.-Butylperoxypivalat, 1,1,3,3-Tetramethylbutylperoxy-2-ethylhexanoat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanylperoxy)hexan, 1-Cyclohexyl-1,1-methylethylperoxy-2-hexanoat, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat und tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat. Diese Polymerisationsinitiatoren können allein oder in Form eines Gemischs von zwei oder mehreren Verbindungen benutzt werden. Selbstverständlich können ein wasserlöslicher Polymerisationsinitiator und ein öllöslicher Polymerisationsinitiator in Kombination verwendet werden.

**[0031]** Die zu verwendende Menge des Polymerisationsinitiators bei der zuvor erwähnten Umkehrphasen-Emulsionspolymerisation liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 25 Massenteilen, bevorzugter 1,0 bis 10 Massenteilen, bezogen auf 100 Massenteile der Gesamtmenge der monomeren Komponenten, zusammengesetzt aus einem polymerisierenden Monomeren und einem Vernetzungsmittel, obgleich dies von der Kombination der monomeren Komponente und des Polymerisationsinitiators abhängt. Wenn die Menge des Polymerisationsinitiators, die weniger als 0,05 Massenteile beträgt, führt der Unterschuss zu dem Nachteil, dass die Menge der nicht-umgesetzten monomeren Komponente sich erhöht und deshalb zur Menge des restlichen Monomeren in dem hergestellten porösen vernetzten Polymeren hinzukommt. Umgekehrt führt, wenn die Menge des zu verwendenden Polymerisationsinitiators 25 Massenteile überschreitet, der Überschuss zu dem Nachteil, dass die Steuerung der Polymerisation schwierig wird, und die mechanischen Eigenschaften des hergestellten vernetzten Polymeren verschlechtert werden.

**[0032]** Es ist ferner erlaubt, einen Redoxpolymerisationsinitiator, gebildet aus einer Kombination des weiter oben erwähnten Polymerisationsinitiators mit einem Reduktionsmittel, zu verwenden. In diesem Fall kann ein wasserlöslicher oder ein öllöslicher Polymerisationsinitiator verwendet werden, was immer der Gelegenheit besser entsprechen mag. Ein wasserlöslicher Redoxpolymerisationsinitiator kann in Kombination mit einem öllöslichen Redoxpolymerisationsinitiator verwendet werden.

**[0033]** Als typische Beispiele für das wasserlösliche Reduktionsmittel können genannt werden: Natriumhydrogensulfit, Kaliumhydrogensulfit, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat, L-Ascorbinsäure, Erythorbinsäure, Eisen(II)salze, Formaldehyd, Natriumsulfoxylat, Glucose, Dextrose, Triethanolamin sowie Diethanolamin. Als typische Beispiele für das öllösliche Reduktionsmittel kann Dimethylanilin angegeben werden. Diese Reduktionsmittel vom Typ eines Redoxpolymerisationsinitiators können allein oder in Form eines Gemischs von zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden.

**[0034]** Das Verhältnis des Gehalts an dem Reduktionsmittel im Fall des Redoxpolymerisationsinitiators (Verhältnis, bezogen auf die Masse) ist derart, dass der Polymerisationsinitiator (Oxidationsmittel)/Reduktionsmittel im Näherungsbereich von 1/0,01 bis 1/10, vorzugsweise 1/0,2 bis 1/5 liegt.

**[0035]** Der Polymerisationsinitiator (einschließlich des Typs Redoxpolymerisationsinitiator) braucht lediglich mindestens während der Polymerisation der HIPE vorliegen. Er kann (1) zur Ölphase und/oder der Wasserphase vor der Bildung der HIPE, (2) zur gleichen Zeit, wenn die HIPE gebildet wird, oder (3) nach Bildung der HIPE, wie nachfolgend speziell beschrieben wird, zugegeben. Im Fall des Redoxpolymerisationsinitiators können der Polymerisationsinitiator (Oxidationsmittel) und das Reduktionsmittel zu getrennten Zeiten zugegeben werden.

#### (f) Salz

**[0036]** Das zuvor erwähnte Salz kann benutzt werden, wenn es notwendig ist, die Stabilität der HIPE zu verbessern. Als typische Beispiele für das Salz können wasserlösliche Salze einschließlich Halogenide, Sulfate und Nitrate von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen wie Kalziumchlorid, Natriumsulfat, Natriumchlorid und Magnesiumsulfat genannt werden. Diese Salze können entweder allein oder in Form von zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden. Vorzugsweise wird das Salz der Wasserphase zugesetzt. Unter anderen,

weiter oben aufgezählten Salzen kann ein mehrwertiges Metallsalz unter dem Gesichtspunkt der Stabilität der HIPE während der Polymerisation vorteilhafterweise verwendet werden. Die zu benutzende Menge eines derartigen Salzes liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20 Massenteilen, vorzugsweise 0,5 bis 10 Massenteilen, bezogen auf 100 Massenteile Wasser. Wenn die Menge des zu verwendenden Salzes 20 Massenteile überschreitet, führt der Überschuss zu einem wirtschaftlichen Nachteil, indem erforderlich wird, dass das aus der HIPE entnommene Wasser reichlich ein Salz enthält, und dass dies zu den Kosten der Entsorgung dieses Abwassers hinzukommt, ohne dass dies einen proportionalen Beitrag zu den erwarteten Wirkungen bringt. Wenn die Menge des Salzes weniger als 0,1 Massenteil beträgt, verhindert der Unterschuss möglicherweise, dass das zugegebene Salz seine Arbeitsweise und seine Wirkung ausreichend äußert.

#### (g) Anderes Additiv

**[0037]** Andere verschiedene Arten von Additiven können zweckmäßigerweise unter der Bedingung verwendet werden, dass sie in der Lage sind, die ihnen eigenen Qualitäten und Funktionen zu verleihen und infolgedessen zu einer Verbesserung der Produktionsbedingungen, der Eigenschaften der HIPE und der Leistung des porösen vernetzten Monomeren zu verbessern. Beispielsweise können eine Base und/oder ein Puffer zwecks Einstellung des pH-Werts zugegeben werden. Über die Mengen dieser zu verwendenden anderen Additive kann in geeigneter Weise entschieden werden, um zu gewährleisten, dass sie die Qualitäten, Funktionen und die Wirtschaftlichkeit in Übereinstimmung mit den jeweiligen Zwecken der Zugabe völlig zeigen.

**[0038]** Als typische Beispiele für die Additive von Interesse können Aktivkohle, anorganische Pulver, organische Pulver, Metallpulver, Deodorants, antibakterielle Mittel, Fungizide, Parfums und verschiedene makromolekulare oberflächenaktive Mittel genannt werden.

#### (2) Verfahren zur Herstellung der HIPE

**[0039]** Das Verfahren zur Herstellung der HIPE, das bei vorliegender Erfindung angewandt werden kann, braucht nicht besonders unterschieden werden, jedoch kann es in zweckmäßiger Weise unter den bekannten Verfahren zur Herstellung der HIPE ausgewählt werden. Im folgenden wird nun ein typisches Verfahren zur Herstellung in Einzelheiten beschrieben.

**[0040]** Zu Beginn werden Komponenten zur Bildung einer Ölphase, d. h., ein Polymerisieren des Monomer, ein vernetzendes Monomer und ein oberflächenaktives Mittel sowie gegebenenfalls ein öllöslicher Polymerisationsinitiator (einschließlich eines öllöslichen Redoxpolymerisationsinitiators) und andere in den jeweiligen, zuvor ausgewiesenen Mengen abgewogen, bei einer vorgeschriebenen Temperatur zur Bildung einer homogenen Ölphase vermischt.

**[0041]** Getrennt hiervon werden Komponenten zur Bildung einer Wasserphase, d. h. Wasser und gegebenenfalls ein wasserlöslicher Polymerisationsinitiator (einschließlich eines wasserlöslichen Redoxpolymerisationsinitiators), ein Salz und andere Additive, ausgewogen in den jeweiligen, zuvor ausgewiesenen Mengen, vermischt und auf eine Temperatur im Bereich von 30° bis 95°C zur Herstellung einer homogenen Wasserphase vermischt.

**[0042]** Sodann werden die Ölphase, die ein Gemisch einer monomeren Komponente, eines oberflächenaktiven Mittels und dergl. ist, hergestellt wie zuvor beschrieben, und die Wasserphase, die ein Gemisch von Wasser, eines wasserlöslichen Salzes und dergl. ist, vereint und bei einer Temperatur zur Bildung einer HIPE (bei der Emulgierungstemperatur) wirksam vermischt, welche weiter unten im speziellen beschrieben wird, gehalten unter einer geeigneten Scherkraft, um die Emulgierung und eine stabile Herstellung der HIPE zu bewirken.

**[0043]** Als Verfahren zum Vermischen der Wasserphase mit der Ölphase insbesondere für die stabile Herstellung der HIPE ist es empfehlenswert, ein Verfahren zu übernehmen, das die Ölphase in einem gerührten Zustand hält, und die Wasserphase zur gerührten Ölphase kontinuierlich innerhalb eines Zeitraums von mehreren Minuten bis einige 10 Minuten zuzugeben. Die beabsichtigte HIPE kann aber auch durch Vermischen eines Teils der Wasserkomponente mit der Ölkomponente hergestellt werden, wobei eine HIPE gebildet wird, wonach man das Vermischen unter Zugabe des restlichen Teils der Wasserphase fortsetzt.

#### (3) Verhältnis der Wasserphase/Ölphase (W/O)

**[0044]** Das Verhältnis der Wasserphase zur Ölphase, (W/O-Verhältnis), braucht nicht besonders unterschieden zu werden, kann jedoch in geeigneter Weise ausgewählt werden, um den Zweck, für den das poröse ver-

netzte Polymer mit offenen Zellen benutzt wird (zum Beispiel als Wasserabsorptionsmaterial, Ölabsorptionsmaterial, Schalldämmungsmaterial und Filter), verwendet wird. Es ist lediglich erforderlich, dass das Verhältnis W/O, wie weiter oben ausgewiesen, nicht weniger als 3/1 ist. Dieses Verhältnis liegt vorzugsweise im Bereich von 10/1 bis 250/1, vorzugsweise 10/1 bis 100/1.

**[0045]** Wenn das W/O-Verhältnis weniger als 3/1 ist, führt der Unterschuss zu dem Nachteil, dass das poröse vernetzte Polymer darunter leidet, eine unzureichende Kapazität für die Absorption von Wasser und Energie, einen übermäßig geringen Grad der Öffnung in der Oberfläche des Polymeren und keine ausreichende Durchlässigkeit für Flüssigkeit erwirkt.

**[0046]** Über das Hohlraumverhältnis im porösen vernetzten Polymeren kann entschieden werden, indem man das W/O-Verhältnis verändert. Deshalb ist es empfehlenswert, das W/O-Verhältnis so auszuwählen, dass ein Hohlraumverhältnis erhalten wird, welches in Übereinstimmung mit der Verwendung und dem Ziel steht. Wenn das hergestellte poröse vernetzte Polymer in einer Windel zum einmaligen Gebrauch, einem Hygienematerial oder anderem absorbierenden Material verwendet wird, wird bevorzugt, dass das Verhältnis W/O innerhalb des Näherungsbereichs von 10/1 bis 100/1 eingestellt wird. Übrigens kann die HIPE, welche durch Vermischen einer Wasserphase mit einer Ölphase erhalten wird, in der Regel zeitweilig eine hoch viskose Emulsion sein.

#### (4) Vorrichtung zur Herstellung einer HIPE

**[0047]** Die Vorrichtung zur Herstellung der HIPE braucht nicht besonders unterschieden werden, kann jedoch unter Vorrichtungen zur HIPE-Herstellung die bislang bekannt sind, ausgewählt werden. Als Rührer (Emulgierzvorrichtung) der zum Vermischen der Wasserphase mit der Ölphase zu verwenden ist, können herkömmliche Rührvorrichtungen und Mischvorrichtungen verwendet werden. Als typische Beispiele für den Rührer können Rührvorrichtungen, die mit Schaufeln vom Propellertyp, Paddeltyp und Turbinentyp versehen sind, Homomischer, Linearmischer und Stiftmühlen genannt werden. Jeder dieser Rührer kann verwendet werden.

#### (5) Temperatur der Bildung (Emulgierungstemperatur) der HIPE, $T_0$

**[0048]** Die Temperatur zur Bildung von HIPE (Emulgierungstemperatur),  $T_0$ , liegt in der Regel im Bereich von 20° bis 110°C. Unter dem Gesichtspunkt der Stabilität der HIPE liegt sie vorzugsweise im Bereich von 30° bis 105°C, bevorzugter 40° bis 95°C. Wenn die Temperatur für die HIPE-Bildung weniger als 20°C beträgt, führt die hierunter liegende Temperatur zu dem Nachteil, dass eine übermäßig lange Zeit zum Erwärmen erforderlich ist, je nach der Härtungstemperatur. Umgekehrt besteht, wenn die Temperatur 110°C überschreitet, der Nachteil, dass möglicherweise die Stabilität der gebildeten HIPE verschlechtert wird.

**[0049]** Die erwünschte HIPE wird vorzugsweise durch Einstellen der Temperatur der Ölphase und/oder Wasserphase auf die vorgeschriebene Bildungstemperatur (Emulgierungstemperatur) vorab und anschließendes Vermischen der beiden Phasen. Da die Menge der Wasserphase bei der Herstellung (Bildung) der HIPE groß ist, ist es vorteilhaft, mindestens die Temperatur der Wasserphase auf die vorgeschriebene Bildungstemperatur (Emulgierungstemperatur) einzustellen. Bei Beginn der Polymerisierung des polymerisierenden Monomeren und des vernetzenden Monomeren, während die Emulgierung in Gang ist, wird die aus dem Polymeren gebildete HIPE möglicherweise ihrer Stabilität beraubt. Wenn die HIPE, die den Polymerisationsinitiator (einschließlich eines Redoxpolymerisationsinitiator) enthält, vorab hergestellt wird, kann deshalb die Temperatur für die Bildung der HIPE (Emulgierungstemperatur) vorzugsweise unfähig sein, im wesentlichen eine thermische Zersetzung zu bewirken. Bevorzugter wird die Emulgierung bei einer Temperatur bewirkt, die niedriger als die Temperatur ist, bei der der Polymerisationsinitiator (Oxidationsmittel) eine Halbwertszeit von 10 Stunden besitzt (10stündige Halbwertstemperatur).

### [II] Herstellung des porösen vernetzten Polymeren

#### (1) Zugabe des Polymerisationsinitiators

##### (a) Zeit für die Zugabe des Polymerisationsinitiators

**[0050]** Bei vorliegender Erfindung können angegeben werden, (1) ein Verfahren zur Zugabe eines Polymerisationsinitiators zu einer Wasserphase und/oder Ölphase und deren Vermischung vor der Bildung der HIPE, (2) ein Verfahren zum Bewirken dieser Zugabe zur gleichen Zeit wie die Bildung der HIPE, und (3) ein Verfahren zum Bewirken der Zugabe eines Polymerisationsinitiators nach der Bildung der HIPE. Diese Verfahren können gegebenenfalls in Kombination angewandt werden. Wenn der Polymerisationsinitiator ein Redoxpolyme-

risationsinitiator ist, können die Verfahren gemäß (1) bis (3), die zuvor erwähnt sind, willkürlich ausgewählt und zur Zugabe eines Polymerisationsinitiators (Oxidationsmittels) und eines Reduktionsmittels benutzt werden. Im Falle des Verfahrens gemäß (1) ist es zweckmäßig, den Polymerisationsinitiator oder das Reduktionsmittel, wenn das Mittel in Öl löslich ist, vorab zur Ölphase oder, wenn das Mittel in Wasser löslich ist, zur Wasserphase zuzugeben. Es kann aber auch ein Verfahren zur Zugabe einer Emulsion eines öllöslichen Polymerisationsinitiators (Oxidationsmittels) oder eines Reduktionsmittels zur Wasserphase genannt werden.

#### (b) Form der Verwendung des Polymerisationsinitiators und Verfahren für dessen Zugabe

**[0051]** Der Polymerisationsinitiator kann in unverdünnter Form oder in Form einer Lösung oder Dispersion in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel verwendet werden. Wenn die Zugabe des Polymerisationsinitiators zu der gleichen Zeit der Bildung der HIPE wie im Verfahren gemäß (2) oder nach der Bildung der HIPE wie im Verfahren gemäß (3), wie in den vorhergehenden Abschnitt „(a) Zeit für die Zugabe des Polymerisationsinitiators“ gezeigt ist, ist es wichtig, dass der zugegebene Polymerisationsinitiator schnell und homogen mit der HIPE zwecks Vermeidung einer ungleichmäßigen Polymerisation der monomeren Komponente durchgeführt wird. Ferner wird die HIPE, in die der Polymerisationsinitiator eingearbeitet wurde, in ein Polymerisationsgefäß oder eine kontinuierliche Polymerisationsmaschine eingeführt, die eine Polymerisationsvorrichtung ist. Unter diesem Gesichtspunkt kann beispielsweise ein Verfahren empfohlen werden, welches das Einfügen einer Polymerisationsinitiator-Einführungsbahn bereitgestellt wird, welche die Emulgierzvorrichtung zur Herstellung der HIPE mit dem Polymerisationsgefäß oder der kontinuierlichen Polymerisationsmaschine verbindet, das Zufügen des Polymerisationsinitiators zur HIPE über die Einführungsbahn und das Vermischen derselben in einem Leitungsmischer.

**[0052]** Wenn die Temperatur für die Bildung der HIPE (Emulgierungstemperatur) und die Härtungstemperatur einen geringen Unterschied aufweisen, kann ein Verfahren zur Zugabe eines Polymerisationsinitiators unmittelbar vor der Polymerisation (die gemäß (2) oder gemäß (3) zuvor erwähnten Verfahren) vorteilhaft angewandt werden, weil die Emulgierungstemperatur und die Härtungstemperatur annähernd eng beieinander liegen und das polymerisierende Monomer und das vernetzende Monomer während des Emulgierungsverfahrens polymerisiert zu werden beginnen, und die HIPE ihrer Stabilität durch die Bildung des Polymeren beraubt wird. Die zuzugebende Menge des Polymerisationsinitiators ist die gleiche wie im vorhergehenden Abschnitt der Überschrift „Verfahren zur Herstellung der HIPE“ beschrieben.

#### (2) Bildung der Dicke und Form der HIPE

**[0053]** Im ersten Aspekt vorliegender Erfindung bildet die Tatsache, dass die hergestellte HIPE in einer Dicke von nicht mehr als 50 mm gebildet, und die HIPE dieser Dicke polymerisiert wird, selbst eine der wichtigen Strukturen. Zweckmäßigerweise wird die HIPE in einer Dicke von nicht mehr als 30 mm, bevorzugter nicht mehr als 15 mm, insbesondere bevorzugt nicht mehr als 10 mm, und am meisten bevorzugt etwa 5 mm nach der Polymerisation der gebildeten HIPE ausgebildet. Durch Erniedrigen der Formungsdicke auf nicht mehr als 50 mm wird es möglich gemacht, die Temperatur schnell auf die beabsichtigte Härtungstemperatur zu erhöhen und die Polymerisation in einer sehr kurzen Zeit zu vervollständigen. Wenn die Formungsdicke der HIPE 50 mm überschreitet, führt der Überschuss zu dem Nachteil, dass verhindert wird, dass die HIPE durch und durch gleichmäßig polymerisiert wird, und das poröse vernetzte Polymer gleichmäßige physikalische Eigenschaften erwirkt, und dass das Polymer beim Bildungsverfahren Wasser erkennbar abscheidet. Anstrengungen, diesen Nachteil zu vermeiden, können das Fortschreiten der Polymerisation bei einer vergleichsweise niederen Temperatur während einer langen Zeit erfordern, was den einschlägigen Betrieb hinsichtlich der Produktivität deutlich mangelhaft macht. Die untere Grenze der Formungsdicke der HIPE braucht nicht besonders beschränkt werden, sondern kann in geeigneter Weise beurteilt werden, um den Zwecken ihrer Verwendung zu entsprechen. Dies ist so, weil ein Stapel einer Vielzahl poröser vernetzter Polymerer mit einer geringen Dicke, wenn sie in einem flüssigen Absorptionsmaterial, einem Energie absorbierenden Material oder einem chemischen Imprägnierungssubstrat verwendet werden, ermöglicht, dass ein derartiges Material die Leistung und Qualität, wie erfordert, gewährleistet. Wenn diese Dicke weniger als 0,1 mm beträgt, wird es jedoch schwierig, die HIPE dieser Dicke zu handhaben, was eine große Aufmerksamkeit erfordert. Der im vorliegenden benutzte Begriff „Dicke“ bezieht sich auf den Zwischenraum von einer Seite eines gegebenen Objekts zur entgegengesetzten Seite. Wenn die HIPE zum Beispiel von außen her erwärmt wird, bedeutet der Begriff einen Abstand (Wanddicke) der HIPE in Richtung senkrecht zur zu erwärmenden Oberfläche. Die Form in der die HIPE ausgebildet wird, braucht nicht besonders unterschieden werden, sondern kann willkürlich ausgewählt werden.

## (3) Verfahren zur Polymerisation von HIPE

**[0054]** Das weiter oben erwähnte Verfahren zur Polymerisation der HIPE braucht nicht besonders begrenzt werden, sondern kann zweckmäßigerweise unter bislang bekannten Verfahren zur HIPE-Polymerisation ausgewählt werden. In der Regel kann die Polymerisation nach einem Verfahren einer statischen Polymerisation erfolgen, welche unter solchen Bedingungen wie einer Unfähigkeit des Brechens einer Struktur von Wassertropfen, die in Öl der HIPE hoch dispergiert sind, durchgeführt wird. In diesem Fall kann die Polymerisation in einem absatzweisen Muster bewirkt werden, bei dem die HIPE absatzweise polymerisiert wird, oder in einem kontinuierlichen Muster, bei dem die HIPE polymerisiert wird, indem sie kontinuierlich zugeführt und gegossen wird.

**[0055]** Zwecks Verbesserung der Wirkungen durch die schnelle Polymerisation, welche den ersten Aspekt vorliegender Erfindung charakterisiert, wird die kontinuierliche Polymerisation vor der diskontinuierlichen Polymerisation bevorzugt. Beispielsweise ist es empfehlenswert, das Verfahren der kontinuierlichen Polymerisation zu übernehmen, das auf einem kontinuierlichen Gießen der HIPE in einer Dicke von nicht mehr als 50 mm auf ein Ablaufen des Bands und dem Polymerisieren der gegossenen HIPE beruht.

(4) Härtungstemperatur der HIPE,  $T_1$ 

**[0056]** Die Härtungstemperatur,  $T_1$ , der erfindungsgemäßen HIPE braucht lediglich höher als die Formungstemperatur,  $T_0$ , der HIPE sein. In der Regel liegt sie im Bereich von Raumtemperatur bis 150°C. Unter dem Gesichtspunkt der Stabilität der HIPE und der Polymerisationsrate liegt die Härtungstemperatur im Bereich von 60° bis 110°C, vorzugsweise 80° bis 110°C.

**[0057]** Was die Gleichung zwischen  $T_0$  und  $T_1$  anbelangt, so ist bei vorliegender Erfindung lediglich erforderlich, die Beziehung  $T_0 < T_1$  zu erfüllen. Einer gleichmäßigen Ausbildung der HIPE zuliebe, wird bevorzugt, dass der Unterschied zwischen  $T_0$  und  $T_1$  [ $T_1 - T_0$ ] vorzugsweise im Bereich von 2° bis 50°C liegt. Wenn die Temperaturdifferenz [ $T_1 - T_0$ ] weniger als 2°C ist, führt dieser Unterschuss zu dem Nachteil einer Verzögerung des Beginns der Polymerisation und dazu, dass das poröse vernetzte Polymer nicht gleichmäßig ist. Wenn die Temperaturdifferenz [ $T_1 - T_0$ ] 50°C überschreitet, führt der Überschuss zu dem Nachteil, dass die HIPE während des Temperaturanstiegs durch Erwärmen instabil gemacht wird. Bei vorliegender Erfindung, wenn die Temperatur zu der Zeit, wo das Erwärmen der HIPE beginnt, geringer als die Temperatur für die Bildung der HIPE,  $T_0$  ist, wird die Temperatur der HIPE zurzeit des Beginns des Erwärmens als  $T_0$  definiert. (Somit bezeichnet unter Berücksichtigung der Temperaturdifferenz [ $T_1 - T_0$ ] und der Temperaturerhöhungsrates [ $T_{0,9} - T_0/(t_{0,9} - t_g)$ ]), die in vorliegender Beschreibung unter Verwendung von  $T_0$  definiert ist, dieser Wert  $T_0$  eine Temperatur der HIPE zurzeit des Beginns des Erwärmens, wenn die Temperatur zu Beginn des Erwärmens niedriger als die Temperatur der HIPE-Bildung ist). Unter dem Gesichtspunkt der Leistung und Qualität des hergestellten porösen vernetzten Polymeren ebenso wie der Temperatursteuerung, ist es empfehlenswert, die Härtungstemperatur (Polymerisationstemperatur [ $T_1$ ] innerhalb eines vorgeschriebenen Bereichs ( $\pm$  einige °C) durch Steuern der von außen her zugeführten Energie einzustellen (vgl. [Fig. 1](#)). Die Härtungstemperatur kann bei zwei oder mehreren Stufen während des Verlaufs der Polymerisation verändert werden. Vorliegende Erfindung schließt nicht die Polymerisation, welche diese Veränderung der Härtungstemperatur mit sich bringt, aus.

**[0058]** Nach der Polymerisation (nach Ablauf der Härtungszeit für die Polymerisation) kann das Polymer, gelegentlich allmählich, auf eine vorgeschriebene Temperatur abgekühlt werden, obgleich nicht endgültig. Das poröse vernetzte Polymer wie es gebildet wird, kann ohne abgekühlt zu sein, nach der Stufe einer derartigen Nachbehandlung als Entwässerung oder Kompression bewegt werden, welche im Speziellen im folgenden beschrieben wird.

## (5) Temperaturerhöhungsrates durch Erwärmen

**[0059]** Für den ersten Aspekt vorliegender Erfindung bildet die Tatsache, dass die hergestellte HIPE in einer Dicke von nicht mehr als 50 mm ausgebildet wird, wonach die Temperatur derselben schnell auf eine gewünschte Härtungstemperatur bei einer Temperaturerhöhungsrates von nicht weniger als 5°C/Minute erhöht wird, selbst eine der wichtigen Strukturen der Erfindung. Wenn die Temperaturerhöhungsrates weniger als 5°C/Minute beträgt, führt diese Minderung zu dem Nachteil, dass die Polymerisation verzögert wird und möglicherweise das Polymer darunter leidet, das Phänomen der Wasserabtrennung reichlich zu zeigen. Vorzugsweise kann die Temperaturerhöhungsrates im Bereich von 5°–60°C/Minute liegen. Wenn die Temperaturerhöhungsrates 60°C/Minute überschreitet, führt der Überschuss zu dem Nachteil, dass verhindert wird, dass der emulgierte Zustand der HIPE stabil aufrecht erhalten wird, und die HIPE möglicherweise bricht. Es wird bevor-

zugt, die Temperaturerhöhungsrate durch Erwärmen im Bereich von 10 bis 40°C/Minute zu steuern, wenn die Formungsdicke der HIPE nicht mehr als 15 mm ist, d. h., ein mehr bevorzugtes Niveau, und im Bereich von 10° bis 30°C/Minute, wenn die Formungsdicke der HIPE nicht mehr als 10 mm ist, d. h., ein besonders bevorzugtes Niveau. Der Begriff „Temperaturerhöhungsrate“ wie er im vorliegenden benutzt wird, bezieht sich auf  $[T_{0,9} - T_0]/(t_{0,9} - t_0)$ ; dieses Verhältnis wird lediglich von der Zeit  $[T_{0,9}]$ , die zum Erreichen der Temperatur  $[T_{0,9}]$  erforderlich ist, welche 90% der Temperaturdifferenz zwischen der vorgeschriebenen Härtungstemperatur,  $[T_1]$ , und der Temperatur zur Bildung der HIPE,  $[T_0]$ , erforderlich ist, jedoch nicht auf  $[T_1 - T_0]/(t_1 - t_0)$ , welche aus der Zeit  $[t_1]$  bestimmt wird, die für die Temperatur  $[T_1]$  der HIPE zurzeit des Beginns des Erwärmens  $[t_0]$  zum Erreichen (konstant) einer vorgeschriebenen Härtungstemperatur  $[T_1]$  erforderlich ist (vgl. [Fig. 1](#)). Mit anderen Worten, diese Beziehung wird durch die Gleichung  $[T_{0,9}] = [T_0] + ([T_1] - [T_0]) \times 0,9$  wiedergegeben. Die tatsächliche Temperaturerhöhungsrate, obgleich sie mit einem Mittel zur Temperaturerhöhung durch Erwärmen und einem Mittel zur Temperatursteuerung variabel ist, wird nicht leicht konstant festgelegt, bis die vorgeschriebene Härtungstemperatur erreicht wird, wie durch die Kurve (1) in [Fig. 1](#) gezeigt wird, sondern wird in der Regel mit einem Mittel zur Temperaturerhöhung durch Erwärmen und mit einem Mittel zur Steuerung der Temperatur bis die vorgeschriebene Härtungstemperatur erreicht ist, verändert, wie durch die Kurven (2) bis (6) in [Fig. 1](#) gezeigt. Beispielsweise kann, wie durch (2) bis (5) in [Fig. 1](#) gezeigt, das Erwärmen so gesteuert werden, dass eine große Temperaturerhöhungsrate während des ansteigenden Teils unmittelbar nach Beginn des Erwärmens zur Temperaturerhöhung auftreten kann, und eine verminderte Temperaturerhöhungsrate in der Nachbarschaft der vorgeschriebenen Härtungstemperatur erreicht werden kann. Alternativ, wie durch (6) in [Fig. 1](#) gezeigt, kann das Erwärmen so gesteuert werden, dass eine verringerte Temperaturerhöhungsrate während des ansteigenden Teils unmittelbar nach Beginn der Erwärmung zur Temperaturerhöhung und während der Nachbarschaft zur Härtungstemperatur auftreten, und eine sehr hohe Temperaturerhöhungsrate in einer vergleichsweise kurzen Zeit zwischen diesen beiden gerade erwähnten Zeitspannen auftreten kann. Auch wenn die Temperaturerhöhungsrate während des Verlaufs der Temperaturerhöhung nicht immer innerhalb des Bereichs wie in den zuvor erwähnten Fällen fällt, genügt es, lediglich das Erfordernis  $[T_{0,9} - T_0]/(T_{0,9} - t_0) \geq 5^\circ\text{C}/\text{Minute}$  zu erfüllen, gemäß der weiter oben erwähnten Definition. Was die Temperaturerhöhung durch Erwärmen auf eine vorgeschriebene Härtungstemperatur anbelangt, so kann auch der Fall in den Umfang vorliegender Erfindung einbezogen sein, bei dem die Temperatur unter einem Überschreiten der vorgeschriebenen Härtungstemperatur in Anbetracht eines übermäßigen Erwärmens leidet und vorübergehend erniedrigt werden muss, wie durch die Kurve (3) oder (5) in [Fig. 1](#) veranschaulicht, solange das gerade zuvor erwähnte Erfordernis erfüllt wird. Das heißt, der Satz, die Polymerisation wird nach der Stufe der Temperaturerhöhung durch Erwärmen auf eine vorgeschriebene Härtungstemperatur bewirkt, sollte nicht in einem engeren Sinne interpretiert werden, wie zum Beispiel durch „die Polymerisation wird in einem Zustand konstant ansteigender Temperatur durch Erwärmen auf eine vorgeschriebene Härtungstemperatur bewirkt“.

**[0060]** Vorliegende Erfindung erfordert zwecks Festlegung einer Temperaturerhöhungsrate einer gegebenen HIPE-Probe, dass die Temperatur der HIPE-Probe gemessen wird. In diesem Fall kann es genügen, die Temperatur im Mittelteil in Richtung der Dicke der gegebenen HIPE-Probe, ausgebildet in einer vorgeschriebenen Dicke oder in Form einer Folie oder eines Films, zu messen.

#### (6) Zeit für die Temperaturerhöhung durch Erwärmen

**[0061]** Die Gesamtdauer der Temperaturerhöhung bei der Temperaturerhöhungsrate, die zuvor erwähnt wurde, kann nicht weniger als 15 Sekunden betragen, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 15 Sekunden bis 10 Minuten. Wenn die Temperaturerhöhung in einer Dauer von weniger als Sekunden abgeschlossen ist, oder wenn sie für einen Zeitraum fortgesetzt wird, der 10 Minuten überschreitet, besteht die Möglichkeit, dass die HIPE während der Temperaturerhöhung nicht stabil bleibt, das Phänomen der Wasserabtrennung reichlich bewirkt wird, und die Polymerisation ungleichmäßig erfolgt.

**[0062]** Unter dem Gesichtspunkt der Gleichmäßigkeit der Polymerisation, welche das poröse vernetzte Polymer bildet, kann die zuvor erwähnte Gesamtdauer vorzugsweise im Bereich von 15 Sekunden bis 10 Minuten, am meisten bevorzugt 30 Sekunden bis 5 Minuten betragen. Der im vorliegenden verwendete Begriff „Dauer der Temperaturerhöhung durch Erwärmen“ bezieht sich auf die Gesamtdauer  $[t_0 - t_1]$  von der Zeit des Beginns der Temperaturerhöhung der HIPE durch Erwärmen  $[t_0]$  bis zu der Zeit  $[t_1]$ , zu der die HIPE (konstant) eine vorgeschriebene Härtungstemperatur  $[T_1]$  erreicht (vgl. [Fig. 1](#)).

#### (7) Zeit für das Härten des Polymeren

**[0063]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann unüblich wirksam als Mittel zur stabilen Ausführung der Polymerisation in solch einer kurzen Zeit wie im Bereich von einigen 10 Sekunden bis 30 Minuten sein. Um genauer

zu sein: für den ersten Aspekt vorliegender Erfindung kann die Zeit des Härtens des Polymeren vorzugsweise innerhalb 30 Minuten, bevorzugter innerhalb 10 Minuten und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Minuten betragen. Wenn die Härtungszeit der Polymerisation 30 Minuten überschreitet, führt der Überschuss möglicherweise zu dem kommerziellen Nachteil einer Herabsetzung der Produktivität. Wenn die Zeit weniger als 1 Minute beträgt, führt der Unterschuss möglicherweise zu dem Nachteil, dass das poröse vernetzte Polymer darunter leidet, eine mangelhafte Festigkeit zu besitzen.

**[0064]** Es sollte verstanden werden, dass vorliegende Erfindung die Übernahme einer Zeit, die länger als der zuvor genannte Zeitbereich ist, zum Härteten des Polymeren nicht ausschließt. Der Begriff „Zeit zum Härteten des Polymeren“ wie er im vorliegenden benutzt wird, bezieht sich auf die Gesamtdauer  $[t_2 - t_0]$  von dem Zeitpunkt des Beginns der Temperaturerhöhung durch Erwärmen  $[t_0]$  bis zu der Zeit für die Vervollständigung der Polymerisation  $[t_2]$  (vgl. [Fig. 1](#)).

#### (8) Polymerisationsvorrichtung

**[0065]** Die Polymerisationsvorrichtung, welche bei vorliegender Erfindung benutzt werden kann, braucht nicht besonders unterschieden werden. Unter bekannten chemischen Vorrichtungen können diejenigen, welche zum relevanten Verfahren der Polymerisation passen, benutzt oder in gebührend modifizierter Form verwendet werden. Für die diskontinuierliche Polymerisation beispielsweise kann ein Polymerisationsgefäß mit einer für die Anwendungen passenden Form verwendet werden. Für die kontinuierliche Polymerisation kann eine kontinuierliche Polymerisationsmaschine, wie z. B. ein Förderband, das mit Druckwalzen ausgestattet ist, verwendet werden. Derartige Vorrichtungen können zusätzlich mit einer Vorrichtung zur Temperaturerhöhung durch Erwärmen und einer Vorrichtung zur Steuerung der Temperaturerhöhung, welche zum Polymerisationsverfahren passt, versehen sein, beispielsweise mit einer Vorrichtung, die einer schnellen Temperaturerhöhung durch Erwärmen auf die Härtungstemperatur unter Verwendung einer aktiven Wärmeenergiestrahlung wie Mikrowellen und Strahlung im nahen Infrarot, fähig ist, und die Verwendung einer Strahlungsenergie oder eines Wärmedurchgangsmediums wie warmes Wasser oder Heißluft. Die Verwendung anderer Vorrichtungen für die in Frage stehende Bereitstellung sollte nicht ausgeschlossen werden. Ferner kann ein optimaler Weg, derartigen Oberflächenteilen eine perfekte Struktur offener Zellen zu verleihen, die Maßnahme bilden, die Oberfläche der in das Polymerisationsgefäß injizierten HIPE, und die (sowohl oberen als auch unteren) Oberflächenteile auf der angetriebenen Fördervorrichtung, wie z. B. ein Förderband, gebildete HIPE im Falle einer kontinuierlichen Polymerisation vor Berührung mit Umgebungsluft (spezieller: Sauerstoff in der Luft) von der Zeit an, bei der die Polymerisation eingeleitet wird, bis zu der Zeit, wo die Polymerisation vollständig ist, zu schützen. Deshalb ist es erwünscht, dass die HIPE-Oberflächen dicht mit einem sich verändernden Dichtungsmaterial bedeckt sind. Die Qualität des Materials für eine Polymerisationsvorrichtung braucht nicht besonders unterschieden werden. Die Polymerisationsvorrichtung, die aus derartigem Material hergestellt ist (einschließlich einer Legierung) wie Aluminium, Eisen oder rostfreier Stahl, einem derartigen Syntheseharz wie Polyethylen, Polypropylen, Fluorkunstharz, Polyvinylchlorid oder einem ungesättigten Polyesterharz, oder einem solchen faserverstärkten Kunstharz (FRP), wie es durch Verstärkung eines derartigen Syntheseharzes mit Glasfasern oder Kohlenstofffasern erhalten wird, verwendet werden kann.

#### (9) Form des porösen vernetzten Polymeren

**[0066]** Die Form des porösen vernetzten Polymeren, das durch das Verfahren der Polymerisation, das weiter oben beschrieben ist, erhalten wird, ist nicht besonders begrenzt. Das Polymer kann eine willkürliche Form annehmen.

**[0067]** Im Speziellen genügt es für die Herstellung nach dem diskontinuierlichen Polymerisationsverfahren eines porösen vernetzten Polymeren, das in seiner Form mit dem inneren Umriss des Polymerisationsgefäßes identisch ist, genügt es, das Polymerisationsgefäß unter der Bedingung auszuwählen, dass dessen innerer Umriss der Form entspricht, welche erwartungsgemäß durch die Polymerisation den Produkten zu verleihen ist. Das poröse vernetzte Polymer kann in Form eines Blocks (oder einer Folie) mit einer Dicke von nicht mehr als 50 mm hergestellt werden, und der Block kann in eine Folie oder einen Film (eine Platte oder eine dünne Platte) von jeweils einer Dicke von z. B. 5 mm geschnitten werden. Alternativ kann das Polymer in Form eines Zylinders mit einer Wanddicke (Dicke) von 50 mm hergestellt werden, und dieser Zylinder kann in geeigneter Weise in Stücke mit kreisförmigem Querschnitt geschnitten werden. Die Ölphase und die Wasserphase in der homogenisierten HIPE sind anfällig, aufwärts und abwärts getrennt zu werden, und die HIPE hat solche Eigenschaften, wie weich und brüchig in der Form von Jogurt zu sein. Deshalb ist es im Fall der Herstellung nach dem kontinuierlichen Polymerisationsverfahren empfehlenswert, die HIPE in Form einer Folie oder eines Films, zwischenzeitlich horizontal gefördert, zu polymerisieren und ein poröses vernetztes Polymer in Form ei-

ner Folie oder eines Films zu bilden. Ebenfalls kann in diesem Fall das Polymer in Form eines Blocks (oder einer Folie) mit einer Dicke von nicht mehr als 50 mm hergestellt werden, und der Block kann in Folien geschnitten werden, von denen jede eine Dicke von z. B. 5 mm aufweist.

(10) Stufe der Nachbehandlung (Verringerung zum Endprodukt) nach Bildung des porösen vernetzten Polymeren

(a) Entwässerung

**[0068]** Das in Folge des Abschlusses der Polymerisation gebildete poröse vernetzte Polymer kann in der Regel durch Zusammendrücken, Absaugen unter verminderter Druck oder eine Kombination derselben entwässert werden. In der Regel kann eine derart durchgeführte Entwässerung einen Teil des verwendeten Wassers in dem Bereich von 50 bis 98% austreiben mit dem Ergebnis, dass der Rest des Wassers danach am porösen vernetzten Polymer anhaftet und danach am porösen vernetzten Polymer zurückbleibt.

**[0069]** Das Entwässerungsverhältnis kann richtig eingestellt werden, um den Zweck, für den das poröse vernetzte Polymer beabsichtigt ist, zu entsprechen. In der Regel kann es genügen, ein Entwässerungsverhältnis derart einzustellen, dass der Wassergehalt des porösen vernetzten Polymeren im Bereich von 1 bis 10 g, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 g, pro 1 g Polymer in völlig getrocknetem Zustand liegt.

(b) Kompression

**[0070]** Das poröse vernetzte Polymer gemäß vorliegender Erfindung kann auf einen oder mehrere Teile der ursprünglichen Dicke komprimiert werden. Das poröse vernetzte Polymer in der Form einer komprimierten Folie besitzt ein geringeres Volumen im Vergleich mit dem ursprünglich gebildeten porösen vernetzten Polymeren und erlaubt demzufolge eine Verringerung der Transport- und Lagerungskosten. Das poröse vernetzte Polymer in komprimierter Form zeichnet sich dadurch aus, dass es beim Kontakt mit einem großen Wasservolumen die Qualität, Wasser zu absorbieren und seine ursprüngliche Dicke wieder anzunehmen, zeigt, und diese Wasserabsorption bei einer höheren Rate als das poröse vernetzte Polymer der ursprünglichen Dicke bewirkt. Um die komprimierte Form zu verleihen, genügt es, eine Kompressionsvorrichtung zu verwenden, welche für die Form des porösen vernetzten Polymeren passt und infolgedessen des Ausübens eines gleichmäßigen Drucks fähig ist, um auf das poröse vernetzte Polymer über dessen gesamtes Volumen hinweg einzuwirken und somit das Polymer gleichförmig zusammenzupressen.

**[0071]** Es wird bevorzugt, dass das poröse vernetzte Polymer in Form einer Folie vorliegt, weil die Folie ein leichtes Ausüben eines gleichmäßigen Drucks über ihr ganzes Volumen hinweg ermöglicht, die Verwendung zahlreicher vorhandener Kompressionsvorrichtungen gestattet und die Zweckmäßigkeit der Handhabung gewährleistet. Das poröse vernetzte Polymer in Form einer derartigen Folie braucht lediglich nach der Entwässerung zwischen einem Walzenpaar oder in einem vorgeschriebenen Abstand gegenüberliegende Gurte hindurchgeführt zu werden. Die Dicke der Folie verringert sich auf ein bestimmtes Ausmaß aufgrund der Kompressionsarbeit oder der Ansaugarbeit unter verminderter Druck in der zuvor erwähnten Entwässerungsstufe. Wenn die Folie nach Abschluss der Entwässerungsstufe eine Dicke innerhalb des ausgewiesenen Bereichs aufweist, erfordert sie keine neue Bereitstellung der Kompressionsstufe. Hinsichtlich der Deformation durch Kompression, die am porösen vernetzten Polymeren in einer Form, die anders als diejenige einer Folie ist, durchzuführen ist, so kann die Kompression eines porösen vernetzten Polymeren beispielsweise in Form eines Zylinders ausgeführt werden, indem man eine geeignete Vorrichtung, wie z. B. einen konzentrischen Doppelwandzylinder benutzt, der einen Außenzyylinder aus metallischem Material, das einer Deformation unfähig ist, und einem Innenzylinder aus einem Gummirohr, das, eines gleichmäßigen konzentrischen Aufblasens fähig ist, umfasst, so dass das Polymer der zylindrischen Form, das zwischen den beiden Zylindern angeordnet ist, durch Einleiten von Luft in das Rohr des Innenzylinders komprimiert werden kann. Alternativ kann die Kompression des porösen vernetzten Polymeren in Form eines Zylinders erreicht werden, indem man in diesen Zylinder eine sich drehende Welle einpasst, die dem Innendurchmesser des Zylinders entspricht, eine Walze gegen die Außenseite des Zylinders drückt, und sowohl den sich drehenden Schaft als auch die Walze rotieren lässt.

**[0072]** Während der vorhergehenden Stufe der Entwässerung und vorliegender Stufe der Kompression ist die Temperatur, bei der das poröse vernetzte Polymer komprimiert wird, vorzugsweise höher als die Glasübergangstemperatur des porösen vernetzten Polymeren. Wenn die Temperatur niedriger als die Glasübergangstemperatur des Polymeren ist, führt diese Herabsetzung möglicherweise zu dem Nachteil, dass die poröse Struktur bricht, oder der Porendurchmesser sich verändert.

**[0073]** Hinsichtlich Raumersparnis für den Transport und die Lagerung und einer Erleichterung der Handhabung kann eine Kompression bis zu nicht mehr als eine Hälfte der ursprünglichen Dicke wirksam sein. Bevorzugter kann diese Kompression bis zu nicht mehr als einem Viertel der ursprünglichen Dicke vorgenommen werden.

(c) Waschen

**[0074]** Das poröse vernetzte Polymer kann, um ihm eine verbesserte Oberflächenbedingung zu verleihen, mit gereinigtem Wasser oder einer wässrigen Lösung oder aber einem Lösungsmittel mit einem Gehalt an einem willkürlich ausgewählten Additiv gewaschen werden.

(d) Trocknen

**[0075]** Das bei den zuvor erwähnten Stufen erhaltene poröse vernetzte Polymer kann erforderlichenfalls mit Heißluft oder Mikrowellen heiß getrocknet werden oder es kann zur Einstellung seines Wassergehalts befeuchtet werden.

(e) Schneiden

**[0076]** Das durch die zuvor erwähnten Stufen erhaltene poröse vernetzte Polymer kann erforderlichenfalls in geeignete Abmessungen geschnitten und bearbeitet werden, um ein Endprodukt zu erhalten, das an seine verschiedenen Verwendungen angepasst ist.

(f) Imprägnieren

**[0077]** Das durch die zuvor erwähnten Stufen erhaltene poröse vernetzte Polymer kann erforderlichenfalls mit solchen [Materialien wie] einem Additiv wie ein Detergens, einem Aromatisierungsmittel, Deodorant und einem antibakteriellen Mittel (imprägniert werden), so dass es mit zweckdienlichen Formen der Funktionalität ausgestattet wird.

**[0078]** Sodann betrifft der zweite Aspekt vorliegender Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren durch die Stufen des Vermischens einer Ölphase mit einem Gehalt an einem polymerisierenden Monomeren, einem vernetzenden Monomeren und einem oberflächenaktiven Mittel als wesentliche Komponenten und einer Wasserphase mit einem Gehalt an Wasser als wesentliche Komponente, wodurch eine HIPE erhalten wird, und des Erwärmens der HIPE auf eine vorgeschriebene Härtungstemperatur, wodurch die Emulsion polymerisiert wird, welches Verfahren durch das Bilden der HIPE, die in Form eines Films oder einer Folie vorliegt, und das Erwärmen bei einer Temperaturerhöhungsrage von nicht weniger als 5°C/Minute gekennzeichnet ist.

**[0079]** Beim zweiten Aspekt vorliegender Erfindung bildet die Tatsache, dass die HIPE nach ihrer Bildung in Form eines Films oder einer Folie polymerisiert wird, eines ihrer Hauptstrukturmerkmale. Sodann wird, indem man zusätzlich der Bedingung (als anderes wichtiges Strukturmerkmal) genügt, dass die Temperatur der HIPE schnell durch Erwärmen bei einer Temperaturerhöhungsrage von nicht weniger als 5°C/Minute auf eine erwünschte Härtungstemperatur schnell erhöht wird, ist es möglich, die gesamte in Form eines Films oder einer Folie ausgebildete HIPE gleichmäßig zu polymerisieren, was dem porösen vernetzten Polymeren gleichmäßige physikalische Eigenschaften verleiht und die HIPE im Bildungsverfahren vor dem Eintreten einer Wasserabtrennung schützt. Die Form eines Films und die Form einer Folie, die im vorliegenden zu benutzen sind, werden durch die Forderung unterschieden, dass die HIPE in Form eines Films eine Dicke von weniger als 0,25 mm aufweist, während die HIPE in Form einer Folie eine Dicke von nicht weniger als 0,25 mm besitzt.

**[0080]** Da jedes der Strukturmerkmale des zweiten Aspekts vorliegender Erfindung grundsätzlich, wie zuvor bezüglich des ersten Aspekts vorliegender Erfindung beschrieben, werden, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, die Konstitutionsmerkmale mit Ausnahme folgender bei nachfolgender Beschreibung weggelassen: Für die in den obigen Absätzen (9) von [II] angegebene Form des porösen vernetzten Polymeren kann der zweite Aspekt vorliegender Erfindung einen eine solche einmalige Arbeitsweise und Wirkung, wie weiter unten beschrieben, hervorbringen. Und zwar kann im Fall eines Verfahrens der kontinuierlichen Polymerisation durch horizontales Fördern der HIPE in Form einer Folie oder in Form eines Films während ihrer Polymerisation bei hoher Rate die HIPE im Polymerisationsverfahren davor geschützt werden, dass ihre Ölphase und Wasserphase eine in horizontaler Richtung abweichende Trennung erleiden, und es wird ermöglicht, dass die HIPE in einem stabilen homogenisierten Zustand gehalten wird, ein poröses vernetztes Polymer in Form einer

Folie oder eines Films in kurzer Zeit bildet.

**[0081]** Ferner erlaubt hinsichtlich der in den Abschnitten (b) von (10) in [11], oben, beschriebene Kompression durch Ausbildung der HIPE in Form einer Folie oder eines Films und die schließliche Ausbildung eines porösen vernetzten Polymeren in Form einer Folie oder eines Films die Folie oder der Film das Ausüben eines gleichmäßigen Drucks über ihr gesamtes Volumen hinweg während des Kompressionsverfahrens, gestattet die Verwendung zahlreicher herkömmlicher Kompressionsvorrichtungen und gewährleistet die Zweckmäßigkeit der Handhabung. Um genauer zu sein, braucht das poröse vernetzte Polymer in Form einer Folie oder eines Films nach seiner Entwässerung lediglich zwischen einem Walzenpaar oder einem Paar von Gurten, die quer zu einem Zwischenraum, der vorab wie vorgeschrieben eingestellt wurde, einander gegenüber liegen, hindurchgeführt werden. Die Dicke der Folie oder des Films wird auf ein bestimmtes Ausmaß aufgrund der Kompressionsarbeit oder der Arbeit des Ansaugens unter verminderter Druck in der zuvor erwähnten Entwässerungsstufe in der Regel auf ein bestimmtes Ausmaß verringert. Wenn die Folie oder Film nach Abschluss der Entwässerungsstufe eine Dicke innerhalb des ausgewiesenen Bereichs besitzt, ist keine neue Bereitstellung der Kompressionsstufe erforderlich. Das poröse vernetzte Polymer in Form einer komprimierten Folie oder eines komprimierten Films hat im Vergleich zum ursprünglich gebildeten porösen vernetzten Polymeren ein geringes Volumen und ermöglicht die Herabsetzung der Transport- und Lagerungskosten.

**[0082]** Was die Dicke der Ausbildung der HIPE, angegeben im zuvor erwähnten Abschnitt (2) von [II] anlangt, ist es lediglich erforderlich, da im zweiten Aspekt vorliegender Erfindung diese Dicke der Ausbildung kein wesentliches Strukturmerkmal ist, dass das poröse vernetzte Polymer in Form einer Folie oder eines Films vorliegt, und der zweite Aspekt nicht immer die HIPE in Anbetracht der Dicke ihrer Ausbildung unterscheidet. Die Dicke beträgt im Fall einer Folie nicht mehr als 50 mm, vorzugsweise nicht mehr als 40 mm, bevorzugter nicht mehr als 20 mm, und besonders bevorzugt nicht mehr als 10 mm. Wenn diese Dicke 50 mm überschreitet, führt der Überschuss möglicherweise zu dem Nachteil, dass verhindert wird, dass die HIPE durch ihr ganzes Volumen hindurch gleichmäßig polymerisiert wird, dem porösen vernetzten Polymeren ungleichmäßige Eigenschaften im Festzustand verliehen werden und die HIPE beim Polymerisationsverfahren darunter leidet, dass das nicht erkennbare Phänomen einer Wasserabtrennung bewirkt wird.

**[0083]** Sodann betrifft der dritte Aspekt vorliegender Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren durch die Stufen des Vermischens einer Ölphase mit einem Gehalt an einem polymerisierenden Monomeren, einem vernetzenden Monomeren und einem oberflächenaktiven Mittel als wesentliche Komponenten und einer Wasserphase mit einem Gehalt an Wasser als wesentliche Komponente, wodurch man eine HIPE erhält, und des Polymerisierens der HIPE in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators, welches Verfahren sich dadurch auszeichnet, dass die HIPE in einer Dicke von nicht mehr als 50 mm oder in Form eines Films oder einer Folie ausgebildet wird, die Polymerisationszeit innerhalb von 30 Minuten liegt, und die Menge des Polymerisationsinitiators, der innerhalb der zuvor erwähnten Polymerisationszeit eine völlige Zersetzung eingeht, so gesteuert wird, dass sie in den Bereich von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Menge der monomeren Komponenten fällt. Es wird jedoch vorausgesetzt, dass, wenn die Anzahl von Resten „n“, welche durch die Zersetzung des Polymerisationsinitiators erzeugt werden, 2 überschreitet ( $n > 2$ ), die Menge eines derartigen zersetzen Polymerisationsinitiators auf einen Wert reguliert wird, der das  $n/2$ -fache der Menge im oben ausgewiesenen Bereich ist.

**[0084]** Der dritte Aspekt vorliegender Erfindung besteht in der Erfüllung des Strukturhauptmerkmals, nach (1) Verringerung der Dicke der gebildeten HIPE auf nicht mehr als 50 mm oder (2) Ausbildung der HIPE in Form eines Films oder einer Folie, dass die Polymerisation in einer solch unerwartet sehr kurzen Zeit wie innerhalb von 30 Minuten abgeschlossen wird, und dass die Menge des innerhalb der Polymerisationszeit völlig zu zerlegenden Polymerisationsinitiators in einem Bereich von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Menge der monomeren Komponenten, reguliert wird. Gemäß dieser Struktur kann die HIPE ihr gesamtes Volumen hindurch in einer kurzen Zeit gleichmäßig polymerisiert werden, ohne den emulgierten Zustand der HIPE zu brechen oder das Phänomen der Wasserabscheidung während des Polymerisationsverfahrens zu bewirken, und das poröse vernetzte Polymer ist in der Lage, trotz des sehr schnellen Fortschreitens der Polymerisation, solche mechanischen Eigenschaften wie Druckfestigkeit beizubehalten, die bei einem hervorragenden Niveau beizubehalten ist. Ferner erreicht das Verfahren des dritten Aspekts der Erfindung eine sehr hohe Produktivität und zeichnet sich außergewöhnlich durch seine kommerzielle Bewertung aus.

**[0085]** Beim dritten Aspekt vorliegender Erfindung bildet die Tatsache, dass „die HIPE in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators polymerisiert wird“ selbst ein wesentliches Erfordernis. Deshalb ist die Zugabe des Polymerisationsinitiators, angegeben in dem vorherigen Absatz (1) von [II] unverzichtbar, und die Polymerisation der HIPE benötigt die Anwesenheit des Polymerisationsinitiators.

**[0086]** Der dritte Aspekt vorliegender Erfindung besteht in der Regulierung der Dicke oder der Form der HIPE in den zuvor ausgewiesenen Bereichen und in der Herstellung des porösen vernetzten Polymeren innerhalb einer derart unüblich kurzen Polymerisationszeit wie 30 Minuten, der Regulierung der Menge des Polymerisationsinitiators, der vollständig innerhalb der vorgenannten Polymerisationszeit zersetzt sein soll, im Bereich von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Menge der monomeren Komponenten. Vorliegende Erfinder entdeckten nach Durchführung einer sorgfältigen Untersuchung der Beziehung zwischen der Struktur eines porösen vernetzten Polymeren und den Absorptionseigenschaften eines Schaums, dass, wenn die Polymerisation der HIPE in der speziellen Dicke oder Form in einer derart kurzen Zeit wie innerhalb von 30 Minuten abzuschließen ist, ein poröses vernetztes Polymer, das hinsichtlich seiner Absorptionseigenschaften hervorragend ist, hergestellt werden kann, ohne die physikalischen Eigenschaften eines Schaums zu verschlechtern, indem man die Menge des Polymerisationsinitiators innerhalb der zuvor genannten Polymerisationszeit in dem zuvor ausgewiesenen Bereich vollständig zersetzt.

**[0087]** Diese Größenordnung 0,05–2,0 Mol-%, bezeichnet nichts anderes als die Menge des Polymerisationsinitiators, der innerhalb der erwarteten Polymerisationszeit vollständig zersetzt wird. Solange diese Menge innerhalb des Bereichs gesteuert wird, braucht die Gesamtmenge des zu verwendenden Polymerisationsinitiators nicht besonders beschränkt werden. Wenn die Menge des Polymerisationsinitiators, der innerhalb der Polymerisationszeit vollständig zersetzt werden soll, weniger als 0,05 Mol-% beträgt, führt der Unterschuss zu dem Nachteil, dass es unmöglich ist, die Polymerisation völlig innerhalb der Polymerisationszeit abzuschließen, und dass das hergestellte poröse vernetzte Polymer darunter leidet, hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften mangelhaft zu sein. Umgekehrt führt, wenn die Menge des Polymerisationsinitiators, der innerhalb der Polymerisationszeit vollständig zersetzt werden soll, 2,0 Mol-% überschreitet, der Überschuss zu dem Nachteil, dass das hergestellte poröse vernetzte Polymer darunter leidet, eine starke Verminderung solcher mechanischen Eigenschaften wie zum Beispiel Druckfestigkeit infolge einer Verringerung seines Molekulargewichts zu erfahren. Obgleich der Optimalwert der Menge des Polymerisationsinitiators, der innerhalb der Polymerisationszeit vollständig abzubauen ist, mit dem Verhältnis W/O schwankt, wenn der Polymerisationsinitiator in Wasser löslich ist, wird sie in der Regel vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 5,0 Mol-%, bevorzugter 0,10 bis 0,30 Mol-%, reguliert.

**[0088]** Nunmehr wird der im vorliegenden benutzte Begriff „die Menge des innerhalb der Polymerisationszeit“ vollständig zu zersetzen Polymerisationsinitiators (Mol-%) im folgenden erläutert. Die innerhalb der Polymerisationszeit gemäß der Erfindung vollständig abzubauende Menge des Polymerisationsinitiators (in Mol-%) kann bestimmt werden, indem man zuerst die Menge (Mol) des Polymerisationsinitiators, der zu zersetzen ist, bestimmt und die so bestimmte Menge in den Prozentsatz (Mol-%), bezogen auf die Mole der monomeren Komponenten, die bei der Polymerisation zu verwenden sind, überführt.

**[0089]** Der Ausdruck „die Menge des zersetzen Polymerisationsinitiators“, der weiter oben erwähnt wurde, bezieht sich auf die Menge des Polymerisationsinitiators, der innerhalb der Polymerisationszeit zersetzt wird. Diese Menge kann gefunden werden nach (1) einem Verfahren, welches eine Berechnung unter Verwendung der Formel für die Zersetzungsraten des Polymerisationsinitiators, berichtet in der Literatur, und (2) ein Verfahren gefunden werden, berichtet in der Literatur, das von einer Berechnung unter Verwendung der Aktivierungsenergie des Polymerisationsinitiators in Kombination mit der Halbwertszeittemperatur, wie zum Beispiel einer einminütigen Halbwertszeittemperatur, einer einstündigen Halbwertszeittemperatur, einer zehnständigen Halbwertszeittemperatur oder einer hundertständigen Halbwertszeittemperatur Gebrauch macht, d. h. die Temperatur, bei der die Konzentration des Initiators sich auf die Hälfte des Ursprungswerts in jeweils 1 Minute, 1 Stunde, 10 Stunden oder 100 Stunden verringert, um ein Beispiel anzuführen. Vorliegende Erfindung führt die Berechnung nach dem Verfahren von (1) durch, wenn Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat als Polymerisationsinitiator benutzt werden, oder nach dem Verfahren gemäß (2), wenn ein anderer Polymerisationsinitiator verwendet wird. Um mit dem Fall der Verwendung von Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat als Polymerisationsinitiator zu beginnen, wird dieser im nachfolgenden beschrieben. Die Konstante k der Zersetzungsraten des Initiators bei der Polymerisationstemperatur (K) wird gefunden, indem man diese Temperaturen (K) für den relevanten Begriff in die folgende Formel (1) einsetzt, die für Natriumpersulfat und Kaliumpersulfat angewandt wird oder in die folgende Formel (2), welche für Ammoniumpersulfat angewandt wird.

Formel (1):

Konstante k (Minuten<sup>-1</sup>) der Zersetzungsraten des Initiators bei der Temperatur (K) für den Polymerisationsbeginn =  $60 \times 10^{[12,5-5920/(Polymerisationstemperatur (K))]}$

## Formel (2):

Konstante k (Minuten<sup>-1</sup>) der Zersetzungsrates des Initiators bei der Temperatur (K) für den Polymerisationsbeginn =  $60 \times 10^{[12,7-5830/(Polymerisationstemperatur (K))]}$

**[0090]** Der Begriff „Polymerisationstemperatur (K)" bezieht sich auf das, was durch Umwandlung einer mittleren Polymerisationstemperatur (in °C) zwischen der Anfangsstufe der Polymerisation und dem Abschluss der Polymerisation in eine absolute Temperatur (K) umgewandelt wird und somit eine mittlere Temperatur für die gesamte Polymerisationszeit, einschließlich der Stufe der Temperaturerhöhung bedeutet. Wenn zum Beispiel die Temperatur für den Polymerisationsbeginn 60°C ist, wird die Temperatur auf 100°C bei einer Temperaturerhöhungsrate von 20°C/Minute erhöht, wonach die Polymerisation bei 100°C 10 Minuten fortgesetzt wird (Gesamtpolymerisationszeit von 12 Minuten) kann die Polymerisationstemperatur (K) wie folgt gefunden werden:

$$\begin{aligned} &\text{Polymerisationstemperatur (K)} \\ &= 273 + \{(60 \times 2 + (100 - 60) \times 2/2 + 100 \times 10)/12\} \\ &= 369,7 \text{ (K)} \end{aligned}$$

**[0091]** Sodann kann, wenn die Konstante k der Zersetzungsrates des Initiators bei der Polymerisationstemperatur (K) gefunden ist, die Menge des zu zersetzenen Polymerisationsinitiators aus folgender Formel (3) berechnet werden, d. h., der Beziehungsformel der Konstanten der Zersetzungsrates des Initiators, der Polymerisationszeit und der Menge des eingebrachten Polymerisationsinitiators.

## Formel (3):

Menge des zersetzenen Polymerisationsinitiators = (Menge des eingebrachten Polymerisationsinitiators) × {1 – exp[–(Konstante der Zersetzungsrates des Initiators, k (Minuten<sup>-1</sup>) × (Polymerisationszeit (Minuten))]}.

**[0092]** Wenn die bei 65°C unter Verwendung von 0,1 Mol Kaliumpersulfat gebildete HIPE auf 95°C in 1,5 Minuten erwärmt wird (Temperaturerhöhungsrate von 20°C/Minute) und in einem Zustand, gehalten bei 95°C während 8,5 Minuten, während 10 Minuten einschließlich der Dauer der Temperaturerhöhung, zum Beispiel polymerisiert wird, wird gefunden, dass die Polymerisationstemperatur 365,75 K ist. Somit kann gefunden werden, dass die Konstante k der Zersetzungsrates des Initiators bei dieser Temperatur gemäß der Formel (1) 0,0123 (Minuten<sup>-1</sup>) ist. Dann kann gemäß der zuvor erwähnten Formel (3) berechnet werden, dass die Menge des bei dieser Polymerisationstemperatur innerhalb der Polymerisationszeit zu zersetzenen Menge des Polymerisationsinitiators 0,0116 Mol ist.

**[0093]** Somit kann die Menge des Polymerisationsinitiators (Mol-%), welche innerhalb der Polymerisationszeit bei vorliegender Erfindung vollständig zersetzt ist, erhalten werden, indem man einfach die Menge (Mol) des zu zersetzenen Polymerisationsinitiators, gefunden wie zuvor beschrieben, in dem Prozentsatz (Mol-%), bezogen auf das Mol der verwendeten monomeren Komponenten umwandelt.

**[0094]** Sodann wird der Fall eines anderen Polymerisationsinitiators beschrieben. In diesem Fall kann für einen gegebenen Initiator die Beziehungsformel der Polymerisationstemperatur (K) und der Konstante k der Zersetzungsrates des Initiators (Minuten<sup>-1</sup>), die der nachfolgenden Formel (6) äquivalent ist, gefunden werden, indem man mittels der Beziehungsformel zwischen der Aktivierungsenergie des Polymerisationsinitiators und der einminütigen Halbwertszeittemperatur, einstündigen Halbwertszeittemperatur, zehnstündigen Halbwertszeittemperatur oder einhundertstündigen Halbwertszeittemperatur, berichtet in einem Katalog, technischen Datenangaben oder Literatur, und die folgenden Formeln (4) und (5), und die Menge des innerhalb der Polymerisationszeit vollständig zu zersetzenen Polymerisationsinitiators ferner auf Basis der weiter oben erwähnten Formel (3) berechnet werden.

## Formel (4):

Halbwertszeitperiode (Minuten) bei einer vorgeschriebenen Temperatur =  $1/\{\text{Konstante k (Minuten}^{-1}\text{) der Zersetzungsrates des Initiators bei der vorgeschriebenen Temperatur}\} \times \ln 2$

## Formel (5):

$\ln [\{\text{Konstante k (Minuten}^{-1}\text{) der Zersetzungsrates des Initiators}\}] = \ln A - \{(\text{Aktivierungsenergie: Ea (J/Mol)})/[(\text{Gaskonstante R (J/Mol K)}) \times \text{Polymerisationstemperatur (K)}]\}$

**[0095]** In den zuvor erwähnten Formeln bezeichnen R eine Gaskonstante, welche 8,3184 (J/Mol K) ist, Ln einen natürlichen Logarithmus, und A eine je nach Art des Polymerisationsinitiators variable Konstante.

**[0096]** Die Formel (4), wenn beispielsweise die Halbwertszeittemperatur in 1 Minute 100°C (373 K) ist, stellt die Beziehungsformel,  $1 \text{ (Minute)} = 1/\{\text{Konstante, } k_{373K} \text{ (Minuten}^{-1}\text{)}, \text{ der Zersetzungsrates des Initiators bei } 100^\circ\text{C}\} \times \ln 2$  dar. Zuerst kann die Konstante k der Zersetzungsrates des Initiators bei einer vorgeschriebenen Temperatur unter Anwendung der Formel (4) berechnet werden, wonach die Konstante A dieses Polymerisationsinitiators gemäß der Formel (5) berechnet werden kann.

**[0097]** Beispielsweise wurde berichtet, dass tert.-Butylperoxy(2-ethylhexanoat) (hergestellt von Nippon Oils & Fats Co., Ltd. und unter dem Warenzeichen „Perbutyl 0“ verkauft) eine zehnständige Halbwertszeittemperatur von 7,5°C (345,5 K) und eine Aktivierungsenergie von 28,8 Kcal/Mol (120,56 kJ/Mol) besitzt. In diesem Fall ergibt deshalb die Berechnung unter Verwendung der Beziehung gemäß der Formel (4) folgende Ergebnisse:

$$600 \text{ (Minuten)} \\ = 1/\{\text{Konstante, } k_{345,5K} \text{ (Minuten}^{-1}\text{)}, \text{ der Zersetzungsrates des Initiators bei } 345,5 \text{ K}\} \times \ln 2,$$

welche berechnet wird als  $k_{345,5K} = 1,1552 \times 10^{-3} \text{ (Minuten}^{-1}\text{)}$ .

**[0098]** Da die Beziehungsformel  $\ln(1,1552 \times 10^{-3}) = \ln A - \{120560/(8,3184 \times 345,5)\}$ , erhalten werden kann, indem man die Konstante  $k_{345,5K} \text{ (Minuten}^{-1}\text{)}$  der Zersetzungsrates des Initiators bei 345,5 K durch den relevanten Begriff in der Formel (5) ersetzt, kann die Konstante  $A = 1,91 \times 10^{15}$ , durch Berechnung für tert.-Butylperoxy(2-ethylhexanoat) gefunden werden.

**[0099]** Sodann kann aus der Beziehung zwischen der so berechneten Konstanten A und der zuvor erwähnten Formel (5) folgende Formel (6) als Beziehung zwischen der Polymerisationstemperatur (K) und der Konstante  $k/\text{Minuten}^{-1}$  der Zersetzungsrates des Initiators, welche im Fall von tert.-Butoxyperoxy(2-ethylhexanoat) besteht, abgeleitet werden.

Formel (6):

$$\text{Konstante } k \text{ der Zersetzungsrates des Initiators, tert.-Butylperoxy(2-ethylhexanoat)} = 1,91 \times 10^{15} \times \exp\{-120560/[8,3184 \times (\text{Polymerisationstemperatur, T (K)})]\}.$$

**[0100]** Durch Herausfinden der Konstante k der Zersetzungsrates des Initiators aus der Polymerisationstemperatur T (K) gemäß der obigen Formel (6) und Einsetzen dieser Konstante in den relevanten Begriff der obigen Formel (3) kann die Menge des Polymerisationsinitiators (tert.-Butylperoxy(2-ethylhexanoat)), der zu zersetzen ist, berechnet werden. Als Beispiel wird gefunden, dass die Polymerisationstemperatur 365,75 K beträgt, wenn die bei 65°C unter Verwendung zweier Mole tert.-Butylperoxy(2-ethylhexanoat) in 1,5 Minuten auf 95°C erwärmt wird (Temperaturerhöhungsrate von 20°C/Minute und in einem bei 95°C 8,5 Minuten gehaltenen Zustand 10 Minuten, einschließlich der Dauer der Temperaturerhöhung, polymerisiert wird. Somit wird aus der Formel (6) gefunden, dass die Konstante k der Zersetzungsrates des Initiators bei dieser Temperatur 0,0118 ( $\text{Minuten}^{-1}$ ) ist. Sodann wird die bei dieser Polymerisationstemperatur innerhalb der Polymerisationszeit zu zersetzende Menge des Polymerisationsinitiators gemäß der zuvor erwähnten Formel (3) auf 0,223 Mol berechnet.

**[0101]** Somit kann die Menge des Polymerisationsinitiators (Mol-%), welche innerhalb der Polymerisationszeit bei vorliegender Erfindung vollständig zersetzt wird, einfach erhalten werden, indem man die Menge des zu zersetzenden Polymerisationsinitiators (Mol), wie zuvor beschrieben gefunden, in dem Prozentsatz (Mol-%), bezogen auf das Mol der verwendeten monomeren Komponenten umwandelt.

**[0102]** Als typische Beispiele für die Mittel, die Menge des innerhalb der Polymerisationszeit gemäß vorliegender Erfindung vollständig zu zersetzenden Polymerisationsinitiators zu regulieren, kann die Menge des zu benutzenden Polymerisationsinitiators, die Härtungstemperatur, die Temperaturerhöhungsrate beim Erwärmen sowie die Einarbeitung eines Radikalabfängers denkbar sein, obgleich die Mittel nicht besonders beschränkt werden brauchen. Wenn das zuvor beschriebene Verfahren nicht leicht auf ein gegebenes System bei der Berechnung der innerhalb der Polymerisationszeit vollständig zu zersetzenden Menge des Polymerisationsinitiators anzuwenden ist, ist es zulässig, ein Bestimmungsverfahren oder eine Berechnungsmethode zu übernehmen, welche zur Gelegenheit passt. Übrigens werden beim dritten Aspekt vorliegender Erfindung, da jedes der Strukturmerkmale des dritten Aspekts vorliegender Erfindung grundsätzlich so wie weiter oben

unter Bezug auf den ersten und den zweiten Aspekt vorliegender Erfindung beschrieben sind, die Strukturmerkmale mit Ausnahme folgender Strukturen bei folgender Beschreibung weggelassen, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden.

**[0103]** Was die Härtungszeit durch Polymerisation, zuvor angegeben unter (7) von [II] anbelangt, so hat der dritte Aspekt vorliegender Erfindung eine Polymerisationszeit innerhalb von 30 Minuten, vorzugsweise innerhalb 10 Minuten, und bevorzugter liegt sie im Bereich von 1 bis 10 Minuten. Wenn die Polymerisationszeit 30 Minuten überschreitet, führt der Überschuss zu dem wirtschaftlichen Nachteil einer Verschlechterung der Produktivität. Wenn sie weniger als 1 Minute ist, führt der Unterschuss zu dem Nachteil, möglicherweise dem porösen vernetzten Polymeren eine unzureichende Festigkeit zu verleihen. Der Ausdruck „Polymerisationszeit“, wie er im vorliegenden verwendet wird, bezieht sich auf die Gesamtdauer, welche zwischen der Zeit des Beginns der Polymerisation und der Zeit der Beendigung der Polymerisation liegt. Da die Zeit von dem Beginn der Polymerisation (Startpunkt) mit der Zeit des Beginns der Temperaturerhöhung durch Erwärmen zusammenfällt, wird die Gesamtdauer,  $[t_2 - t_0]$ , welche zwischen der Zeit des Beginns der Temperaturerhöhung durch Erwärmen,  $[t_0]$ , und der Zeit der Beendigung der Polymerisation  $[t_2]$  liegt als „Zeit zum Härten des Polymeren“ definiert. Da der dritte Aspekt vorliegender Erfindung nicht „den Temperaturanstieg durch Erwärmen auf eine vorgeschriebene Härtungstemperatur“ als wesentliches Element für die Struktur vorliegender Erfindung umfasst, wird diese Temperatur nicht in Anbetracht der Beziehung von  $T_0$  und  $T_1$  besonders unterschieden und kann mit irgendeiner Beziehung,  $T_0 < T_1$ ,  $T_0 = T_1$  oder  $T_0 > T_1$ , befriedigt werden. Ferner wird der Begriff „Polymerisationszeit“ einfach durch „Beginn (Startpunkt)“ und „Beendigung (Endpunkt)“ der Polymerisation definiert, da die Zeit für den Beginn der Polymerisation (Startpunkt) nicht als Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen definiert werden kann. Der einfache Begriff „Polymerisationszeit“, der in der Beschreibung auftritt, kann gelegentlich in dem breiten Sinn benutzt werden, der auch die „Zeit für das Härten des Polymeren“ umfasst (vgl. Tabelle 1).

**[0104]** Da die Beziehung zwischen  $T_0$  und  $T_1$ , beschrieben für die Härtungstemperatur, die im Absatz (4) von [II], oben, angegeben ist, wie zuvor erwähnt, nicht besonders beschränkt ist, bevorzugt der dritte Aspekt vorliegender Erfindung, dass die Differenz zwischen der Temperatur der Bildung der HIPE und der Härtungstemperatur,  $[T_1 - T_0]$  im Bereich von  $-20^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  unter dem Gesichtspunkt der gleichmäßigen Herstellung der HIPE liegt. Wenn die Temperaturdifferenz,  $[T_1 - T_0]$  auf der Minusseite von  $-20^\circ\text{C}$  größer ist, neigt die Polymerisation dazu, während der Bildung der HIPE aufzutreten. Wenn die Temperaturdifferenz  $[T_1 - T_0]$   $50^\circ\text{C}$  übersteigt, verlangt der Überschuss Aufmerksamkeit aufgrund der Möglichkeit, dass die HIPE während des Verlaufs der Temperaturerhöhung durch Erwärmen ihrer Stabilität beraubt wird.

**[0105]** Was die Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen, die im Absatz (5) angegeben ist, beziehungsweise die Zeit der Temperaturerhöhung durch Erwärmen, die im Absatz (6) unter [II], oben, angegeben ist, anbelangt, so stellt der dritte Aspekt vorliegender Erfindung keinen dieser Faktoren als wesentliches Element fest, weil die Temperaturerhöhung durch Erwärmen kein wesentliches Element für die Erfindung bildet. Das heißt, vorliegende Erfindung erfordert nicht immer, dass die Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen nicht weniger als  $5^\circ\text{C}/\text{Minute}$  beträgt, und dass die Zeit der Temperaturerhöhung durch Erwärmen nicht weniger als 15 Sekunden ist. Wenn die Temperaturerhöhung durch Erwärmen durchgeführt wird, wird bevorzugt, zu verhindern, dass die Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen  $60^\circ\text{C}/\text{Minute}$  übersteigt, und ebenfalls wird bevorzugt, zu verhindern, dass die Dauer der Temperaturerhöhung durch Erwärmen 10 Minuten übersteitet.

**[0106]** Sodann ist das Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren gemäß dem vierten Aspekt vorliegender Erfindung durch folgende Merkmale gekennzeichnet: durch die Stufe des Vermischens einer Ölphase mit einem Gehalt an einem polymerisierenden Monomeren, einem vernetzenden Monomeren und einem oberflächenaktiven Mittel als wesentliche Komponenten mit einer Wasserphase mit einem Gehalt an Wasser als wesentliche Komponente, wodurch eine HIPE erhalten wird, die kontinuierliche Bildung der erhaltenen HIPE, vorzugsweise auf einer angetriebenen Fördervorrichtung, die anschließende Temperaturerhöhung der HIPE durch Erwärmen bei einer Rate der Temperaturerhöhung von nicht weniger als  $5^\circ\text{C}/\text{Minute}$  auf eine vorgeschriebene Härtungstemperatur und das anschließende Polymerisieren der HIPE bei der Härtungstemperatur.

**[0107]** Beim vierten Aspekt vorliegender Erfindung bilden die Tatsachen, dass die HIPE (i) kontinuierlich, vorzugsweise auf einer angetriebenen Fördervorrichtung, gebildet wird; (ii) auf eine vorgeschriebene Härtungstemperatur bei einer Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen von nicht weniger als  $5^\circ\text{C}/\text{Minute}$  erwärmt wird; und (iii) bei der Härtungstemperatur gehärtet wird, selbst Hauptelemente für deren Struktur. Gemäß diesen Elementen wird die Freisetzung von Wasser, die beobachtet wird, wenn die Härtung bei einer herkömmlich

hohen Temperatur vorgenommen wird, überhaupt nicht beobachtet. Da die HIPE kontinuierlich gegossen wird, kann sie leicht in gleichmäßiger Dicke durch ihr ganzes Volumen hindurch gebildet werden und sie leidet mäßig darunter, die abweichende Trennung der Ölphase und der Wasserphase nach dem Bildungsverfahren zu verursachen. Ferner kann die HIPE, auch wenn die Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen 5°C/Minute überschreitet, ihr ganzes Volumen hindurch gleichmäßig polymerisiert werden, und zwar in einer unerwartet kurzen Zeit, ohne Brechen des emulgierten Zustands der HIPE, und das poröse vernetzte Polymer kann hervorragende physikalische Eigenschaften bekommen (Fähigkeit, eine offene Zellenstruktur zu bilden, Fähigkeit, der Bildung von Nadelstichporen und Hohlräumen zu widerstehen und dergleichen) und dies in Homogenität durch ihr gesamtes Volumen hindurch, und sie kann vor der Wasserabtrennung während des Polymerisationsverfahrens geschützt werden. Da vorliegende Erfindung einer Durchführung der Reihen von Stufen zur kontinuierlichen Herstellung fähig ist, kann sie sich einer sehr hohen Produktivität erfreuen und zeichnet sich wirtschaftlich aus.

**[0108]** Das Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren, wie im vorliegenden beschrieben, braucht lediglich ein kontinuierliches Verfahren zur Bildung eines porösen vernetzten Polymeren durchführen, welches umfasst: (i) die kontinuierliche Bildung der HIPE; vorzugsweise auf einer angetriebenen Fördervorrichtung, (ii) das Erwärmen der HIPE auf eine vorgeschriebene Härtungstemperatur bei einer Temperaturerhöhungsr率e durch Erwärmen von nicht weniger als 5°C/Minute, und (iii) das Polymerisieren der erwärmten HIPE bei der Härtungstemperatur. Kommerziell kann das Verfahren von der anfänglichen Herstellung der HIPE bis zur Nachbehandlung, die nach der Bildung eines porösen vernetzten Endpolymeren erfolgt, bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden.

**[0109]** Übrigens werden bei der nachfolgenden Beschreibung, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, die Strukturmerkmale mit Ausnahme der folgenden weggelassen, da jedes der Strukturmerkmale des vierten Aspekts vorliegender Erfindung grundsätzlich wie oben, unter Bezugnahme auf den ersten und zweiten Aspekt vorliegender Erfindung beschrieben sind.

**[0110]** Bezuglich der Dicke der Bildung und der Form der HIPE, angegeben in dem zuvor erwähntem Abschnitt (2) von [II], wird beim vierten Aspekt vorliegender Erfindung bevorzugt, die Dicke der gebildeten HIPE nicht mehr als 50 mm zu verringern, oder die HIPE in Form eines Films oder einer Folie kontinuierlich, vorzugsweise auf einer angetriebenen Fördervorrichtung auszubilden. Wenn die HIPE auf eine angetriebene Fördervorrichtung gegossen wird, kann es ausreichen, die an Fließfähigkeit reiche HIPE von einer Emulgierzvorrichtung auf eine angetriebene Fördervorrichtung unter Verwendung eines Formungsmittels, wie z. B. einer T-Düse zu gießen, welche in einer senkrechten Richtung (seitlichen Richtung) zur Bewegungsrichtung angeordnet ist.

**[0111]** In den unter (8) von [II], oben, angegebenen Polymerisationsvorrichtungen kann der vierte Aspekt vorliegender Erfindung auf eine Vorrichtung angewandt werden, die für eine kontinuierliche Polymerisation angepasst ist und eine Bandfördervorrichtung umfasst, welche mit einem Mittel zur Zufuhr der HIPE versehen ist, einem Mittel für die Bildung der HIPE, einem Mittel zum Bewirken einer Temperaturerhöhung durch Erwärmen oder einem Mittel zur Temperaturerregulierung; diese können für die kontinuierliche Polymerisation übernommen werden, obgleich nicht ausschließlich. Wenn eine angetriebene Fördervorrichtung verwendet wird, bildet eine zuvor erwähnte Bandfördervorrichtung eine der bevorzugten Mittel zur kontinuierlichen Durchführung einer Reihe von Stufen für die Polymerisation. Selbstverständlich ist es zulässig, in geeigneter Weise irgendeine der bislang bekannten Fördervorrichtungen zu verwenden.

**[0112]** Übrigens kann der dritte Aspekt vorliegender Erfindung, der zuvor beschrieben wurde, das Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren, das im vierten Aspekt vorliegender Erfindung beschrieben ist, übernehmen. Im Speziellen zeichnet sich das vom dritten Aspekt vorliegender Erfindung in Betracht gezogene Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren dadurch aus, dass kontinuierlich eine Reihe von Stufen von der Bildung bis zur Polymerisation der HIPE durchgeführt wird. Demgemäß können die Arbeitsgänge und die Wirkungen, welche durch den dritten Aspekt vorliegender Erfindung und den vierten Aspekt vorliegender Erfindung erreicht werden, als synergistisch kombiniert erhalten werden.

**[0113]** Übrigens ist es lediglich erforderlich, das Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren gemäß dem dritten Aspekt vorliegender Erfindung, „die Stufe (den Arbeitsgang) der Bildung der HIPE“ und „die Stufe (den Arbeitsgang) für das Polymerisieren der HIPE bei der Härtungstemperatur und demzufolge das Bilden eines porösen vernetzten Polymeren“ kontinuierlich durchzuführen. Kommerziell kann dieser Betrieb kontinuierlich von der anfänglichen Herstellung der HIPE bis zur Nachbehandlung, die nach der

Bildung eines porösen vernetzten Endpolymeren ausgeführt wird, durchgeführt werden. Im übrigen werden beim dritten Aspekt vorliegender Erfindung, da die Elemente für die Struktur des Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren grundsätzlich wie diejenigen, wie zuvor unter Bezugnahme auf den ersten bis vierten Aspekt vorliegender Erfindung zuvor beschriebenen; sie werden aus nachfolgender Beschreibung weggelassen, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden. Sodann betrifft der fünfte Aspekt vorliegender Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren durch die Stufen des Vermischens einer Ölphase mit einem Gehalt an einem polymerisierenden Monomeren, einem vernetzenden Monomeren und einem oberflächenaktiven Mittel als wesentliche Komponenten und einer Wasserphase, welche Wasser als wesentliche Komponente aufweist, unter Erhalt einer Emulsion mit hoch disperser inneren Phase vom Typ Wasser-in-Öl unter Erhöhung der Temperatur der Emulsion durch Erwärmen auf eine vorgeschriebene Härtungstemperatur, wodurch die Emulsion polymerisiert wird, welches Verfahren sich dadurch auszeichnet, dass die Emulsion in einer Dicke von nicht mehr als 50 mm oder in Form eines Films oder einer Folie ausgebildet wird, und die Temperaturerhöhung der Emulsion unter Verwendung einer wirksamen Wärmeenergiestrahlung bewirkt wird.

**[0114]** Der fünfte Aspekt vorliegender Erfindung erlaubt durch (1) Verringerung der Dicke der gebildeten HIPE auf nicht mehr als 50 mm oder (2) Ausbildung der HIPE in Form eines Films oder einer Folie und anschließende Verwendung einer wirksamen Wärmeenergiestrahlung als Mittel zur Temperaturerhöhung durch Erwärmen, die Polymerisation der HIPE in einer unüblich kurzen Zeit zu vervollständigen. Deshalb kann die HIPE ihr ganzes Volumen hindurch in einer kurzen Zeit polymerisiert werden, ohne den emulgierten Zustand der HIPE zu brechen, und das poröse vernetzte Polymer ist in der Lage, homogene physikalische Eigenschaften zu bekommen, und das Phänomen der Wasserabtrennung während des Verlaufs der Polymerisation wird verhindert. Dieses Verfahren gewährt eine sehr hohe Produktivität und erweist sich in hohem Maße unter kommerziellem Gesichtspunkt als hervorragend.

**[0115]** Übrigens werden im fünften Aspekt vorliegender Erfindung, da jedes der Strukturmerkmale des fünften Aspekts vorliegender Erfindung grundsätzlich wie zuvor unter Bezugnahme auf den ersten bis vierten Aspekt vorliegender Erfindung beschrieben ist, die Strukturmerkmale mit Ausnahme der folgenden bei der nachfolgenden Beschreibung weggelassen, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden.

**[0116]** Bei der Vorrichtung für die Polymerisation, die in (8) von [II], oben, wieder gegeben ist, ist der fünfte Aspekt vorliegender Erfindung unverzichtbar erforderlich, um eine wirksame Wärmeenergiestrahlung als Mittel für die Temperaturerhöhung durch Erwärmen zu benutzen. Der Begriff „wirksame Wärmeenergiestrahlung“, wie er im vorliegenden benutzt wird, bezieht sich auf Strahlung im fernen Infrarot (elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von 20 µm bis 1 mm in einem Infrarotstrahl mit einem Grenzwert roter Farbe eines sichtbaren Strahls bis 1 mm Welle einer Mikrowelle) und auf eine Strahlung im nahen Infrarot (eine elektromagnetische Welle mit einer Wellenlänge von 0,75 µm–20 mm in einer Infrarotstrahlung von einem rotfarbigen Endpunkt der sichtbaren Strahlung bis zu 1 mm Welle der Mikrowelle), welche des Gebrauchs der Strahlungsenergie fähig sind (eine thermische Wirkung, bei der ein von außen in eine gegebene Substanz eingeführter Infrarotstrahl in der Substanz wirksam absorbiert wird, und der in der Lage ist, die Temperatur der Substanz durch Bewirken einer elektromagnetischen Resonanz mit den Atomen der Substanz die Temperatur der Substanz zu erhöhen) und sowie eine Mikrowelle (eine elektromagnetische Welle mit einer Wellenlänge von 1 m bis mehreren mm und einer Frequenz von 300 bis einige 10.000 MHz), die fähig ist ein dielektrisches Hochfrequenzwärmern zu gebrauchen, das von dem Phänomen Gebrauch macht, dass eine isolierende Substanz in einem elektrischen Hochfrequenzfeld (mehrere MHz bis mehrere GHz) Wärme durch Dissipationsverlust zu erzeugen, und den Vorteil mit sich bringt, zu ermöglichen, dass eine gegebene Substanz (vom Innern nach vorne) erwärmt wird. Insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Erhöhung der Rate der Temperaturerhöhung ist es empfehlenswert, eine Strahlung im nahen Infrarot zu verwenden, welche eine hohe Durchdringbarkeit, einen niederen Wärmeverlust, eine hohe Energieeffizienz aufweist, die Übernahme einer einfachen Vorrichtung ermöglicht, und zur Herstellung auf einer Fördervorrichtung (kontinuierliche Polymerisation) passt. Die Strahlung im nahen Infrarot ist bei der Durchführung einer schnellen Temperaturerhöhung zwecks Erreichen der Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen von nicht weniger als 5°C/Minute besonders wirksam, oder wenn die erwünschte Härtungstemperatur 85°C überschreitet.

**[0117]** Als nächstes zeichnet sich das Verfahren aus durch kontinuierliche Herstellung eines porösen vernetzten Polymeren gemäß dem sechsten Aspekt vorliegender Erfindung durch die Stufen des Vermischens einer Ölphase mit einem Gehalt an einem polymerisierenden Monomeren, einem vernetzenden Monomeren und einem oberflächenaktiven Mittel als wesentliche Komponenten und einer Wasserphase mit einem Gehalt an Wasser als wesentliche Komponente, wodurch eine Emulsion mit hoch disperser inneren Phase vom Typ Wasser-in-Öl erhalten wird, des kontinuierlichen Ausbildens der Emulsion, der anschließenden Temperaturerhö-

hung der Emulsion durch Erwärmung unter Verwendung einer wirksamen Wärmeenergiestrahlung und des Polymerisierens der Emulsion bei der Härtungstemperatur. Beim sechsten Aspekt vorliegender Erfindung bilden die Tatsache, dass die HIPE (i) kontinuierlich, vorzugsweise auf einer angetriebenen Fördervorrichtung, gebildet wird, (ii) schnell auf eine vorgeschriebene Härtungstemperatur unter Verwendung einer wirksamen Wärmeenergiestrahlung als Mittel zur Temperaturerhöhung, das zur schnellen Temperaturerhöhung durch Erwärmung geeignet ist, und (iii) bei der Härtungstemperatur gehärtet wird, selbst ein Hauptelement für die Struktur derselben. Gemäß diesem Element kann dieser Aspekt der Erfindung die Funktionen und Wirkungen erreichen, die durch den vierten und den fünften Aspekt vorliegender Erfindung synergistisch erhalten werden.

**[0118]** Übrigens werden die Strukturmerkmale beim sechsten Aspekt vorliegender Erfindung mit Ausnahme folgender aus nachfolgender Beschreibung weggelassen, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, da jedes der Strukturmerkmale des sechsten Aspekts vorliegender Erfindung grundsätzlich wie zuvor bezüglich des ersten bis fünften Aspekts (insbesondere des vierten und fünften Aspekts) vorliegender Erfindung beschrieben sind.

#### BEISPIELE

**[0119]** Nunmehr wird vorliegende Erfindung anhand von Arbeitsbeispielen im Folgenden genauer beschrieben. Die Eigenschaften der porösen vernetzten Polymeren, die in folgenden Arbeitsbeispielen erwähnt sind, wurden gemessen und wie folgt bewertet:

<Grad der Wasserabscheidung und Oberflächenbedingung eines porösen vernetzten Polymeren>

**[0120]** Der Grad der Wasserabscheidung des gegebenen porösen vernetzten Polymeren wurde durch Abtrennung freien Wassers, das in der Nähe des porösen vernetzten Polymeren vorlag und während der Extraktion des gebildeten porösen vernetzten Polymeren aus dem Polymerisationsgefäß durch das poröse vernetzte Polymer nicht zurückgehalten worden war, Auswiegen des abgetrennten freien Wassers, Berechnen des Massenverhältnisses (%) des während der Polymerisation freigesetzten Wassers, und Aufzeichnen der Größe des derart gefunden Werts als Grad der Wasserabscheidung.

<Restlicher Monomerengehalt>

**[0121]** Der restliche Monomerengehalt in einem gegebenen porösen vernetzten Polymeren wurde gefunden, indem man 1,0 g des porösen vernetzten Polymeren zu 200 g Methylchlorid gab, diese zusammen 2 Stunden rührte, sodann das erhaltene Gemisch filtrierte, das Filtrat mit einem Verdampfer zur Trockne einengte, das eingeengte Filtrat in einem Gemisch von Acetonitril/Wasser (Volumenverhältnis: 80/20) löste und die Konzentration ein jeder der restlichen monomeren Komponenten mittels Flüssigkeitschromatographie maß.

<Druckfestigkeit>

**[0122]** Die Druckfestigkeit eines gegebenen porösen vernetzten Polymeren wurde gefunden, indem man die einachsige (in der Richtung der Dicke) Druckfestigkeit des Polymeren bei 24°C unter Verwendung einer Testvorrichtung (hergestellt von Instron Corp. und unter dem Warenzeichen „Instron 1186-RE5500“ im Handel) maß und das Messergebnis in die internationale Einheit (kPa) überführte.

#### BEISPIEL 1

**[0123]** In ein zylindrisches Gefäß, das mit einem Rührer, einer Monomerenkompone, gebildet aus 3,0 Massenteilen (im Folgenden zur Vereinfachung als „Teil“ bzw. „Teile“ bezeichnet) 2-Ethylhexylacrylat und 1,8 Teilen 55%igen Divinylbenzois (unter Verwendung von p-Ethylvinylbenzol als Rest) und 0,25 Teilen Sorbitanmonooleat als öllösliches oberflächenaktives Mittel eingefüllt und gleichmäßig gelöst, um eine Lösung eines Ölphasengemischs (im folgenden als „Ölphase“ bezeichnet) herzustellen. Getrennt hiervon wurde 3 Teile Calciumchlorid in 150 Teilen entionisiertem Wasser zur Herstellung einer wässrigen Lösung (im folgenden als „Wasserphase“ bezeichnet) gelöst und diese wässrige Lösung wurde auf 55°C erwärmt. Die Ölphase wurde bei 55°C gerührt gehalten, und die vorab auf 55°C eingestellte Wasserphase wurde zur gerührten Ölphase innerhalb eines Zeitraums von 5 Minuten zugegeben. Nach Abschluss dieser Zugabe wurde das Rühren der beiden Phasen 10 Minuten fortgesetzt, um eine stabile Emulsion mit hoch disperser Innenphase vom Typ Wasser-in-Öl (HIPE) zu erhalten, die ein Verhältnis W/O von 45/1 aufwies. Die Emulsion und eine Lösung von 0,1 Teil Kaliumpersulfat als wasserlöslicher Polymerisationsinitiator in 10 Teilen entionisiertem Wasser, die zugegeben wurden, wurden zusammen 2 Minuten gerührt. Die erhaltene HIPE wurde in ein rechtwinkliges Polyme-

risationsgefäß aus rostfreiem Stahl gegossen, das eine Länge von 1.100 mm, eine Breite von 100 mm und eine Dicke von 5 mm hatte, um hieraus eine Folie zu bilden und mit einem hierin eingetauchten Thermoelement (das Thermoelement wurde so in die HIPE im noch zu härtenden Zustand eingetaucht, indem es die Konstitution von Jogurt einnahm, um eine Lage im zentralen Teil des Gefäßes einzunehmen; im Vorliegenden ähnlich weiter unten anwendbar) und mit einem auf das Gefäß gelegten oberen Deckel wurde das die HIPE enthaltende Gefäß in ein heißes Wasserbad von 97°C getaucht. Die Temperatur der HIPE erreichte 95°C (Härtungstemperatur) in 1,5 Minuten nach dem Zeitpunkt des Eintauchens in das heiße Wasserbad (die Zeit des Beginns der Temperaturerhöhung). Die Rate dieser Temperaturerhöhung durch Erwärmen betrug 27°C/Minute.

**[0124]** Das Gefäß wurde dem heißen Wasserbad 7 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen entnommen und in ein Eisbad getaucht, um die im Gefäß fortschreitende Polymerisation abzustoppen, unter Erhalt eines gehärteten porösen vernetzten Polymeren (1). Die Menge des Polymerisationsinitiators, welcher während der 7 Minuten völlig zersetzt war, betrug 0,083 Mol-% (bezüglich der monomeren Großkomponenten). Das poröse vernetzte Polymer (1) wurde aus dem Gefäß extrahiert, geprüft, um den Grad der Wasserabscheidung und die Oberflächenbedingung zu bestimmen und sodann auf den restlichen Monomerengehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 angegeben.

#### BEISPIEL 2

**[0125]** Nach dem Verfahren des Beispiels 1, wobei das Polymerisationsgefäß dem heißen Wasserbad 10 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen entnommen wurde, wurde ein poröses vernetztes Polymer (2) erhalten. Die Menge des Polymerisationsinitiators, welche während der 10 Minuten völlig zersetzt war, betrug 0,133 Mol-% (bezogen auf die monomeren Komponenten). Das poröse vernetzte Polymer (2) wurde aus dem Kessel extrahiert, zur Bestimmung des Grades der Wasserabscheidung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomerengehalt und die Druckfestigkeit getestet.

**[0126]** Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 gezeigt.

#### BEISPIEL 3

**[0127]** Die nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 1 hergestellte HIPE wurde in ein rechteckiges Polymerisationsgefäß aus rostfreiem Stahl mit den Abmessungen 1.100 mm Länge, 30 mm Breite und 5 mm Dicke gegossen, und das die HIPE enthaltende Gefäß wurde mit einem hierin eingeführten Thermoelement und bedeckt mit einem oberen Deckel in ein heißes Wasserbad von 97°C getaucht. Die Temperatur der HIPE erreichte 95°C (Härtungstemperatur) in 0,75 Minuten nach dem Zeitpunkt des Eintauchens in das heiße Wasserbad (die Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung). Die Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen betrug 53°C/Minute.

**[0128]** Das Gefäß wurde aus dem heißen Wasserbad 10 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen entnommen und in ein Eisbad gestellt, um das Fortschreiten der Polymerisation im Gefäß abzustoppen, wobei ein gehärtetes poröses vernetztes Polymer (3) anfiel. Die Menge des Polymerisationsinitiators, welche während der 10 Minuten vollständig zersetzt war, betrug 0,154 Mol-% (bezüglich der monomeren Komponenten). Das poröse vernetzte Polymer (3) wurde aus dem Gefäß extrahiert, zur Bestimmung des Grads der Wasserabtrennung und der Oberflächenbedingung geprüft, und sodann auf den restlichen Monomerengehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1, unten, gezeigt.

#### BEISPIEL 4

**[0129]** Die nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 1 hergestellte HIPE wurde in ein rechteckiges Polymerisationsgefäß aus rostfreiem Stahl mit den Abmessungen 1.100 mm Länge, 100 mm Breite und 20 mm Dicke gegossen, und das die HIPE enthaltende Gefäß wurde mit einem darin eingefügten Thermoelement und abgedeckt mit einem oberen Deckel in ein heißes Wasserbad von 97°C getaucht. Die Temperatur der HIPE erreichte 95°C (Härtungstemperatur) in 3 Minuten nach dem Zeitpunkt des Eintauchens in das heiße Wasserbad (die Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung). Die Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen betrug 13°C/Minute.

**[0130]** Das Gefäß wurde dem heißen Wasserbad 10 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen entnommen und in ein Eisbad gestellt, um das Fortschreiten der Polymerisation im Gefäß abzustoppen, wobei ein gehärtetes poröses vernetztes Polymer (4) anfiel. Die Menge des Polymerisationsinitiators, die während der 10 Minuten vollständig zersetzt war, betrug 0,099 Mol-% (bezogen auf die monomeren Kompo-

nenten). Das poröse vernetzte Polymer (4) wurde aus dem Gefäß extrahiert, zur Bestimmung des Grads der Wasserabscheidung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomergehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 gezeigt.

#### BEISPIEL 5

**[0131]** In ein zylindrisches Gefäß, das mit einem Rührer ausgestattet war, wurde eine monomere Komponente, gebildet aus 3,0 Teilen 2-Ethylhexylacrylat und 1,8 Teilen eines 55%igen Divinylbenzols (unter Verwendung von p-Ethylvinylbenzol als Rest) und 0,25 Teile Sorbitanmonooleat als öllösliches oberflächenaktives Mittel gefüllt und zur Herstellung einer Ölphase gleichmäßig gelöst. Getrennt hiervon wurden 3 Teile Kalziumchlorid in 150 Teilen entionisiertem Wasser gelöst, um eine Wasserphase herzustellen, und diese Wasserphase wurde auf 65°C erwärmt. Die Ölphase wurde bei 65°C gerührt gehalten, und die vorab auf 65°C eingestellte Wasserphase wurde zur gerührten Ölphase innerhalb eines Zeitraums von 5 Minuten zugegeben. Nach Abschluss der Zugabe wurde das Rühren der beiden Phasen 10 Minuten fortgesetzt, um eine stabile Emulsion hoch dispergierter innerer Phase vom Typ Wasser-in-Öl zu erhalten (HIPE, welche ein W/O-Verhältnis von 45/1 hatte. Die Emulsion und eine Lösung von 0,1 Teilen Kaliumpersulfat als wasserlöslicher Polymerisationsinitiator in 10 Teilen entionisiertem Wasser, das zugegeben wurde, wurden zusammen 2 Minuten gerührt. Die erhaltene HIPE wurde in ein rechteckiges Polymerisationsgefäß aus rostfreiem Stahl gegossen, das die Abmessungen 1.100 mm Länge, 100 mm Breite und 5 mm Dicke hatte, und mit einem hierin eingetauchten Thermoelement und abgedeckt mit einem oberen Deckel wurde das Gefäß mit einem Gehalt an der HIPE in ein heißes Wasserbad bei 98°C eingetaucht. Die Temperatur der HIPE erreichte 95°C (Härtungstemperatur) innerhalb von 1,5 Minuten nach dem Zeitpunkt des Eintauchens in das heiße Wasserbad (die Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung). Die Rate dieses Temperaturerhöhung durch Erwärmen betrug 20°C/Minute.

**[0132]** Das Gefäß wurde dem heißen Wasserbad 10 Minuten nach Beginn des Temperaturanstiegs durch Erwärmen entnommen und in ein Eisbad getaucht, um das Fortschreiten der Polymerisation im Gefäß abzustoppen, unter Erhalt eines gehärteten porösen vernetzten Polymeren (5). Die Menge des Polymerisationsinitiators, der vollständig während der 10 Minuten zersetzt war, betrug 0,143 Mol-% (bezogen auf die monomeren Komponenten). Das poröse vernetzte Polymer (5) wurde aus dem Gefäß extrahiert, zur Bestimmung des Grads der Wasserabscheidung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomergehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 1 gezeigt.

#### BEISPIEL 6

**[0133]** Nach dem Verfahren des Beispiels 5 wurde unter Veränderung von 0,1 Teil Kaliumpersulfat auf 0,25 Teile Natriumsulfat und Eintauchen des Gefäßes während 5 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen ein poröses vernetztes Polymer (6) erhalten. Die Menge des Polymerisationsinitiators, der während der 5 Minuten vollständig zersetzt war, betrug 0,167 Mol-% (bezogen auf die monomeren Komponenten). Das poröse vernetzte Polymer (6) wurde aus dem Gefäß extrahiert, zur Bestimmung des Grades der Wasserabscheidung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomerengehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1, weiter unten, enthalten.

#### BEISPIEL 7

**[0134]** Nach dem Verfahren des Beispiels 5 wurde unter Veränderung von 0,1 Teil Kaliumpersulfat auf 0,25 Teile Natriumpersulfat, Gießen der gebildeten HIPE in ein rechteckiges Polymerisationsgefäß aus BET der Abmessungen 1.100 mm Länge, 100 mm Breite und 20 mm Dicke und Eintauchen des die HIPE enthaltenden Gefäßes in ein heißes Wasserbad bei 98°C, wobei ein Thermoelement in die HIPE eingefügt, und ein oberer Deckel aufgelegt wurde, ein poröses vernetztes Polymer (7) erhalten. In diesem Beispiel erreichte die Temperatur der HIPE 95°C (die Härtungstemperatur) in 3,0 Minuten nach dem Zeitpunkt des Eintauchens in das heiße Wasserbad (die Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung). Die Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen betrug 10°C/Minute.

**[0135]** Das Gefäß wurde dem heißen Wasserbad 7 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen entnommen und in ein Eisbad getaucht, um das Fortschreiten der Polymerisation im Gefäß abzustoppen, wobei ein gehärtetes poröses vernetztes Polymer (7) anfiel. Die Menge des Polymerisationsinitiators, der während der 7 Minuten vollständig zersetzt war, betrug 0,264 Mol-% (bezogen auf die monomeren Komponenten). Das poröse vernetzte Polymer (7) wurde aus dem Gefäß extrahiert, zur Bestimmung des Grads der Wasserabscheidung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomerengehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 enthalten.

## BEISPIEL 8

**[0136]** Durch Zugabe von 0,25 Teilen Sorbitanmonooleat als öllösliches oberflächenaktives Mittel zu einer monomeren Komponente, gebildet aus 3,00 Teilen 2-Ethylhexylacrylat und 1,80 Teilen eines 55%igen Divinylbenzols (unter Verwendung von p-Ethylvinylbenzol als Rest) und gleichmäßiges Lösen derselben. Getrennt hiervon wurde eine Wasserphase hergestellt, indem man 3 Teile Calciumchlorid und 0,1 Teile Kaliumpersulfat als wasserlöslicher Polymerisationsinitiator in 150 Teilen entionisiertem Wasser löste und diese Wasserphase auf 65°C erwärme. Die Ölphase und die Wasserphase wurden kontinuierlich bei einem W/O-Verhältnis von 45/1 in eine Rührvorrichtung eingebracht und vermischt, sowie, gehalten bei 65°C, emulgiert. Die Emulsion mit hoch disperser innerer Phase vom Typ Wasser-in-Öl, (HIPE), die sich hierbei bildete, wurde kontinuierlich aus der Rührvorrichtung extrahiert und sodann kontinuierlich in Form einer Folie der angenäherten Abmessungen 50 cm Breite und 5 mm Dicke einem Band zugeführt, das horizontal angebracht war und bei einer festgelegten Rate in Bewegung gehalten wurde, (bzw. hierauf geformt). Die HIPE wurde polymerisiert indem man sie durch eine Polymerisationszone, innerhalb eines Zeitraums von etwa 20 Minuten führte, welche auf etwa 90°C reguliert wurde, wobei ein poröses vernetztes Polymer (8) anfiel. Die Menge des Polymerisationsinitiators, welcher vollständig zersetzt war, in diesem porösen vernetzten Polymeren (8) betrug etwa 0,18 Mol-% (bezüglich der monomeren Komponenten). In dieser kontinuierlichen Polymerisationsvorrichtung erreichte die Temperatur der HIPE 90°C (Härtungstemperatur 3 Minuten nach der Zeit, wo die HIPE in die Polymerisationszone gefördert war (die Zeit für den Beginn des Temperaturanstiegs). Die Rate des Temperaturanstiegs der HIPE durch Erwärmen betrug 8,3°C/Minute. Das poröse vernetzte Polymer (8) wurde aus der Vorrichtung extrahiert, zur Bestimmung des Grades der Wasserabtrennung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomerengehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 gezeigt.

## BEISPIEL 9

**[0137]** Durch Zugabe von 25 Teilen Sorbitanmonooleat als öllösliches oberflächenaktives Mittel zu einer monomeren Komponente, gebildet aus 300 Teilen 2-Ethylhexylacrylat und 180 Teilen eines 55%igen Divinylbenzols (unter Verwendung von p-Ethylvinylbenzol als Rest) und gleichmäßiges Auflösen wurde eine Ölphase hergestellt. Getrennt hiervon wurde eine Wasserphase durch Auflösen von 3 Teilen Calciumchlorid und 10 Teilen Kaliumpersulfat als wasserlöslicher Polymerisationsinitiator in 15.000 Teilen entionisiertem Wasser hergestellt, und diese Wasserphase wurde auf 65°C erwärmt. Die Ölphase und die Wasserphase wurden kontinuierlich bei einem W/O-Verhältnis von 45/1 einer Rührvorrichtung in Form einer Folie mit den ungefähren Abmessungen 50 cm Breite und 5 mm Dicke auf ein horizontal angebrachtes Band zugeführt, das bei einer festen Rate in Bewegung gehalten wurde (bzw. hierauf gebildet). Die HIPE wurde polymerisiert, indem man sie durch einen nahen Infrarot-Ofen mit einer Ausgangsleistung von 11 kW innerhalb eines Zeitraums von etwa 2 Minuten führte sowie durch eine Polymerisationszone, die auf etwa 95°C reguliert war, innerhalb eines Zeitraums von etwa 8 Minuten, wobei ein poröses vernetztes Polymer (9) anfiel. In dieser kontinuierlichen Polymerisationsvorrichtung erreichte die Temperatur der HIPE 95°C (Härtungstemperatur) etwa 1,5 Minuten nach dem Zeitpunkt, wo die HIPE in die Polymerisationszone gefördert war (die Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung). Die Rate der Temperaturerhöhung der HIPE durch Erwärmen betrug 20°C/Minute. Die Menge des Polymerisationsinitiators, welcher in diesem porösen vernetzten Polymer (9) vollständig zersetzt war, betrug etwa 0,143 Mol-%. Das poröse vernetzte Polymer (9) wurde aus der Vorrichtung extrahiert, geprüft, um den Grad der Wasserabscheidung und die Oberflächenbedingung zu bestimmen, sodann auf den restlichen Monomerengehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1, unten, gezeigt.

## BEISPIEL 10

**[0138]** Durch Zugabe von 25 Teilen Sorbitanmonooleat als öllösliches oberflächenaktives Mittel zu einer Monomerenkomponente, gebildet aus 300 Teilen 2-Ethylhexylacrylat und 180 Teilen 55%igen Divinylbenzols (unter Verwendung von p-Ethylvinylbenzol als Rest) und gleichmäßiges Auflösen derselben wurde eine Ölphase hergestellt. Getrennt hiervon wurde eine Wasserphase durch Lösen von 3 Teilen Kalziumchlorid und 25 Teilen Kaliumpersulfat als wasserlöslicher Polymerisationsinitiator in 15.000 Teilen entionisiertem Wasser hergestellt, und diese Wasserphase wurde auf 65°C erwärmt. Die Ölphase und die Wasserphase wurden kontinuierlich bei einem Verhältnis W/O von 45/1 einer Rührvorrichtung zugeführt und hierin vermischt und emulgiert, wobei sie auf 65°C gehalten wurden. Die Emulsion mit hoch disperser innerer Phase vom Typ Wasser-in-Öl (HIPE), die sich hierbei bildete, wurde kontinuierlich aus der Rührvorrichtung extrahiert und sodann kontinuierlich in Form einer Folie der Abmessungen von nahezu 50 cm Breite und 5 mm Dicke einem Band zugeführt, das horizontal angebracht und bei einer festgelegten Rate in Bewegung gehalten wurde, (bzw. hierauf geformt). Die HIPE wurde polymerisiert, indem man sie durch einen nahen Infrarot-Ofen mit einer Ausgangsleistung von 13

kW innerhalb eines Zeitraums von etwa 1 Minute und innerhalb eines Zeitraums von etwa 4 Minuten durch eine Polymerisationszone geführt, die auf etwa 95°C reguliert war, um ein poröses vernetztes Polymer (10) zu erhalten. In dieser kontinuierlichen Polymerisationsvorrichtung erreichte die Temperatur der HIPE 95° (Härtungs-temperatur) etwa 1,5 Minuten nach dem Zeitpunkt, wo die HIPE in die Polymerisationszone gefördert war (die Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung). Die Rate der Temperaturerhöhung der HIPE durch Erwärmen betrug 20°C/Minute. Die Menge des Polymerisationsinitiators, der in diesem porösen vernetzten Polymeren (10) völlig zersetzt war, betrug etwa 0,406 Mol-%. Das poröse vernetzte Polymer (10) wurde aus der Vorrichtung extrahiert, zur Bestimmung des Grades der Wasserabscheidung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomergehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 gezeigt.

#### BEISPIEL 11

**[0139]** In ein zylindrisches Gefäß, das mit einem Rührer ausgestattet war, wurden eine monomere Komponente, gebildet aus 3,0 Teilen 2-Ethylhexylacrylat und 1,8 Teilen eines 55%igen Divinylbenzols (unter Verwendung von p-Ethylvinylbenzol als Rest) und 0,25 Teilen Sorbitanmonooleat als öllösliches oberflächenaktives Mittel gefüllt und gleichförmig gelöst, um eine Ölphasengemischlösung herzustellen. Getrennt hiervon wurden 9 Teile Kalziumchlorid in 208,2 Teilen entionisiertem Wasser zur Herstellung einer wässrigen Wasserphasenlösung gelöst, und diese wässrige Lösung wurde auf 55°C erwärmt. Die Ölphase wurde bei 55°C gerührt gehalten, und die vorab auf 55°C eingestellte Wasserphase wurde zur gerührten Ölphase innerhalb eines Zeitraums von 5 Minuten zugegeben. Nach Abschluss dieser Zugabe wurde das Rühren dieser beiden Phasen 10 Minuten fortgesetzt, um eine stabile Emulsion mit einer hoch dispersen inneren Phase vom Typ Wasser-in-Öl (HIPE) mit einem W/O-Verhältnis von 45/1 zu erhalten. Die HIPE und eine wässrige Lösung mit einem Gehalt an 0,1 Teilen Kaliumpersulfat als wasserlöslicher Polymerisationsinitiator, gelöst in 10 Teilen entionisiertem Wasser, wurden zusammen 2 Minuten gerührt. Die erhaltene HIPE wurde in ein rechteckiges Polymerisationsgefäß aus rostfreiem Stahl der Abmessungen 1.100 mm Länge, 100 mm Breite und 5 mm Dicke zur Bildung einer Folie hieraus gegossen, und mit einem hierin eingetauchten Thermoelement und einem auf das Gefäß gelegten oberen Deckel wurde dieses Gefäß, das die HIPE enthielt, in ein heißes Wasserbad bei 97°C getaucht. Die Temperatur der HIPE erreichte 95° (Härtungstemperatur) in 1,5 Minuten nach dem Zeitpunkt des Eintauchens in das heiße Wasserbad (die Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung). Die Rate dieser Temperaturerhöhung durch Erwärmen betrug 27°C/Minute.

**[0140]** Das Gefäß wurde 7 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen dem heißen Wasserbad entnommen und in ein Eisbad getaucht, um das Fortschreiten der Polymerisation im Gefäß abzustoppen, wobei ein gehärtetes poröses vernetztes Polymer (11) anfiel. Die Menge des Polymerisationsinitiators, welche während der 7 Minuten vollständig zersetzt war, betrug 0,083 Mol-% (bezogen auf die Monomerenkomponenten). Das poröse vernetzte Polymer (11) wurde aus dem Gefäß extrahiert, zur Bestimmung des Grades der Wasserabscheidung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomerengehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1, unten, enthalten.

#### BEISPIEL 12

**[0141]** Nach dem Verfahren des Beispiels 11, wobei das Polymerisationsgefäß aus dem heißen Wasserbad 10 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen entnommen wurde, wurde ein poröses vernetztes Polymer (12) erhalten. Die Menge des Polymerisationsinitiators, der während der 10 Minuten völlig zersetzt war, betrug 0,133 Mol-% (bezogen auf die Monomerenkomponenten). Das poröse vernetzte Polymer (12) wurde aus dem Gefäß extrahiert, zur Bestimmung des Grades der Wasserabscheidung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomergehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 gezeigt.

#### BEISPIEL 13

**[0142]** In ein zylindrisches Gefäß, das mit einem Rührer ausgestattet war, wurden eine monomere Komponente, gebildet aus 3,0 Teilen 2-Ethylhexylacrylat und 1,8 Teilen eines 55%igen Divinylbenzols (unter Verwendung von p-Ethylvinylbenzol als Rest) und 25 Teilen Sorbitanmonooleat als öllösliches oberflächenaktives Mittel gefüllt und gleichmäßig gelöst, um eine Ölphasengemischlösung herzustellen. Getrennt hiervon wurden 9 Teile Kalziumchlorid in 218,2 Teilen entionisiertem Wasser gelöst, um eine wässrige Wasserphasenlösung herzustellen, und diese wässrige Lösung wurde auf 55°C erwärmt. Die Ölphase wurde bei 55°C gerührt gehalten, und die vorab auf 55°C eingestellte Wasserphase wurde zur gerührten Ölphase innerhalb eines Zeitraums von 5 Minuten zugegeben. Nach Abschluss dieser Zugabe wurde das Rühren der beiden Phasen 10

Minuten fortgesetzt, wobei eine stabile Emulsion mit hoch disperser innerer Phase vom Typ Wasser-in-Öl mit einem W/O-Verhältnis von 45/1 anfiel. Die HIPE und 0,1 Teil tert.-Butylperoxy(2-ethylhexanoat) als öllöslicher Polymerisationsinitiator, hierzu zugegeben, wurden zusammen 2 Minuten gerührt. Die erhaltene HIPE wurde in ein rechteckiges Polymerisationsgefäß aus rostfreiem Stahl mit den Abmessungen 1.100 mm Länge, 100 mm Breite und 5 mm Dicke gegossen und, mit einem hierin eingetauchten Thermoelement und aufgebrachtem oberen Deckel wurde das Gefäß, das die HIPE enthielt, in ein heißes Wasserbad bei 97°C getaucht. Die Temperatur der HIPE erreichte 95°C (Härtungstemperatur innerhalb von 0,4 Minuten nach dem Zeitpunkt des Eintauchens in das Wasserbad (die Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung). Die Rate dieser Temperaturerhöhung durch Erwärmen betrug 27°C/Minute.

**[0143]** Das Gefäß wurde dem heißen Wasserbad 7 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen entnommen und in ein Eisbad gestellt, um die im Gefäß fortschreitende Polymerisation abzustoppen, wobei ein gehärtetes poröses vernetztes Polymer (13) anfiel. Die Menge des Polymerisationsinitiators, welcher während der 7 Minuten vollständig zersetzt war, betrug 0,099 Mol-% (bezogen auf die Monomerenkomponenten). Das poröse vernetzte Polymer (13) wurde aus dem Gefäß extrahiert, zur Bestimmung des Grades der Wasserabscheidung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomerengehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind weiter unten in Tabelle 1 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0144]** Etwa 450 ml der HIPE, erhalten nach dem Verfahren des Beispiels 1 mit einem Gehalt an einem Polymerisationsinitiator, und auf 65°C gehalten, wurden in ein zylindrisches Gefäß aus Polypropylen mit einem Durchmesser von 90 mm (mit einem Innenvolumen von 500 ml gegossen, und das Gefäß, das die HIPE enthielt, wurde in ein heißes Wasserbad bei 98°C getaucht, mit einem in den Mittelteil des Gefäßes eingetauchten Thermoelements und einem aufgebrachten oberen Deckel. Die HIPE hatte eine Dicke von etwa 80 mm. Die Temperatur der HIPE erreichte 90°C (die Härtungstemperatur) in 90 Minuten nach dem Zeitpunkt des Eintauchens in das heiße Wasser (die Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung). Die Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen betrug 0,28°C/Minute.

**[0145]** Das zuvor beschriebene Verfahren wurde wiederholt. Das Gefäß wurde dem heißen Wasserbad 10 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen (nach insgesamt 10 Minuten entnommen) und in ein Eisbad getaucht, um die fortschreitende Polymerisation im Gefäß abzustoppen, wobei ein poröses vernetztes Polymer (1) zum Vergleich erhalten wurde. Die Menge des Polymerisationsinitiators, der während der 10 Minuten vollständig zersetzt war, betrug 0,0084 Mol-% (bezüglich der monomeren Komponenten). Dieses poröse vernetzte Polymer (1) zu Vergleichszwecken war in der Form eines Weichjogurts, was anzeigt, dass das restliche Monomer nicht völlig auf 55% polymerisiert war. Es konnte nicht auf andere Eigenschaften getestet werden. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 enthalten.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0146]** Etwa 450 ml der nach dem Verfahren des Beispiels 1 erhaltenen HIPE mit einem Gehalt an einem Polymerisationsinitiator, die bei 65°C gehalten wurde, wurden in ein zylindrisches Gefäß aus Polypropylen mit einem Durchmesser von 90 mm (das ein Innenvolumen von 500 ml hatte) gegossen, und das Gefäß, welches die HIPE enthielt, wurde in ein heißes Wasserbad bei 98°C getaucht, wobei im Mittelteil des Gefäßes ein Thermoelement eingetaucht, und das Gefäß mit einem oberen Deckel bedeckt war. Die HIPE hatte eine Dicke von etwa 80 mm. Die HIPE erreichte 90°C (Härtungstemperatur) in 90 Minuten nach dem Zeitpunkt des Eintauchens in das heiße Wasser (die Zeit für den Beginn der Temperaturerhöhung). Die Rate der Temperaturerhöhung durch Erwärmen betrug 0,28°C/Minute.

**[0147]** Das Gefäß wurde dem heißen Wasserbad 120 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen entnommen und in ein Eisbad getaucht, um das Fortschreiten der Polymerisation im Gefäß abzustoppen, wobei ein poröses vernetztes Polymer (2) zum Vergleich erhalten wurde. Die Menge des Polymerisationsinitiators, der während der 120 Minuten vollständig zersetzt war, betrug 0,417 Mol-% (bezogen auf die Monomerkomponente). Dieses poröse vernetzte Polymer (2) zum Vergleich wurde zur Bestimmung des Grades der Wasserabscheidung und der Oberflächenbedingung geprüft und sodann auf den restlichen Monomerengehalt und die Druckfestigkeit getestet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 enthalten.

#### Vergleichsbeispiel 3

**[0148]** Etwa 450 ml der nach dem Verfahren des Beispiels 1 erhaltenen HIPE wurden in ein zylindrisches Ge-

fäß aus Polypropylen mit einem Durchmesser von 90 mm (und mit einem Innenvolumen von 500 ml) gegossen. Die HIPE hatte eine Dicke von etwa 80 mm. Das Gefäß wurde mit einem in seinen Mittelteil eingefügten Thermoelement und abgedeckt mit einem oberen Deckel zur Temperaturerhöhung bei einer Hochfrequenz-Ausgangsleistung von 500 W in einer Vorrichtung erwärmt, welche zum Erzeugen einer Mikrowelle von 2.450 MHz unter Verwendung eines Oszillators angepasst war, der durch ein kontinuierliches Abgabemagnetron betrieben wurde. Da diese Vorrichtung das in der HIPE enthaltene Wasser selektiv erwärmte, siedete eine beträchtliche Wassermenge bevor das Innere der HIPE 90°C erreichte, und die HIPE brach zusammen. Infolgedessen wurde der Betrieb 4 Minuten nach Beginn der Temperaturerhöhung durch Erwärmen abgebrochen.

**Tabelle 1**

	Bildungs-temperatur Der HIPE (°C)	Dicke d. HIPE während d. Polymerisation (mm)	Zeit f. d. Temperatur-anstieg durch Erwärmen (t-t <sub>0</sub> ) (Minute)	Temperatur-anstieg durch Erwärmen (°C/Minute)	Härtungs-temperatur (T <sub>1</sub> ) (°C)
Beispiel 1	Poröses vernetztes Polymer (1)	55	5	1,5	27
Beispiel 2	Poröses vernetztes Polymer (2)	55	5	1,5	27
Beispiel 3	Poröses vernetztes Polymer (3)	55	5	0,75	53
Beispiel 4	Poröses vernetztes Polymer (4)	55	20	3	13
Beispiel 5	Poröses vernetztes Polymer (5)	65	5	1,5	20
Beispiel 6	Poröses vernetztes Polymer (6)	65	5	1,5	20
Beispiel 7	Poröses vernetztes Polymer (7)	65	20	3	10
Beispiel 8	Poröses vernetztes Polymer (8)	65	etwa 5	3	8,3
Beispiel 9	Poröses vernetztes Polymer (9)	65	5	1,5	20
Beispiel 10	Poröses vernetztes Polymer (10)	65	5	1,5	20
Beispiel 11	Poröses vernetztes Polymer (11)	55	5	1,5	27
Beispiel 12	Poröses vernetztes Polymer (12)	55	5	1,5	27
Beispiel 13	Poröses vernetztes Polymer (13)	55	5	1,5	27
Vergleichs-beispiel 1	Poröses vernetztes Vergleichspolymer (1)	65	80	10	0,28
Vergleichs-beispiel 2	Poröses vernetztes Vergleichspolymer (2)	65	80	90	0,28
Vergleichs-beispiel 3	Poröses vernetztes Vergleichspolymer (3)	55	80	4	-
					-

Tabelle 1ff.

		Polymerisationszeit (Minute)	Grad d. Wasser-Abtrennung (%)	Oberflächenbedingung d. porösen vernetzten Polymeren	Gehalt an restl. Monomer (%)	Druck- Festigkeit (kPa)
Beispiel 1	Poröses vernetztes Polymer (1)	7	2	gleichmäßig	<0,1	8,3
Beispiel 2	Poröses vernetztes Polymer (2)	10	3	gleichmäßig	<0,1	9,0
Beispiel 3	Poröses vernetztes Polymer (3)	10	3	gleichmäßig	<0,1	8,3
Beispiel 4	Poröses vernetztes Polymer (4)	10	2	gleichmäßig	<0,1	8,3
Beispiel 5	Poröses vernetztes Polymer (5)	10	2	gleichmäßig	<0,1	9,0
Beispiel 6	Poröses vernetztes Polymer (6)	5	3	gleichmäßig	<0,1	8,3
Beispiel 7	Poröses vernetztes Polymer (7)	5	4	gleichmäßig	<0,1	8,3
Beispiel 8	Poröses vernetztes Polymer (8)	10	3	gleichmäßig	<0,1	8,3
Beispiel 9	Poröses vernetztes Polymer (9)	10	3	gleichmäßig	<0,1	8,3
Beispiel 10	Poröses vernetztes Polymer (10)	5	2	gleichmäßig	<0,1	8,3
Beispiel 11	Poröses vernetztes Polymer (11)	7	2	gleichmäßig	<0,1	9,0
Beispiel 12	Poröses vernetztes Polymer (12)	10	2	gleichmäßig	<0,1	9,1
Beispiel 13	Poröses vernetztes Polymer (13)	7	3	gleichmäßig	<0,1	9,0
Vergleichsbeispiel 1	Vergleichspolymer (1)1	10	unpolymerisiert	unpolymerisiert jogurtähnlich	55	nicht bestimmt
Vergleichsbeispiel 2	Vergleichspolymer (2)	120	5	gleichmäßig	<0,1	9,0
Vergleichsbeispiel 3	Vergleichspolymer (3)			Zusammenbruch der HIPE		

## INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

**[0149]** Vorliegende Erfindung gestattet die Polymerisation einer HIPE in einer derart außergewöhnlich kurzen Zeit wie nicht mehr als 30 Minuten, vorzugsweise nicht mehr als 10 Minuten, ohne Brechen des emulgierten Zustands der HIPE. Infolgedessen ist die HIPE in der Lage, den emulgierten Zustand stabil beizubehalten und mit hoher Effizienz ein poröses vernetztes Polymer zu bilden, das sich durch seine Absorptionseigenschaften

auszeichnet.

**[0150]** Das Verfahren zur Herstellung gemäß vorliegender Erfindung ist in der Lage, ein poröses vernetztes Polymer durch kontinuierliche Polymerisation mit sehr hoher Produktivität herzustellen, weshalb es unter kommerziellem Gesichtspunkt hervorragend ist.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen, vernetzten Polymers, das die Schritte aufweist, bei denen man eine Ölphase, die ein polymerisierendes Monomer, ein vernetzendes Monomer und einen oberflächenaktiven Stoff als wesentliche Komponenten aufweist, mit einer Wasserphase, die Wasser als wesentliche Komponente aufweist, mischt, wodurch eine Wasser in Öl hochdisperse Phase Emulsion erhalten wird, und die Emulsion auf eine Härtetemperatur im Bereich von 60 bis 110°C aufheizt, wodurch man die Emulsion polymerisiert, wobei die Emulsion mit einer Dicke von nicht mehr als 50 mm gebildet wird und die Temperaturerhöhungsr率 der Emulsion nicht geringer als 5°C pro Minute ist.
2. Verfahren, wie in Anspruch 1 dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsion in Form eines Films oder einer Folienbahn gebildet ist.
3. Verfahren, wie in Anspruch 1 oder Anspruch 2, dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturerhöhungsr率 der Emulsion im Bereich von 5 bis 60°C pro Minute ist.
4. Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterschied zwischen der Temperatur, bei der die Emulsion gebildet wird, und der Härtetemperatur der Emulsion im Bereich von 2 bis 50°C liegt.
5. Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur, bei der die Emulsion gebildet wird, im Bereich von 40 bis 95°C liegt.
6. Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtetemperatur der Emulsion im Bereich von 80 bis 110°C liegt.
7. Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeit zum Polymerisieren der Emulsion innerhalb von 30 Minuten liegt.
8. Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsion zur Temperaturerhöhung durch die Verwendung einer wirksamen, thermischen Energiestrahlung geheizt wird.
9. Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass die wirksamen, thermischen Energiestrahlung nahe Infrarotstehlung ist.
10. Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsion in Gegenwart von einem Polymerisationsinitiator polymerisiert wird und die Menge an Polymerisationsinitiator, der sich während der Polymerisationszeit vollständig zersetzt, so geregelt ist, dass sie in den Bereich von 0,05 bis 2,0 Mol-%, basierend auf der Menge der Monomerkomponenten, fällt.
11. Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsion fortlaufend einer Reihe von Schritten unterworfen wird, beginnend bei dem Schritt zur Bildung bis zum Schritt der Polymerisation.
12. Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 dargelegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsion kontinuierlich gebildet wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

