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

(10) **DE 600 20 110 T2** 2006.01.19

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 173 639 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 20 110.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB00/00257**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 906 558.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/58546**
(86) PCT-Anmeldetag: **10.03.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **05.10.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.01.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **11.05.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.01.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***D06M 15/263*** (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
A61L 15/60 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
280458 **30.03.1999** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Stockhausen GmbH, 47805 Krefeld, DE

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

(72) Erfinder:
MESSNER, A., Bernfried, Greensboro, US; HSU, Whei-Neen, Greensboro, US; AGNE, A., Robert, Greensboro, US

(54) Bezeichnung: **VERNETZBARE POLYMERE ZUR HERSTELLUNG VON VERNETZBAREN POLYMEREN**

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 eingelegt, 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] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein Polymere, die wässrige Flüssigkeiten (wie Wasser, Blut und Urin) absorbieren, und sie betrifft insbesondere superabsorbierende Polymere, welche diejenigen absorbierenden Polymere sind, die über das 10fache ihres Gewichts an Wasser absorbieren können. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere superabsorbierende Vor-Polymere, die vernetzt werden, um superabsorbierende Polymere zu bilden, wenn sie Strahlung, wie Erhitzen, ausgesetzt werden.

Definitionen der Abkürzungen

Abkürzungen	Definitionen
X-vernetzen	vernetzen
SAP	superabsorbierendes Polymer, ein Polymer, dass über das 10fache seines Gewichts an Wasser absorbiert
Vor-SAP	ein Polymer, das kein SAP ist und das bei Erhitzen zu einem SAP werden kann
CAA	Verbundabsorptionsvermögen
CRC	Zentrifugenretentionsvermögen
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
GAA	Eisacrylsäure (kristallisierte Acrylsäure)(glacial acrylic acid)
PA	Polyacrylat
HPA	Hydroxypropylacrylat
N-MMA	N-Methylolmethacrylamid
NaOH	Natriumhydroxid
2-ME	2-Mercaptoethanol
DI	entionisiert
mg	Milligramm
ml	Milliliter
g	Gramm
mm	Millimeter
cm	Zentimeter
psi	Pfund pro Quadratzoll
ppm	Teile pro Million
VOC	flüchtige organische Verbindung
UV	ultraviolett

Hintergrund der Erfindung

[0002] Der allgemeine Hintergrund zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren kann dem Zeitschriftenartikel „Keeping Dry with Superabsorbent Polymers", Chemtech, (September, 1994) von Buchholz entnommen werden. Dieser Artikel enthält eine ausgezeichnete Auseinandersetzung mit herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren, von denen einige funktionelle Sulfonatgruppen und einige funktionelle Carbxylsäuregruppen aufweisen. Weiterhin werden verschiedene Anwendungen für superabsorbierende Polymere, wie in Einwegwindeln, in einem abdichtenden Verbundstoff zwischen Zementblöcken, die die Wände für Unterwassertunnel bilden und in Bändern zur Wasserabdichtung in Glasfaserfilamenten und Kabeln zur Leitung von Strom genannt.

[0003] Mehr allgemeiner Hintergrund im Hinblick auf verschiedene superabsorbierende Polymere und ihre Herstellungsverfahren kann dem U.S.-Patent 5,229,466 (erteilt am 20. Juli 1993) von Brehm und Mertens; U.S.-Patent 5,408,019 (erteilt am 18. April 1995) von Mertens Dahmen und Brehm; und U.S.-Patent 5,610,220 (erteilt am 11. März 1997) von Klimmek und Brehm entnommen werden, von denen alle an Chemische Fabrik Stockhausen GmbH abgetreten sind.

[0004] Eine weitere gute Auseinandersetzung mit dem Hintergrund im Hinblick auf die Verfahren zur Herstel-

lung von superabsorbierenden Polymeren kann dem U.S.-Patent 5,409,771 (erteilt am 25. April 1995) von Dahmen und Mertens, Abtreter an die Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, entnommen werden. Dieses Patent erwähnt insbesondere, dass käuflich erwerbbare superabsorbierende Polymere im allgemeinen vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymere sind, deren Carboxylgruppen teilweise mit Natriumhydroxid oder mit Kaliumhydroxid neutralisiert sind. Es wird außerdem erwähnt, dass die superabsorbierenden Polymere durch zwei Verfahren hergestellt werden. Ein Verfahren ist das Lösungsmittelpolymerisationsverfahren und das andere Verfahren das inverse Suspensions- oder das Emulsionspolymerisationsverfahren.

[0005] In dem Lösungsmittelpolymerisationsverfahren wird eine wässrige Lösung, zum Beispiel teilweise neutralisierte Acrylsäure und ein Multifunktionsnetzwerk bildendes Vernetzungsmittel durch Radikalpolymerisation in ein Gel umgewandelt, worauf typischerweise eine Wärmebehandlung folgt. Das Ergebnis wird getrocknet, gemahlen und in die gewünschte Teilchengröße gesiebt.

[0006] Bei dem inversen Suspensionspolymerisations- oder Emulsionspolymerisationsverfahren wird zum Beispiel eine wässrige Lösung einer teilneutralisierten Acrylsäure, in einem hydrophoben organischen Lösungsmittel unter Einsatz von Kolloiden oder Emulgatoren dispergiert. Dann wird die Polymerisation durch Radikalstarter in Gang gesetzt. Wasser wird azeotropisch aus dem Reaktionsgemisch nach Beendigung der Polymerisation entfernt, worauf typischerweise eine Wärmebehandlung folgt. Das entstandene Produkt wird dann gefiltert und getrocknet. Die Netzwerk bildende Vernetzung wird typischerweise durch Auflösung eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels in einer Monomerlösung erreicht.

[0007] Insbesondere im Hinblick auf den Einsatz von Wärme zum Bewirken der Vernetzung, beschreibt die Offenlegungsschrift des EP-Patentes 0 397 410 A2 (offengelegt am 14. November 1990) von Allen, Abtreter an Allied Colloids Limited, ein wasserlösliches, im Wesentlichen lineares Polymer, das durch Co-Polymerisation einer wasserlöslichen Mischung monoethylenisch ungesättigter Monomere, beinhaltend Carbonsäuremonomere, wie Acrylsäure und ein Hydroxylmonomer der Formel $CHR^1=CR^2$-Y-M_a-OH, in der R^1 Wasserstoff oder Carboxyl; R^2 Wasserstoff, Carboxyl oder Methyl; Y Sauerstoff, CH_2O oder COO; M alkylenoxy und a mindestens 5 ist, hergestellt wird. Nachdem das Polymer durch Extrusion oder durch andere Formgebung einer wässrigen Lösung des Polymers ausgestaltet worden ist, wird es vernetzt, wie zum Beispiel erhitzt auf oberhalb von 150°C, typischerweise bei 220°C, um Vernetzungen zwischen den Carboxyl- und den Hydroxylgruppen zu bilden. Das ausgebildete Ergebnis wird als nützlich für Windeln, catameniale Anwendungen (catamenial appliances) (d.h. Damenbinden), Inkontinenzunterlagen und Verbände beschrieben. Die europäische Offenlegungsschrift 0 397 410 A2 hat die Priorität der GB 8910788, die eine von mehreren GB-Anmeldungen ist, der Prioritäten die die U.S.-Patente 5,147,956 (erteilt am 15. September 1992) und 5,280,079 (erteilt am 18. Januar 1994), beide abgetreten an Allied Colloids Limited, beanspruchen.

[0008] Weiterhin führt die EP-Patentoffenlegungsschrift 0 397 410 A2 aus, dass die erzielten Absorptionseigenschaften höher und besser reproduzierbar sind als in der EP-Offenlegungsschrift 0 268 498 A2 (veröffentlicht am 5. Mai 1988) von Allen, Farrar und Flecher, Abtreter an Allied Colloids Limited. Die EP 0 268 498 A2 ist ein Gegenstück zum U.S.-Patent 4,962,172 (erteilt am 9. Oktober 1990), abgetreten an Allied Colloids Limited. Jedes der U.S.-Patente 5,147,956 und 5,280,079 ist eine Teilfortführung, die zur U.S.-Anmeldung zurückführt, die zum U.S.-Patent 4,962,172 reifte.

[0009] Zudem zeigt das U.S.-Patent 4,057,521 (erteilt am 8. November 1977) von Gross, Abtreter an The Dow Chemical Company, wasserquellfähige absorbierende Artikel, die aus einen copolymerisierten Vernetzer aufweisende Copolymeren gefertigt wurden, zusammen mit Verfahren zu deren Herstellung, und eine Zusammensetzung, enthaltend einen copolymerisierten Vernetzer, der zur Herstellung der Artikel nützlich ist. Die Artikel werden durch Erhitzen und/oder durch Entfernen des im Wesentlichen gesamten Wassers aus der Vorläuferzusammensetzung vernetzt. Die absorbierenden Artikel sind nützlich als chirurgische Tupfer, Windeln, Tampons, Fleischschalen, Badematten und ähnliche.

[0010] Weiterhin zeigt das U.S.-Patent 5,534,304 von Geursen und Willemsen, Abtreter an Akzo Nobel NV, einen Prozess zur Behandlung eines Substrats, nämlich einer Faser oder eines faserigen Produkts, mit einem superabsorbierenden Material, wobei in dem Prozess auf die Oberfläche des Substrats, die keine Aramidfaser ist, eine Schicht einer in ihrer wässrigen Phase ein superabsorbierendes Material enthaltende Wasser-in-Öl-Emulsion aufgetragen wird, so dass 0,3 bis 40 Gew.-% des superabsorbierenden Materials auf das Substrat aufgetragen wird, berechnet in Bezug auf sein Trockengewicht, wonach die flüssigen Komponenten der Emulsion ganz oder teilweise aus dem Substrat entfernt werden.

[0011] Von Bedeutung sind weiterhin die U.S.-Patente 4,812,491 (erteilt am 14. März 1989) von Hahn, Abtreter an die Glidden Company und die EP-Offenlegungsschrift 0 021 618 A1 (veröffentlicht am 7. Januar 1981) von Backhouse und Palluel, Abtreter an Imperial Chemical Industries Limited, von denen beide Suspensionspolymere beschreiben, die als Farbanstriche nützlich sind. Das U.S.-Patent betrifft insbesondere einen Prozess zur Herstellung einer selbsthärtenden Farbanstrichzusammensetzung, das die Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, wie carboxyl- oder hydroxylfunktionelle Monomere und auch Alkylolacrylamidmonomere (jedoch ausschließlich der Aminmonomere), wonach das Ergebnis mit einem Ionenaustauscherharz behandelt wird, um Kationen aus dem Emulsionspolymer zu entfernen und einen pH-Wert von weniger als 2,5 herzustellen, damit ein wärmehärtender Farbanstrichfilm produziert wird. Die europäische Veröffentlichung umfasst einen Prozess für die Herstellung vernetzter Zusatzpolymermikropartikel, die durch die Dispersionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in einer aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit in Gegenwart eines spezifischen Stabilisierungsmittels hergestellt werden. Der Prozess verlangt, dass mindestens eins der Monomere Hydroxymethylamino- oder Alkoxymethylaminogruppen und mindestens ein weiteres Monomer Hydroxyle oder Carboxyle enthält. Die entstandenen Mikropartikel werden in Farbanstrichzusammensetzungen eingebracht.

[0012] Wie gut bekannt ist, werden superabsorbierende Polymere bei der Herstellung von Bändern zur Wasserabdichtung eingesetzt, wenn ein Band längsseits von Glasfaserfilamenten in ein Übertragungskabel zur Endnutzung angeordnet ist. So ist zudem das U.S.-Patent 5,642,452 (erteilt am 24. Juni 1997) von Gravely, Stokes und Tanaka, Abtreter an Sumitomo Electric Lightware Corporation, zu erwähnen. Dieses Patent beschreibt ein Glasfaserübertragungskabel, das ohne Vorhandensein einer zähflüssigen wasserabdichtenden Verbindung gefertigt wird. Stattdessen wird ein wasserquellfähiges Garn spiralförmig um das zentrale Festigkeitsteil gewickelt, um Wasser zu absorbieren das zwischen dem Festigkeitsteil und den Pufferrohren des Kabels entstehen könnte. Es wird auch ein wasserquellfähiges Band zwischen der Seele und dem Mantel des Kabels angeordnet, um Wasser zu absorbieren, das zwischen den Pufferrohren und den Elementen entstehen könnte, die die Seele des Kabels überlagern. Das Patent beschreibt das Festigkeitsteil als Teil, das aus Aramid oder Glas und am passendsten aus KEVLAR®, einer Marke für einen Aramidtyp, der durch die DuPont Corporation of Wilmington, Delaware vertrieben wird, gefertigt ist. Das Patent beschreibt ebenfalls, dass das wasserabdichtende Garn und das wasserquellfähige Band aus Polyester gefertigt sind.

[0013] Die Offenbarungen aller oben genannten Patente und die veröffentlichten Patentanmeldungen werden durch Literaturhinweis eingefügt.

Zusammenfassung und Aufgaben der Erfindung

[0014] Nichtsdestoweniger besteht noch die Notwendigkeit, die Fertigung von Bändern aus superabsorbierenden Polymerteilchen, wie in U.S.-Patent 5,642,452 beschrieben, zu vermeiden. Es wäre ein großer Vorteil für die Industrie, wenn Stränge verschiedener Materialien (oder alternativ Glasfaserfilamente) in einer wässrigen Lösung des superabsorbierenden Vor-Polymers tauch-beschichtet werden könnten, worauf eine Erwärmung des Polymers erfolgt, um es in eine superabsorbierende Polymerbeschichtung auf den Strängen (oder alternativ auf den Glasfaserfilamenten) zu verwandeln. Durch das Beschichten der Glasfaserfilamente werden insbesondere die vielen Probleme vermieden, die mit dem gemeinsamen Anordnen der Bänder und der Glasfaserfilamente auftreten.

[0015] Deswegen stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundstoffes aus einem Substrat bereit, welches eine Beschichtung aus superabsorbierendem Polymer aufweist, das an dem Substrat haftet, wie in dem vorliegenden Anspruch 1 definiert.

[0016] Das Polymer weist vorzugsweise funktionelle Gruppen auf, die sich vernetzen, wenn sie der Strahlenquelle, wie UV-Strahlen und/oder Wärme, ausgesetzt werden, um das superabsorbierende Polymer zu bilden. Das Polymer hat ein Netzwerk-Vernetzungsmittel, welches ein Alkylolmethacrylamid ist, das dafür bekannt ist, dass es für die Umwandlung in ein superabsorbierendes Polymer auf relativ niedrige Temperaturen von etwa 140°C oder weniger erhitzt werden kann.

[0017] Dementsprechend ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Verbundstoffen aus einem Substrat bereitzustellen, welches mit einem superabsorbierenden Polymer beschichtet ist, wobei im Vergleich zu Hochtemperaturverfahren mit der bevorzugten niedrig-Temperatur-Ausführungsform Energie gespart wird.

[0018] Infolgedessen kann mit der niedrig-Temperatur-Ausführungsform der Härteofen, der eingesetzt wird,

um das Polymer über Wärme in ein superabsorbierendes Polymer umzuwandeln, in vorteilhafter Weise einen höheren Durchsatz aufweisen.

[0019] Weiterhin ist ein Vorteil der niedrig-Temperatur-Ausführungsform, dass viel mehr Arten von Substraten eingesetzt werden können, die bei den höheren Temperaturen zerstört werden würden.

[0020] Ein weiterer Vorteil der niedrig-Temperatur-Ausführungsform niedrigerer Temperatur ist, dass die superabsorbierende Polymerkomponente des Verbundstoffes oft ein wünschenswert hohes CRC aufweist, und typischerweise wird der CRC mit DI-Wasser etwa 45 g/g betragen.

[0021] Ein weiterer Vorteil, insbesondere mit der hohen-Temperatur-Ausführungsform, ist die Meerwasserstabilität des superabsorbierenden Polymers, wie weiter nachfolgend in Beispiel C erläutert wird.

[0022] Während einige Ziele und Vorteile der Erfindung dargelegt wurden, werden weitere Ziele und Vorteile mit Fortsetzung der Beschreibung deutlich, wenn sie in Verbindung mit den nachfolgend beschriebenen Laborbeispielen betrachtet werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0023] Fig. 1 ist ein Säulendiagramm, das die Ergebnisse der CRC-Tests der SAP aus Beispiel C veranschaulicht.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0024] Solange das oben genannte Vor-SAP in der Lage ist, zu einem SAP zu werden, wenn es über eine ausreichende Zeit und bei einer ausreichenden Temperatur erhitzt wird (Das Vor-SAP hat vorzugsweise funktionelle Gruppen, die sich bei Einbringen einer ausreichenden Heizmenge über eine ausreichende Zeit, vernetzen, um das Vor-SAP in ein SAP umzuwandeln), kann das SAP durch jeden beliebigen Polymerisationsprozess des Standes der Technik zur Herstellung der SAPs hergestellt werden.

[0025] Das Vor-SAP ist vorzugsweise wasserlöslich, es wird ein Lösungsmittelpolymerisationsprozess zur Herstellung des SAP eingesetzt, und die auf diese Weise hergestellten SAP werden Lösungsmittelpolymerisations-SAP genannt.

[0026] Zudem ist zu betrachten, dass jeder beliebige Emulsions- oder Suspensionspolymerisationsprozess eingesetzt werden darf, das SAP unter der folgenden Bedingung herzustellen. Da ein Emulsionspolymer definitionsgemäß eine Wasser-und-Polymer-Suspension in einem hydrophoben Medium ist, wäre das Vor-SAP wasserunlöslich. Um das Vor-SAP in eine wasserlösliche Form zu bringen, d.h. um die wässrige Monomerlösung in der Ölphase vor der Polymerisation zu emulgieren, müsste deshalb ein oberflächenaktiver Stoff vorhanden sein. Geeignete oberflächenaktive Stoffe zum Einsatz in der vorliegenden Erfindung sind den Fachleuten der Emulsionspolymerisation gut bekannt. Die auf diesem Wege hergestellten SAP werden Emulsionspolymerisations-SAP genannt.

[0027] So ist mit dem Begriff „wässrige Lösung" des Polymers (d.h. des SAP) gemeint, dass diese eine wirkliche wässrige Lösung sowie eine wässrige Suspension beinhaltet, in der sich ein oberflächenaktiver Stoff befindet, um das Polymer (d.h. das Vor-SAP) in eine wasserlösliche Form zu bringen.

[0028] So können die SAP erhalten werden, indem wenigstens etwa 10 %, besonders bevorzugt etwa 25 %, darüber hinaus bevorzugt etwa 55 bis etwa 99,9 Gew.-% Monomere polymerisiert werden, die olefinisch ungesättigte Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen aufweisen. Solche Säuregruppen umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Acrylsäuren, Methacrylsäuren, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und deren Mischungen. Die Säuregruppen sind teilweise als Salze, wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze vorhanden.

[0029] Die Säuregruppen werden typischerweise zu wenigstens etwa 25 Mol-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 50 Mol-% neutralisiert. Das bevorzugte SAP wurde insbesondere aus vernetzter Acrylsäure oder Methacrylsäure gebildet, die bis zu einem Ausmaß von etwa 50 bis etwa 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu etwa 60 bis etwa 70 Mol %, neutralisiert wurde. Geeignete Neutralisationsmittel sind Hydroxide und/oder Carbonate von Erdalkalimetallen und/oder von Alkalimetallen wie zum Beispiel NaOH. Die Neutralisation der Säuregruppen kann vor der Polymerisation zur Bildung des Vor-SAP, kann an dem Vor-SAP oder als Kombination daraus durchgeführt werden.

[0030] Zusätzliche nützliche Monomere zur Herstellung der SAP beinhalten von über 0 bis etwa 60 Gew.-% Acrylamid, Methacrylamid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Ester (wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Glycidylmethacrylat und Dimethylaminoalkylmethacrylat), Dimethylaminopropylacrylamid und Acrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid. Prozentsätze unterhalb von etwa 60 % dieser Monomere sind wünschenswert, da Prozentsätze oberhalb 60 % typischerweise einen schädlichen Effekt haben und die Quellfähigkeit des resultierenden SAP verschlechtern. Eine bevorzugte Menge ist etwa 1 bis etwa 55 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 1 bis etwa 25 Gew.-%, und darüber hinaus bevorzugt etwa 2 bis etwa 10 Gew.-%. Ein geeignetes Hydroxypropylacrylat zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung wird unter dem Markennamen Mhoromer AM 438 von Creanowa, Inc. vertrieben. Solche Monomere können vorhanden sein, unabhängig davon, ob ein Netzwerk bildendes Vernetzungsmittel, wie im nächsten Absatz beschrieben, vorhanden ist.

[0031] Geeignete Netzwerk bildende Vernetzungsmittel, die zur Herstellung der SAP eingesetzt werden können, sind solche, die 1 ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und 1 funktionelle Gruppe, die mit Säuregruppen reagiert, haben und solche, die mehrere funktionelle Gruppen aufweisen, die mit Säuregruppen reagieren. Es können auch sehr geringe Mengen an Vernetzungsmittel, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, eingesetzt werden, um die Performance zu verbessern. Geeignete Arten von Netzwerk bildenden Vernetzungsmitteln beinhalten, sind aber nicht darauf beschränkt, Acrylat und Methacrylat von Polyolen (wie Butandioldiacrylat, Polyglykoldiacrylat Hexandioldimethacrylat, Tetrahydrofurfuryl-2-methacrylat, Glycerindimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Allyloxypolyethylenglycolmethacrylat und ethoxyliertes Trimethylpropantriacrylat), Allylacrylat, Diallylacrylamid, Triallylamin, Diallylether, N-Methylolacrylamid, Methylenbisacrylamid, Glycerindimethacrylat, N;N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-Dimethylaminopropylmethacrylamid und N-Methylolmethacrylamid. Letzteres eignet sich sehr für die vorliegende Erfindung und wird unter dem Markennamen: BM 818 durch Creanova, Inc. vertrieben. In der Ausführungsform, in der ein oder mehr dieser Netzwerk bildenden Vernetzungsmittel nicht eingesetzt werden (siehe nachfolgend, Beispiel B), können dann ein oder mehr in dem vorhergehenden Absatz genannte Monomere die Netzwerk bildende Vernetzung beeinflussen.

[0032] Eine Strahlenquelle kann operativ mit dem Verfahren assoziiert sein, um das Vor-SAP Strahlen zu unterwerfen, die es in ein SAP umwandeln. Die Strahlung kann aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Infrarotstrahlen, sichtbaren Strahlen, ultravioletten Strahlen, Röntgenstrahlen, Gamma-Strahlen, Beta-Teilchen, Hochenergieelektronen, Wärme (d.h. von einem Ofen) oder deren Kombinationen. Geeignete Strahlenquellen können käuflich erworben werden.

[0033] In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das SAP durch Erhitzen des Vor-SAP gebildet.

[0034] Das Erhitzen kann besonders bevorzugt in Gegenwart eines Alkylolmethacrylamids als ein Netzwerk bildendes Mittel, welches funktionelle Gruppen, wie die Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen aufweist, die sich zur Vernetzung und zur Ausbildung der SAP in der Vor-SAP befinden. Ein typischer Temperaturbereich für die Netzwerk bildende Vernetzung zur Umwandlung der Vor-SAP in eine SAP reicht von etwa 100 bis etwa 140°C, besonders bevorzugt von etwa 110 bis etwa 135°C und am meisten bevorzugt von etwa 120 bis etwa 130°C. Obwohl nicht beabsichtigt ist, an irgendeiner Theorie festzuhalten, ist man der Meinung, dass das Vorhandensein eines Alkylolmethacrylamids, wie N-Methylolmethacrylamid als ein Vernetzungsmittel es ermöglicht, die Reaktion mit der Temperatur unterhalb von etwa 140°C zu erzielen.

[0035] Die hier definierten Netzwerk bildenden Vernetzungsmittel müssen nicht eingesetzt werden. In diesem Fall sollte das Erwärmen zu Umwandlung des Vor-SAP in das SAP bei etwa 140°C bis etwa 200°C oder sogar höher, erfolgen, bevorzugt bei etwa 160° und besonders bevorzugt bei etwa 180°C.

[0036] Unabhängig davon, ob ein hier definiertes Netzwerk bildendes Vernetzungsmittel vorhanden ist oder nicht, beträgt die Erhitzungszeit typischerweise etwa 30 Sekunden bis etwa 60 Minuten. Sehr typisch ist eine Zeit von etwa 1 bis etwa 50 Minuten. Die spezifische Zeit und Temperatur sind nicht kritisch, vorausgesetzt sie reichen aus, die Vor-SAP zu vernetzen und sie in eine SAP umzuwandeln.

[0037] Wie weiter nachstehend beschrieben, wird das SAP, bevor es der Strahlung ausgesetzt wird, durch Streichen, Rollen, Drucken (beispielsweise Nadeldrucken), Sprühen, Bürsten, Betupfen oder durch Tauchbeschichten auf ein Substrat aufgetragen, um einen Auftrag des Vor-SAP auf dem Substrat zu bilden, worauf der Strahlungsumwandlungsschritt in ein SAP folgt. Nach dem Strahlungsumwandlungsschritt ist das Ergebnis ein mit dem SAP beschichteter Verbund des Substrats.

[0038] Geeignete Substrate für den erfindungsgemäßen Verbund beinhalten unter anderen verschiedene Garne, Bänder, Gewebe, nicht gewebte Materialien, Folien, Fluffstoffe, Schutzhüllen und Fasern oder Filamente. Aramidfäden, Glasfasern, Polyester, Polypropylen, Polyamid, Polyethylen oder Cellulose sind besonders geeignete Materialien für das Substrat.

[0039] Weiterhin kann das SAP in Abhängigkeit von dem gewünschten Endeinsatz (zum Beispiel die besondere Art von Substrat auf die das Vor-SAP aufgetragen und dann getrocknet wird) eine wasserlösliche Polymerkomponente aufweisen. Der Gehalt kann von über 0 bis zu etwa 30 Gew.-% einer Komponente reichen, die teilweise oder komplett verseiften Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, Polyglykole, Polyacrylsäuren, und deren Kombinationen umfasst, aber nicht darauf beschränkt ist. Das Molekulargewicht ist nicht kritisch, vorausgesetzt, dass es wasserlöslich ist. Bevorzugte wasserlösliche Polymerkomponenten sind Stärke, Polyvinylalkohol und deren Mischungen. Der Gehalt von wasserlöslichen Polymerkomponenten des SAP reicht vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 5 Gew.-%, besonders, wenn Stärke und/oder Polyvinylalkohol als die wasserlösliche Polymerkomponente vorliegen. Außerdem kann die wasserlösliche Polymerkomponente als ein Pfropfpolymer vorliegen, das das Säuregruppen aufweisende Polymer aufweist.

[0040] Im Zusammenhang mit der Gestaltung der Partikel des SAP, gibt es keine spezifischen Beschränkungen. Der Grund ist, dass das SAP sich in Form einer Beschichtung auf einem Substrat, wie einem Faden befindet, wie es weiter unten in den Laborbeispielen veranschaulicht ist, statt dass das SAP das durch Lösungsmittel- oder Lösungspolymerisations oder durch Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation getrocknete Ergebnis ist.

[0041] Verschiedene absorbierende Produkte zur Endnutzung, die einen Verbund des erfindungsgemäßen SAP enthalten können, das auf einem Substrat aufgetragen ist, aber nicht darauf beschränkt sind, umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, landwirtschaftliche Produkte (zum Beispiel ein Polymer mit Herbiziden und/oder Insektiziden, Glasfaserkabel, Energiekabel, Bänder zur Wasserabdichtung, Abdichtungen, Pflegeprodukte für Frauen (zum Beispiel Damenbinden und/oder Tampons), Inkontinenzartikel für Erwachsene, Windeln für Babys, Papiertücher, abdichtende Verbundstoffe zwischen Zementblöcken, Verbände, chirurgische Tupfer, Fleischschalen, Badematten u.ä.

[0042] Zur Charakterisierung der SAP, wie sie in den nachfolgenden Laborbeispielen dargestellt werden (sowohl die erfindungsgemäßen superabsorbierenden Polymere als auch die superabsorbierenden Polymere zum Vergleich), wurde das Verbundabsorptionsvermögen (CAA) und das Zentrifugenretentionsvermögen (CRC) auf folgende Art gemessen.

CAA-Test unter Verwendung von Aramidfäden.

[0043] Was die Raumtemperatur und den Druck betrifft, so wurde der Test bei Umgebungstemperaturbedingungen durchgeführt. Das Wasserabsorptionsvermögen von mit SAP beschichteten wasserabdichtenden Fäden aus polymeren Aramidfasern wurde durch dieses Verfahren gemessen und als die Masse von absorbiertem Wasser (in Gramm) pro Gramm aufgebrachtem SAP wiedergegeben.

[0044] Eine 600 ml-Probe der wässrigen Lösung von wasserlöslichem Vor-SAP wurde als Bad in ein Becherglas vorgelegt. Um die Beschichtung in eine SAP-Beschichtung umzuwandeln, wurde dann das CAA auf folgende Weise für einen Polymerstrang von Aramidfilamentfäden von 1420 Denier, der mit Vor-SAP beschichtet und erhitzt wurde, bestimmt. Andere Arten von Bestrahlung, wie die oben beschriebene, können zur Umwandlung des Vor-SAP in ein SAP eingesetzt werden.

[0045] Es wird insbesondere ein Fadenstrang auf einer Spule aus Polyvinylchlorid aufgenommen, die bereits gewogen worden war. Die Spule mit dem Faden wurde erneut gewogen, um das Trockengewicht des Fadens zu bestimmen, das etwa 2,5 g betrug.

[0046] Um überschüssiges Vor-SAP von dem Faden zu entfernen, wurden zwei Glasrührstäbchen, die an einem jeweiligen Ende von jedem zusammengebunden waren, dazu eingesetzt, den Faden durch das Vor-SAP-Bad und zwischen den Stäbchen zu ziehen, wonach die Aufnahme des nun mit dem feuchten SAP beschichteten Fadens auf eine zweite Polyvinylchlorid-Spule erfolgt.

[0047] Der beschichtete feuchte Faden wurde dann auf eine Hängevorrichtung gelegt, die dann für zehn Minuten innen in einen vorgeheizten Ofen bei 120° eingebracht wurde (Alternative Zeiten und Temperaturen können, wie oben erläutert, eingesetzt werden, um eine optimale Umsetzung von Vor-SAP in SAP zu gewährleis-

ten). Anschließend wird die Hängevorrichtung mit dem Faden, der jetzt eine trockene Beschichtung aufweist, die aufgrund der thermischen Vernetzung durch die Ofenhitze in ein SAP umgewandelt wurde, von der Hängevorrichtung entfernt.

[0048] Der mit SAP beschichtete Faden wurde gewogen und die trockene Zugabe in wurde berechnet, indem das Gewicht des Fadens von dem Gewicht des mit SAP beschichteten Fadens subtrahiert und indem durch das Gewicht des mit dem SAP beschichteten Faden dividiert wird.

[0049] Das CAA ist als die Masse von absorbiertem Wasser (in Gramm) pro Gramm SAP definiert, das auf ein Substrat, in diesem Fall der Aramidfilament-Faden, aufgetragen wurde. Ein 2,0 Gramm Verbund (Substrat und aufgetragenes SAP)-Muster wurde in 100 Gramm DI-Wasser eingebracht. Nach 10 Minuten wurde diese Mischung auf einen Papierfilter gegossen, um dem freien nicht absorbierten Wasser zu ermöglichen, in einen unter Vakuum stehenden Filterkolben abzulaufen. Das Filtrat wurde dann in einen 100 ml-Messzylinder überführt, um die Filtratmenge zu messen. Das CAA wurde dann unter Verwendung der nachfolgenden Gleichung berechnet:

$$CAA = [(100 – B)/W]/[A \cdot W]$$

wobei:
100 = Gramm Wasser
B = Gramm des in den Messzylinder gegossenen Filtrats,
W = Gewicht des Verbundmusters des Fadens mit SAP-Beschichtung
A = % trockene Zugabe an SAP auf das Substrat

CRC-Test:

[0050] Der Test wurde bei Umgebungstemperaturbedingungen durchgeführt. Die Retention von DI-Wasser wurde gemäß dem Teebeuteltest-Verfahren durchgeführt und als ein Mittelwert von zwei Messungen angegeben. Etwa 200 mg SAP-Teilchen, die auf eine Verteilung der Teilchengröße gesiebt worden waren, die von etwa 300 bis 600 Mikrometer reicht, wurden in einen Teebeutel eingeschlossen und für 30 Minuten in dem DI-Wasser eingetaucht. Anschließend wurde der Teebeutel 3 Minuten lang bei 1.600 rpm zentrifugiert und gewogen. Der Zentrifugendurchmesser betrug etwa 20 cm. Es wurden außerdem zwei Teebeutel ohne Teilchen als Blindproben eingesetzt.

[0051] Dann wurde das CRC-Vermögen (gemessen in Gramm absorbierter Flüssigkeit pro Gramm Partikel) gemäß folgender Gleichung berechnet.

$$CRC = (W_3 – W_2 – W_1)/W_1$$

wobei
CRC = Retention nach 30minutiger Eintauchzeit
W_1 = Anfangsgewicht in Gramm der SAP-Teilchen
W_2 = Durchschnittsgewicht in Gramm von zwei Blindproben nach dem Zentrifugieren
W_3 = Gewicht in Gramm des Test-Teebeutels nach dem Zentrifugieren

Laborbeispiele

[0052] In den nachfolgenden Beispielen ist jedes SAP ein durch Lösungsmittelpolymerisation hergestelltes vernetztes Natriumpolyacrylat. Jeder erwähnte Prozentsatz ist ein Gewichts-%, sofern nicht gegenteilig als Mol-% ausgeführt.

Beispiel A. (eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung)

[0053] Es wurde eine wässrige Lösung einer 1.500-Gramm-Probe, enthaltend ein thermisch vernetzbares Polymer, zum Beispiel enthaltend ein Vor-SAP, hergestellt. Da das Vor-SAP komplett löslich ist und eine echte wässrige Lösung bildet, nimmt man an, dass das Vor-SAP im wesentlichen eher linear als verzweigt ist. Es wurde jedoch kein quantitativer Test zur Bestimmung der Linearität durchgeführt.

[0054] Nach dem Trocknen, wie unten angegeben, betrug das entstandene SAP:

Natriumacrylat	62,6 %
Acrylsäure	17,2 %
HPA	15,6 %
N-MMA	4,6 %

[0055] Eine Probe von 600 ml der wässrigen Lösung von wasserlöslichem Vor-SAP wurde als Bad in ein Becherglas vorgelegt. Danach wurde das oben beschriebene CAA auf nachfolgende Weise für einen Polymerstrang von Aramidfilamentfäden von 1420 Denier, der mit Vor-SAP beschichtet und erhitzt wurde, um die Beschichtung in eine SAP-Beschichtung umzuwandeln.

[0056] Es wurde speziell ein Fadenstrang auf eine Spule aus Polyvinylchlorid aufgenommen, die bereits gewogen war. Die Spule mit dem Faden wurde wieder gewogen, um das Trockengewicht des Fadens zu bestimmen, das etwa 2,5 g betrug.

[0057] Dann wurden zwei Glasrührstäbchen, die jedes an einem jeweiligen Ende miteinander verbunden worden waren, dazu eingesetzt, den Faden durch das Vor-SAP-Bad zu und zwischen den Stäbchen zu ziehen, damit überschüssiges Vor-SAP vom Faden entfernt wird, woran sich das Auffangen des nun mit feuchtem Vor-SAP beschichteten Fadens auf eine zweite Spule aus Polyvinylchlorid anschließt.

[0058] Der beschichtete feuchte Faden wurde dann auf eine Hängevorrichtung angeordnet, die dann 10 Minuten in einem bei 120°C vorgeheizten Ofen angeordnet wurde. Als nächstes wurde die Hängevorrichtung mit dem Faden, der nun eine getrocknete Beschichtung aufwies, welche aufgrund der thermischen Vernetzung des Hydroxypropylacrylats und des N-Methylolmethacrylamids durch die Hitze des Ofens in ein SAP umgewandelt worden war, von der Hängevorrichtung entfernt.

[0059] Der mit SAP beschichtete Faden wurde gewogen und die Prozent trockener Zugabe errechnet, indem das Gewicht des Fadens durch das Gewicht des mit dem SAP beschichteten Fadens geteilt wurde.

[0060] Unter Verwendung der Gleichung CAA= [(100–B)/W]/[A·W] betrug das mit diesem Verfahren ermittelte CAA 29,6 g/g.

[0061] Um als nächstes das CRC des SAP zu bestimmen, werden 5 Gramm Probe der wässrigen Lösung von Vor-SAP in einen Aluminiumtiegel hinein gewogen, worauf der Tiegel mit der Probe für zwei Stunden bei 120°C in einen Ofen gestellt wird. Das nunmehr getrocknete Material, das durch die Hitze des Ofens in ein SAP umgewandelt wurde, wurde aus dem Tiegel entfernt und bei 10.000 rpm unter Verwendung eines 5 mm-Ringsiebes gemahlen. Eine Portion des gemahlenen Materials wurde gesiebt, und eine Probe mit einem Teilchengrößenbereich von 300 bis 600 Mikrometer wurde aufgefangen. Das CRC wurde dann wie oben angegeben mit DI Wasser getestet, und es betrug 45 g/g.

Beispiel B. (eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung)

[0062] Die Vorgehensweise von Beispiel A wurde mit den nachfolgenden Änderungen zur Herstellung von SAP wiederholt.

[0063] Es wurde kein N-MMA oder anderes netzwerkbildendes Mittel eingesetzt.

[0064] Statt ein vernetztes Natriumpolyacrylat herzustellen, war das hergestellte SAP ein vernetztes Natriumpolyacrylatacrylamid.

[0065] Auch wurde das Erhitzen zur Umwandlung des Vor-SAP in ein SAP statt 10 Minuten bei 120°C, 20 Minuten lang bei 180°C durchgeführt.

[0066] Das entstandene SAP (durch das Heizen bei 130°C getrocknet) beinhaltete 65,8 Gew.-% Natriumacrylat, 14,2 Gew.-% Acrylsäure, 5 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat, 5 Gew.-% Hydroxypropylmethacrylat, 5 Gew.-% Hydroxyethylacrylat und 5 % Hydroxypropylacrylat, das als eine 36%ige Lösung in Wasser hergestellt wurde.

[0067] Das CAA betrug 23,1 g/g und das CRC 23,3 g/g.

Beispiel C. (eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung)

[0068] Die Vorgehensweise von Beispiel A wurde mit den folgenden Änderungen zur Herstellung von SAP wiederholt.

[0069] Es wurde kein N-MMA oder andere Netzwerk bildende Vernetzungsmittel eingesetzt. Zudem, statt der Herstellung von vernetztem Natriumpolyacrylat war das entstandene SAP vernetztes Natriumpolyacrylatacrylamid. (außer für Test I, unten, der 0 % Acrylamid-Comonomer zum Vergleich aufwies).

[0070] Auch wurde das Erhitzen zur Umwandlung des Vor-SAP in ein SAP 20 Minuten bei 180°C statt 10 Minuten bei 120°C durchgeführt.

[0071] Die nachfolgenden SAP wurden hergestellt, wobei die Mengen in % die verschiedenen Einsatzstoffe in dem entstandenen getrockneten SAP wiedergeben.

Test 1.

0 % Acrylamid

Natriumacrylat	66,5 %
Acrylsäure	22,3 %
Acrylamid	0 %
Hydroxyethylacrylat Hydroxypropylacrylat Hydroxyethylmethacrylat Hydroxypropylmethacrylat	11,2 % (Gesamt-Hyroxylmonomere)

Test 2.

1 X Acrylamid

Natriumacrylat	60,0 %
Acrylsäure	20,0 %
Acrylamid	6,0 %
Hydroxyethylacrylat Hydroxypropylacrylat Hydroxyethylmethacrylat Hydroxypropylmethacrylat	14,0 % (Gesamt-Hyroxylmonomere)

Test 3.

2 X Acrylamid

Natriumacrylat	56,0 %
Acrylsäure	19,0 %
Acrylamid	12,0 %
Hydroxyethylacrylat Hydroxypropylacrylat Hydroxyethylmethacrylat Hydroxypropylmethacrylat	13,0 % (Gesamt-Hyroxylmonomere)

Test 4.

3 X Acrylamid

Natriumacrylat 50,2 %	
Acrylsäure	17,0 %
Acrylamid	18,0 %
Hydroxyethylacrylat Hydroxypropylacrylat Hydroxyethylmethacrylat Hydroxypropylmethacrylat	13,8 % (Gesamt-Hyroxylmonomere)

Test 5.

5 X Acrylamid

Natriumacrylat	35,7 %
Acrylsäure	12,0 %
Acrylamid	36,0 %
Hydroxyethylacrylat Hydroxypropylacrylat Hydroxyethylmethacrylat Hydroxypropylmethacrylat	16,3 % (Gesamt-Hyroxylmonomere)

[0072] Um die relativen Fähigkeiten von jeder dieser Formulierungen im Hinblick auf die Absorption von Lösungen zu bewerten, wurde der oben beschriebene CRC-Test mit den nachfolgenden zwei Änderungen durchgeführt. Erstens enthielt die wässrige Lösung zusätzlich zu NaCl verschiedene andere aufgelöste Elektrolyte, um Meerwasser zu simulieren. Zweitens wurde jedes entstandene SAP gemahlen und in eine Teilchengröße von weniger als 850 Mikrometer bis größer als 150 Mikrometer statt 300 bis 600 Mikrometer. Jedes Produkt wurde dann mit der simulierten Meerwasserlösung ausgewertet, welche die nachfolgenden Komponenten aufweist:

Rezeptur für simuliertes Meerwasser

Komponente	Gewicht %
Destilliertes Wasser	95,93 %
Magnesiumsulfat ($MgSO_4 – 7H_2O$)	0,68 %
Natriumchlorid (NaCl)	2,73 %
Magnesiumchlorid ($MgCl_2 – 6H_2O$	0,49 %
Calciumchlorid ($CaCl_2 – 2H_2O$)	0,16 %
Natriumbicarbonat ($NaHCO_3$)	0,019 %

[0073] Die Ergebnisse des CRC-Tests mit simuliertem Meerwasser sind in dem Säulendiagramm von **Fig. 1** zusammengefasst. Das SAP mit 36 % Acrylamid-Comonomer-Komponente (aus Test 5) zeigte deutlich eine hervorragende Retention des simulierten Meerwassers. Dies ist überraschend, da die SAP häufig eine gute Retention bei DI Wasser aber eine schlechte Retention bei Wasser zeigen, das viel Elektrolyte, einschließlich mehrwertige Ionen, sowie einwertige Ionen, wie es bei Meerwasser der Fall ist, enthält. Somit ist dieses SAP sehr nützlich beim Beschichten von Substraten, um in Gegenwart von Flüssigkeiten eingesetzt zu werden, die viel Elektrolyte, einschließlich mehrwertige und/oder einwertige Ionen, enthalten, zum Beispiel für den Einsatz beim Abdichten gegen Wasser mit Hilfe von Glasfaserfilamenten, die als transozeanische Kommunikationskabel in den Ozean gelegt werden.

Beispiel D. (eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung)

[0074] Jedes der Beispiele A bis C kann wiederholt werden, mit der Ausnahme, dass statt Hitze, UV-Strahlung zur Umwandlung des Vor-SAP in ein SAP eingesetzt wird. Es werden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Beispiel E. (Vergleich)

[0075] Die Vorgehensweise von Beispiel 2, Polymer 5, gemäß der oben genannten Schrift EP 0 397 410 A2 wird wiederholt, einschließlich das Erhitzen des Polymers für 8 Minuten bei 220°C, um es zu vernetzen und es thermisch in ein SAP umzuwandeln. Das CRC der SAP-Teilchen kann dann wie oben beschrieben mit wässriger 0,9 gewichtsprozentiger Salzlösung getestet werden und sollte 20 g/g betragen.

[0076] Es versteht sich von selbst, dass verschiedene Details der Erfindung verändert werden können, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. Weiterhin dient die vorstehende Beschreibung nur zum Zweck der Veranschaulichung und nicht zum Zweck der Begrenzung – da die Erfindung durch die Ansprüche definiert ist.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundstoffes aus einem Substrat, welches eine Beschichtung aus superabsorbierendem Polymer aufweist, das Verfahren umfassend:
(a) Herstellen einer wässrigen Lösung eines Polymers, das zumindest gebildet ist aus
– einem olefinisch ungesättigten Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppenmonomer
und
– einem Alkylolmethacrylamid als ein Netzwerk-Vernetzungsmittel;
(b) Auftragen der wässrigen Lösung auf ein Substrat;
(c) Unterwerfen des die aufgetragene wässrige Lösung aufweisenden Substrats der Strahlung von einer Strahlenquelle, über einen Zeitraum, der ausreicht, um das Polymer in ein superabsorbierendes Polymer umzuwandeln; und
(d) Erhalten eines Verbundstoffes aus einem Substrat, welches eine Beschichtung aus superabsorbierendem Polymer aufweist, das an dem Substrat haftet.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polymer aus Carbonsäure, Hydroxylmonomer und Alkylolmethacrylamid gebildet ist.

3. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polymer durch Wärme bei einer Temperatur unter 140°C in das superabsorbierende Polymer umgewandelt wird.

4. Das Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei das Substrat in einer Gestalt vorliegt, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Faden, Band, Gewebe, Film, Flockenzellstoff, einer Schutzhülle, Faser, einem Filament und deren Kombinationen.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, wobei das Hydroxylmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und deren Kombinationen.

6. Ein Verbundstoff umfassend ein Substrat, der mit einem an dem Substrat haftenden superabsorbierendem Polymer beschichtet ist, wobei das superabsorbierende Polymer ein Polymer umfasst, das mindestens gebildet ist aus
– einem olefinisch ungesättigten Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppenmonomer
und
– einem Alkylolmethacrylamid als ein Netzwerk-Vernetzungsmittel und das sich bei ausreichend langer Einwirkung von Strahlung in das superabsorbierende Polymer umgewandelt hat.

7. Ein Verbundstoff, umfassend ein Substrat und ein an dem Substrat haftendes superabsorbierendes Polymer, welcher durch ein Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 5 erhältlich ist.

8. Ein Absorptionsprodukt, welches den Verbundstoff von Anspruch 6 oder 7 enthalt.

9. Das Absorptionsprodukt nach Anspruch 8, wobei das Produkt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus landwirtschaftlichen Produkten, Lichtfaserkabeln, Energiekabel, Bänder zur Abdichtung gegen Wasser, Isolierungen, Pflegeprodukte für Frauen, Inkontinenzartikel für Erwachsene, Windeln für Babys, Papiertücher, Verbundstoffe zum Abdichten zwischen Zementblöcken, Verbände, chirurgische Tupfer, Fleischschalen und Badematten.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

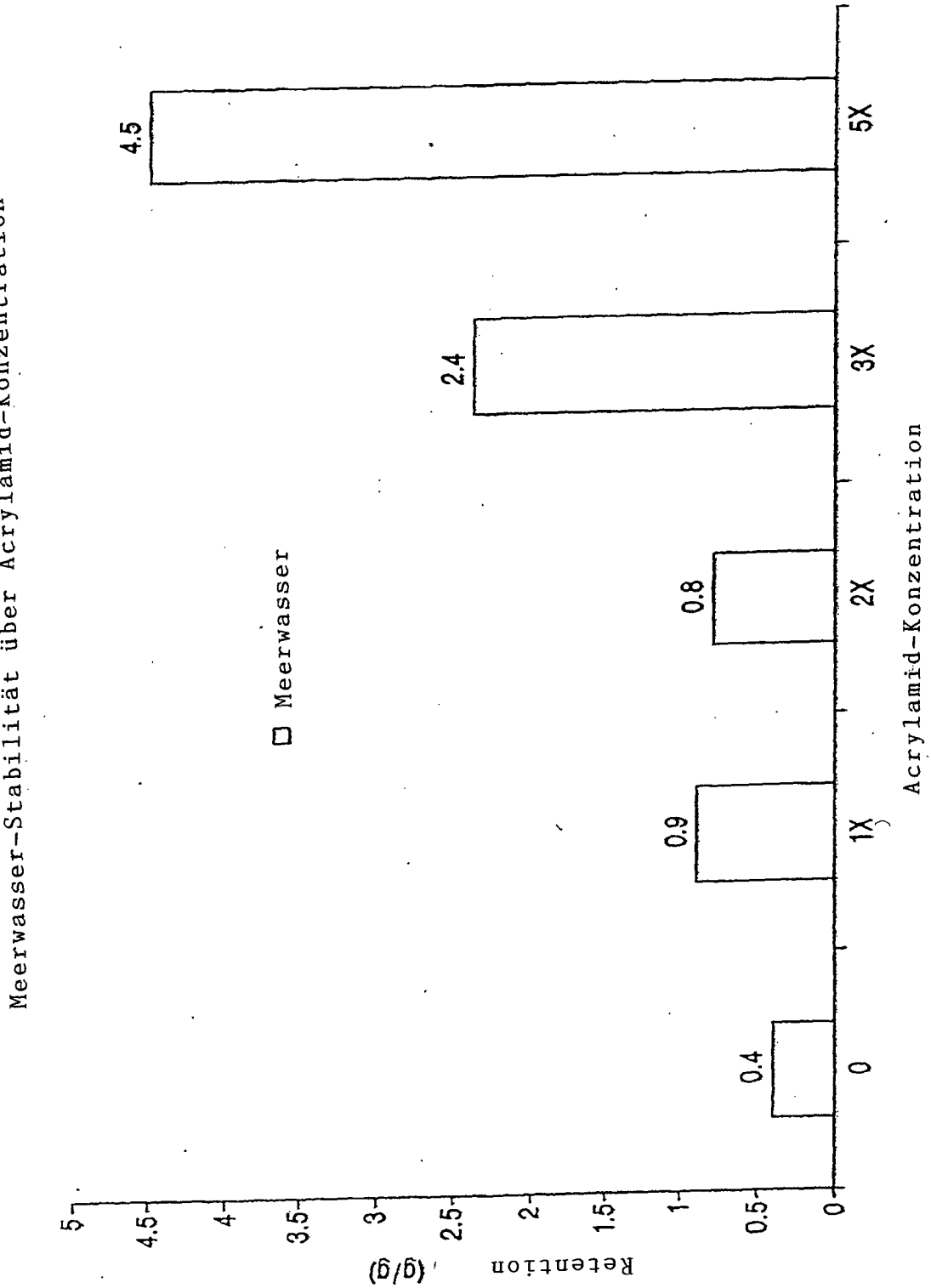

FIG. 1