

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2004.6.21；10 2004 029 713.4
2. 德國；2004.6.22；10 2004 030 182.4
3. 德國；2005.3.24；10 2005 013 893.4

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

一般來說，本發明係關於一種生產吸水性多醣的方法，一種藉由此方法獲得之吸水性多醣，一種吸水性多醣、一種複合物、一種生產複合物之方法、藉由此方法生產的複合物、該等吸水性多醣或複合物的用途，及多磷酸鹽(酯)的用途。

【先前技術】

許多現今所使用的可在短時間內吸收大量液體(水、尿液)的吸收性材料，主要是以輕微交聯的合成聚合物為基礎。這些包括，例如，以丙烯酸或丙烯醯胺為基礎的聚合物及共聚物，其等不是基於可更新的材料，且不足以或完全不能被生物性分解。

然而，在先前技術中描述了很多吸水性聚合物，其係以多醣類為基礎且係至少部分可生物分解的。然而，用於製造以多醣為基礎的超吸收體的原料經常為水溶性的，為了能使用他們作為超吸收體用於衛生應用上，必須將其轉換成水不溶性形式。

EP 0 538 904 A1 及 US 5,247,072 描述以羧烷基多醣為基礎的超吸收體。在該方法中，羧烷基多醣係溶於水中，且藉由乾燥或沈澱分離，然後經由該多醣骨架的羥基與酸性羧基反應之內酯橋而熱交聯。由於此交聯反應對 pH 值、溫度或反應持續時間的微小變化非常的敏感，因此得到具有廣泛變化之吸收特性的吸收體。該等材料之特徵是在壓

力下之高吸收能力，然而，隨著該吸收體的儲存，在數週內下降到原吸收能力的一小部分。

在 US 5,550,189 中，揭示了以羧烷基多醣為基礎的吸收體，其中老化穩定性係藉由添加多功能交聯劑例如，鋁鹽或檸檬酸而增進。該吸收體的生產起始於一般的羧烷基多醣與交聯劑的均質水溶液，其中該等成分係以低濃度存在，被一起分離，且然後經熱交聯。由於該等水溶液僅係非常低的濃度，因此這些吸收體的合成需要高的能量及時間的消耗。在許多例示的具體例中，該老化穩定性的增進與有關的實際上需求不相符。

EP 855 405 A1 係處理膨脹順丁烯二酸澱粉的吸收能力之缺乏老化穩定性的問題，以及提出將氫硫基化合物附著至順丁烯二酸取代基的雙鍵作為解決方法。該等產物的吸收特性，特別是在壓力下，是非常低的。

在 US 4,952,550 中，揭示生產以羧甲基纖維素為基礎的吸收體，其中在水或有機溶劑中之羧甲基纖維素係以多價金屬鹽及一疏水成分處理。不進行熱交聯。根據該揭露的內容，藉由疏水成分降低這些吸收體中的凝膠黏連 (gel blocking)。

然而，在用於多醣之交聯的習知方法中，除了部分低的老化穩定性之外，亦觀察到多醣的均質交聯阻礙了吸收體的生物可分解性，這是由於受限的膨脹性減少了對微生物的易受影響性。再者，在先前技藝已知的交聯反應中，該酵素性分解係藉由額外導入的取代物而被抑制。〔梅特

樂等人，美國油脂化學學會期刊，47(1970)，第 522-524 頁〕。

為了改進這些不利的特性，建議將多醣的交聯限制在表面區域，然而，其通常導致產物在壓力下確實具有良好的吸收能力，但是在正常壓力下經常只具有不足的吸收能力的特性，且尤其是，由於將交聯限制在表面區域，與均質的交聯聚合物相較通常具有低的凝膠強度的特性。低凝膠強度導致在如過篩或運送之加工製程期間形成微細粉塵部分，且因此對涉及製造該等超吸收體之工作者產生健康上的影響。

WO 02/096953 A1 揭示一種生產以表面改質的聚羧多醣為基礎的超吸收體的方法，其中未交聯多醣係以水膨脹以形成水凝膠，該水凝膠隨後被機械性粉碎及乾燥，然後將所得到的聚合物顆粒以交聯劑溶液塗覆，並進行表面交聯。然而，在 WO 02/096953 A1 中所述方法的缺點是，在水凝膠的形成過程中，必須將有機溶劑加入水中藉以引發多醣的膨脹。然而，該有機溶劑的加入會導致經膨脹的多醣變得非常地“黏滑(slimy)”，使得其等進一步的加工明顯地更加困難。再者，該有機溶劑至少部分存在於終產物中，就生態上的理由而言是有問題的。WO 00/21581 A1 也揭示了一種方法，其中，使從交聯多醣所製得的凝膠與有機溶劑接觸，以得到具有增進的吸收特性的吸收性多醣。此方法之缺點最重要的也是上述之有機溶劑的使用。

US 5,470,964 揭示生產一種吸收體，該吸收體係以在

表面具有多價金屬離子之含酸基多醣為基礎，其具有增進了的對抗壓力之吸收能力。此方法的缺點在於為了該吸收體對抗壓力之增進的吸收能力，必須將相當厚的表層交聯，且根據該揭露的內容，此只有用大量的溶劑預先膨脹該多醣才有可能。在膨脹狀態中，多價金屬離子可滲透到足夠深的表面中。為了達成此結果，該多醣係被加到一過量的水性金屬鹽溶液中，其中該水之過量係以多醣計為 2 倍至 40 倍的量。藉由該厚的交聯表層，可確實達到良好的對抗壓力之吸收值，然而，該吸收體之自由膨脹能力及保持能力被不利地減少。該所描述的方法之另一不利處在於，在製造過程中，最後加入交聯劑溶液中的多醣部分係具有較少的可用的膨脹時間，及降低的交聯劑濃度，致使交聯劑不均勻的分佈在表面上，因而增加吸收特性的廣泛變化。

【發明內容】

一般來說，本發明之目的在於克服現有技藝中所存在的缺點。

因此本發明之目的係提供不具上述之缺點之生物可分解的、以可更新的原料為基礎的超吸收性聚合物。

特別的是，該吸收體應具有高度長時間的儲存穩定性，其中該吸收特性保持的盡可能的長。

同時，所欲的是該吸收體顆粒具有高度機械穩定性，以避免在例如過篩或運送之加工製程期間產生微細粉塵部分。

再者，關於吸收特性，該吸收體不應傾向於凝膠黏連，特別是在包含大量超吸收體(大多數大於 65 重量%，以該吸收層計)的吸收層中，且除了高吸收及保留能力之外，也對水及水溶液具有對抗壓力之高吸收能力。

在包含大量超吸收體之吸收層或核心，以及包含此等之尿布中，經常會觀察到以滲漏為特徵之溼透。此溼透以及該凝膠黏連通常是由於黏滑膨脹的水凝膠或至少是由於該水凝膠之黏滑成分所造成。因此本發明的一個目的是得到一種較不黏滑之形成水凝膠的吸收性聚合物，其適合用於衛生物品。

為了良好的吸收及應用特性，該吸收體必須在過量之水溶液中具有顯著不溶的特性。此外，該吸收體應具有特別良好的生物可分解性且盡可能的不含有機溶劑的特徵。

本發明更進一步的目的在於發現一種該等超吸收性聚合物的生產方法，該方法係簡單、經濟，且可確實地實行，給予一致的產物品質，且其中使用少量的溶劑，且如果可能的話避免有機溶劑。此外，應可在不使用毒物學上有問題的物質來實施該方法。

此外，根據本方法之一目的，在於增進例如衛生棉、傷口包紮用品、大小便失禁用品及尿布之衛生物品的生物可分解性。

解決該等目的一個貢獻係來自於一種包括下列加工步驟之生產吸水性多醣的方法：

-使未交聯多醣與作為交聯劑之多磷酸鹽(酯)或多磷酸

在水的存在下接觸，以形成多醣凝膠，藉此該多醣膨脹；

-交聯該多醣凝膠。

本發明之另一方面是由生產吸水性多醣的方法所形成，該方法包括下列加工步驟：

-使多醣與交聯劑在水的存在下接觸，以形成多醣凝膠；

-乾燥該多醣凝膠。

其中至少該接觸係在一捏合機中進行。藉此較佳的是，在該捏合機中，該交聯劑與多醣係盡可能地均質且密切的混合。較佳的是，該交聯作用主要發生在乾燥步驟。又根據本發明之方法的此具體實例中，該交聯劑較佳為多磷酸鹽(酯)或多磷酸。

【實施方式】

在根據本發明之方法中，更佳的是，該捏合機具有至少二個捏合軸。該至少二個捏合軸較佳具有一至少部分延伸至彼此的輪廓。此係較佳地附著至例如盤狀物、槳狀物、錨狀物，或鉤狀物之捏合軸的元件，其形成由該捏合軸的中心軸之旋轉半徑，與排列在另一捏合軸上之元件的旋轉半徑重疊。例如，藉由將捏合軸排列在至少軸向彼此平行的區域，且選擇該捏合軸的中心軸之距離在該軸向平行區域變成很小，使得在捏合軸上的元件在捏合軸的操作期間至少部分重疊。根據本發明之方法更佳的是，形成在捏合軸上之元件的至少一部分係以一種使運送該等被運送的物品以至少部分平行於該捏合軸的中心軸之方式排列及設

計，其中該至少二個捏合軸形成一運送通道，其至少對捏合軸的其中一者至少部分軸向地運轉。於此方式中，一方面可達到使該多醣與交聯劑的混合儘可能的均勻，而包含該多醣與交聯劑之均質混合物可被連續地引導至以溫度處理的方式進行的交聯或乾燥步驟。

關於均質化，較佳的是在該接觸步驟中，已反應的交聯劑部分，以該交聯劑計，不超過 30 重量%，較佳不超過 20 重量%，且特佳不超過 10 重量%，且甚至更佳者不超過 5 重量%。已反應的交聯劑部分可藉由從原來使用的量減去可測定的自由交聯劑來測量。

在根據本發明方法的一具體實例中，該多醣與交聯劑之接觸係發生在捏合機中，而接觸後接著進行的交聯或乾燥步驟係發生在一不同於該捏合機的裝置中，較佳在帶式乾燥機中。可在兩個步驟之間提供一粉碎步驟，例如切細或研磨，以增加欲乾燥或交聯之產物的表面積。

更佳的是，均質化的接觸步驟的溫度，與乾燥或交聯的溫度之間有溫差存在。該二溫度之差異至少 10°C ，較佳至少 20°C ，且特佳至少 40°C ，以及甚至更佳至少 80°C 。在根據本發明方法之一具體實例中，用於均質化的接觸期間的溫度係在 2 至 40°C 的範圍內，較佳在 10 至 35°C 的範圍內，且特佳在 15 至 30°C 的範圍內。為了調整該適合的溫度，捏合機的溫度較佳係可控制的。一則是圍繞該(等)捏合軸之外罩，或者是該等捏合軸(視需要與排列於其上的元件本身)，或二者，為可控溫的。

在根據本發明方法中，使用捏合機，可應用在 0.01 至 1 MJ/kg 的範圍內之捏合機能量，較佳在 0.25 至 0.75 MJ/kg 的範圍內，且更佳在 0.3 至 0.7 MJ/kg，以及 0.1 至 70 Nm/l 之特定力矩，較佳在 5 至 50 Nm/l 的範圍內，且特佳在 10 至 40 Nm/l 的範圍內。適合的捏合機係已描述於 DE 195 36 944 A1、US 5,147,135 及 DE 195 33 693 A1 中。此外，適合的捏合機是商業上可獲得的，例如可購自瑞士之 List AG, Arisdorf。

在根據本發明之方法中，大體而言較佳的是，該多醣為未交聯多醣。交聯劑可為任何合適的交聯劑，其中，多磷酸鹽(酯)或多磷酸或其至少兩種之混合物是特別佳者。根據本發明更較佳的是，將多磷酸鹽(酯)或多磷酸與其他合適的另外的交聯劑結合。合適的另外的交聯劑為，例如，氯化鋁或檸檬酸，如 WO 02/096953 A1 所描述者，或聚胺，如 US 6,734,298 B1 所描述者。

根據本發明之方法，藉由使用多磷酸鹽(酯)或多磷酸作為多醣之交聯劑，可獲得吸水性多醣，其經由對水、水溶液及體液之優異的吸收性及保留能力而顯出其特性。再者，根據本發明方法獲得的吸水性多醣係儲存穩定的，實質上不含殘餘單體及有機溶劑，僅以非常小的程度溶於水性液體，且大程度的為生物可分解的。

根據本發明方法所使用的多醣為水溶性的或水可膨脹的，且係以未交聯的形式使用。其可以除了羥基之外的基團，特別是可增進水溶性的基團改質。屬於該等基團的有，

例如，羧基、羧烷基、特佳的是羧甲基、羧烷基，特別是羧甲基及/或羧乙基，其中羧甲基是特別佳的，以及磷酸根。

根據官能改質，本發明之方法所使用的多醣可以帶電的或不帶電的多醣為基礎。使用帶電及不帶電多醣為基礎的多醣混合物也是可以理解的。

澱粉或澱粉衍生物，例如，羧丙基澱粉、直鏈澱粉、支鏈澱粉、纖維素或纖維素衍生物，如乙基羧乙基纖維素或羧丙基纖維素，或例如瓜耳膠之聚半乳甘露聚醣，或刺槐豆粉，均屬於根據本發明之較佳的不帶電多糖。

屬於根據本發明之較佳的帶電多醣者特別是聚羧多醣。較佳使用於根據本發明之方法的聚羧多醣係衍生自非天然含有任何羧基而藉由後續的改質提供羧基的多醣，或是他們已含有天然羧基及視需要隨後經改質提供其他的羧基。屬於第一種組群的多醣為，例如，氧化澱粉、羧基化磷酸酯澱粉、氧化纖維素、羧甲基纖維素或羧甲基澱粉，其中羧甲基纖維素(CMC)為特別較佳的。屬於已含有天然羧基的較佳的多醣者有，例如，三仙膠、褐藻酸鹽或阿拉伯膠。

根據本發明，特別佳的是使用聚羧多醣例如，羧甲基瓜耳膠、羧基化羧乙基或羧丙基纖維素、羧甲基纖維素及羧甲基澱粉、氧化澱粉、三仙膠及該等個別聚羧多醣之混合物作為多醣，其中最佳係使用羧甲基纖維素。原則上，具有低及高程度之羧基取代的聚羧多醣衍生物可被用於本發明之方法中。在較佳的具體實例中，其等具有 0.3 至 1.5

之範圍內的平均羧基取代程度，特別較佳的是，將具有取代程度在 0.4 至 1.2 之範圍內的聚羧多醣衍生物用於本發明之方法中。

在根據本發明之方法的較佳具體實例中，該聚羧多醣係與添加的不含羧基的多醣一起使用。較佳的是，使用強烈膨脹的多醣，例如，聚半乳甘露聚醣或羥烷基纖維素。用於改質之不含羧基的多醣的量係取決於所需的特性形態 (property profile)，較佳使用 20 重量%，更佳 10 重量%，且特別佳 5 重量%，以未交聯聚羧多醣計。

該不含羧基的多醣可以與未交聯聚羧多醣在與多磷酸鹽(酯)或多磷酸接觸之前混合，或者是在未交聯聚羧多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸接觸之後與聚羧多醣混合。可以理解的是，該不含羧基的多醣最初係與多磷酸鹽(酯)或多磷酸接觸，或與包含多磷酸鹽(酯)或多磷酸之水溶液接觸，然後將所得到的混合物與聚羧多醣混合。

較佳的是，使用於根據本發明之方法的未交聯聚羧多醣之羧基係被中和至至少 50%，較佳至少 80%，特別較佳至少 90%，且更特別較佳為 100%。鹼金屬氫氧化物，如氫氧化鈉及鉀、碳酸鈉及鉀或碳酸氫鈉及鉀，及氫氧化銨及胺類已證明可作為中和劑。

用於根據本發明方法中之較佳的水溶性多醣具有在由天然聚合物構造所給的分子量分佈範圍中的高平均分子量，且因此在稀釋水溶液中也具有高的溶液黏度，例如製備自棉絨纖維之羧甲基纖維素。較佳的是在 1% 水溶液中

具有大於 2,000 mPas 溶液黏度的多醣。若將聚羧多醣使用於根據本發明之方法中，其在 1% 水溶液中應具有大於 5,000 mPas 的溶液黏度，且特別較佳的是大於 7,000 mPas。

因為該生產方法，多醣可含有多樣化的高鹽量作為副成分。較佳之作為本發明多醣的羧甲基纖維素的典型鹽含量，就食物品質而言在大約 0.5 重量%，就應用作為保護凝膠的產品而言，在從約 2 重量%工業品質，高至 50 重量%的範圍。雖然由本發明之方法所獲得的吸水性多醣對於鹽負載具有高耐受性，所使用之未交聯多醣應具有鹽含量不大於 20 重量%，較佳不大於 15 重量%，特別佳者不大於 5 重量%，且甚至更佳者不大於 2 重量%，以本發明方法所使用的未交聯多醣重量計。

使用於本發明方法中之多醣的物理形式對於由本發明方法所得到的吸水性多醣的性質而言是不重要的。因此，該等多醣可以例如呈，粉末、細粉末、顆粒、纖維、薄片、珠粒，或壓縮的形式使用，其中較佳係使用具有顆粒大小在 1 至 2,000 μm 範圍內的粉末狀材料，因為其簡單的投配及可運送性。

較佳使用鏈狀多磷酸鹽(酯)(鏈狀-磷酸鹽(酯))或環狀多磷酸鹽(酯)(環磷酸鹽(酯)，也可描述為“偏磷酸鹽(酯)”)作為多磷酸鹽(酯)或多磷酸，其中該多磷酸鹽(酯)為多磷酸的鹽類及酯類。

特別較佳的多磷酸鹽(酯)為成分 $M^I_{n+2} [P_nO_{3n+1}]$ 或 $M^I_n [H_2P_nO_{3n+1}]$ 之化合物，其中，結構 $M^I_n [H_2P_nO_{3n+1}]$ 之

化合物是特別較佳的。於其中，成分 $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ 之化合物為較佳的，例如 “*grahamsche* 鹽”、“*maddrellsche* 鹽”、“*Kurrolsche* 鹽”，或作為洗滌劑之“*Calgon*”。

較佳之偏磷酸鹽為成分 $\text{M}^I_n [\text{PO}_3]_n$ 之化合物。

在前面所引述的分子式中， M^I 代表單價金屬，較佳為鈉或鉀。 n 較佳為至少 2 的數值、較佳為至少 10，且甚至更佳為至少 50 的數值，其中，係不超過 5,000，較佳不超過 1,000，及特別較佳不超過 100 的值。

在根據本發明方法之較佳具體實例中，係使用多磷酸鹽(酯)，其已經藉由二氫單磷酸鹽的縮合而製備，且其中鍵結作為鍵基團之酸性基團的氫原子並未以金屬取代。該特別較佳的多磷酸鹽(酯)具有成分 $\text{M}^I_n [\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]$ ，其中 M^I 及 n 具有如上詳述的定義。

較佳的多磷酸係藉由控制添加水到 P_4O_{10} ，或在 H_3PO_4 加熱期間的縮合而獲得。根據本發明之較佳的多磷酸具有成分 $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ 或 $(\text{HPO}_3)_n$ ，其中成分 $(\text{HPO}_3)_n$ 的多磷酸也被描述為偏磷酸，其中 n 較佳具有至少 2 的值、特別較佳為至少 10，甚至更為佳至少 20，且再更佳為至少 50，其中較佳不超過 10,000，特別較佳不超過 1,000，及甚至更佳不超過 100 的數值。

隨著 n 值的增加，上述成分 $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ 接近偏磷酸之成分 $(\text{HPO}_3)_n$ 。

根據本發明更較佳的是，多磷酸鹽(酯)或多磷酸係以 0.001 至 20 重量%範圍內的量，較佳在 0.01 至 10 重量%範

圍內的量，且特別較佳在 0.05 至 5 重量%範圍內的量，與未交聯多醣接觸，以未交聯多醣的重量計。

較佳的是，該多磷酸鹽(酯)或多磷酸係在 15 至 60°C 的溫度範圍內，特別較佳在 18 至 40°C 的範圍內，且更較佳在 20 至 30°C 的範圍內，於水的存在下，與未交聯多醣接觸。最佳的是，該多磷酸鹽(酯)或多磷酸與多醣之接觸係在室溫下進行。

上述之多磷酸鹽(酯)或多磷酸可單獨使用或也可與其他非以多磷酸鹽(酯)或多磷酸為基礎之交聯劑合併使用來交聯多醣。作為額外的非以多磷酸鹽(酯)或多磷酸為基礎之交聯劑者，較佳為那些 WO 02/096953 A1 所引述之作為共價離子或後交聯劑之交聯劑，以及引述於 WO 00/21581 A1 第 6 頁第 1 段的那些交聯劑。這些其他非以多磷酸鹽(酯)或多磷酸為基礎之交聯劑與多磷酸鹽(酯)或多磷酸之間之重量比例，較佳在 1:0.01 至 1:50 的範圍內，特別較佳在 1:0.1 至 1:20 的範圍內，且更佳甚至在 1:1 至 1:10 的範圍內。

該膨脹時間係取決於多磷酸鹽(酯)或多磷酸與未交聯多醣接觸的溫度，以及所使用的起始化合物，且可容易地藉由簡單的預先實驗而決定。根據本發明方法的第一加工步驟較佳係在當該多醣不再因為膨脹而能觀察到進一步體積的增加時結束。較佳的是，該多磷酸鹽(酯)或多磷酸與未交聯多醣之接觸係發生在 1 分鐘至 48 小時的期間，特別較佳在 1 小時至 24 小時的期間，且甚至更佳在 12 小時至 20 小時的期間。

較佳的是，該未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的接觸係發生在 pH 值為 7 至 13 的範圍內，特別較佳在 7.5 至 12.5 的範圍內，且甚至更佳在 8 至 12 的範圍內。此特別是在將聚羧多醣作為多醣的例子中。藉由將 pH 值調整在上述所給的 pH 範圍內，至少部分中和了存在於該多醣的羧基。此外，該多磷酸同樣至少被部分中和。

在根據本發明之方法的特別較佳的具體實例中，該未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的接觸係以下列方式進行：最先係將多磷酸鹽(酯)或多磷酸溶解或分散於水中，於多磷酸鹽(酯)或多磷酸之水溶液或水性分散液中，將 pH 調整到 7 至 13 的範圍內，較佳在 7.5 至 12.5 的範圍內，且特別較佳在 8 至 12 的範圍內，然後將該多磷酸鹽(酯)或多磷酸之水溶液或水性分散液與未交聯多醣接觸。

在根據本發明之方法的另一特別具體實例中，該未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的接觸係以下列方式進行：未交聯多醣最初係與多磷酸鹽(酯)或多磷酸在乾燥狀態下混合，然後將所得到的混合物與水接觸。於此方式中，較佳藉由將酸或鹼添加到水中，或加到該聚羧多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的混合物中，確保該未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的接觸係發生在 pH 值 7 至 13 的範圍內，較佳在 7.5 至 12.5 的範圍內，且特別佳在 8 至 12 的範圍內。

在根據本發明之方法的更佳具體實例中，該未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的接觸係以下列方式進行：最

先係使未交聯多醣與水接觸，然後將該經膨脹的多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸接觸。較佳藉由將酸或鹼加到水中，或加到已經與水或與多磷酸鹽(酯)或多磷酸接觸的多醣中，也因此確保該未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸之接觸係發生在 pH 值 7 至 13 的範圍內，較佳在 7.5 至 12.5 的範圍內，且特別較佳在 8 至 12 的範圍內。

在根據本發明之方法的更佳具體實例中，該未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的接觸係在添加劑的存在下進行，其中該添加劑可預先與該未交聯多醣或與多磷酸鹽(酯)或多磷酸摻合，或者加到已經與多磷酸鹽(酯)或多磷酸接觸的未交聯多醣中。若該未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的接觸係起始於製備一種多磷酸鹽(酯)或多磷酸的水溶液或水性分散液，然後將其加到多醣的方式進行的話，則亦可將該添加劑加到該多磷酸鹽(酯)或多磷酸的水溶液或水性分散溶液中。

該添加劑之添加量，以該未交聯多糖之重量計，係在 0.01 至 20 重量%的範圍內，較佳在 0.1 至 10 重量%的範圍，且特別較佳在 1 至 5 重量%的量的範圍內。

較佳之添加劑為抗黏連劑，其增進所生產之水凝膠的可加工性，且在乾燥之後，其至少部分保留在該產物中。較佳的抗黏連劑為天然的或合成的纖維材料，或其他具有大表面積的材料，例如，來自矽膠及合成矽酸類，以及水不溶性礦物鹽的群組。

更佳的添加劑為來自鹼鹽及發泡劑之群組的水溶性添

加劑。發泡劑係經選擇的無機或有機化合物，其在催化劑及熱的影響下釋放氣體，例如偶氮及雙偶氮化合物、碳酸鹽、銨鹽或尿素。

另一添加劑為 pH 調整劑，例如，鹼金屬氫氧化物、氨，鹼鹽，例如，鹼金屬碳酸鹽或醋酸鹽。其他的添加劑為中性鹽，例如，鹼金屬或鹼土金屬之硫酸鹽或氯化物，用於調整該溶液的離子強度，或調整該粉末狀吸收性樹脂之鹽含量。

再者，水可混溶的有機溶劑(較佳在 100°C 下沸騰)可在該水性水凝膠中用作為添加劑。在後續的乾燥期間，這些揮發性有機溶劑實質上由水凝膠中逸出。然後這些溶劑最後會在隨後的表面後交聯作用期間揮發。

該未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸在水的存在下接觸，係可連續或不連續地進行，較佳為連續進行。適合的混合裝置為，例如，間歇式捏合機，例如 VAT 捏合機、內混合機，或連續式捏合機，例如一-、二-，或多軸混合機。

在根據本發明之方法的第一加工步驟中生產該多醣凝膠的期間，該多醣、水及多磷酸鹽(酯)或多磷酸之混合物中的多醣含量可在廣泛的範圍內變化，在該方法之較佳具體實例中，其在 5 至 65 重量%的範圍內，特別較佳在 10 至 50 重量%的範圍內，且甚至更佳在 15 至 30 重量%的範圍內。

在較佳具體實例中，該水、水溶液或者多磷酸鹽(酯)

或多磷酸之水性分散液係連續加入該乾的原料多醣中，例如在擠壓機中，藉此，該方法係以水是呈少數組成存在的方式下進行。

該多醣、多磷酸鹽(酯)或多磷酸，及水的混合物，根據本發明可另外含有高至 30 重量%，較佳高至 20 重量%的一或多種有機溶劑，該有機溶劑係與水為可混溶的，而與該多醣為不可混溶的。

然而，較佳的是，該未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的接觸係在不存在有機溶劑下發生。

已經證實的是，若將該經膨脹的凝膠在交聯之前粉碎是特別有利的。經由該凝膠的粉碎，尤其是凝膠表面對凝膠體積的比例增加，藉此，後續的乾燥步驟需要實質上較少的能量輸入。凝膠粉碎的方法並不構成任何限制。在特別較佳的具體實例中，該凝膠粉碎的發生係藉由將凝膠擠壓通過一多孔板成為凝膠股條，其可視需要藉由切割裝置被斷片成較短的凝膠股條。

該凝膠的稠度可藉由多磷酸鹽(酯)或多磷酸的種類及添加量被有目的的調整。就這一點而言，如 WO 02/096953 A1 所描述之使用有機溶劑，在此出人意料的是不需要的。

在根據本發明的方法之第二步驟中，該多醣凝膠或經粉碎的多醣凝膠係經交聯以形成交聯多醣，且較佳的是，同時被乾燥至低殘餘水含量。也可理解的是，在不會導致該多醣凝膠乾燥的情況下，首先交聯該多醣凝膠，且僅於那時乾燥該交聯多醣凝膠。

該交聯步驟可直接接在該預膨脹之後，但也可在進一步加工之前，儲存該多醣凝膠或者經粉碎的多醣凝膠一段較長的時間，例如，數個星期，而不會改變根據本發明所產生的超吸收體的性質。

較佳的是，該多醣凝膠係經交聯，從而較佳係於同時在 70°C 的溫度下乾燥，較佳在 100°C 以上，且特佳在 115°C 以上，其中較佳的是，交聯或者乾燥的溫度分別不超過 300°C，特別較佳不超過為 250°C，且甚至較佳為不超過 200°C。也可理解到的是，先在低於 70°C 的溫度乾燥該多醣凝膠，較佳在減壓下，且僅於那時藉由增加該乾燥多醣至使該多醣交聯的溫度而加熱。原則上，該交聯步驟可在任何可想得到的溫度下進行，只要該溫度係高到足以使該多醣凝膠至少部分被多磷酸鹽(酯)或多磷酸交聯的溫度，且不超過會導致該多醣分解的溫度。

必須注意的是交聯或者乾燥的溫度，例如該凝膠之聚合物含量、混合物的 pH 值、混合方法，交聯或者乾燥的溫度、及乾燥持續期間等參數會彼此互相影響，且較佳係彼此相關的以下列方式選擇，該方式係使得在該多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的交聯期間，該水凝膠沒有內交聯發生。例如，若在該多醣凝膠的製造中，使用 pH 值低於 7 的水溶液，當使用聚羧多醣時，存在於該多醣衍生物中之一部分的羧酸根會被轉換為自由酸的形式，其尤其是在接近乾燥結束時，可以藉由與該羥基的酯化作用作為內交聯劑。為避免或盡可能的抑制此原則上非所欲之內交聯作

用，在該等例子中，交聯或者乾燥較佳係發生於 70 至 100 °C 的溫度範圍內。pH 值通常被調整到 6 或更高。在本發明之較佳具體實例中，就生產該多醣凝膠而言，係選擇 ≥ 7 pH 值的水溶液，且該交聯或者乾燥係分別在高於 110 °C 的溫度下進行，較佳高於 115 至 120 °C。

已知有不同的方法可用於多醣凝膠的乾燥。可能的方法為，例如，蒸汽乾燥、蒸發乾燥、輻射乾燥(例如：紅外線乾燥)、高頻率乾燥(例如：微波乾燥)、真空乾燥、冷凍乾燥，或噴霧乾燥。該乾燥之進行因此可，例如，根據薄膜乾燥法，例如，根據平板乾燥法輔助以一兩軸滾筒乾燥機，根據上述方法，水凝膠聚合物粒子被裝填於一熱空氣循環的乾燥室中的數層平板上，根據利用滾筒乾燥機之旋轉鼓方法，或根據輸送帶方法，在下文中亦描述為帶式乾燥法。帶式乾燥法，於其中將欲乾燥的產物充填到在隧道中循環輸送器之具有孔洞的托盤中，而在輸送期間由通過該托盤孔洞吹入的熱風乾燥該產物，代表著用於水可膨脹親水性水凝膠之最經濟的乾燥方法，且因此是較佳的。

由乾燥該多醣凝膠所獲得之聚合物的水分有利地係不超過 30 重量%，較佳不超過 15 重量%，且特別較佳不超過 10 重量%。若該多醣凝膠係在一例如擠壓機之連續式混合機中生產，該尚未被後交聯的起始產物，在 pH 值為 7 及高於 7 時，在表面具有大於或等於 40g/g 的高保留量，其證明在 120 °C 人工老化(tempering)大於 60 分鐘是穩定的，且與經較高的 pH 值所製備的產物僅有些微的不同。

另方面，若該水凝膠以批式的方法製備時，該人工老化穩定性係隨著凝膠 pH 值的增加而增加。因此在該批式方法中形成水凝膠的較佳 pH 設定係為 pH10 或以上。

在根據本發明之方法的另一具體實例中，於額外的加工步驟中，在該多醣凝膠或者粉碎的多醣凝膠乾燥之後所得到的交聯聚羧多醣係在另一加工步驟中研磨。藉由粉碎該多醣凝膠以及研磨經乾燥的、交聯聚羧多醣，而得到顆粒狀交聯多醣。

就該經乾燥的多醣凝膠或者經乾燥且預先粉碎的多醣凝膠的後續研磨而言，有利的是將欲乾燥的產物在較佳之帶式乾燥的最後區域冷卻到 $< 70^{\circ}\text{C}$ 的溫度，較佳為 60°C ，且特別較佳為 $< 50^{\circ}\text{C}$ 。首先將該經乾燥、冷卻的多醣凝膠或者粉碎的多醣凝膠預壓碎，例如利用指狀破碎機。然後將該因此預粉碎乾燥的凝膠顆粒予以研磨，其中該研磨較佳係利用滾筒研磨，以維持製造盡可能小的微細顆粒。在一特別較佳的具體實例中，該研磨係於兩步驟進行，先經由粗滾筒研磨，然後經由細滾筒研磨，其中後者可依次為一或兩步驟。

藉由後續的過篩，調整顆粒大小的分佈，一般來說，在 10 和 3000 μm 之間，較佳在 100 和 2000 μm 之間，且特別較佳在 150 和 850 μm 之間。太粗的顆粒可予以再次研磨，太小的顆粒可於該製造方法中再利用。

在根據本發明之方法的一特別具體實例中，在該乾燥步驟或者研磨步驟之後接著一額外的加工步驟，其中該顆

粒狀交聯多醣在該顆粒的外表部分以一後交聯劑後交聯化。

該顆粒之外表部分係被瞭解為，較佳的是，該顆粒的各體積單元距該顆粒中心的距離為該聚合物顆粒外徑的至少 75%，較佳至少 85%，且特別較佳至少 95%。

該經乾燥、顆粒狀、交聯聚羧多醣之表面交聯的進行，較佳係與 0.001 至 25 重量%，特別較佳為 0.1 至 20 重量%之後交聯劑，以交聯多醣之重量計。該後交聯劑較佳係呈 0.01 至 80 重量%，較佳呈 0.1 至 60 重量%溶液的形式使用。該後交聯劑的添加係在合適的混合機組中進行。其係例如，帕特森-凱利-混合機(Patterson-kelly-mixer)、德賴斯渦漩合機(Drais turbulence mixer)、Lödige 混合機(Lödige mixer)、魯伯格混合機(Ruberg mixer)、螺旋混合機、平板混合機、流化床混合機，或蘇吉混合機(Schugi mixer)。在噴霧該後交聯劑之溶液之後，可接著進行溫度處理步驟，較佳係在下游乾燥器中，在 40 至 250°C 之間的溫度，較佳 60 至 200°C，且特別較佳 80 至 160°C 一段 5 分鐘至 6 小時的時間，較佳 10 分鐘至 2 小時，且特別較佳 10 分鐘至 1 小時，藉此移除溶劑部分。該最適後加熱持續時間可簡單的對個別交聯劑種類以少量的實驗決定。限制條件為該超吸收體所欲的性質形態可能會因熱損害而造成再次的破壞。該熱處理可以習知乾燥器或烤箱進行，例如回轉窯爐、流化床乾燥器、平板乾燥器、槳式乾燥器或遠紅外線乾燥器。

已被證實特別有利的是，該表面後交聯劑的水溶液在使用前被調整到 15°C 至 100°C 的溫度，較佳 20°C 至 60°C。

該共價表面後交聯作用可視需要經催化劑加速。催化羧基與羥基之間酯化反應的化合物，較佳之用作催化劑者例如次磷酸鹽(hypophosphite)、乙醯丙酮化物礦物酸，例如，硫酸及路易士酸。較佳係使用硫酸及次磷酸鹽。表面後交聯劑與交聯催化劑的重量比率為 1:0.001 至 1:1，較佳為 1:0.1 至 2:1。

在一較佳具體實例中，該交聯催化劑係與該表面後交聯劑的溶液混合。

後交聯溶液視需要包含高至 70 重量%之一或多種添加劑。添加劑為，尤其是水溶性化合物，其導致該交聯劑溶液均勻分佈在該吸收體的表面，因為他們會減緩溶劑滲透到該超吸收體顆粒的內部，以及減少顆粒表面的溶解性，並因而使該濕潤的超吸收體顆粒傾向於黏著在一起。較佳的添加劑，除了水可混溶的有機溶劑，（例如，乙醇、丙醇、2-丙醇、丙酮、甘油、四氫呋喃，及二噁烷）之外，亦可為水溶性親水性有機固體，特別是聚合物，例如，聚亞烷基二醇、聚乙烯醇、較佳為聚乙二醇。

該外表部分的後交聯作用可藉由離子或共價後交聯劑進行，其與接近表面之官能分子基團反應，較佳是羧基、羧酸根，或羥基，較佳係藉由加熱。

作為共價後交聯劑，其亦可與離子交聯劑組合使用，該等交聯劑係被使用與多醣的官能基反應以形成共價鍵。

在一較佳具體實例中，所使用之之交聯劑係可與羥基反應，或若使用聚羧多醣則與交聯多醣的羧基反應，例如含有酸基的物質。特別的是，低分子量的聚羧酸及其衍生物，例如，丙二酸、馬來酸、馬來酸酐、酒石酸，及聚合聚羧酸，例如，以（甲基）丙烯酸及/或馬來酸為基礎者是合適的。較佳的是檸檬酸、丁烷四羧酸及聚丙烯酸，特別較佳的是使用檸檬酸。該聚羧酸也可以部分中和的形式使用，例如，以鹼金屬氫氧化物或胺鹼部分中和。除了這些後交聯劑之外，特別的是，多磷酸鹽(酯)及多磷酸作為後交聯劑也是較佳的，其中，較佳的是，使用那些已經揭示於本發明之方法的第一加工步驟的內文中的多磷酸鹽(酯)及多磷酸。

合適的離子後交聯劑(其可單獨使用，或與共價後交聯劑組合使用)為至少二價金屬陽離子的鹽類，例如，鹼土族陽離子，例如， Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 或 Zr^{4+} ，其中較佳的是 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 及 Zr^{4+} ，且特別較佳的是 Al^{3+} 。鋁鹽的使用量，以該交聯多醣計，較佳為 0.2 至 1.0 重量%，較佳為 0.25 至 0.85 重量%。

該等金屬陽離子之鹽類可以單獨使用或彼此混合使用。該等金屬陽離子呈其等之鹽類的形式時，在所使用的溶劑中具有足夠的溶解度，特別較佳的是，該等金屬鹽係與錯陰離子，例如氯、硝酸根、硫酸根及醋酸根一起使用。

進一步合適的後交聯劑為那些可形成共價及離子交聯鍵者，例如，二-及聚胺，其可經由醯胺基作為共價交聯劑，

且可經由銨鹽複合物作為離子交聯劑兩者。

在根據本發明之方法的一特別較佳具體實例中，多磷酸鹽(酯)及多磷酸係使用作為後交聯劑，在另一特別較佳的具體實例中，係使用多磷酸鹽(酯)或多磷酸與至少一種非以多磷酸鹽(酯)或多磷酸為基礎的其他上述後交聯劑之混合物，特別是多磷酸鹽(酯)或多磷酸與離子後交聯劑的混合物，其中特別較佳的是多磷酸鹽(酯)或多磷酸與鋁鹽的混合物。

在使用多磷酸鹽(酯)或多磷酸作為後交聯劑時，他們較佳是以具有 pH 值在 7 至 13 的範圍內，特別較佳在 8 至 12 的範圍內的水溶液形式使用。在使用多磷酸鹽(酯)或多磷酸作為後交聯劑時，更較佳的是，該多磷酸鹽(酯)或多磷酸是以 0.01 至 10 重量%的範圍內的量來使用，特別較佳的是 0.1 至 5 重量%的範圍內，且特別較佳的是 0.3 至 1.5 重量%的範圍內，以該交聯多醣計。

關於該交聯多醣之後交聯作用，在根據本發明之方法的特別具體實施例中，係使該交聯多醣與一無機材料接觸。

熟習此項技藝人士已知之任何無機材料，較佳為顆粒狀的，可作為無機材料與適用於改質吸水性聚合物性質之交聯多醣接觸。該較佳的無機材料有矽酸鹽，特別是架矽酸鹽(scaffold silicates)，例如，沸石或可由乾燥水性矽酸溶液或矽溶膠所獲得的矽酸鹽，例如，該商業上可得之產物，例如沉澱的矽酸及熱解矽酸，例如，氣相二氧化矽

(aerosils)、鋁酸鹽、二氧化鈦、氧化鋅、黏土材料，及其他習於此項技藝者所熟知的金屬，及含碳無機材料。

較佳的矽酸鹽為所有揭示於“Holleman and Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, 91st 至 100th 版, 1985 年”第 750-783 頁作為矽酸鹽之天然的或合成的矽酸鹽。此參考書上述的部分係以參考方式納入文，並成為本發明揭露內容的一部分。

特別較佳的矽酸鹽為沸石。所有熟習此項技藝人士已知之合成或天然的沸石均可作為沸石使用。較佳的天然沸石為來自鈉沸石族、交沸石、絲光沸石族、菱沸石、八面沸石(方鈉石族)或方沸石族的沸石。天然的沸石的例子有方沸石、白榴石、鉍榴石、斜鈣沸石、Bellbergite、鋰沸石、鈉鈣沸石、鋇沸石、菱沸石、三斜鉀沸石、刃沸石、環晶石、銀沸石、柱沸石、毛沸石、八面沸石、鎂鈉針沸石、斜鹼沸石、十字沸石(Garronite)、水鈣沸石、水鈉沸石、鈉菱沸石、纖沸石、古柱沸石、交沸石、十字沸石(phillipsite)、鈣交沸石、斜發沸石、片沸石、濁沸石、插晶菱沸石、針沸石、麥鉀沸石、Montesommaite、絲光沸石、中沸石、鈉沸石、鈣沸石、鉀沸石、方複沸石、鋇鹼沸石、鈉紅沸石、輝沸石、淡紅沸石、桿沸石、缺泥沸石，或鋁鈣沸石。較佳的合成沸石為沸石 A、X、沸石 Y、沸石 P，或該產物 ABSENTS。

可使用所謂“中間”(“mittlere”)型的沸石作為沸石使用，其中該 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比小於 10、特別較佳的是這些沸石

的 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比在 2 至 10 的範圍內。除了這些“中間”沸石，另外可使用“高”(“hohe”)型沸石，例如習知 ZSM 型的“分子篩”沸石及 β -沸石即屬於此種沸石。該等“高”沸石較佳係以至少 35 之 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比為特徵，特別較佳的是以範圍在 200 至 500 內之 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ 比為特徵。

較佳之使用作為鋁酸鹽的是該天然存在的針脊 (spinal)，特別是一般的針脊、鋅針脊、鐵針脊或鉻針脊。

較佳的二氧化鈦為呈金紅石、銳鈦礦，及板鈦礦晶型的二氧化鈦，以及含鐵的二氧化鈦，例如鈦鐵礦、含鈣二氧化鈦，例如榭石或鈣鈦礦。

較佳的黏土材料為那些揭示於 “Holleman and Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, 91st 至 100th 版, 1985 年” 第 783-785 頁作為黏土材料者。此參考書上述的部分係以參考方式納入文，並成為本發明揭露內容的一部分。特別較佳的黏土材料為高嶺土、伊利石、埃洛石、蒙脫石及滑石。

較佳的含碳但非有機材料的是那些在 “Holleman and Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, 91st 至 100th 版, 1985 年” 第 705-708 頁引用作為石墨之碳。此參考書上述的部分係以參考方式納入文，並成為本發明揭露內容的一部分。特別較佳的石墨為例如焦炭、高溫石墨、活性碳，或煤灰。

當使用上述無機材料或其等之混合物時，特別較佳的是，這些材料與交聯多糖接觸的量，以該等交聯多醣總重

量計，在 0.1 至 1 重量%的範圍內，更特別較佳的量是在 0.1 至 1 重量%的範圍內，更佳量是在 0.25 至 0.75 重量%的範圍內，且再更為較佳的是在 0.4 至 0.6 重量%的範圍內。

根據本發明更為較佳的是，該等無機材料具有特定的表面積(該表面積係以 BET 方法測量)，該表面積係在 30 至 850 m²/g 的範圍內，較佳在 40 至 500 m²/g 的範圍內，特別較佳在 100 至 300 m²/g 的範圍內，且甚至更佳在 150 至 250 m²/g 的範圍內。一般來說，且在該無材料為 sipernate 或氣相二氧化矽(aerosil)的例子中，該表面積在 30 至 850 m²/g 的範圍內，較佳在 40 至 500 m²/g 的範圍內，特別較佳在 100 至 300 m²/g 的範圍內，且係根據 ISO 5794 附件 D 於面積計中利用氮氣測定。

當使用呈顆粒形式之無機材料時，更佳的是，至少 90 重量%，較佳至少 95 重量%，且甚至更佳至少 99 重量%的該無機材料具有小於 200 μm 的顆粒大小，特別較佳的是小於 100 μm，且甚至更佳的是小於 1 μm，且甚至更佳的是小於 500 nm，且仍更佳的是小於 100 nm。該 sipernates 具有 10 至 180 μm 之範圍內的顆粒大小，較佳在 20 至 150 μm 之範圍內，且特別較佳在 30 至 110 μm 之範圍內。在根據本發明之方法的另一具體實例中，該 sipernates 具有 1 至 40 μm 之範圍內的顆粒大小，較佳在 2 至 30 μm 之範圍內，且特別較佳在 3 至 20 μm 之範圍內。這些分別是根據 ASTM C690-1992 依多節的毛細管方法所測量的平均顆粒大小。氣相二氧化矽的特徵在於顆粒大小在 5 至 50 nm 之

範圍內，較佳在 8 至 20 nm 之範圍內(例如購自德固賽 AG 之“Aerosil 200”)。該顆粒大小可根據 ASTM C690-1992 使用顆粒粒度分析儀來測量。

當使用無機材料時，更較佳的是，該交聯多醣與無機材料的接觸較佳是在“結合劑”存在下發生。較佳的是當接觸時，該結合劑係呈溶液提供。此溶液較佳為水溶液。所有被熟習此項技藝人士視為合適的有機聚合物均列入考量作為結合劑。特別較佳的聚合物具有範圍在 -15 至 150°C 根據 ISO 11357 的熔點，較佳在 -12 至 100°C 的範圍內，且特別較佳在 -9 至 90°C 的範圍內。較佳係以聚乙二醇作為結合劑。

該結合劑較佳是以薄膜存在。根據本發明，該薄膜較佳係位於該吸水性多醣的表面。此薄膜較佳具有在 0.001 至 20 nm 之範圍內的厚度，較佳在 0.01 至 15 nm 之範圍內，且特別較佳在 0.1 至 10 nm 之範圍內。例如，該厚度可藉由適合的顯微鏡測量。在此實例中，應形成至少 10 段的平均值。根據本發明，該薄膜只覆蓋吸水性多醣的部分表面也是可能的。

通常適合作為結合劑的是具有大於約 290 g/mol 之分子量的聚合材料，其具有對應的熔點，及在對應的應用溫度下不會顯示任何的降解或其他不利於黏著效力之分子結構的改變。

可作為結合劑之該聚合物的分子量(Mn)之數目重量，藉由凝膠滲透色層分析儀(GPC)，較佳在 290 及高至

1,000,000 的範圍內，特別較佳在 1,000 至 100,000 的範圍內，且仍更佳在 5,000 至 20,000 g/mol 的範圍內。

該引述的聚合物的分子量分佈(同樣可藉由凝膠滲透色層分析儀(GPC)測量)可為單一模式的。可用來作為結合劑之聚合物也可視需要具有一側的或較高的模式分佈。

更為較佳的是，當使用結合劑時，其使用量，以交聯多醣之總重量計，為 0.001 至 10 重量%，較佳 0.01 至 5 重量%，且甚至更佳 0.05 至 2.5 重量%。

若使用無機材料(視需要與結合劑組合)，這些額外的成分與多醣的接觸可在該交聯多醣後交聯之前、後交聯期間，或後交聯之後，其中在後交聯之後添加這些成分係特別較佳的。若該無機材料與結合劑的添加係發生在該交聯多醣的後交聯之前，則該後交聯與該無機材料的黏著可在同一時間藉由加熱該多醣到範圍在 100 至 160°C 內，較佳在 120 至 140°C 的溫度而進行。

本發明亦有關於一種經由上述方法所得到的吸水性、至少部分中和的多醣。

根據本發明之方法所得到的吸水性多醣的特徵在於，對水、水溶液及體液具有優異的吸收及保留能力。同時，藉由經標靶之表面交聯，其對於水溶液具有明顯增進之對抗外部壓力的吸收能力。再者，根據本發明之方法所得到的吸水性多醣係儲存穩定的，實質上不含經常出現在聚丙烯酸酯之生產中的殘餘單體部分與有機溶劑，僅稍微溶於水性液體中，且為高度可生物分解的。

本發明更進一步係關於一種顆粒狀吸水性多醣，其中該多醣係與多磷酸鹽(酯)或與多磷酸，以該多醣重量計之 0.001 至 20 重量%的量，較佳在 0.01 至 10 重量%的量，且特別較佳在 0.05 至 5 重量%的量交聯。

在進一步的具體實例中，本發明另係關於一種顆粒狀吸水性多醣，較佳具有以吸水性多醣計至少 5 重量%，且特別較佳至少 90 重量%的支鏈多醣，較佳為纖維素及/或其衍生物，其中該吸水性多醣具以無機顆粒覆蓋之表面部分。額外較佳的是，根據本發明之吸水性多醣至少在表面部分亦具有結合劑。根據本發明之吸水性多醣具有較佳在 0.001 至 20 重量%之範圍內的量，且特別較佳在 0.01 至 10 重量%之範圍內的量的無機顆粒，以根據本發明之吸水性多醣計。除此之外，根據本發明之吸水性多醣具有較佳在 0.001 至 20 重量%之範圍內，且特別較佳在 0.01 至 10 重量%之範圍內的結合劑，以根據本發明之吸水性多醣計。

將那些已經在相關於根據本發明生產吸水性多醣之方法中所引用的多醣作為多醣是較佳的，藉此其亦適用於無機顆粒及結合劑。

在一較佳的具體實例中，根據本發明之吸水性多醣係以根據 ERT 420.1-99 測量，在 1 至 2,000 μm 之範圍內，較佳在 100 至 1,000 μm 之範圍內，且特別較佳在 150 至 850 μm 之範圍內的平均顆粒直徑存在。進一步較佳的是，至少 50 重量%，較佳至少 75 重量%，且特別較佳至少 100 重量%之根據本發明的吸水性多醣具有 300 至 600 μm 之

範圍內的顆粒大小(藉由篩析測量)。

更為較佳的是，根據本發明之顆粒狀吸水性多醣具有下述特性之至少一者，較佳具有全部的下述特性：

(α 1)根據此處所描述的測試方法，在 0.9 psi 的壓力，及在根據此處所描述的測試方法所測定的 > 15 至 < 20 g/g 之範圍內的 CRC 值下，所測定的 AUL 值在 10 至 20 g/g 的範圍內，特別較佳在 12 至 19 g/g 的範圍內，且甚至較佳在 14 至 17 g/g 的範圍內；

(α 2)根據此處所描述的測試方法，在 0.9 psi 的壓力下，及在根據此處所描述的測試方法所測定的 > 20 至 < 25 g/g 之範圍內的 CRC 值下，所測定的 AUL 值在 6 至 20 g/g 的範圍內，特別較佳在 8 至 17 g/g 的範圍內，且甚至較佳在 10 至 14 g/g 的範圍內；

(α 3)根據此處所描述的測試方法，在 0.9 psi 的壓力，及在根據此處所描述的測試方法所測定的 > 25 至 < 30 g/g 之範圍內的 CRC 值下，所測定的 AUL 值在 6 至 15 g/g 的範圍內，特別較佳在 7 至 12 g/g 的範圍內，且甚至較佳在 8 至 10 g/g 的範圍內；

(α 4)根據此處所描述的測試方法，在 0.9 psi 的壓力下，在根據此處所描述的測試方法所測定的 > 30 g/g 的 CRC 值下，所測定的 AUL 值在 5 至 12 g/g 的範圍內，特別較佳在 6 至 10 g/g 的範圍內，且甚至較佳在 7 至 9 g/g 的範圍內；

原則上，各個上述的特徵或該等特徵的組合係代表本

發明之一較佳具體實例。較佳的本發明之顆粒狀吸水性多醣為那些以下述特性或特性之組合為特徵者： $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ 、 $\alpha 3$ 、 $\alpha 4$ 、 $\alpha 5$ 、 $\alpha 6$ 、 $\alpha 1\alpha 2$ 、 $\alpha 1\alpha 3$ 、 $\alpha 1\alpha 4$ 、 $\alpha 2\alpha 3$ 、 $\alpha 2\alpha 4$ 、 $\alpha 3\alpha 4$ 、 $\alpha 1\alpha 2\alpha 3$ 、 $\alpha 1\alpha 3\alpha 4$ 、 $\alpha 2\alpha 3\alpha 4$ 、 $\alpha 1\alpha 2\alpha 3\alpha 4$ 。

更較佳的是，根據本發明之顆粒狀吸水性多醣具有下述特性之至少一者，較佳具有全部之下述特性：

($\beta 1$)根據此處所描述的測試方法，所測定之生物可分解性在 90 天內為至少 40%，較佳在 90 天內為 50%，且甚至較佳在 90 天內為 65%，且甚至較佳在 90 天內為 75%；

($\beta 2$)根據 ERT 470.2-99 所測定之可萃取部分係在 5 至 60%的範圍內，較佳在 8 至 30%的範圍內，且甚至較佳在 10 至 20%的範圍內。

($\beta 3$)根據此處所描述的測試方法，所測定之凝膠床滲透性(Gel Bed Permeability)的值係在 1 至 500 的範圍內，較佳在 5 至 300 的範圍內，且甚至較佳在 20 至 $200 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ 的範圍內。原則上，各個上述的特徵或其組合係代表本發明之一較佳具體實例。

較佳的根據本發明之顆粒狀吸水性多醣為那些以下述特性或特性之組合為特徵者： $\beta 1$ 、 $\beta 2$ 、 $\beta 3$ 、 $\beta 1\beta 2$ 、 $\beta 1\beta 3$ 、 $\beta 2\beta 3$ 、 $\beta 1\beta 2\beta 3$ 。

在根據本發明之吸水性多醣的另一具體實例中，根據此處所描述的測試方法，所測定之生物可分解性於 45 天內為 25 至 50%之範圍內，於 90 天內為 50 至 90%之範圍

內，較佳於 45 天內為至少 28%，且於 90 天內為至少 51%。

更較佳之與根據本發明之該顆粒狀吸水性、至少部分中和的多醣有關的是，其具有根據此處所描述的測試方法所測定的“黏性”在 1 至 3 的範圍內，較佳在 1 至 2 的範圍內，且甚至較佳為 1。

更較佳的是，根據本發明之該顆粒狀吸水性多醣具有一內裡部分及環繞該內裡部分的外表部分，藉此該外表部分具有較該內裡部分更高程度的交聯，至使較佳形成一核心-外殼的結構。在該交聯多醣外表部分中增加的交聯較佳是藉由靠近該表面之反應性基團的後交聯所達成。較佳的是以多磷酸鹽(酯)及多磷酸作為後交聯劑用於該後交聯，藉此那些已經在相關於本發明生產吸水性多醣之方法的第一加工步驟中所引用的那些多磷酸鹽(酯)及多磷酸是特別較佳的。

該顆粒之外表部分較佳被瞭解為，該顆粒的各體積單元距該顆粒中心的距離為該聚合物顆粒外徑的至少 75%，較佳至少 85%，且特別較佳至少 95%。

本發明進一步係關於一種包含如上所定義之吸水性多醣及基材的複合物。較佳的是，根據本發明之吸水性多醣及該基材係堅固的結合在一起。由聚合物，例如由聚乙烯、聚丙烯或聚酰胺，金屬，非編織材料，絨毛，薄織物、天然或合成的纖維或其他泡沫體所製得之薄片作為基材是較佳的。

根據本發明，較佳的複合物為密封材料、纜繩、吸收

性核心，以及含有這些之尿布及衛生物品。

本發明更關於一種生產複合物的方法，其中使根據本發明之吸水性多醣及基材，以及視需要之適合的添加劑與彼此接觸。該接觸之發生較佳係藉由濕覆(wetlaid)法及空氣覆(airlaid)方法、壓緊、擠壓及混合。

此外，本發明係有關於一種藉由上述之方法所得到的複合物。本發明更進一步係關於化學產品，特別是泡沫體、成形體、纖維、片材、薄膜、線纜、密封材料、吸液性衛生物品，植物或真菌生長調節劑或植物保護劑的載體，建築材料、包裝材料之添加劑，或土壤添加劑，其包括根據本發明用於上述複合物之吸水性多醣。這些化學產品特別是藉由特別優良的生物可分解性而顯示出特色。

此外，本發明係有關於根據本發明之吸水性多醣，或上述複合物在衛生物品中，用於對抗水溢出、隔離水分，調節土壤之水分平衡，處理食品產品之用途。

本發明亦係關於多磷酸鹽(酯)或多磷酸於交聯未交聯多醣的用途，其中那些多磷酸鹽(酯)、多磷酸，及多醣較佳為那些已經在相關於根據本發明生產吸水性多醣之方法的第一步驟中所引用者。

本發明現更仔細地藉由測試方法及非限制性實施例來描述。

測試方法

1.凝膠床滲透性(GBP)之測定

此性質係依據 US 6,387,495 B1 所揭示的測試方法來

測定。

2. 離心保留能力 (CRC) 的測定

此性質係依據 EP 0 601 529 B1 所揭示的測試方法來測定。

3. 負載下吸收性 (AUL) 的測定

此性質係藉由 EP 0 339 461 B1 所揭示的測試方法來測定。其中係使用下表中所述的負載。

4. 黏度的測定

於 CRC 之測定中所獲得的膨脹凝膠係在日光中以目視檢查來評估，並根據該光學印象給予下述評分。參考係更進一步用於說明伴隨個別評分之圖片。

評分	光學印象
1	個別的凝膠顆粒係清楚地彼此分離，且不黏著在一起。參照第 1 圖。
2	個別的凝膠顆粒係清楚地彼此分離，且輕微地黏著在一起。參照第 2 圖。
3	具有彼此牢固黏著且難以彼此分開之凝膠顆粒的凝膠層。參照第 3 圖。
4	具有不再可以區辨凝膠顆粒之凝膠薄膜。參照第 4 圖。
5	似糊狀物。參照第 5 圖。

5. 生物可分解性的測定

生物可分解性(礦化作用)係藉由經控制的堆肥來測定(依據 ISO 14855、ASTM D5338-92、DIN V54900-2)。

實施例

實施例 1

1A) 根據本發明之方法的加工步驟

將以所使用之羧基甲基纖維素鈉之量計的 0.09 重量% 的量的多磷酸(84%購自德國科萊恩公司)溶於蒸餾水中，並將 pH 值以氫氧化鈉調整到 11.5。將羧基甲基纖維素鈉(Cekol®100,000 購自荷蘭之諾偉安特公司，具有 15 重量% 的活性物質含量)均勻捏合至該溶液中，然後切碎(“wolfed”)。然後將切碎的凝膠在 120°C 的溫度下乾燥 150 分鐘，並隨後研磨成 850 μ m 至 150 μ m 之範圍內的顆粒大小。

獲得粉末 A1。

1B)根據本發明之方法的加工步驟

使包括 6 重量%(以水溶液總重量計)多磷酸作為後交聯劑、具有 11.0 的 pH 值的水溶液，與粉末 A1 以 10 重量% 的量(以粉末 A1 之總重量計)接觸。將經塗覆的前產物在 130 °C 的溫度加熱 50 分鐘的期間。

獲得粉末 B1。

該粉末 A1 及 B1 係以下述特性為其特徵：

表 1

粉末	CRC [g/g]	AUL _{0.3psi} [g/g]	AUL _{0.9psi} [g/g]	GBP	黏度
A1	30.8				
B1	19.2	20.3	15.6	57	1

實施例 2

2A)根據本發明之方法的加工步驟

重複實施例 1A，其中，使用 0.1 重量% 的多磷酸(84% 購自德國科萊恩公司)代替 0.09 重量% 的多磷酸(以所使用

的羧甲基纖維素鈉的量計)。

獲得粉末 A2。

2B)根據本發明之方法的加工步驟

重複實施例 B1，其中具有 pH 值 11.0 的水溶液另外包含 0.3 重量%(以粉末 A2 的量計)購自於德國德固賽 AG 公司的氣相二氧化矽 200，以及 5 重量%多磷酸(以該水溶液總重量計)被使用，然後在 125°C 下加熱 65 分鐘。

獲得粉末 B2。

該粉末 A2 及 B2 係以下述特性為其特徵：

表 2

粉末	CRC [g/g]	AUL _{0.3psi} [g/g]	AUL _{0.9psi} [g/g]	GBP	黏度
A2	28.5				
B2	19.0	20.4	14.3	223	1

實施例 3

3A)根據本發明之方法的加工步驟

重複實施例 1A，其中係使用 Cekol®50,000 代替 Cekol®100,000。

獲得粉末 A3。

3B)根據本發明之方法的加工步驟

重複實施例 B1，其中該具有 pH 值 11.0 的水溶液另外包含 0.3 重量%(以粉末 A3 的量計)購自於德國德固賽 AG 公司的氣相二氧化矽 200 之。此外，乾燥係在 130°C 下進行 110 分鐘。

獲得粉末 B3。

該粉末 A3 及 B3 係以下述特性為其特徵：

表 3

粉末	CRC [g/g]	AUL _{0.3psi} [g/g]	AUL _{0.9psi} [g/g]	GBP	黏度
A3	52.8				
B3	20.6	20.7	14.6	142	1

實施例 4

4A) 根據本發明之方法的加工步驟

重複實施例 1A，其中，使用 0.1 重量%的多磷酸(84%購自德國科萊恩公司)代替 0.09 重量%的多磷酸(以所使用的羧甲基纖維素鈉的量計)。

獲得粉末 A4。

4B) 根據本發明之方法的加工步驟

重複實施例 1B，其中該具有 pH 值 11.0 的水溶液另外包含 0.5 重量%(以粉末 A4 的量計)購自於德國德固賽 AG 公司的 Sipernat 22S，且其中在 125°C 下被加熱 65 分鐘。

獲得粉末 B4。

該粉末 A4 及 B4 係以下述特性為其特徵：

表 4

粉末	CRC [g/g]	AUL _{0.3psi} [g/g]	AUL _{0.9psi} [g/g]	GBP	黏度
A4	32.9				
B4	19.0	19.9	15.2	411	1

【圖式簡單說明】

第 1 圖係個別的凝膠顆粒係清楚地彼此分離，且不黏著在一起。

第 2 圖係個別的凝膠顆粒係清楚地彼此分離，且輕微地黏著在一起。

第 3 圖係具有彼此牢固黏著且難以彼此分開之凝膠顆粒的凝膠層。

第 4 圖係具有不再可以區辨凝膠顆粒之凝膠薄膜。

第 5 圖係似糊狀物。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種生產吸水性多醣之方法，包括下述之加工步驟：

-使一未交聯多醣與作為交聯劑之多磷酸鹽(酯)或多磷酸在水的存在下接觸，以形成多醣凝膠；

-交聯該多醣凝膠。

本發明更進一步係關於一種藉由此方法所獲得之吸水性多醣、一種吸水性多醣、一種複合物、一種生產複合物之方法、藉由此方法生產的複合物、該等吸水性多醣或複合物之用途，以及多磷酸鹽(酯)的用途。

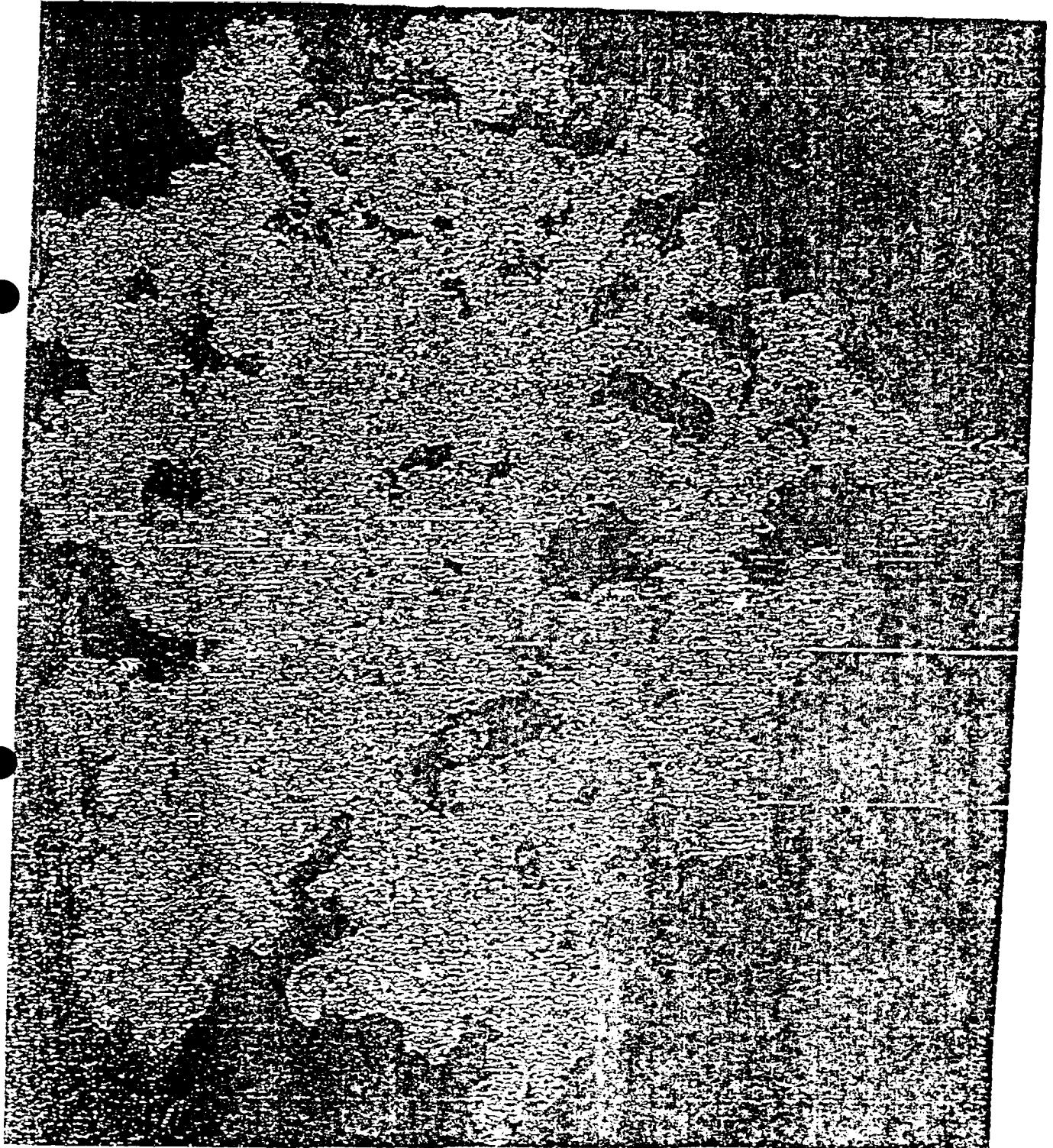
六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for producing a water-absorbent polysaccharide comprising the process steps:

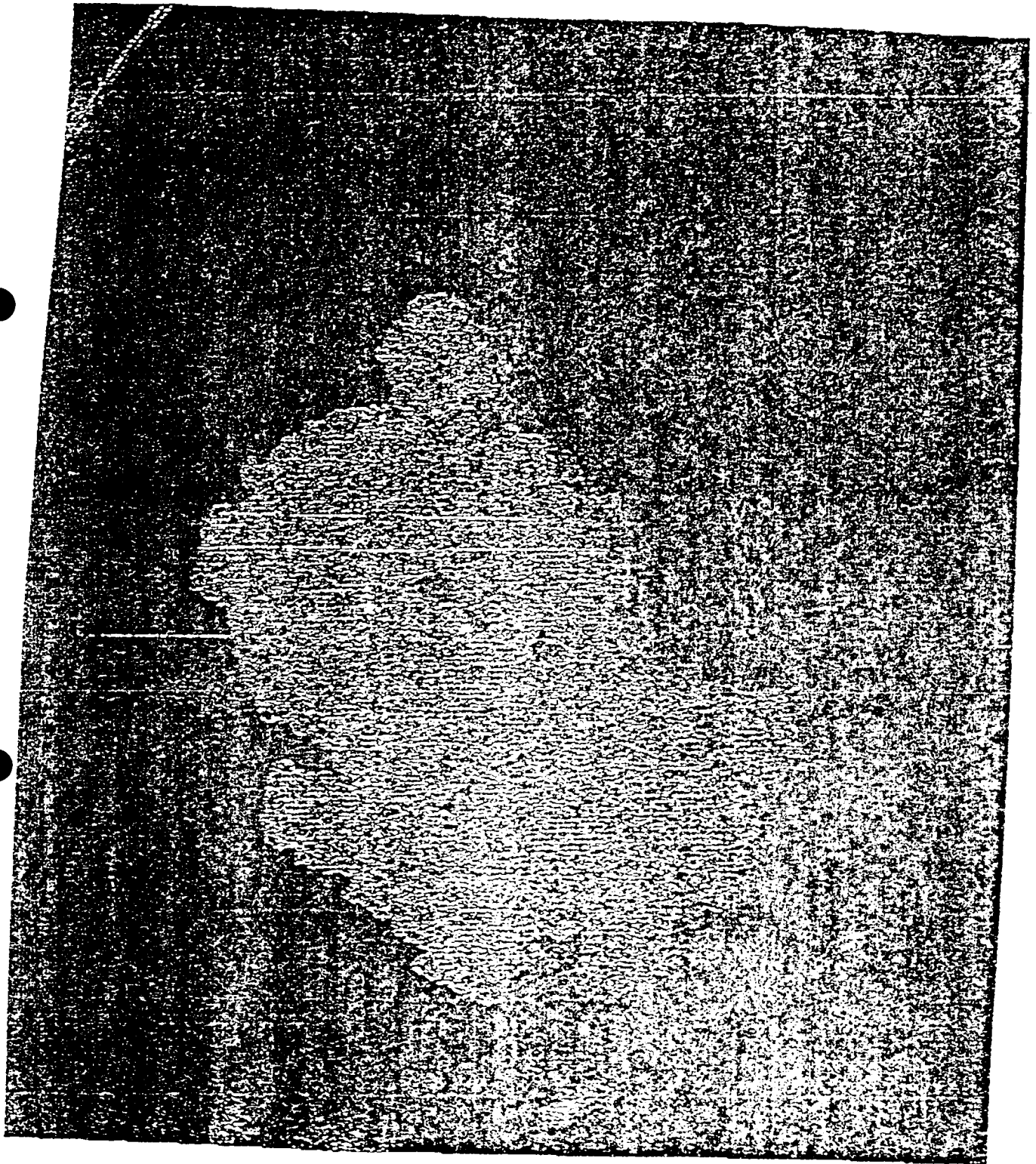
-the bringing into contact of an uncrosslinked polysaccharide with a polyphosphate or a polyphosphoric acid as crosslinking agent in the presence of water to form a polysaccharide gel;

-crosslinking of the polysaccharide gel.

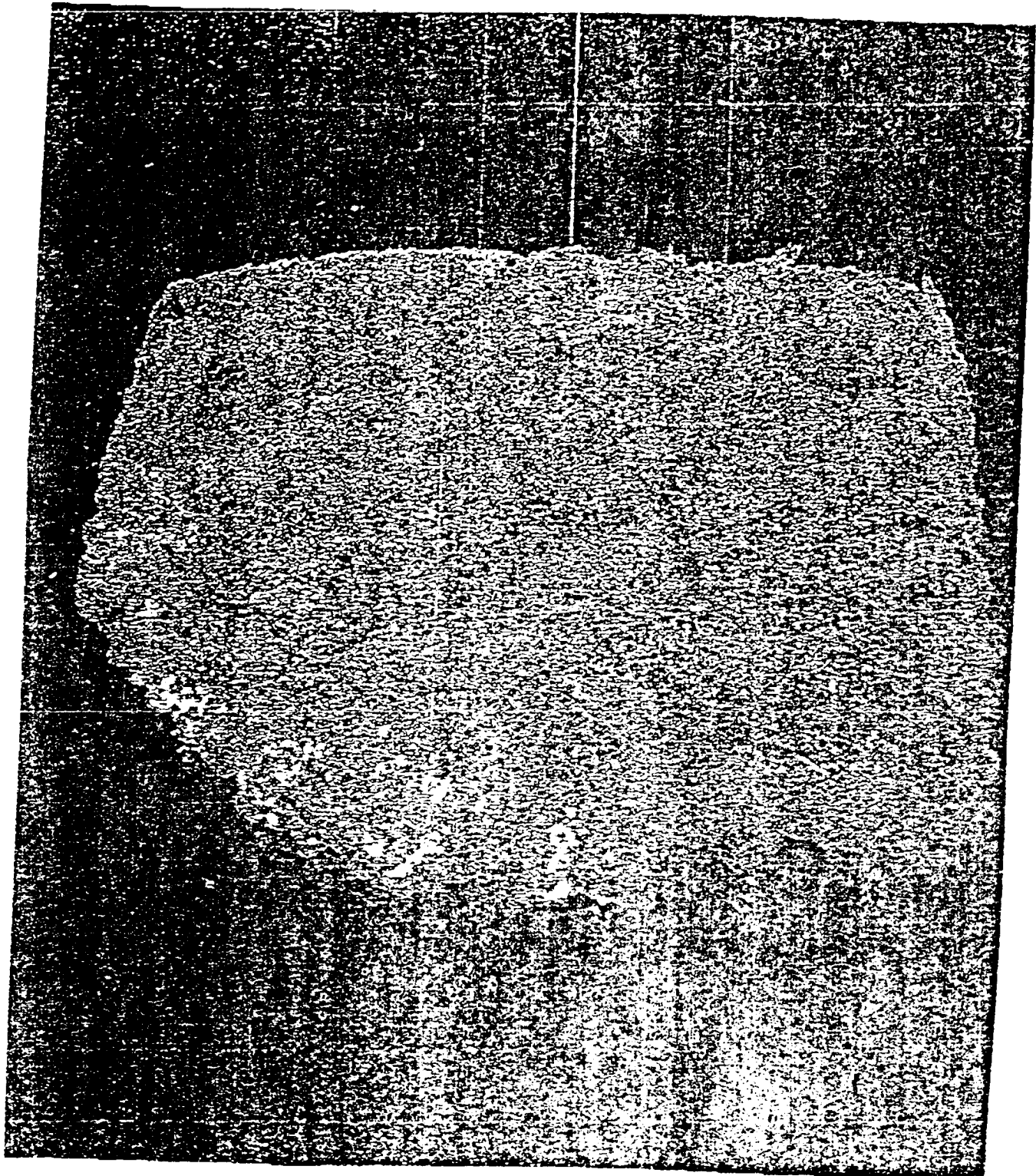
The invention further relates to a water-absorbent polysaccharide obtainable by this process, a water-absorbent polysaccharide, a composite, a process for producing a composite, a composite produced by this process, the use of the water-absorbent polysaccharides or of the composites as well as the use of polyphosphates.



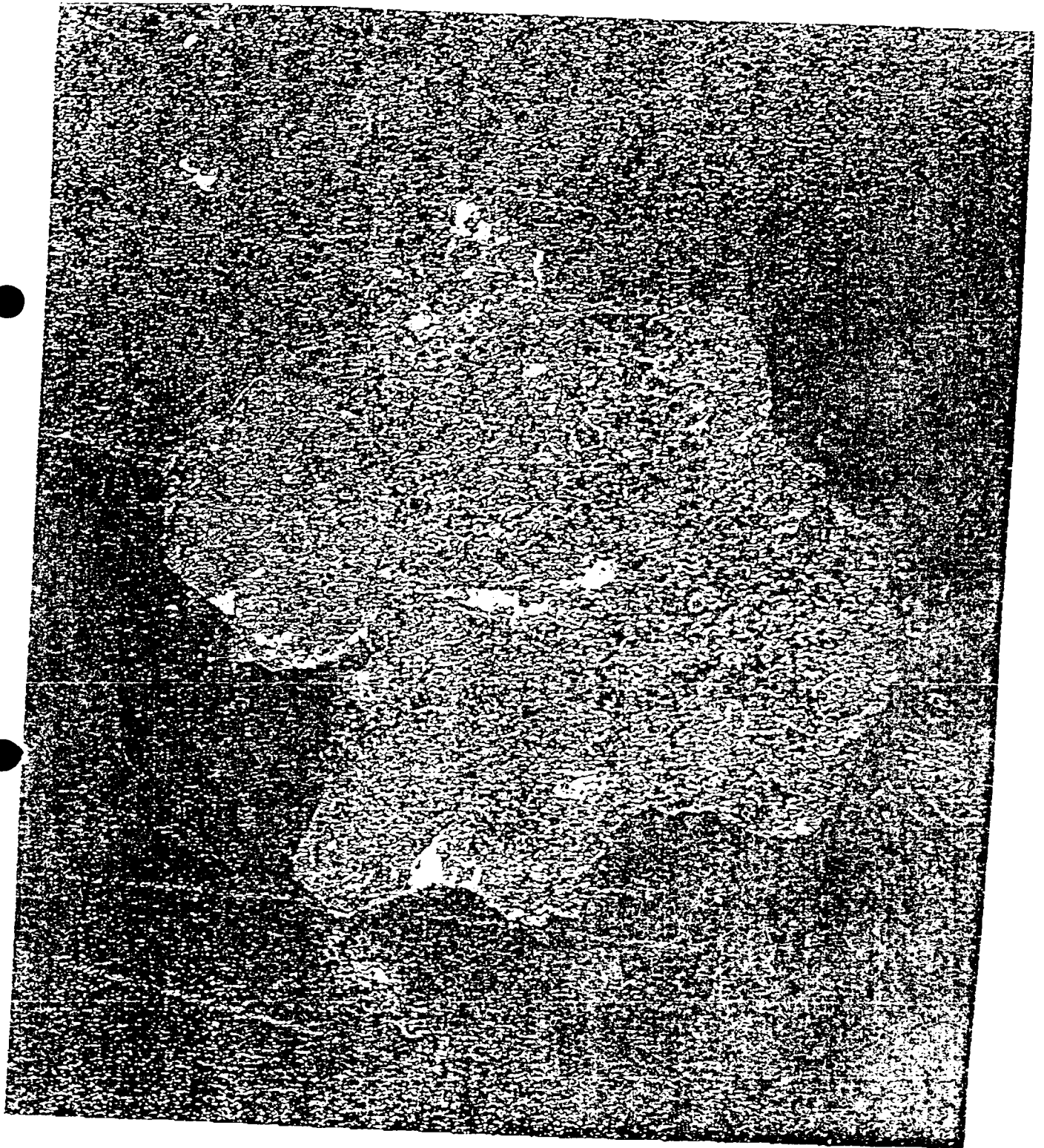
I449543



I449543

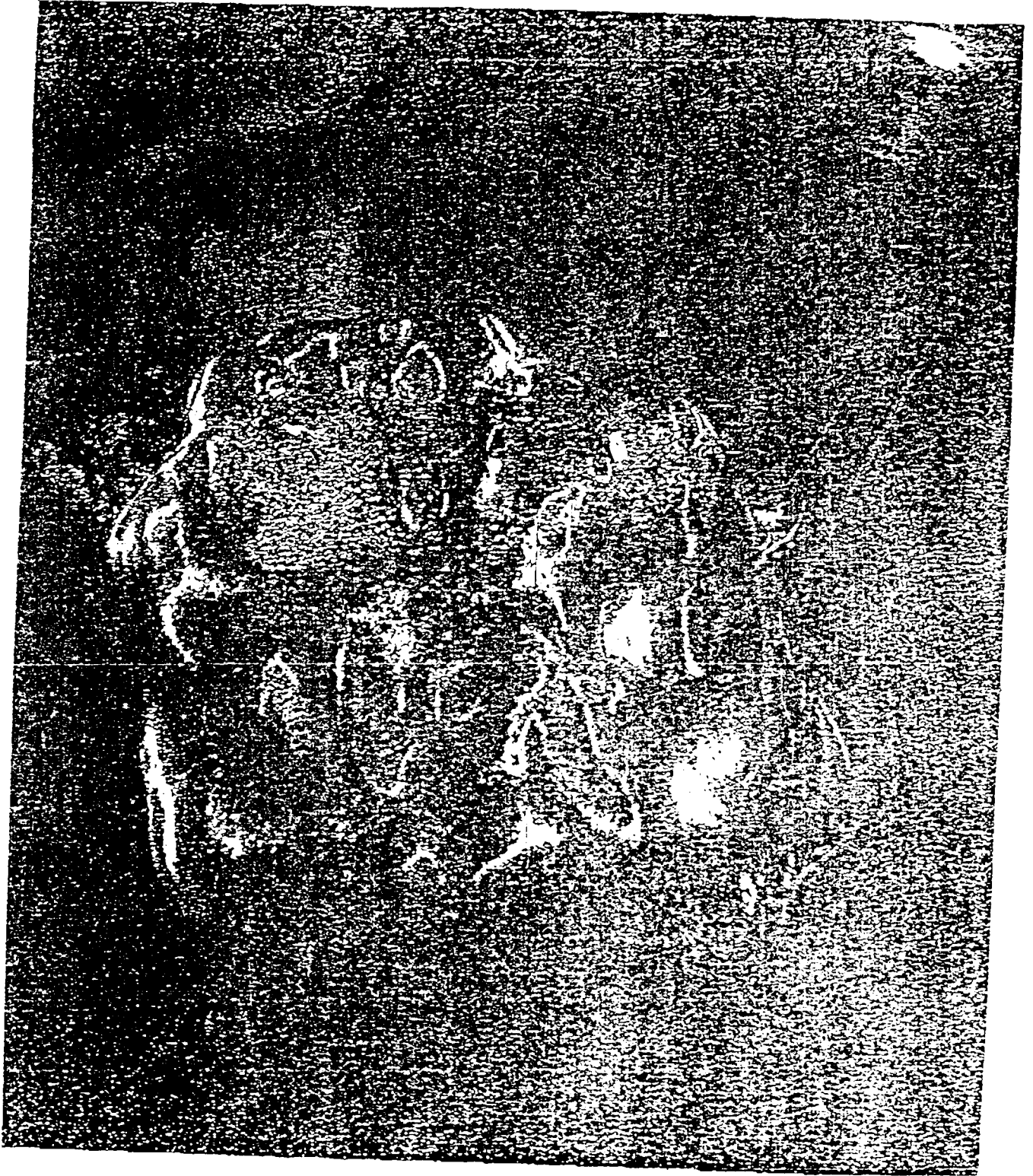


I449543



I449543

4
5
6



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

公告本

發明專利說明書

102	11	22	修正
年	月	日	

頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94120523

※申請日期：94.6.21. ※IPC分類：C08B 15/00

A61L 15/18, 15/60, 15/16.

一、發明名稱：(中文/英文)

吸水性多醣及其製造方法

WATER ABSORBING POLYSACCHARIDE AND A PROCESS FOR ITS PRODUCTION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

贏創德固賽有限責任公司

EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 黑爾穆特 史提勒 / Helmut Stiller

2. 比爾吉特 伯恩 / Birgit Born

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, GERMANY.

國籍：(中文/英文)

德國 / German

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 馬庫斯 法蘭克 / FRANK, MARKUS

2. 法蘭克 呂克 / LOEKER, FRANK

3. 史卡特 史密斯 / SMITH, SCOTT

4. 迪爾克 沛朋 / PAEPEN, DIRK

國籍：(中文/英文)

1.2.4. 德國 / German

3. 美國 / U.S.A.

十、申請專利範圍：

1. 一種生產吸水性多醣之方法，包括下列加工步驟：

- 使未交聯多醣與作為交聯劑之多磷酸鹽(酯)(polyphosphate)或與多磷酸在水的存在下接觸，以形成多醣凝膠，其中未交聯多醣與多磷酸鹽(酯)或多磷酸的接觸係發生在 pH 值為 7 至 13 的範圍；

- 粉碎該多醣凝膠以形成粉碎的多醣凝膠；

- 交聯和乾燥該粉碎的多醣凝膠以形成乾燥的交聯多醣；

- 研磨該乾燥的交聯多醣以形成乾燥的顆粒狀交聯多醣；

- 後交聯該乾燥的交聯多醣的外表部分，以形成乾燥的顆粒狀交聯多醣且其中該交聯多醣與後交聯劑之後交聯係在無機顆粒的存在下發生，

其中該多醣與該交聯劑之接觸係在不存在有機溶劑下發生以及該交聯劑係以多醣重量計之 0.001 至 20 重量%的量與該多醣接觸，以及其中該乾燥係發生在 70°C 以上的溫度且乾燥溫度不超過 300°C，以及後交聯之後的乾燥係發生在 80 至 160°C 的溫度達 5 分鐘至 6 小時的時間。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中混合步驟係發生於捏合機中。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該捏合機包含至少二個捏合軸。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該至少二個捏合

軸具有一至少部分延伸至彼此之輪廓(contour)。

5.如申請專利範圍第3項之方法，其中該至少二個捏合軸形成運送通道，對捏合軸之一者至少部分軸向地運轉。

6.如申請專利範圍第4項之方法，其中該至少二個捏合軸形成運送通道，對捏合軸之一者至少部分軸向地運轉。

7.如申請專利範圍第1項之方法，其中該多醣為聚羧多醣。

8.如申請專利範圍第7項之方法，其中該未交聯聚羧多醣之羧基係被中和到至少50 mol%。

9.如申請專利範圍第1至8項中任一項之方法，其中與該交聯劑的接觸係發生於pH值在8至12的範圍內。

10.如申請專利範圍第1至8項中任一項之方法，其中該多醣與多磷酸鹽(酯)或與多磷酸的接觸係以下列方式發生，最先係將多磷酸鹽(酯)溶於水中，將多磷酸鹽(酯)水溶液的pH調整到8至12的範圍內，然後將該多磷酸鹽(酯)與未交聯多醣接觸。

11.如申請專利範圍第1至8項中任一項之方法，其中該多醣包含少於20重量%的鹽含量，以該多醣之總重量計。

12.如申請專利範圍第1至8項中任一項之方法，其中該多磷酸鹽(酯)包含作為交聯劑之成分 $M^I_{n+2} [P_nO_{3n+1}]$ 或 $M^I_n [H_2P_nO_{3n+1}]$ ，其中 M^I 係單價金屬，且 n 具有至少2的值。

13.如申請專利範圍第1至8項中任一項之方法，其中作為交聯劑之該多磷酸具有成分 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 或 $(HPO_3)_n$ ，其

中 n 具有至少 2 的值。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該後交聯劑係以 0.01 至 80 重量%的水溶液的形式使用。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該後交聯劑為多磷酸鹽(酯)或多磷酸。

16. 一種顆粒狀吸水性多醣，其可得自於申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項之方法，其中該多醣係以 0.001 至 25 重量%的範圍內（以該多醣重量計）的多磷酸鹽(酯)或與多磷酸交聯。

17. 如申請專利範圍第 16 項之顆粒狀吸水性多醣，其中該多醣為至少部分中和的聚羧多醣。

18. 如申請專利範圍第 16 項之顆粒狀吸水性多醣，其中該多醣係以顆粒形式存在，具有在 150 至 850 μm 的範圍內的顆粒直徑。

19. 如申請專利範圍第 16 項之顆粒狀吸水性多醣，其中該多醣具有至少一種下述特性：

($\alpha 1$) 就 > 15 至 < 20 g/g 之範圍的 CRC 值，在 0.9psi 的壓力下，AUL 值在 10 至 22 g/g 之範圍內；

($\alpha 2$) 就 > 20 至 < 25 g/g 之範圍的 CRC 值，在 0.9psi 的壓力下，AUL 值在 6 至 20 g/g 之範圍內；

($\alpha 3$) 就 > 25 至 < 30 g/g 之範圍的 CRC 值，在 0.9psi 的壓力下，AUL 值在 6 至 15 g/g 之範圍內；

($\alpha 4$) 就 > 30 g/g 的 CRC 值，在 0.9psi 的壓力下，AUL 值在 5 至 12 g/g 之範圍內。

20.一種複合材料，包括一種如申請專利範圍第 16 至 19 項中任一項之吸水性、至少部分中和的多醣，以及基材。

21.一種生產複合材料之方法，其中係使該如申請專利範圍第 16 至 19 項中任一項之吸水性、至少部分中和的多醣，及基材，以及視需要的添加劑與彼此接觸。

22.一種複合材料，其係如申請專利範圍第 21 項之方法所獲得。

23.一種如申請專利範圍第 16 至 19 項中任一項之吸水性、至少部分中和的多醣或如申請專利範圍第 20 或 22 項之複合材料在衛生物品中用於對抗水溢出、隔離水分、調節土壤之水分平衡或處理食品產品之用途。

十一、圖式：

如次頁