

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 584/2008**

(22) Anmeldetag: **14.04.2008**

(43) Veröffentlicht am: **15.10.2009**

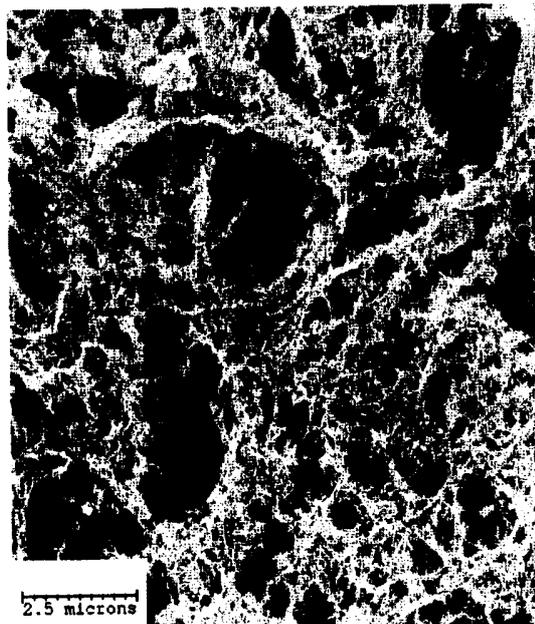
(51) Int. Cl.⁸: **C08B 16/00** (2006.01),
D01F 2/08 (2006.01),
C08L 1/02 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

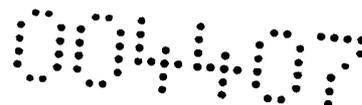
LENZING AG
A-4860 LENZING (AT)

(54) **CELLULOSEBASIERTES HYDROGEL UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Hydrogele, deren Gerüstsubstanz im Wesentlichen oder vollständig aus Cellulose besteht und die durch Regeneration aus organischen Lösungsmitteln geformt werden. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher Hydrogele.



Zusammenfassung:



Die vorliegende Erfindung betrifft Hydrogele, deren Gerüstsubstanz im Wesentlichen oder vollständig aus Cellulose besteht und die durch Regeneration aus organischen Lösungsmitteln geformt werden. Weiterhin

5 betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher Hydrogele.



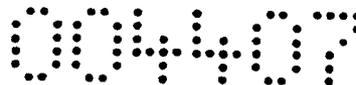
Cellulosebasiertes Hydrogel und Verfahren zu seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Hydrogele, deren Gerüstsubstanz im Wesentlichen oder vollständig aus Cellulose besteht und die durch
5 Regeneration aus organischen Lösungsmitteln geformt werden. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher Hydrogele.

Als Hydrogele werden grundsätzlich Formkörper bezeichnet, die aus einer Gerüstsubstanz, sowie einen sehr hohen Anteil an flüssigem Wasser
10 bestehen. Die Gerüstsubstanz besteht aus einem Netzwerk von in Wasser unlöslichen Polymerketten, welche entweder anorganischen als auch organischen Ursprungs sein können.

Bereits Kistler, Coherent expanded aerogels, J. Phys. Chem. 1932, 36, 52-64,
15 beschreibt Hydrogele aus Viskose, also mit Cellulose als Gerüstsubstanz. Ebenso sind Hydrogele aus dreidimensional vernetztem Polyurethan als Hydrogel-Wundverband aus US-Patent 6,238,691 bekannt. Außerdem sind Hydrogele mit Polymethylmethacrylat (PMMA) als Gerüstsubstanz, unter
20 anderem zur Herstellung von Kontaktlinsen, bekannt.

Die Anwendungsmöglichkeiten solcher Hydrogele sind vielfältig. Eines der interessantesten Anwendungsgebiete ist das der medizinischen Produkte. Aufgrund ihrer relativen Formbeständigkeit bei gleichzeitiger Flexibilität
einerseits und des hohen Feuchtegehaltes andererseits eignen sich
25 Hydrogele beispielsweise als Wundauflagen für großflächige Verletzungen, da sie die Wunde vor mechanischen Einflüssen und Verschmutzung schützen und gleichzeitig aufgrund ihres Feuchtegehaltes ein Austrocknen der Wunde verhindern, trotzdem gleichzeitig Wundsekrete aufnehmen und ein
langames, unbeeinträchtigtes Verheilen ermöglichen. Auch weitere
30 medizinische Anwendungen bis hin zu Ersatzprodukten für körpereigenes Gewebe sind denkbar. Daher ist als maßgebliche Eigenschaft oft die Biokompatibilität des Gerüstmaterials gefordert, wofür sich Cellulose als besonders geeignet erweist.



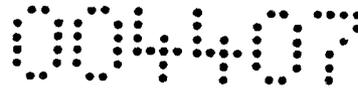
Hydrogele für solche Anwendungen können beispielsweise gemäß US-Patent 4,055,510 aus einer Viskoselösung hergestellt werden, indem das darin gelöste Cellulosexanthogenat mit Säure regeneriert wird. Zusätzlich können der Viskoselösung Tenside und/oder sonstige modifizierende Substanzen zugegeben werden. Auf diese Weise hergestellte Hydrogele sind jedoch vergleichsweise wenig flexibel, sondern meist so steif, dass sie sich beispielsweise nicht an die Form der Haut anpassen können. Als Wundauflagen sind solche Viskose-Hydrogele eher ungeeignet.

Ein bereits für medizinische Anwendungen eingesetztes Hydrogel enthält als Gerüstsubstanz bakteriell erzeugte Cellulose. Dies ist unter anderem in EP1356831, US2004161453, US2003203013 und US2003203012 beschrieben. Aufgrund ihrer Erzeugung hat dieses Material eine aus Nanofibrillen bestehende Gerüststruktur und die Cellulosemoleküle haben einen außergewöhnlich hohen Polymerisationsgrad. Dieses als „X-Cell“ bezeichnete Material ist wesentlich fester und auch wesentlich flexibler als ein aus Viskoselösung hergestelltes Hydrogel. Da es durch einen biotechnologischen Prozess, der eine aufwendige Steuerung und hohe Investitionen fordert, hergestellt wird, ist es jedoch auch erheblich teurer und die Produktionskapazitäten sind eng begrenzt.

Gegenüber diesem Stand der Technik bestand daher die Aufgabe, ein Hydrogel zur Verfügung zu stellen, das aus einem biokompatiblen Material besteht, eine hohe Flexibilität und Festigkeit aufweist, leicht verfügbar und preiswert herzustellen ist.

Die Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren zur Herstellung eines Hydrogels mit Cellulose als Gerüstsubstanz, umfassend die Schritte

- Herstellung einer Lösung mit einem Cellulosegehalt von 0,1 bis 13,5 Gew.%, bevorzugt 2,0 bis 7,0 Gew.%, in einem organischen Lösungsmittel, wobei die Cellulose einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 150-6200 aufweist,
- Formen eines Körpers aus der Celluloselösung



- Ausfällen des Körpers in einem Fällungsmittel, wodurch ein ausgefällter cellulosischer Körper erhalten wird, wobei das Fällungsmittel ein wasserlösliches Salz, bevorzugt in einer Konzentration zwischen 10 und 30 Gew.% ist, und
- 5 - das organische Lösungsmittel nach dem Ausfällen mindestens zweifach mit Wasser aus dem Körper ausgewaschen wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man eine Cellulose, die die röntgenographisch identifizierbare Struktur der Cellulose-II aufweist. Damit
10 unterscheidet sie sich eindeutig von „nativer“ Cellulose mit Cellulose-I-Struktur wie beispielsweise Baumwolle, Zellstoff oder bakteriell erzeugter Cellulose. Über den Viskoseprozess hergestellte Regeneratcellulose weist dagegen ebenfalls die Cellulose-II-Struktur auf.

15 Die Erfindung soll im Folgenden zunächst kurz beschrieben werden.

Bevorzugt wird der geformte Körper vor dem Ausfällen unter seine Erstarrungstemperatur abgekühlt.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann während des Formens ein textiles Material in den Körper eingebracht werden. Als textiles Material sollen für diese Erfindung Fasern (Stapelfasern und Endlosfilamente) sowie alle Arten von Flächengebilden, die solche Fasern enthalten, verstanden werden. Solche Flächengebilde können
25 Gewebe, Gestricke, Vliesstoffe (oft auch als Nonwovens bezeichnet) oder sonstige bekannte Flächengebilde aus Fasern sein. Im Hinblick auf medizinische Anwendungen ist beispielsweise das Einbringen von Verbandsmüll möglich.

30 Insbesondere bevorzugt sind Verfahren, wobei der Körper beim Formen eine dreidimensionale Form, beispielsweise einer Folie, eines Blocks oder einer Platte erhält.



Das organische Lösungsmittel ist bevorzugt entweder eine wässrige Lösung von N-Methylmorpholin-N-Oxid oder eine ionische Flüssigkeit

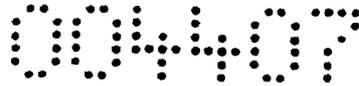
5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Hydrogel, bestehend aus 0,1 bis 15 Gew.% Cellulose vom Typ Cellulose-II, 85 bis 99,9 Gew.% Wasser sowie gegebenenfalls Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass es eine gegenüber Viskose-Hydrogel erheblich geringere Biegesteifigkeit, die sich unter anderem in einer höheren Flexibilität ausdrückt, aufweist. In eigenen Versuchen konnte festgestellt werden, dass aus einer Viskoselösung mit einem Cellulose-Gehalt von 5 % ein wesentlich steiferes Hydrogel erhalten
10 wurde als aus einer NMMO-Lösung mit dem gleichen Cellulose-Gehalt von 5 %.

Die erfindungsgemäßen Hydrogele weisen auch eine sehr gute Dampftransportgeschwindigkeit (Moisture Vapour Transmission Rate), ein ausgezeichnetes Feuchte-Management (Fluid Handling Properties) und eine
15 gute Bakteriensperrwirkung (Bacterial Barrier) auf.

Ein erfindungsgemäßes Hydrogel ist in Fig. 1 gezeigt. Es weist eine schwammartige Struktur auf und unterscheidet sich damit deutlich gegenüber einem bekannten Bakteriencellulose-Hydrogel, in dem die Nanofibrillen sichtbar sind. Die Aufnahme wurde nach Lösungsmittelaustausch gegen
20 Aceton und superkritische Trocknung gemacht. Durch dieses Präparationsverfahren wird die Gerüststruktur des Hydrogels nicht verändert.

Gegenüber den biotechnologisch mittels Bakterien hergestellten Hydrogelen sind die wichtigsten Vorteile die Möglichkeit zur Erhöhung der Produktionskapazität und Reduzierung der Herstellkosten sowie die
25 Möglichkeit, Filme mit mehr oder weniger beliebiger Breite und Dicke oder, bei Gießformungsverfahren, beliebige Formen herstellen zu können. Damit können Cellulose-Hydrogele auch in Produkten für Endverbraucher („Consumer Products“) eingesetzt werden, wo sich breitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

30 Erfindungsgemäß kann ein solches Hydrogel als Wundverband, Pflaster (z.B. Blasenpflaster), in Kosmetik- und Hygiene-Anwendungen zum Befeuchten



bzw. Abkühlen der Haut eingesetzt werden. Auch als Pflanzsubstrat, als Substrat für Zellkulturen (analog DE103 61 891 A1), als Gerüst, mit dem der Aufbau von Körpergewebe unterstützt wird, oder als Wachstumsfaktor („Growth Factor“) können sie eingesetzt werden. Ebenso ist die Anwendung
5 als Membran oder als Trennmittel in der Chromatographie möglich.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich aufgrund der einzigartigen Möglichkeit, bereits bei der erfindungsgemäßen Herstellung über die Lösung funktionelle Substanzen in das Material inkorporieren zu können. Diese können dann zur Behandlung der Haut sowohl im Medizin- als auch im
10 Consumer-Bereich wie z.B. im Kosmetik- und Hygiene-Bereich freigesetzt werden.

Die Erfindung soll nun ausführlich beschrieben werden:

Als Ausgangsmaterial für Hydrogele werden Lösungen von Cellulose in
15 NMMO oder in anderen direkt lösenden Lösungsmitteln wie Ion Liquids (IL) verwendet, wobei die Zellulosekonzentration der Lösung zwischen 0,1% und im Falle von NMMO bis zu 13,5% betragen kann. . Die Verfahren zum Herstellen solcher Lösungsmittel und zum Auflösen der Cellulose darin sind dem Fachmann prinzipiell wohlbekannt.

20

Je nach dem verwendeten IL kann die Zellulosekonzentration bis zu 30% betragen. Bevorzugt wird aber bei allen Lösungsmitteln in einem Bereich von 2 – 7% Zellulose gearbeitet.

25 Die Cellulose kann aus den verschiedensten Quellen wie Dissolving Pulp, Paper Pulp, Cotton Linters oder sogar Baumwolle stammen. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) der verwendeten Cellulose kann sich über einen sehr weiten Bereich (etwa 150 – 6200) erstrecken. Im Wechselspiel mit DP und Konzentration der gelösten Cellulose kann die
30 Viskosität der erhaltenen Lösung eingestellt werden. Die Wahl der geeigneten Viskosität hängt unter anderem vom gewählten Formgebungsverfahren ab.



Niederviskose Lösungen können z. B. in eine Form gegossen werden. Dabei kann ein Verstärkungsmaterial wie z.B. Gewebe, Gewirke, Vlies oder Fasern eingebracht werden. Die Form kann dem jeweiligen später geplanten Verwendungszweck angepasst werden. So sind monolithische Körper wie
5 Filme, Zylinder, Quader oder auch komplexe Formen möglich.

Auch das kontinuierliche Aufbringen auf einen Träger aus einem Faservlies oder Gewebematerial ist möglich. Einzelfasern können auch schon in die cellulosische Lösung bei ihrer Herstellung eingebracht werden.

10

Höherviskose Lösungen können kontinuierlich als Film gezogen werden, wobei die Regeneration der Cellulose kontinuierlich erfolgt. Die Celluloselösung kann dabei auf eine Stoffbahn aufgebracht werden, indem beispielsweise die Stoffbahn gemeinsam mit der Lösung durch eine
15 Schlitzdüse geführt oder die Lösung aus einer Schlitzdüse auf eine Stoffbahn aufgebracht wird.

15

Eine weitere Möglichkeit der Weiterverarbeitung der Zellstofflösung stellt das Walzen der zähen gelösten Zellstoffmasse dar. Mit Hilfe eines Walzenstuhles kann ein Film definierter Dicke hergestellt werden, wobei hierbei eine einfache
20 Möglichkeit besteht, Verstärkungsmaterialien wie Stoff, Gewebe etc. mittig in die Schmelze einzubringen. Das Verfahren kann auch kontinuierlich durchgeführt werden.

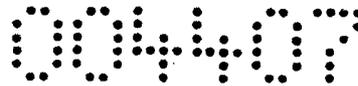
20

25 Auch das Spinnen von Fasern ist möglich.

Die Herstellung von Hydrogel-Granulat kann entweder aus einer erstarrten und zerkleinerten Lösung durch Regeneration in wässrigen Medien oder aus einem dicken Film (Platte) nach der Regeneration durch Zerschneiden des
30 Hydrogels erfolgen.

30

Die Regeneration ist prinzipiell aus verschiedenen Fällungsmitteln (Wasser, Wasser/NMMO, mit oder ohne Salz) sowie bei Temperaturen kleiner 0°C bis maximal 80°C, bevorzugt 50 bis 60°C, möglich. Bei höheren Temperaturen



beginnt das Gel, sich zu verformen oder sogar teilweise aufzulösen. Aus ionischen Flüssigkeiten ist das Fällern auch mittels anderer ionischer Flüssigkeiten möglich.

- 5 Die Regeneration der Cellulose kann nach dem Erstarren der Lösung durch Abkühlen auf Raumtemperatur in Wasser oder Salzlösungen (NaCl, Na₂SO₄, Natriumacetat oder ähnliche Salze) erfolgen. Die Regeneration ist auch möglich, wenn die noch nicht erstarrte Lösung in der Form in ein Regenerationsbad aus Wasser bzw. Salzlösung gelegt wird. Die Temperatur und Zusammensetzung des Regenerationsbads bestimmt die mechanischen
- 10 Eigenschaften des erhaltenen Formkörpers.

So erhält man beispielsweise durch Einleiten der über 100°C heißen NMMO-haltigen Celluloselösung in reines Wasser Hohlkörper, im Falle von Folien sogenannte „Hohlfilme“. Dagegen erhält man bei Verwendung einer

15 Salzlösung massive Filme.

Im Gegensatz zur Bakteriencellulose bietet das erfindungsgemäße Verfahren direkt bei der Lösungsherstellung Möglichkeiten zur Inkorporation von

20 verschiedenen Additiven, deren kontrollierte Freisetzung zur Behandlung der Haut für verschiedene Anwendungen dienen kann:

- Zusatz von antimikrobiellen Mitteln: Ag-, Cu-, Zn-Verbindungen, Chitosan, Alginate, organische Verbindungen wie z.B. PHMB, Chlorhexidylgluconat als Konservierungsmittel, Antibiotika...
- 25 - Zusatz von Weichmachern oder Feuchthaltern: z.B. Propylenglykol, Glycerin, Hyaluronsäure
- Zusatz von saugfähigen Materialien: z.B. Polyacrylat, PVA, CMC, Alginsäure oder verschiedenen Ca-Alginaten.
- Zusatz von schmerzstillenden Mitteln
- 30 - Zusatz von Additiven wie z.B. Collagen für die schnelle Zellenbildung, also bessere Wundheilung.
- Einbringen von Luftblasen, um weitere makro-poröse Strukturen zu erzeugen.



Die Produkteigenschaften des erfindungsgemäßen Hydrogels lassen sich folgendermaßen beschreiben: Cellulosegehalt: 0,1 – 15 Gew.%, bevorzugt 0,5 - 10 Gew.% besonders bevorzugt 2 – 7 Gew.%; Wassergehalt: 85 bis 99,9 Gew.%, bevorzugt 90 bis 99,5 Gew.%, Porosität 40 bis 300 m²/g (gemessen nach BET an superkritisch getrocknetem Hydrogel)

Erfindungsgemäß findet dieses Hydrogel Anwendung für den Medizin-, Kosmetik- und Hygiene Bereich sowie auch als Pflanzsubstrat in Gärtnereien. Im Einzelnen lassen sich die möglichen Anwendungen folgendermaßen beschreiben:

Medizin-Bereich:

In der Wundbehandlung und speziell für die feuchte Wundbehandlung:

- zur Behandlung aller von Wunden aller Art, insbesondere auch großflächige, schlecht verheilende Wunden;
- Zweck ist das Befeuchten und Feuchthalten der Wunde in allen Phasen des Wundheilungsprozesses (Reinigung, Granulation, Epithelisierung) bei geringem bis zum starkem Exsudate;
- schafft ein feuchtes Wundmilieu und eignet sich deshalb besonders zur Versorgung chronischer Wunden (z.B. bei Ulcus cruris oder Dekubitus, pressure ulcers), fördert die Gewebeneubildung;
- verklebt nicht mit der Wunde. Der Verbandwechsel verläuft ohne Irritation des jungen Gewebes;
- die Gelstruktur ist so beschaffen, dass sie sich durch aufgenommenes Wundsekret nicht auflöst und kann deshalb als vollständiger Verband wieder abgenommen werden;
- durch die weich-elastischen Eigenschaften verfügt das Gel außerdem über eine gute Polsterwirkung für zusätzlichen Wundschutz.

Anwendungsformen sind Pflaster sowie Hydrobalance-Wundverbände; mit Zusatz von Ag-, Cu- und Zn-Verbindungen sowie mit anderen antimikrobiellen Komponenten können Hydrogele auch zur Behandlung von Wunden mit Infektionen eingesetzt werden



Kosmetik und Hygiene:

- Zum Befeuchten und Abkühlen der Haut bei trockenem und warmem Klima (z. B. im Flugzeug, im Sommer), speziell geeignet für die Gesichtshaut

- 5
- Feuchte Hydrogel-Pads
 - Mit Additiven zur Behandlung von Entzündungen (Hautrötung)
 - Blasenpflaster, speziell im Fußbereich (Sporttätigkeiten)
 - Zum Befeuchten und Abkühlen der Babyhaut in intimen Bereichen
 - In Inkontinenzprodukten

10

Die Erfindung soll nun anhand von Beispielen erläutert werden. Diese sind als mögliche Ausführungsformen der Erfindung zu verstehen. Keineswegs ist die Erfindung auf den Umfang dieser Beispiele eingeschränkt.

15

Beispiele:

Die angegebenen spezifischen Oberflächen nach BET (N_2 -Adsorption) wurden nach Lösungsmitteltausch gegen Aceton und superkritischer

20 Trocknung (CO_2) der Hydrogele erhalten

Beispiel 1: Kontinuierlicher Film.

Eine Lösung von 5,2% Dissolving Pulp mit einem DP von 950 in 82,5%
25 NMMO und 12,3% Wasser wurde bei $100^\circ C$ über eine Schlitzdüse mit einem Spalt von 2 mm Dicke und 30 mm Länge in ein Regenerationsbad extrudiert. Dabei wurde möglichst ohne Verzug gearbeitet und der Abzug so gewählt, dass die Dicke des Bändchens etwa 1- 1,5 mm betrug.

a) Als Regenerationsbad wurde 50% NMMO in Wasser bei einer Temperatur
30 von $50^\circ-60^\circ C$ verwendet. $BET= 145 m^2/g$

b) Als Regenerationsbad wurde 25% NMMO in Wasser bei einer Temperatur von $5^\circ C$ verwendet. $BET= 174 m^2/g$

**Beispiel 2: Gießen eines festen Films durch Erstarren**

5 Eine Lösung von 5,2% Dissolving Pulp mit einem DP 950 in 82,5% NMMO
und 12,3% Wasser wurde bei 100°C in eine Form mit einer Vertiefung von
2mm gegossen. Nach Erkalten wurde die erstarrte Masse mitsamt der Form in
ein Regenerationsbad aus Wasser gelegt. Nach kurzer Zeit war die Cellulose
regeneriert und löste sich leicht aus der Form. Der erhaltene Cellulosefilm
10 wurde dann mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Das Hydrogel mit einer
Dicke vom 2mm war opak und enthielt 5,5 Gew.% Cellulose und 94,5 Gew.%
Wasser. BET: 163 m²/g.

Beispiel 3: Gießen eines Hohlfilms durch direkte Regeneration in Wasser

15

Eine Lösung von 2,3 % Dissolving Pulp mit einem DP 950 in 80,5 % NMMO
und 17,2 % Wasser wurden bei 100°C in eine Form mit einer Vertiefung von
2mm gegossen und sofort mitsamt der Form in ein Regenerationsbad aus
Wasser gelegt. Nach kurzer Zeit war die Cellulose regeneriert und löst sich
20 leicht aus der Form. Der erhaltene Cellulosefilm wurde dann mehrmals mit
Wasser ausgewaschen.

Der erhaltene Cellulosefilm kann am besten als Hohlfolie beschrieben
werden. So ist der Film äußerlich fest, ist aber innerhalb der Folie nicht
durchgehend mit Cellulose ausgefüllt, so dass die Folie leicht in der Mitte
25 auseinander fällt. Das Hydrogel mit einer Dicke vom 2mm ist leicht opak und
enthält 3,5 Gew.% Cellulose und 96,5 Gew.% Wasser.

Beispiel 4: Gießen eines festen Films durch Direktregeneration in Salzlösung

30

Eine Lösung von 5,2% Dissolving Pulp mit einem DP 950 in 82,5% NMMO
und 12,3% Wasser wurden bei 100°C in eine Form mit einer Vertiefung von
2mm gegossen und sofort mitsamt der Form in ein Regenerationsbad aus
20% Na₂SO₄ in Wasser gelegt. Nach kurzer Zeit war die Cellulose regeneriert



und löste sich leicht aus der Form. Der erhaltene Cellulosefilm wurde dann mehrmals mit Wasser ausgewaschen.

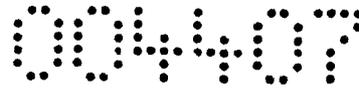
Der erhaltene Cellulosefilm war im Gegensatz zur Regeneration aus Wasser durchgehend und gleichmäßig mit Cellulose ausgefüllt, so dass ein relativ
5 mechanisch stabiler Formkörper entsteht. Das Hydrogel mit einer Dicke von 2 mm enthält 5,5 Gew.% Cellulose und 94,5 Gew.% Wasser und ist opak.
BET: 260m²/g

10 **Beispiel 5: Gießen eines festen Films mit Einbringen einer Mullbinde und Ausfällung in Salzlösung**

Eine Lösung von 5,2% Dissolving Pulp mit einem DP 950 in 82,5% NMMO und 12,3% Wasser wurden bei 100°C in eine Form mit einer Vertiefung von
15 1mm gegossen, welche mit einer handelsüblichen Mullbinde in einer Lage ausgelegt war und sofort mitsamt der Form in ein Regenerationsbad aus 20% Na₂SO₄ in Wasser gelegt. Nach kurzer Zeit war die Cellulose regeneriert und löste sich leicht aus der Form. Der erhaltene Cellulosefilm wurde dann
mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Der erhaltene Cellulosefilm hat die
20 Mullbinde vollständig und gleichmäßig eingeschlossen. Dank des Verstärkungsmaterials hat sich die mechanische Festigkeit drastisch erhöht. Das Hydrogel mit einer Dicke vom 1mm enthält 5,0 Gew.% Cellulose und 95 Gew.% Wasser und ist opak. BET: 149m²/g

25 **Beispiel 6: Gießen eines festen Films auf Polyester-Vlies (Tencel/Viskose?)**

Eine Lösung von 2,3 % Dissolving Pulp mit einem DP 950 in 79,7 Gew.% NMMO und 18,0 Gew.% Wasser wurden bei 100°C auf ein Vlies aus
30 Polyester, das auf 80°C angewärmt war, gegossen. Die Celluloselösung dringt dabei etwas in das Vlies ein. Ein besseres Eindringen kann durch Anlegen von Unterdruck unterhalb des Vlieses erreicht werden. Wird das Vlies zuvor mit 78%igem NMMO bei 80°C im Vakuum getränkt, so können die durch die Vliesstruktur bedingten Lufteinschlüsse weitgehend vermieden



werden. Das imprägnierte Vlies kann nun nach Erstarren der Cellulose oder direkt nach dem Aufbringen der cellulosischen Lösung in Wasser bzw. Salzlösung regeneriert werden, wobei die Vliesstruktur das Auseinanderfallen des Hydrogels während der weiteren Verarbeitung verhindert. Das erhaltene faservliesverstärkte Hydrogel wird dann mehrmals mit Wasser ausgewaschen, bis das NMMO entfernt ist. Der erhaltene Hydrogel-Verbundformkörper war leicht opak und der Hydrogel-Anteil bestand aus 3,0 Gew.% Cellulose und 97,0 Gew.% Wasser.

BET: 27m²/g einschließlich Vlies, 41 m²/g nur Hydrogel.

10

Beispiel 7: Walzen

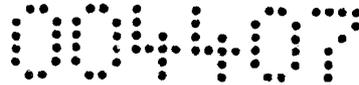
Eine Lösung von 13% Dissolving Pulp mit einem DP 950 in 78 Gew.% NMMO und 9 Gew.% Wasser wurde bei etwa 100°C mit Hilfe eines Walzenstuhls auf einen Film der Dicke von 1 mm ausgewalzt. Der erhaltene Film wurde nach Erstarren der Cellulose in Wasser oder direkt nach dem Auswalzen in noch zähflüssiger Form in Wasser oder direkt nach dem Auswalzen in noch zähflüssiger Form in eine konzentrierte Salzlösung zur Regeneration der Cellulose gegeben.

20

Beispiel 8: Fasern erspinnen

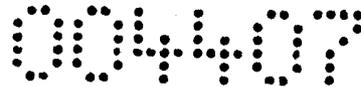
Eine Lösung von 4% Cotton-Linters mit einem DP 6292 in NMMO/Wasser wurde bei 60°C über eine 1-Lochdüse mit 250µ Lochdurchmesser (Ausstoß: 0,1490g/min) und Abzugsgeschwindigkeit 35m/min (2,0dtex) mit Hilfe einer Davenport Spinnmaschine in ein Regenerationsbad aus Wasser gesponnen. Die erhaltenen Fasern wurden möglichst ohne Verzug in Wasser gehalten und regeneriert. Nach Lösungsmitteltausch in Aceton und Superkritisch-Trocknung konnte eine spezifische Oberfläche von größer 40m²/g erreicht werden.

30



Patentansprüche:

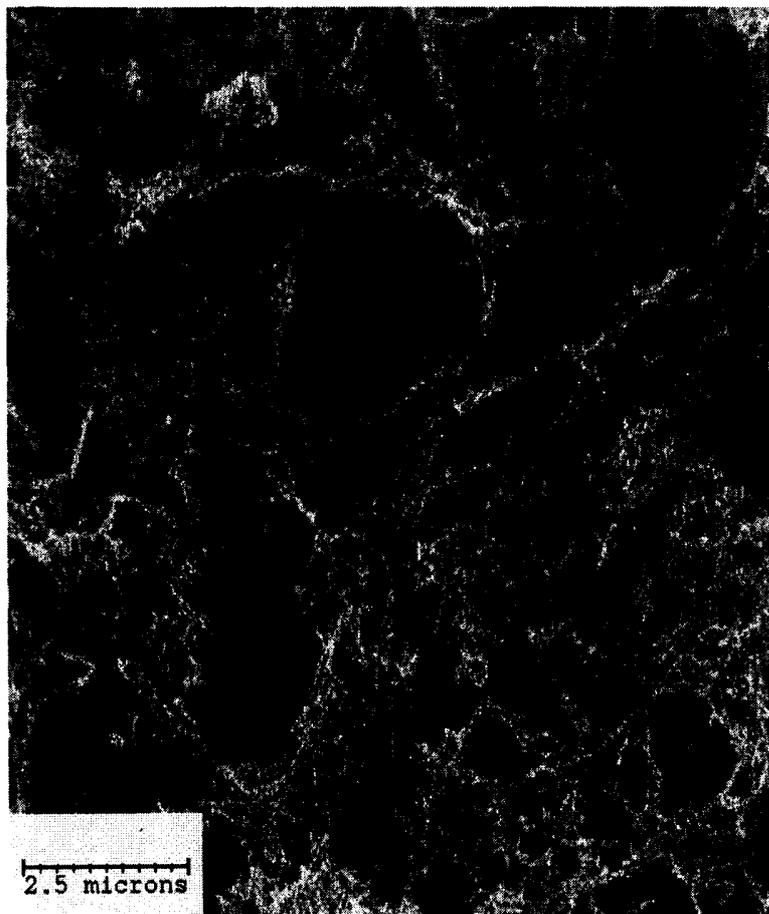
1. Verfahren zur Herstellung eines Hydrogels mit Cellulose als Gerüstsubstanz, umfassend die Schritte
 - Herstellung einer Lösung mit einem Gehalt von 0,1 bis 13,5 Gew.% Cellulose in einem organischen Lösungsmittel, wobei die Cellulose einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 150-6200 aufweist,
 - Formen eines Körpers aus der Celluloselösung
 - Ausfällen des Körpers in einem Fällungsmittel, wodurch ein ausgefallter cellulosischer Körper erhalten wird,
- dadurch gekennzeichnet, dass**
- das Fällungsmittel ein wasserlösliches Salz in einer Konzentration zwischen 10 und 30 Gew.% enthält,
 - das organische Lösungsmittel nach dem Ausfällen mindestens zweifach mit Wasser aus dem Körper ausgewaschen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der geformte Körper vor dem Ausfällen unter seine Erstarrungstemperatur abgekühlt wird.
 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei während des Formens ein textiles Material in den Körper eingebracht wird.
 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Körper beim Formen eine dreidimensionale Form erhält.
 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das organische Lösungsmittel eine wässrige Lösung von N-Methylmorpholin-N-Oxid ist.
 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das organische Lösungsmittel eine ionische Flüssigkeit ist.

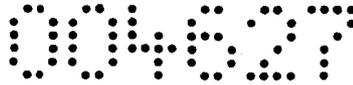


7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Körper eine Folie, ein Block, eine Platte oder eine Faser ist.
- 5 8. Hydrogel, bestehend aus 0,1 bis 15 Gew.% Cellulose, 85 bis 99,9 Gew.% Wasser sowie gegebenenfalls Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass es gegenüber Viskose-Hydrogel eine erheblich geringere Biegesteifigkeit und eine erheblich höhere Flexibilität aufweist.
- 10 9. Verwendung eines Hydrogels gemäß Anspruch 8 als Wundverband, als Pflaster, zum Befeuchten bzw. Abkühlen der Haut, als Pflanzsubstrat, als Substrat für Zellkulturen, als Gerüst, mit dem der Aufbau von Körpergewebe unterstützt wird, oder als Wachstumsfaktor.

00407

Fig. 1:





Neue Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Hydrogels mit Cellulose als Gerüstsubstanz, umfassend die Schritte

- Herstellung einer Lösung mit einem Gehalt von 0,1 bis 13,5 Gew.% Cellulose in einem organischen Lösungsmittel, wobei die Cellulose einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 150-6200 aufweist,
- Formen eines Körpers aus der Celluloselösung
- Ausfällen des Körpers in einem Fällungsmittel, wodurch ein ausgefallter cellulosischer Körper erhalten wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

- das Fällungsmittel ein wasserlösliches Salz in einer Konzentration zwischen 10 und 30 Gew.% enthält,
- das organische Lösungsmittel nach dem Ausfällen mindestens zweifach mit Wasser aus dem Körper ausgewaschen wird.

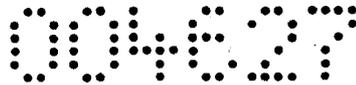
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der geformte Körper vor dem Ausfällen unter seine Erstarrungstemperatur abgekühlt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei während des Formens ein textiles Material in den Körper eingebracht wird.

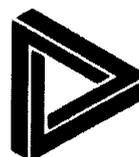
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Körper beim Formen die Form einer Folie, eines Blockes, einer Platte oder einer Faser erhält.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das organische Lösungsmittel eine wässrige Lösung von N-Methylmorpholin-N-Oxid ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das organische Lösungsmittel eine ionische Flüssigkeit ist.



7. Hydrogel mit Cellulose als Gerüstsubstanz, bestehend aus 0,1 bis 15 Gew.% Cellulose, 85 bis 99,9 Gew.% Wasser sowie gegebenenfalls Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass es gegenüber Viskose-Hydrogel eine erheblich geringere Biegesteifigkeit und eine erheblich höhere Flexibilität aufweist.
- 5
8. Verwendung eines Hydrogels gemäß Anspruch 8 als Wundverband, als Pflaster, zum Befeuchten bzw. Abkühlen der Haut, als Pflanzsubstrat, als Substrat für Zellkulturen, als Gerüst, mit dem der Aufbau von Körpergewebe unterstützt wird, oder als
- 10
- Wachstumsfaktor.



Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC⁸:
C08B 16/00 (2006.01); **D01F 2/08** (2006.01); **C08L 1/02** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß ECLA:
C08B16/00, D01F2/08, C08L1/02

Recherchiertes Prüfverfahren (Klassifikation):
C08B, D01F, C08L

Konsultierte Online-Datenbank:
WPI, EPODOC

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **14. April 2008** eingereichten Ansprüchen **1 - 9** erstellt.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	WO 2003/029329 A2 (THE UNIVERSITY OF ALABAMA et al.), 10. April 2003 (10.04.2003) <i>Beispiel 5 Processing Cellulose Solutions (bes. Seite 28, Zeilen 3-4), Patentansprüche 44 - 62 & US 2003/0157351 A1 (SWATLOSKI R.P. et al.), 2003-08-21, [0073] - [0078], Patentansprüche 49 - 62.</i>	1,4,6
Y	--- " ---	1,4,6,7
Y	WO 2007/085624 A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 2. August 2007 (02.08.2007) <i>Seite 14, Zeilen 16 - 23; Seite 18, Zeile 35 - Seite 21, Zeile 5; Seite 25, Zeilen 5 - 18; Beispiel; Patentansprüche 1,11,14.</i>	1,4,6,7
	Die Anmeldung umfasst mehrere Anspruchsgruppen, die keine gemeinsame erfinderische Idee verwirklichen, und ist daher gemäß § 88 PatG uneinheitlich (Anspruchsgruppe I: Verfahrensansprüche 1 - 7; Anspruchsgruppe II: Patentansprüche 8,9).	

Datum der Beendigung der Recherche:
11. August 2009

Fortsetzung siehe Folgeblatt

Prüfer(in):
Dr. BAUMSCHABL

⁸⁾ Kategorien der angeführten Dokumente:

- X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.

- A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.
- P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.