

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Februar 2012 (23.02.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/022421 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D06M 11/64 (2006.01) C08B 15/04 (2006.01)
A61L 15/28 (2006.01) D21C 9/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/003805

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juli 2011 (29.07.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 034 782.5
18. August 2010 (18.08.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CARL FREUDENBERG KG [DE/DE]; Höhnerweg 2-4, 69469 Weinheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VOIGT, Wiebke [DE/DE]; Rottannenweg 21a, 68305 Mannheim (DE). SCHMIDT, Julia [DE/DE]; Kriemhildenstraße 18, 67547 Worms (DE). SCHLESSELMANN, Bernd [DE/DE]; Weinheimer Straße 49, 69469 Weinheim (DE). SCHARFENBERGER, Gunter [DE/DE]; Asselheimer Straße 9, 67227 Frankenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CARL FREUDENBERG KG; Patente und Marken, Höhnerweg 2 - 4, 69469 Weinheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF OXIDIZED CELLULOSE FIBERS, OXIDIZED CELLULOSE FIBER SHEET MATERIALS OR OXIDIZED CELLULOSE NONWOVENS, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OXIDIERTEN CELLULOSE-FASERN, OXIDIERTEN CELLULOSE-FASERFLÄCHENGEBILDEN ODER OXIDIERTEN CELLULOSE-VLIESTOFFEN SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The aim of the invention is to devise an improved method for producing oxidized cellulose fibers, oxidized cellulose fiber sheet materials, or oxidized cellulose nonwovens which is particularly simple or efficient and environmentally friendly. Furthermore, the oxidized cellulose fibers, oxidized cellulose fiber sheet materials, or oxidized cellulose nonwovens produced according to said method should absorb a particularly large amount of aqueous.9% sodium chloride solution (physiological salt solution), be water-insoluble, and be suited for multiple purposes, in particular medical uses, preferably for dressing wounds. According to the invention, the method for producing oxidized cellulose fibers, oxidized cellulose fiber sheet materials, or oxidized cellulose nonwovens, especially oxidized cellulose wound dressing, in particular having a degree of oxidation ranging from 1 to 50 percent, preferably from 5 to 35 percent, comprises the following steps: a) using cellulose fibers, cellulose sheet materials, or cellulose nonwovens; b) bringing the temperature within a range of 25 to 80°C, preferably 30 to 60°C; c) introducing gaseous nitrogen dioxide; d) bringing the temperature within a range of 20 to less than 160°C, preferably up to 100°C; and d) neutralizing the oxidized cellulose fibers, oxidized cellulose fiber sheet materials, or oxidized cellulose nonwovens with bases, in particular gaseous ammonia.

(57) Zusammenfassung: Es soll ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilden oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffen bereitgestellt werden, das besonders einfach bzw. effizient und umweltfreundlich ist. Des Weiteren sollen die nach dem Verfahren hergestellten oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilde oder -Vliesstoffe eine besonders hohe Aufnahme an 0,9%iger, wässriger Natriumchloridlösung (physiologische Kochsalzlösung) aufweisen, wasserunlöslich sein und für eine vielfache Verwendung geeignet sein, insbesondere in medizinischen Anwendungen, bevorzugt zur Wundversorgung. Erfindungsgemäß umfasst das Verfahren zur Herstellung von oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilden oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffen,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/022421 A1



insbesondere von oxidierten Cellulose-Wundaufgaben, insbesondere mit einem Oxidationsgrad zwischen 1 % und 50%, bevorzugt zwischen 5% und 35%, folgende Schritte: a) Einsatz von Cellulose-Fasern, Cellulose-Flächengebilden oder - Vliesstoffen, b) Temperieren auf eine Temperatur in einem Bereich von 25°C bis 80°C, bevorzugt von 30°C bis 60°C, c) Einleiten von gasförmigem Stickstoffdioxid, d) Temperieren auf eine Temperatur in einem Bereich von 20°C bis kleiner 160°C, bevorzugt bis 100°C, und e) Neutralisation der oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilde oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffe, mit Basen, insbesondere mit gasförmigem Ammoniak.

5

**Verfahren zur Herstellung von oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten
Cellulose-Faserflächengebilden oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffen
sowie deren Verwendung**

10

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von oxidierten
Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilden oder oxidierten
15 Cellulose-Vliesstoffen, sowie deren Verwendung.

Unter einem Faserflächengebilde wird hier insbesondere eine geordnete oder
ungeordnete ein- oder mehrlagige Zusammenlagerung einer Vielzahl von
Fasern verstanden.

20

Stand der Technik

Aus dem Dokument US 3,364,200 A wird die Oxidation von Cellulose mit
Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid für die Anwendung im medizinischen Sektor
25 beschrieben. Gemäß Dokument US 3,364,200 A wird die Cellulose mit
flüssigem Stickstoffdioxid, Stickstofftetroxid und Mischungen davon oxidiert und
die oxidierte Cellulose mit speziellen Waschverfahren behandelt, die
insbesondere auch den Einsatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen
vorsehen.

30

Das vorgenannte Verfahren ist aus Umweltaspekten nachteilig und erfordert zusätzliche Reinigungsschritte.

Das Dokument DE 44 26 443 A1 sieht die Oxidation von Polysaccharid-Pulver, insbesondere Stärke, mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid Gasen vor. Um eine gute Durchmischung von Stärkepulver mit dem Gas zu erreichen, werden bevorzugt weitere Komponenten, wie zum Beispiel Zeolithe oder Kieselgel, verwendet, die nach dem Prozess wieder abgetrennt werden müssen. Die hergestellten Polycarboxylat-Pulver finden Verwendung als Builder oder Co-Builder in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Darstellung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilden oder -Vliesstoffen, insbesondere zur Herstellung von oxidierten Cellulose-Wundauflage anzugeben, das besonders einfach bzw. effizient und umweltfreundlich ist, da es insbesondere ohne den Einsatz von zusätzlichen Durchmischungsadditiven auskommt, und wobei insbesondere keine Abfallprodukte entstehen und/oder keine aufwändigen Reinigungsschritte erforderlich sind.

Des Weiteren sollen die nach dem Verfahren hergestellten oxidierten Cellulose-Fasern, die oxidierten Cellulose-Faserflächengebilden oder -Vliesstoffe eine besonders hohe Aufnahme an 0,9%iger, wässriger Natriumchloridlösung (physiologische Kochsalzlösung) aufweisen, wasserunlöslich sein und für eine vielfache Verwendung geeignet sein, insbesondere in medizinischen Anwendungen, insbesondere zur Wundversorgung.

Die Aufnahme an 0,9%iger, wässriger Natriumchloridlösung wird in Anlehnung an die DIN53923 ermittelt. Statt der Aufnahme an Wasser wird die Aufnahme an 0,9%iger, wässriger Natriumchloridlösung bestimmt.

- 5 Erfindungsgemäß umfasst das Verfahren zur Herstellung von oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilden oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffen, insbesondere mit einem Oxidationsgrad zwischen 1% und 50%, bevorzugt zwischen 5% und 35%, folgende Schritte:
- a) Einsatz von Cellulose-Fasern, -Flächengebilden oder -Vliesstoffen,
 - 10 b) Temperieren auf eine Temperatur in einem Bereich von 25°C bis 80°C, bevorzugt von 30°C bis 60°C,
 - c) Einleiten von gasförmigem Stickstoffdioxid,
 - d) Temperieren auf eine Temperatur in einem Bereich von 20°C bis kleiner 160°C, bevorzugt bis 100°C, und
 - 15 e) Neutralisation der oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilde oder -Vliesstoffe mit Basen, insbesondere mit gasförmigem Ammoniak.

Unter den Fasern, Faserflächengebilden oder Vliesstoffen aus Cellulose
20 werden hier solche aus reiner Cellulose und auch solche aus Cellulosederivaten oder aus Cellulose in Kombination mit anderen Polysacchariden verstanden.

In Betracht kommen dabei vorzugsweise Celluloseether, wie Methylcellulose,
25 Ethylcellulose oder Butylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose, Celluloseester, wie Celluloseacetat, bakterielle Cellulosen, Viskosen, sowie deren Copolymere, wie Blockcopolymere, Pfropfcopolymere, statistische oder alternierende Systeme.

Die Verwendung von Cellulose-Fasern, Cellulose-Faserflächengebilden bzw. -Vliesstoffen als Ausgangsmaterial erfolgt vorzugsweise mit einer Feinheit der Fasern von 0,5 dtex bis 30 dtex, bevorzugt zwischen 1 dtex und 10 dtex, besonders bevorzugt zwischen 1,5 dtex und 5 dtex, sowie insbesondere mit einer Länge der Fasern zwischen 3 mm und 120 mm, wobei für die Vliesstoffherstellung bevorzugt welche zwischen 5 mm und 80 mm interessant sind. Da die Fasern, Faserflächengebilde bzw. Vliesstoffe porös sind und Kapillarkräfte aufweisen, beeinflusst dies, im Gegensatz beispielsweise zum Einsatz von Pulvern, die Führung des gasförmigen Oxidationsmittels beispielsweise durch den Reaktor positiv. Das Gas wird entlang der Fasern geführt und ermöglicht damit eine homogene Verteilung des Oxidationsgases.

Demgegenüber wird die Führung des Prozesses beim Einsatz von Pulver erschwert, da eine spezielle Anfertigung der Reaktoren bzw. der Einsatz von Additiven erforderlich wird, die eine intensive Durchmischung gewährleisten, um damit die Agglomeration eines zu oxidierenden Polysaccharids zu vermeiden und die Ausbildung einer Wirbelschicht zu gewährleisten.

Folglich ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine besonders einfache und flexible Reaktorkonzeption.

Um die Luftfeuchtigkeit auf einen Feuchtigkeitsgehalt von maximal 7 Gew.-% zu reduzieren und die eingesetzten Cellulose-Fasern, Cellulose-Flächengebilde oder -Vliesstoffe auf die gewünschte Temperatur zu bringen, wird bevorzugt der Reaktor mit auf Reaktionstemperatur vorgewärmten Inertgas, wie zum Beispiel Helium, Argon oder Kohlenstoffdioxid oder auch Luft, bevorzugt mit Stickstoff, getrocknet. Die Reaktionstemperatur beträgt dabei 25°C bis 80°C, bevorzugt 30°C bis 60°C.

In bevorzugter Ausgestaltung des Verfahrens erfolgt das Einleiten von gasförmigem Stickstoffdioxid mit Gasdurchsätzen im Bereich von 0,1 bis 10 Moläquivalenten Stickstoffdioxid pro Stunde, bezogen auf die zu oxidierende Hydroxygruppe. Dies erfolgt bevorzugt ebenfalls im vorgewärmten Zustand.

5

Durch den Einsatz von gasförmigem statt flüssigem Stickstoffdioxid lässt sich eine hohe Reaktivität, insbesondere eine kürzere Verweilzeit bzw. Reaktionszeit, erreichen.

- 10 Das Führen der Reaktion ist bei besonders geringen Gasdurchsätzen möglich, da wegen des Einsatzes von Cellulose-Fasern, Cellulose-Flächengebilden bzw. Cellulose-Vliesstoffen keine intensive Durchmischung notwendig ist. Dies ist auch sicherheitstechnisch von Vorteil, da beispielsweise bei einem Störfall bzw. Leck im Reaktor die Mitarbeiter geringeren Konzentrationen an Stickstoffdioxid
- 15 ausgesetzt sind. Gleichzeitig lässt sich die homogene Verteilung des Gases ohne Weiteres realisieren, so dass als Ergebnis ein besonders einheitlich oxidiertes Produkt mit einheitlichem Oxidationsgrad erreicht wird.

- Der gewünschte Oxidationsgrad beträgt vorteilhafterweise 1% bis 50%,
- 20 bevorzugt zwischen 5% und 35%, bezogen auf die Anzahl der zu oxidierenden OH-Gruppen in Cellulose und wird beispielsweise bestimmt mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) bzw. Titration der oxidierten Gruppen.

- Höhere Oxidationsgrade sind im Hinblick auf die besonders gewünschten
- 25 Produkte, insbesondere die Verwendung als Wundauflage, uninteressant und auch nicht praktikabel, da beispielsweise die Wundauflage unter Aufnahme von großen Wassermengen gelieren soll und sich gerade nicht auflösen soll, wie beispielsweise bei einem Einsatz als Wasch- oder Reinigungsmittel.

Wenn die gewünschte Menge an Oxidationsmittel eingeleitet wurde bzw. der gewünschte Oxidationsgrad erreicht ist, wird, um das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben, das Ganze ohne weitere Zufuhr an Oxidationsmittel auf eine Temperatur in einem Bereich von bevorzugt 20°C bis 100°C temperiert, wobei darauf geachtet wird, dass die Obergrenze von 160°C nicht überschritten wird, da bei höheren Temperaturen zunehmend eine Zersetzung beobachtet wird.

Mit diesem Schritt wird insbesondere beim Einsatz von Stickstoffdioxid als Oxidationsmittel auch gewährleistet, dass der Gehalt an stickstoffhaltigen Gruppen im Endprodukt minimal ist.

Zur Entfernung der Reste des Oxidationsmittels, insbesondere des Stickstoffdioxids, wird bevorzugt mit Inertgas, insbesondere mit Stickstoff, gespült.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders umweltfreundlich, einfach und effizient, da bei der Prozessführung das gasförmige Oxidationsmittel, insbesondere das gasförmige Stickstoffdioxid, im Kreis geführt werden kann und keine weiteren Chemikalien, wie zum Beispiel Fluorkohlenwasserstoffe bzw. Fluorchlorkohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

Bei der Reaktion mit Stickstoffdioxid entstehendes Stickstoffoxid kann durch Oxidation mit Sauerstoff wieder zu Stickstoffdioxid überführt werden und für die weitere Oxidation verwendet werden, um die Umweltbilanz des Prozesses dadurch zu verbessern, dass kein Abfallprodukt entsteht.

Anschließend erfolgt die Neutralisation der Säuregruppen der oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilden oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffe, mit Basen, insbesondere mit gasförmigem Ammoniak.

Alternativ kommt selbstverständlich auch der Einsatz anderer basischer Reagenzien für die Neutralisation in Betracht, wie beispielsweise der Einsatz alkalischer alkoholischer Lösungen, wie zum Beispiel Kaliumhydroxidlösung.

5

Mit dem Einsatz von gasförmigem Ammoniak ist jedoch eine Reinigung und Trocknung des Produkts nicht mehr erforderlich. Da diese Art der Reaktionsführung mithin ohne Einsatz von Lösungsmitteln auskommt und da keine Abfälle generiert werden, ist diese Reaktionsführung besonders effizient und umweltfreundlich.

10

Im Anschluss an die Neutralisation wird vorzugsweise nochmals mit Inertgas, insbesondere mit Stickstoff, gespült.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren läuft besonders schnell ab, insbesondere lediglich wenige Stunden. Bei anderen Verfahren von Wundauflageherstellern, wie zum Beispiel bei dem Verfahren nach Johnson & Johnson gemäß Dokument US 3,364,200 A, dauert der Prozess hingegen mehrere Tage.

20 In vorteilhafter Ausgestaltung des Verfahrens kann den oxidierten Cellulose-Fasern, den oxidierten Cellulose-Faserflächengebilden oder den oxidierten Cellulose-Vliesstoffen zumindest ein Additiv, ausgewählt aus folgenden synthetischen Polymeren, Biopolymeren, Wirkstoffen und/oder speziellen Additiven zugesetzt werden:

25

Als synthetische Polymere können beispielsweise Polyoxymethylene, Polyamide, wie Polyamid-66, Polyurethane, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylamine, Polyethylenimine, Polyester, wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonate, Polysiloxane, wie Polydimethylsiloxan, 30 Polyvinylalkohole, Polyolefine, wie Polyethylen oder Polypropylen,

8

Polycarbonsäuren, wie Polyacrylsäure, Polyacrylate, Polymethacrylate, wie Polymethylmethacrylat oder Poly-(2-hydroxyethyl-methacrylat), Polyalkylenoxide, wie Polyethylenglykol bzw. Polyethylenoxid, Polystyrole, Polyvinylacetate, Polyvinylchlorid, Polycaprolactone, Polylactide, Polyglykole
5 oder Polyhydroxybuttersäuren eingesetzt werden.

Als Biopolymere kommen beispielsweise Proteine, wie Kollagen, Seiden, Keratine, Albumine, Polysaccharide, wie Stärken, modifizierte Stärken, Cellulosen, Cellulosederivate, wie Celluloseether, Celluloseester, bakterielle
10 Cellulosen, Viskosen, Chitine, Chitosane, Caseine, Pektine, Agar, Guarmehle, Hyaluronsäure oder Alginate in Betracht.

Als Wirkstoffe oder spezielle Additive können beispielsweise Medikamente, wie Antibiotika, Analgetika, wundheilungsfördernde Mittel, antibakterielle, antivirale
15 oder antimikrobielle Präparate, organische Säuren, Enzyme, Vitamine, Nikotin, Proteine, die die Wundheilung positiv beeinflussen, Wachstumsfaktoren, wie Purine oder Pyrimidine, Stabilisatoren, Kohlenstoffverbindungen, wie Aktivkohlen, Graphene, Carbon nanotubes, Metalle, wie Gold oder Silber, Cyclodextrine, anorganische Partikel, Silikonpartikel, Keramiken, wie Kieselgele
20 oder Silicate, eingesetzt werden.

Die oben genannten Polymere können als Homopolymere, als Copolymere, zum Beispiel als Blockcopolymere, Pfropfcopolymere, statistische oder alternierende Systeme, oder in jeglicher Mischung untereinander eingesetzt
25 werden.

Die oben genannten Wirkstoffe oder Additive können in reiner Form, in jeglicher Mischung untereinander und/oder in verkapselter Form zugesetzt bzw. adsorbiert werden.

Besonders bevorzugt sind als Additive Polyvinylalkohole, Polyolefine, Polyethylenglykole, Polyester, Medikamente sowie wundheilungsfördernde Mittel.

- 5 Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass die Reaktion praktisch drucklos, das heißt bei Normaldruck, durchgeführt werden kann, vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 0,1 bar bis 7 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 3 bar.
- 10 Die oxidierten Cellulose-Fasern können zu Vliesstoffen verarbeitet und verfestigt werden.

Die Fasern, Faserflächengebilde oder Vliesstoffe aus oxidierten Cellulose können in jeglicher Form weiter verarbeitet werden. So können sie in jegliche
15 dreidimensionale Form gebracht und auch in Kombination mit Trägern verwendet werden, wie insbesondere durch Aufbringen auf einen Träger oder durch Einbringen in einen Träger, zum Beispiel sogenannte Sandwich-Strukturen.

- 20 Auch eine nachträgliche chemische Modifizierung ist denkbar.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilde oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffe enthalten besonders niedrige Nitrat- und Nitritgehalte, von in der
25 Regel unter 10 Gew.-%.

Zudem weisen sie eine besonders gute Fähigkeit zur Aufnahme an 0,9%iger, wässriger Natriumchloridlösung (physiologische Kochsalzlösung) auf.

Die erfindungsgemäßen oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilde oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffe weisen bevorzugt eine Aufnahme an 0,9%iger, wässriger Natriumchloridlösung in einem Bereich von 400 Gew.-% bis 10000 Gew.-% auf, besonders bevorzugt in einem Bereich
5 von 400 Gew.-% bis 5000 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 400 Gew.-% bis 3500 Gew.-%.

Daher werden sie vorzugsweise im medizinischen Bereich, besonders bevorzugt als oder für Wundauflagen, Gewebekonstruktionen bzw. Gewebezüchtungen
10 (Tissue Engineering) oder Implantate, jedoch auch für Verpackungen, Kosmetik-, Hygiene- oder Haushaltsprodukte, insbesondere Reinigungsutensilien, und/oder für Filter, Dämmstoffe und/oder Trägermaterialien, insbesondere für Katalysatoren, Möbel, Bekleidung, insbesondere als Zwischenfutter oder Einlage, zur Schall- und/oder Hitzeperktion verwendet.

15

Ausführung der Erfindung

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels näher erläutert.

20

Beispiel:

Cellulose-Fasern (100 g, hergestellt mittels NMMO (N-Methylmorpholinoxid)-Verfahrens im Titer von 1,7 dtex) werden in einem Kolben bei ca. 50°C und bevorzugt bei einem Druck von 1 bar vorgelegt, wobei diese vorgetrocknet
25 werden, wenn der Feuchtigkeitsgehalt nicht im Bereich von 0 bis 7 Gew.-% liegt.

Um die definierten Bedingungen zu ermöglichen, wird der Kolbenraum mit vorgewärmtem Inertgas, bevorzugt mit Stickstoff, gespült. Danach werden bei
30 einem Einsatz von 6 Moläquivalenten Stickstoffdioxid pro Stunde, bezogen auf

die zu oxidierende Alkoholgruppe, nach 30 Minuten 9% bis 11% und nach einer Stunde 30% bis 35% in Cellulose in Carboxylgruppen umgewandelt. Der Oxidationsgrad der primären Alkoholgruppen des Glucosemoleküls, in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser, kann mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) bzw. Titration der oxidierten Gruppen, bestimmt werden.

Nach der Reaktion wird die Gaszufuhr abgestellt und der Kolben auf 50°C bis 100°C, bevorzugt auf ca. 80°C, für ca. eine halbe Stunde erwärmt. Mit diesem Schritt wird gewährleistet, dass der Gehalt an stickstoffhaltigen Gruppen im Endprodukt minimal ist.

Um Reste von Stickstoffdioxid zu verdrängen werden die Cellulose-Fasern erneut mit Inertgas, bevorzugt mit Stickstoff, gespült.

Das bei der Reaktion entstehende Stickstoffoxid kann durch die Oxidation mit Sauerstoff in Stickstoffdioxid überführt werden und zur Vermeidung von Abfallprodukten im Kreislauf wieder dem vorgenannten Oxidationsprozess der Cellulose zugeführt werden. Damit wird die Umweltbilanz des Prozesses verbessert.

Die anschließende Neutralisation der Säuregruppen der oxidierten Cellulose kann mit allen möglichen Basen realisiert werden. Bevorzugt werden die oxidierten Fasern hier mit gasförmigem Ammoniak neutralisiert und auf eine gelierende Wirkung geprüft. Durch die Verwendung von gasförmigem Ammoniak wird eine Reinigung bzw. Trocknung des Produkts vermieden.

Im Anschluss an die Neutralisation wird der Kolben bevorzugt erneut mit Stickstoff gespült.

Die oxidierten Cellulose-Fasern nehmen abhängig vom Oxidationsgrad 400 Gew.-% bis 3500 Gew.-% an 0,9%iger, wässriger Natriumchloridlösung auf.

Die Werte für die Aufnahme an 0,9%iger, wässriger Natriumchloridlösung
5 werden ermittelt in Anlehnung an die DIN53923. Statt der in der DIN
beschriebenen Aufnahme an Wasser wird die Aufnahme an 0,9%iger,
wässriger Natriumchloridlösung bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilden oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffen, insbesondere mit einem Oxidationsgrad zwischen 1% und 50%,
5 bevorzugt zwischen 5% und 35%,
umfassend die Schritte:
 - a) Einsatz von Cellulose-Fasern, Cellulose-Flächengebilden oder -Vliesstoffen,
 - 10 b) Temperieren auf eine Temperatur in einem Bereich von 25°C bis 80°C, bevorzugt von 30°C bis 60°C,
 - c) Einleiten von gasförmigem Stickstoffdioxid,
 - d) Temperieren auf eine Temperatur in einem Bereich von 20°C bis kleiner 160°C, bevorzugt bis 100°C, und
 - 15 e) Neutralisation der oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilde oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffe, mit Basen, insbesondere mit gasförmigem Ammoniak.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die eingesetzten Cellulose-Fasern oder Cellulose-Vliesstoffe eine Feinheit der Fasern von 0,5 dtex bis 30 dtex sowie eine Faserlänge zwischen 3 mm und 120 mm aufweisen.
20
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die eingesetzten Cellulose-Fasern, Cellulose-Flächengebilde oder Cellulose-Vliesstoffe einen Feuchtigkeitsgehalt von maximal 7 Gew.-% aufweisen.
25
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem den oxidierten Cellulose-Fasern, den oxidierten Cellulose-Faserflächengebilden oder den oxidierten Cellulose-Vliesstoffen

zumindest ein Additiv, ausgewählt aus synthetischen Polymeren, Biopolymeren, Wirkstoffen und/oder speziellen Additiven zugesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem den oxidierten Cellulose-Fasern, den oxidierten Cellulose-Faserflächen-gebilden oder den oxidierten Cellulose-Vliesstoffen als Additiv Polyvinylalkohole, Polyolefine, Polyethylenglykole, Polyester, Medikamente und/oder wundheilungsfördernde Mittel zugesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das gasförmige Oxidationsmittel, insbesondere das gasförmige Stickstoffdioxid, ohne den Zusatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt und insbesondere im Kreis geführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Verfahren bei einem Druck im Bereich von 0,1 bar bis 7 bar, insbesondere von 0,8 bar bis 3 bar, durchgeführt wird.
8. Oxidierte Cellulose-Fasern, oxidierte Cellulose-Faserflächengebilde oder oxidierte Cellulose-Vliesstoffe, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die eine Aufnahme an 0,9%iger, wässriger Natriumchloridlösung in einem Bereich von 400 Gew.-% bis 10000 Gew.-% aufweisen.
9. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten oxidierten Cellulose-Fasern, oxidierten Cellulose-Faserflächengebilde oder oxidierten Cellulose-Vliesstoffe für den medizinischen Bereich, bevorzugt als oder für Wundauflagen Gewebekonstruktionen bzw. Gewebezüchtungen (Tissue Engineering) oder Implantate, für Verpackungen, Kosmetik-, Hygiene- oder

Haushaltsprodukte, insbesondere Reinigungsutensilien, und/oder für Filter, Dämmstoffe und/oder Trägermaterialien, insbesondere für Katalysatoren, Möbel, Bekleidung, insbesondere als Zwischenfutter oder Einlage, zur Schall- und/oder Hitze- protektion.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/003805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D06M11/64 A61L15/28 C08B15/04 D21C9/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D06M A61L C08B D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 423 707 A (KENYON WILLIAM O ET AL) 8 July 1947 (1947-07-08) column 3, line 53 - column 4, line 20 -----	1-9
X	US 4 773 902 A (LENTZ DAVID J [US] ET AL) 27 September 1988 (1988-09-27) column 2, line 55 - column 3, line 38; claims -----	1-9
A	US 5 914 003 A (KOSOWSKI BRIAN M [US] ET AL) 22 June 1999 (1999-06-22) column 1, line 51 - line 58 -----	1,9
A	DE 195 10 313 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 26 September 1996 (1996-09-26) page 5, line 44 - line 48 -----	1,8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 28 November 2011	Date of mailing of the international search report 02/12/2011
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Koegler-Hoffmann, S
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/003805

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2423707	A	08-07-1947	NONE

US 4773902	A	27-09-1988	NONE

US 5914003	A	22-06-1999	NONE

DE 19510313	A1	26-09-1996	AT 198897 T 15-02-2001
		DE 19510313 A1	26-09-1996
		EP 0815143 A1	07-01-1998
		ES 2154808 T3	16-04-2001
		JP H11502247 A	23-02-1999
		US 5856470 A	05-01-1999
		WO 9629351 A1	26-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/003805

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. D06M11/64 A61L15/28 C08B15/04 D21C9/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 D06M A61L C08B D21C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 423 707 A (KENYON WILLIAM O ET AL) 8. Juli 1947 (1947-07-08) Spalte 3, Zeile 53 - Spalte 4, Zeile 20 -----	1-9
X	US 4 773 902 A (LENTZ DAVID J [US] ET AL) 27. September 1988 (1988-09-27) Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 3, Zeile 38; Ansprüche -----	1-9
A	US 5 914 003 A (KOSOWSKI BRIAN M [US] ET AL) 22. Juni 1999 (1999-06-22) Spalte 1, Zeile 51 - Zeile 58 -----	1,9
A	DE 195 10 313 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 26. September 1996 (1996-09-26) Seite 5, Zeile 44 - Zeile 48 -----	1,8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. November 2011	02/12/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Koegler-Hoffmann, S
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/003805

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2423707	A	08-07-1947 KEINE	
US 4773902	A	27-09-1988 KEINE	
US 5914003	A	22-06-1999 KEINE	
DE 19510313	A1	26-09-1996 AT 198897 T DE 19510313 A1 EP 0815143 A1 ES 2154808 T3 JP H11502247 A US 5856470 A WO 9629351 A1	15-02-2001 26-09-1996 07-01-1998 16-04-2001 23-02-1999 05-01-1999 26-09-1996