

(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
20. Januar 2005 (20.01.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/004936 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61L 15/26**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005052

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Mai 2004 (12.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 30 971.3 8. Juli 2003 (08.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BEIERSDORF AG** [DE/DE]; Unnastrasse 48, 20253
Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JÄNICHEN, Jan**
[DE/DE]; Am Sooren 13, 22149 Hamburg (DE).
SACHAU, Günther [DE/DE]; Lessingstrasse 21, 25451
Quickborn (DE). **HARTKOPF, Carsten** [DE/DE];
Wiesendamm 154, 22303 Hamburg (DE). **BERG,**
Thorsten [DE/ID]; Jl. Bukit Dieng MA 05, Malang 65116
(ID).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BEIERSDORF AG**;
Patentabteilung, Unnastrasse 48, 20253 Hamburg (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SKIN OR WOUND PAD CONTAINING ENCAPSULATED SUBSTANCES WHICH PROMOTE THE HEALING OF
WOUNDS AND/OR ARE USED FOR SKIN CARE

(54) Bezeichnung: HAUT- ODER WUNDAUFLAGE MIT VERKAPSELTEN, WUNDHEILUNGSFÖRDERNDEN UND/ODER
HAUTPFLEGENDEN SUBSTANZEN

(57) Abstract: The invention relates to a skin or wound pad containing substances which promote the healing of wounds and/or are
used for skin care. Said substances are in an encapsulated form in the wound pad and only release the active ingredient in a controlled
manner on contact with humidity or the secretion of the wound. The skin or wound pad preferably comprises an air-permeable
polyurethane matrix which is permeable to water vapour and contains a water-absorbent polymer incorporating at least one substance
which promotes the healing of wounds and/or is used for skin care.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Haut- oder Wundauflage mit wundheilungsfördernden oder haut-
pflegenden Substanzen, die in verkapselter Form in der Wundauflage vorliegen und erst beim Kontakt mit Feuchtigkeit oder dem
Wundsekret den Wirkstoff kontrolliert abgeben. Der Haut- oder Wundauflage umfasst bevorzugt eine luft- und wasserdampfdurch-
lässige Polyurethan-Matrix, die wasserabsorbierendes Polymer, in das mindestens eine wundheilungsfördernde oder hautpflegende
Substanz inkorporiert ist, enthält.



WO 2005/004936 A1

Haut- oder Wundauflage mit verkapselten, wundheilungsfördernden und/oder hautpflegenden Substanzen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Haut- oder Wundauflage mit wundheilungsfördernden und/oder hautpflegenden Substanzen, die in verkapselter Form in der Auflage vorliegen und erst beim Kontakt mit dem Wundsekret oder Feuchtigkeit die Substanz kontrolliert abgeben.
- 10 Die richtige galenische Formulierung von physiologisch aktiven Substanzen gehört zu den Hauptaufgaben des Pharmazeuten in der Arzneimittelindustrie. So macht der eigentliche Wirkstoff in der pharmazeutischen Formulierung oft nur einen kleinen Teil der Gesamt Rezeptur neben zahlreichen physiologisch unwirksamen Hilfsstoffen aus. Jedoch sind es gerade diese Hilfsstoffe, über die Freisetzungsort und -kinetik einer aktiven
- 15 Substanz im Organismus so modifiziert werden können, dass eine optimale Entfaltung der gewünschten Wirkung realisiert wird. So kann durch säureresistente Kapseln erreicht werden, dass Wirkstoffe den sauren Magen passieren, bevor sie gezielt im alkalischen Darmmilieu freigesetzt werden, Retardformulierungen nutzen die diffusionskontrollierte Freisetzung des Wirkstoffs aus dem Pharmazeutikum aus, um den Wirkstoff über einen
- 20 längeren Zeitraum in pharmakologisch aktiven Konzentrationen anzubieten (siehe hierzu auch: K.H. Bauer, K-H. Frömming, C. Führer in „Pharmazeutische Technologie“, 5. Auflage 1997).
- Hautverletzungen und Wunden stellen für die Entwicklung geeigneter Formulierungen wundheilungsfördernder Substanzen eine interessante Herausforderung dar, da neben
- 25 einer hohen Stoffwechsellätigkeit in der Wunde eine stetige Sekretion von Wundflüssigkeit für ein sich kontinuierlich änderndes Wundmilieu sorgt. Formulierungen mit wundheilungsfördernden und desinfizierenden Substanzen sind vor allem auf Basis von flüssigen Rezepturen oder Salben bekannt und müssen zur optimalen Wirkungsentfaltung mehrfach täglich aufgebracht werden.
- 30 Die Versorgung von Wunden mit Wundpflastern und -verbänden hat primär das Ziel ein mechanisches Eindringen von Fremdkörpern und Keimen zu verhindern und ein Wundmilieu zu schaffen, in dem optimale Bedingungen für den Heilungsprozess der Haut herrschen.
- 35 Moderne Wundversorgungsprodukte wie Hydrokolloide (siehe hierzu zum Beispiel „Hydrokolloide“ von R. Lipmann in „Medical Device & Diagnostic Industry, June 1999),

die für Kolostomie- und professionelle Wundversorgungsanwendungen entwickelt wurden, finden zunehmend Anwendung.

Wundversorgungsprodukte auf Basis von Hydrokolloiden weisen Vorteile gegenüber herkömmlichen Pflastern auf. Diese generieren ein feuchtes Wundheilungsmilieu, das die Wunde nicht austrocknen lässt und ein optimales Milieu zur schnellen Wundheilung erzeugt. Weitere Vorteile sind die Unauffälligkeit bei der Anwendung, sicheres Haftvermögen, Absorptionsvermögen von Exudat, gute Polsterwirkung und die schmerzlose Entfernbarkeit.

Konturierte Wundauflagen mit einer Klebmasseschicht bestehend aus quellbaren Hydrokolloiden und wasserunlöslichen, viskosen Bestandteilen, beispielsweise Polyisobutylen, Kautschuk, Silicon oder Polyurethanelastomeren, sind Gegenstand der WO 92/05755.

Wasserfreie Hydrogele werden als Xerogebe bezeichnet und sind makromolekulare, natürliche oder synthetische Stoffe, die aufgrund eines hohen Gehaltes an hydrophilen Gruppen in der Lage sind, Wasser absorptiv zu binden. Die Wasseraufnahmekapazität vieler Xerogebe beträgt das Mehrfache des Eigengewichtes der wasserfreien Substanz.

Hydrogebe oder Xerogebe werden in vielfältiger Form in der Wundversorgung eingesetzt, denn sie schützen Wunden vor der Austrocknung, saugen Wundsekret auf, dienen als Matrix für Wirkstoffe aller Art und auch als Basis für die Besiedelung mit autologen oder heterologen Hautzellen.

Gebe können unter anderem in Form von Schäumen verwendet werden. Schäume zur Versorgung von Hautwunden oder chirurgischen Wunden sind dem Fachmann an sich bekannt. Hauptsächlich finden dabei Polyurethanschäume oder Kollagenschäume Verwendung.

Auch selbstklebende Gelschäume sind dem Fachmann bekannt. Diese lassen sich zwar im allgemeinen recht gut auf der Haut fixieren, haben aber meistens den Nachteil, dass ihre Wasseraufnahmekapazität und ihr Wasserrückhaltevermögen stark eingeschränkt sind.

Weiterhin sind hydrophile Schäume aus Polyurethangelen bekannt. Die WO 88/01878 A1 beschreibt selbstklebende Polyurethanschäume beziehungsweise

Polyurethanschäume, welche unter anderem einpolymerisierte Methacrylate enthalten können. Die Herstellung dieser Schäume erfolgt durch Zusatz von Wasser.

5 Polyurethane auf der Basis einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen werden auch in EP 0 057 839 B1 beschrieben. Selbsthaftende Flächengebilde aus Polyurethanen sind aus EP 0 147 588 B1 bekannt. Die in diesen beiden letztgenannten Schriften offenbarten Polyurethane sind ungeschäumt. Die selbstklebenden Gele haben Isocyanatkennzahlen von 15 bis 70 (EP 0 147 588 A2).

10 EP 0 196 364 A2 beschreibt hydrophile Polyurethanschaume, die mit wasserabsorbierenden Polymeren auf Basis eines Copolymers der Acrylsäure und Kaliumacetat gefüllt sein können und für medizinische Zwecke gedacht sind. Das Polyurethan wird auf Basis von MDI, Methylendiphenyldiisocyanat, hergestellt. Der eingesetzte Polyether hat eine Mindestfunktionalität von zwei Hydroxylgruppen, 15 bevorzugt je zwei bis drei Hydroxylgruppen. Das Verhältnis NCO/OH ist stöchiometrisch. Damit handelt es sich nicht um ein gelförmiges Polyurethan. Geschäumt werden kann mit Druckluft oder mit anderen, nicht mit dem Isocyanat reagierenden Gasen oder mit Hilfe von niedrig siedenden Lösungsmitteln. Die Mischung von wasserabsorbierenden Polymeren mit Polyetherpolyol erfolgt etwa im Verhältnis 3 : 1 und dient zur 20 Wasseraufnahme. Der Schaum hat klebende Eigenschaften auf Wunden, die durch ein aluminisiertes Vlies gänzlich unterdrückt werden müssen, um ihn zur Wundbehandlung einsetzen zu können. Die in EP 0 196 364 A2 offenbarten wasserabsorbierenden Polymere sind nicht mit Wirkstoffen dotiert.

25 Schaumwundauflagen, bestehend aus einem Polyurethanschaum aus einem Polyadditionsprodukt eines Polyetherpolyols (Levigel® von Bayer AG) mit einem aromatischen oder aliphatischen Diisocyanat (Desmodur® Bayer AG), in das ein Polyacrylat-Superabsorber-Pulver (Favor®, Stockhausen) eingearbeitet wurde, sind u. a. beschrieben in DE 42 33 289 A1, in DE 196 18 825 A1 und WO 97/43328. Das 30 Polyurethan kann, je nach Verhältnis von OH-Äquivalenten des Polyols zu reaktiven Isocyanat-Gruppen, schwach oder stark selbsthaftend auf Haut eingestellt werden.

Es ist bekannt, dass die Einarbeitung wasserabsorbender Polymere in die reaktiven Vorstufen einer Polyurethanreaktion die Herstellung von Polyurethan basierten Wundauflagen ermöglicht, die eine ausgezeichnete Hautverträglichkeit sowie eine hohe 35 Kapazität zur Aufnahme von Flüssigkeit haben. Das durch solche Wundauflagen geförderte feuchte Wundmilieu trägt zu einer erheblichen Beschleunigung der

Wundheilung bei. In keiner der Druckschriften des Standes der Technik werden jedoch mit wundheilungsfördernden Wirkstoffen oder mit hautpflegenden Substanzen dotierte Absorber in Polykondensat- insbesondere Polyurethanmatrizes offenbart.

- 5 Darüber hinaus sind wirkstoffhaltige Pflastersysteme als Transdermale Therapeutische Systeme (TTS) zur Abgabe von Wirkstoffen durch die Haut seit langer Zeit bekannt. Die topische Applikation von Arzneimitteln über wirkstoffhaltige Pflastersysteme bietet zwei Hauptvorteile: Erstens wird durch diese Darreichungsform eine Freisetzungskinetik des Wirkstoffes realisiert, mit der über einen längeren Zeitraum eine Wirkstoffversorgung
10 des Organismus aufrechterhalten werden kann. Zweitens werden über den Aufnahmeweg durch die Haut der Magen-Darm-Trakt sowie die erste Leberpassage vermieden. Dadurch können ausgewählte Arzneistoffe in einer geringen Dosierung wirkungsvoll verabreicht werden. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn eine lokale Wirkung des Arzneistoffes unter Umgehung einer systemischen Wirkung
15 erwünscht ist. Dies ist zum Beispiel bei der Behandlung rheumatischer Gelenkbeschwerden oder Muskelentzündungen der Fall.

- Eine in der Fachliteratur gut beschriebene Ausführungsform solcher transdermalen Systeme stellen Matrixsysteme oder monolitische Systeme dar, in denen der Arzneistoff
20 direkt in den druckempfindlichen Haftklebstoff eingearbeitet wird. Eine solche haftklebrige, wirkstoffhaltige Matrix ist im anwendungsfertigen Produkt auf der einen Seite mit einem für den Wirkstoff undurchlässigen Träger ausgestattet, auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich eine mit einer Trennschicht ausgestattete Trägerfolie, die vor der Applikation auf die Haut entfernt wird (kleben&dichten, Nr.42, 1998, S. 26 bis 30). So
25 wird vornehmlich die Verwendung von Polyacrylaten und/oder Polyurethanen als Basis der haftklebrigen Polymermatrix erwähnt (Lamba, Woodhouse, Cooper, „Polyurethanes in Biomedical Applications“, CRC Press, 1998, S. 240) und WO 01/68060.

- Ein Problem bei der Herstellung transdermalen therapeutischer Systeme ist das
30 Einbringen polarer Wirkstoffe in die zumeist unpolaren Polymermatrizes. Dadurch können bevorzugte Wirkstoffe mitunter nur schlecht oder nur in begrenzter Konzentration in die Polymermatrix eingearbeitet werden. Des weiteren besteht die Gefahr, dass aufgrund der unterschiedlichen Polarität und Unlöslichkeit der Wirkstoffe in der Polymermatrix die Wirkstoffe mit der Zeit aus dem Polymersystem auskristallisieren.
35 Eine Langzeitstabilität ist damit nicht immer gewährleistet.

5

Bei der Einarbeitung verschiedener wundheilungsfördernder oder hautpflegender Substanzen in insbesondere Polyurethanmatrizes besteht darüber hinaus das Problem, dass viele dieser Substanzen mit polaren funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Dexpanthenol, in der Vernetzungsreaktion des Polyurethans mitreagieren. Dadurch
5 kommt es zum einen zu einer gestörten Vernetzung der Matrix, zum anderen aber auch zu einem kovalenten Einbau des Wirkstoffes in die Matrix aus der dieser nicht mehr freigesetzt werden kann. Somit ist eine Einarbeitung dieser Wirkstoffe in die Matrix vor der Vernetzungsreaktion nicht möglich. Als Konsequenz müssen diese Substanzen in aufwendigen nachgeschalteten Prozessschritten in die Polyurethanmatrix eingebracht
10 werden. Dies ist nicht nur für den Herstellungsschritt ein störender Umstand.

Aus dem Stand der Technik sind darüber hinaus eine Reihe von Schriften bekannt, in denen wirkstoffdotierte wasserabsorbierende Polymere offenbart werden. So beschreibt US 2003/0004479 eine wasserabsorbierende Zusammensetzung bestehend aus einem
15 wasserabsorbierenden Polymer und einem pflanzlichen Pulver als Wirkstoff, wobei das wasserabsorbierende Polymer im Oberflächenbereich nachvernetzt ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es eine Haut- oder Wundauflage zur Verfügung zu stellen, die in der Lage ist Feuchtigkeit, insbesondere Wasser, zu absorbieren und
20 einen wundheilungsfördernden und/oder hautpflegenden Wirkstoff abzugeben. Aufgabe der Vorliegenden Aufgabe ist demnach auch eine Auflage bereit zu stellen, die in der Lage ist die menschliche Haut zu Pflegen, deren Widerstandskraft zu erhöhen und/oder eine Wunde zu heilen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es insbesondere einen Wundverband zur Verfügung zu stellen, der in der Lage ist, Wundexudat aufzusaugen, der ausreichend Feuchtigkeit von der Haut aufsaugen und gegebenenfalls durch das Pflaster nach außen transportieren kann, der ein feuchtes Wundheilungsmilieu erzeugt, der hautverträglich
25 ist, der schmerzfrei wiederablösbar ist und welcher wundheilungsfördernde und/oder hautpflegende Zusätze enthält, die über einen längeren Zeitraum kontrolliert abgegeben werden können.
30

Eine weitere Aufgabe ist es, eine Auflage bereit zu stellen, die durch den Zusatz wundheilungsfördernder und/oder hautpflegender Substanzen keinen Einfluss auf die
35 gegebenenfalls selbstklebenden Eigenschaften der Auflage ausübt und der einfach und kostengünstig in der Herstellung ist.

6

Gelöst wird dieses Bündel an Aufgaben mit einer Auflage entsprechend den Hauptansprüchen. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Auflage sowie dessen Verfahren zur Herstellung und dessen

5 Verwendung. Es war überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, dass eine Haut- oder Wundauflage beinhaltend

a. eine Polykondensatmatrix, bevorzugt eine Polyurethanmatrix, basierend auf mindestens einem Polykondensatmonomer mit mindestens einer Polykondensatgruppe, und

10 b. ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymer, beinhaltend mindestens eine wundheilungsfördernde und/oder mindestens eine hautpflegende Substanz, mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die mit der Polykondensatgruppe unter Bildung einer kovalenten Bindung reagieren kann, oder

c. ein wasserabsorbierendes Polymer enthaltend mindestens eine

15 wundheilungsfördernde und/oder mindestens eine hautpflegende Substanz,

wobei das teilchenförmige wasserabsorbierende Polymer mindestens teilweise von der Polykondensatmatrix umgeben ist,

wobei mindestens das teilchenförmige wasserabsorbierende Polymer die Wundheil- und/oder Hautpflegesubstanz aufweist, und

20 wobei die Haut- oder Wundauflage eine Wundheilsubstanz- oder Wirkstoffverfügbarkeit von mindestens 10 Gew.-% nach dem hierin angegebenen Extraktions-Test zeigt, die Aufgaben löst.

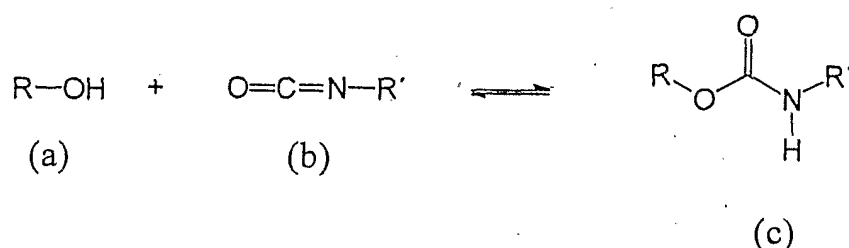
Insbesondere löst eine Haut- oder Wundauflage, umfassend eine luft- und

25 wasserdampfdurchlässige, bevorzugt selbstklebende Polyurethan-Matrix, enthaltend ein wasserabsorbierendes Polymer in das mindestens eine wundheilungsfördernde und/oder mindestens eine hautpflegende Substanz, nachfolgend auch als Wirkstoff bezeichnet, inkorporiert ist, die gestellten Aufgaben und hilft den Nachteilen des Standes der Technik ab.

30 Unter „wasserabsorbierend“ wird erfindungsgemäß neben der Fähigkeit eines Stoffes Wasser in sich unter Bildung eines Hydrogels aufzunehmen jegliche Aufnahme von wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere wässrige Körperflüssigkeiten wie Urin, Blut, Blutbestandteile wie Eiter, Lymphflüssigkeiten oder Blutserum, verstanden.

Als Polykondensate werden bevorzugt Polyurethane ⁷erfindungsgemäß eingesetzt. In der Regel werden Polyurethane aus den bekannten Ausgangsverbindungen der Polyurethanchemie nach bekannten Verfahren hergestellt, die in den Patenten DE-OS 3103499, DE-OS 3103500, EP 0 147 588 A1, EP 0 665 856 B1 oder DE 196 18 825 A1 dargestellt werden.

Polyurethan wird als Grundlage für die wirkstoffhaltige Matrix verwendet. Die Herstellung des Polyurethans (c) erfolgt durch die Polymerisation eines Alkohols (a) mit einem Isocyanat (b).



- 10 Ein entscheidender Vorteil der Polyurethanpolymer- oder gelmatrizes sind ihre selbstklebenden Eigenschaften, die ein zusätzliches Aufbringen einer Adhäsionsschicht auf die Matrix zur Fixierung des Wundverbandes im Bereich der Haut überflüssig machen. Im einfachsten Fall befindet sich die wirkstoffhaltige Polyurethanmatrix zwischen einer mit ihr fest verankerten Abdeckschicht, auch als Trägerschicht benannt, und einer abziehbaren Trennschicht.

Die abziehbare Trennschicht dient zur Sicherung der Klebeschicht, zur Verbesserung der Transport- und Lagerstabilität und wird vor dem Applizieren auf die Haut entfernt.

- Die Polyurethanmatrix kann auf einer Trägerschicht oder -folie aufgebracht sein, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist. Die Trägerfolie besteht aus einer luft- und wasserdampfdurchlässigen aber wasserundurchlässigen Polymerschicht mit einer Dicke von ca. 10 bis 100 µm. Die u.U. flexible Trägerfolie besteht vorzugsweise aus Polymeren von Polyurethan, PE, PP, Polyamid, Polyester oder Polyether-ester.

Ist die Polyurthanmatrix nicht selbstklebend ausgeführt

- 25 Geeignete Polyurethane als Matrix sind Gegenstand der DE 196 18 825, in der hydrophile, selbstklebende Polyurethanegele offenbart werden, die bestehen aus
- 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyetherpolyolen mit OH-Zahlen von 20 bis 112 und einem Ethylenoxid (EO)-Gehalt von ≥ 10 Gew.-%,
 - Antioxidantien,

c) in den Polyolen a) löslichen Wismut-(III)-Carboxylaten auf Basis von Carbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen als Katalysatoren sowie

d) Hexamethylendiisocyanat,

mit einem Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan bildenden Komponenten a) und

- 5 d) von mindestens 5,2, wobei die Katalysatormenge c) 0,005 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Polyol a) beträgt, die Menge an Antioxidantien b) im Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Polyol a) liegt und ein Verhältnis von freien NCO-Gruppen der Komponente d) zu den freien OH-Gruppen der Komponente a) (Isocyanatkennzahl) im Bereich von 0,30 bis 0,70 gewählt wird.

10

Es werden bevorzugt 3 bis 4, ganz besonders bevorzugt 4-Hydroxylgruppen aufweisende Polyetherpolyole eingesetzt mit einer OH-Zahl im Bereich von 20 bis 112, bevorzugt 30 bis 56. Der Ethylenoxidgehalt liegt bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyetherpolyolen bei vorzugsweise ≥ 20 Gew.-%.

15

Die Polyetherpolyole sind als solche an sich bekannt und werden zum Beispiel durch Polymerisation von Epoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Tetrahydrofuran, mit sich selbst oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und Propylenoxid - gegebenenfalls im Gemisch untereinander oder separat
20 nacheinander - an Starterkomponenten mit mindestens zwei reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit oder Succrose, hergestellt. Vertreter der genannten, zu verwendenden höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen sind zum Beispiel in High Polymers, Vol. XVI, „Polyurethanes, Chemistry and Technology“
25 (Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Bd 1, 1962, S. 32-42) aufgeführt.

Als Isocyanatkomponente wird monomeres oder trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat oder durch Biuret-, Uretidion-, Allophanatgruppen oder durch Prepolymerisierung mit Polyetherpolyolen oder Mischungen von Polyetherpolyolen auf Basis der bekannten
30 Starterkomponenten mit 2 oder > 2 reaktionsfähigen H-Atomen und Epoxiden, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid einer OH-Zahl von ≤ 850 , bevorzugt 100 bis 600, modifiziertes Hexamethylendiisocyanat eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von modifiziertem Hexamethylendiisocyanat, insbesondere durch Prepolymerisierung mit Polyetherdiolen der OH-Zahl 200 bis 600 modifiziertes Hexamethylendiisocyanat. Ganz besonders bevorzugt
35 sind Modifizierungen des Hexamethylendiisocyanats mit Polyetherdiolen der OH-Zahl

200-600, deren Restgehalt an monomeren Hexamethylen-diisocyanat unter 0,5 Gew.-% liegt.

Als Katalysatoren kommen für die erfindungsgemäßen Polyurethangele in den wasserfreien Polyetherpolyolen a) lösliche Wismut(III)-Carboxylate auf Basis linearer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 18 C-Atomen in Frage. Bevorzugt sind Bi(III)Salze verzweigter gesättigter Carbonsäuren mit tertiären Carboxylgruppen, wie der 2,2-Dimethyl-Octansäure (zum Beispiel Versatic-Säuren, Shell). Gut geeignet sind Zubereitungen dieser Bi(III)Salze in überschüssigen Anteilen dieser Carbonsäuren. Hervorragend bewährt hat sich eine Lösung von 1 mol des Bi(III)Salzes der Versatic 10-Säure (2,2-Dimethyloctansäure) in einem Überschuß von 3 mol dieser Säure mit einem Bi-Gehalt von ca. 17%.

Es werden die Katalysatoren bevorzugt in Mengen von 0,03 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Polyol a), eingesetzt.

15

Als Antioxidantien kommen für die erfindungsgemäßen Polyurethangele insbesondere sterisch gehinderte phenolische Stabilisatoren, wie BHT (2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol), Vulkanox BKF (2,2-bis-(4-tert.butyl-6-methylphenyl)-propan) (Bayer AG), Irganox 1010 (Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]), Irganox 1076 (Octadecyl-3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat) (Ciba-Geigy) oder Tocopherol (Vitamin E) in Betracht. Bevorzugt werden solche vom Typ des α -Tocopherol eingesetzt. Die Antioxidantien werden bevorzugt in Mengen von 0,15 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyol a), eingesetzt.

Die Isocyanatkennzahl (Verhältnis der bei der Reaktion eingesetzten freien NCO-Gruppen zu den freien OH-Gruppen) der erfindungsgemäßen Polyurethangelmassen liegt je nach der Funktionalität der eingesetzten Isocyanat- und Polyolkomponenten im Bereich von 0,30 bis 0,70, bevorzugt im Bereich von 0,45 bis 0,60. Die für eine Gelbildung erforderliche Isocyanatkennzahl kann sehr einfach nach der folgenden Formel abgeschätzt werden:

30

$$f_{(\text{Polyol})} \cdot (f_{(\text{Isocyanat})} - 1) \cdot \text{Kennzahl} \approx 2$$

$$\text{Kennzahl} \approx \frac{2}{f_{(\text{Polyol})} \cdot (f_{(\text{Isocyanat})} - 1)}$$

f: Funktionalität der Isocyanat- oder Polyolkomponente

Je nach angestrebter Klebrigkeit oder Elastizität des Gels kann die tatsächlich zu verwendende Isocyanatkennzahl um bis zu $\pm 20\%$ von dem berechneten Wert abweichen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polyurethangelmassen werden hergestellt nach üblichen Verfahren, wie sie beispielsweise beschrieben sind in Becker/Braun, Kunststoff- Handbuch, Bd. 7, Polyurethane, S. 121 ff, Carl-Hauser, 1983.

Weiter vorzugsweise kommen Polyurethangele zum Einsatz, wie sie in der EP 0 665 856
10 B1 offenbart sind. Die hydrophilen Polyurethane sind demnach erhältlich aus

1. einem Polyurethangel, welches

(A) 25-62 Gew.-%, vorzugsweise 30-60 Gew.-%, besonders bevorzugt 40-57 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und

- 15 (B) 75-38 Gew.-%, vorzugsweise 70-40 Gew.-%, besonders bevorzugt 60-43 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl
20 zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

- 25 (C) 0 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält,

und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von

a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,

- b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren
30 Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112,

c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls

d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

- 35 wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate (F) zwischen

11

2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung (F_p) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl (K) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_l \cdot F_p) - 1} + 7$$

5

gehört, in welcher $X \leq 120$, vorzugsweise $X \leq 100$, besonders bevorzugt $X \leq 90$ ist und die Kennzahl K bei Werten zwischen 15 und 70 liegt, wobei die angegebenen Mittelwerte von Molekulargewicht und OH-Zahl als Zahlenmittel zu verstehen sind,

2. einem Wasser absorbierenden Material und/oder

10 3. einem nichtwässrigen Schäumungsmittel.

Bei der Herstellung von bevorzugt selbstklebenden Polyurethanen ist zu berücksichtigen, dass bei der Auswahl der gelbildenden Komponenten die oben definierten Bedingungen eingehalten werden, da sonst anstelle von selbsthaftenden Gelen klebfreie, elastische Gele erhalten werden.

15

Bevorzugte Polyhydroxylverbindungen sind Polyetherpolyole, wie sie in den oben genannten Offenlegungsschriften ausführlich genannt sind.

20 Als Polyisocyanatkomponenten sind sowohl (cyclo)aliphatische als auch aromatische Isocyanate geeignet. Bevorzugte (cyclo)aliphatische Polyisocyanate sind 1,6-Hexamethylen-diisocyanat sowie dessen Biurete und Trimerisate bzw. hydrierte Diphenylmethandiisocyanat ("MDI")-Typen. Bevorzugte aromatische Polyisocyanate sind solche, die durch Destillation erhalten werden, wie MDI-Gemische aus 4,4'- und 2,4'-Isomeren
25 oder 4,4'-MDI, sowie Toluylendiisocyanat ("TDI")-Typen.

Die Diisocyanate können insbesondere zum Beispiel aus der Gruppe der unmodifizierten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate oder aber aus durch Prepolymerisierung mit Aminen, Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildeten modifizierten Produkten gewählt
30 werden.

Als Vorteile der erfindungsgemäßen Polyurethane im Vergleich zu anderen Polykondensaten und Polymeren, die insbesondere für die Herstellung von Verbandsmaterialien verwendet werden, lassen sich folgende Punkte nennen:

12

- Polyurethan kann flexibel als selbstklebende oder nichtklebende Matrix bereit gestellt werden.
- als selbstklebendes System kann auf einen Zusatz weiterer Klebstoffe, die unter Umständen Nebenwirkungen wie Mazeration, Entzündungen der dermalen Bereiche, Reduktion der Hautatmung u.a. hervorrufen, verzichtet werden.
- Polyurethane erweisen sich gegenüber anderen Klebematerialien, wie Polyacrylate, Kautschuk etc., als äußerst vorteilhaft, da sie kein Allergiepotential beinhalten.
- Polyurethan weist eine sehr gute Wasserdampfdurchlässigkeit auf. Hierdurch ist gewährleistet, dass bei einer Applikation über einen längeren Zeitraum keine Mazeration durch die Wasserabgabe der Haut erfolgt.
- Die Sauerstoffdurchlässigkeit des Polyurethan sorgt für eine gute Versorgung der abgedeckten Hautstelle mit Sauerstoff, wodurch einer Schädigung des Gewebes entgegengewirkt wird.
- Polyurethan ist allergieneutral, so dass nach der Applikation mit keiner allergischen Reaktionen des Organismus zu rechnen ist.
- Polyurethan zeigt zudem gegenüber anderen Materialien wie z.B. Hydrocolloiden oder Hydrogelen keine Neigung bei längerem Kontakt mit Flüssigkeiten wie Wundexudat zu desintegrieren. Ein aus Polyurethan hergestellter Wundverband hinterläßt demnach, bei längerem Kontakt mit Wundflüssigkeit, keine die weitere Wundheilung störenden Rückstände in der Wunde.
- Selbstklebend ausgerüstetes Polyurethan entklebt bei Kontakt mit Flüssigkeit, so dass ein Verkleben mit frisch gebildetem Gewebe vermieden wird und zudem eine schmerzfreie Ablösung des Wundabdeckung gewährleistet ist.
- Erfindungsgemäße Polyurethanwundaufgaben erzeugen ein feuchtes Wundmilieu, was zu einer schnelleren Wundheilung führt.

Die Polymermatrix, bevorzugt die Polyurethanmatrix, kann partiell oder vollflächig geschäumt und/oder ungeschäumt, ungefüllt oder mit zusätzlichen Füllstoffen, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Weichmachern, Farbstoffen etc. eingesetzt werden.

Über ein Schäumen der Matrix kann eine bessere Polsterwirkung und damit verbunden eine verbesserte Haptik für den Anwender erreicht werden.

Die Matrix, insbesondere das Polyurethanpolymer, kann gegebenenfalls aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannte Zusatzstoffe enthalten, wie zum Beispiel Füllstoffe und Kurzfasern auf anorganischer oder organischer Basis, Metallpigmente,

13

oberflächenaktive Substanzen oder flüssige Streckmittel wie Substanzen mit einem Siedepunkt von über 150 °C.

Als anorganische Füllstoffe seien beispielsweise Schwerspat, Kreide, Gips, Kieserit, Soda, Titandioxid, Ceroxid, Quarzsand, Kaolin, Russ und Mikrohohlkugeln genannt.

- 5 An organischen Füllstoffen können zum Beispiel Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Harnstoff-Formaldehyd und Polyhydrazodicarbonamid eingesetzt werden. Als Kurzfasern kommen zum Beispiel Glasfasern von 0,1 - 1 mm Länge oder Fasern organischer Herkunft, wie zum Beispiel Polyester- oder Polyamidfasern, in Frage. Metallpulver, wie zum Beispiel Eisen-, Aluminium-, oder Kupferpulver, können ebenfalls bei der
- 10 Gelbildung mitverwendet werden. Um den Gelen die gewünschte Färbung zu verleihen, können die bei der Einfärbung von Polyurethanen an sich bekannten Farbstoffe oder Farbpigmente auf organischer oder anorganischer Basis verwendet werden, wie zum Beispiel Eisenoxid- oder Chromoxidpigmente, Pigmente auf Phthalocyanin- oder Monoazo-Basis. Als oberflächenaktive Substanzen seien zum Beispiel Cellulosepulver,
- 15 Aktivkohle und Kieselsäurepräparate genannt.

- Zur Modifizierung der Hafteigenschaften der Gele können gegebenenfalls Zusätze von polymeren Vinylverbindungen, Polyacrylaten und sonstigen in der Klebstoff-Technik üblichen Copolymeren bzw. auch Klebemittel auf Naturstoffbasis bis zu einem Gehalt von 10
- 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gelmasse, zugegeben werden, ohne die vorteilhaften Eigenschaften der Polyurethane zu verändern.

- Die Polymermatrix kann vorteilhafterweise transparent eingestellt werden. Als transparent, wasserdampfdurchlässig und klebend erfüllt die Matrix damit ästhetische
- 25 und anwendungsfreundliche Aspekte. Dies stellt einen signifikanten vorteilhaften Unterschied zu den Polyacrylat und Silikongel basierenden Pflastersystemen dar. Die Transparenz erhöht zudem die Akzeptanz beim Anwender, da die erfindungsgemäßen Haut- oder Wundauflagen, insbesondere als Pflaster, üblicherweise über einen längeren Zeitraum auf der Haut getragen werden können.

- 30 Ist die erfindungsgemäße Auflage selbstklebend ausgerüstet, kann auf zusätzliche Befestigungsmittelverzichtet werden. Die Wundauflage wird direkt als Verbandsmaterial auf die abzudeckende Wunde gelegt und haftet aufgrund der selbstklebenden Eigenschaften auf der die Wunde umgebenden Haut.

Bei größeren Wunden, wenn eine zusätzliche Verklebung erwünscht ist oder wenn die Polymermatrix nicht selbstklebend ausgerüstet ist, kann durch Zusatz einer Randschichtverklebung die Wundauflage auf der Haut verklebt werden.

Das erfindungsgemäße Verbandsmaterial ist dann entsprechend bekannten
5 Wundverbände aufgebaut. Sie bestehen im allgemeinen aus einem Trägermaterial, das auf einer Seite mit einer selbstklebenden Schicht versehen ist. Auf diese selbstklebende Beschichtung ist dann die erfindungsgemäße Wundauflage aufgebracht. Um eine einfache Handhabung zu gewährleisten, wird die selbstklebende Beschichtung darüber hinaus mit einer schützenden Schicht eingedeckt, zum Beispiel einem Siegelpapier.

10

Eine geeignete Klebmasse für die Randschichtverklebung über das zusätzliche Trägermaterial ist in der Schrift DE 27 43 979 C3 dargelegt, weiterhin sind für die Klebebeschichtung bevorzugt handelsübliche druckempfindliche Klebmassen auf Acrylat- oder Kautschukbasis einsetzbar.

15

Besonders bevorzugt werden thermoplastische Heißschmelzklebmassen auf Basis natürlicher und synthetischer Kautschuke und anderer synthetischer Polymere wie Acrylate, Methacrylate, Polyurethane, Polyolefine, Polyvinylderivate, Polyester oder Silikone mit entsprechenden Zusatzstoffen wie Klebharzen, Weichmachern,
20 Stabilisatoren und anderen Hilfsstoffen soweit erforderlich. Gegebenenfalls kann eine Nachvernetzung durch UV- oder Elektronenstrahlen-Bestrahlung angebracht sein.

Insbesondere Heißschmelzklebmassen auf Basis von Blockcopolymeren zeichnen sich durch ihre vielfältige Variationsmöglichkeiten aus, denn durch die gezielte Absenkung der Glasübergangstemperatur der Selbstklebmasse infolge der Auswahl der
25 Klebrigmacher, der Weichmacher sowie der Polymermolekülgröße und der Molekularverteilung der Einsatzkomponenten wird die notwendige funktionsgerechte Verklebung mit der Haut auch an kritischen Stellen des menschlichen Bewegungsapparates gewährleistet.

30 Die hohe Scherfestigkeit der Heißschmelzklebmasse wird durch die hohe Kohäsivität des Polymeren erreicht. Die gute Anfaßklebrigkeit ergibt sich durch die eingesetzte Palette an Klebrigmachern und Weichmachern.

Die Klebmasse beinhaltet vorzugsweise mindestens eine aromatische Komponente, welche einen Anteil von weniger als 35 %, bevorzugt 5 bis 30 %, aufweist.

35 Für besonders starkklebende Systeme basiert die Heißschmelzklebmasse bevorzugt auf Blockcopolymeren, insbesondere A-B-, A-B-A-Blockcopolymeren oder deren

15

Mischungen. Die harte Phase A ist vornehmlich Polystyrol oder dessen Derivate, und die weiche Phase B enthält Ethylen, Propylen, Butylen, Butadien, Isopren oder deren Mischungen, hierbei besonders bevorzugt Ethylen und Butylen oder deren Mischungen.

Insbesondere die gezielte Abmischung von Di-Block- und Tri-Blockcopolymeren ist
5 vorteilhaft, wobei ein Anteil an Di-Blockcopolymeren von kleiner 80 Gew.% bevorzugt wird.

In einer vorteilhaften Ausführung weist die Heißschmelzklebmasse die nachfolgend angegebene Zusammensetzung auf:

10	10 Gew.% bis 90 Gew.%	Blockcopolymere,
	5 Gew.% bis 80 Gew.%	Klebrigmacher wie Öle, Wachse, Harze und/oder deren Mischungen, bevorzugt Mischungen aus Harzen und Ölen,
	weniger als 60 Gew.%	Weichmacher,
15	weniger als 15 Gew.%	Additive,
	weniger als 5 Gew.%	Stabilisatoren.

Die als Klebrigmacher dienenden aliphatischen oder aromatischen Öle, Wachse und Harze sind bevorzugt Kohlenwasserstofföle, -wachse und -harze, wobei sich die Öle, wie
20 Paraffinkohlenwasserstofföle, oder die Wachse, wie Paraffinkohlenwasserstoffwachse, durch ihre Konsistenz günstig auf die Hautverklebung auswirken. Als Weichmacher finden mittel- oder langkettige Fettsäuren und/oder deren Ester Verwendung. Diese Zusätze dienen dabei der Einstellung der Klebeeigenschaften und der Stabilität. Gegebenenfalls kommen weitere Stabilisatoren und andere Hilfsstoffe zum Einsatz.

25

Die Trägermaterialien bestehen bevorzugt aus einer luft- und wasserdampfdurchlässigen aber wasserundurchlässigen Polymerschicht mit einer Dicke von ca. 10 bis 100 µm. Die u.U. flexible Trägerfolie besteht vorzugsweise aus Polymeren von Polyurethan, PE, PP, Polyamid, Polyester oder Polyether-ester oder bekannten Trägermaterialien wie
30 Gewebe, Vliese, Schäume, Kunststoffe etc.

Die erfindungsgemäße Polyurethanmatrix kann auf dieser Trägerschicht oder -folie aufgebracht sein, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist. Dabei wird die Matrix einseitig mit dem Trägermaterial abgedeckt und als Verbundfolie appliziert. Je nach verwendetem Trägermaterial können dadurch die Wasserdampfdurchlässigkeit, die
35 Festigkeit der Wundabdeckung, die Polsterung gegen Druck und andere physikalische Eigenschaften der Wundabdeckung gesteuert werden.

Ein erfindungsgemäß ausgestattetes Verbandsmaterial, mit oder ohne zusätzlicher Randverklebung, wird dann wie üblich auf die Wunde aufgelegt.

- 5 Das direkte Einbringen zahlreicher wundheilungsfördernder und/oder hautpflegender Substanzen in die Matrix, insbesondere in die Polyurethanmatrix, ist vor deren Vernetzungsreaktion nicht möglich, da diese Substanzen über aktive Wasserstoffatome (Hydroxyl-, Amino- oder Säuregruppen) verfügen, welche in der Vernetzungsreaktion, beispielsweise bei der Polyurethanbildung, mitreagieren würden. Die Folgen wären eine untervernetzte Matrix und kovalent gebundene, zur Wundheilung oder Hautpflege nicht mehr zur Verfügung stehende Wirkstoffe.

10 Diesem Problem kann erfindungsgemäß Abhilfe geschaffen werden, indem die wundheilungsfördernden oder hautpflegenden Substanzen, Wirkstoffe in verkapselter Form in das Reaktionsgemisch eingebracht und gleichzeitig der Vernetzungsreaktion entzogen werden.

Dazu werden die Substanzen mit Hilfe von wasserabsorbierenden Polymeren, wie beispielsweise Superabsorbern, eingebunden bzw. verkapselt was zusammenfassend als auch als inkorporieren bezeichnet wird.

20

Superabsorber, in denen Substanzen oder Wirkstoffe wie beispielsweise Dexpanthenol in verkapselter Form vorliegen, sind beispielsweise vernetzte Natriumpolyacrylate wie beispielsweise bekannt unter Favor T[®]. Sie bestehen aus einer vernetzten Polyacrylatmatrix, in welche der betreffende Wirkstoff je nach Wirkstofftyp vor oder nach der Polymerisation in die Matrix eingebracht wurde und aus dieser erst bei einem Quellvorgang wieder freigesetzt werden kann. Diese Produkte können, ohne die Vernetzungsreaktion der Polyurethanmatrix zu inhibieren, vor der Reaktion in die unvernetzten Polyurethanmatrixrohstoffe eingearbeitet werden. Der mit dem Wirkstoff dotierte Superabsorber gibt aus der vernetzten Matrix bei der Anwendung, d.h. beim Kontakt mit wässrigen Medien, wie beispielsweise dem Wundexudat, den Wirkstoff über einen längeren Zeitraum und vorteilhaft konstant dann erst wieder ab.

30 Bei dem erfindungsgemäßen Haut- oder Wundauflagen ist bevorzugt, dass das wasserabsorbierende Polymer umfasst

(α1) 0,1 bis 99,999 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 98,95 Gew.-% polymerisierte, ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere oder deren Salze oder polymerisierte, ethylenisch ungesättigte, einen

17

protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltende Monomere, oder deren Mischungen, wobei mindestens ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere, vorzugsweise Acrylsäure, beinhaltende Mischungen besonders bevorzugt sind,

5 (α2) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% polymerisierte, ethylenisch ungesättigte, mit (α1) copolymerisierbare Monomere,

(α3) 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer,

10 (α4) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% wasserlösliche Polymere, sowie

(α5) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrere Hilfsstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsmengen (α1) bis (α5) 100 Gew.-% beträgt.

15

Die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere (α1) können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise sind die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere zu mindestens 25 Mol-

20 90 Mol-% neutralisiert. Die Neutralisation der Monomere (α1) kann vor und auch nach der Polymerisation erfolgen. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist denkbar. Bevorzugt ist
25 die Neutralisation mit Ammoniak oder mit Alkalimetallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid oder mit Ammoniak.

Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere (α1) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, β-
30 Methylacrylsäure (Crotonsäure), α-Phenylacrylsäure, β-Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure, α-Chlorsorbinsäure, 2'-Methylisocrotonsäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure, β-Stearylsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Tricarboxyethylen und Maleinsäureanhydrid, wobei Acrylsäure sowie Methacrylsäure besonders und Acrylsäure darüber hinaus bevorzugt
35 sind.

Neben diesen carboxylatgruppenhaltigen Monomeren sind als monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\alpha 1$) des Weiteren ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere oder ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere bevorzugt.

Ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere sind Allylsulfonsäure oder aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren oder acrylische oder methacrylische Sulfonsäuren bevorzugt. Als aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren sind Vinylsulfonsäure, 4-Vinylbenzylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure und Styrolsulfonsäure bevorzugt. Als Acryl- bzw. Methacrylsulfonsäuren sind Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat und, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure. Als (Meth)Acrylamidoalkylsulfonsäure ist 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure bevorzugt.

Ferner sind ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere, wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylbenzylphosphonsäure, (Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren, Acrylamidoalkyldiphosphonsäuren, phosponomethylierte Vinylamine und (Meth)acrylphosphonsäurederivate bevorzugt.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass das wasserabsorbierende Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% auf carboxylatgruppenhaltigen Monomeren besteht. Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass das wasserabsorbierende Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure besteht, die vorzugsweise zu mindestens 20 Mol.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol.-% und darüber hinaus bevorzugt im Bereich von 65 bis 85 Mol.-%, vorzugsweise mit Natronlauge, neutralisiert ist.

Als ethylenisch ungesättigte, einen protonierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind vorzugsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrochlorid oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrosulfat, sowie Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylamide in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)-acrylamid-Hydrochlorid, Diemethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat oder Dimethylaminoethyl(meth)-acrylamid-Hydrosulfat bevorzugt.

Als ethylenisch ungesättigte, einen quarternierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind Dialkylammoniumalkyl(meth)acrylate in quarternisierter Form, beispielsweise Trimethylammoniummethyl(meth)acrylat-Methosulfat oder Dimethylethylammoniumethyl(meth)acrylat-Ethosulfat sowie (Meth)acrylamido-alkyldialkylamine in quarternisierter Form, beispielsweise (Meth)acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid, Tremethylammoniummethyl(meth)acrylat-Chlorid oder (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumsulfat bevorzugt.

Als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbare Monomere ($\alpha 2$) sind Acrylamide und Methacrylamide bevorzugt.

Mögliche (Meth)acrylamide sind neben Acrylamid und Methacrylamid alkylsubstituierte (Meth)acrylamide oder aminoalkylsubstituierte Derivate des (Meth)acrylamids, wie N-Methylol(meth)acrylamid, N,N-Dimethylamino(meth)acrylamid, Dimethyl(meth)acrylamid oder Diethyl(meth)acrylamid. Mögliche Vinylamide sind beispielsweise N-Vinylamide, N-Vinylformamide, N-Vinylacetamide, N-Vinyl-N-Methylacetamide, N-Vinyl-N-methylformamide, Vinylpyrrolidon. Unter diesen Monomeren besonders bevorzugt ist Acrylamid.

Des Weiteren sind als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomere ($\alpha 2$) in Wasser dispergierbare Monomere bevorzugt. Als in Wasser dispergierbare Monomere sind Acrylsäurester und Methacrylsäurester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)acrylat, sowie Vinylacetat, Styrol und Isobutylen bevorzugt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Vernetzer ($\alpha 3$) sind Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen innerhalb eines Moleküls aufweisen (Vernetzerklasse I), Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren können (Vernetzerklasse II), Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) in einer Kondensationsreaktion, in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion reagieren kann (Vernetzerklasse III), aufweisen, oder polyvalente Metallkationen (Vernetzerklasse IV). Dabei wird durch die Verbindungen der Vernetzerklasse I eine Vernetzung der Polymere durch die

20

radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppen des Vernetzermoleküls mit den monoethylenisch ungesättigten Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht, während bei den Verbindungen der Vernetzerklasse II und den polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV eine Vernetzung der Polymere durch
5 Kondensationsreaktion der funktionellen Gruppen (Vernetzerklasse II) bzw. durch elektrostatische Wechselwirkung des polyvalenten Metallkations (Vernetzerklasse IV) mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht wird. Bei den Verbindungen der Vernetzerklasse III erfolgt dementsprechend eine Vernetzung des
10 Polymers sowohl durch radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppe als auch durch Kondensationsreaktion zwischen der funktionellen Gruppe des Vernetzers und den funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$).

Bevorzugte Verbindungen der Vernetzerklasse I sind Poly(meth)acrylsäureester, die beispielsweise durch die Umsetzung eines Polyols, wie beispielsweise Ethylenglykol,
15 Propylenglykol, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Pentaerythrit, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, eines Aminoalkohols, eines Polyalkylenpolyaminens, wie beispielsweise Diethylentriamin oder Triethylentetraamin, oder eines alkoxylierten Polyols mit Acrylsäure oder Methacrylsäure gewonnen werden. Als Verbindungen der Vernetzerklasse I sind des Weiteren Polyvinylverbindungen,
20 Poly(meth)allylverbindungen, (Meth)acrylsäureester einer Monovinylverbindung oder (Meth)acrylsäureester einer Mono(meth)allylverbindung, vorzugsweise der Mono(meth)allylverbindungen eines Polyols oder eines Aminoalkohols, bevorzugt. In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 43 366 und DE 195 43 368 verwiesen. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der
25 Offenbarung.

Als Verbindungen der Vernetzerklasse I seien als Beispiel genannt Alkenyldi(meth)acrylate, beispielsweise Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, 1,18-Octadecandioldi(meth)acrylat, Cyclopentandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Methylendi(meth)acrylat oder Pentaerythritdi(meth)acrylat, Alkenyldi(meth)acrylamide, beispielsweise N-Methyldi(meth)acrylamid, N,N'-3-Methylbutylidenbis(meth)acrylamid, N,N'-(1,2-Di-
30 hydroxyethylen)bis(meth)acrylamid, N,N'-Hexamethylenbis(meth)acrylamid oder N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid, Polyalkoxydi(meth)acrylate, beispielsweise

Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat oder Tetrapropylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Benzylidindi(meth)acrylat, 1,3-Di(meth)acrylföxyoxy-propanol-2, Hydrochinondi(meth)acrylat, Di(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropans, Thioethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopropylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolyethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolypropylenglykoldi(meth)acrylat, Divinylether, beispielsweise 1,4-Butandioldivinylether, Divinylester, beispielsweise Divinyladipat, Alkandiene, beispielsweise Butadien oder 1,6-Hexadien, Divinylbenzol, Di(meth)allylverbindungen, beispielsweise Di(meth)allylphthalat oder Di(meth)allylsuccinat, Homo- und Copolymere von Di(meth)allyldimethylammoniumchlorid und Homo- und Copolymere von Diethyl(meth)allylaminomethyl(meth)acrylatammoniumchlorid, Vinyl-(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise Vinyl(meth)acrylat, (Meth)allyl-(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise (Meth)allyl(meth)acrylat, mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe ethoxyliertes (Meth)allyl(meth)acrylat, Di(meth)allylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Di(meth)allylmaleat, Di(meth)allylfumarat, Di(meth)allylsuccinat oder Di(meth)allylterephthalat, Verbindungen mit 3 oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen wie beispielsweise Glycerintri(meth)acrylat, (Meth)acrylatester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Glycerins, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Tri(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropans, Trimethacrylamid, (Meth)allylidendi(meth)acrylat, 3-Allyloxy-1,2-propandioldi(meth)acrylat, Tri(meth)allylcyanurat, Tri(meth)allylisocyanurat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, (Meth)acrylsäureester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Pentaerythrits, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratri(meth)acrylat, Trivinyltrimellitat, Tri(meth)allylamin, Di(meth)allylalkylamine, beispielsweise Di(meth)allylmethylamin, Tri(meth)allylphosphat Tetra(meth)allylethylendiamin, Poly(meth)allylester, Tetra(meth)allyloxiethan oder Tetra(meth)allylammoniumhalide. Erfindungsgemäß sind in der Vernetzerklasse I vinylisocyanate, Trivinyltrimellitat oder Tri(meth)allylisocyanurat bevorzugt, wobei Trivinyltrimellitat besonders bevorzugt sind.

Als Verbindung der Vernetzerklasse II sind Verbindungen bevorzugt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$), bevorzugt mit Säuregruppen, der Monomeren ($\alpha 1$), reagieren können. Bei diesen funktionellen Gruppen der Verbindungen der Vernetzerklasse II handelt es sich vorzugsweise um Alkohol-, Amin-, Aldehyd-, Glycidyl-, Isocyanat-, Carbonat- oder Epichlorfunktionen.

Als Verbindung der Vernetzerklasse II seien als Beispiele genannt Polyole, beispielsweise Ethylenglykol, Poethylenglykole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykole wie Dipropylenglykol, Tripropylenglykol oder Tetrapropylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, Glycerin, Polyglycerin, Trimethylolpropan, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol und Sorbitol, Aminoalkohole, beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Propanolamin, Polyaminverbindungen, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriaamin, Triethylentetraamin, Tetraethylenpentaamin oder Pentaethylenhexaamin, Polyglycidylether-Verbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Pentaerytritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Hexandiolglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Phtahlsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylether, 1,4-Phenylen-bis(2-oxazolin), Glycidol, Polyisocyanate, vorzugsweise Diisocyanate wie 2,4-Toluoldiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Polyaziridin-Verbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridiny)propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff und Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxide beispielsweise Epichlor- und Epibromhydrin und α -Methylepichlorhydrin, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on, polyquartäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylaminen und Epichlorhydrin. Als Verbindungen der Vernetzerklasse II sind des weiteren Polyoxazoline wie 1,2-Ethylenbisoxazolin, Vernetzer mit Silangruppen wie γ -

23

Glycidoxypopyltrimethoxysilan und γ -Aminopropyltrimethoxysilan, Oxazolidinone wie 2-Oxazolidinon, Bis- und Poly-2-oxazolidinone und Diglykolsilikate bevorzugt.

Als Verbindungen der Klasse III sind hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Ester der (Meth)acrylsäure, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, sowie hydroxyl- oder aminogruppenhaltige (Meth)acrylamide, oder Mono(meth)allylverbindungen von Diolen bevorzugt.

Die polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV leiten sich vorzugsweise von ein- oder mehrwertigen Kationen ab, die einwertigen insbesondere von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium, Lithium, wobei Lithium bevorzugt wird. Bevorzugte zweiwertige Kationen leiten sich von Zink, Beryllium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium ab, wobei Magnesium bevorzugt wird. Weiter erfindungsgemäß einsetzbare höherwertige Kationen sind Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Titan, Zirkonium und andere Übergangsmetalle sowie Doppelsalze solcher Kationen oder Mischungen der genannten Salze. Bevorzugt werden Aluminiumsalze und Alaune und deren unterschiedliche Hydrate wie z. B. $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und seine Hydrate als Vernetzer der Vernetzungsklasse IV verwendet.

Bevorzugte sind wasserabsorbierende Polymere, die durch Vernetzer der folgenden Vernetzerklassen bzw. durch Vernetzer der folgenden Kombinationen von Vernetzerklassen vernetzt sind: I, II, III, IV, I II, I III, I IV, I II III, I II IV, I III IV, II III IV, II IV oder III IV. Die vorstehenden Kombinationen von Vernetzerklassen stellen jeweils für sich eine bevorzugte Ausführungsform von Vernetzern eines wasserabsorbierenden Polymers dar.

Einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entsprechen wasserabsorbierende Polymere, die durch einen beliebigen der vorstehend genannten Vernetzer der Vernetzerklassen I vernetzt sind. Unter diesen sind wasserlösliche Vernetzer bevorzugt. In diesem Zusammenhang sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlorid sowie mit 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Acrylsäure hergestelltes Allylnonaethylenglykolacrylat besonders bevorzugt.

24

Als wasserlösliche Polymere ($\alpha 4$) können in den erfindungsgemäßen absorbierende Polymeren wasserlösliche Polymerisate, wie teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäure
5 enthalten, vorzugsweise einpolymerisiert sein. Das Molekulargewicht dieser Polymere ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke oder Stärkederivate oder Polyvinylalkohol. Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische wie Polyvinylalkohol, können auch als Pfropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen.

10

Als Hilfsstoffe ($\alpha 5$) werden vorzugsweise Stellmittel, Geruchsbinder, oberflächenaktive Mittel oder Antioxidantien eingesetzt.

15

Aus den vorgenannten Monomeren und Vernetzern lässt sich das wasserabsorbierende Polymer durch verschiedene Polymerisationsweisen herstellen, die dem Fachmann bekannt sind.

20

Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben: US 4,286,082, DE 27 06 135, US 4,076,663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz
eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung. Im Falle der vorstehend genannten Polymerisationsarten ist es bevorzugt, die Wundheilsubstanz bereits mit dem oder den in dem entsprechenden Polymerisationsverfahren eingesetzten Lösemittel oder Monomer bzw. Monomeren in den zuvor bereits beschriebenen Varianten als Gemisch in die Polymerisation einzuführen.

25

Vorzugsweise wird unter „Wundheilsubstanz“ erfindungsgemäß eine Substanz oder eine Mischung aus Substanzen verstanden, wobei die Substanz oder mindestens eine Substanz der Mischung als funktionelle Gruppe eine Doppelbindung, eine OH-Gruppe, eine NH-Gruppe oder eine COOH-Gruppe oder ein Salz mindestens einer dieser
30 Gruppen, vorzugsweise eine OH-Gruppe aufweist. Zudem ist es bevorzugt, dass die Wundheilsubstanz eine 2 bis 100 Kohlenstoffatome und ein bis 20 Sauerstoffatome aufweist. Die vorstehenden Eigenschaften sind ebenfalls für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder Arzneimittelwirkstoffe bevorzugt.

35

Im allgemeinen werden als auf Pflanzenextrakten basierende Wundheilsubstanzen Equisetum arvense, Aloe barbadensis, Arnica montana, Arnica chamissonis, Symphytum

25

officinale, Solanum dulcamara, Echinacea pallida, Potentilla erecta, Trigonella foenum-graecum, Juglans regia, Linum usitatissimum, Terminalia sericea, Oenothera biennis, Centella asiatica, Arctium lappa, Capsella bursa-pastoris, Hypericum perforatum, Matricaria recutita, Chamomille recutita, Agrimonia eupatoria, Centaurëa cyanus, Larrea tridentata, Populus spec., Echinacea pupurea, Calendula officinalis, Aesculus hippocastanum, Salvia officinalis, Plantago lanceolata, Quercus robur, Glycyrrhiza glabra, Quercus petraea, Hamamelis virginian, Cardiospermum halicacabum, Betula, Urtica dioica, Buxus chinensis, Lavandula angustifolia, Lavandula hybrida, Crocus sativus, Smilax aspera, Melaleuca alternifolia, Aminosäuren oder Viola tricolor oder deren Salze oder
5 Derivate oder Mischungen aus mindestens zwei davon erfindungsgemäß eingesetzt.
10

Ferner kommen als weitere Wundheilssubstanzen oder Hautpflegemittel Vitamine und der gleichen wie Glukosamin Sulfate Allantoin, Biotin, Chondroitin Sulfate, Coenzym Q10, Dexpanthenol, Honig/Honigextrakt, Niacinamid, Propolis, Vitamin A oder seine Ester,
15 Vitamin C und seine Ester, Vitamin E und seine Ester oder deren Salze oder Derivate oder Mischungen aus mindestens zwei davon erfindungsgemäß in Betracht.

Erfindungsgemäß bevorzugt handelt es sich bei Wundheilssubstanzen um Dexpanthenol oder Extrakte der Ringelblume, vorzugsweise Calendulaöl; der Hamamelis,
20 vorzugsweise D-Hamelose; oder der Kamille, vorzugsweise das Öl der Kamillenblüte – vorzugsweise Bisbolol oder Azulen - oder Mischungen aus mindestens zwei aller vorstehenden Substanzen.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass jeweils eine der vorstehenden Wundheilssubstanzen in
25 einer Mischung als Hauptkomponente vorliegen kann, wobei diese Hauptkomponente vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Mischung, vorliegen kann.

30 Als hautpflegende Substanzen werden bevorzugt Vitamine, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Insektenrepellentien, ätherische Öle, antimikrobielle Mittel, Moisturizer, Parfume und insbesondere Coenzym Q10 gewählt.

Die wundheilungsfördernden und/oder hautpflegenden Substanzen, die einzeln oder
35 vermischt eingesetzt werden können, sind vorteilhaft zu 0,1 bis 10,0 Gew.%, bevorzugt

26

0,2 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Polymermatrix, bzw. zu 0,001 bis 30 Gew.%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf das wirkstoffdotierte wasserabsorbierende Polymer, enthalten.

- 5 Die Einarbeitung der Wundheil- oder Hautpflegesubstanz in das wasserabsorbierende Polymer vor Abschluss der Bildung, bzw. vor Beginn der Polymerisation des wasserabsorbierenden Polymers kann durch folgende Verfahrensschritte erfolgen. Zum einen kann die Substanz über das zur Herstellung des wasserabsorbierenden Polymers verwendeten Lösemittel in das wasserabsorbierende Polymer eingearbeitet werden.
- 10 Zum anderen kann die Substanz dem zur Bildung des wasserabsorbierenden Polymer verwendeten Monomer, Oligomer oder Präpolymer oder mindestens zwei davon zugesetzt. In beiden vorstehenden Varianten kann die Wundheil- oder Hautpflegesubstanz als Lösung, Emulsion oder Suspension vorliegen. Weiterhin können die beiden vorstehenden Varianten miteinander kombiniert werden.

- 15 In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird die Substanz nach Abschluss der Bildung des wasserabsorbierenden Polymers oder während dessen Weiterverarbeitung oder beides eingearbeitet. Diese Einarbeitung erfolgt vorzugsweise in ein Gel des wasserabsorbierenden Polymers. Hierbei ist es bevorzugt, dass das Gel
- 20 eine auf das wasserabsorbierenden Polymer bezogene Wassermenge vom 0,2- bis 20-fachen, vorzugsweise 1- bis 10-fachen und besonders bevorzugt 2- bis 4-fachen aufweist, um eine möglichst gleichmäßige Einarbeitung der Wundheilsubstanz zu erreichen.

- 25 Dieses kann zum einen durch Absorption der Substanz mittels eines flüssigen, meist wässrigen Trägers erfolgen, in dem die Substanz vorzugsweise gelöst ist. Bei der Einarbeitung der Wundheil- oder Hautpflegesubstanz im Zuge der Weiterverarbeitung ist es bevorzugt, dass die Substanz in einer flüssigen, vorzugsweise wässrigen Phase in das wasserabsorbierende Polymer, ggf. während der „Nachvernetzung“ eingearbeitet
- 30 wird.

- Es sind auch Kombinationen der vorstehenden Verfahrensvarianten möglich. Bei der Einarbeitung der Substanz vor Abschluss der Bildung des wasserabsorbierenden Polymers wird vorzugsweise eine gleichmäßige Dotierung des wasserabsorbierenden
- 35 Polymers erreicht, d.h. vorteilhafterweise liegt die Substanz homogen verteilt im Polymer vor. Wird die Substanz nach Abschluss der Bildung des wasserabsorbierenden Polymers

27

oder während dessen Weiterverarbeitung oder beides eingearbeitet, so wird vorzugsweise eine Dotierung des wasserabsorbierenden Polymerteilchens in dessen Außen- oder Oberflächenbereich erhalten, wie es Fig. 2 erläutert. Eine Kombination der beiden Verfahrensvarianten führt in aller Regel zu einem Polymer mit einer unterschiedlichen Konzentration im Innen- und Außenbereich des wasserabsorbierenden Polymerteilchens, wobei die Konzentration an Wundheil- bzw. Hautpflegesubstanz im Außenbereich meist höher ist.

Das so erhaltene mit der Substanz dotierte wasserabsorbierende Polymer, nachfolgend „dotiertes oder inkorporiertes Polymer“ genannt, kann anschließend in die Polymermatrix, bevorzugt in die Polyurethanmatrix, eingearbeitet werden. Es ist bevorzugt, dass das dotierte Polymer vor Abschluss der Bildung, d. h. bevor im wesentliche alle reaktiven funktionellen Gruppen eines Polyurethanmatrixmonomers abreagiert sind, der Polykondensatmatrix in diese eingearbeitet werden. Dieses erfolgt vorzugsweise dadurch, dass das dotierte Polymer dem zur Bildung der Polyurethanmatrix notwendigen Polyol beigegeben werden kann.

Der erfindungsgemäße Wundverband ermöglicht dem Fachmann damit erstmalig die Wirkstoffsubstanzen schon am Anfang der Polyurethanbildungsreaktion zuzuführen. Dieses bietet ihm großartige Vorteile im Bezug auf Variationsbreite und Menge der eingesetzten Wirkstoffe und erhöht die Flexibilität bei der Produktion der Wundverbände.

Ein Wundverband, der die gewünschten Eigenschaften aufweist, wird zum Beispiel erhalten indem eine Mischung folgender Einsatzstoffe durch einen geeigneten Katalysator vernetzt und flächig ausgestrichen wird:

Polyetherpolyol	: 334	g
Vernetzer	: 29	g
mit 10 % Wundheils substanz (z.B. Dexpanthenol)		
dotierter Superabsorber	: 37	g
Katalysator	: 0,8	g

Wird der so erhältliche Wundverband auf eine Wunde aufgebracht, verursacht die Wundflüssigkeit eine Quellung des wasserabsorbierenden Polymers. Die Wundflüssigkeit wird von der Polyurethanmatrix und den darin enthaltenden wasserabsorbierenden Polymeren aufgenommen. Letztere beginnen in Kontakt mit der Flüssigkeit zu quellen. Durch diesen Quellvorgang wird der oder die

28

wundheilungsfördernden Substanzen in den wasserabsorbierenden Polymeren freigesetzt. Damit wird eine direkte Freisetzung des Wirkstoffes an den Behandlungsort der Wunde ermöglicht.

5 Dies ist ein überaus guter Anwendungsvorteil, der die Herstellung eines sog. „Intelligenten Pflasters“ ermöglicht, das erst bei Kontakt mit Wundflüssigkeit den erforderlichen wundheilungsfördernden Wirkstoff freisetzt.

10 Die Kinetik der Freisetzung kann dabei einerseits über die Konzentration der wundheilungsfördernden Substanz in dem wasserabsorbierenden Polymer und andererseits über die Konzentration des wasserabsorbierenden Polymers in der Polyurethanmatrix gesteuert werden. Darüber hinaus wird die Freisetzung über die Verteilung der Substanz in dem wasserabsorbierenden Polymer beeinflusst (Fig. 2). Die Verteilung der Wirksubstanz im wasserabsorbierenden Polymer erfolgt erfindungsgemäß wie zuvor beschrieben in Abhängigkeit des Zugabezeitpunktes vor, nach oder während
15 des Abschlusses der Bildung des wasserabsorbierenden Polymers. Bevorzugt ist ein Wundverband, wobei der Wirkstoff über das gesamte wasserabsorbierende Polymer, bevorzugt homogen, verteilt ist (Fig. 2 Version I).

20 Damit ist einzig über eine trockene Lagerung ein jederzeit einsatzbereiter Wundverband für den Verbraucher erhältlich, der neben den bekannten Vorteilen hydroaktiver Polyurethanwundverbände nur dort wundheilungsfördernde Wirkung entfaltet, wo diese erforderlich ist.

25 Des Weiteren erlaubt das Herstellungsverfahren, das Inkorporieren der Wirkstoffe über die Verkapselung im Superabsorber, überhaupt erst die direkte Einarbeitung wundheilungsfördernder Substanzen in die Polyurethanmatrix vor deren Bildungsreaktion. Dadurch können überhaupt erst homogen mit Wirkstoffen dotierte Produktaufbauten realisiert werden, deren Formgebung während der Vernetzungsreaktion erfolgt.

30

Weiterhin bevorzugt ist, dass das wasserabsorbierende Polymer des Wundverbandes mindestens eine der nachfolgenden Eigenschaften aufweist:

35 A1) eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, wobei mindestens 80 Gew.-% der Partikel eine Partikelgröße in einem Bereich von 10 µm bis 900 µm nach ERT 420.1-99 besitzen;

29

A2) eine *Centrifuge Retention Capacity* (CRC) von mindestens 10 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g nach ERT 441.1-99;

A3) eine *Absorption Against Pressure* (AAP) bei 0,7 psi von mindestens 4 g/g nach ERT 442-1.99;

5 A4) einen Gehalt an wasserlöslichem Polymer nach 16 Stunden Extraktion von weniger als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserabsorbierenden Polymers, nach ERT 470.1-99,

A5) eine Restfeuchtigkeit von höchstens 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserabsorbierenden Polymers, nach ERT 430.1-99,

10 wobei die angegebenen Meßmethoden zur Partikelgrößenbestimmung bekannt sind.

Beispielhaft seien die folgenden Parameter zur Charakterisierung der Wundauflage bei Zusatz von 10% Superabsorber genannt:

Haftfähigkeit: rheologische Charakterisierung der visko-elastischen Eigenschaften

15 $\tan \delta$ ($\omega=0,3\text{rad/s}$): 0,20

Flüssigkeitsmanagement

Flüssigkeitsaufnahme: 10 g / 100 cm²

Wasserdampfdurchlässigkeit: 250 g / (m² x 24h)

O₂-Durchlässigkeit: 2000 cm³ / (m² x 24h)

20

Die dargestellten Eigenschaften sind mit folgenden Testmethoden charakterisierbar.

- ERT

Sofern nicht nachfolgend anderslautend dargestellt, werden ERT-Methoden zur Bestimmung der verschiedenen das wasserabsorbierende Polymer betreffenden Eigenschaften eingesetzt. ERT steht für EDANA Recommended Test, wobei EDANA für European Nonwoven and Diaper Association steht.

25

- Extraktionstest

0,5g einer wirkstoffdotierten Probe, beispielsweise eine teilneutralisierte, schwach vernetzte Polyacrylsäure mit Dexpanthenol als Wirkstoff oder eine diese beinhaltende Polyurethanmatrix, wurden in eine 125ml Weithalsflasche auf einer Analysenwaage eingewogen. Nach Zugabe von 100ml 0,9%iger Kochsalzlösung (basierend auf destilliertem Wasser) und einem Tropfen konzentrierter Phosphorsäure wurde über eine Stunde auf dem Magnetrührer bei 350 Umdrehungen pro Minuten gerührt. Anschließend wurden 2ml der Lösung entnommen und durch einen 0,45µm Cellulosemischester-

30

35

Membranfilter in ein Probenvial filtriert. Das Filtrat wurde dann einer HPLC-Analyse

zugeführt, wobei die in der HPLC-Analyse verwendete Probe einen sauren pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 3,0 aufwies.

Der Gehalt an Wirkstoff wurde an Hand der HPLC-Analyseergebnisse durch externe
5 Kalibrierung bestimmt. Hierzu wurde der zu bestimmende Wirkstoff mittels Analysenwaage in einem 100ml fassenden Messkolben mit mindestens 10mg auf 0,1mg genau eingewogen. Anschließend wurde der Messkolben mit ultrareinem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Entsprechend der Konzentration der entstandenen Stammlösung wird nun auf der Analysewaage eine Verdünnungsreihe hergestellt. Mittels dieser
10 Verdünnungsreihe wird eine Kalibrierkurve durch HPLC-Analysen erstellt. Die Menge des über eine Stunde extrahierten Wirkstoffs wird durch den Vergleich der HPLC-Analyseergebnisse des entsprechenden Wirkstoffs mit der Kalibrierkurve ermittelt.

Die Chromatographischen Bedingungen wurden in Abhängigkeit des zu bestimmenden
15 Wirkstoffs optimiert. Im Fall des Dexpanthenols wurde eine Säule des Typs GromSil 300 ODS-5 5µm (250 x 4mm) verwendet. Das Eluent wurde hergestellt, indem 13,61g KH_2PO_4 in ein 3l fassendes Becherglas eingewogen und nach Zugabe von 2000ml ultrareinem Wasser gelöst wurden. Anschließend wurde mit konzentrierter Phosphorsäure ein pH-Wert von 2,5 bis 3,0 eingestellt. Im Fall von Dexpanthenol wurde
20 ein Fluss von 0,8ml/min. eingestellt. Die Injektion erfolgte über ein Loop von 20µl.

- Rheologische Charakterisierung

Aus einem Pflaster wird mittig eine Probe mit einem Durchmesser von 8mm ausgestanzt und eine Stunde bei $23 \pm 2^\circ\text{C}$ und $50 \pm 5\% \text{ r.F.}$ vorkonditioniert. Die Probe wird
25 mittig auf einem 8mm Platte Drehkörper aufgeklebt und an einem schubspannungsgesteuerten Rheometer mit einem Peltierelement zur Temperierung (z.B. RS-75 von HAAKE) vermessen. Dazu wird die Probe mit einer Normalkraft von 1,3N auf die untere Platte gedrückt. Nach einer Konditionierung von 5 Minuten bei $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ werden bei einer Schubspannung von 700Pa die viskoelastischen
30 Eigenschaften (Speicher- und Verlustmodul) im Frequenzbereich von $\omega = 0,3$ bis 30 rad/s bestimmt.

Der $\tan\delta$ wird aus dem Quotienten aus Verlust- und Speichermodul berechnet.

- Flüssigkeitsaufnahme

Aus einem Pflaster wird mittig eine Probe mit einem Durchmesser von 15 mm
35 ausgestanzt und eine Stunde bei $23 \pm 2^\circ\text{C}$ und $50 \pm 5\% \text{ r.F.}$ vorkonditioniert. Die

31

Proben werden gewogen und für 3 Stunden vollständig in physiologische $23 \pm 0,5$ °C warme Natriumchloridlösung getaucht. Die Proben werden erneut gewogen und die Flüssigkeitsaufnahme aus der Wägedifferenz berechnet.

- Wasserdampfdurchlässigkeit

5 Die Prüfung erfolgt nach ASTM E 96 (water method), mit folgenden Abweichungen:

Die Öffnung des Prüfgefäßes beträgt 804 mm^2 .

Das Material wird 24 Std. vorkonditioniert bei 23 ± 2 °C und 50 ± 5 % r.F.

Der Abstand zwischen Wasserspiegel im Prüfgefäß und der Probe beträgt 35 ± 5 mm

Das Rückwiegen der mit Proben bestückten Prüfgefäße erfolgt nach 24 Std., in denen

10 diese im Klimaschrank bei $37 \pm 1,5$ °C und 30 ± 3 % r.F. gelagert werden.

- O₂-Durchlässigkeit

Prüfung gemäß ASTM D3985-8

Bevorzugt ist weiterhin, dass das wasserabsorbierende Polymer ein
15 Partikelgrößenverteilung zwischen 10 und 500 µm und/oder eine Restfeuchte kleiner 10 Gew.%, bevorzugt kleiner gleich 3 Gew.%, besitzt.

Die vorstehenden Teilchengrößenverteilungen und Teilchengrößen sowie Restfeuchten sind insbesondere für eine gleichmäßige Abgabe und Verteilung der Wirkstoffe und für einen guten Tragekomfort vorteilhaft. Außerdem hat sich gezeigt, dass die vorstehenden

20 Teilchengrößenverteilungen und Teilchengrößen sich besonders gut in flexible Matrices einarbeiten lassen, die, wenn in Pflaster oder Wundauflagen eingearbeitet, die Anpassungsfähigkeit dieser Pflaster oder Wundauflagen an die Form der Wunde und an deren Bewegungen erhöht.

25 Schließlich kann die Matrix mit einem klebstoffabweisenden Trägermaterial, wie silikonisiertem Papier, eingedeckt oder mit einer Wundauflage oder einer Polsterung versehen werden. Auf seiner, bevorzugt selbstklebend ausgerüsteten, später der Haut zugewandten Seite ist der erfindungsgemäße Verband über seine ganze Breite bis zum Gebrauch üblicherweise mit einem klebstoffabweisenden Trägermaterial abgedeckt.

30 Dieses schützt die Selbstklebeschicht aus der gut hautverträglichen Klebmasse der Matrix, die vorzugsweise im Transfervorgang aufgebracht worden ist, und stabilisiert zusätzlich das ganze Produkt. Die Abdeckung kann in bekannter Weise einstückig oder vorzugsweise zweiteilig ausgebildet sein.

Der erfindungsgemäße Wundverband, zumeist in Form eines Pflasters, umfasst
35 bevorzugt eine erfindungsgemäße selbstklebende wirkstoffhaltige Polyurethanmatrix,

eine wirkstoffundurchlässige Rückschicht und eine ablösbare Schutzschicht, die vor dem Applizieren auf der Haut entfernt wird. Weitere Ingredienzien, wie Füllstoffe, Stabilisatoren, Enhancer und/oder kosmetische Zusätze können in der Matrix eingearbeitet werden, um den Verband an die unterschiedlichen Anwendungsgebiete anzupassen und um einen anwendungsfreundlichen Verband bereit zu stellen.

Zur Erläuterung zeigt

Fig. 1 eine bevorzugte Ausführungsform des Wundverbandes

Fig. 2 die Verteilung des Wirkstoffen im wasserbasorbierenden Polymer

in den Versionen I, II und III (s. Beispiele).

Aufgebaut ist ein entsprechendes Pflaster aus einem Träger wie Folien, Vliese, Gewebe, Schäume (1) etc., der Klebmatrix (2) und Abdeckfolie, Abdeckmaterial oder Trennpapier (3) zum Schutz der klebenden Matrix vor dem Gebrauch des Pflasters, wie es in Abbildung 1 dargestellt ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Träger Polymerfolien, Vliese, Gewebe sowie deren Kombinationen eingesetzt. Als Trägermaterialien stehen u.a. Polymere wie Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyether-ester und Polyurethan oder auch Naturfasern zur Auswahl. Die Dicke der jeweiligen Schichten (1, 2, 3) liegen im Bereich von

(1) 10-150µm

(2) 50-2000µm

(3) 20-200µm

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass als Trägermaterialien sich alle starren und elastischen Flächengebilde aus synthetischen und natürlichen Rohstoffen eignen. Bevorzugt sind Trägermaterialien, die so eingesetzt werden können, dass sie Eigenschaften eines funktionsgerechten Verbandes erfüllen. Beispielhaft sind Textilien wie Gewebe, Gewirke, Gelege, Vliese, Lamine, Netze, Folien, Schäume und Papiere aufgeführt. Weiter können diese Materialien vor- beziehungsweise nachbehandelt werden. Gängige Vorbehandlungen sind Corona und Hydrophobieren; geläufige Nachbehandlungen sind Kalandern, Tempern, Kaschieren, Stanzen und Eindecken.

Besonders vorteilhaft ist, wenn das Trägermaterial sterilisierbar, bevorzugt γ -(gamma) sterilisierbar, ist.

Eine durchgeführte γ -Sterilisation (Dosis=30kGy) zeigte keinen Einfluß auf den erfindungsgemäßen Wundverband.

33

Die genannten Eigenschaften der Klebmatrix legen insbesondere die Verwendung der erfindungsgemäßen Wundverbände für medizinische Produkte, insbesondere Pflaster, medizinische Fixierungen, Wundabdeckungen, orthopädische oder phlebologische Bandagen und Binden nahe.

5

Die erfindungsgemäßen Wundverbände sind in der Lage Wundexudat sowie Feuchtigkeit von der Haut aufzusaugen und gegebenenfalls durch das Pflaster nach außen abzutransportieren. Damit wird ein optimales feuchtes Wundheilungsmilieu erzeugt. Aufgrund der Hautverträglichkeit und der schmerzfreien Wiederablösbarkeit sind darüber hinaus für den Anwender wesentliche Voraussetzungen für die Verwendung des erfindungsgemäßen Wundverbandes gegeben.

10

Neben der Anwendung als Verband, Pflaster oder Bandagenmaterial kann die erfindungsgemäße Auflage auch als Hautpflegeprodukt eingesetzt werden. Dazu können neben den erfindungsgemäß vorhanden mit Wirkstoff dotierten Superabsorber weitere, insbesondere die Haut pflegende, befeuchtende oder heilende Stoffe eingebaut werden. Darüber hinaus ist die Auflage als feuchtes oder trockenes Kosmetiktuch oder Pad zu verwenden.

15

20 Beispiele

A. Herstellung von Labormustern mit Dexpanthenol-dotiertem Superabsorber

1. Vorbereitung der zweier Massen

25	Komponente 1:	82	Gew. %	Polyether-Polyol*
				Levagel E (Bayer AG)
		9	Gew. %	Isocyanat-Prepolymer**
				Desmodur (Bayer AG)
		9	Gew. %	Favor T, dotiert mit 10% Dexpanthenol (Degussa Stockhausen AG)

30 einwiegen und 24 Stunden auf dem Rollbock mischen

35	Komponente 2:	90	Gew.-%	Polyether-Polyol*
		10	Gew.-%	Katalysator***
				CosCat (CasChem Inc.)

34

* Pentaerythrit + Propylenoxid + Ethylenoxid - Mischpolymerisat mit Ethylenoxid-Endblock

Funktionalität: 4, OH-Zahl: 35, mittleres Molgewicht: 6400 (berechnet). Viskosität (23°C): 1000 mPas, Ethylenoxid-Gehalt: 20 Gew.-%

5

** NCO-terminiertes Prepolymer aus Umsatz bei 80 °C von Hexamethyldiisocyanat und Polypropylenglykol (mittleres Molekulargewicht: 220) im Molverhältnis 5:1 und anschließender Vakuumdestillation bei ca. 0,5 mbar bis auf einen HDI-Monomer-Restgehalt < 0,5 Gew.-%

10

NCO-Gehalt: 12,6 Gew.-%, Viskosität (23 °C): 5000 mPas

*** Lösung von 1 mol des Bi(III)Salzes mit 2,2-Dimethyloctansäure in 3 mol 2,2-Dimethyloctansäure (Wismutgehalt ca. 17 Gew.-%)

15

2. Herstellung von Ausstrichen

Einsatzstoffe: Komponente 1

Komponente 2

Folie mit einer Wasserdampfdurchlässigkeit von ca. 750 g/(m²*d)

20

Durchführung:	98	Gew.%	Komponente 1
	2	Gew.%	Komponente 2

einwiegen und ca. 40 s vermischen, auf Trennpapier gießen, vor dem Streichbalken die Folie zukaschieren, PU-Masse mit dem Streichbalken zwischen Trennpapier und Folie ausstreichen:

25

Spalteinstellung am Streichbalken 1 mm

Aushärtung der verstrichenen PU-Masse für 5 min bei 65°C

Aus dem Ausstrich (Flächengewicht ca. 850 g/m²) können Auflagen ausgestanzt werden

30

B. Nachfolgend wird beispielhaft die Herstellung eines erfindungsgemäßen Wundverbandes erläutert.

A. Herstellung mit Dexpanthenol dotierter Superabsorber auf Polyacrylsäurebasis

35

Die Herstellung des Superabsorbers verläuft nach gängigen Methoden indem bei einer Temperatur von ca. 150°C die Polymerisation wässriger Acrylsäurelösung gestartet wird.

Der Wassergehalt der Lösung beträgt ca. 70 Gew.%. An dieser Stelle (I) ist der Zusatz des Dexpanthenols in die Polymerisationlösung bereits möglich. Es entsteht ein mit Dexpanthenol dotierter Superabsorber der Version (I) wie in Fig.2 dargestellt. Das entstandene Polymerisat wird zerkleinert und bei ca. 150°C getrocknet. Anschließend
5 kann ebenfalls Dexpanthenol zugegeben werden (II), so dass ein mit Dexpanthenol dotierter Superabsorber der Version (II) entsteht. Diese verspätete Zugabe an Dexpanthenol hat den Vorteil, dass das Dexpanthenol der vorherigen Trocknung nicht ausgesetzt worden ist. Das Polymerisat wird weiter gemahlen und ggf. oberflächenmodifiziert und getrocknet. An dieser Stelle (III) kann ebenfalls das
10 Dexpanthenol zugesetzt werden. Es entsteht ein mit Dexpanthenol dotierter Superabsorber der Version (III). Anschließend wird das Polymerisat bei ca. 150°C bis zu einer Restfeuchte von ca. 7% bis 10% getrocknet.

Vorteilhafterweise schließen sich nun zwei weitere Verfahrensschritte (IV und V) an, die einerseits die Partikelgröße und andererseits die Restfeuchte des mit Dexpanthenol
15 dotierten Superabsorbers optimieren.

Danach wird das nach dem Verfahrensschritt (III) getrocknete und mit Dexpanthenol dotierte Polymerisat gemahlen. Der Superabsorber (IV) weist dann eine Partikelgrößenverteilung von ca. 10 bis 500 µm, bevorzugt 20 bis 200 µm, auf.

Als letzter Verfahrensschritt (V) wird der dotierte Superabsorber erneut getrocknet. Die
20 Trocknung führt zu einer Restfeuchte kleiner 10%, bevorzugt $\leq 3\%$, des dotierten Superabsorbers (V).

Im Vergleich der herstellbaren dotierten Superabsorber der Versionen I bis V werden einige Unterschiede deutlich, die in Abbildung 2 gezeigt sind. Bei gleicher Einsatzmenge
25 an Dexpanthenol liegt das Dexpanthenol bei der Version (I) homogen verteilt in den Superabsorberpartikeln vor. Bei der Version (II) befindet sich das Dexpanthenol verteilt in einem äußeren Ring der Partikel und bei der Version (III) ist das gesamte Dexpanthenol nur auf der äußersten Schicht der Partikeloberfläche zu finden. Die beiden letzteren Versionen (II und III) führen dazu, dass aufgrund der Anhäufung des
30 Dexpanthenols an der Oberfläche der Superabsorber zum Teil klebriger wird und daher die Verarbeitung ggf. schwieriger wird.

Die Version (IV), mit einer max. Partikelgröße von 500 µm und einer minimalen Partikelgröße oberhalb der Lungengängigkeit, stellt die optimale Partikelgrößenverteilung dar. Damit ist eine gute Weiterverarbeitung der dotierten Superabsorberpartikel
35 gewährleistet.

36

Die Version (V) mit einer Restfeuchte kleiner 10% ist eine weitere optimierte Version der mit Dexpanthenol dotierten Superabsorber.

Als besonders bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wundverbänden hat sich demnach ein mit Dexpanthenol dotierter Superabsorber der Kombination der Versionen I, IV und V erwiesen. Bei diesem optimalen dotierten Superabsorber liegt das Dexpanthenol homogen verteilt in den Absorberpartikeln vor. Die Absorberpartikel haben eine Partikelgrößenverteilung zwischen 10 und 500 µm und besitzen eine Restfeuchte kleiner 10%, bevorzugt kleiner gleich 3%.

Durch die verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten (Version I, II und/oder III gemäß Fig. 2) schafft man eine Variationsbreite auch in der Freisetzungskinetik des Wirkstoffes. Aus Version I wird eine langandauernde Freisetzung generiert, wobei vorteilhafterweise eine homogene Verteilung des Wirkstoffes im Polymer vorliegt. Durch Kombination der einzelnen Herstellungsschritte können somit Freisetzungsbereiche der Wirkstoffe gezielt eingestellt werden. So kann der Wirkstoff in relativ kurzer Zeit und hoher Dosis bis zu langandauernder Abgabe und geringer Dosis freigegeben werden.

B. Herstellung des Wundverbandes

Diese dotierten Superabsorberpartikel werden nun direkt in die Ausgangsmischung der Polyurethanreaktion zugesetzt. Sowohl die gleichmäßige Verteilung des Dexpanthenols im Superabsorber (Version I) als auch eine Restfeuchte kleiner gleich 3% (Version V) führt zu keiner den Herstellprozeß störenden Beeinträchtigung der Polyurethanbildung. Die Polyurethanbildung verläuft damit störungsfrei, wie oben beschrieben. Die dotierten Superabsorber enthaltene Polyurethanmatrix wird anschließend auf einem Trennpapier ausgegossen und mit einer Polyurethanfolie abgedeckt.

Diese zwischen Polyurethanfolie und Trennpapier eingedeckte Polyurethanmatrix wird als Ballen gefertigt und auf Mutterrollen in die entsprechende Bahnenbreite gebracht. Aus den Bahnen können die Wundauflagen entsprechender Größe ausgestanzt werden.

Diese selbstklebenden Wundauflagen können selbst als Pflaster verwendet werden und haben demnach einen der Abbildung 1 entsprechenden Aufbau.

In einem weiteren Verfahrensschritt können diese Polyurethanwundauflagen mit dotierten Superabsorbieren auf einem Trägermaterial mit einer Klebmasse aufgelegt werden. Aus diesem Träger kann abschließend das fertige Pflaster mit Kleberand entsprechender Größe ausgestanzt werden. Als Trägermaterialien kommen die in der

37

Pflastertechnologie bekannten Materialien, wie Folien aus Polyurethan, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyester oder Polyether-ester sowie Gewebe, Vlies, non-woven, Gewirke, Gelege, Lamine, Netze, Folien, Schäume oder Papiere in Betracht. Als Klebmasse können ebenfalls alle bekannten Klebmassen, wie Acrylat-, hot-melt-Polyurethan verwendet werden.

Die bei der Herstellung verwendete Polyurethanfolie ist optional. Ebenso lässt sich die Polyurethanmatrix nur auf dem Trennpapier auftragen und weiterverarbeiten, was dazu führt, dass die Polyurethanfolie dann im fertigen Wundverband nicht vorhanden ist.

Patentansprüche

1. Haut- oder Wundauflage beinhaltend
 - a. eine Polykondensatmatrix, bevorzugt eine Polyurethanmatrix, basierend auf mindestens einem Polykondensatmonomer mit mindestens einer Polykondensatgruppe, und
 - b. ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymer, beinhaltend mindestens eine wundheilungsfördernde und/oder mindestens eine hautpflegende Substanz, mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die mit der Polykondensatgruppe unter Bildung einer kovalenten Bindung reagieren kann, oder
 - c. ein wasserabsorbierendes Polymer enthaltend mindestens eine wundheilungsfördernde und/oder mindestens eine hautpflegende Substanz, wobei das teilchenförmige wasserabsorbierende Polymer mindestens teilweise von der Polykondensatmatrix umgeben ist, wobei mindestens das teilchenförmige wasserabsorbierende Polymer die Wundheil- und/oder Hautpflegesubstanz aufweist, und wobei die Haut- oder Wundauflage eine Wundheils- oder Wirkstoffverfügbarkeit von mindestens 10 Gew.-% nach dem hierin angegebenen Extraktions-Test zeigt.
2. Haut- oder Wundauflage umfassend
 - a. eine luft- und wasserdampfdurchlässige Polyurethanmatrix enthaltend
 - c. ein wasserabsorbierendes Polymer in das mindestens eine wundheilungsfördernde und/oder mindestens eine hautpflegende Substanz inkorporiert ist.
3. Haut- oder Wundauflage nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethanmatrix gebildet wird aus
 - a) 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyetherpolyolen mit OH-Zahlen von 20 bis 112 und einem Ethylenoxid (EO)-Gehalt von ≥ 10 Gew.-%,
 - b) Antioxidantien,
 - c) in den Polyolen a) löslichen Wismut-(III)-Carboxylaten auf Basis von Carbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen als Katalysatoren sowie
 - d) Hexamethyldiisocyanat,

- e) mit einem Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan bildenden Komponenten a) und d) von mindestens 5,2, wobei die Katalysatormenge c) 0,005 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Polyol a) beträgt, die Menge an Antioxidantien b) im Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Polyol a) liegt und ein Verhältnis von freien NCO-Gruppen der Komponente d) zu den freien OH-Gruppen der Komponente a) im Bereich von 0,30 bis 0,70 gewählt wird.
4. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethanmatrix selbstklebend ausgerüstet ist.
5. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere wundheilungsfördernde Substanzen aus der Gruppe Dexpanthenol, Ringelblume, Hamamelis und/oder Kamille, bevorzugt Dexpanthenol, und eine oder mehrere hautpflegende Substanzen aus der Gruppe der Vitamine, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Insektenrepellentien, ätherische Öle, antimikrobielle Mittel, Moisturizer, Parfume und insbesondere Coenzym Q10 gewählt werden.
6. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wundheilungsfördernde und/oder hautpflegende Substanzen zu 0,1 bis 10,0 Gew.%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Matrix, enthalten sind.
7. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wundheilungsfördernde und/oder hautpflegende Substanzen zu 0,001 bis 30 Gew.%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf das wasserabsorbierende Polymer enthalten sind.
8. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserabsorbierende Polymer vernetztes Natriumpolyacrylat enthält.
9. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserabsorbierende Polymer zu mindestens 50 Gew.-%

%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus carboxylatgruppenhaltigen Monomeren besteht.

10. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserabsorbierende Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure besteht, die vorzugsweise zu mindestens 20 Mol.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 65 bis 85 Mol.-%, vorzugsweise mit Natronlauge, neutralisiert ist.
11. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Absorbermatrix in einer Menge im Bereich von 70 bis 99,99 Gew.% bezogen auf das wirkstoffdotierte wasserabsorbierende Polymer, enthält,
wobei die Absorbermatrix zu mindestens 90 Gew.%, bezogen auf die Absorbermatrix, aus einer vernetzten Polyacrylsäure besteht,
wobei die vernetzte Polyacrylsäure zu mindestens 90 Gew.%, bezogen auf die vernetzte Polyacrylsäure, aus mindestens 30 Mol.% teilneutralisierten Acrylsäure besteht.
12. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix, insbesondere Polyurethanmatrix, transparent eingestellt ist.
13. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix vollflächig oder partiell, geschäumt oder ungeschäumt auf einer Trägerfolie aufgetragen ist.
14. Haut- oder Wundauflage nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerfolie aus Polyurethan, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyester oder Polyether-ester besteht.
15. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix mit einer Abdeckfolie, Abdeckpapier oder Trennpapier zum Schutz der gegebenenfalls klebenden Matrix abgedeckt ist.

16. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff über das gesamte wasserabsorbierende Polymer, bevorzugt homogen, verteilt ist.
17. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das wasserabsorbierende Polymer mindestens eine der nachfolgenden Eigenschaften aufweist:
- A1) eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, wobei mindestens 80 Gew.-% der Partikel eine Partikelgröße in einem Bereich von 10 µm bis 900 µm nach ERT 420.1-99 besitzen;
 - A2) eine *Centrifuge Retention Capacity* (CRC) von mindestens 10 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g nach ERT 441.1-99;
 - A3) eine *Absorption Against Pressure* (AAP) bei 0,7 psi von mindestens 4 g/g nach ERT 442-1.99;
 - A4) einen Gehalt an wasserlöslichem Polymer nach 16 Stunden Extraktion von weniger als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserabsorbierenden Polymers, nach ERT 470.1-99,
 - A5) eine Restfeuchtigkeit von höchstens 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserabsorbierenden Polymers, nach ERT 430.1-99.
18. Haut- oder Wundauflage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserabsorbierende Polymer eine Partikelgrößenverteilung zwischen 10 und 500 µm und/oder eine Restfeuchte kleiner 10 Gew.%, bevorzugt kleiner gleich 3 Gew.%, besitzt.
19. Verfahren zur Herstellung von Wundauflagen bestehend aus einer Polyurethanmatrix, enthaltend wasserabsorbierendes Polymer in das mindestens eine wundheilungsfördernde und/oder hautpflegende Substanz inkorporiert ist, durch Vernetzen einer Mischung eines Polyetherpolyols, eines Vernetzers auf Basis eines aliphatischen Isocyanatpräpolymers und Zugabe eines mit einer wundheilungsfördernden und/oder hautpflegenden Substanz dotierten wasserabsorbierenden Polymers und anschließendem flächigen Ausstreichen der Matrix zwischen eine Trägerfolie und einem Abdeckpapier.

20. Verwendung einer Haut- oder Wundauflage nach einem der Ansprüche 1 bis 18 in der Wundheilung und/oder Hautpflege.
21. Verwendung nach Anspruch 20 als feuchtes oder trockenes Kosmetiktuch oder Pad.
22. Verwendung nach Anspruch 20 als Wundverband, Bandage und/oder Pflaster.
23. Verwendung einer Haut- oder Wundauflage umfassend
- a) eine luft- und wasserdampfdurchlässige, selbstklebende Polyurethanmatrix enthaltend
 - b) ein wasserabsorbierendes Polymer in das mindestens eine wundheilungsfördernde und/oder mindestens eine hautpflegende Substanz inkorporiert ist,
- als Wundverband oder Pflaster.

Zeichnung

Fig. 1

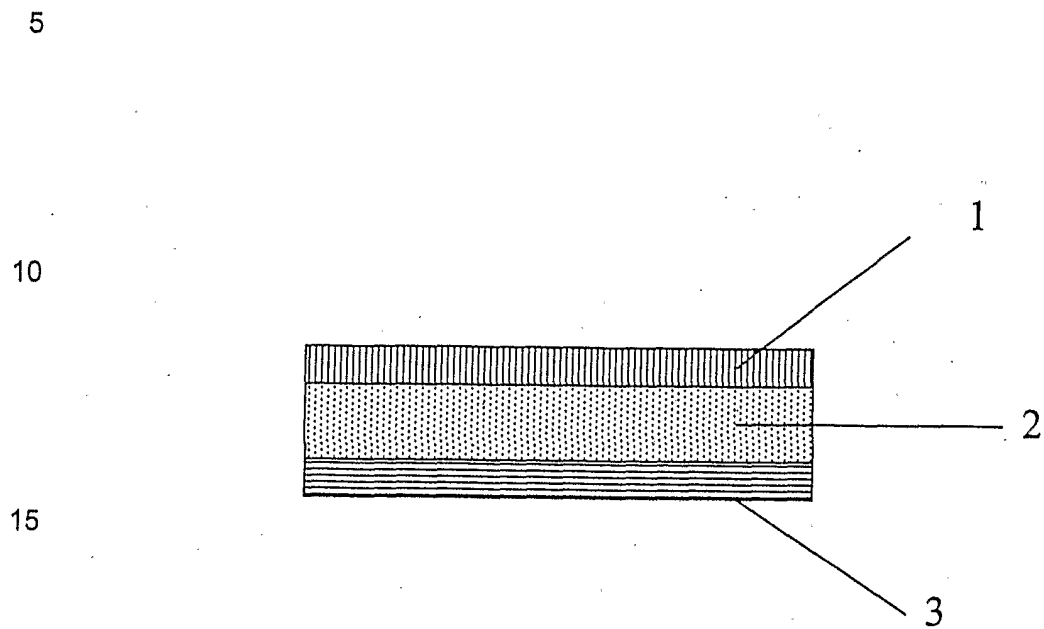
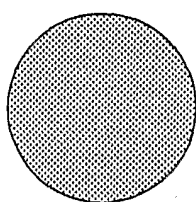


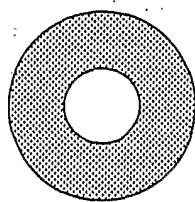
Fig. 2

20

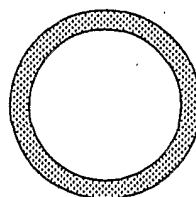
Version I



Version II



Version III



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61L15/26

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)
IPC 7 A61L

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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/102358 A (BEIERSDORF AG ; PHILIPP PETER (DE); KARTHEUS HOLGER (DE); KOEHLER ULRI) 27 December 2002 (2002-12-27) page 3, paragraph 5 - page 19, paragraph 4 page 25, paragraph 5 - page 26, paragraph 1	1-23
Y	WO 02/100450 A (BEIERSDORF AG ; PHILIPP PETER (DE); KARTHEUS HOLGER (DE); SCHINK MICHA) 19 December 2002 (2002-12-19) page 12, paragraphs 3,6; claim 1 page 15, paragraph 5 - page 23, paragraph 3	1-23
Y	EP 1 190 723 A (BEIERSDORF AG) 27 March 2002 (2002-03-27) paragraphs '0028!, '0046!	1-23
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 2004

Date of mailing of the international search report

19/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engl, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005052

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 190 722 A (BEIERSDORF AG) 27 March 2002 (2002-03-27) paragraph '0036! -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/005052

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see supplemental sheet ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

The terms "polycondensate (matrix)" and "water-absorbing polymer" cover an unlimited number of possible polymers, and it is not possible to carry out a meaningful search in respect of all conceivable polycondensates and polymers. Moreover, it seems from the description that the invention is intended to relate only to polyurethane matrices and acrylate-based superabsorbers, as these are the only materials that are supported by the description. The search was therefore confined to these materials.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005052

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 02102358	A	27-12-2002	DE	10121471 A1	07-11-2002
			WO	02102358 A1	27-12-2002
			EP	1395250 A1	10-03-2004
WO 02100450	A	19-12-2002	DE	10128685 A1	19-12-2002
			WO	02100450 A1	19-12-2002
			EP	1441775 A1	04-08-2004
EP 1190723	A	27-03-2002	DE	10047884 A1	11-04-2002
			AU	6996901 A	28-03-2002
			EP	1190723 A2	27-03-2002
			US	2002160037 A1	31-10-2002
EP 1190722	A	27-03-2002	DE	10047673 A1	11-04-2002
			AU	6997001 A	28-03-2002
			EP	1190722 A2	27-03-2002
			US	2002156411 A1	24-10-2002

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005052

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61L15/26

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61L

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, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/102358 A (BEIERSDORF AG ; PHILIPP PETER (DE); KARTHEUS HOLGER (DE); KOEHLER ULRI) 27. Dezember 2002 (2002-12-27) Seite 3, Absatz 5 - Seite 19, Absatz 4 Seite 25, Absatz 5 - Seite 26, Absatz 1 -----	1-23
Y	WO 02/100450 A (BEIERSDORF AG ; PHILIPP PETER (DE); KARTHEUS HOLGER (DE); SCHINK MICHA) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) Seite 12, Absätze 3,6; Anspruch 1 Seite 15, Absatz 5 - Seite 23, Absatz 3 -----	1-23
Y	EP 1 190 723 A (BEIERSDORF AG) 27. März 2002 (2002-03-27) Absätze '0028!, '0046! -----	1-23
Y	EP 1 190 722 A (BEIERSDORF AG) 27. März 2002 (2002-03-27) Absatz '0036! -----	1-23

☐ 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engl, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005052

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: -

Die Ausdrücke "Polykondensat(matrix)" und "wasserabsorbierendes Polymer" umfassen eine unendliche Anzahl von möglichen Polymeren, so dass eine sinnvolle Recherche für alle denkbaren Polykondensate und Polymeren nicht möglich ist. Desweiteren ist aus der Beschreibung ersichtlich, dass lediglich Polyurethanmatrices und Superabsorber auf Acrylatbasis erfindungsgemäss beabsichtigt und somit gestützt sind. Die Recherche wurde daher auf die genannten Materialien beschränkt.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005052

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02102358 A	27-12-2002	DE 10121471 A1	07-11-2002
		WO 02102358 A1	27-12-2002
		EP 1395250 A1	10-03-2004
WO 02100450 A	19-12-2002	DE 10128685 A1	19-12-2002
		WO 02100450 A1	19-12-2002
		EP 1441775 A1	04-08-2004
EP 1190723 A	27-03-2002	DE 10047884 A1	11-04-2002
		AU 6996901 A	28-03-2002
		EP 1190723 A2	27-03-2002
		US 2002160037 A1	31-10-2002
EP 1190722 A	27-03-2002	DE 10047673 A1	11-04-2002
		AU 6997001 A	28-03-2002
		EP 1190722 A2	27-03-2002
		US 2002156411 A1	24-10-2002