(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
16. Mai 2013 (16.05.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/068595 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 89/00 (2006.01) *C08J 3/18* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/072420

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. November 2012 (12.11.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102011118399.3
12. November 2011 (12.11.2011) DE

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder : **DOMASKE, Anke** [DE/DE]; Jordanstraße 26, 30173 Hannover (DE).

(74) Anwalt: **STENGER WATZKE RING - INTELLECTUAL PROPERTY**; Am Seestern 8, 40547 Düsseldorf (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING MILK PROTEIN GELS, -HYDROGELS, -HYDROCOLLOIDES AND -SUPERABSORBERS (MILK PROTEIN GELS)

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MILCHPROTEIN-GELEN, -HYDROGELEN, -HYDROKOLLOIDEN UND -SUPERABSORBERN (MP-GELE)

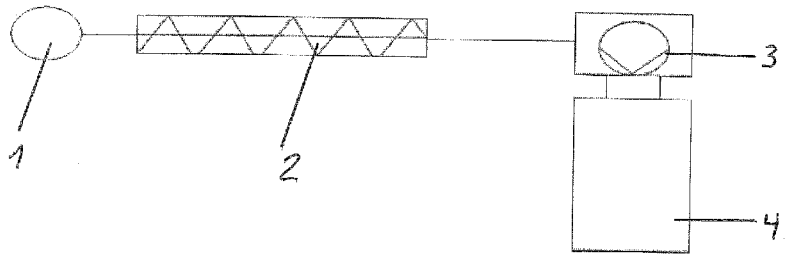


Fig. 1

(57) **Abstract**: The invention relates to a milk protein hydrol gel, in which at least one protein which is obtained from milk and which can be thermally plasticized, is plasticized using a plasticizing agent, such as for example, water or glycerol at temperatures between room temperature and preferably up to 140 °C by means of mechanical stress and subsequently retreated according to a continuous or discontinuous process to form hydrogels.

(57) **Zusammenfassung**: Es wird ein Milchproteinhydrogel hergestellt, bei welchem wenigstens ein aus Milch gewonnenes, thermisch-plastifizierbares Protein mit einem Plastifizierungsmittel wie beispielsweise Wasser oder Glycerol bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und vorzugsweise bis 140 °C unter mechanischer Beanspruchung plastifiziert und anschließend durch einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Prozess zu Hydrogelen weiterverarbeitet wird.

WO 2013/068595 A1

Verfahren zur Herstellung von Milchprotein-Gelen, -Hydrogelen, -Hydrokolloiden und –Superabsorbern (MP-Gele)

Verfahren zur Herstellung von polymeren Hydrogelen sind in der Literatur beschrieben und dem Fachmann bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung umfasst diese Hydrogelgruppe auch milchproteinhaltigen Gelen, wässrigen Gelen, Hydrogelen, Hydrokolloide und Superabsorber.

Ein Hydrogel ist ein Wasser enthaltendes, aber wasserunlösliches Polymer, dessen Moleküle chemisch oder physikalisch zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Durch eingebaute hydrophile Polymerkomponenten quellen sie in Wasser unter beträchtlicher Volumenzunahme auf, aber ohne ihren stofflichen Zusammenhalt zu verlieren.

Physische Wechselwirkungen zwischen den Polymeren oder die dreidimensionale Vernetzung dieser Polymere ermöglichen die Ausbildung eines Gels. Polymerbasierende Hydrogele können ebenfalls durch kovalente Addition von bifunktionellen Agentien mit den Proteinen, zu einer dreidimensionalen Matrix vernetzten und somit ein entsprechendes Gel ausbilden.

Bei der Herstellung von Hydrogelen und Superabsorbern wurde bisher 2-Hydroxyethylmethacrylat, welches als HEMA bezeichnet wird, Poly(ethylenglycol) und Poly(ethylenoxid), welches als PEG bzw. PEO bezeichnet werden, verwendet. HEMA-, PEG- und PEO-Polymere sind bei der Herstellung von Biomatrices vorteilhaft, da diese pH- und temperaturbeständig sind.

E.M. D'urso und G. Fortier stellten Hydrogele her, die durch die Kombination von Rinderserumalbumin (BSA) mit PEG in alkalischer Lösung gebildet werden. Proteinmoleküle dienen als Verankerungspunkte und werden untereinander durch die Verwendung von bifunktionalisiertem PEG vernetzt.

Das U.S.-Patent Nr. 5,514,379 (Weissleder et al.) lehrt die Synthese von biokompatiblen, biologisch abbaubaren Hydrogelen unter Verwendung von Proteinen oder Polysacchariden mit Vernetzungsmitteln, wie polyvalenten Derivaten von Polyethylen oder Polyalkylenglycol. Spezieller werden die Vernetzungsmittel aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Bishydroxysuccinimidester von Polyalkylenglycol („PAG")-Disäure, Bishydroxysulfosuccinimidester von PAG-Disäure, Bisimidat von PAG-Disäure, Bisimidazolid von PAG-Disäure, Bisimidazolid von PAG, Bishalogenid von PAG, Bischloranydrid von PAG-Disäure, Bis-(n-aminoalkyl) von PAG und Bis-(polyoxyalkylen-bis- oder bisbenzoxazolid von PAG). Die Reaktion zwischen dem Vernetzungsmittel und einem Protein, wie BSA, erfolgt in DMSO-Lösung.

Das U.S.-Patent 5,733,563 (Fortier) erklärt die in basischer Lösung erfolgende Herstellung von bioartifiziellen Hydrogelen, bestehend aus einer dreidimensionalen vernetzten Mischung von bifunktionalisiertem Polyethylenoxid mit einem Protein vom Albumin-Typ. Das bifunktionalisierte Polyethylenoxid ist vorzugsweise Polyethylenglycol und das Protein vom Albumin-Typ wird aus verschiedenen Quellen, wie BSA (Rinderserumalbumin), Lactalbumin und Ovalbumin, ausgewählt. Das Patent umfasst ein Verfahren zur Herstellung der Hydrogele, die Beschreibung der Hydrogele und verschiedene Anwendungen für die Hydrogele.

Die physikalischen Eigenschaften von Hydrogelen haben zu deren Verwendung auf eine Anzahl von Weisen geführt, einschließlich als Implantatmaterialien , Kontaktlinsen und Wundverbänden und als Träger für die kontrollierte Freisetzung von Medikationen.

Bisher war die Herstellung der beschriebenen Verfahren unwirtschaftlich, da eine lange Reaktionszeit Voraussetzung war. Massenproduktionen waren somit ungeeignet.

Die verwendeten Puffersysteme (wie Phosphat- oder Boratpuffer), ermöglichten zwar eine kontrollierte Vernetzungsreaktion, der konstante PH- Wert hemmte jedoch die Variationen, die durch unterschiedliche Rohmaterialien zustande kommen. Zudem wurden

die Vernetzungsreaktionen gehemmt, was zu langen Reaktionszeiten und somit zu einer unwirtschaftlichen Produktion führte.

Neuere Patentbeschreibungen versuchten schnellere und effizientere Verfahren zu beschreiben. Unter anderem lehrt das Deutsche Patent 0001280849 (Bioartificial Gel Technologies Inc.) eine Herstellung und qualitative Charakterisierung von PEG-Casein-Hydrogel-Formulierungen. Nachteil ist jedoch das PEG zu den Allergenen gehört. Zusätzlich verbinden PEG-Derivate Wasser und Fette, und werden zur Reinigung oder zum Aufweichen der Haut eingesetzt. Da sie die Haut durchlässiger machen, sollen Wirkstoffe besser eindringen können. Aber viele PEG-Derivate enthalten krebserregende Verunreinigungen, und so gelangen neben den erwünschten Wirkstoffen auch Stoffe wie z.B. krebsverdächtige Konservierungsmittel bis hin zum Allergiestoffen in unsere Haut. Zur Herstellung von PEG und PEG-Derivaten wird Ethylenoxid eingesetzt, wobei Wasser, Monoethylenglycol oder Diethylenglycol als Startmolekül verwendet werden können. Nach Erreichen der gewünschten Molekülmasse wird die Reaktion durch Zusatz einer Säure (z. B. Milchsäure) abgebrochen. Ethylenoxid ist ein sehr reaktiver Stoff und potentiell krebserregend. Auch wird keine industrielle Herstellung beschrieben. Zudem muss die Vormischung 24 h warmgehalten werden, bevor es zu einer weiteren Verarbeitung kommt. Hieraus resultiert ein Verfahren, dass nicht wirtschaftlich ist. Zudem wiesen die Hydrogele schwache mechanische Eigenschaften auf.

Das Britische Patent 3639524 (Howes) stellt eine Herstellung von vernetzten Hydrogelpolymeren mit Hilfe von (1) N-vinyl-2-pyrrolidone, (2) alkyl methacrylate dar. Bei der Synthese von NMP wird γ-Butyrolacton, das zuvor aus Formaldehyd und Acetylen über mehrere Zwischenstufen katalytisch erzeugt wurde, mit Methylamin umgesetzt. NMP gilt als giftig, gesundheitsgefährdend und reizend. Auch hier findet die Polymerisation über mehrere Stunden statt, welches ein wirtschaftliches Ergebnis ausschließt.

Das Deutsche Patent (PCT/EP2002/000825) beschreibt die Herstellung von synthetischen Hydrogelen auf Basis von Poly (meth) acrylsäuren, Poly (meth) acrylaten, Poly (meth) acrylamiden, Polyurethanen, Polyvinylpyrrolidonen, Polyvinylalko holen, Polyvinylacetaten oder deren Copolymeren und Derivaten sowie Mischungen hiervon. Hydrogele können auf natürlicher Polymeren basieren , wobei das natürliche Polymer ausgewählt sein kann aus der Gruppe von Polysacchariden wie gegebenenfalls modifizierte Stärke und Stärkederivaten, Dextrinen, Agarosen, AgarAgar, Curdlan, Alginsäure und Alginaten,

Chitosanen, Polypeptiden wie Gelatine, Pektinen und Pektinaten, Carageenanen sowie Cellulosen und Cellulosederivaten wie Carboxymethylcellulose, Cellulose acetat, Celluloseacetatb Butyrat und Alkylcellulosen sowie deren Mischungen. Jedoch sind keine proteinbasierten Hydrogele erwähnt. Methacrylsäuren werden industriell aus der Erdölsynthese gewonnen.

Das US Patent 10/801,232 (Plochocka) beschreibt die Herstellung eines Hydrogels mittels eines Polymer und einem Extruder, wobei Maleinsäureanhydrid als wesentlicher Patentanspruch genannt wurde. Maleinsäureanhydrid wird durch partielle Oxidation von n-Butan bzw. des sogenannten „Raffinat II" mit Hilfe eines Vanadium-Phosphor-Oxid-(VPO-)Katalysators gewonnen.[4] Das „Raffinat II" ist ein Teil der beim Steamcracken entstehenden C4-Fraktion und besteht im wesentlichen aus den isomeren n-Butenen und n-Butan. Es ist somit wieder ein Erdölprodukt. Zudem ist es auch gesundheitsgefährdend und reizend. Maleinsäure wird großtechnisch aus Maleinsäureanhydrid hergestellt; das Anhydrid wiederum wird durch katalytische Oxidation von Benzol oder Butan synthetisiert. Zudem werden als Vernetzter Ethoxylated Amine, Aminoalkohole, Amide und Imide verwendet. Imidgruppen werden durch die Reaktion mit Ammoniak gewonnen. Amide sind ebenfalls chemische Verbindungen, die sich formal von Ammoniak ableiten. Ethoxylamine sind Reaktionen mit Ethyloxid. Die Ethoxylierung ist die Anlagerung von Ethylenoxid (Oxiran) an Verbindungen wie beispielsweise Alkohole, Phenole, Amine oder Carbonsäuren. Zusätzlich werden ebenfalls Analkylvinylether; Methylvinylether, Isobutylvinylether, Polyvenylalkohol, Olefin, Ethylene, Butylenes, Isobutylene und Ethoxylated/Propoxylatedderivatives aufgeführt. Zusätzlich wird beschrieben, dass das Polymer, welches in dem Extrusionsprozess vernetzt wird, ein Ester oder ein Amid oder Imid ist. Milchproteine fallen unter keiner dieser Definitionen.

Carboxyl modifiziertes superabsorbierendes proteinhaltiges Hydrogel, 0001263883 (Damodaran), beinhaltet die Herstellung mit Glutaraldehyd. Es ist vor allem für Wasserorganismen stark giftig und verursacht schwerwiegende Augen-, Nasen-, Hals- und Lungenreizungen, die mit Kopfschmerzen, Benommenheit und Schwindel einhergehen. Zusätzlich wird vorzugsweise ein Fischprotein verwendet. Die industrielle Herstellung wird ebenfalls nicht beschrieben. Die Aushärtung über Nacht ist industriell unwirtschaftlich.

Trotz dieser bekannten Verfahren war es bisher nicht möglich, polymeren Hydrogelen, aus nachwachsenden Rohstoffen (vor allem proteinbasierend) ohne den Zusatz von Acrylaten und fossilen Rohstoffen eine Wirtschaftlichkeit zu verleihen, die für eine industrielle Verwertbarkeit vorrausetzend sind. Die Verwendung von Acrylaten und fossilen Rohstoffen sollte aus gesundheitlichen Gründen, wenn möglich weitgehend vermieden werden.

Der Erfindung liegt die A u f g a b e zugrunde, die vorstehend genannten Nachteile zu vermeiden und Hydrogelen, aus nachwachsenden Rohstoffen (vorzugsweise proteinbasierend) und vorzugsweise ohne den Zusatz von Acrylaten und fossilen Rohstoffen eine notwendige Wasser-bzw. Feuchtigkeitsbeständigkeit zu verleihen.

Die Erfindung soll dabei insbesondere, die Verarbeitungszeit und den Chemikalieneinsatz herabzusetzen und die Hydrogele vorzugsweise und weitestgehend aus nachwachsenden oder biologisch abbaubaren Rohstoffen herzustellen. Zugleich soll der Wasser- und Energieverbrauch gesenkt und die Produktivität gesteigert werden.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren nach den Ansprüchen gelöst.

Die vorliegende Erfindung ist auf Hydrogele ausgerichtet, die durch einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Prozess mit einer Zusammensetzung hergestellt werden, die destrukturierte Milchproteine, biologisch abbaubare thermoplastische Polymere und Weichmacher aufweist.

Dabei wird wenigstens ein aus Milch gewonnenes Protein oder ein durch Bakterien erzeugtes Protein optional gemeinsam mit einem Plastifizierungsmittel bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und vorzugsweise bis 140 °C unter mechanischer Beanspruchung plastifiziert.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Milchproteine und insbesondere Casein und deren Derivate plastifiziert und auf diese Weise im polymerisiert werden können. Es ist vorgesehen, dass das Plastifizieren bei Temperaturen vorzugsweise bis 140 °C stattfindet.

Für eine noch schonendere Behandlung wird das Protein gemeinsam mit einem Plastifizierungsmittel intensiv gemischt bzw. geknetet und dabei mechanisch beansprucht. Die dabei erforderliche Plastifizierungstemperatur wird durch das Plastifizierungsmittel deutlich gesenkt.

Bei dem Milchprotein handelt es sich vorzugsweise um Casein oder Lactalbumin oder Sojaprotein.

Das aus Milch gewonnene Protein kann durch Ausfällen aus Milch in situ hergestellt werden. Hierfür kann gemäß einer ersten Verfahrensführung die Milch im Gemisch mit Lab, anderen geeigneten Enzymen oder Säure unmittelbar als ausgeflocktes Gemisch in das Verfahren eingeführt oder das abgepresste ausgeflockte Eiweiß kann feucht verwendet werden. Gemäß einer anderen möglichen Verfahrensführung kann ein separat zuvor gewonnenes, ggf. aufbereitetes reines oder gemischtes Protein, d.h. eine Eiweißfraktion aus Milch eingesetzt werden, z.B. getrocknet als Pulver.

Die Eiweißfraktion kann auch durch Ultrafiltrieren oder durch Zellkulturen hergestellt werden. Zudem können die Milchproteine beispielsweise mit zusätzlichen Salzen wie Natrium, und Kalium in weiteren Verarbeitungsschritten modifiziert werden, so dass ein Casein entsteht.

Das erfindungsgemäß verwendete Milchprotein kann mit anderen Eiweißen in einem Anteil vorzugsweise bis 70 Gew.-% bezogen auf das Milchprotein vermischt werden. Hierfür kommen beispielsweise anderen Albumine, wie Ovalbumin und pflanzliche Eiweiße, insbesondere Lupinenprotein, Sojaprotein oder Weizenproteine, insbesondere Gluten in Frage.

Die Mischung aus Lösungsmittel und Proteine wird erwärmt, in der Regel unter Druckbedingungen und Scherung, um den Vernetzungsprozess zu beschleunigen. Chemische oder enzymatische Mittel können ebenfalls verwendet werden, um die Milchproteine zu destrukturieren und zu vernetzen, zu oxidieren oder zu derivatisieren, verethern, verseifen und verestern. Gewöhnlich werden Milchproteine durch Auflösen der Milchproteine in Wasser destrukturiert. Vollständig destrukturierte Milchproteine resultieren, wenn keine Klumpen vorhanden sind, die das Polymerisieren beeinflussen.

Ein Weichmacher kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, um die Milchproteine zu destrukturieren und zu ermöglichen, dass die Milchproteine fließen, d. h. thermoplastische Milchproteine zu erzeugen. Derselbe Weichmacher oder andere Weichmacher können verwendet werden, um die Schmelzverarbeitbarkeit zu erhöhen, oder es können zwei getrennte Weichmacher verwendet werden. Die Weichmacher können auch die Flexibilität der Endprodukte verbessern, wobei angenommen wird, dass dies auf der Senkung der Glasumwandlungstemperatur der Zusammensetzung durch den Weichmacher beruht. Die Weichmacher sind im Wesentlichen mit den polymeren Bestandteilen der vorliegenden Erfindung kompatibel, so dass die Weichmacher die Eigenschaften der Zusammensetzung wirksam modifizieren können. Wie hier verwendet, bedeutet der Ausdruck "im Wesentlichen kompatibel", dass der Weichmacher bei Erwärmung auf eine Temperatur über der Erweichungs- und/oder der Schmelztemperatur der Zusammensetzung in der Lage ist, eine im Wesentlichen homogene Mischung mit Milchproteinen zu bilden.

Das Plastifizierungsmittel ist bevorzugt Wasser, das in einem Anteil zwischen 20 und 80 % bezogen auf das Gewicht des Proteins, vorzugsweise in einem Anteil von etwa 40 bis 50 Gew.-% des Proteingehalts eingesetzt wird.

Anstelle des Wassers oder im Gemisch mit diesem können andere Plastifizierungsmittel, insbesondere Alkohole, Polyalkohole, Kohlehydrate in wässriger Lösung und insbesondere wässrige Polysaccharidlösungen eingesetzt werden.

Im Einzelnen sind folgende Plastifizierungsmittel und zugehörige Gewichtsanteile bevorzugt:-wasserstoffbrückenbildende, organische Verbindungen ohne Hydroxylgruppe, z.B. Harnstoff -und derivate, - tierische Proteine, z.B. Gelantine, - pflanzliche Proteine wie z.B. Baumwolle,-Sojabohnen,- und Sonnenblumenproteine, - Ester von erzeugenden Säuren, die biologisch abbaubar sind, z.B. Citronensäure, Adipinsäure, Stearinsäure, Ölsäure,-kohlenwasserstoffbasierende Säuren, z.B. Ethylenacrylsäure, Ethylenmaleinsäure, Butadienacrylsäure, Butadienmaleinsäure, Propylenacrylsäure, Propylenmaleinsäure, -Zucker, z.B. Maltose, Lactose, Saccharose, Fructose, Maltodextrose, Glycerin, Pentaerythrit und Zuckeralkohole, z.B. Malit, Mannit, Sorbit, Xylit, - Polyole, z.B. Hexantriol, Glycole und dergleichen, auch Mischungen und Polymere, - Zuckeranhydride, z.B. Sorbitan, - Ester, wie z.B. Glycerinacetat,(mono,- di,-triacetat) Dimethyl- und Diethylsuccinat und verwandte Ester, Glycerinpropionate,(mono,-di,-

tripropionate) Butanoate, Stearate, Phthalatester. Dies sind nichteinschränkende Beispiele für Hydroxylweichmacher. Wichtige Einflussfaktoren sind die Affinität zu den Proteinen, die Proteinmenge und Molekulargewicht. Glycerin und Zuckeralkohole gehören zu den wichtigsten Weichmachern. Gewichtsanteile von Weichmachern sind z.B. 5% - 55%, können sich aber auch im Bereich von 2% - 75% bewegen. Beliebige Alkohole, Polyole, Ester und Polyester können in Gewichtsanteilen vorzugsweise bis 30% in der Polymermischung verwendet werden.

Von besonderer Bedeutung für die MP- Gelmischung sind die rheologischen Eigenschaften, damit eine gute Verarbeitung möglich ist. Die Verfestigung unter Dehnfluss ist notwendig, um eine stabile Polymerstruktur zu bilden. Die Schmelztemperatur liegt meist in einem Temperaturbereich von 30°C bis 190°C. Darüber hinaus liegende Temperaturen sollten mit Verdünnungsmitteln und Weichmachern gesenkt werden.

Die biologische Abbaubarkeit der Hydrogele, d.h. ihre Zersetzung durch Lebewesen und deren Enzyme, ist eine bedeutende Eigenschaft der MP- Gele.

Als biologisch abbaubares thermoplastisches Polymer für diese Erfindung sind beispielsweise und bevorzugt geeignet : Polyvinylalkohol und -copolymere, aliphatische Amid-und Estercopolymere , die aus Monomeren wie z.B. Dialkoholen (1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol usw.) oder Ethylen -und Diethylenglykol, Aliphatische Polyesteramide, (aliphatischen Ester werden mit aliphatischen Amiden gebildet) oder durch andere Umsetzungen wie z.B. Milchsäure mit Diaminen und Dicarbonsäuredichloriden, Diolen mit Carbonsäuren, Caprolacton und Caprolactam, oder Estervorpolymere mit Diisocyanate, Dicarbonsäuren, besonders Bernsteinsäure,Oxalsäure und Adipinsäure und deren Ester, Hydroxycarbonsäuren, Lactonen, Aminoalkoholen (z.B.Ethanolamin, Propanolamin),cyclischen Lactamen,-Aminocarbonsäuren (z.B.Aminocapronsäure), Dicarbonsäuren und Diaminen (z.B. Salzmischungen von Dicarbonsäuren) und Mischungen davon. Polyester wie z.B. Oligoester können auch verwendet werden.

Polybuylensuccinat/-adipat-Copolymer; Polyalkylensuccinate; Polypentamethylsuccinate; Polyhexamethylsuccinate; Polyheptamethylsuccinate; Polyoctamethylsuccinate; Polyalkylenoxalate wie Polyethylenoxalat und PolybutylenoxalatPolyalkylensuccinat-

Copolymere wie Polyethylensuccinat/-adipat-Copolymer und; Polyalkylenoxalat-Copolymere wie Polybutylenoxalat/-succinat-Copolymer und Polybutylenoxalat/-adipat-Copolymer; Polybutylenoxalat/-succinat/-adipat-Terpolymere; und Mischungen davon sind nichteinschränkende Beispiele für aliphatischen Polyester von zweibasigen Säuren/Diolen, die z.B. aus Polymerisationen von Säuren und Alkoholen oder Ringöffnungsreaktionen hergestellt werden und für die Produktion eines polymeren Hydrogels geeignet sind.

Eine weitere Möglichkeit des Einsatzes bei der Herstellung von biologisch abbaubaren polymeren Hydrogelen haben aliphatische/aromatische Copolyester. Diese werden aus Dicarbonsäuren (-und Derivaten)wie Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Azelain-, Sebacin-, Fumar-, 2,2-Dimethylglutar-, Suberin-, 1,3-Cyclopentandicarbon-, 1,4-Cyclohexandicarbon-, 1,3-Cyclohexandicarbon-, Diglycol-, Itacon-, Malein-, 2,5-Norbornandicarbon-, 1,4-Terephthal-, 1,3-Terephthal-, 2,6-Naphthoe-, 1,5-Naphthoesäure, esterbildende Derivate und Mischungen davon und Diolen, z.B. Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl- 1,3 -propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexndiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, Thiodiethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol und Kombinationen davon, bei einer Kondensationsreaktion gebildet. Beispiele für solche aliphatischen/aromatischen Copolyester schließen Mischungen aus Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat), Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat), Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat), Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat), Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat-co-diglycolat), Poly(ethylenglutarat-co-terephthalat), Poly(tetramethylenadipatco-terephthalat), eine 85/15-Mischung von Poly(tetramethylensuccinat-co-terephthalat), Poly(tetramethylen-co-ethylenglutarat-co-terephthalat), Poly(tetramethylen-co-ethylenglutaratco-terephthalat) ein.

Die Verarbeitbarkeit der Proteinmasse kann durch weitere Materialien modifiziert werden, um die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Proteinmasse, aber auch die des Endproduktes zu beeinflussen. Nichteinschränkende Beispiele schließen thermoplastische Polymere, Kristallisationsbeschleuniger oder-hemmer, Geruchsmaskierungsmittel, Vernetzungsmittel, Emulgatoren, Salze, Gleitmittel, Tenside, Cyclodextrine, Schmiermittel, andere optische Aufheller, Antioxidationsmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Flammenhemmstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Proteine und ihre Alkalisalze, Wachse, Klebeharze, Streckmittel und Mischungen davon ein. Diese

Hilfsstoffe werden an die Proteinmatrix gebunden und beeinflussen diese in ihren Eigenschaften.

Der Schmelze können Salze hinzugefügt werden. Nichteinschränkende Beispiele für Salze schließen Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat und Mischungen davon ein. Salze können die Löslichkeit des Proteins in Wasser beeinflussen, aber auch die mechanischen Eigenschaften. Salze können als Bindemittel zwischen den Proteinmolekülen dienen.

Gleitmittel hingegen können die Stabilität des Polymers beeinflussen. Diese können die Klebrigkeit des Polymers herabsetzen und den Reibungskoeffizienten verringern. Polyethylen wäre ein nichteinschränkendes Beispiel.

Die physikalischen Eigenschaften der Polymermasse können durch weitere Proteine beeinflusst werden, diese umfassen ohne Einschränkung pflanzliche Proteine, wie Sonnenblumenprotein oder tierische, wie Gelantine. Wasserlösliche Polysaccharide und wasserlösliche synthetische Polymere, wie Polyacrylsäuren, können die mechanischen Eigenschaften ebenfalls beeinflussen.

Monoglyceride und Diglyceride und Phosphatide, sowie andere tierische und pflanzliche Fette können die Fließeigenschaften des Biopolymers beeinflussen und begünstigen.

Anorganische Füllstoffe gehören ebenfalls zu den möglich Zusatzstoffen und können als Verarbeitungsmittel Verwendung finden. Mögliche Beispiele, ohne den Einsatz zu beschränken, sind Oxide, Silikate, Carbonate, Kalk, Ton, Kalkstein und Kieselgur und anorganische Salze. Stearatbasierende Salze und Kolophonium können zur Modifizierung der Proteinmischung eingesetzt werden.

Aminosäuren, die Bestandteile der Proteine und Peptide können der polymeren Hydrogelmasse hinzugegeben werden, um besondere Faltblattstrukturen oder mechanische Eigenschaften zu verstärken. Ohne Einschränkung werden als Beispiele Glutaminsäure, Histidin, Trytophan usw. genannt.

Kohlenhydrate und Polysaccharide, als auch Amylosen, Oligosaccharide und Chenodesoxycholsäuren können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe eingesetzt werden.

Als zusätzliche Vernetzter können auch Salze, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren und Carbonate, als auch deren Anhydride, Salze und Ester eingesetzt werden. Hydroxyde, Butylester, sowie aliphatische Kohlenwasserstoffe sind weitere Möglichkeiten, die Moleküle untereinander zu vernetzen und Makromoleküle zu bilden.

Der Zusatz weiterer Stoffe wird nicht ausgeschlossen. Speziell können Zusatz- und Hilfsstoffe, wie lipophile, hydrophobe, hydrophile hydroskopische Zusätze, Glanzgeber und Vernetzer vorgesehen sein. Die Zusatz- und Hilfsstoffe sollten insgesamt einen Gewichtsanteil von vorzugsweise ca. 30 Gew.-% bezogen auf das Protein nicht übersteigen. Als lipophile Zusätze können Pflanzenöle, Alkohole, Fette und gewählt werden, die die Polymermasse bereits während des Plastifizierens leicht hydrophobieren. Weiterhin können Wachse und Fette verwendet werden, die der Polymermasse zusätzlich Festigkeit verleihen. Als Wachse werden Carnaubawachs, Bienenwachs, Candelillawachs und andere natürlich gewonnene Wachse bevorzugt.

Nach der Bildung der polymeren Hydrogels kann das MP-Gel oder der gebundene Stoff weiter behandelt werden. Eine hydrophile oder hydrophobe Oberflächenbehandlung kann hinzugefügt werden, um die Oberflächenenergie und die chemische Beschaffenheit des Stoffs einzustellen. Beispielsweise können hydrophobe MP-Gele oder die polymere Hydrogelmasse mit Benetzungsmitteln behandelt werden, um die Absorption von wässrigen Flüssigkeiten zu erleichtern. Ein gebundener Stoff kann auch mit einer topischen Lösung behandelt werden, die Tenside, Pigmente, Gleitmittel, Salz, Enzyme oder andere Materialien enthält, um die Oberflächeneigenschaften des MP-Gels weiter einzustellen.

Damit die MP- Hydrogele den erhöhten Anforderungen durch verbesserte Eigenschaften für einen bestimmten Zweck entsprechen, werden diese in bisher bekannten und beschriebenen Verfahren hergestellt. Dazu wird die Polymermasse mit der erforderlichen Viskosität nach dem aus der Literatur und dem Fachmann bekannten kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren hergestellt, vorzugsweise durch Mischen oder Extrudieren einer Vormischung unter Zusatz von Additiven oder das Anmischen der Polymermasse durch Zudosierung der Grundstoffe und Additive während des Mischens oder Extrudierens.

Die Herstellung von MP-Gelen kann nach bekannten Verfahren z. B. durch Extrusions-Verfahren oder Mischer, Kneter oder Spritzgußmaschine erfolgen.

Das Verfahren, bei dem Wasser als Lösungs- und Plastifizierungsmittel eingesetzt wird, verhindert jegliche arbeitsrechtliche, toxikologische -und zulassungsrechtliche Schwierigkeiten.

Aufgrund der Plastifizierung entspricht die Polymermasse einem Polymer, bei dem die Materialien durch Erwärmung in einen plastischen Zustand überführt und auf diese Weise verformt werden. Die Temperatur überschreitet dabei die Glasübergangstemperatur des Proteins, so dass dieses vom amorphen in den gummiartig plastischen Zustand übergeht.

Nach dem Austritt der Polymermasse z.B. aus dem Extruder kann diese unmittelbar weiter verarbeitet werden, vorzugsweise zu einen Hydrogel im Extrusions-Verfahren.

Die Polymermasse kann alternativ nach Austritt aus der Düse unmittelbar oder in wenigstens einem späteren Verarbeitungsschritt zu einem Hydrogel weiterverarbeitet werden.

In Weiterentwicklung der Erfindung kann die Polymermasse außerdem vor dem Aushärten ein Bad durchlaufen, wobei diese Verfahrensweise nicht besonders bevorzugt und in der Regel nicht erforderlich ist. Alternativ kann die Polymermasse nach dem Austritt aus der Düse einer Sprühbehandlung unterzogen werden. Hierbei können beispielweise Glättungsmittel, Wachse, Lipophile oder Vernetzer auf die Oberfläche der Polymermasse aufgebracht werden. Im Falle von Vernetzern sind die oben angegebenen bevorzugt, also allgemein verschiedene Salzlösungen, bevorzugt Calciumchloridlösung, Dialdehydstärkelösung, oder wässrige Milchsäure. Alternative einer Gasbehandlung oder einer Eisbehandlung oder einer Trockungs- und Anblasbehandlung oder einer Ionenbehandlung oder einer UV- Behandlung oder einer Enzymbehandlung, sowie einer Renaturierung durch Salze oder Veresterung, Veretherung, Verseifung oder einer weiteren Vernetzung, sowie einem Nadelungs-und Wasserstrahlverfestigungsverfahren und dem Kaladrieren usw. unterzogen werden.

Die aus mehreren Bestandteilen bestehenden Hydrogele der vorliegenden Erfindung können in vielen verschiedenen Konfigurationen vorliegen. Bestandteil, wie hier

verwendet, bedeutet definitionsgemäß die chemische Stoffspezies oder das Material. Hydrogele können eine Monokomponenten- oder Mehrkomponentenkonfiguration aufweisen. Komponente, wie hier verwendet, ist definiert als ein separater Teil des MP-Gels, der in einer räumlichen Beziehung zu einem anderen Teil des MP-Gels steht. Das erhaltene MP-Gel kann wiederum auf eine Matrix aufgebracht werden.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen unter anderem darin, dass bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Hydrogelen die Reduzierung von gesundheitlich bedenklichen und umweltschädlichen Stoffen während des Verfahrens und an den Hydrogelen selbst ermöglicht wird. Zudem ist das Hydrogel biologisch abbaubar.

Außerdem können erhebliche Ressourcen an Energie, Wasser, Zeit und Manpower eingespart werden, was den Umweltschutz erhöht und die Wirtschaftlichkeit verbessert. Die besonders vorteilhaften Eigenschaften der MP-Gele werden auf festigende Strukturveränderungen (Textiärstruktur) während des Plastifizierens zurückgeführt.

Die MP-Gele werden bevorzugt mit einem Extrusions-Verfahren hergestellt, um eine höchstmögliche Produktivität zu ermöglichen. Alle dem Fachmann und aus der Literatur bekannten Herstellungsverfahren für beschriebene Hydrogele sind ohne Ausnahme möglich. Erfindungswesentlich ist die Herstellung eines homogen plastifizierten Polymers, vorzugsweise eines biogenen Biopolymers, welches vorzugsweise biologisch abbaubar ist. Leider konnten auf dieser Basis bis heute keine Hydrogele entwickelt werden, die wasserbeständig und hinreichend beständig sind. Bevorzugt soll die Verwendung erdölbasierender Rohstoffe und oder organischer Lösungsmittel, besonders bei Hydrogelen für Wundauflagen, Babyartikel und Kosmetik, um nur einige Beispiele zu nennen, reduziert oder sogar ausgeschlossen werden.

Die Herstellung von Hydrogelen , die vorzugsweise aus nachwachsenden Rohstoffen, mit einem Anteil von Milchproteinen hergestellt werden und mit Eigenschaften wie Wasserbeständigkeit, ausreichende mechanische Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Zerreißfestigkeit, antibakteriell und biologisch abbaubar sind, sowie die Möglichkeit besteht, durch Veränderung der Rohstoffzugaben entsprechen der Anforderungen des Verwendungszweckes, die Eigenschaften der MP-Gele zu beeinflussen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten MP-Gele und ihre

Flächengebilde können in zahlreichen Anwendungsbereichen eingesetzt werden und ganz oder teilweise aus den Flächengebilden bestehen, bevorzugte Beispiele ohne Einschränkung sind Arzneimittelfreisetzungsvorrichtungen, die für systemische, intratumorale, subkutane, topische, transdermale und rektale Anwendungen verwendet werden könnten; Wundverbände oder künstliche Haut; feste befeuchtete Reaktionsmedien für diagnostische Kits für eine Verwendung bei der Grundlagenforschung (PCR, RT-PCR, in situ-Hybridisierung, in situ-Markierung mit Antikörpern oder anderen Markern, wie Peptiden, DNA- oder RNA-Sonden, Arzneimitteln oder Hormonen usw.) usw.; Transportmedien für Zellen, Gewebe, Organe, Eier, Organismen, usw.; Gewebekulturmedien, mit oder ohne Wirkstoffe, für die Grundlagenforschung oder kommerzielle und therapeutische Anwendungen; Elektrodenmaterialien (mit oder ohne Enzyme); Iontophoresemembranen; schützende befeuchtete Medien für Gewebeschnitte (wie Ersatz-Deckgläschen für Mikroskop-Objektträger); und Matrices für die Immobilisierung von Enzymen oder Proteinen für eine in viva, in vitro- oder ex vivo-Verwendung als therapeutische Mittel, Bioreaktoren oder Biosensore; kosmezeutische Anwendungen, wie Haut-Hydratisierungsmittel oder Moisturizer/Feuchthaltemittel, sowie Kontaktlinsen, Windeln und Binden, Wasser- oder Exsudat-Absorptionsmittel in Wundverbänden, Arzneimittelfreisetzung, Implantate und Coatings.

Beispiele

Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben. Das Ausführungsbeispiel dient allein illustrativen Zwecken und soll die Erfindung nicht beschränken. Der Fachmann kann anhand dieses Ausführungsbeispiels und mit Hilfe seines Fachwissens weitere Ausführungsmöglichkeiten durch Variation der Parameter auffinden.

Beispiel 1: Herstellung einer Milchprotein Polymermasse. Die Extrusion erfolgt mit einem Zweischneckenextruder Typ 30 E der Fa. Dr. Collin mit einem Durchmesser von 30 mm. Die Herstellung des MP-Gels erfolgt durch Extrusionstechnik.

Die Heizung erfolgt über 4 Zylinderheizzonen mit folgendem Temperaturablauf 65 °C, 74 °C, 75 °C, 60°C:

Temperatur	65	74	74	74	75	60
Funktion	Materialzufuhr	Wasserzufuhr	Plastifizierungszone	Ausstoßzone	Kopf	Düse
Heizzone	I	II	II	II	III	IV

Das Caseinpulver wird über eine Rüttelrinne aufgegeben. Über eine Schlauchpumpe erfolgt die Zugabe von Wasser. Durch weitere Dosierungseinrichtungen werden die Additive zugegeben. Die Polymermasse wird über ein Extrusion-Verfahren zu einem Hydrogel verarbeitet.

Der Extrusionsablauf und die Verarbeitung der Polymermasse zu einem Hydrogel werden zusätzlich durch Figur 1 verdeutlicht. Über eine Dosiereinrichtung 1 werden die Rohstoffe in den Extruder 2 zudosiert und die Polymermasse angemischt. Von dort aus wird sie durch eine Düse 3 einer Nachbehandlung 4 zugeführt.

Bezugszeichenliste

1 Dosiereinrichtung

2 Extruder

3 Düse

4 Nachbehandlung

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Milchprotein-Gelen, -Hydrogelen, -Hydrokolloiden und –Superabsorbern (MP-Gele), gebildet aus einem homogenen Polymer auf der Basis von aus Milch gewonnenen Proteinen, die unter Zuführung von Wärme und eines Plastifizierungsmittels plastifiziert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermasse mittels eines Extruders ausgegeben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das aus Milch gewonnene Protein entweder durch Ausfällen aus Milch in situ hergestellt wird oder in Form eines zuvor separat gewonnenen und ggf. aufbereiteten Proteins oder einer Eiweißfraktion eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Milch gewonnenen Proteine aus Bakterien gewonnen werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Milch gewonnenen Proteine durch Gasbehandlung oder Filtration gewonnen werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Milch gewonnenen Proteine Milchproteinderivate sind.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Herstellungsverfahren der Hydrogele oder Superabsorber kontinuierlich durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des homogenen Polymers, bestehend aus makromolekularen Gelen und/oder – Lösungen durch einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Prozess unter mechanischer Beanspruchung erfolgt, wobei die Polymermasse

vorzugsweise im Mischer, Kneter, Spritzgußmaschine oder Extruder plastifiziert wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Plastifizierungsmittel ein Bestandteil der Makromoleküle ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Milch gewonnenen Proteine, insbesondere Casein, Lactalbumin, oder Sojaeiweiß, aus Ziegenmilch, Schafsmilch, Kuhmilch oder Sojamilch gewonnen werden.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Plastifizierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe: Wasser, wässrige Kohlenhydratlösung und insbesondere wässrige Polysaccharide, Proteine, Alkohol, Polyalkohol, Fette, Säuren, Aminosäure, Peptide, Salze, Kationen, Enzyme oder Mischungen dieser Mittel, sowie deren Oxidation.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem zu plastifizierenden Ausgangsstoff weitere Zusatz- und Hilfsstoffe zugefügt werden, wahlweise durch Zumischen vor oder während des Plastifizierens

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das MP-Gel, im Wesentlichen wasserbeständig, elastisch, antibakteriell, biologisch abbaubar ist und gewebeähnliche mechanische Eigenschaften besitzt.

14. Verfahren zur Herstellung von MP-Gelen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein aus Milch gewonnenes Protein gemeinsam mit einem Plastifizierungsmittel unter mechanischer Beanspruchung plastifiziert und vorzugsweise durch eine Düse gepresst wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Plastifizieren bei Temperaturen bis 140°C durchgeführt wird.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das MP-Gel getrocknet und nachbehandelt wird, indem es vorzugsweise ein

Bad durchläuft, einer Sprühbehandlung, einer Gasbehandlung, einer Eisbehandlung, einer Trockungs- und Anblasbehandlung, einer Ionenbehandlung, einer UV-Behandlung, Infrarotbehandlung, einer Enzymbehandlung, einen Nadelungs und Wasserstrahlverfestigungsverfahren, sowie einer Renaturierung durch Salze oder Alkohole, Ester und Ether, Veresterung, Verseifung oder Veretherung einer weiteren Vernetzung oder Beschichtung , dem Kalandrieren usw. unterzogen wird.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das MP-Gel durch chemische oder enzymatische Mittel destrukturiert, oxidiert oder derivatisiert wird.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Polymere und Polyssaccharide funigizide, antibakterielle und antivirale Eigenschaften haben und/oder als Naturheilmittel gelten.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Carbonsäuren, Dicarbonsäuren und Carbonate, sowie deren Salze, Ester, sowie Fettsäuren, vorzugsweise biologisch abbaubar, für die Mischung verwendet werden.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass aliphatische Ester und alipathische Amidcopolymere, vorzugsweise biologisch abbaubar, für die Mischung verwendet werden.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelmasse während oder nach dem Prozess durch chemische oder enzymatische Mittel destrukturiert, oxidiert, derivatisiert, verethert, verestert oder verseift wird.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Aminosäuren für die Mischung eingesetzt werden.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das MP-Gel mit Proteaseninhibitoren, insbesondere Enzymen, Tensiden,

Säuren, Serpinen, Phenolischen Molekülen aus Pflanzen, oder Polysacchariden, versetzt oder nachbehandelt wird.

24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das Proteinausgangsmaterial von einer beliebigen Quelle stammt, insbesondere tierisch, pflanzlich oder mikrobiell ist.

25. MP-Gel, aufweisend ein thermisch-mechanisch plastifiziertes Milchprotein, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

26. Verwendung eines MP-Gels nach Anspruch 25 für die Anwendung auf Materialien ohne Einschränkung, insbesondere textile Flächengebilde, Matrices und Folien, z.B. Webwaren wie Geweben, Maschenwaren, Gewirken und Gestricken oder Textilverbundstoffen wie Filz und Vliesstoffen, aber auch als Matrix selbst oder Verbund mit anderen Materialien.

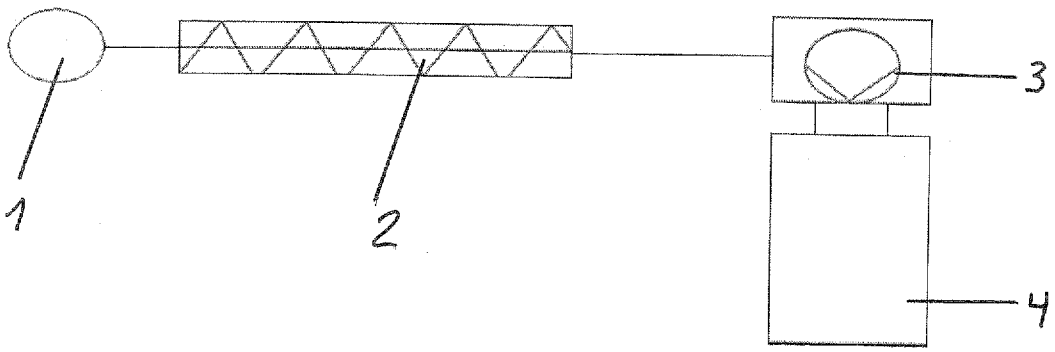


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L89/00 C08J3/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L C08J

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, BIOSIS, EMBASE, MEDLINE, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2012/079760 A1 (DOMASKE ANKE [DE]) 21 June 2012 (2012-06-21) the whole document	1-26

X	Gösta Bylund: "Casein", Dairy Processing Handbook/chapter 20, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 395-403, XP055055263, Retrieved from the Internet: URL:http://www.ales2.ualberta.ca/afns/courses/nufs403/PDFs/chapter20.pdf [retrieved on 2013-03-05]	1-3, 5-18, 24-26
Y	the whole document	4,19-23

X	US 2 521 738 A (MCMEEKIN THOMAS L ET AL) 12 September 1950 (1950-09-12)	1-3, 5-18, 24-26
Y	the whole document	4,19-23

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 March 2013	19/03/2013

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

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072420

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 051 423 A2 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 12 May 1982 (1982-05-12)	1-3, 5-18, 24-26
Y	the whole document	4,19-23

X	US 2 338 917 A (ANTONIO FERRETTI) 11 January 1944 (1944-01-11)	1-3, 5-18, 24-26
Y	the whole document	4,19-23

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/072420

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012079760 A1	21-06-2012	DE 102010054661 A1	28-06-2012
		WO 2012079760 A1	21-06-2012
US 2521738 A	12-09-1950	NONE	
EP 0051423 A2	12-05-1982	AU 545518 B2	18-07-1985
		AU 7683181 A	06-05-1982
		CA 1171722 A1	31-07-1984
		DE 3165264 D1	06-09-1984
		EP 0051423 A2	12-05-1982
		IE 51824 B1	01-04-1987
		JP 57132846 A	17-08-1982
		JP 59015616 B	10-04-1984
		NZ 198737 A	30-11-1983
US 2338917 A	11-01-1944	BE 426618 A	06-03-2013
		BE 433999 A	06-03-2013
		CH 219103 A	31-01-1942
		CH 220176 A	31-03-1942
		CH 221566 A	15-06-1942
		CH 227103 A	31-05-1943
		DE 708977 C	02-08-1941
		DE 752701 C	02-08-1951
		DE 903737 C	08-02-1954
		DE 905418 C	01-03-1954
		DE 908905 C	06-03-2013
		DE 922967 C	31-01-1955
		DK 752701 A	06-03-2013
		FR 50776 E	28-03-1931
		FR 834443 A	21-11-1938
		GB 510131 A	27-07-1939
		GB 510616 A	04-08-1939
		GB 510656 A	04-08-1939
		GB 511160 A	07-08-1939
		GB 528428 A	29-10-1940
		NL 49876 C	06-03-2013
		NL 65276 C	06-03-2013
		NL 68397 C	06-03-2013
		NL 70868 C	06-03-2013
		US 2338917 A	11-01-1944

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/072420

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08L89/00 C08J3/18
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L C08J

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, BIOSIS, EMBASE, MEDLINE, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2012/079760 A1 (DOMASKE ANKE [DE]) 21. Juni 2012 (2012-06-21) das ganze Dokument -----	1-26
X	Gösta Bylund: "Casein", Dairy Processing Handbook/chapter 20, 1. Januar 1995 (1995-01-01), Seiten 395-403, XP055055263, Gefunden im Internet: URL:http://www.ales2.ualberta.ca/afns/courses/nufs403/PDFs/chapter20.pdf [gefunden am 2013-03-05]	1-3, 5-18, 24-26
Y	das ganze Dokument -----	4,19-23
X	US 2 521 738 A (MCMEEKIN THOMAS L ET AL) 12. September 1950 (1950-09-12)	1-3, 5-18, 24-26
Y	das ganze Dokument -----	4,19-23
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. März 2013	19/03/2013

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

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/072420

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 051 423 A2 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 12. Mai 1982 (1982-05-12)	1-3, 5-18, 24-26
Y	das ganze Dokument	4,19-23

X	US 2 338 917 A (ANTONIO FERRETTI) 11. Januar 1944 (1944-01-11)	1-3, 5-18, 24-26
Y	das ganze Dokument	4,19-23

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/072420

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012079760 A1	21-06-2012	DE 102010054661 A1	28-06-2012
		WO 2012079760 A1	21-06-2012
US 2521738 A	12-09-1950	KEINE	
EP 0051423 A2	12-05-1982	AU 545518 B2	18-07-1985
		AU 7683181 A	06-05-1982
		CA 1171722 A1	31-07-1984
		DE 3165264 D1	06-09-1984
		EP 0051423 A2	12-05-1982
		IE 51824 B1	01-04-1987
		JP 57132846 A	17-08-1982
		JP 59015616 B	10-04-1984
		NZ 198737 A	30-11-1983
US 2338917 A	11-01-1944	BE 426618 A	06-03-2013
		BE 433999 A	06-03-2013
		CH 219103 A	31-01-1942
		CH 220176 A	31-03-1942
		CH 221566 A	15-06-1942
		CH 227103 A	31-05-1943
		DE 708977 C	02-08-1941
		DE 752701 C	02-08-1951
		DE 903737 C	08-02-1954
		DE 905418 C	01-03-1954
		DE 908905 C	06-03-2013
		DE 922967 C	31-01-1955
		DK 752701 A	06-03-2013
		FR 50776 E	28-03-1931
		FR 834443 A	21-11-1938
		GB 510131 A	27-07-1939
		GB 510616 A	04-08-1939
		GB 510656 A	04-08-1939
		GB 511160 A	07-08-1939
		GB 528428 A	29-10-1940
		NL 49876 C	06-03-2013
		NL 65276 C	06-03-2013
		NL 68397 C	06-03-2013
		NL 70868 C	06-03-2013
		US 2338917 A	11-01-1944