

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50544/2012
(22) Anmeldetag: 26.11.2012
(43) Veröffentlicht am: 15.03.2014

(51) Int. Cl. : **C08K 3/00** (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
EP 2324984 A1
WO 199947595 A1 AT 502373 A4

(73) Patentanmelder:
Wenatex Forschung - Entwicklung - Produkti-
on GmbH
5020 SALZBURG (AT)

(54) **Antimikrobielles Mittel zum biociden Ausrüsten von Polymeren, insbesondere von Schaumstoffen**

(57) Es wird ein antimikrobielles Mittel zum biociden Ausrüsten von Polymeren, insbesondere von Schaumstoffen, auf der Basis eines feinkörnigen Silber-Zink-Zeoliths A beschrieben. Um die biocide Wirkung zu steigern, wird vorgeschlagen, dass dem feinkörnigen Silber-Zink-Zeolith A Zinkoxidpulver zugemischt ist.

Patentanwälte
Dipl.-Ing. Helmut Hübscher
Dipl.-Ing. Karl Winfried Hellmich
Spittelwiese 7, A 4020 Linz

(38885) II

Zusammenfassung

Es wird ein antimikrobielles Mittel zum biociden Ausrüsten von Polymeren, insbesondere von Schaumstoffen, auf der Basis eines feinkörnigen Silber-Zink-Zeoliths A beschrieben. Um die biocide Wirkung zu steigern, wird vorgeschlagen, dass dem feinkörnigen Silber-Zink-Zeolith A Zinkoxidpulver zugemischt ist.

(38885) II

Die Erfindung bezieht sich auf ein antimikrobielles Mittel zum biociden Ausrüsten von Polymeren, insbesondere von Schaumstoffen, auf der Basis eines feinkörnigen Silber-Zink-Zeolith A.

Zur biociden Ausrüstung von Schaumstoffen, insbesondere von offenzelligen Weichschaumstoffen auf Polyurethanbasis, ist es bekannt, silberhaltige Gläser einzusetzen. Das aus einem solchen silberhaltigen Glas bestehende antimikrobielle Mittel wird in üblicher Weise der Polyolkomponente zugemischt, bevor durch eine Polyadditionsreaktion mit einer Isocyanatkomponente unter Einwirkung eines Treibmittels der biocid ausgerüstete Polyurethanschaumstoff erhalten wird. Eine ähnliche antimikrobielle Wirkung hat die Zumischung von feinkörnigem Silberzeolith A. Nachteilig bei diesen antimikrobiellen Mitteln sind jedoch die durch den Silbergehalt verursachten, vergleichsweise hohen Kosten. Um den Silberanteil zu senken, wurde bereits vorgeschlagen, anstelle einiger Natriumionen im Silberzeolith A mit der Summenformel $\text{Na}_{11}\text{Ag}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ Zink einzubauen, sodass sich ein Silber-Zink-Zeolith mit der Summenformel $\text{Na}_7\text{AgZn}_2(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ergibt. Dies ist jedoch nur begrenzt möglich, wenn die Zeolith-A-Struktur beibehalten werden soll. Aus diesem Grunde kann im Silber-Zink-Zeolith A typischerweise nur mit einem Zinkoxidanteil von etwa 7 Gew.% gerechnet werden. Mit dem sich durch den Einbau von Zink im Silber-Zink-Zeolith ergebenden Zinkoxidanteil kann eine geringfügig verbesserte antimikrobielle Wirkung erzielt werden. Die Kostenersparnis fällt jedoch vergleichsweise gering aus, weil der Silbergehalt des Silberzeoliths A von etwa 4,65 Gew.% lediglich auf einen Anteil von etwa 4,5 Gew.% beim Silber-Zink-Zeolith A gesenkt wird.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein antimikrobielles Mittel zur biociden Ausrüstung von Polymeren, insbesondere von Schaumstoffen, auf der Basis von Silber-Zink-Zeolith A so auszugestalten, dass unter vorteilhaften wirtschaftlichen Bedingungen die antimikrobielle Wirkung gesteigert werden kann.

Ausgehend von einem antimikrobiellen Mittel zum biociden Ausrüsten von Polymeren löst die Erfindung die gestellte Aufgabe dadurch, dass dem feinkörnigen Silber-Zink-Zeolith A Zinkoxidpulver zugemischt wird.

Durch das Zumischen des Zinkoxidpulvers zum Silber-Zink-Zeolith A, kann in überraschender Weise die biocide Wirkung der mit einem solchen antimikrobiellen Mittel ausgerüsteten Schaumstoffe merklich gesteigert werden. Dies ist deshalb erstaunlich, weil die Verwendung eines Zinkoxidpulvers in Verbindung mit einem feinkörnigen Silberzeolith A (ohne Zinkoxidanteil) eher eine Verschlechterung der antimikrobiellen Wirkung mit sich bringt. Aufgrund der Steigerung der biociden Wirkung des erfindungsgemäßen antimikrobiellen Mittels kann entweder die höhere biocide Wirkung genützt oder der Anteil des antimikrobiellen Mittels aus wirtschaftlichen Gründen herabgesetzt werden, ohne hinsichtlich der angestrebten biociden Wirkung einen Nachteil im Vergleich zum Stand der Technik in Kauf nehmen zu müssen.

Um die angestrebte biocide Wirkung für übliche Anwendungsfälle sicherstellen zu können, kann die Mischung aus dem feinkörnigen Silber-Zink-Zeolith A und dem Zinkoxidpulver einen Anteil an Zinkoxidpulver haben, der der zwei- bis zwanzigfachen Menge des Zinkoxidanteils im Silber-Zink-Zeolith A entspricht. Besonders vorteilhafte Wirkungen ergeben sich, wenn die Mischung aus Silber-Zink-Zeolith A und Zinkoxidpulver eine dem Zehn- bis Zwanzigfachen der Zinkoxidmenge im Silber-Zink-Zeolith A entsprechende Menge an Zinkoxidpulver aufweist.

Wie bereits ausgeführt wurde, hängt die Wirkung der biociden Ausrüstung eines Schaumstoffs nicht nur von den antimikrobiellen Eigenschaften, sondern auch von der Menge und der spezifischen Oberfläche des eingesetzten Mittels ab. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, ein Zinkoxidpulver mit einer spezifischen Oberfläche

zwischen 2 und 10 m²/g zu verwenden. Bevorzugt werden Zinkoxidpulver mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 4 und 8 m² eingesetzt, was einer durchschnittlichen Korngröße zwischen 200 und 400 nm entspricht.

Um die Wirkung des erfindungsgemäßen antimikrobiellen Mittels zu testen, wurde dieses Mittel in unterschiedlichen Mengen mit unterschiedlichen Anteilen an freiem Zinkoxid einer Polyolkomponente zugegeben und diese Polyolkomponente mit einer Isocyanatkomponente zur Schäumungsreaktion in einem offenen Gefäß vermischt.

Die Prüfung hinsichtlich der antimikrobiellen Aktivität erfolgte gemäß dem japanischen Industriestandard JIS Z 2801:2000. Als Testbakterien wurden *Escherichia coli* (DSM 787) und *Staphylococcus aureus* (DSM 346) verwendet, wobei die Reduktionszahl IR zur Quantifizieren der Wirksamkeit der biociden Ausrüstung der Proben ermittelt wurde. Mit einem Reduktionsfaktor von 2 ist eine deutlich antimikrobielle Wirkung der bewerteten Proben gegeben, die mit zunehmendem Reduktionsfaktor logarithmisch steigt.

Die Polyolkomponente umfasste 99 g eines trifunktionellen Basispolyols (Molekulargewicht 2500 bis 3000 g/mol), 3,5 g Wasser als Treibmittel, 1,2 g eines Silikonstabilisators und 1,3 g eines Schäumungskatalysators. Die Disocyanatkomponente wies 65 g Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gehalt an der Isocyanatgruppe von 29,5 Gew.% auf. Nach der Zugabe eines erfindungsgemäßen antimikrobiellen Mittels wurde die Isocyanatkomponente und die Polyolkomponente durch eine Polyadditionsreaktion zu einem offenzelligen Weichschaumstoff mit einem Raumgewicht von ca. 40 kg/m³ umgesetzt.

Beispiel 1: Der Polyolkomponente wurde 1 g eines Silber-Zink-Zeoliths A mit der Summenformel $\text{Na}_7\text{AgZn}_2(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt, das einen Silberanteil von 4,5 Gew.% und einen Anteil an Zinkoxid von 7 Gew.% enthielt.

Beispiel 2: Als antimikrobielles Mittel diente 1 g eines Silber-Zink-Zeoliths A entsprechend dem Beispiel 1, jedoch wurden diesem Silber-Zink-Zeolith A 1,05 g Zin-

koxid mit einer spezifischen Oberfläche von 8 m²/g zugemischt. Das Mengenverhältnis des im Silberzeolith gebundenen Zinkoxids und des dem Zeolithpulver zugemischten Zinkoxids ergab sich somit zu 1 : 15.

Beispiel 3: Zur biociden Ausrüstung des Schaumstoffs wurde 1 g eines Silberzeoliths A mit der Summenformel $\text{Na}_{11}\text{Ag}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ mit einem Silbergehalt von 4,65 Gew.% mit 0,07 g Zinkoxid mit einer spezifischen Oberfläche von 8 m²/g gemischt. Dieser Zinkoxidzusatz entspricht mengenmäßig dem Zinkoxidgehalt des Silber-Zink-Zeoliths A gemäß Beispiel 1.

Beispiel 4: Als antimikrobielles Mittel wurde gemäß Beispiel 3 ein Silberzeolith A in einer Menge von 1 g mit 1,40 g Zinkoxid (spezifische Oberfläche 8 m²/g) gemischt. Dieser Zinkoxidzusatz entspricht der 20fachen Menge des Zinkoxidgehalts des Silber-Zink-Zeoliths A nach Beispiel 1.

Mit den antimikrobiellen Mitteln gemäß den Beispielen 1 bis 4 wurden unter sonst übereinstimmenden Bedingungen Proben 1 bis 4 aus offenzelligem Weichschaumstoff in der angegebenen Weise hergestellt und die antimikrobielle Aktivität gemäß dem japanischen Industriestandard JIS Z 2801:2000 durch Bestimmung des Reduktionsfaktors IR für *Escherichia coli* (grampositiv) und *Staphylococcus aureus* (gramnegativ) nach einer Wochenfrist bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Probe-Nr.	IR E.coli	IR S.aureus
1	2,1	2,3
2	3,8	4,3
3	2,2	2,4
4	2,3	2,6

Aus den Reduktionsfaktoren lässt sich unmittelbar entnehmen, dass die Zugabe eines Zinkoxidpulvers zu einem Silberzeolith A (ohne Zinkoxidgehalt) gemäß den Bei-

spielen 3 und 4 keine entscheidende Verbesserung der antimikrobiellen Wirkung im Vergleich zu einer biociden Ausrüstung mit einem einen Zinkoxidgehalt aufweisenden Silber-Zink-Zeolith A gemäß Beispiel 1 mit sich bringt, dass aber ein erfindungsgemäßes antimikrobielles Mittel aus einem Silber-Zink-Zeolith A mit einem gebundenen Zinkoxidanteil von etwa 7 Gew.% und aus einem zugemischten freien Zinkoxidanteil gemäß Beispiel 2 eine überraschende Steigerung der biociden Wirkung mit sich bringt, wie dies die Probe 2 verdeutlicht. Es kann daher der Anteil des Silber-Zink-Zeoliths A erheblich verringert werden, um eine dem Silberzeolith A vergleichbare biocide Wirkung sicherstellen zu können, was erhebliche wirtschaftliche Vorteile mit sich bringt, ohne auf eine ausreichende biocide Wirkung verzichten zu müssen.

Patentanwälte
Dipl.-Ing. Helmut Hübscher
Dipl.-Ing. Karl Winfried Hellmich
Spittelwiese 7, A 4020 Linz

(38885) II

Patentansprüche

1. Antimikrobielles Mittel zum biociden Ausrüsten von Polymeren, insbesondere von Schaumstoffen, auf der Basis eines feinkörnigen Silber-Zink-Zeoliths A, dadurch gekennzeichnet, dass dem feinkörnigen Silber-Zink-Zeolith A Zinkoxidpulver zugemischt ist.
2. Antimikrobielles Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus dem feinkörnigen Silber-Zink-Zeolith A und dem Zinkoxidpulver einen Anteil an Zinkoxidpulver aufweist, der der zwei- bis zwanzigfachen Menge des Zinkoxidanteils im Silber-Zink-Zeolith A entspricht.
3. Antimikrobielles Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Silber-Zink-Zeolith A und Zinkoxidpulver eine dem Zehn- bis Zwanzigfachen der Zinkoxidmenge im Silber-Zink-Zeolith A entsprechende Menge an Zinkoxidpulver aufweist.
4. Antimikrobielles Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Zinkoxidpulver eine spezifische Oberfläche zwischen 2 und 10 m²/g aufweist.
5. Antimikrobielles Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Zinkoxidpulver eine spezifische Oberfläche zwischen 4 und 8 m²/g aufweist.

Linz, am 26. November 2012

Wenatex
Forschung - Entwicklung - Produktion GmbH durch:
/DI Helmut Hübscher/
(elektronisch signiert)