



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 12 874 T2** 2007.02.01

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 450 609 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 12 874.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/13362**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 787 846.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/047349**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.11.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **A01N 59/16** (2006.01)
A01N 25/34 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

334594 P	03.12.2001	US
02004913	05.03.2002	EP
02012030	31.05.2002	EP

(73) Patentinhaber:

Luisi & Clement GmbH, 42781 Haan, DE

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**JIANG, Shangxin, Shanghai, CN; LUISI, Isabella,
42781 Haan, DE; CLEMENT, Sigrun, 52525
Heinsberg, DE**

(54) Bezeichnung: **ANTIMIKROBIELLES VERBUNDMATERIAL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verbundmaterial, das einen Mikroteilchenträger umfasst, der von anorganischen Teilchen abgeleitet ist und auf dem Metallionen und Nichtmetallkationen gebunden sind, auf ein Verfahren zur Herstellung des Verbundmaterials und auf seine Verwendung.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Im vergangenen Jahrzehnt gab es eine Reihe von Erfindungen und Entwicklungen in Bezug auf nicht-medikamentöse antibakterielle Materialien. Einige dieser Materialien werden als Beschichtungen von Metallionen auf die Oberfläche von Geräten aufgebracht. Andere bilden eine scharfkantige Mikrooberfläche, die Bakterienzellen während des Kontakts zerstört. Es gibt auch einige Materialien, in denen Metallionen (z.B. Ag^+ , Cu^{2+} oder Zn^{2+}) an Gewebe oder Teilchen gebunden werden, um eine antibakterielle Wirkung zu erzielen. So bezieht sich FR 2 793 386 auf die Herstellung von bakteriziden Zusammensetzungen, die silber-, kupfer- oder zinkausgetauschte Zeolithe enthalten.

[0003] Verbundmaterialien, die einen Mikropartikel (Zeolith) und entweder kationische Farbstoffe, wie Phthalocyanin-Farbstoffe oder Metallchelate, umfassen, wurden in DE 1 991 395 beschrieben. Der Einschluss von Farbstoffen (Phthalocyaninen) oder Metallchelaten als Gäste in einem Molekularsieb (Zeolith) wurde in Advanced Materials, 1994, 6, Nr. 11, untersucht.

[0004] Mit den vorhandenen nichtmedikamentösen antibakteriellen Materialien sind mehrere Probleme verbunden, wie hohe Herstellungs-, Lagerungs- und Transportkosten. Bei den vorhandenen Materialien werden entweder Metallionen- oder Nicht-Metallionen-Bindungsverfahren verwendet, die nicht für effiziente antibakterielle Wirkungen sorgen.

[0005] Dementsprechend besteht ein Bedürfnis nach der Entwicklung eines neuen Materials, das relativ kostengünstig in Herstellung, Lagerung, Transport und Entsorgung ist und gleichzeitig für Anwendungen hocheffizient ist.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0006] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf:

- (1) ein Verbundmaterial ("Verbundstoff der Erfindung"), das einen Mikroteilchenträger umfasst, wobei Metallionen und Nichtmetallkationen an die Oberfläche des Trägers gebunden sind, wobei der Mikroteilchenträger im Wesentlichen aus polymeren anorganischen Teilchen besteht (d.h. es ist ein anorganischer Mikroteilchenträger);
- (2) ein Verfahren zur Herstellung des Verbundmaterials gemäß dem obigen Punkt (1), das das Binden eines Metallions und/oder des Nichtmetallkations an die Oberfläche der organischen oder anorganischen Teilchen umfasst;
- (3) einen Teppich, ein Tuch, einen Wischer, Textilstoff, Kautschuk, Filter, Lack, Polyschield, Latex, Leim oder Kleber, der bzw. das den Verbundstoff gemäß dem obigen Punkt (1) umfasst;
- (4) einen Polyurethan-Weichschaum, der den Verbundstoff gemäß dem obigen Punkt (1) umfasst;
- (5) ein Verfahren zur Herstellung des Polyurethan-Weichschaums gemäß dem obigen Punkt (4), das das Herstellen eines Gemischs aus dem Verbundstoff und einem Polyurethan-Prepolymer oder -Bindemittel und das Polymerisieren des Gemischs umfasst; und
- (6) eine pharmazeutische, veterinärmedizinische, kosmetische oder antibakterielle Zusammensetzung, die den Verbundstoff gemäß dem obigen Punkt (1) umfasst.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0007] Gemäß der vorliegenden Erfindung bezieht sich "Bindung" auf jede Art der chemischen Wechselwirkung (z.B. kovalente chemische Bindung, ionische Wechselwirkung, nichtionische oder hydrophobe Wechselwirkung) zwischen den Teilchen und den Metallionen bzw. Nichtmetallkationen. Bei den anorganischen Teilchen bedeutet "Bindung" in den meisten Fällen, ohne dass wir uns auf eine spezielle Theorie festlegen wollen, eine Salzbindung zwischen den negativen Ladungen auf der Oberfläche des Teilchens und den Metallionen und den Nichtmetallkationen.

[0008] Gemäß der Erfindung bedeutet "Bindung" nicht, dass das Salz eines Kations mit einer niedermolekularen, nichtpolymeren organischen oder anorganischen Verbindung in eine Matrix aus Kleber eingebettet wird,

um zum Beispiel das Kation an einem Polymer zu fixieren.

[0009] Der Ausdruck "im Wesentlichen bestehend aus" gemäß der Erfindung bedeutet einen Gehalt von mehr als 90 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt mehr als 99 Gew.-%.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das anorganische Teilchen ein mikroporöses Silicat, wie Zeolith, Cordierit und Diatomit. Das mikroporöse Silicat hat eine große Menge von Mikroporen, die durch Kationenaustausch Silber (was zu einem Silber-Zeolith-Komplex führt), kostengünstige Substanzen (Ionen) der Silberreihe, wie Kupferionen oder Zinkionen, und die Nichtmetallkationen, wie kationische Farbstoffe, adsorbieren können. Der resultierende Verbundstoff hat antimikrobielle und schimmelbeständige Breitbandwirkung, ohne die grundlegenden Eigenschaften des Trägers zu ändern. Er kann auf elektrischen Haushaltsgeräten, Kunststoffen, Kunststofffolien, Gebäudebeschichtungen, Keramiken, Kautschukartikeln usw. verwendet werden.

[0011] Die vorliegende Erfindung umfasst auch Verbundmaterialien, die sowohl anorganische als auch organische Teilchen als Mikroteilchenträger umfassen.

[0012] Die Metallionen sind Ionen der Silberreihe einschließlich unter anderem Silberionen (Ag^+), Kupferionen (Cu^{2+}) und Zinkionen (Zn^{2+}). Die obigen Ionen können getrennt oder als Gemisch verwendet werden.

[0013] Das Nichtmetallkation ist vorzugsweise eine stickstoffhaltige Verbindung mit einer positiven Ladung, und es kann sich dabei um irgendeine antibakterielle aliphatische oder aromatische Amin- oder Ammoniumverbindung handeln. Zu diesen Kationen zählen unter anderem gesättigte oder ungesättigte protonierte Heterocyclen, die protoniert werden können oder (von vorneherein) wenigstens eine positive Ladung aufweisen und wenigstens ein Stickstoffatom enthalten, z.B. gesättigte Heterocyclen (wie Pyrrolidin, Imidazolidin, Piperidin, Piperazin, Azepan, Azepin, Morpholin, DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) etc.) und ihre Derivate (wie N-Methylmorpholin usw.), ungesättigte Heterocyclen mit wenigstens einer Doppelbindung oder Heteroaromaten (wie DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en), DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en), Imidazol, Triazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Triazin, Tetrazin etc.) und ihre Derivate (wie substituierte Heterocyclen (z.B. Lutidin, Collidin etc.) oder aminosubstituierte Heterocyclen (z.B. DMAP (4-N,N-Dimethylaminopyridin) etc.), benzokondensierte Heteroaromaten (wie Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenazin etc.) und ihre Derivate, Ammoniumverbindungen, Mono-, Di-, Trialkyl-(oder -aryl)amine (die protoniert werden können) (wie Butylamin, Dibutylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Diisopropylethylamin, Benzyl-N,N-diethylamin, Benzyl-N,N-dipropylamin, Benzyl-N,N-dibutylamin etc.), Tetraalkyl-(oder -aryl)-ammonium (wie Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, Tetrabutylammonium, Benzyl-N,N,N-triethylammonium, Benzyl-N,N,N-tripropylammonium, Benzyl-N,N,N-tributylammonium, Dibenzyl-N,N-diethylammonium etc.) und ihre Derivate, kationische Farbstoffe, wie zum Beispiel Basic Green, kationisches Brillantblau, Methin-Farbstoffe, Enamin-Farbstoffe, Styryl-Farbstoffe, Cyanin-Farbstoffe, Mono- und Diazadimethin-Farbstoffe, Diphenylmethan- und Triphenylmethan-Farbstoffe, Xanthen-Farbstoffe, Azin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe, Phthalocyanin-Farbstoffe, Perinon-Farbstoffe, Naphthalimid-Farbstoffe, Chinophthalon-Farbstoffe, Neutrocyanin-Farbstoffe, Nitro-Farbstoffe etc. Besonders bevorzugte Nichtmetallkationen sind die oben genannten kationischen Farbstoffe, insbesondere Basic Green, kationisches Brillantblau, Methan-Farbstoffe und Triptylmethan-Farbstoffe, von denen Basic Green und kationisches Brillantblau am meisten bevorzugt sind.

[0014] Der Verbundstoff der Erfindung hat antibakterielle Eigenschaften, ist schimmelbeständig und liegt in fester Form und im Allgemeinen in Pulverform vor. Die bevorzugte Pulvergröße ist 200 bis 50 mesh. Die Farbe des Verbundstoffs erscheint je nach den Farbstoffen, die während des Herstellungsverfahrens hinzugefügt wurden, unterschiedlich. Die Farbe kann Grün, Gelb, Blau, Schwarz, Rot usw. sein.

[0015] Der "Mikroteilchenträger" gemäß der Erfindung ist ein Pulver mit einer Teilchengröße von 500 bis 10 mesh, vorzugsweise 200 bis 50 mesh.

[0016] Vermutlich hat der Verbundstoff durch den Einbau eines in Mikrogröße vorliegenden Mikroteilchenträgers aus polymikroporösem, nichtmetallischem Mineral (Silicat) mit Kupfer- oder Zinkionen und kationischen Farbstoffen eine antibakterielle Funktion. Der Verbundstoff kann eine langfristige antibakterielle und schimmelbeständige Breitbandwirkung haben. Der Verbundstoff kann verwendet werden, um antibakterielle und schimmelbeständige Kunststoffe, Keramiken, Gebäudebeschichtungen, Gummiteile usw. herzustellen. Er kann auch in Textilien verwendet werden. Er hat eine gute antibakterielle Wirkung und ein breites Wirkungsspektrum. Das Material ist nichttoxisch, leicht herzustellen und leicht zu handhaben.

[0017] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, eine Substanz der Silberreihe, wie Kupfer und Zink, zu wählen, die Substanz der Silberreihe auf den Mikroträger, der organische antibakterielle Gruppen binden kann, adsorbieren zu lassen und organische antibakterielle Gruppen an den Träger zu binden, so dass er eine gute antibakterielle und schimmelbeständige Wirkung hat.

[0018] Damit das erfindungsgemäße Verbundmaterial antibakterielle Eigenschaften hat und schimmelbeständig ist, ist es wesentlich, dass sein Gehalt an Nichtmetallkation nicht zu gering ist, d.h. dass das Nichtmetallkation weder in Spuren noch als Verunreinigung vorhanden ist (die z.B. aus der Herstellung des Mikroteilchenträgers resultiert). Erfindungsgemäß sind Spuren des Nichtmetallkations oder sein Vorhandensein als Verunreinigung dadurch definiert, dass der Gehalt des Nichtmetallkations kleiner als 0,1 Gew.-% des Verbundmaterials ist, oder sie sind dadurch definiert, dass die Nichtmetallkationen in dem Verbundmaterial oder dem Mikroteilchenträger in einem Gewichtsprozentverhältnis von Nichtmetallkationen zu Metallionen vorhanden sind, das kleiner als 1,0 : 20,0 ist (d.h. der Gehalt an Nichtmetallkationen ist kleiner als 5 Gew.-% des Gehalts an Metallionen).

[0019] Daher ist der Gehalt an Nichtmetallkation gemäß der Erfindung wie folgt definiert: Die Nichtmetallkationen sind in dem Verbundmaterial oder dem Mikroteilchenträger in einem Gewichtsprozentverhältnis von Nichtmetallkationen zu Metallkationen vorhanden, das nicht kleiner ist als 1,0 : 20,0, und/oder der Gehalt an Nichtmetallkationen ist nicht kleiner als 5 Gew.-% des Gehalts an Metallionen.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Gewichtsprozentverhältnisse zwischen Kupferionen, Zinkionen, porösem Silicat und kationischen Farbstoffen wie folgt: Kupfer- und Zinkionen : Mikroteilchenträger (z.B. poröses Silicat) : kationische Farbstoffe = (20~40) : (1,0~2,0) : (0,1~0,3).

[0021] Ausführungsform (2) der Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung des Verbundmaterials, das das Binden des Metallions und/oder des Nichtmetallkations an das Copolymer umfasst. Insbesondere ist das Verfahren zur Herstellung des Verbundmaterials wie folgt:

- 1) Herstellen einer geeigneten Menge eines Kupfer- oder Zinksalzes in einem vorbestimmten Verhältnis;
- 2) Hinzufügen von 20 bis 40 ml Ammoniakwasser (Konzentration 26~27%) bei Raumtemperatur und Mischen mit dem Salz, so dass man ein flüssiges Gemisch mit einer Konzentration von 1 g in 1000 bis 1500 ml Wasser erhält;
- 3) Rühren des Gemischs während 30 bis 60 Minuten und Beiseitestellen zur weiteren Verwendung;
- 4) Auswählen einer geeigneten Menge eines Silicats (Diatomit oder Cordierit, wobei die Teilchengröße einem Meshwert von ≥ 80 mesh entspricht) im vorbestimmten Verhältnis;
- 5) Erhitzen des Silicats auf 90°C bis 100°C während 2 bis 3 Stunden;
- 6) Hinzufügen des erhitzten Silicats zu dem Gemisch und Rühren während 2 Stunden, so dass man ein Reaktionsgemisch erhält;
- 7) Hinzufügen von kationischen Farbstoffen zu dem Reaktionsgemisch im vorbestimmten Verhältnis und Rühren des kationischen Gemischs während 30 bis 60 Minuten bei 80°C bis 90°C; und
- 8) Inkubieren des kationischen Gemischs bei $85 \pm 2^\circ\text{C}$ während 30 bis 60 Minuten; dann Filtrieren, Waschen und Brennen des kationischen Gemischs, so dass man den Verbundstoff als Pulver erhält.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform des obigen Verfahren wird während der Herstellung des Verbundstoffs kationischer Brillantblau-Farbstoff als Additiv hinzugefügt.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht der Verbundstoff aus Stammteilchen, die aus antibakteriellen Mitteln, wie Zinksulfat, Zinkoxid und Silbernitrat, die mit Polyethylen und Ethylen-Vinylacetat-Copolymer kombiniert sind, bestehen. Das Verfahren ist kompliziert, da es dadurch eingeschränkt ist, dass Zeolith und Wasser eine schlechte Cosolubilisierung und eine schlechte Verträglichkeit haben. Die Zeolithadsorption von Substanzen der Silberreihe ist im US-Patent Nr. 5,900,258 beschrieben. Das China-Patent Nr. 94118576.1 gibt ein Verfahren an, das die chemische und physikalische Behandlung eines Verbundstoffs aus Pflanzenstängeln aus der Binsenfamilie umfasst, um das Mikrosilberteilchen fest mit der Oberfläche des Trägers zu verknüpfen. Das Verfahren verwendet einen Verbundstoff aus einem krautigen Stängel, so dass es aus eine Umgebung, die hohe Temperaturbeständigkeit erfordert, insbesondere bei Keramiken, nicht anwendbar ist. Beide verwenden Silber als einziges antibakterielles Mittel, was zu hohen Produktionskosten führt.

[0024] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf einen antibakteriellen und schimmelbeständigen Verbundstoff, bei dem es sich um ein mikroporöses nichtmetallisches Silicat mit Kupferionen oder Zinkionen auf der Silicatoberfläche und in dessen Mikroporen handelt. Das Silicat ist am meisten

bevorzugt ein Diatomit oder ein Cordierit, wie derjenige, der von der Hongqin Aotu Company, Ltd., Provinz Jiang Su, China, erhältlich ist.

[0025] Diese Erfindung überwindet die Nachteile des Standes der Technik wie folgt: Bereitgestellt wird ein überlegener mikrodimensionierter, physikalischer, antibakterieller und schimmelbeständiger Verbundstoff, und seine Herstellungsverfahren werden angegeben. Dieser mikrodimensionierte, physikalische, antibakterielle und schimmelbeständige Verbundstoff kann verwendet werden, um einen antibakteriellen und schimmelbeständigen Teppich, ein Tuch, einen Wischer, Textilstoff, Bekleidung, Unterwäsche, Kautschuk, Filter, Lack, Polyshield, Latex, Leim oder Kleber sowie antibakterielle und schimmelbeständige Kunststoffe, Keramiken, Gebäudebeschichtungen, Kautschukartikel und dergleichen herzustellen. Er kann auch als Bestandteil von Fasern und Textilien verwendet werden.

[0026] Im Vergleich zu bestehenden Techniken offenbart die vorliegende Erfindung ein einfaches Verfahren mit geringen Produktionskosten. Die Erfindung offenbart weiterhin einen Verbundstoff mit guter antibakterieller Wirkung und einem breiten antibakteriellen Spektrum. Der Verbundstoff hat eine hervorragende abtötende Wirkung auf pathogene Bakterien und Pilze, z.B. pyrogene Kokken (Streptokokken, wie *Streptococcus pyogenes*, *Streptococcus pneumoniae* und β -hämolytische *Streptococcus*, *Staphylococcus aureus*, *Meningococcus*, *Neisseria gonorrhoea* und dergleichen), Enterobacteriaceae (wie *Escherichia coli*, Schmitz's *Bacillus*, *Salmonella typhi*, *Salmonella paratyphi*, *Salmonella typhimurium*, *Salmonella enteritidis*, *Bacterium choleraesuis*, Morgan's *Bacillus*, *Bacillus pneumonia*, *Pseudomonas aeruginosa* und dergleichen), pathogene Pilze (wie *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans*, *Trichophyton rubrum*, *Trichophyton rosaceum*, *Microsporum gypseum*, Fadenpilze und dergleichen), etc.

[0027] Der Verbundstoff gemäß der Erfindung ist ein nichttoxisches, umweltfreundliches Material. Es gibt für den Verbundstoff keine speziellen Lagerungs- und Entsorgungsanforderungen. Die Endprodukte des Verbundstoffs können eine unterschiedliche Handhabung erfordern, je nach den verschiedenen Materialien, mit denen der Verbundstoff gemischt ist. In den meisten Fällen sind diese Materialien allesamt EPA- oder FDA-eingetragene Materialien, und die Mischverfahren genügen EPA-Vorschriften.

[0028] Gemäß den Ausführungsformen (3) und (4) kann der Verbundstoff in einem Teppich, Tuch, Kautschuk, Filter, Lack, Polyshield, Latex, Leim oder Kleber verwendet werden und kann in PUR-Weichschaumstoffe eingearbeitet werden. Die erhaltenen PUR-Schäume besitzen eine ausgezeichnete antibakterielle Aktivität und können in Krankenhaus- und Hygieneanwendungen verwendet werden.

[0029] Die Verfahrenstechnik für die Herstellung von Partikelschäumen hat einen hohen Entwicklungsgrad erreicht. Daher ist der Rahmen für die Variation der Rohstoffe, die eingesetzt werden können, grundsätzlich sehr weit. Neben der klassischen Verwendung von reinen PUR-Weichschaumabfällen können auch Textilabfälle, Abfälle von Kompaktkunststoffen, mikrozellulären Polyurethanen und thermoplastischen Schäumen verwendet werden.

[0030] Wie bei jeder anderen Produktion ist eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung von Produkten hoher Qualität mit wohldefinierten Eigenschaftsprofilen jedoch die Verwendung von möglichst homogenen Ausgangsstoffen. PUR-Flockenverbundschäume, wie die sogenannten REBOND-Systeme, die diese Anforderungen erfüllen, werden aus der Vielzahl von Produktionsabfällen hergestellt, die bei der Produktion und Verarbeitung von PUR-Blockschäumen anfallen.

[0031] REBOND-Systeme werden aus ausgewählten PUR-Abfällen hergestellt. Die Produktionsabfälle aus der Herstellung von Blockschaumstoffen oder Formteilen werden unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Schneidemühlen zu einer definierten Größe zerkleinert. Je nach den beabsichtigten Produkteigenschaften werden Flocken mit einem Durchmesser von 1 mm bis 30 mm hergestellt.

[0032] Um die genau definierten Eigenschaftsprofile der REBOND-Systeme zu gewährleisten, werden die verschiedenen Typen von Weichschaum (Ether, Ester, Rubex-Blockschaum und geformter Schaum) getrennt vorbehandelt. Wenn eine ausgedehnte firmeneigene Logistik verfügbar ist, ist es auch möglich, nach den Eigenschaften des Ausgangsschaums, wie Dichte des Schaums oder Druckbeständigkeit, zu sortieren.

[0033] Gemäß den Anforderungen für die beabsichtigte Endverwendung werden verschiedene Arten von Flocken in den erforderlichen Masseverhältnissen miteinander gemischt, und Bindsysteme, die für die individuelle Anwendung besonders optimiert sind, werden hinzugefügt. Die eingesetzten Polyurethan-Prepolymere benetzen die Schaumstoffflocken optimal und gewährleisten eine homogene Verteilung in der gemischten Ma-

terie.

[0034] Das entsprechend hergestellte Gemisch wird sowohl für die Herstellung von Blockprodukten und bei der Herstellung von Formteilen eingesetzt. Das Formverfahren ist im Prinzip der Blockherstellung ähnlich und kann daher im Wesentlichen übertragen werden. Die mit PUR-Bindemittel benetzten Flocken werden durch Fördersysteme in Blockformen mit einer Basisfläche von bis zu etwa 1,20 m·2,40 m geladen, und dann erfolgt eine zweidimensionale Kondensation. Die Füllhöhe hängt von den gewünschten Produkteigenschaften ab.

[0035] Die tatsächliche Reaktion wird durch Einblasen von gesättigtem Dampf von 110–120°C in die Form bewirkt und ist nach 10 bis 20 Minuten beendet. In seltenen Fällen wird das Reaktionsgemisch mit heißer Luft vorerhitzt. Nach mehreren Tagen des Trocknens in einem Zwischenlager können die entformten Blöcke durch die herkömmlichen Techniken verarbeitet werden, die von der PUR-Schaumstoffblockverarbeitung bekannt sind. Das Standardsortiment umfasst rechteckige Rohlinge, konturierte Rohlinge, Profilplatten und in Scheiben geschnittene Produkte.

[0036] Die Möglichkeit, definierte und ausgewählte PUR-Abfälle als Rohstoff und außerdem eine Vielzahl von Additiven für die gezielte Steuerung zusätzlicher Eigenschaften bei der Herstellung von REBOND-Systemen einzusetzen, bietet eine große Zahl von produktspezifischen Faktoren zum Beeinflussen der Produkteigenschaften.

[0037] Es hat sich überdies gezeigt, dass der Verbundstoff der Erfindung als Mittel zur Behandlung von Juckreiz, Schnitten und kleineren Wunden und zur Behandlung oder Prävention und Linderung von Hautkrankheiten bei Mensch und Tier verwendet werden kann. Das Mittel liegt vorzugsweise als Pulvergemisch vor, das den Verbundstoff der Erfindung enthält. Dieses Pulvergemisch kann direkt auf die Haut (Wunde) aufgetragen oder über ein geeignetes Trägermaterial (d.h. ein Tuch oder einen Textilstoff) appliziert werden. Der Verbundstoff der Erfindung kann auch in pharmazeutischen Zusammensetzungen enthalten sein, die für die orale Verabreichung geeignet sind.

[0038] Das Mittel ist auch geeignet, um verderbliche Produkte, wie Kosmetika, Prozesshilfsmittel usw., zu stabilisieren.

[0039] Schließlich ist der Verbundstoff der Erfindung auch geeignet, um Zusammensetzungen mit inaktivierten Bakterien herzustellen, wobei derartige Zusammensetzungen als Pharmaka, Nahrungsmitteladditive usw. geeignet sind. Die erhaltene bakterielle Zusammensetzung kann den Verbundstoff der Erfindung enthalten oder frei davon sein.

[0040] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, sollen den Gegenstand der Erfindung jedoch nicht einschränken.

Beispiele

[0041] Die unten aufgeführten Chemikalien wurden von Weifang No. 3 Industrial Chemicals, Shanghai Pudong Chemical and Material Supply und von Nanning Mineral Products der Provinz Guangxi bezogen. Der Cordierit und Diatomit wurden von der Hongqin Aotu (Mineralstein) Company, Ltd., Provinz Jiang Su, China, bezogen.

Beispiel 1: Cordierit als Träger

[0042] Kupfersulfat (0,2 g) wurde in Wasser (500 ml) gelöst. Ammoniakwasser (26 bis 28%; 6 ml) wurde hinzugefügt, und das erhaltene Gemisch wurde 30 Minuten lang gerührt, was eine blaue Kupferlauge ergab. Cordierit (90 mesh; 10 g) wurde 2 Stunden lang bei 100°C gebrannt, bevor es in die Kupferlauge gegeben wurde, was ein Reaktionsgemisch ergab. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang gerührt. Dann wurde kationisches Brillantblau (0,001 g) zu dem Reaktionsgemisch gegeben, das gerührt wurde, bis die Temperatur 80°C bis 90°C erreichte. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang auf $85 \pm 2^\circ\text{C}$ gehalten, dann filtriert, gewaschen und gebrannt, wobei man ein bläulichgrünes Pulver erhielt.

Beispiel 2: Cordierit als Träger

[0043] Zinksulfat (0,26 g) wurde in Wasser (800 ml) gelöst. Ammoniakwasser (26 bis 28%; 6 ml) wurde hinzugefügt, und das erhaltene Gemisch wurde 30 Minuten lang gerührt. Cordierit (800 mesh; 20 g) wurde 2 Stun-

den lang bei 100°C gebrannt, bevor es in die obige Lösung gegeben wurde. Das erhaltene Gemisch wurde 2 Stunden lang gerührt, was ein Reaktionsgemisch ergab. Kationisches Brillantblau (0,0016 g) wurde zu dem Reaktionsgemisch gegeben, das gerührt wurde, bis die Temperatur 80°C bis 90°C erreichte. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang auf $85 \pm 2^\circ\text{C}$ gehalten, filtriert, gewaschen und gebrannt, was ein bläulichgrünes Pulver ergab.

Beispiel 3: Diatomit als Träger

[0044] Zinksulfat (0,2 g) wurde in Wasser (600 ml) gelöst. Ammoniakwasser (26 bis 28%; 8 ml) wurde hinzugefügt, und das erhaltene Gemisch wurde 30 Sekunden lang gerührt. Diatomit (90 mesh; 25 g) wurde 2 Stunden lang bei 100°C gebrannt, bevor es zu dem Gemisch gegeben wurde, das 2 Stunden lang gerührt wurde, was ein Reaktionsgemisch ergab. Kationisches Brillantblau (0,0015 g) wurde zu dem Reaktionsgemisch gegeben, das gerührt wurde, bis die Temperatur 80°C bis 90°C erreichte. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang auf $85 \pm 2^\circ\text{C}$ gehalten, filtriert, gewaschen und gebrannt, was ein bläulichgrünes Pulver ergab.

Beispiel 4: Diatomit als Träger

[0045] Zinksulfat (0,3 g) wurde in Wasser (500 ml) gelöst. Ammoniakwasser (26 bis 28%; 8 ml) wurde hinzugefügt, und das erhaltene Gemisch wurde 30 Minuten lang gerührt, was eine blaue Kupferlauge ergab. Diatomit (120 mesh; 20 g) wurde 2 Stunden lang bei 100°C gebrannt, bevor es zu dem Gemisch gegeben wurde, das 2 Stunden lang gerührt wurde, was ein Reaktionsgemisch ergab. Kationisches Brillantblau (0,0015 g) wurde zu dem Reaktionsgemisch gegeben, das gerührt wurde, bis die Temperatur 80°C bis 90°C erreichte. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang auf $85 \pm 2^\circ\text{C}$ gehalten, filtriert, gewaschen und gebrannt, wobei man ein bläulichgrünes Pulver erhielt.

Beispiel 5: Großer Maßstab mit Cordierit als Träger

1. Herstellung:

[0046] Das Rohmaterial wurde in Behältern mit jedesmal anderer Größe geliefert. Eine Probe wurde von jedem Rohmaterial von jeder Charge genommen. Der Gehalt an Kupfersulfat (Qualität II oder höher), Cordierit (Pulver, technische Qualität) und Basic-Green-Farbstoff (Pulver, technische Qualität) wurde bestimmt. Jede Probe wurde in zwei Packungen unterteilt. Eine Packung wurde für zukünftige Vergleiche aufbewahrt, die andere Packung wurde gemäß dem Spezifikationsblatt des jeweiligen Herstellers getestet. Wenn die Spezifikation nicht erfüllt wurde, wurde dies sofort dem Leiter gemeldet. Zwei Arbeiter, die Handschuhe und eine Schutzmaske trugen, wogen und verpackten jeden Rohstoff wie folgt:

a. Leitungswasser	100 Liter $\pm$ 10% (ein Behälter)
b. Cordieritpulver	100 kg $\pm$ 10% (ein Behälter)
c. Kupfersulfat	10 kg $\pm$ 1% (ein Behälter)
d. Natriumhydrogensulfat	5 kg $\pm$ 5% (ein Behälter)
e. Basic-Green-Farbstoff	4 g $\pm$ 1% (ein Behälter)

[0047] Alle Behälter mussten wegen der Reinheit versiegelt und gereinigt werden, wenn sie nicht mehr als einen Tag lang oder länger als eine Woche lang verwendet wurden. Alle Behälter mussten etikettiert und markiert werden. Das Qualitätskontrollblatt musste für jedes Präparat unterzeichnet sein.

2. Erstes Brennen:

[0048] Alle Anforderungen an die Arbeitsbedingungen mussten erfüllt werden; nachdem die Verbindung gemischt wurde, durfte sie nicht wiederverwendet werden, sobald sie über die angegebene Standzeit hinausging.

[0049] Cordierit (100 kg) wurde in einen Behälter (Behälter A) gegossen, es wurde mit Mischen begonnen, und Wasser (jeweils 1 l) wurde bis zu einem Gesamtvolumen von 100 l hinzugefügt. Das erhaltene Gemisch wurde 30 bis 40 min lang bei Raumtemperatur (10 bis 25°C) gerührt. Jede voluminöse Ablagerung am Boden des Gemischs musste vermieden werden.

[0050] Ein Gabelstapler wurde verwendet, um den Behälter (Behälter A) in einen Ofen (Ofen A) zu stellen. Die Ofentemperatur wurde auf 50°C eingestellt und beobachtet. Das Gemisch wurde mit 30 U/min gerührt.

3. Zweites Brennen:

[0051] Sobald das Gemisch A im Ofen A 45–55°C erreicht hatte, wurde der Gabelstapler verwendet, um den Behälter A aus dem Ofen A zu entnehmen. Kupfersulfat (10 kg) wurde in das Gemisch A gegossen. Das erhaltene Gemisch wurde Gemisch B genannt. Behälter A wurde in den Ofen A zurückgestellt. Die Temperatur wurde auf 60°C eingestellt und beobachtet. Als eine Temperatur von 60°C erreicht wurde, wurde die Temperatur 30 min lang auf 60°C gehalten, und Gemisch B wurde mit 20 U/min gerührt.

4. Drittes Brennen:

[0052] Sobald Gemisch B in Ofen A 30 Minuten lang gebrannt worden war, wurde der Gabelstapler verwendet, um Behälter A aus dem Ofen A zu entnehmen. Natriumhydrogensulfat (5 kg) wurde in den Behälter A gegossen, und das erhaltene Gemisch wurde Gemisch C genannt. Gemisch C war zu diesem Zeitpunkt nicht pulvertrocken. Behälter A wurde in den Ofen A zurückgestellt.

[0053] Die Temperatur wurde auf 70°C eingestellt und beobachtet; als diese Temperatur erreicht wurde, wurde die Zeit auf 30 min eingestellt. Die Temperatur wurde 30 min lang auf 70°C gehalten. Gerührt wurde mit 10 U/min.

5. Viertes Brennen:

[0054] Sobald Gemisch C in Ofen A 30 Minuten lang gebrannt worden war, wurde der Gabelstapler verwendet, um Behälter A aus dem Ofen A zu entnehmen. Basic-Green-Farbstoffpulver (4 kg) wurde gleichmäßig in den Behälter A gegossen, und das erhaltene Gemisch wurde Gemisch D genannt. Gemisch D war in diesem Stadium pulvertrocken. Behälter A wurde in einen anderen Ofen (Ofen B) gestellt. Ofen A war sofort bereit zur Verwendung für die nächste Charge.

[0055] Die Temperatur von Ofen B wurde auf 80°C eingestellt, und Gemisch D wurde 30 min lang mit 5 U/min gerührt.

6. Letztes Brennen:

[0056] Sobald Gemisch D in Ofen B 30 Minuten lang gebrannt worden war, wurde die Temperatur von Ofen B auf 95°C eingestellt.

[0057] Die Temperatur wurde auf 95°C gehalten, und Gemisch D wurde weitere 30 min lang mit 5 U/min gerührt.

7. Filterung

[0058] Der Gabelstapler wurde verwendet, um Behälter A aus dem Ofen B zu entnehmen. Ofen B musste vor dem nächsten Durchlauf auf unter 80°C gekühlt werden. Inzwischen hatte das Gemisch in Behälter A eine ungleichmäßig aussehende Farbe und wurde Verbindung E genannt. Verbindung E wurde abkühlen gelassen, bis sie sicher gehandhabt werden konnte.

[0059] Der Gabelstapler wurde verwendet, um Behälter A zum Eingang in die Förderstraße zu heben. Ein oder zwei Arbeiter luden Verbindung E auf den Kanal der Förderstraße. Verbindung E kühlte auf Raumtemperatur ab, während sie auf der Förderstraße war und bevor sie in den Filter eintrat. Mehr als ein Filter wurde verwendet, um den Vorgang zu beschleunigen. Der letzte Filter wurde gemäß der Anforderung an die Maschenweite ausgewählt (zur Zeit sind 200 mesh erforderlich). Der Arbeiter musste während des Filtrierens eine Schutzmaske tragen. Die filtrierte Verbindung war ein Pulver, das Pulver F genannt wurde.

8. Waschen und Trocknen:

[0060] Pulver F wanderte in einen umschlossenen Abschnitt der Förderstraße. Ein Arbeiter mit Maske und Handschuhen ebnete Pulver F auf dem Boden der Förderstraße. Wasserdampf wurde verwendet, um Fremdeilchen und Staub von Pulver F abzuwaschen. Sobald das Pulver F gewaschen worden war, wurde es zum Trocknen an der Luft in einen flachen Behälter (Behälter B) gegeben. Ein Filtersieb (200) wird als Abdeckung des Behälters B empfohlen. Mehrere Behälter B nehmen eine Beladung von Behälter A auf.

9. Verpackung:

[0061] Nach dem Verpacken wurde das luftgetrocknete Pulver F Endprodukt G (GCM-Pulver) genannt, und daraus wurde eine Probe entnommen. Das Endprodukt G wurde in Faserbeutel gefüllt, die verschlossen und in Metallfässer gegeben wurden. Sobald der antibakterielle Bericht in Ordnung war, wurden die Fässer verschlossen. Jedes Fass enthielt netto 30 kg GCM.

10. Antibakterieller Test an Endprodukten von GCM:

[0062] Für jede Charge (etwa 10 metrische Tonnen GCM) mussten wenigstens zwei Proben aus dem Te-
straum genommen werden, eine zu Beginn der Charge und eine am Ende. Das Verfahren AATCC 1971 oder
1981 wurde verwendet, um die Proben zu testen. Wenn die Proben keinen antibakteriellen Hof zeigten (Ver-
fahren 1971) oder nicht wenigstens 90% der antibakteriellen Bewertung von 1981 zeigten, wurde das GCM
der jeweiligen Charge verworfen.

Beispiel 6: Teststudie mit einem Antimilbenkissen an Milbenallergien

Testgruppe

[0063] 45 freiwillige Patienten mit allergischen asthmatischen Störungen und allergischer Rhinitis. Männer 27,
Frauen 18; Alter 5–57, Durchschnittsalter 39. Symptomanamnese 2–40 Jahre, Symptommiveau leicht oder mit-
tel. Die Patienten zeigten eine Vielzahl von allergischen Symptomen, wie Jucken in der Nase, Niesen, verengte
(verstopfte) Nase, juckende und rote Augen, Husten, Asphyxie, Heiserkeit.

Material:

[0064] Antimilbenkissen, das Fasern mit Verbundstoff der Erfindung enthält.

Testverfahren

[0065] Jeder Patient verwendete ein Elvon-Kissen, das sein eigenes Kissen ersetzte (kein Handtuch über
dem Kissenbezug). Ein Kissen pro Person, in einem Zeitraum von einem Monat, protokolliert alle 7 Tage in
jeder Symptomgruppe.

Testprotokoll:

SYMPTOME	vorher	nachher	Wirksamkeit
Juckende Nase	40	5	87.5%
Niesen	41	3	92.6%
Verengte (verstopfte) Nase	37	15	40.5%
juckende und rote Augen	8	1	87.5%
Husten	4	3	25%
Asphyxie	2	0	100%
Heiserkeit	19	9	52.6%

Schlussfolgerung:

[0066] Nachdem 45 Patienten das Antimilbenkissen einen Monat lang verwendet hatten, war das Testergeb-
nis wie folgt: Das Elvon Physical Anti-Mites Pillow zeigte mehr als 80% Wirksamkeit oder Verbesserung der
Symptome, wie allergisches Asthma, allergische Rhinitis, Niesen, Jucken in der Nase, juckende und rote Au-
gen, Asphyxie. Außerdem half es, den durch Asthma verursachten Kehlkopfkrampf zu reduzieren und ermög-
lichte den Patienten daher einen besseren Schlaf. Das physikalische Antimilbenkissen zeigte das gesunde und
erwiesene Ergebnis von Antimilbenmerkmalen ohne schlimme Nebenwirkungen.

Beispiel 5: Hoftest

Testverfahren

1. Das in Beispiel 1 hergestellte Verbundmaterial wurde in einem Anteil von 0,1% (1000 ppm) mit Roberts-Kleber gemischt, und das erhaltene Gemisch wurde auf die Rückseite von zwei Teppichproben aufgetragen.
2. Nach dem Trocknen (ungefähr 24 Stunden) wurde ein Stück mit runder Form (1 cm Durchmesser) aus jeder Teppichprobe geschnitten und in eine kultivierte Agarplatte gelegt. Zwei kultivierte Agarplatten wurden bei diesem Test verwendet. Eine wurde mit *Candida albicans* kultiviert, die andere wurde mit *Bacillus subtilis* kultiviert.
3. Nach 18 Stunden Impfung bei 37°C wurde der Hofkreis, also die bakterienfreie Fläche, gemessen und seine Größe aufgezeichnet.

Testergebnisse:

Proben	Hofkreismessung
Schlingenteppich in <i>Candida-albicans</i> -Agarplatte	2–3 mm
Filzteppich in <i>Bacillus-subtilis</i> -Agarplatte	3–4 mm

Zusammenfassung:

[0067] Das Gemisch aus dem Verbundmaterial der Erfindung und Robert-Kleber unter Verwendung eines Anteils von 0,1% (1000 ppm) hat die Fähigkeit, zu verhindern, dass Bakterien wachsen oder durch den Teppich durchtreten, auf den es aufgetragen wurde.

Patentansprüche

1. Verbundmaterial, das einen Mikroteilchenträger umfasst, der im Wesentlichen aus polymeren anorganischen Teilchen besteht, wobei Metallionen und Nichtmetallkationen an die Oberfläche des Trägers gebunden sind, wobei das Gewichtsprozentverhältnis von Nichtmetallkation : Metallion nicht kleiner als 1,0 : 20,0 ist.

2. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei den anorganischen Teilchen um ein poröses Silicat, vorzugsweise Cordierit oder Diatomit, handelt.

3. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei:

(i) das Metallion ein Ion der Silberreihe ist, das vorzugsweise aus Kupfer, Zink und Silber ausgewählt ist; und/oder

(ii) das Nichtmetallion eine stickstoffhaltige Verbindung ist, die wenigstens eine positive Ladung aufweist, vorzugsweise ein kationischer Farbstoff ist und am meisten bevorzugt aus Malachitgrün und kationischem Brillantblau ausgewählt ist.

4. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Metallion ein Kupferion oder Zinkion ist, das an die Oberfläche eines mikroporösen Silicats gebunden ist.

5. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Gewichtsprozentverhältnis von Mikroteilchenträger : Metallionen : Nichtmetallkationen (20 bis 40) : (1,0 bis 2,0) : (0,1 bis 0,3) beträgt.

6. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, das einen Teilchendurchmesser von 74 bis 297 µm (200 bis 50 mesh) hat.

7. Verfahren zur Herstellung des Verbundmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, das das Binden eines Metallions und/oder des Nichtmetallkations an die Oberfläche der anorganischen Teilchen umfasst.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7 zur Herstellung des Verbundmaterials von Anspruch 3, das die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Herstellen einer geeigneten Menge eines Metallsalzes in einem vorbestimmten Verhältnis;
- (b) Hinzufügen von 20 bis 40 ml 26–27%iges Ammoniakwasser bei Raumtemperatur;
- (c) Mischen des Ammoniakwassers mit dem Metallsalz, so dass man ein flüssiges Gemisch mit einer Konzentration von 1 g in 1000 bis 1500 ml Wasser erhält;
- (d) Rühren des Gemischs während 30 bis 60 Minuten und Beiseitestellen zur weiteren Verwendung;
- (e) Auswählen einer geeigneten Menge eines Silicats (Diatomit oder Cordierit, wobei die Teilchengröße einem Meshwert von ≥ 80 mesh entspricht) im vorbestimmten Verhältnis;
- (f) Erhitzen des Silicats auf 90°C bis 100°C während 2 bis 3 Stunden;
- (g) Hinzufügen des erhitzten Silicats zu dem Gemisch und Rühren während 2 Stunden, so dass man ein Reaktionsgemisch erhält;
- (h) Hinzufügen von kationischen Farbstoffen zu dem Reaktionsgemisch im vorbestimmten Verhältnis, so dass man ein kationisches Gemisch erhält;
- (i) Rühren des kationischen Gemischs während 30 bis 60 Minuten bei 80°C bis 90°C;
- (j) Inkubieren des kationischen Gemischs bei $85 \pm 2^\circ\text{C}$ während 30 bis 60 Minuten;
- (k) Filtrieren des kationischen Gemischs;
- (l) Waschen des kationischen Gemischs; und
- (m) Brennen des kationischen Gemischs, so dass man den Verbundstoff als Pulver erhält.

9. Teppich, Tuch, Wischer, Textilstoff, Kautschuk, Filter, Lack, Polyshield, Latex, Leim oder Kleber, der bzw. das den Verbundstoff gemäß Anspruch 1 bis 6 umfasst.

10. Polyurethan-Weichschaum, der den Verbundstoff gemäß Anspruch 1 bis 6 umfasst.

11. Polyurethan-Weichschaum gemäß Anspruch 10, der als Matratze oder Hygienematte geeignet ist.

12. Verfahren zur Herstellung des Polyurethan-Weichschaums gemäß Anspruch 10 oder 11, das das Herstellen eines Gemischs aus dem Verbundstoff und einem Polyurethan-Prepolymer oder -Bindemittel und das Polymerisieren des Gemischs umfasst.

13. Pharmazeutische, veterinärmedizinische, kosmetische oder antibakterielle Zusammensetzung, die den Verbundstoff gemäß Anspruch 1 bis 6 umfasst.

14. Verwendung des Verbundstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Reduzieren oder Verhindern der Anhäufung von Bakterien und/oder Schimmelpilzen und/oder zum Reduzieren oder Verhindern von Fäulnis.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen