



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 29 951 T2** 2006.02.23

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 963 291 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 29 951.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/01935**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 904 827.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/036904**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **27.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **27.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.02.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B32B 27/18** (2006.01)

**C09D 5/14** (2006.01)

**A01N 43/40** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**804225**      **21.02.1997**      **US**

(73) Patentinhaber:

**Arch Chemicals, Inc., Norwalk, Conn., US**

(74) Vertreter:

**Ullrich & Naumann, 69115 Heidelberg**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, DK, FR, GB, IE, IT**

(72) Erfinder:

**KAPPOCK, S., Paul, East Hampton, US;**  
**FLAHERTY, Patrick, Waterbury, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR VERHINDERUNG DER ENTFÄRBUNG VON PYRITHION ENTHALTENDEN BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN**

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]** Diese Erfindung betrifft Beschichtungszusammensetzungen im Allgemeinen, und betrifft insbesondere solche Zusammensetzungen, die durch eine verstärkte antimikrobielle Wirksamkeit und durch eine Resistenz gegen Verfärbung gekennzeichnet sind, und zwar sowohl in ihrem feuchten Zustand als auch nach dem Trocknen in Form eines trockenen Films auf einem Substrat.

**[0002]** Pyrithione sind bekannte antimikrobielle Zusatzstoffe, die in unzähligen Anwendungen einsetzbar sind. Natriumpyrithion (auch genannt das Natriumsalz von 1-Hydroxy-2-pyridinethion, Natriumpyridin-2-thiol-N-oxid, oder 2-Pyridinethiol-1-oxid, Na-Salz) ist ein Pyrithionsalz, das exzellente antimikrobielle Eigenschaften aufweist, und wird typischerweise als Biozid und Konservierungsmittel in funktionellen Flüssigkeiten verwendet, wie z.B. in Flüssigkeiten, die bei der Metallbearbeitung verwendet werden, wie auch in Schmierstoffen, Kosmetika und Toilettenartikeln. Natriumpyrithion ist ein bekanntes kommerzielles Erzeugnis, das üblicherweise durch eine Reaktion von 2-Chlorpyridin-N-oxid mit NaSH und NaOH hergestellt wird, wie es z.B. in der US-Patentschrift Nr. 3,159,640 offenbart ist.

**[0003]** Bei Zinkpyrithion (das auch als Zinkpyridin-2-thiol-N-oxid oder als Bis-[1-hydroxy-2(H)-pyridinethionat]-Zink bekannt ist) handelt es sich ebenfalls um einen exzellenten antimikrobiellen Zusatzstoff. Zinkpyrithion lässt sich herstellen durch eine Reaktion von 1-Hydroxy-2-pyridinethion oder eines löslichen Salzes hiervon mit einem Zinksalz (bspw.  $\text{ZnSO}_4$ ), um ein Fällungsprodukt aus Zinkpyrithion zu bilden, wie es z.B. in der US-Patentschrift Nr. 2,809,971 offenbart ist. Zinkpyrithion wird als ein vielfältiger antimikrobieller Wirkstoff und als Konservierungsmittel in bei der Metallbearbeitung eingesetzten Flüssigkeiten, in Kunststoffen, Farben, Klebstoffen und in Kosmetika verwendet. Es wird hauptsächlich als Anti-Schuppen-Wirkstoff in Haarpflegeprodukten, als Konservierungsmittel in verschiedenen Kosmetika und als Anti-Fouling-Mittel für Schiffsfarben eingesetzt. Der kommerzielle Einsatz von Zinkpyrithion in Farben, Klebstoffen, Fugenmassen und Dichtmitteln nimmt stetig zu.

**[0004]** In der Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen neigen Natrium- oder Zinkpyrithion enthaltende Zusammensetzungen zu einer Blaufärbung, selbst wenn das Eisen(III)-Ion lediglich in Spuren vorliegt, jedoch viel weniger, als wenn größere Mengen des Eisen(III)-Ions vorhanden sind. Ebenfalls kann bei der Gegenwart von ultravioletter Strahlung, die eine Komponente des natürlichen, in der Umgebung auftretenden Lichts ist, eine Fotodegradation des Pyrithionanteils auftreten. Diese blaue oder gelbe Verfärbung ist sowohl aus ästhetischen Gründen als auch aus funktionellen Gründen, die die ungewollte Farbbildung betreffen, unerwünscht.

**[0005]** Da es das ästhetische Erscheinungsbild von Farben, Klebstoffen, Fugenmassen und Dichtmitteln normalerweise erfordert, dass nach dem Trocknen und der Bildung einer trockenen Schicht auf einem Substrat bestimmte, erwünschte Farben erscheinen, und da die Entwickler solcher Produkte große Anstrengungen unternehmen, um bestimmte Farbeffekte zu erzielen, kann jeder Inhaltsstoff, der dafür verantwortlich ist, dass die Zusammensetzung stark von einer gewünschten weißen oder anderen Farbe abweicht, die Aufgabe der Entwickler des Farbstoffs sehr erschweren. Bspw. kann bei der Entwicklung von wasserbasierten Farben, Farbgrundstoffen (d.h. die teilweise fertig gestellte Farbe vor Zugabe der Pigmente), Klebstoffen, Fugenmassen und Dichtmitteln jede in einem Zusatzstoff enthaltene, unerwünschte Farbe die Farbe des fertigen Produkts nachteilig beeinflussen. Solche eine Verfärbung beeinträchtigt die gewünschte Farbe des Produkts üblicherweise nachteilig und führt zu einer Fehlfärbung des Produkts.

**[0006]** In vergleichbarer Weise beeinflusst eine Gelbfärbung des auf einem Substrat befindlichen, trockenen Beschichtungsfilms auf einem Substrat durch die Einwirkung von ultravioletter („UV“-) Licht als Bestandteil des natürlichen Umgebungslichts die Farbe in zweierlei Hinsicht nachteilig. Erstens stellt die Gelbfärbung der Farbe ein ästhetisches Problem dar, da die Farbe bei der Einwirkung von UV-Strahlung ihre Farbe verändert. Zweitens verringert die der Einwirkung von UV-Strahlung zuschreibbare Fotodegradation von Pyrithion die Menge an Pyrithion, die zum Schutz der Farbschicht zur Verfügung steht.

**[0007]** In der Vergangenheit sind zahlreiche Lösungen für das Problem der Blaufärbung vorgeschlagen worden. Zur Veranschaulichung sei auf die US-Patentschriften 4,957,658 und 4,818,436 verwiesen, die Lösungen für das weiter oben diskutierte Problem der Verfärbung offenbaren, das dem Vorhandensein von Eisen(III)-Ionen und Pyrithion in Farben bzw. funktionellen Flüssigkeiten (bspw. Flüssigkeiten, die bei der Metallbearbeitung eingesetzt werden) zuschreibbar ist. Diese Lösungen bestehen darin, dass der Farbe oder funktionellen Flüssigkeit ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure zugegeben wird. Obwohl die '658- und '436-Patentschriften gute Lösungen für das Problem der Verfärbung vorschlagen, sind diese Lösungen nicht immer so kostengünstig oder dauerhaft, wie vielleicht wünschenswert wäre.

re.

**[0008]** Als weiteres Beispiel offenbart die US-Patentschrift 4,161,526 ein weißes bis cremegelbes Pyrithion, Pyrithionsalz oder Dipyrithion zur Anwendung auf der Haut oder auf dem Haar, das das Zinksalz einer organischen Carbonsäure oder einer anorganischen Säure, Zinkhydroxid oder Zinkoxid oder eine Mischung hiervon in einer Menge von ungefähr 0,01% bis ungefähr 1% enthält. Die Zusammensetzung der '526-Patentschrift soll wirkungsvoll sein bei der Verhinderung oder der Entfernung einer Verfärbung, die durch die Bildung eines farbigen Pyrithions, eines Pyrithionsalzes oder einer Verunreinigung aus Dipyrithion (dabei soll es sich um Eisenpyrithion handeln) in der Zusammensetzung verursacht wird. Die '526-Patentschrift lehrt keine Lösung für das Problem der Verfärbung in Zusammensetzungen, die nichts mit Haut- oder Haarpflege zu tun haben, und welche kein Eisenpyrithion enthalten.

**[0009]** Zusätzlich zu dem Problem der Verfärbung können unerwünschte Ionen, wie z.B. Eisen(III)-Ionen, ein funktionelles Problem hinsichtlich der antimikrobiellen Wirksamkeit des Pyrithions verursachen. Die Erfinder gehen davon aus, dass das Problem hinsichtlich der Wirksamkeit auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass das Pyrithion bei Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen dazu neigt, ein blaues Fällungsprodukt zu bilden, und dass die Ausfällung von Pyrithion die Menge von verfügbarem Pyrithion in der Zusammensetzung verringert, wodurch deren biozider Schutz vermindert wird.

**[0010]** Die Erfinder haben darüber hinaus festgestellt, dass das Vorhandensein einer großen Menge von Zinkoxid in einer Pyrithion enthaltenden Farbe die kurzfristige (oder die im Anfangsstadium befindliche) antimikrobielle Wirksamkeit unterdrücken kann, die der Farbe durch das Pyrithion vermittelt wird, wenn die Farbe getrocknet wird, um einen trockenen Film auf einem Substrat zu bilden. Diese verringerte kurzfristige Wirksamkeit beeinträchtigt die Güte der Farbe in nachteiliger Weise, insbesondere hinsichtlich der Resistenz des Farbfilms gegen Schimmelwachstum.

**[0011]** Neuartige Lösungen für das Problem der gelben, blauen und grünen Verfärbung in verschiedenen, Pyrithion enthaltenden, wässrigen Beschichtungszusammensetzungen, insbesondere in Farben, Klebstoffen, Fugenmassen und Dichtmitteln wären höchst wünschenswert. Unter den bevorzugten Lösungen würden sich jene befinden, die es erlauben, dass Pyrithion in Beschichtungszusammensetzungen verwendet wird, die Eisen oder Kupfer enthalten, ohne dass irgendeine resultierende Verfärbung der Zusammensetzung festgestellt wird, und jene Lösungen, die kostengünstiger und langlebiger sind und/oder eine geringere Menge an Zusatzstoffen verbrauchen, als aus dem oben diskutierten Stand der Technik bekannt ist. Eine besonders bevorzugte Lösung, nämlich eine Lösung, die sowohl eine verbesserte kurzfristige als auch eine verbesserte langfristige antimikrobielle Resistenz der Beschichtungszusammensetzung und der resultierenden Beschichtung gegen mikrobielle Angriffe bereitstellt, wäre von den Herstellern von Farben, Klebstoffen, Fugenmassen und Dichtmitteln höchst erwünscht. Die vorliegende Erfindung stellt eine solche Lösung bereit.

**[0012]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Beschichtungszusammensetzung in Form einer Farbe, die ein einziges Pyrithionsalz enthält, das aus Zinkpyrithion besteht, wobei die Farbe gekennzeichnet ist durch:

- a) Wasser,
- b) ein Basismedium, das aus einem Harz besteht, das ausgewählt ist aus Vinyl-, Alkyd-, Epoxy-, Acryl-, Polyurethan- und Polyesterharzen und Mischungen hiervon,
- c) Zinkpyrithion in einer Menge von 0,01% bis 2,0%, die auf das Gewicht der Zusammensetzung bezogen ist, und
- d) eine aus den vielen zur Herstellung von Farbe geeigneten Qualitätsstufen ausgewählte Zinkoxid-Verbindung bei einer Konzentration von 0,02% bis 0,5%, die auf das Gewicht der Beschichtungszusammensetzung bezogen ist.

**[0013]** Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung stellt eine vorteilhafte Kombination einer antimikrobiellen (insbesondere einer Anti-Schimmel-) Wirksamkeit und einer Resistenz gegen den Angriff von UV-Strahlung auf die durch das Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung auf einem Substrat hergestellten Beschichtung bereit.

**[0014]** Die Zugabe von Zinkoxid zu einer Zusammensetzung, die Pyrithion und Eisen(III)- oder Kupfer(II)-Ionen enthält, verringert oder verhindert das Problem der Verfärbung, das ansonsten bei solchen Zusammensetzungen feststellbar ist. Ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, kann festgestellt werden, dass es eine Vielzahl möglicher Gründe für das Problem der Verfärbung gibt. Bspw. verursacht die Anwesenheit von unerwünschten Ionen in Leitungswasser und in „Füllkomponenten“ der Beschichtungszusammensetzung

zung, wie z.B. die Anwesenheit von Eisenionen, die Bildung eines unlöslichen Fällungsprodukts aus Eisenpyrithion, welches nicht nur die Zusammensetzung verfärbt, sondern auch das verfügbare Pyrithion in Natriumpyrithion enthaltenden Zusammensetzungen verbraucht, wodurch die antimikrobielle Wirksamkeit der Zusammensetzung verringert wird.

**[0015]** Darüber hinaus tendiert ultraviolette Strahlung, wobei es sich um einen Bestandteil des natürlichen Umgebungslichts handelt, dazu, eine gelbliche Verfärbung von Pyrithion enthaltenden Beschichtungen zu verursachen, die in Form eines trockenen Films vorliegen. Es ist jetzt festgestellt worden, dass das Vorhandensein von Zinkoxid in einer Pyrithion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung innerhalb des bevorzugten Bereichs von 0,02 bis 0,5 Gewichts-% (bezogen auf das Gewicht der Beschichtungszusammensetzung) sowohl zu einer antimikrobiellen Wirksamkeit und zur Verhinderung von unerwünschten Blau- oder anderen Verfärbungen der Beschichtungszusammensetzung beiträgt, als auch beiträgt zur Verhinderung von unerwünschten Gelb- oder anderen Verfärbungen des trockenen Films, der durch Beschichten eines Substrats mit der Beschichtungszusammensetzung gebildet wurde.

**[0016]** Der Begriff „Verfärbung“, wie er hier in Bezug auf Pyrithion enthaltende Beschichtungszusammensetzungen verwendet wird, soll jede inakzeptable Grau-, Blau-, Schwarz-, Violett-, Grün- oder sonstige Verfärbung beschreiben, welche von der natürlichen Farbe oder der gewünschten künstlichen Farbe der Farb Rezeptur oder der Rezeptur des Farbgrundstoffs abweicht. Der Begriff „Verfärbung“ soll auch jede Gelb- oder Braunverfärbung des trockenen Films beschreiben, der durch Beschichtung eines Substrats mit der Beschichtungszusammensetzung gebildet wird. Solch eine Gelb- oder Braunverfärbung wird typischerweise durch eine Fotodegradation von Pyrithion in der Beschichtung verursacht.

**[0017]** Die Verfärbung der Beschichtungszusammensetzung kann auf unerwünschte Metallionen (wie z.B. Eisen- oder Kupferionen) zurückführbar sein, welche aus den zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzung verwendeten Ausgangsstoffen in die Beschichtungszusammensetzung gelangen. Typische Ausgangsstoffe umfassen Leitungswasser, Füllstoffe (wie z.B. Calciumcarbonat), welche zur Herstellung von Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden, sowie eine Pyrithionquelle in Form von Natriumpyrithion, Zinkpyrithion oder Mischungen hiervon. Es lässt sich bspw. feststellen, dass die natürliche Farbe von Natriumpyrithion selber ein klares Gelb ist. Es passiert jedoch häufig, dass Verunreinigungen aus Eisen und/oder Kupfer aus dem zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzung verwendeten Leitungswasser oder aus den Füllstoffen in die wässrige Zusammensetzung gelangen und eine Verfärbung der Zusammensetzung verursachen. Eine Möglichkeit, das Ausmaß der Verfärbung zu quantifizieren, besteht darin, die Parameter der Farbreflexion zu messen und aus diesen einen Wert für den Weißgehalt zu berechnen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Zusammensetzung visuell im Vergleich zu der gewünschten oder weißen Farbe auf irgendwelche Anzeichen einer Farbabweichung zu untersuchen.

**[0018]** In wasserbasierten Farben sind Verunreinigungen mit Eisen(III)- oder Kupferionen in signifikanten Werten in einem Bereich von 250 ppm oder darüber liegend nicht ungewöhnlich. Durch Zugabe einer effektiven Menge von Zinkoxid zu der Zusammensetzung wird die Blauverfärbung, welche typischerweise auf das Vorhandensein von Verbindungen aus Eisen(III)-Ionen mit Pyrithion zurückführbar ist, in geeigneter Weise verringert, beseitigt oder verhindert, wobei selbiges für die Grünverfärbung gilt, die auf das Vorhandensein von Kupferionen zurückführbar ist.

**[0019]** Die Menge von Zinkoxid, welche der Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung zugegeben wird, liegt in einem auf das Gewicht der Beschichtungszusammensetzung bezogenen Bereich von 0,02% bis 0,5%.

**[0020]** Um bei der Verwendung von Zinkoxid innerhalb des trockenen Films eine vorteilhafte Kombination von kurzfristiger und langfristiger antimikrobieller Wirksamkeit bereitzustellen, ist es notwendig, dass die Menge von Zinkoxid einen auf das Gewicht der Beschichtungszusammensetzung bezogenen Wert von 0,5 Gewichts-% (vorteilhafterweise von 0,002% bis 0,2%) nicht übersteigen sollte. Oberhalb von 0,5% besteht das Risiko, dass das Zinkoxid die kurzfristige Wirksamkeit des Zinkpyrithions in dem trockenen Film aufgrund des bekannten Effekts des gemeinsamen Ions („common ion effect“) hemmt, wobei der Effekt darauf zurückführbar ist, dass Zink in beiden dieser Komponenten vorliegt. Dieser „common ion effect“ erzwingt ein Gleichgewicht auf Seiten des unionisierten Zinkpyrithions, wobei Zinkionen, Pyrithionionen und unionisiertes Zinkpyrithion allesamt in der Zusammensetzung vorliegen. Die antimikrobielle Wirksamkeit des Zinkpyrithions wird so lange unterdrückt, wie diese Komponente in unionisierter Form verbleibt.

**[0021]** Das in der Zusammensetzung dieser Erfindung verwendete Pyrithion ist Zinkpyrithion.

**[0022]** Zinkpyrithion lässt sich herstellen durch eine Reaktion von 1-Hydroxy-2-pyridinethion (d.h. Pyrithionsäure) oder eines löslichen Salzes hiervon mit einem Zinksalz (z.B.  $\text{ZnSO}_4$ ), um ein Fällungsprodukt aus Zinkpyrithion zu erhalten, wie durch die Offenbarung der US-Patentschrift Nr. 2,809,971 veranschaulicht wird.

**[0023]** Die antimikrobiellen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind als Innenraum- und Außenfarben im Haushaltsbereich, als industrielle und als gewerbliche Farben verwendbar. Darüber hinaus liefern die antimikrobiellen Zusammensetzungen wünschenswerte Ergebnisse, wenn die antimikrobielle Komponente zu Latexfarben für den Außenbereich hinzugegeben wird.

**[0024]** Die Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung werden in geeigneter Weise auf ein Substrat aufgetragen, wie z.B. auf ein Substrat aus Holz, Plastik oder Metall, wonach man sie trocknen lässt, damit sie eine trockene Beschichtung bilden.

**[0025]** Der durch Beschichten und Trocknen der Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung auf einem Substrat gebildete trockene Film weist eine hervorragende Resistenz gegen das Wachstum von Pilzen und Algen auf, wie durch Versuche gezeigt worden ist, bei denen mit der Beschichtungszusammensetzung angestrichene Bretter der Umgebung ausgesetzt wurden. Man kann sich jedoch leicht vergegenwärtigen, dass bestimmte Farbrezepturen, nämlich jene mit einem hohen Anteil an hydrophilen Komponenten, im Vergleich zu den getesteten Beschichtungen eine günstigere Umgebung für das Wachstum von sowohl Schimmel als auch Algen bereitstellen könnten. Schimmel benötigt Feuchtigkeit zum Überleben. Hydrophile Materialien in einem Farbfilm halten den Feuchtigkeitsanteil in dem Film höher. Dies sorgt für eine günstigere Umgebung für den Schimmel und kann außerdem zu einem beschleunigten Auswaschen von hydrophilen Materialien beitragen. Die hydrophilen Komponenten innerhalb dieser Rezepturen tendieren dazu, dass Auswaschen von relativ löslichen antimikrobiellen Zusatzstoffen aus der Rezeptur zu verursachen und stellen deshalb aufgrund dieses Auswascheffektes einen guten kurzfristigen antimikrobiellen Schutz auf Kosten eines langfristigen antimikrobiellen Schutzes bereit. Unter diesen Umständen ist gemäß der vorliegenden Erfindung vorgesehen, dass die Verwendung von Zinkpyrithion, eines relativ wasserunlöslichen antimikrobiellen Zusatzstoffes, in Verbindung mit einem relativ wasserlöslichen antimikrobiellen Zusatzstoff eine hervorragende Kombination bereitstellt aus erwünschtem kurzfristigem und langfristigem antimikrobiellen Schutz in trockenen Farbfilmen, welche durch die Verwendung von Farbrezepturen hergestellt wurden, die große Anteile von hydrophilen Komponenten enthalten. Relativ wasserlösliche antimikrobielle Wirkstoffe, die gemäß der vorliegenden Erfindung in Verbindung mit Zinkpyrithion als Co-Biozide für eine Wirksamkeit des trockenen Films verwendbar sind, umfassen Iodpropynyl-butylcarbammat („IPBC“), N-oktyl-isothiazolinon („OIT“), Methylen-thiocyanat („MTC“), Thio-cyanomethylthio-benzthiazol („TCMTB“), Thiazolylbenzimidazol („TBZ“), Benzimidazolyl-carbaminsäuremethylester („BCM“), Triazole, wie z.B. Chlorphenylethyl-dimethylethyl-triazol-ethanol („Tebuconazol“, erhältlich von der Firma Bayer), substituierte Triazine, wie z.B. Tert-butylamino-cyclopropylamino-methylthio-s-triazin, und Dichlorphenyl-dimethylharnstoff („Diuron“, erhältlich von der Firma Bayer), sowie Mischungen hiervon. Diese Co-Biozide werden in geeigneter Weise entweder allein oder in Beimengung mit Zinkpyrithion zu der gewünschten Farbe zugegeben, um eine Farbe bereitzustellen, die Zinkpyrithion und Co-Biozid in einem molaren Verhältnis von 1:10 bis 10:1 enthält.

**[0026]** Eine Farbzusammensetzung enthält zusätzlich zu der antimikrobiellen Komponente typischerweise ein Harz, ein Pigment und verschiedene optionale Zusatzstoffe, wie z.B. ein oder mehrere Verdickungsmittel, Benetzungsmittel und ähnliche, wie auch aus dem Stand der Technik gut bekannt ist. Das Harz wird gemäß der vorliegenden Erfindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyl-, Alkyd-, Epoxy-, Acryl-, Polyurethan- und Polyesterharzen, und Mischungen hiervon. Das Harz wird in einer auf das Gewicht der Farbe oder des Farbgrundstoffs bezogenen Menge von ungefähr 20% bis ungefähr 80% verwendet.

**[0027]** Weiterhin enthält die Farbzusammensetzung der vorliegenden Erfindung wahlweise zusätzlich optionale Zusatzstoffe, die sowohl einen günstigen Einfluss auf die Viskosität, die Benetzungskraft und die Dispergierbarkeit, als auch auf die Frostbeständigkeit, die Stabilität gegen Elektrolyte und auf die Schaumbildung ausüben. Falls eine Schiffsfarbe hergestellt wird, enthält die Farbe vorzugsweise ein Quellmittel, damit die Farbe sich in der Meeresumgebung allmählich „abschleift“, wodurch stets eine erneuerte biozide Wirksamkeit des jüngst entblößten Biozids auf der Oberfläche der Farbe, die in Kontakt mit dem wässrigen Medium der Meeresumgebung steht, bereitgestellt wird. Beispielhafte Quellmittel bestehen aus natürlich vorkommenden oder synthetischen Tonen (wie z.B. Kaolin, Montmorillonit und Bentonit), Glimmererde (Muskovit) und Chlorit (Hektorit), und dergleichen. Zusätzlich zu Tonen sind andere Quellmittel, darunter natürliche oder synthetische Polymere, wie z.B. jenes, das im Handel als POLYMERGEL erhältlich ist, als geeignet ermittelt worden, um in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung den erwünschten „Abschleifeffekt“ bereitzustellen. Die Quellmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Die Gesamtmenge der optionalen Zusatz-

stoffe ist vorzugsweise nicht größer als 20 Gewichts-%, und liegt noch bevorzugter zwischen ungefähr 1 Gewichts-% und ungefähr 5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbzusammensetzung.

**[0028]** Beispielhafte Quellmittel umfassen Derivate der Cellulose-30, z.B. Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Carboxymethyl-Cellulose, Poly(vinylalkohol), Poly(vinylpyrrolidon), Poly(ethylenglykol), Salze der Poly(acrylsäure) und Salze von Acrylsäure/Acrylamid-Copolymeren.

**[0029]** Geeignete Benetzungs- und Dispergiermittel umfassen Natriumpolyphosphat, Salze von niedermolekularer Poly(acrylsäure), Salze der Poly(ethansulfonsäure), Salze der Poly(vinylphosphonsäure), Salze der Poly(maleinsäure) und Salze von Copolymeren aus Maleinsäure mit Ethylen, 1-Olefinen mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder Styrol.

**[0030]** Um die Beständigkeit gegen das Einfrieren sowie gegen Elektrolyte zu erhöhen, können der Farbzusammensetzung verschiedene monomere 1,2-Diole zugegeben werden, wie z.B. Glykol, 1,2-Propylenglykol und 1,2-Butylenglykol, oder Polymere hiervon, oder auch ethoxylierte Verbindungen. Hierbei handelt es sich bspw. um Reaktionsprodukte aus Ethylenoxid und langkettigen Alkanolen, Aminen, Alkydphenolen, Poly(propylenglykol) oder Poly(butylenglykol), oder eine Mischung hiervon, oder dergleichen.

**[0031]** Die minimale Temperatur der Filmbildung der Farbzusammensetzung lässt sich durch die Zugabe von Lösungsmitteln reduzieren, wie z.B. durch Ethylenglykol, Butylglykol, Ethylglykolacetat, Ethyldiglykolacetat, Butyldiglykolacetat oder durch alkylierte aromatische Kohlenwasserstoffe. Als Anti-Schaummittel sind bspw. Poly(propylenglykol) und Polysiloxane geeignet. Den Farbzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können wahlweise noch zusätzlich andere Biozide zugegeben werden.

**[0032]** Die Farbzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann als eine Farbe für natürliche oder synthetische Materialien verwendet werden, bspw. für Holz, Papier, Metalle, Textilien und Kunststoffe. Sie ist besonders als Farbe für den Außenbereich geeignet, und sie eignet sich hervorragend zur Verwendung als Schiffsfarbe.

**[0033]** Die wässrigen antimikrobiellen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eignen sich in jeder beliebigen der Vielzahl der hier beschriebenen Anwendungsfälle als Desinfektionsmittel und als Konservierungsstoffe, wobei sie in flüssiger oder in fester, auftragbarer Form vorliegen können, und wobei sie alleine oder in Verbindung mit einem inerten Trägerstoff, wie z.B. mit Wasser, flüssigen Kohlenwasserstoffen, Ethanol, Isopropanol, oder ähnlichem vorliegen können. Sie können durch die Verwendung herkömmlicher Verfahren zur Eindämmung von Bakterien und Pilzen auf verschiedenen Substraten angewendet werden, und sie können durch herkömmliche Methoden, wie z.B. Sprühen, Eintauchen, Einweichen und dergleichen, in einer antimikrobiell wirksamen Menge auf bakterielle oder pilzartige Organismen oder auf Substrate aufgebracht werden.

**[0034]** Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. Sofern nicht anders angegeben, handelt es sich bei „Anteilen“ und „%“ um „Gewichtsanteile“ bzw. „Gewichts-%“.

**[0035]** Obwohl die Erfindung oben stehend mit Bezug auf bestimmte Ausführungsformen beschrieben worden ist, ist offensichtlich, dass viele Änderungen, Modifikationen und Abweichungen umgesetzt werden können, ohne dass das hier offenbarte erfinderische Konzept verlassen wird. Dementsprechend soll das erfinderische Konzept alle solche Änderungen, Modifikationen und Abweichungen umfassen, die innerhalb des Schutzbereichs der angefügten Patentansprüche fallen.

**[0036]** Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung veranschaulichen, sie jedoch in keiner Weise einschränken.

#### VERGLEICHENDES BEISPIEL A

Wirksamkeit von Zinkoxid als antimikrobieller Wirkstoff gegen Schimmel in einer acrylbasierten Latex-Hausfarbe

**[0037]** Das folgende Experiment wurde durchgeführt, um die Wirksamkeit von Zinkoxid als Anti-Schimmel-Zusatzstoff in einer Latex-Hausfarbe zu untersuchen. Es wurde eine Farbe mit der folgenden Zusammensetzung zubereitet:

## Rezeptur der Zinkoxid enthaltenden Latexfarbe:

Bestandteil	Gramm
Wasser	240,0
Hydroxyethylcellulose	6,0
Tamol 960 <sup>1</sup>	6,2
Ethylenglykol	50,0
Kolloid 643 <sup>2</sup>	2,0
Triton® CF-10 <sup>3</sup>	5,0
Kaliumtripolyphosphat	3,0
gemahlene Pigmente:	
Titandioxid (Rutil)	500,0
Aluminiummagnesiumsilikat	335,0
Attapulgit-Ton	6,0
Zinkoxid	12,0
Aluminiumsilikat	47,0
Propylenglykol	68,0
Verdünnung:	
Wasser	201,0
acrylbasierte Latex-Emulsion, 60,0% Feststoffe	760,0
Kolloid 643	6,0
Texanol® <sup>4</sup>	22,0
Hydroxyethylcellulose, 2,5% in Wasser	80,0
Ammoniak	0,5
Gesamtmasse in Gramm	2.349,7

<sup>1</sup>Ein anionisches Dispergiermittel, ein Produkt der Firma Rohm und Haas

<sup>2</sup>Schaumverhüter, ein Produkt der Firma Rhone-Poulenc

<sup>3</sup>Ein nichtionisches Tensid, ein Produkt der Firma Union Carbide

<sup>4</sup>Ein Koaleszenzmittel, ein Produkt der Firma Eastman Kodak

**[0038]** Die Farbe wurde mit einem Pinsel in zwei Schichten auf ein unbehandeltes, weißes Kiefersubstrat aufgetragen, um zu bestimmen, ob die Beschichtung Schimmelwachstum auf der Beschichtung fördern würde. Nach einem viermonatigen Zeitraum des Alterns in der Umgebung wurde das Wachstum gemäß der Methode ASTM (American Society for Testing and Materials) D 3274-82 bestimmt und mit einem Wert von 6 (mäßiges Wachstum) bewertet.

## VERGLEICHENDES BEISPIEL B

**[0039]** Wirksamkeit von Zinkpyrithion in einer acrylbasierten Latex-Hausfarbe Das folgende Experiment wurde als eine weitere Untersuchung der Wirksamkeit von Zinkoxid als Anti-Schimmel-Zusatzstoff in einer Latex-Hausfarbe durchgeführt. Es wurde eine Farbe mit der folgenden Zusammensetzung zubereitet:

## Rezeptur der Latexfarbe mit Zinkpyrithion und ohne Zinkoxid:

Bestandteil	Gramm
Wasser	240,0
Hydroxyethylcellulose	6,0
Tamol 960 <sup>1</sup>	6,2
Ethylenglykol	50,0
Kolloid 643 <sup>2</sup>	2,0
Triton® CF-10 <sup>3</sup>	5,0
Kaliumtripolyphosphat	3,0
gemahlene Pigmente:	
Titandioxid (Rutil)	500,0
Aluminiummagnesiumsilikat	335,0
Attapulgit-Ton	6,0
Zinkpyrithion, 48%-ige Dispersion	24,0
Aluminiumsilikat	47,0
Propylenglykol	68,0
Verdünnung:	
Wasser	201,0
acrylbasierte Latex-Emulsion, 60,0% Feststoffe	760,0
Kolloid 643	6,0
Texanol® <sup>4</sup>	22,0
Hydroxyethylcellulose, 2,5% in Wasser	80,0
Ammoniak	0,5
Gesamtmasse in Gramm	2.361,7

<sup>1</sup>Ein anionisches Dispergiermittel, ein Produkt der Firma Rohm und Haas

<sup>2</sup>Schaumverhüter, ein Produkt der Firma Rhone-Poulenc

<sup>3</sup>Ein nichtionisches Tensid, ein Produkt der Firma Union Carbide

<sup>4</sup>Ein Koaleszenzmittel, ein Produkt der Firma Eastman Kodak

**[0040]** Die Farbe wurde mit einem Pinsel in zwei Schichten auf ein unbehandeltes, weißes Kiefernsubstrat aufgetragen, um zu bestimmen, ob die Beschichtung Schimmelwachstum auf der Beschichtung fördern würde. Nach einem viermonatigen Zeitraum des Alterns in der Umgebung wurde das Wachstum gemäß der Methode ASTM (American Society for Testing and Materials) D 3274-82 bestimmt und mit einem Wert von 8 (schwaches Wachstum) bewertet.

## BEISPIEL 1

## Wirksamkeit von Zinkpyrithion und Zinkoxid in einer acrylbasierten Latex-Hausfarbe

**[0041]** Das folgende Experiment wurde durchgeführt, um die Wirksamkeit der Kombination von Zinkoxid und Zinkpyrithion als eine Kombination von Anti-Schimmel-Zusatzstoffen in einer Latex-Hausfarbe zu untersuchen. Es wurde eine Farbe mit der folgenden Zusammensetzung zubereitet:

## Rezeptur einer Zinkpyrithion und Zinkoxid enthaltenden Latexfarbe:

Bestandteil	Gramm
Wasser	240,0
Hydroxyethylcellulose	6,0
Tamol 960 <sup>1</sup>	6,2
Ethylenglykol	50,0
Kolloid 643 <sup>2</sup>	2,0
Triton® CF-10 <sup>3</sup>	5,0
Kaliumtripolyphosphat	3,0
gemahlene Pigmente:	
Titandioxid (Rutil)	500,0
Aluminiummagnesiumsilikat	335,0
Attapulgit-Ton	6,0
Zinkpyrithion, 48%-ige Dispersion	18,0



Zinkoxid	3,0
Aluminiumsilikat	47,0
Propylenglykol	68,0
Verdünnung:	
Wasser	201,0
acrylbasierte Latex-Emulsion, 60,0% Feststoffe	760,0
Kolloid 643	6,0
Texanol <sup>®4</sup>	22,0
Hydroxyethylcellulose, 2,5% in Wasser	80,0
Ammoniak	0,5
Gesamtmasse in Gramm	2.361,7

<sup>1</sup>Ein anionisches Dispergiermittel, ein Produkt der Firma Rohm und Haas

<sup>2</sup>Schaumverhüter, ein Produkt der Firma Rhone-Poulenc

<sup>3</sup>Ein nichtionisches Tensid, ein Produkt der Firma Union Carbide

<sup>4</sup>Ein Koaleszenzmittel, ein Produkt der Firma Eastman Kodak

**[0042]** Die Farbe wurde mit einem Pinsel in zwei Schichten auf ein unbehandeltes, weißes Kiefernsubstrat aufgetragen, um zu bestimmen, ob die Beschichtung Schimmelwachstum auf der Beschichtung fördern würde. Nach einem viermonatigen Zeitraum des Alterns in der Umgebung wurde das Wachstum gemäß der Methode ASTM (American Society for Testing and Materials) D 3274-82 bestimmt, was einen Wert von 10 ergeben hat (kein Wachstum).

**[0043]** Alle drei Farben aus den obigen drei Beispielen (vergleichende Beispiele A und B sowie Beispiel 1) wurden auf drei verschiedene Abschnitte desselben Kiefern Bretts aufgetragen, um den Effekt zu minimieren, der sich durch die Verwendung verschiedener Holzstücke ergeben könnte. Das Beispiel 1 veranschaulicht, dass die Kombination von Zinkpyrithion und Zinkoxid auf geeignete Weise auf angestrichenen Holzsubstraten eine vollständige Resistenz gegen das Wachstum von Schimmel bereitstellt, wohingegen Zinkoxid oder Zinkpyrithion alleine (vergleichende Beispiele A und B) keine solche Resistenz bereitstellen.

## BEISPIEL 2

Wirksamkeit von Zinkoxid in Pyrithion enthaltenden Farbgrundstoffen bei der Vermeidung einer durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht verursachten Gelbverfärbung

**[0044]** Das folgende Experiment wurde durchgeführt, um die Wirksamkeit von Zinkoxid in einer Pyrithion enthaltenden Farbe bei der Vermeidung, Beseitigung oder der Verminderung der durch ultraviolette Strahlung verursachten Gelbverfärbung zu untersuchen.

**[0045]** Zwei Proben einer Rezeptur einer wässrigen Latexfarbe (siehe unten), von denen eine Zinkpyrithion enthielt und die andere kein Zinkpyrithion enthielt, wurden auf eine Platte aufgetragen und für 500 Stunden einem QUV-Bewitterungsprüfgerät ausgesetzt. Vor dem Beginn des Versuchs sowie nach 500 Stunden wurde jeweils der Vergilbungsindex (yellowness index, „YI“) gemessen. Nach 500 Stunden Versuchsdauer bestand der Unterschied im YI-Index für die Farbe ohne Zinkpyrithion in einer Zunahme der Gelbfärbung von 1,34. Für die Farbe mit 0,3 Gewichts-% aktivem Zinkpyrithion bestand der Unterschied im YI-Index in einem Anstieg von 3,68, was auf eine Zunahme der Vergilbung hindeutet, wenn Zinkpyrithion enthaltende Farbe einer UV-Strahlung ausgesetzt wird.

**[0046]** Es wurde daraufhin zu Proben jeder dieser Farben 0,5% Zinkoxid zugesetzt. Für die Farbe ohne Zinkpyrithion bestand der Unterschied im YI-Index nach 500 Stunden Versuchsdauer in einem QUV-Bewitterungsprüfgerät in einem Anstieg von 0,37. Für die Zinkpyrithion enthaltende Farbe betrug der Unterschied im YI-Index nach 500 Stunden Versuchsdauer 0,19. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass Zinkoxid das Auftreten einer Gelbfärbung in einer Zinkpyrithion enthaltenden Farbe, die ultravioletttem Licht ausgesetzt wird, verhindert.

## Rezeptur der Latexfarbe mit/ohne Pyrithion

<b>Bestandteil</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
Wasser	103,0 Gramm	103,0
Hydroxyethylcellulose	2,5 Gramm	2,5
Tamol 960 <sup>1</sup>	12,90	12,9
Ethylenglykol	18,00	18,0
Kolloide 643 <sup>2</sup>	2,0	2,0
Nuosept 95	3,00	3,0
Kaliumtripolyphosphat	2,0	2,0
<b>gemahlene Pigmente:</b>		
Titandioxid (Rutil)	200,0	200,0
Natrium-Kalium-Aluminium-Silikat	225,0	225,0
Attapulgit-Ton	4,0	4,0
<b>Verdünnung:</b>		
Wasser	50,0	50,0
acrylbasierte Latex-Emulsion, 63,0% Feststoffe	260,0	260,0
Kolloide 643	4,0	4,0
Texanol® <sup>3</sup>	12,0	12,0
Hydroxyethylcellulose 2,5% in Wasser	132,0	132,0
Ammoniak	1,0	1,0
<b><i>Zinkpyrithion, 48%-ige Dispersion</i></b>		
<b>Gesamtmasse in Gramm</b>	<b>1.031,4</b>	<b>1.037,4</b>

**[0047]** Zu jeweils 200 Gramm von A und B wurden jeweils 2,00 Gramm einer 50%-igen Zinkoxid-Dispersion zugegeben, um die Gelbfärbung von Farben mit bzw. ohne Zinkpyrithion zu vergleichen, wie weiter oben beschrieben wurde.

## BEISPIEL 3

Wirksamkeit von verringerten Mengen von Zinkoxid in Pyrithion enthaltenden Farbgrundstoffen bei der Vermeidung einer durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht verursachten Gelbverfärbung

**[0048]** Das folgende Experiment wurde durchgeführt, um zu bestimmen, ob auch eine geringere Konzentration von Zinkoxid verwendet werden könnte, um eine Wirksamkeit beim Vermeiden, Beseitigen oder Verringern der durch ultraviolette Strahlung verursachten Gelbverfärbung in einer Pyrithion enthaltenden Farbe zu erreichen. Es wurden gemäß der bei Beispiel 2 angewandten Methode zwei Farben mit den folgenden Rezepturen zubereitet:

<b>Bestandteil</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
Wasser	103,0 Gramm	103,0
Hydroxyethylcellulose	2,5 Gramm	2,5
Tamol 960 <sup>1</sup>	12,90	12,9
Ethylenglykol	18,00	18,0
Kolloide 643 <sup>2</sup>	2,0	2,0
Nuosept 95	3,00	3,0
Kaliumtripolyphosphat	2,0	2,0
<b>gemahlene Pigmente:</b>		
Titandioxid (Rutil)	200,0	200,0
Natrium-Kalium-Aluminium-Silikat	225,0	225,0
Attapulgit-Ton	4,0	4,0
Zinkoxid	2,0	6,0
<b>Verdünnung:</b>		
Wasser	50,0	50,0
acrylbasierte Latex-Emulsion, 63,0% Feststoffe	260,0	260,0
Kolloide 643	4,0	4,0
Texanol® <sup>3</sup>	12,0	12,0
Hydroxyethylcellulose, 2,5% in Wasser	132,0	132,0
Ammoniak	1,0	1,0
Zinkpyrithion, 48%-ige Dispersion	6,0	6,0
<b>Gesamtmasse in Gramm</b>	<b>1.045,4</b>	<b>1.049,4</b>

<sup>1</sup>Ein anionisches Dispergiemittel, ein Produkt der Firma Rohm und Haas

<sup>2</sup>Schaumverhüter, ein Produkt der Firma Rhone-Poulenc

<sup>3</sup>Ein Koaleszenzmittel, ein Produkt der Firma Eastman Kodak

**[0049]** Aus diesen Farben gewonnene Farbfilme wurden in einem QUV-Bewitterungsprüfgerät für eine Dauer von 72 Stunden einem kontinuierlichen, durch UVA-340-Glühbirnen erzeugten Licht ausgesetzt. Nach dieser Zeit wurde der YI-Index gemessen, und der Unterschied zu dem YI-Index bei Versuchsbeginn betrug wie folgt:

	YI
Farbprobe A	1,35
Farbprobe B	0,76

**[0050]** Die durch dieses Beispiel gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass weniger als 0,2% Zinkoxid in der Rezeptur zu einer Verringerung der durch die UV-Strahlung verursachten Gelbfärbung führen. Die Zugabe von weiteren 0,4% Zinkoxid bis zu einem Gesamtanteil von 0,6 Gewichts-% führte zu einer noch größeren Verringerung der durch UV-Strahlung verursachten Gelbfärbung.

#### BEISPIEL 4

Beseitigung einer durch die Anwesenheit von Pyrithion und Eisen(III)-Ionen verursachten Blauverfärbung in einem Farbgrundstoff

**[0051]** Die Wirksamkeit von Zinkoxid beim Beseitigen einer durch die Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen in Natriumpyrithion enthaltenden Farbgrundstoffen verursachten Blaufärbung.

**[0052]** Das folgende Experiment wurde durchgeführt, um die Wirksamkeit von Zinkoxid beim Beseitigen oder Verringern einer durch Eisen(III)-Ionen verursachten Blaufärbung in einer Pyrithion enthaltenden Farbe zu untersuchen.

**[0053]** Zwei Proben mit einem Gewicht von jeweils 150 Gramm sowie mit der unten angegebenen wässrigen (Latex-) Farbrezeptur, die Natriumpyrithion und Zinkoxid enthält, wurden in Plastikbecher gegeben. Um einen Vergleich mit einer unbehandelten Probe zu ermöglichen, wurde daraufhin ein Zungenspatel aus Holz in jede der Proben eingetaucht. Danach ließ man den Zungenspatel trocknen. Daraufhin wurde jeder der Proben Eisenchlorid zugegeben, bis eine Eisen(III)-Ionenkonzentration von 64 ppm in jeder der Proben erreicht war. Um eine Grundlage für einen Vergleich zu erhalten, wurde erneut ein beschichteter Zungenspatel hergestellt. Weder in den Farben selber noch in den trockenen Filmen auf dem beschichteten Zungenspatel bildete sich eine Verfärbung.

Rezeptur einer Natriumpyrithion und Zinkoxid enthaltenden Latexfarbe:

Bestandteil	Gramm
Wasser	240,00
Hydroxyethylcellulose	6,0
Tamol 850 <sup>1</sup>	14,2
Ethylenglykol	50,0
Kolloid 643 <sup>2</sup>	2,0
Triton® CF-10 <sup>3</sup>	5,0
Natriumpyrithion (40%, aktiv)	3,0
Kaliumtripolyphosphat	3,0
gemahlene Pigmente:	
Titandioxid (Rutil)	424,0
Aluminiummagnesiumsilikat	228,0
Attapulgit-Ton	3,0
Zinkoxid	50,0
Aluminiumsilikat	100,0
Propylenglykol	68,0

Verdünnung:

Wasser	84,0
acrylbasierte Latex-Emulsion, 58,0% Feststoffe	700,0
Kolloid 643	6,0
Texanol <sup>4</sup>	18,6
Hydroxyethylcellulose, 2,5% in Wasser	236,4
Gesamtmasse in Gramm	2.241,2

<sup>1</sup>Ein anionisches Dispergiermittel, ein Produkt der Firma Rohm und Haas

<sup>2</sup>Schaumverhüter, ein Produkt der Firma Rhone-Poulenc

<sup>3</sup>Ein nichtionisches Tensid, ein Produkt der Firma Union Carbide

<sup>4</sup>Ein Koaleszenzmittel, ein Produkt der Firma Eastman Kodak

**[0054]** Als nächstes wurden zum Vergleich zwei Proben mit einem Gewicht von jeweils 150 Gramm sowie mit der unten angegebenen wässrigen (Latex-) Farbrezeptur, die Natriumpyrithion, aber kein Zinkoxid enthält, in Plastikbecher gegeben. Um einen Vergleich mit einer unbehandelten Probe zu ermöglichen, wurde ein Zungenspatel aus Holz in jede der Proben eingetaucht. Danach ließ man den Zungenspatel trocknen. Daraufhin wurde jeder der Proben Eisenchlorid zugegeben, bis eine Eisen(III)-Ionenkonzentration von 64 ppm in jeder der Proben erreicht war. Die Vergleichsbeschichtungen auf dem Zungenspatel wurden visuell untersucht, um eine Grundlage für den Vergleich zu erhalten. Nach 30 Minuten bildete sich sowohl in den Farben selber als auch in den trockenen Filmen des beschichteten Zungenspatels eine bläulich-graue Verfärbung.

Rezeptur einer Natriumpyrithion und Zinkoxid enthaltenden Latexfarbe:

Bestandteil	Gramm
Wasser	240,00
Hydroxyethylcellulose	6,0

Tamol 850 <sup>5</sup>	14,2
Ethylenglykol	50,0
Kolloid 643 <sup>6</sup>	2,0
Triton® CF-10 <sup>7</sup>	5,0
Natriumpyrithion (40%, aktiv)	3,0
Kaliumtripolyphosphat	3,0
gemahlene Pigmente:	
Titandioxid (Rutil)	424,0
Aluminiummagnesiumsilikat	228,0
Attapulgit-Ton	3,0
Aluminiumsilikat	100,0
Propylenglykol	68,0
Verdünnung:	
Wasser	84,0
acrylbasierte Latex-Emulsion, 58,0% Feststoffe	700,0
Kolloid 643	6,0
Texanol <sup>8</sup>	18,6
Hydroxyethylcellulose, 2,5% in Wasser	236,4
Gesamtmasse in Gramm	2.191,2

<sup>5</sup>anionisches Dispergiermittel, ein Produkt der Firma Rohm und Haas  
<sup>6</sup>Ein Schaumverhüter, ein Produkt der Firma Rhone-Poulenc  
<sup>7</sup>Ein nichtionisches Tensid, ein Produkt der Firma Union Carbide  
<sup>8</sup>Ein Koaleszenzmittel, ein Produkt der Firma Eastman Kodak

## BEISPIEL 5

Beseitigung einer durch die Anwesenheit von Pyrithion und Eisen(III)-Ionen verursachten Blauverfärbung in einer Farbe

**[0055]** Die Wirksamkeit von Zinkoxid beim Beseitigen einer durch die Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen in einer Zinkpyrithion enthaltenden Farbe verursachten Blaufärbung.

**[0056]** In Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen tendierten auch Zinkpyrithion enthaltende Farbzusammensetzungen zu einer Blau- bis Graufärbung, wenn auch mit einer viel geringeren Geschwindigkeit als jene, die bei Natriumpyrithion enthaltenden Farben festgestellt wurde.

**[0057]** Einer weißen, 1,0% Zinkoxid enthaltenden Farbe wurde eine 48%-ige, wässrige Zinkpyrithionlösung zugegeben, um einen Wert von 3000 ppm Zinkpyrithion in der Probe zu erhalten. Danach wurde Eisenchlorid zugegeben, um eine Eisen(III)-Ionenkonzentration von 64 ppm in der Probe zu erhalten. Nach einer Standzeit von einem Monat wurde keine Verfärbung der Farbe festgestellt.

**[0058]** Es wird keine Verfärbung festgestellt, wenn diese Zusammensetzung auf blanken Stahl oder Kupfer aufgetragen wird. Dieses Ergebnis ist überraschend, da erwartet worden wäre, dass das Kupfer der Farbe eine grünliche Farbe verleiht, und dass der Stahl der Farbe eine bläuliche Farbe verleiht.

**[0059]** Zum Vergleich wird einer weißen Farbe, die kein Zinkoxid enthält, eine 48%-ige, wässrige Zinkpyrithionlösung zugegeben, bis ein Wert von 3000 ppm Zinkpyrithion in der Probe erreicht ist. Danach wird Eisenchlorid zugegeben, bis eine Konzentration von 64 ppm Eisen(III)-Ionen in der Probe erreicht ist. Nach einer Woche Standzeit wird festgestellt, dass die Farbe sich bläulich verfärbt.

## BEISPIEL 6

Verfahren zur Entfernung einer durch die Anwesenheit von Pyrithion und Eisen(III)-Ionen verursachten Verfärbung in wasserbasierten Beschichtungen

**[0060]** Einer Probe einer weißen Farbe wurde 48%-iges, wässriges Zinkpyrithion zugesetzt, um einen Wert von 3000 ppm Zinkpyrithion in der Probe zu erhalten. Danach wurde Eisenchlorid zugesetzt, um eine Konzentration von 25 ppm Eisen(III)-Ionen in der Probe zu erhalten. Nach einer Standzeit von zwei Tagen wurde festgestellt, dass die Farbe sich bläulich verfärbt. Zu diesem Zeitpunkt wurden 0,007% (70 ppm) Zinksulfat zugegeben, und die Farbe wurde für fünf Minuten gerührt. Nach einer Ruhezeit von weiteren fünf Minuten wurde

beobachtet, dass die Farbe sich aufgehellt hatte und dass die bläuliche Farbe nicht mehr festgestellt werden konnte. Die Zugabe von Zinksulfat zu dieser Farbe hatte die blaue Farbe entfernt, die durch die Zugabe von Zinkpyrithion und Eisenchlorid entstanden war.

### Patentansprüche

1. Wässrige Beschichtungszusammensetzung in Form einer Farbe, die ein einziges Pyrithionsalz enthält, das aus Zinkpyrithion besteht, wobei die Farbe gekennzeichnet ist durch:

- a) Wasser,
- b) ein Basismedium, das aus einem Harz besteht, das ausgewählt ist aus Vinyl-, Alkyd-, Epoxy-, Acryl-, Polyurethan- und Polyesterharzen und Mischungen hiervon,
- c) Zinkpyrithion in einer Menge von 0,01% bis 2,0%, die auf das Gewicht der Zusammensetzung bezogen ist, und
- d) eine aus den vielen zur Herstellung von Farbe geeigneten Qualitätsstufen ausgewählte Zinkoxid-Verbindung bei einer Konzentration von 0,02% bis 0,5%, die auf das Gewicht der Beschichtungszusammensetzung bezogen ist.

2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Zinkoxid in einer auf das Gewicht der Beschichtungszusammensetzung bezogenen Menge von 0,02% bis 0,2% vorliegt.

3. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungszusammensetzung ein Polymerlatex aufweist.

4. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich ein Co-Biozid enthält, das ausgewählt ist aus Iodpropynyl-butylcarbamate („IPBC“), N-oktyl-isothiazolinon („IOT“), Methylen-thiocyanat („MTC“), Thiocyanomethylthio-benzthiazol („TCMTB“), Thiazolylbenzimidazol („TBZ“), Benzimidazolyl-carbaminsäuremethylester („BCM“), Triazolen, wie z.B. Chlorphenylethyl-dimethylethyl-triazol-ethanol, substituierten Triazinen, wie z.B. Tertbutylamino-cyclopropylamino-methylthio-s-triazin, und Dichlorphenyl-dimethylharnstoff, und Mischungen hiervon.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen