

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 346/2008**

(51) Int. Cl.⁸: **F16L 47/20** (2006.01)

(22) Anmeldetag: **03.03.2008**

(43) Veröffentlicht am: **15.06.2009**

(73) Patentinhaber:

KE-KELIT KUNSTSTOFFWERK
GESELLSCHAFT M.B.H.
A-4017 LINZ (AT)

(54) **FORMKÖRPER AUS EINEM POLYMER, INSBESONDERE ROHR**

(57) Es wird ein Formkörper aus einem Polymer, insbesondere ein Rohr, mit in die Polymermatrix eingebetteten, ein geschlossenes Netz bildenden, elektrisch leitfähigen Teilchen auf der Basis von Ruß oder Graphit beschrieben. Um den Formkörper anhaltend antistatisch und biozid ausrüsten zu können, wird vorgeschlagen, dass die elektrisch leitfähigen Teilchen aus einer stabilen kovalenten Bindung aus durch eine oxidative Oberflächenbehandlung acid ausgerüstetem Ruß oder Graphit einerseits und wenigstens einem basischen Mikrobi-zid anderseits bestehen.

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

(31 119) II

Zusammenfassung:

Es wird ein Formkörper aus einem Polymer, insbesondere ein Rohr, mit in die Polymermatrix eingebetteten, ein geschlossenes Netz bildenden, elektrisch leitfähigen Teilchen auf der Basis von Ruß oder Graphit beschrieben. Um den Formkörper anhaltend antistatisch und biozid ausrüsten zu können, wird vorgeschlagen, dass die elektrisch leitfähigen Teilchen aus einer stabilen kovalenten Bindung aus durch eine oxidative Oberflächenbehandlung acid ausgerüstetem Ruß oder Graphit einerseits und wenigstens einem basischen Mikrobizid andererseits bestehen.

NACHGEREICHT

Die Erfindung bezieht sich auf einen Formkörper aus einem Polymer, insbesondere ein Rohr, mit in die Polymermatrix eingebetteten, ein geschlossenes Netz bildenden, elektrisch leitfähigen Teilchen auf der Basis von Ruß oder Graphit.

Bei polymeren Lüftungsrohren werden mit dem Luftstrom mitgeführte Staubteilchen zufolge der Luftströmung elektrostatisch aufgeladen und legen sich an der Rohrwandung an, wo sie einen Nährboden für Mikroorganismen bilden können, was insbesondere im Wohnungsbereich vermieden werden soll. Um ein solches Anhaften von Staubteilchen an der Rohrwandung zu vermeiden, müsste das polymere Lüftungsrohr permanent antistatisch ausgebildet werden, also einen spezifischen ohmschen Widerstand kleiner $10^8 \Omega \text{cm}$ aufweisen. Zu diesem Zweck ist es unter anderem bekannt, in die Polymermatrix eines Formkörpers elektrisch leitfähige Ruß- oder Graphitteilchen einzubetten, die innerhalb der Polymermatrix ein geschlossenes Netz bilden und daher für eine zur permanenten antistatischen Ausrüstung ausreichende Oberflächenleitfähigkeit des Formkörpers sorgen. Diese antistatische Wirkung wird allerdings nur unter der Voraussetzung erzielt, dass die eingebetteten Ruß- und Graphitteilchen neutral oder leicht basisch sind. Rußteilchen, die beispielsweise durch eine oxidative Oberflächenbehandlung acid ausgerüstet wurden und wegen ihrer dabei entstehenden polaren Oberflächenstruktur zur Verbesserung der Benetzbarkeit von Oberflächen eingesetzt werden, sind für die Ausbildung eines ausreichend elektrisch leitfähigen Netzwerkes ungeeignet.

Zur mikrobiziden Ausrüstung von Polymeren werden Biozide, wie Isothiazolone, Benzisothiazolone, Imidazole, Phyrithione, halogenierte Phenole und Biguanide, eingesetzt, die im Laufe der Zeit aus der Kunststoffmatrix diffundieren und/oder durch Abbaureaktionen unwirksam werden. In manchen Fällen (Biguanide) ist außerdem eine Wasserlöslichkeit gegeben ist, die ein Auswaschen ermöglicht, sodass nicht mit einer dauerhaften mikrobiziden Wirkung gerechnet werden kann. Außerdem ist zu befürchten, dass die basischen Biozide bei einer gemeinsamen Anwendung mit Russteilchen zur antistatischen Ausrüstung die elektrische Leitfähigkeit nachteilig beeinflussen.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, einen Formkörper aus einem Polymer, insbesondere ein Rohr, der eingangs geschilderten Art so zu verbessern, dass nicht nur eine sichere permanente antistatische Ausrüstung, sondern auch eine dauerhafte mikrobizide Wirkung gewährleistet werden kann.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe dadurch, dass die elektrisch leitfähigen Teilchen aus einer stabilen kovalenten Bindung aus durch eine oxidative Oberflächenbehandlung acid ausgerüstetem Ruß oder Graphit einerseits und wenigstens einem basischen Mikrobizid andererseits bestehen, um damit sowohl eine permanente antistatische als auch permanente mikrobizide Wirkung sicherzustellen.

Es hat sich in überraschender Weise gezeigt, dass acid ausgerüstete Ruß- oder Graphitteilchen durchaus für die Ausbildung antistatischer Formkörper aus einem Polymer herangezogen werden können, wenn diese acid ausgerüsteten Teilchen mit Hilfe basischer Biozide ausreichend neutralisiert werden. Die sauren Ruß- und Graphitteilchen wirken darüber hinaus wie eine hochmolekulare Säure und bilden mit dem basischen Biozid eine stabile, kovalente Bindung nach Art eines Salzes, sodass die sonst flüchtigen Mikrobizide durch die ein elektrisch leitfähiges Netz bildenden Ruß- bzw. Graphitteilchen dauerhaft im Formkörper festgehalten werden.

Besonders vorteilhafte Oberflächenstrukturen für die kovalente Anbindung der basischen Biozide ergeben sich für die acid ausgerüsteten Ruß- bzw. Graphitteil-

NACHGEREICHT

chen, wenn sie an ihrer Oberfläche durch eine oxidative Behandlung Carbonyl-, Carboxyl-, Phenol-, Chinon- und/oder Lactolgruppen bilden.

Als basische Biozide eignen sich insbesondere solche mit einer freien Amingruppe. So hat sich der Einsatz eines polymeren Biguanids, aber auch eines Polyimins, vorzugsweise eines Polyäthylenimins mit primären und sekundären Amingruppen, oder eines von dessen N-substituierten Alkylierungs- und Acylierungsderivaten durchaus bewährt. Anstelle polymerer Bakterizide können monomere Biozide, wie Hexamethylen-1,6 bis 4-Chlorphenylbiguanidin oder ein N, N1-(1,10-decandiyldi-1-[4H]pyridinyl-4-yliden) bis (1-octanamin) zum Einsatz kommen.

Als basische Biozide eignen sich vor allem quaternäre Ammoniumsalze, vorzugsweise ein Dodecyl-methyl-benzyl-methylolammoniumhydrochlorid oder ein 5-Hydroxy-dodecyl-dimethyl-benzylammoniumhydrochlorid. Die Biozide dieser Art liegen meist in Form von Hydrohalogeniden vor und müssen daher deprotoniert werden, um eine vollständige kovalente Anbindung an die Oberfläche der acid ausgerüsteten Ruß- und Graphitteilchen zu erreichen. Dies kann durch stöchiometrische Mengen an Alkalihydroxiden, vorzugsweise in wässriger Lösung, in besonders bevorzugter Form jedoch mittels geeigneter Amine durchgeführt werden. Als Amine eignen sich hierfür vor allem sekundäre Amine, vorzugsweise mit freien Hydroxylgruppen aus einem Alkylrest, z. B. tertiäres Butyl-Aminoäthanol oder sekundäres Butylaminopopanol, tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Diazabicyclooktan, Tetramethylhexandiamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylaminoäthyläther und Diakylpiperazin, sowie tertiäre Aminoalkohole, beispielsweise Dialkylaminoalkohole, wie Dimethylaminoäthanol, Methyldiethanolamin, Triethanolamin, Piperazin und 1,4-Dialkanol.

Anhand der nachfolgenden, keineswegs einschränkenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden.

Beispiel 1:

NACHGEREICHT

100 g eines handelsüblichen Gasrußes mit einer mittleren Teilchengröße von 25 nm und einer strukturierten Oberfläche von 100 g/m² und einem pH-Wert von 4,5 wird in 500 ml Wasser dispergiert und mit einer Lösung von 2,5 g Polyhexamethylenbiguanidindihydrochlorid und 0,2 g Natriumhydroxid in 50 ml Wasser versetzt. Nach einem 10-minütigen Rühren wird der pH-Wert der Rußsuspension mit 7,4 gemessen. Die so behandelten Rußteilchen werden dann durch Filtrieren und Waschen mit Wasser isoliert und unter Stickstoff bei 100°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analyse zeigt einen Stickstoffgehalt von 1,27 Gew.%.

80 g eines Polyäthylens hoher Dichte (HDPE) mit einem spezifischen Gewicht von 0,932 g/cm³ und einem Schmelzflussindex (MFR) von 0,34 g/10 min bei 190° C/5 kg und einem E-Modul von ca. 900 Mpa, das bereits mit handelsüblichen Antioxidationsmitteln stabilisiert ist, wird mit 20 g der behandelten Rußteilchen in einem Knetter bei 220° C ca. 5 min homogenisiert. Die noch heiße Mischung wird anschließend in einer Plattenpresse zu 5 mm starken Plättchen verpresst. Nach dem Abkühlen zeigen die Plättchen in allen Richtungen einen spezifischen Oberflächenwiderstand von 10⁷ Ωcm, gelten also als antistatisch.

Beispiel 2:

100 g Graphit mit einem Kohlenstoffgehalt von 92 Gew.% und einer Kornverteilung von 80 % kleiner als 150 µm, in dessen Graphitgitter durch Interkalation etwa 4 Gew.% Schwefelsäure eingelagert sind, werden analog dem Beispiel 1 mit 4 g Hexamethylen 1,6 bis 4-Chlorphenylbiguanidin-dihydrochlorid und 1,2 g Triäthylamin in 200 ml Wasser behandelt. Der acid ausgerüstete Graphit wird analog zum Beispiel 1 in ein Polypropylencopolymer mit einer Dichte von 0,900 g/cm³, einem MFR von 0,3 bei 230° C/2,16 kg und mit einem E-Modul von 930 MPa eingearbeitet und zu Platten verpresst. Der spezifische Oberflächenwiderstand wurde mit 10⁶ Ωcm gemessen.

Die Prüfung hinsichtlich der antimikrobiellen Aktivität erfolgte gemäß dem japanischen Industriestandard JIS Z 2801:2000 („Antimicrobial products - Test for antimic-

robial activity and efficacy"). Als Testbakterien wurden *Escherichia coli* (DSM 787) und *Staphylococcus aureus* (DSM 346) verwendet.

Für den Test wurden aus den Platten gemäß den Beispielen 1 und 2 Probekörper im Ausmaß von 2,5 x 5 cm hergestellt und einzeln in verschließbaren Zentrifugenröhrchen platziert. In einem ersten Schritt wurden die Probekörper mit 6 ml Bakteriensuspension, welche die ausgewählten Testkeime in bekannter Menge enthielten, beimpft. Die Keime waren in einem dafür geeigneten Nährmedium suspendiert. Die beimpften Proben wurden in den verschlossenen Zentrifugenröhrchen (Luftfeuchtigkeit 90 %) bei einer Temperatur von 23° C für 24 Stunden gelagert. Nach der Inkubation wurde die Bakteriensuspension unter sterilen Bedingungen wieder aus den Proben extrahiert. In den gewonnenen Extrakten wurde anschließend die Anzahl der lebenden Keime (Bakterien) ermittelt und der ursprünglichen, vor der Inkubation auf die Proben aufgetragenen Keimzahl gegenübergestellt.

Für die Bestimmung der Anzahl lebender Keime in den Extrakten wurden diese in verschiedenen Stufen verdünnt, auf geeignete Nährböden aufgebracht und bei 35° C für 2 Tage inkubiert. Nach der Inkubation erfolgte die Auszählung der auf den Nährböden gewachsenen Bakterienkolonien und darauf basierend die Berechnung der in den Probeextrakten vorhandenen lebenden Keime.

Quantifizieren lässt sich die Wirksamkeit einer antimikrobiellen Ausrüstung mit Hilfe der sogenannten Reduktionszahl, die sich gemäß folgender Formel berechnet:

$$IR = [\log(B/A) - \log (C/A)]$$

- R: Wert der antimikrobiellen Aktivität
- A: Lebendkeimzahlen an den Teststücken direkt nach dem Beimpfen
- B: Lebendkeimzahlen am wirkstofffreien Vergleichsmuster nach 24 h Inkubation
- C: Lebendkeimzahlen am wirkstoffhaltigen Teststück nach 24 h Inkubation

Zur Überprüfung der Eluierbarkeit der in die Proben eingearbeiteten Ausrüstungen wurden die Proben einem Auswaschprozess unterzogen. Dabei wurden die Proben im Verhältnis der Probe zum Eluierungsmittel von 1 : 10 mit Reinstwasser über-

schichtet, für eine Minute stehen gelassen und danach ausgepresst. Dieser Vorgang wurde 3-Mal wiederholt, anschließend wurden die Proben im Trockenschrank bei 40° C getrocknet.

Die ausgewaschenen, trockenen Proben wurden ebenfalls dem oben beschriebenen Test auf antimikrobielle Wirksamkeit unterzogen. Mit einem Reduktionsfaktor von 2 ist eine deutlich antimikrobielle Wirkung der bewerteten Proben gegeben.

Unter diesem Gesichtspunkt konnte mit den Testbakterien *Escherichia Coli* (DSM 787) und *Staphylococcus aureus* (DSM 346) an allen geprüften, antimikrobiell ausgerüsteten Proben im Vergleich zu einer nicht erfindungsgemäß ausgerüsteten Probe eine deutliche antimikrobielle Aktivität festgestellt werden, wie dies die nachfolgende Tabelle zeigt.

Für die nicht ausgerüstete Vergleichsprobe wurde ein Polyäthylen hoher Dichte gemäß Beispiel 1 mit entsprechendem Rußanteil, aber ohne bakterizide Ausrüstung eingesetzt. Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäße Ausrüstung der Proben gegenüber der Vergleichsprobe eine bis zu mehrtausendfache Wirkung zeigte.

In der nachstehenden Tabelle sind die für die Berechnung der Reduktionszahl erforderlichen Keimzahlen A, B und C in koloniebildenden Einheiten (KBE) je ml angegeben.

	Staphylococcus aureus		Escherichia coli	
	nicht eluiert	eluiert	nicht eluiert	eluiert
Beispiel 1:				
A-Wert [KBE/Probe]	4,00 E+05	9,00 E+05	1,40 E+05	1,40 E+06
B-Wert [KBE/Probe]	3,00 E+04	3,60 E+05	1,00 E+04	3,80 E+05
C-Wert [KBE/Probe]	1,00 E+01	1,00 E+01	3,00 E+01	1,40 E+02
R-Wert [KBE/Probe]	>3,5	>4,6	2,5	3,4
Beispiel 2				
A-Wert [KBE/Probe]	4,00 E+05	9,00 E+05	1,40 E+05	1,40 E+06

	Staphylococcus aureus		Escherichia coli	
	nicht eluiert	eluiert	nicht eluiert	eluiert
B-Wert [KBE/Probe]	3,00 E+04	3,60 E+05	1,00 E+04	3,80 E+05
C-Wert [KBE/Probe]	1,00 E+01	1,00 E+01	<12,00 E+01	<1,00 E+01
R-Wert [KBE/Probe]	3,5	4,6	>3	>4,6
Vergleichsbeispiel:				
A-Wert [KBE/Probe]	9,00 E+05	9,00 E+05	1,15 E+06	1,40 E+06
B-Wert [KBE/Probe]	6,00 E+04	3,60 E+05	1,10 E+06	3,70 E+05
C-Wert [KBE/Probe]	3,00 E+04	1,60 E+05	1,40 E+06	7,9,00 E+05
R-Wert [KBE/Probe]	0,2	0,4	-0,1	-0,3

**NACHGEREICHT**

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

(31 119) II

Patentansprüche:

1. Formkörper aus einem Polymer, insbesondere Rohr, mit in die Polymermatrix eingebetteten, ein geschlossenes Netz bildenden, elektrisch leitfähigen Teilchen auf der Basis von Ruß oder Graphit, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähigen Teilchen aus einer stabilen kovalenten Bindung aus durch eine oxidative Oberflächenbehandlung acid ausgerüstetem Ruß oder Graphit einerseits und wenigstens einem basischen Mikrobizid andererseits bestehen.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die acid ausgerüsteten Ruß- bzw. Graphitteilchen an ihrer Oberfläche Carbonyl-, Carboxyl-, Phenol-, Chinon- und/oder Lactolgruppen bilden.
3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als basische Mikrobizide aminogruppenhaltige Biozide eingesetzt sind.
4. Formkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als aminogruppenhaltiges Biozid ein polymeres Biguanid eingesetzt ist.
5. Formkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als aminogruppenhaltiges Biozid ein Polyimin, vorzugsweise ein Polyäthylenimin mit primären und sekundären Amingruppen, oder eines von dessen N-substituierten Alkylierungs- und Acylierungsderivaten eingesetzt ist.
6. Formkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als aminogruppenhaltiges Biozid ein monomeres Bakterizid, vorzugsweise ein Hexamethylen-1,6 bis 4-Chlorphenylbiguanidin oder ein N,N1-(1,10-decandiyldi-1-[4H]pyridinyl-4-yliden) bis (1-octanamin) eingesetzt ist.

NACHGEREICHT

7. Formkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als aminogruppenhaltiges Biozid ein quaternäres Ammoniumsalz, bei dem zumindest einer der vier Alkylreste eine freie Hydroxylgruppe trägt, vorzugsweise ein Dodecyl-methyl-benzyl-methylammoniumhydrochlorid oder ein 5-Hydroxy-dodecyl-dimethyl-benzylammoniumhydrochlorid, eingesetzt ist.

Linz, am 03. März 2008

KE-KELIT Kunststoffwerk Gesellschaft m.b.H.
durch:



NACHGEREICHT