



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 16 070 T2 2005.03.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 100 550 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 16 070.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/01930

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 903 482.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/06210

(86) PCT-Anmeldetag: 29.01.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 10.02.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 23.05.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 31.03.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 03.03.2005

(51) Int Cl.⁷: A61L 2/16

A01N 25/34

(30) Unionspriorität:

123660 28.07.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining & Manufacturing Company, St.
Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

LYON, R., Keith, Saint Paul, US; ROCK, M.,
Michael, Saint Paul, US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ANTIMIKROBIELLEN GEGENSTÄNDEN

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 eingelebt, 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 ein Verfahren zur Behandlung eines Substrats, um dem behandelten Substrat antimikrobielle Eigenschaften zu verleihen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Bekämpfung von Schimmel, Mehltau, Algen, Pilzen und anderen Mikroben oder Mikroorganismen in nassen oder feuchten Umgebungen ist lange eine Angelegenheit von Interesse gewesen. Biozide, wie Schimmelbekämpfungsmittel, antimikrobielle Mittel, antiseptische Mittel, Desinfektionsmittel, Sterilisierungsmittel, Entkeimungsmittel, Algenbekämpfungsmittel, Schleimbekämpfungsmittel, Fäulnisbekämpfungsmittel, oder Konservierungsmittel werden typischerweise verwendet, um Mikroben aus einem Bereich zu entfernen und deren erneutes Auftreten zu verhindern.

[0003] Zur Reinigung verwendete absorbierende Gegenstände (z. B. Schwämme und Wischgegenstände) können Mikroorganismen, wie Bakterien und Pilze beherbergen, die in nassen Umgebungen gedeihen und sich rasch vermehren. Im Lebensmittel verarbeitenden und medizinischen Gewerbe ist Hygiene und die Verhinderung der Ausbreitung von Infektionen von äußerster Bedeutung. Folglich ist es wünschenswert, Materialien zu verwenden, welche das Wachstum unerwünschter Mikroorganismen bekämpfen oder verhindern. Verschiedene Lösungsansätze sind in Bezug auf das Problem von mikrobiellem Wachstum in Gegenständen, wie zum Beispiel Schwämmen und anderen Wisch- und Reinigungsgegenständen, unternommen worden. Celluloseschwämme, behandelt mit Germiziden und Bioziden, einschließlich Alkalimetallsalzen in Kombination mit quartären Ammoniumverbindungen ebenso wie Alkalimetallmontmorillonit-Tone, sind mit einigem Erfolg verwendet worden. Metalldialkylthiocarbamate sind ebenfalls als Biozide in pigmentierten Schwämmen verwendet worden. Die durch diese Verfahren hergestellten Schwämme weisen im Allgemeinen, obgleich anfänglich wirksam, keine langandauernde antimikrobielle Wirksamkeit auf, weil die Biozide dazu neigen, beim Spülen mit Wasser, oder wenn der Gegenstand in Reinigungsanwendungen verwendet wird, aus den Schwämmen ausgewaschen zu werden.

[0004] Ein Lösungsansatz zum Einbringen eines langlebigen antimikrobiellen Mittels in einen absorbierenden Schwamm ist in U.S. 5,541,233 (Roenigk) beschrieben. Beständige, langlebige antimikrobielle Schwämme werden durch Mischen eines Metallions und einer Dispersion eines chelatbildenden Polymers mit der zum Herstellen des Schwamms verwendeten Viskosecellulose erzeugt, gefolgt von Behandlung mit Wärme oder Säure, was Koagulation und Aufbereitung zu einem Schwamm bewirkt. Der Schwamm wird gespült, wobei eine poröse Struktur mit dem chelatbildenden Polymer darin hinterlassen wird. Darauf folgt die Zugabe eines Potentiators (d. h., eines antimikrobiellen Mittels), von dem angenommen wird, dass er mit dem Metallion reagiert.

[0005] Es gibt jedoch einen Bedarf für Verfahren zur Herstellung beständiger, langlebiger, antimikrobieller Gegenstände, welche keine Aufbereitung oder weitere Verarbeitung des fertigen Gegenstandes erfordern. US-A-4,443,222 offenbart ein Verfahren, einem textilen Substrat antimikrobielle Eigenschaften zu verleihen, wobei eine Lösung, umfassend ein polymeres Polyamin, Harnstoff, Zn und Pyritthion, auf ein Substrat beschichtet und getrocknet/gehärtet wird.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Diese Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Gegenstände bereit, wie in Anspruch 1 definiert.

[0007] Die Erzeugung der Lösung umfasst (A) Auswählen eines chelatbildenden Polymers aus Polyglucosaminen, Ethylen/Acrylsäure-Copolymeren, Polycarbonsäuren und Polyaminen, (B) Lösen des chelatbildenden Polymers in Säure, um eine saure Lösung zu erzeugen, (C) Herstellen einer wässrigen Lösung des Metallions, bevorzugt durch Auswählen eines Salzes des Metallions und Lösen des Salzes in Wasser, und (D) Vereinigen der wässrigen Lösung des Metallions und der sauren Lösung. Ein besonders bevorzugtes Polyglucosamin ist Chitosan. Das Metallion wird bevorzugt ausgewählt aus Zink, Zirkonium, Eisen und Kupfer.

[0008] Beim Aufbringen der Lösung auf ein Substrat ist eine Vielfalt von Verfahren geeignet, wie Eintauchen des Substrats in die Lösung und Auswringen überschüssiger Lösung aus dem Substrat nach dem Eintauchen. Die Zugabe des Potentiators zu dem beschichteten Substrat wird bewirkt durch Lösen des Potentiators in Wasser, um eine Potentiatorlösung bereitzustellen, Behandeln des beschichteten Substrats mit der Potentiatorlösung, Trocknen des Substrats, um den fertigen antimikrobiellen Gegenstand bereitzustellen. Der Potentiator

kann aus Alkyldithiocarbamaten, Thiazolen, Imidazolen, Pyrithion oder Gemischen davon ausgewählt sein.

[0009] Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Behandlung eines beliebigen aus einer Vielfalt von Substraten bereit, um das Substrat dadurch gegen bestimmtes mikrobielles Wachstum beständig zu machen, wie sich in den dargelegten Testergebnissen der Beispiele hier zeigt. Als Beispiel stellt die Erfindung ein Verfahren zur Aufbringung eines bevorzugten antimikrobiellen Komplexes auf ein beliebiges aus einer Vielfalt von Substraten bereit. Insbesondere kann ein Komplex eines antimikrobiellen Komplexes auf Chitosan-Basis auf derartige Substrate aufgebracht werden, um das Substrat hoch beständig gegen mikrobielles Wachstum, wie Pilzwachstum und dergleichen, zu machen. Insbesondere kann ein Chitosan-Metall-Pyrithion-Komplex leicht auf praktisch jede Substratoberfläche aufgebracht werden, um einen fertigen Gegenstand, welcher für Reinigungsanwendungen und dergleichen geeignet ist, mit antimikrobiellen Eigenschaften, die wiederholte Verwendungen des Gegenstandes auch nach erheblicher Wassereinwirkung aushalten, bereitzustellen.

[0010] Fachleute werden weiter den Nutzen, die Neuheit und die Nichtoffensichtlichkeit der vorliegenden Erfindung bei Betrachtung des Restes der Offenbarung einschließlich der ausführlichen Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform, der Beispiele hier und der beigefügten Ansprüche anerkennen.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0011] In dieser Erfindung wird eine Lösung eines Metallions und eines chelatbildenden Polymers hergestellt und auf ein Substrat aufgetragen. Nachdem das Substrat getrocknet ist, wird eine einen Potentiator enthaltende Lösung zugegeben, um dem Substrat langlebige, antimikrobielle Kennzeichen zu verleihen. Der antimikrobielle Gegenstand ist in bestimmten Reinigungsanwendungen (z. B. als ein Schwamm oder ein Scheuerpad), oder in jeder Anwendung, wobei antimikrobielle Kennzeichen vorteilhaft wären, verwendbar.

[0012] Zur Verwendung in dieser Erfindung geeignete Metallionen sind befähigt, Bindungen (z. B. koordinative kovalente Bindungen) mit im Allgemeinen als Liganden oder Chelatbildner bezeichneten Molekülen zu bilden. Geeignete Metalle schließen Übergangsmetalle (d. h., die Gruppen IB–VIIIB des Periodensystems der Elemente) ein, welche als wasserlösliche Salze verfügbar sind. Zusätzlich können Hauptgruppenmetalle, welche einen Komplex mit dem chelatbildenden Polymer dieser Erfindung bilden können, ebenfalls geeignet sein. Verwendbare Metallionen schließen Zn^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} ein. Derartige Metallionen sind als wasserlösliche Salze verfügbar, das heißt, zum Beispiel Acetat-, Chlorid-, und Sulfatsalze der Metalle einschließlich Hydraten davon. Bezogen auf die Erhältlichkeit im Handel und die verhältnismäßig geringen Kosten von wasserlöslichen Salzen von Zink, ist Zn^{2+} ein bevorzugtes Metallion. Bevorzugte Zinksalze schließen Zinkacetat und Zinkchlorid ein.

[0013] In Lösung bildet das Metallion einen Komplex mit dem chelatbildenden Polymer. Zur Verwendung in dieser Erfindung geeignete chelatbildende Polymere sind bevorzugt befähigt, einen Film zu erzeugen, wenn sie auf eine Oberfläche beschichtet werden. Geeignete Polymere schließen zum Beispiel Polyglucosamin, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, Polycarbonsäure, Alkylenimine und Polyamin ein. Ein bevorzugtes chelatbildendes Polymer ist ein Polyglucosamin, welches ebenfalls als Chitosan bezeichnet wird, das desacetylierte Derivat des Polysaccharids Chitin (β -(1,4)-Poly-N-acetyl-D-glucosamin) und ein reichlich vorhandenes natürliches Nebenprodukt des Garnelen und Krebse verarbeitenden Gewerbes.

[0014] Im Verfahren dieser Erfindung wird das chelatbildende Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel, einschließlich Wasser, ebenso wie polaren organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen und Ketonen, gelöst. Wasser ist das bevorzugte Lösungsmittel. Beim Lösen des chelatbildenden Polymers kann es wünschenswert sein, genügend Säure (z. B. Essigsäure) oder Base (z. B. NaOH) zuzugeben, um das Lösen des Polymers zu erleichtern und das Herstellen einer homogenen Lösung zu unterstützen. Wenn das chelatbildende Polymer Chitosan ist, wird genügend Säure zugegeben, um einen sauren pH-Wert bereitzustellen, so dass die Säure die Amingruppen am Chitosan protoniert, um es dadurch in Lösung löslich zu machen. Typischerweise ist eine Lösung mit einem pH-Wert von etwa 6 oder weniger ausreichend, um das Chitosan zu lösen. Geeignete Säuren zur Verwendung beim Lösen des Chitosans schließen organische Säuren und anorganische Säuren ein. Ohne Beschränkung schließen geeignete organische Säuren Essig-, Adipin-, Ameisen-, Milch-, Äpfel-, Malon-, Propion-, Brenztrauben-, und Bernsteinsäure ein. Geeignete anorganische Säuren schließen zum Beispiel Salz- und Salpetersäure ein.

[0015] Das chelatbildende Polymer, und jede zugegebene Säure oder Base, wird typischerweise durch Rühren für eine ausreichende Zeit (z. B. mehrere Minuten) in Lösung gebracht. Das Metallion wird dann zu der Polymerlösung gegeben, entweder als ein festes Salz oder als eine Lösung des Metallsalzes. Ein einfaches

Verfahren zum Zugeben des Metallions zu der Lösung ist es, zuerst eine verdünnte Lösung des Metallsalzes im gewünschten Lösungsmittel herzustellen und es dann unter Rühren zu einer gleichen Menge einer verdünnten Lösung des chelatbildenden Polymers zuzugeben. Die so erhaltene Ion/Polymerlösung kann dann auf ein Substrat aufgebracht werden.

[0016] Zusatzstoffe können gegebenenfalls in der Ion/Polymerlösung eingeschlossen sein. Zum Beispiel können ein oder mehrere Pigmente, Pigmentfixiermittel, Verarbeitungshilfsmittel (z. B. Netzmittel, Entschäumungsmittel, Viskositätsverminderer, Verdickungsmittel), Haftvermittler, Antioxidantien und dergleichen zu der Ion/Polymerlösung zugegeben werden, bevor sie auf ein Substrat aufgebracht wird. Pigment kann in der Ion/Polymerlösung verwendet werden, um die Farbe der Beschichtung an diejenige des Substrats anzugeleichen, oder möglicherweise als ein farblich gekennzeichnetes Identifizierungshilfsmittel für das fertige antimikrobielle Produkt. Immobilisierungsmittel in der Ion/Polymerlösung immobilisieren das chelatierte Polymer auf dem Substrat. Ein geeignetes Immobilisierungsmittel ist Epoxysilan. Andere derartige Immobilisierungsmittel können ebenfalls verwendet werden, wie Aziridin oder andere bekannte Vernetzer. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird der Vernetzer oder das Immobilisierungsmittel mit den Hydroxylgruppen am Chitosan und dem Substrat reagieren, um das antimikrobielle Mittel weiter an das Substrat zu binden. Ein bevorzugter Zusatzstoff für die Ion/Polymerlösung ist 3-(Trimethoxysilo)propylglycidylether (im Handel erhältlich unter der Handelsbezeichnung A-187 von OSi Specialties Inc., Danbury, Connecticut).

[0017] Es ist beabsichtigt, dass die Ion/Polymerlösung ebenfalls mit einem zur Beschichtung geeigneten Bindemittel des normalerweise in der Herstellung des fertigen Gegenstands verwendeten Typs gemischt werden kann. Zum Beispiel ist in der Herstellung vliestümlicher Gegenstände typischerweise ein Bindemittel erforderlich, um dessen Fasern miteinander an deren Schnitt- und/oder Kontaktstellen zu verbinden und den fertigen Gegenstand in einer bevorzugten Konfiguration zu erhalten. Bevorzugt wird das Bindemittel mit der Ion/Polymerlösung mischbar sein. Wenn das vorstehend genannte Bindemittel eine Komponente des fertigen Produkts ist, kann die Ion/Polymerlösung der Erfindung mit dem Bindemittel beim gleichen Verfahrensschritt in das Herstellungsverfahren eingebracht werden. Geeignete mit der Ion/Polymerlösung der Erfindung kompatible Bindemittel schließen wasserlösliche Bindemittel, wie zum Beispiel Polyvinylalkohol (PVA), und Dispersionen oder Latexarten vom Acryl- oder Phenoltyp ein. Auch wenn der fertige Gegenstand normalerweise nicht die Verwendung eines Bindemittels erfordert, kann die Ion/Polymerlösung mit einem derartigen Bindemittel gemischt werden, um die Haftung des Metallions/chelatbildenden Polymers am Substrat zu verbessern. Fachleute werden anerkennen, dass das Verhältnis von Ion/Polymerlösung zu Bindemittel sich wahrscheinlich mit der besonderen Anwendung verändern wird. Deshalb werden die relativen Mengen der Ion/Polymerlösung und des Bindemittels gemäß der Art des herzustellenden Gegenstands und dessen beabsichtigter Verwendung empirisch bestimmt.

[0018] Die Ion/Polymerlösung kann durch jedes aus einer Vielfalt bekannter Beschichtungsverfahren, einschließlich Sprühen, Messerbeschichtung, Walzenbeschichtung, Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung, und dergleichen auf ein Substrat aufgebracht werden. Das zur Herstellung eines bestimmten Gegenstands gewählte Beschichtungsverfahren kann von der Form des Substrats ebenso wie von anderen Fachleuten bekannten Faktoren abhängen. Es ist im Allgemeinen wünschenswert, dass die Ion/Polymerlösung über die gesamte verfügbare Oberfläche des Substrats aufgetragen ist, aber das ist nicht unabdingbar. Die gewünschte Menge der Beschichtung hängt vom Typ und von der Anwendung für ein bestimmtes Substrat ab. Typischerweise beträgt ein Minimalwert an Potentiator etwa 30 ppm, bezogen auf die Empfindlichkeit gegenwärtiger analytischer Verfahren. Niedrigere Werte des Potentiators können in bestimmten Anwendungen gegen bestimmte Bakterien weiter wirksam sein. Stärker bevorzugt beträgt der Wert des Potentiators zwischen 1500 bis 3000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des getrockneten Substrats in Gramm. Unterhalb des Werts von 1500 ppm kann die Wirksamkeit des antimikrobiellen Gegenstands gegen bestimmte Pilze beeinträchtigt sein, wie durch die ASTM-Pilzprobe bestimmt, dargelegt in den nachstehenden Beispielen.

[0019] Nachdem die Ion/Polymerlösung auf das Substrat aufgetragen ist, wird das beschichtete Substrat bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen für eine ausreichende Zeit getrocknet, um das Lösungsmittel zu entfernen. Bevorzugt wird das Trocknen durch Erwärmen unter Verwendung eines herkömmlichen Trockenofens bewirkt, der bei Temperaturen von etwa 105°C bis etwa 120°C betrieben wird, welche ausreichend sind, um das Lösungsmittel auszutreiben, das chelatierte Polymer zu trocknen und einen geeigneten Film über dem behandelten Substrat zu erzeugen. Bei Temperaturen über 120°C kann etwas Entfärbung des chelatisierten Polymers auftreten. Bei Temperaturen unter 105°C kann die Trocknungsgeschwindigkeit unerwünscht langsam sein.

[0020] Wenn ein Bindemittel in der Herstellung des Gegenstands verwendet wurde, kann die Ion/Polymerlösung

sung mit dem Bindemittel vermischt oder über dem Bindemittel aufgebracht worden sein. In jedem Fall wird typischerweise eine Wärmebehandlung gebraucht, um das Bindemittel zu härten. In diesem Fall können die Temperaturen bis zu etwa 150°C reichen, abhängig vom Typ des Bindemittels und der Dicke des Substrats. In diesem Fall kann es bevorzugt sein, ein Substrat von dunklerer Farbe zu verwenden, um die vorstehend genannte Entfärbung abzudecken.

[0021] Nachdem der Gegenstand getrocknet ist, wird er mit einer anderen, einen Potentiator enthaltenden, Lösung behandelt. „Potentiator“ wie hier verwendet, bezieht sich auf ein antimikrobielles Mittel, welches zur Bindung an das Metallion befähigt ist. Es ist anzumerken, dass die Auswahl des Potentiators von der Koordinationschemie des Metallions abhängig ist. Wenn zum Beispiel die Bindungen zwischen dem chelatbildenden Polymer und dem Metallion durch einen Potentiator vollständig verdrängt werden können, kann die Beständigkeit des Komplexes in dem chelatbildenden Polymer beeinträchtigt werden. Folglich wäre die Verwendung eines derartigen Potentiators nicht wünschenswert. Die Potentiatorlösung kann durch bekannte Beschichtungsverfahren, wie jene vorstehend für die Aufbringung der Ion/Polymerlösung erwähnten, aufgebracht werden. Um die antimikrobielle Wirksamkeit eines durch dieses Verfahren hergestellten Gegenstands zu maximieren, wird bevorzugt die gesamte verfügbare Oberfläche des beschichteten Substrats der Potentiatorlösung ausgesetzt. Jedoch kann ein gewünschter Wert an antimikrobieller Wirksamkeit ohne Beschichtung der gesamten verfügbaren Oberfläche erreicht werden.

[0022] Geeignete Potentiatoren, schließen, ohne darauf begrenzt zu sein, Alkyldithiocarbamate, Thiazole, Imidazole, Pyrithione, und Gemische davon ein. Geeignete Alkyldithiocarbamate schließen jene ein, wobei jeder Alkylrest des Carbamats bis zu etwa acht Kohlenstoffatome aufweist. Die Alkylreste können gerade oder verzweigt sein. Repräsentative Dithiocarbamate schließen Dimethyldithiocarbamat, Diethyldithiocarbamat, Di-propyldithiocarbamat, Dibutyldithiocarbamat, Methylethyldithiocarbamat, Methylpropyldithiocarbamat, Methylbutyldithiocarbamat, Dihexyldithiocarbamat, Dioctyldithiocarbamat, und dergleichen ein. Ein bevorzugtes Alkyldithiocarbamat ist Dimethyldithiocarbamat, im Handel unter der Handelsbezeichnung "Vancide 51" von R. T. Vanderbilt aus Norwalk, Connecticut erhältlich. Imidazol ist ein fünf-gliedriger, eine N-H-Gruppe und ein ungesättigtes Stickstoffatom enthaltender Heterozyklus. Ein Beispiel eines geeigneten substituierten Imidazols ist 2-(4-Thiazolyl)benzimidazol. Thiazole sind fünf-gliedrige, Stickstoff und Schwefel enthaltend Ringe. Ein Beispiel eines geeigneten Thiazols ist 2-Mercaptobenzothiazol. 2-Mercaptobenzothiazol ist unter der Handelsbezeichnung "Captax" von R. T. Vanderbilt erhältlich. Ein besonders bevorzugter Potentiator ist 1-Hydroxy-2(1H)-pyridinethion, im Fachgebiet sowohl als Pyridinthion als auch als Pyrithion bezeichnet. Pyrithione werden typischerweise als Natriumsalze verkauft und sind im Handel zum Beispiel unter der Handelsbezeichnung „OMADINE“ von Olin Corporation aus Cheshire, Connecticut in 40%igen wässrigen Lösungen erhältlich. Der Potentiator wird auf das Substrat in einer genügenden Menge aufgebracht, um eine antimikrobielle Wirkung im fertigen Gegenstand herzustellen, wie hier beispielhaft angegeben ist.

[0023] Viele Typen von Substraten sind zur Verwendung in dieser Erfindung geeignet. Bevorzugt sind jene Substrate, welche in Anwendungen als nützlich erachtet werden, wo antimikrobielle Wirksamkeit vorteilhaft ist. Dies schließt Filtrationsanwendungen, wie einen Staubsaugerbeutel, einen Ofenfilter, und Atemschutzmasken ein. Körperpflegeprodukte, wie aus natürlichen oder synthetischen Borsten hergestellte Haar- oder Make-up-Bürsten ebenso wie Schwämme zur Körperreinigung können ebenfalls gemäß der Erfindung hergestellt oder behandelt werden. Es kann wünschenswert sein, ein antimikrobielles Kunststoffbahnenmaterial (z. B. Polyvinylchlorid (PVC)-Folien) gemäß dem Verfahren der Erfindung herzustellen. Reinigungs-, Scheuer-, oder Wischgegenstände sind gut zur Herstellung gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung geeignet. Derartige Gegenstände schließen Bürsten, Mops, Besen ebenso wie kleinere Wischgegenstände, wie Schwämme, vliesförmige Gewebe oder Matten, Papiergegenstände, und herkömmliche gewobene Textilien, wie Handtücher, Tischtücher, und Lätzchen ein. Das Substrat kann nicht absorbierend sein, wie in schleifmittelhaltenden Pads (z. B. Scheuerpads und Polierpads) verwendbar. Das Substrat kann ein beliebiges aus einer Vielfalt von natürlichen oder synthetischen Materialien umfassen. Eine besonders verwendbare Substratartform ist eine aus natürlichen und/oder synthetischen Materialien hergestellte Faser und mit derartigen Fasern hergestellte Gegenstände. Geeignete natürliche Fasern schließen Baumwolle, Flachs, Hanf, Ramie, Kunsteide, Sackleinwand, Reißbaumwolle, Baumwollinters und Zellstofffasern ein. Geeignete synthetische Fasern schließen Viskoseseide, Kupferammoniumkunstseide und dergleichen, Polyoleinfasern, wie Polyester, Polypropylen, und Polyamidfasern, Polyvinylalkohol, Nylon und Acrylfasern ein. Polymerschäume, wie Polyurethanschäume, können als das Substrat im Verfahren der Erfindung verwendet werden.

[0024] Vliesförmige Gewebe sind als Substrate aufgrund ihrer Verwendbarkeit bei der Herstellung von Reinigungs- und/oder Scheuergegenständen besonders nützlich. Vliesförmige Gewebe können absorbierend (wie diejenigen, die in Wischgegenständen verwendet werden) oder nicht absorbierend (wie diejenigen, die in

Scheuer- oder Polieranwendung verwendet werden) sein. Für Scheuer- oder Polieranwendungen verwendetevliesförmige Gewebe können Schleifpartikel enthalten. Geeignetevliesförmige Gewebe können aus einem imLuftstrom verarbeiteten, kardierten, nähgewirkten, zu Spinnvlies verarbeiteten, nass gelegten, oder schmelzblasgeformten Aufbau hergestellt sein. Ein typischesvliesförmiges Gewebe ist dadurch gekennzeichnet, dass es ein offenes, lockeres, dreidimensionales, imLuftstrom verarbeitetes,vliesförmiges Substrat ist, wie durchHoover et al in U.S.-Patent-Nr. 2,958,593 beschrieben. Dasvliesförmige Gewebe kann ebenfalls einvliesförmiger Gegenstand mit niedriger Dichte sein, welcher von einer Menge gekräuselter Filamenten (z. B.thermoplastischen Filamenten) gebildet ist, wobei ein Ende von im Wesentlichen allen Filamenten an einem ersten Bindungsort zusammen verbunden ist und ein zweites Ende von im Wesentlichen allen Filamenten an einem zweiten Bindungsort mit einem nicht-gebundenen Teil der Filamentanordnung zwischen den ersten und zweiten Bindungsorten zusammen verbunden ist. Ein derartigesvliesförmiges Gewebe ist in U.S.-Patent-Nrn. 4,991,362 und 5,025,596, beide von Heyer et al., beschrieben.

[0025] Dasvliesförmige Gewebe umfasst bevorzugt eine erste Hauptgewebeoberfläche, eine zweite Hauptgewebeoberfläche, und einen sich zwischen den ersten und zweiten Hauptgewebeoberflächen erstreckenden mittleren Gewebeteil. Das Gewebe ist aus einer geeigneten synthetischen Faser hergestellt, welche befähigt ist, die Temperaturen, bei denen Imprägnierungsharze und Haftbindemittel gehärtet werden, ohne Verschlechterung auszuhalten. Verwendbarevliesförmige Gewebe weisen bevorzugt ein Gewicht je Flächeneinheit von wenigstens etwa 50 g/m² auf, und können bis zu 200 g/m² reichen.

[0026] Vliesförmige Gewebe können durch Verfahren, durch welche sich die Fasern verfangen, verstärkt und gefestigt werden. Diese Verfahren schließen Nadelheftung, Hydrovernaudung und dergleichen ein. Vliesförmige Gewebe können ebenfalls durch Nähwirken oder andere herkömmliche textile Verfahren verstärkt werden. Nähwirken ist ein Verfahren, um mindestens zwei Stoffe oder mindestens zwei Schichten desselben Stoffs zusammenzubinden. Das Verfahren ist zum Erhöhen der Dicke vonvliesförmigen Geweben verwendbar und neigt dazu, deren Beständigkeit zu erhöhen. Die Fasern desvliesförmigen Gewebes werden typischerweise an ihren Schnitt- und/oder Kontaktpunkten unter Verwendung eines Bindemittels aneinander gebunden. Geeignete Bindemittel schließen Harzklebstoffe, wie zum Beispiel ein wärmehärtendes Phenolharz auf Wasser-Basis, ein. Schmelzklebbare Fasern können in demvliesförmigen Gewebe entweder allein oder in Kombination mit den vorstehend genannten Klebstoffen verwendet werden. Wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt sind, werden schmelzklebbare Fasern weich und/oder schmelzen und haften beim Abkühlen an anderen Fasern des Gewebes.

[0027] Vliesförmige Fasersubstrate diesen Typs können auch Schleifpartikel enthalten. Typischerweise werden die Partikel mit einem Bindemittel vermischt und auf dasvliesförmige Gewebe aufgebracht. In einer anderen Ausführungsform können die Schleifpartikel auf die Oberfläche zum Beispiel eines geschmolzenen Bindemittels oder eines durch Anwendung von Wärme klebrig gemachten Bindemittels aufgebracht werden. Schleifpartikel können als harte Schleif-, weiche anorganische Schleif- oder Kunststoffsleifpartikel gekennzeichnet werden. Herkömmliche harte Schleifpartikel schließen Aluminiumoxid, Metallcarbide, -boride, und -nitride; geschmolzenes Aluminiumoxid-Zirkoniumdioxid; und Sol-Gel-Schleifpartikel, ebenso wie Mineralien, wie Diamant und Granat, ein. Herkömmliche weiche anorganische Schleifpartikel schließen Siliciumdioxid, Eisenoxid, Chromoxid, Cerdioxid, Zirkoniumdioxid, Titandioxid, Silikate und Zinnoxid ebenso wie Metallcarbonate, Metallsulfate, Aluminiumtrihydrat, Graphit und Metallpartikel ein. Kunststoffsleifpartikel können aus thermoplastischen Materialien ebenso wie aus wärmehärtbaren Materialien, wie jeweils Polyvinylchlorid oder Melamin-Formaldehyd-Harz, gebildet werden. Dasvliesförmige Gewebe kann mit einem Gemisch aus zwei oder mehreren verschiedenen Schleifpartikeln beschichtet werden. Die Schleifpartikel können behandelt werden, um die Haftung zwischen den Schleifpartikeln und dem Bindemittel zu verbessern.

[0028] Dievliesförmigen Gewebe können weiter Zusatzstoffe, wie Zusatzstoffe zur Oberflächenmodifizierung, Härtungsmittel, Kupplungsmittel, Weichmacher, Füllmittel, expandierende Mittel, Fasern, Antistatikmittel, Initiatoren, Photosensibilisatoren, Gleitmittel, Netzmittel, oberflächenaktive Mittel, Pigmente, Farbstoffe, UV-Stabilisatoren und Suspensionsmittel umfassen. Diese Materialien können in Abhängigkeit von der Gegenwart eines Bindemittels in demvliesförmigen Gewebe und/oder in Abhängigkeit von der Verwendung des Gewebes verwendbar sein. Fachleute werden anerkennen, dassvliesförmige Gewebe in verschiedenen Ausführungen und Aufbauten und unter Verwendung von beliebigen aus einer Vielfalt von Materialien und Bestandteilen hergestellt werden können. Im Allgemeinen ist das Verfahren der Erfindung befähigt, alle derartigen Ausführungsformen zu behandeln.

[0029] Einvliesförmiger Gegenstand zur Verwendung als ein Substrat in der Ausübung der Erfindung ist der in U.S.-Patent-Nr. 5,282,900 (McDonell et al.) beschriebene. Der Gegenstand umfasst ein offenes, lockeres,

dreidimensionales vliestörmiges Gewebe, umfassend eine Mehrzahl von thermoplastischen organischen Fasern, ein Bindemittel, welches die Fasern an den Punkten gegenseitigen Kontakts befestigt, und durch das Bindemittel an die Fasern gebundene Schleifpartikel. Die Schleifpartikel reichen in der Größe von etwa 0,1 bis etwa 30 µm.

[0030] Ein anderes bevorzugtes Substrat zur Verwendung im Verfahren dieser Erfindung ist ein vliestörmiges Gewebe, umfassend hydrophile Fasern und ein Bindemittel, umfassend einen vernetzten Polyvinylalkohol (PVA). Ein derartiges Substrat ist in U.S.-Patent-Nr. 5,641,563 (Truong et al.) offenbart. Bevorzugte hydrophile Fasern schließen die folgenden Fasertypen ein: Fasern vom Cellulose-Typ, wie PVA (einschließlich hydrolysiertes Copolymeren von Vinylresten, insbesondere hydrolysierte Copolymeren von Vinylacetat), Baumwolle, Viskoseseide, Kupferammoniumkunstseide und dergleichen; ebenso wie thermoplastische Materialien, wie Polyester, Polypropylen, Polyethylen, Nylons und dergleichen. Bevorzugte Fasern vom Cellulose-Typ für absorbierende Wischgegenstände sind Kunstseide und Polyvinylalkohol (PVA), welche im Handel als Stapelfasern erhältlich sind.

[0031] Andere nützliche Substrate schließen gewebte und gestrickte Materialien ebenso wie Schwämme und Schwammtuch ein. Synthetische Schwämme umfassen typischerweise Viskosecellulose, und können ebenfalls verstärkende Fasern enthalten. Die Viskosecellulose kann durch jedes herkömmliche Viskoseverfahren hergestellt werden. Die Viskosecellulose wird herkömmlich durch Merzerisierung und Zerschnitzen von Holzfaserbrei, gefolgt von Xanthogenierung mit Kohlenstoffdisulfid, Verdünnung mit Wasser, und schließlich Vermischen des Gemisches hergestellt. Nachdem die Viskosecellulose hergestellt ist, werden Kristalle von Natriumsulfatdekalhydrat, als Glaubersalz bezeichnet, zur Viskosecellulose zugegeben. Verstärkende Fasern oder andere Zusatzstoffe werden dann zugegeben. Das so erhaltene Gemisch wird auf etwa 100°C erwärmt, wodurch bewirkt wird, dass die Cellulose koaguliert, während das Natriumsulfat schmilzt. Das Natriumsulfat wird aus dem so erhaltenen, aufbereiteten Schwamm unter Hinterlassung einer porösen Struktur ausgespült. Gewebte und gestrickte Materialien schließen zum Beispiel Badetücher, Tischtücher und dergleichen ein.

Präparative Verfahren

[0032] In den nachstehend dargelegten Beispielen wurden die folgenden präparativen Verfahren gebraucht.

Verfahren A – Ion/Polymerlösung

[0033] 10 g Eisessig wurden zu 480 g Wasser zugegeben und unter einem Mischer platziert. 10 g Chitosan (erhalten von Vanson Chemical Company aus Redmond, Washington) wurden ausgewogen und unter angemessenem Rühren zu der bereits gerührten Essigsäurelösung zugegeben, bis das Polymer gelöst war. Eine Zinkacetatlösung wurde durch Lösen von 10 g Zinkacetatdihydrat (Aldrich Chemical Company) in 490 g Wasser hergestellt. Die Chitosan- und die Zinkacetatlösungen wurden dann unter kontinuierlichem Mischen vereinigt, um die für die Herstellung von antimikrobiellen Gegenständen geeignete Ion/Polymerlösung bereitzustellen.

[0034] In einigen der Beispiele wurden Kupfer(II)sulfatpentahydrat oder Eisen(II)sulfatheptahydrat (beide von Aldrich Chemical Companies, Milwaukee, Wisconsin) statt des Zinkacetatdihydrats in der Formulierung der Ion/Polymerlösung eingesetzt. In jeder anderen Hinsicht wurden die Eisen- oder Kupferionen enthaltenden Ion/Polymerlösungen identisch mit der vorstehenden Zinklösung hergestellt. Der verwendete Gewichtsprozentwert Zink im Ion/Polymergemisch betrug 0,298 Gew.-% Zink (1,0% Zinkacetatdihydrat). Eine äquivalente Menge Eisen(II)sulfatheptahydrat in 1 Liter Ion/Polymerlösung betrug 14,82 g (0,298% Fe). Gleichfalls betrug eine äquivalente Menge Kupfer(II)sulfatpentahydrat 11,70 g in 1 Liter Ion/Polymerlösung, 0,298% Kupfer in Lösung bereitstellend.

Verfahren B – Antimikrobielle Lösung

[0035] Eine im Handel erhältliche Natriumpyrithionlösung (Olin Chemical Company, Stamford, Connecticut) von 40 Gew.-% wurde durch Zugeben von 7,5 g der Handelslösung zu 1992,5 g Wasser herunter verdünnt, um eine Pyrithionkonzentration von 3000 ppm zu erhalten. Die so erhaltene Lösung wurde innig gerührt.

Verfahren C – Behandlung von Substraten

[0036] Substrate wurden für ungefähr eine Minute in der Ion/Polymerlösung getränkt, entfernt und unter Verwendung einer Walzenringmaschine ohne Zwischenraum ausgewrungen. Die beschichteten Substrate wur-

den in einem bei etwa 113°C (235°F) gehaltenen Ofen platziert, bis sie vollständig getrocknet waren. Die auf diese Weise behandelten und getrockneten Substrate wurden für eine Stunde in der antimikrobiellen Pyritthionlösung untergetaucht. Nach dem Untertauchen für 1 Stunde wurde überschüssiges, nicht umgesetztes Pyritthion von den Substraten durch Spülen jedes Substrats in Wasser und Durchführen desselben durch eine Walzenringmaschine ohne Zwischenraum entfernt. Das Spülen und anschließende Wringen jedes Substrats wurde 10mal wiederholt. Die gespülten Substrate wurden über Nacht im Ofen bei 60°C getrocknet und auf anhängendes Pyritthion geprüft durch Umsetzen des Pyritthions mit einem Eisenchloridreagens und Analysieren des Substrats durch Absorptionsspektroskopie (Beckman DU 640 Spectrophotometer, erworben über Beckman Instruments Inc. in Fullerton, California).

Testverfahren und Materialien

[0037] In den nachstehenden Beispielen hergestellte Gegenstände wurden gemäß der folgenden Methodik bewertet.

Test auf Bakterien abtötende Wirkung

[0038] Substrate wurden auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit durch Messen ihrer Wirksamkeit gegenüber bestimmten Bakterien geprüft. Die Testsubstrate wurden einem Wasserspülprotokoll unterzogen, um eine Bewertung der Beständigkeit der antimikrobiellen Behandlung für das Substrat zu ermöglichen. Das Spülprotokoll bestand aus Sättigen des Substrats in bei etwa 130°F (54°C) gehaltenem, laufendem Leitungswasser und danach Ausringen des gesättigten Substrats, wobei der Spül/Wring-Zyklus 400mal je Probe wiederholt wurde. Vor der Durchführung des Tests auf abtötende Wirkung wurden einige der Proben für 30 min. bei 121°C im Autoklav behandelt, um durch das Spülprotokoll eingebrachte bakterielle Verunreinigung zu vermindern. Die auf diese Weise hergestellten Substratproben wurden für einen Bakterientest in sterilen Probenbeuteln (erhältlich unter der Handelsbezeichnung „Tekmar“ von VWR Scientific aus Philadelphia, Pennsylvania) platziert.

[0039] Eine Inokulummasse, enthaltend ungefähr 1×10^6 koloniebildende Einheiten (cfu)/ml, wurde in Peptonwasser unter Verwendung von *Salmonella Choleraesuis* Subsp. *Choleraesuis* Serotyp *Typhimurium* (ATCC 14028) hergestellt. Jede Substratprobe wurde mit 20 ml der Massensuspension geimpft und in einem Model 80 Stomacher-Labormischer (erhältlich von VWR Scientific aus Philadelphia, Pennsylvania) für zwei Minuten bei hoher Geschwindigkeit (260 U/min.) platziert, um die Organismen durch und durch im Substrat zu verteilen. Lebensfähige Organismen wurden durch Entfernen von 1 ml der Lösung aus dem Probenbeutel und Durchführen einer 10fachen Reihenverdünnung in Peptonwasser gezählt. Ein ml aus jedem in der Reihenverdünnung verwendeten Reagenzröhrchen wurde zusammen mit 1 ml der Probe aus dem sterilen Probenbeutel in zweifacher Ausführung unter Verwendung von Trypticase Soy Broth Agar (TSBA) durch Abgießen ausplattiert. Die Platten wurden für zwei bis drei Tage bei 28°C inkubiert und dann auf mikrobielles Wachstum untersucht. Von jedem der Substrate wurde unmittelbar nach der Impfung und nach 1 Tag, 3 Tagen und 7 Tagen nach der Impfung eine Probe genommen. Eine getrennte Gruppe von Substraten wurde ebenfalls wie vorstehend unter Verwendung einer gemischten Suspension aus *Pseudomonas Chlorographis* (CRL ID #3357) und *Pseudomonas Putida* (CRL ID #3352) geprüft.

Test auf Immunität gegen Pilzbefall

[0040] Substrate wurden, wie in dem Test auf Bakterien abtötende Wirkung beginnend mit dem darin beschriebenen Spülschritt, hergestellt. Die Substrate wurden dann geprüft gemäß dem standardisierten Testverfahren ASTM G21-90 durch Versprühen einer gemischten Pilzsporensuspension bekannter Konzentration auf eine Probenoberfläche und Inkubieren des Materials für 28 Tage bei 28°C/95% relativer Feuchtigkeit. Die Proben wurden aseptisch auf der Oberfläche einer Minimalsalz-(M9)-Agarplatte platziert und geimpft. Das verwendete Medium enthielt keine Kohlenstoffquelle. Daher zeigte Pilzwachstum eine Spaltung von Probenkomponenten an. Der Standardtest verwendet fünf Organismen: *Aspergillus Niger* (ATCC 9642), *Penicillium Pinophilum* (ATCC 11797), *Chaetomium Globosum* (ATCC 6205), *Gliocladium Virens* (ATCC 9645) und *Aureobasidium Pullulans* (ATCC 15233). Zusätzlich wurde eine getrennte Gruppe von Proben wie vorstehend hergestellt und unter Verwendung einer Spezies *Penicillium*, welche teilweise durch ihre ersichtliche Immunität gegen den Chitosan-Zink-Pyritthion-Komplex gekennzeichnet ist, geimpft. Die Proben wurden täglich auf die Gegenwart von Pilzwachstum untersucht, und die Menge des Wachstums wurde bei bestimmten Intervallen bewertet, wie hier angezeigt. Ein Stück steriles Filterpapier diente als ein positiver Kontrolltest.

Beispiele

[0041] Die folgenden nicht begrenzenden Beispiele veranschaulichen weiter Ausführungsformen der Erfindung. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind alle Teile und Prozentwerte auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

[0042] Im Handel unter der Handelsbezeichnung „O-Cel-O All Purpose Wipes“ von Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota erhältliche vliestümliche Wischtücher wurden gemäß den präparativen Verfahren A–C unter Verwendung von Zink/Chitosan als der Ion/Polymerlösung und von Pyritthion als dem antimikrobiellen Mittel hergestellt.

Beispiel 2

[0043] Antimikrobielle Gegenstände wurden unter Verwendung von im Handel durch Kalle Nalo GmbH aus Wiesbaden, Deutschland erhaltenem Schwammtuch hergestellt. Die Gegenstände wurden gemäß den vorstehend beschriebenen präparativen Verfahren A–C hergestellt, außer dass die Ion/Polymerlösung hergestellt wurde, um 0,6 Gew.-% Zinkacetatdihydrat und 0,6 Gew.-% Chitosan zusammen mit 1,0% 3-(Trimethoxysilo)propylglycidylether (im Handel erhältlich unter der Handelsbezeichnung „A-187“ von OSi Specialties Inc., Danbury, Connecticut) einzuschließen.

Beispiel 3

[0044] Antimikrobielle Gegenstände wurden unter Verwendung von im Handel durch Kalle Nalo GmbH aus Wiesbaden, Deutschland erhaltenem Schwammtuch hergestellt. Die Gegenstände wurden gemäß den vorstehend beschriebenen präparativen Verfahren A–C hergestellt, außer dass die Ion/Polymerlösung 1,0% Polyethylenimin (PEI) (erhältlich von Hoechst Celanese aus Portsmouth, VA unter der Bezeichnung „Corcat P-12“) als dem chelatbildenden Polymer mit 1,0% Zink und 1,0% 3-(Trimethoxysilo)propylglycidylether war. Die Substrate wurden mit Natriumpyritthionlösung mit einer Konzentration von 1000 ppm in 1 Liter behandelt.

Beispiel 4

[0045] Antimikrobielle Gegenstände wurden unter Verwendung eines durch Spontex Company (Columbia, Tennessee) erhältlichen Schwammtuchs als dem Substrat hergestellt. Die Substrate wurden wie in Beispiel 2 behandelt, außer dass die Ion/Polymerlösung 0,5 Gew.-% für jede der Komponenten betrug.

Beispiel 5

[0046] Im Handel von Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minnesota unter der Handelsbezeichnung „Niagara“ erhältliche Celluloseschwämme wurden wie in Beispiel 2 behandelt, außer dass der Gewichtsprozentwert des Chitosans und des Zinkacetatdihydrats in der Ion/Polymerlösung 0,5% betrug.

Beispiel 6

[0047] Celluloseschwämme („Niagara“)-Schwämme von Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota) wurden wie in Beispiel 5 behandelt, außer dass die Ion/Polymerlösung 0,5% 3-(Trimethoxysilo)propylglycidylether einschloss.

Beispiel 7

[0048] Eine Reihe von Substraten wurde gemäß der vorstehenden präparativen Verfahren A–C behandelt, um die Vielfalt möglicher Substrate, die durch die antimikrobielle Behandlung der Erfindung behandelt werden können, zu veranschaulichen. Die behandelten Substrate waren: (1) Polyurethanschwämme, von der Dayton Hudson Corporation, Minneapolis, Minnesota; (2) Terrycloth-Handtücher, ebenfalls von Dayton Hudson Corporation; (3) Loofah-Schwamm, erhältlich unter der Handelsbezeichnung „L'Esprit“, Sunny Marketing System Incorporated, Port Washington, New York; (4) Wischtücher, erhältlich unter der Handelsbezeichnung „Handi Scrub Cloth“, von Kimberly-Clark, Neenah, WI; und (5) ein Mikrofaser enthaltendes Wischtuch, im Handel erhältlich unter der Handelsbezeichnung „3M High Performance Cloth“ von Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota.

Beispiel 8

[0049] Celluloseschwämme wurden gemäß der präparativen Verfahren A–C unter Verwendung von Kupfer als dem chelatbildenden Ion in der Ion/Polymerlösung behandelt. Die auf diese Weise behandelten Schwämme wurden aufgrund der Umsetzung des Kupfers mit dem Natriumpyrithion tiefschwarz.

Beispiel 9

[0050] Celluloseschwämme wurden gemäß der präparativen Verfahren A–C unter Verwendung von Eisen als dem chelatbildenden Ion in der Ion/Polymerlösung behandelt. Die auf diese Weise behandelten Schwämme wurden aufgrund der Umsetzung des Eisens mit dem Natriumpyrithion tiefschwarz.

Vergleichsbeispiel A

[0051] Unbehandeltes, im Handel von Kalle Nalo GmbH aus Wiesbaden, Deutschland erhaltenes Schwammtuch wurde als ein Vergleichsbeispiel in dem hier dargelegten Test auf antimikrobielle Wirkung verwendet.

Vergleichsbeispiel B

[0052] Unbehandeltes, von Spontex Company aus Columbia, Tennessee erhaltenes Schwammtuch wurde als Kontrolltest für die hier dargelegte Vergleichsprüfung verwendet.

Vergleichsbeispiel C

[0053] Ein unbehandeltesvliesförmiges, im Handel von Colgate-Palmolive Company unter der Handelsbezeichnung „Handi Wipe“ erhältliches Wischtuchprodukt wurde als Kontrolltest für die hier dargelegte Vergleichsprüfung verwendet.

Vergleichsbeispiel D

[0054] Einvliesförmiges, von Novapharm Research (Australien) Pty Ltd. erhaltenes Wischprodukt wurde als ein Kontrolltest verwendet. Dieses Wischprodukt wird als eine antimikrobielle Substanz verkauft und es wird angenommen, dass es Zinkpyrithion als ein antimikrobielles Mittel einschließt.

Beispiele 2 und 4 und Vergleichsbeispiele A und B

[0055] Gemäß der Beispiele 2 und 3 hergestellte Gegenstände wurden durch den vorstehend beschriebenen Test auf Bakterien abtötende Wirkung und den Test auf Immunität gegen Pilzbefall geprüft. Messwerte für den Test auf Bakterien abtötende Wirkung sind für die Organismen *Salmonella* und *Pseudomonas* jeweils in den Tabellen 1 und 2 dargelegt. Messwerte für *Pseudomonas* sind in Tabelle 2 dargelegt.

[0056] Ergebnisse des Tests auf Immunität gegen Pilzbefall sind in Tabelle 3 gezeigt.

[0057] Zusätzlich wurden Proben mit einem *Penicillium*-Stamm behandelt, welcher normalerweise gegen die antimikrobiellen Wirkungen des Zink-Pyrithion-Komplexes immun ist. Dies wurde als ein Kontrolltest durchgeführt, mit der Erwartung, dass der *Penicillium*-Test ein Versagen für alle geprüften Proben anzeigen würde, einschließlich der gemäß der Erfindung hergestellten Proben. Ergebnisse der Pilzimmunität mit *Penicillium* sind in Tabelle 4 dargelegt.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiele C und D

[0058] Gemäß Beispiel 1 hergestellte Gegenstände wurden gemäß dem Test auf Bakterien abtötende Wirkung und dem Test auf Immunität gegen Pilzbefall geprüft und mit Gegenständen aus den Vergleichsbeispielen C und D verglichen. Der Test auf Bakterien abtötende Wirkung wurde für *Salmonella* durchgeführt und die Messwerte werden in Tabelle 5 und in Tabelle 6 gezeigt.

[0059] Die zwei Gruppen Messwerte (Tabellen 5 und 6) wurden aufgenommen, weil angenommen wurde, dass einige der zuerst für Vergleichsbeispiel D aufgenommenen anfänglichen Messwerte (die Proben 0X und 10X) fehlerhaft waren.

[0060] Eine getrennter Test auf Bakterien abtötende Wirkung wurde für Staphylococcus Aureus (ATCC 6538) als ein Kontrolltest durchgeführt. Diese Messwerte werden in Tabelle 7 gezeigt.

[0061] Messwerte für den Test auf Immunität gegen Pilzbefall sind in Tabelle 8 für die Organismen des Standards ASTM G21-90 dargelegt. Tabelle 9 schließt Pilzimmunitätswerte für mit Penicillium behandelte Gegenstände ein. Es ist bekannt, dass Zinkpyrithion gegen diese Pilzspezies verhältnismäßig unwirksam ist, und die Messwerte in Tabelle 9 wurden als ein Kontrolltest aufgenommen.

Tabelle 1
Test auf Bakterien abtötende Wirkung (Salmonella)

Probe ¹	Tag 0 Log.-änderung (Standardabw.)	Tag 1 (Standardabw.)	Tag 3 (Standardabw.)	Tag 7 (Standardabw.)
Vergl. bsp. A				
0X ²	-0,4 (0,01)	+1,1 (0,04)	+1,0 (0,11)	+1,1 (0,04)
10X	-0,4 (0,01)	+1,0 (0,02)	+0,7 (0,08)	+0,6 (0,08)
100X	-0,5 (0,04)	+0,7 (0,19)	+0,7 (0,12)	+0,6 (0,03)
200X ¹	-0,4 (0,02)	+1,1 (0,10)	+0,8 (0,09)	+1,0 (0,08)
300X	-0,4 (0,03)	+1,2 (0,01)	+1,0 (0,11)	+1,0 (0,02)
400X	-0,5 (0,03)	+1,0 (0,06)	+0,8 (0,08)	+0,8 (0,16)
Beispiel 2				
0X	-0,5 (0,04)	-4,8 (0,10)	-6,7 (0,00)	-6,7 (0,00)
10X	-0,7 (0,12)	-4,3 (0,48)	-6,7 (0,00)	-6,7 (0,00)
100X	-0,9 (0,15)	-4,7 (0,13)	-6,7 (0,00)	-6,7 (0,00)
2 200X	-0,6 (0,14)	-5,6 (0,20)	-6,7 (0,00)	-6,7 (0,00)
300X	-0,6 (0,20)	-6,2 (0,63)	-6,7 (0,00)	-6,7 (0,00)
400X	-0,7 (0,07)	-6,3 (0,34)	-6,7 (0,00)	-6,7 (0,00)
Vergl. bsp. B				
0X ²	-0,2 (0,02)	-0,5 (0,03)	-1,3 (0,09)	-2,2 (0,27)
10X	-0,3 (0,03)	+1,1 (0,04)	+1,0 (0,13)	+1,1 (0,07)
100X	-0,3 (0,03)	+1,2 (0,04)	+0,9 (0,08)	+1,0 (0,14)
200X	-0,3 (0,03)	+1,2 (0,07)	+1,2 (0,03)	+1,1 (0,06)
300X	-0,3 (0,02)	+1,1 (0,09)	+0,9 (0,10)	+0,9 (0,10)
400X	-0,2 (0,04)	+1,1 (0,05)	+0,8 (0,09)	+0,9 (0,04)
Beispiel 4				
0X	-0,1 (0,02)	-2,5 (0,20)	-5,0 (0,99)	-5,3 (0,66)
10X	-0,2 (0,03)	-4,2 (0,13)	-6,9 (0,00)	-6,9 (0,00)
100X	-0,2 (0,01)	-4,5 (0,25)	-6,9 (0,00)	-6,9 (0,00)
200X	-0,1 (0,04)	-4,0 (0,07)	-6,8 (0,15)	-6,9 (0,00)
300X	-0,1 (0,03)	-3,4 (0,03)	-6,9 (0,00)	-6,9 (0,00)
400X	-0,1 (0,12)	-1,3 (1,85 ¹)	+1,2 (0,11)	+1,2 (0,04)

¹"X" indiziert die Anzahl von Malen, die das Substrat vor dem Prüfen gespült und ausgewrungen wurde.

²Es wird angenommen, dass in diesen Proben eine Verunreinigung vorhanden war.

Tabelle 2
Test auf Bakterien abtötende Wirkung (Pseudomonas)

Probe ¹	Tag 0 (Std.abw.)	Tag 1 (Std.abw.)	Tag 3 (Std.abw.)	Tag 7 (Std.abw.)
Vergl.bsp. A				
0X²	-0,6 (0,05)	+1,6 (0,05)	+1,7 (0,07)	+1,7 (0,06)
10X	-0,6 (0,06)	+1,6 (0,09)	+1,6 (0,06)	+1,6 (0,05)
100X	-0,5 (0,05)	+0,8 (0,99)	+1,7 (0,05)	+1,5 (0,14)
200X	-0,6 (0,08)	+1,6 (0,08)	+1,7 (0,09)	+1,5 (0,03)
300X	-0,7 (0,17)	+1,7 (0,05)	+1,7 (0,03)	+1,5 (0,05)
400X	-0,7 (0,04)	+1,7 (0,04)	+1,8 (0,04)	+1,6 (0,05)
Beispiel 2				
0X	-0,9 (0,14)	-6,8 (0,00)	-6,8 (0,00)	-6,8 (0,00)
10X	-0,8 (0,24)	-4,5 (1,48¹)	-2,2 (2,88¹)	+1,0 (0,58)
100X	-1,2 (0,30)	-3,5 (0,45)	+0,3 (0,30)	+0,8 (0,10)
200X	-1,7 (0,09)	-6,8 (0,00)	-6,8 (0,00)	-6,8 (0,00)
300X	-2,1 (0,36)	-6,8 (0,00)	-6,8 (0,00)	-2,6 (4,86¹)
400X	-2,0 (0,07)	-5,8 (1,21¹)	-2,8 (0,52)	+0,5 (0,08)
Vergl.bsp. B				
0X	-0,2 (0,04)	-1,1 (0,05)	-3,4 (0,16)	-2,8 (1,52)
10X	-0,2 (0,03)	+1,5 (0,06)	+1,8 (0,09)	+2,2 (0,00)
100X	-0,2 (0,06)	+1,7 (0,09)	+1,9 (0,03)	+2,0 (0,15)
200X	-0,2 (0,06)	+1,6 (0,05)	+2,0 (0,14)	+2,2 (0,04)
300X	-0,2 (0,04)	+1,5 (0,06)	+1,9 (0,06)	+2,1 (0,03)
400X	-0,2 (0,03)	+1,6 (0,07)	+1,8 (0,03)	+1,8 (0,04)
Beispiel 4				
0X	-0,2 (0,08)	-0,4 (0,06)	-1,2 (0,04)	-3,6 (0,08)
10X	-0,5 (0,06)	-3,7 (0,38)	-0,1 (1,73¹)	+1,2 (0,05)
100X	-0,6 (0,12)	-3,7 (0,14)	+1,1 (0,38)	+1,2 (0,05)
200X	-0,6 (0,06)	-3,3 (0,17)	+0,9 (0,36)	+1,5 (0,02)
300X	-0,5 (0,06)	-0,7 (1,08¹)	+1,5 (0,09)	+1,6 (0,03)
400X	-0,5 (0,07)	+1,3 (0,03)	+1,9 (0,32)	+1,8 (0,07)

¹Eine der beiden Proben versagte vor der anderen.

²"X" indiziert die Anzahl von Malen, die das Substrat vor dem Prüfen gespült und ausgewrungen wurde.

Tabelle 3
Pilzimmunität (ASTM G21-90)

Probe ¹	Tage bis zum Versagen	Bewertung ²			
		Tag 7	Tag 14	Tag 21	Tag 28
Vergl.bsp. A					
0X	4,0 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
10X	4,0 (alle versagten)	3,3	4,0	4,0	4,0
100X	4,0 (alle versagten)	3,3	4,0	4,0	4,0
200X	4,0 (alle versagten)	3,5	4,0	4,0	4,0
300X	4,0 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
400X	4,0 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
Beispiel 2					
0X	16,0 (2 von 4 versagten)	0,0	0,3	0,5	0,5
10X	0,0 (keine versagte)	0,0	0,0	0,0	0,0
100X	10,5 (2 von 4 versagten)	0,3	0,5	0,5	0,5
200X	7,0 (alle versagten)	1,0	1,0	1,0	1,0
300X	10,7 (3 von 4 versagten)	0,5	0,8	1,5	2,0
400X	2,3 (alle versagten)	0,0	1,0	3,0	3,8
Vergl.bsp. B					
0X	4,0 (alle versagten)	2,0	4,0	4,0	4,0
10X	4,0 (alle versagten)	3,0	3,0	4,0	4,0
100X	4,0 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
200X	4,0 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
300X	4,0 (alle versagten)	3,0	3,5	4,0	4,0
400X	4,0 (alle versagten)	3,0	3,0	4,0	4,0
Beispiel 4					
0X	18,5 (alle versagten)	0,0	0,3	1,0	1,5
10X	12,5 (alle versagten)	0,5	1,0	1,3	1,5
100X	9,0 (3 von 4 versagten)	0,3	1,0	2,5	2,0
200X	5,5 (alle versagten)	1,8	2,0	3,0	3,3
300X	4,0 (alle versagten)	2,0	2,5	3,5	3,8
400X	4,0 (alle versagten)	2,0	2,0	2,5	2,8

¹"X" indiziert die Anzahl von Malen, die das Substrat vor dem Prüfen gespült und ausgewrungen wurde.

²0 = Kein Wachstum beobachtet 1 = Spurenwachstum, 1 bis 10% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 2 = Leichtes Wachstum, 10 bis 30% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 3 = Mittleres Wachstum, 30 bis 60% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 4 = Starkes Wachstum, > 60% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel

Tabelle 4
Pilzimmunität (ASTM G21-90 & Penicillium)

Probe ¹	Tage bis zum Versagen	Bewertung ²			
		Tag 7	Tag 14	Tag 21	Tag 28
Vergl.bsp. A					
0X	4,0 (alle versagten)	1,3	1,8	2,3	3,3
10X	4,0 (alle versagten)	1,0	1,0	1,0	2,0
100X	4,0 (alle versagten)	1,8	2,5	3,3	3,8
200X	4,0 (alle versagten)	1,5	1,8	2,3	3,0
300X	4,0 (alle versagten)	1,0	1,0	1,0	1,5
400X	4,0 (alle versagten)	1,3	1,3	1,3	2,3
Beispiel 2					
0X	4,0 (3 von 4 versagten)	0,8	0,8	0,8	0,8
10X	4,0 (alle versagten)	1,0	1,0	1,0	1,0
100X	4,0 (alle versagten)	1,0	1,0	1,0	1,5
200X	4,0 (alle versagten)	1,0	1,0	1,0	2,0
300X	4,0 (alle versagten)	1,0	1,0	1,0	1,0
400X	4,0 (alle versagten)	1,0	1,0	1,0	1,0
Vergl.bsp. B					
0X	4,0 (alle versagten)	1,0	2,0	3,0	3,0
10X	4,0 (alle versagten)	1,3	1,8	4,0	4,0
100X	4,0 (alle versagten)	2,0	2,0	4,0	4,0
200X	4,0 (alle versagten)	2,0	2,0	4,0	4,0
300X	4,0 (alle versagten)	1,8	2,3	4,0	4,0
400X	4,0 (alle versagten)	2,0	2,0	4,0	4,0
Beispiel 4					
0X	4,0 (alle versagten)	1,3	1,3	2,3	2,3
10X	4,0 (alle versagten)	1,0	1,0	1,0	1,5
100X	4,0 (alle versagten)	1,0	1,0	1,3	2,0
200X	4,0 (alle versagten)	1,0	1,0	2,0	2,0
300X	4,0 (alle versagten)	1,5	1,8	2,0	3,0
400X	4,0 (alle versagten)	1,5	1,5	1,5	3,0

¹"X" indiziert die Anzahl von Malen, die das Substrat vor dem Prüfen gespült und ausgewrungen wurde.

²0 = Kein Wachstum beobachtet 1 = Spurenwachstum, 1 bis 10% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 2 = Leichtes Wachstum, 10 bis 30% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 3 = Mittleres Wachstum, 30 bis 60% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 4 = Starkes Wachstum, > 60% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel

Tabelle 5
Test auf Bakterien abtötende Wirkung (Salmonella)

Probe ¹	Tag 0 (Standardabw.)	Tag 1 (Standardabw.)	Tag 3 (Standardabw.)	Tag 7 (Standardabw.)
Vergl.bsp. C 0X	-0,3 (0,02)	+0,2 (0,48)	+1,1 (0,36)	+1,4 (0,14)
10X	-0,5 (0,01)	+1,7 (0,04)	+1,9 (0,10)	+1,7 (0,01)
100X	-0,5 (0,02)	+1,6 (0,05)	+1,5 (0,03)	+1,5 (0,07)
200X	-0,4 (0,02)	+1,0 (0,06)	+1,1 (0,09)	+1,2 (0,06)
300X	-0,5 (0,03)	+0,6 (0,01)	+1,1 (0,06)	+0,9 (0,08)
400X	-0,5 (0,02)	+0,6 (0,10)	+1,3 (0,22)	+1,0 (0,12)
Beispiel 1 0X	-0,2 (0,06)	-1,1 (0,10)	-5,9 (1,00)	-6,7 (0,00)
10X	-0,4 (0,02)	-0,9 (0,17)	-3,9 (0,68)	-6,5 (0,00)
100X	-0,6 (0,09)	-1,5 (0,08)	-6,4 (0,00)	-6,4 (0,00)
200X	-0,8 (0,07)	-1,4 (0,51)	-6,1 (0,00)	-6,1 (0,00)
300X	-0,7 (0,07)	-2,2 (0,06)	-6,2 (0,00)	-6,2 (0,00)
400X	-0,9 (0,05)	-1,5 (0,20)	-6,1 (0,00)	-6,1 (0,00)
Vergl.bsp. D 0X	-0,3 (0,05)	-0,1 (0,07)	-1,5 (0,37)	-4,6 (0,00 ²)
10X	-0,4 (0,02)	-0,4 (0,05)	-0,9 (0,08)	-4,5 (0,00)
100X	-0,5 (0,03)	-2,2 (0,11)	-5,5 (0,13)	-6,4 (0,00)
200X	-0,6 (0,04)	-1,7 (0,21)	-5,5 (0,28)	-6,2 (0,24)
300X	-0,5 (0,07)	-0,7 (0,10)	-1,7 (0,64)	-1,7 (0,51)
400X	-0,6 (0,06)	-0,6 (0,10)	-1,6 (0,11)	-1,5 (0,20)

¹"_X" indiziert die Anzahl von Malen, die das Substrat vor dem Prüfen gespült und ausgewrungen wurde.

²Die geringsten Verdünnungen dieser zwei Proben wurden nicht plattiert. Die geringste plattierte Verdünnung betrug 1 : 100 und keine Organismen wurden zurückgewonnen, so dass diese beiden Proben tatsächlich eine durchschnittliche Logarithmusverminderung von > 4,5/4,6 zeigten.

Tabelle 6
Test auf Bakterien abtötende Wirkung (Salmonella)

Probe ¹	Tag 0 (Standardabw.)	Tag 1 (Standardabw.)	Tag 3 (Standardabw.)	Tag 7 (Standardabw.)
Vergl.bsp. C				
0X	-0,0 (0,02)	+1,4 (0,05)	+1,8 (0,13)	+1,7 (0,05)
10X	-0,2 (0,04)	+1,9 (0,03)	+2,0 (0,03)	+2,0 (0,01)
100X	-0,2 (0,03)	+1,7 (0,07)	+1,9 (0,07)	+1,9 (0,04)
200X	-0,3 (0,07)	+1,7 (0,06)	+1,8 (0,04)	+1,9 (0,02)
300X	-0,2 (0,07)	+1,2 (0,11)	+1,6 (0,03)	+1,6 (0,01)
400X	-0,2 (0,01)	+1,0 (0,08)	+1,5 (0,05)	+1,6 (0,11)
Beispiel 1				
0X	+0,0 (0,04)	-0,9 (0,08)	-6,3 (0,58)	-6,8 (0,00)
10X	-0,3 (0,04)	-0,9 (0,06)	-1,7 (0,24)	-6,5 (0,00)
100X	-0,4 (0,07)	-0,5 (0,02)	-2,2 (0,20)	-6,4 (0,00)
200X	-0,2 (0,03)	-0,9 (0,22)	-3,2 (0,10)	-6,5 (0,00)
300X	-0,3 (0,05)	-1,0 (0,03)	-3,2 (0,59)	-6,5 (0,00)
400X	-0,4 (0,04)	-0,8 (0,11)	-2,8 (0,11)	-6,4 (0,00)
Vergl.bsp. D				
0X	-0,1 (0,02)	-0,2 (0,04)	-0,5 (0,11)	-3,5 (0,58)
10X	-0,2 (0,05)	-0,3 (0,03)	-0,8 (0,10)	-4,0 (0,42)
100X	-0,4 (0,03)	-0,7 (0,12)	-2,0 (0,15)	-6,4 (0,00)
200X	-0,4 (0,02)	-1,1 (0,24)	-3,3 (0,41)	-6,4 (0,00)
300X	-0,4 (0,02)	-0,9 (0,06)	-3,1 (0,36)	-6,4 (0,00)
400X	-0,3 (0,04)	-0,7 (0,05)	-3,1 (0,26)	-6,2 (0,27)

¹"X" indiziert die Anzahl von Malen, die das Substrat vor dem Prüfen gespült und ausgewrungen wurde.

Tabelle 7
Test auf Bakterien abtötende Wirkung (Staphylococcus)

Probe ¹	Tag 0 (Standardabw.)	Tag 1 (Standardabw.)	Tag 3 (Standardabw.)	Tag 7 (Standardabw.)
Vergl.bsp. C				
0X	-7,1 (0,00)	-7,1 (0,00)	-7,1 (0,00)	-7,1 (0,00)
10X	-1,6 (0,19)	-5,6 (0,00)	-5,6 (0,00)	-5,6 (0,00)
100X	-1,2 (0,09)	-3,4 (0,09)	-4,3 (0,19)	-5,8 (0,17)
200X	-0,5 (0,05)	-1,2 (0,06)	-1,9 (0,03)	-3,4 (0,16)
300X	-0,5 (0,03)	-0,3 (0,02)	-0,4 (0,15)	-1,2 (0,14)
400X	-0,5 (0,08)	-0,3 (0,09)	-0,4 (0,08)	-1,4 (0,21)
Beispiel 1 0X				
	-0,9 (0,19)	-6,2 (0,00)	-6,2 (0,00)	-6,2 (0,00)
10X	-0,8 (0,17)	-6,4 (0,00)	-6,4 (0,00)	-6,4 (0,00)
100X	-0,3 (0,06)	-2,7 (0,55)	-6,9 (0,00)	-6,9 (0,00)
200X	-0,3 (0,08)	-2,3 (0,02)	-6,8 (0,15)	-6,8 (0,00)
300X	-0,3 (0,04)	-1,8 (0,10)	-6,4 (0,52)	-6,8 (0,15)
400X	-0,3 (0,06)	-2,0 (0,04)	-6,4 (0,29)	-6,8 (0,00)
Vergl.bsp. D				
0X	-0,6 (0,29)	-6,5 (0,00)	-6,5 (0,00)	-6,5 (0,00)
10X	-0,3 (0,06)	-6,7 (0,00)	-6,7 (0,00)	-6,7 (0,00)
100X	-0,2 (0,03)	-5,2 (0,29)	-6,8 (0,00)	-6,8 (0,00)
200X	-0,1 (0,01)	-2,8 (0,21)	-6,9 (0,00)	-6,9 (0,00)
300X	-0,2 (0,03)	-2,8 (0,06)	-6,8 (0,15)	-6,9 (0,00)
400X	-0,1 (0,04)	-1,3 (0,47)	-4,0 (0,62)	-6,9 (0,00)

¹"X" indiziert die Anzahl von Malen, die das Substrat vor dem Prüfen gespült und ausgewrungen wurde.

Tabelle 8
Pilzimmunität (ASTM G21-90)

Probe ¹	Tage bis zum Versagen	Bewertung ²			
		Tag 7	Tag 14	Tag 21	Tag 28
Vergl.bsp. C					
0X	2,0 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
10X	1,0 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
100X	1,5 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
200X	2,0 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
300X	2,0 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
400X	2,0 (alle versagten)	3,0	4,0	4,0	4,0
Beispiel 1					
0X	Kein Versagen	0,0	0,0	0,0	0,0
10X	Kein Versagen	0,0	0,0	0,0	0,0
100X	Kein Versagen	0,0	0,0	0,0	0,0
200X	Kein Versagen	0,0	0,0	0,0	0,0
300X	Kein Versagen	0,0	0,0	0,0	0,0
400X	Kein Versagen	0,0	0,0	0,0	0,0
Vergl.bsp. D					
0X	Kein Versagen	0,0	0,0	0,0	0,0
10X	Kein Versagen	0,0	0,0	0,0	0,0
100X	12,0 (alle versagten)	0,3	0,8	2,0	3,5
200X	3,5 (alle versagten)	1,5	2,5	3,3	3,8
300X	5,0 (alle versagten)	0,8	1,8	2,3	3,0
400X	5,3 (alle versagten)	0,8	1,8	2,3	3,0

¹"X" indiziert die Anzahl von Malen, die das Substrat vor dem Prüfen gespült und ausgewrungen wurde.

²0 = Kein Wachstum beobachtet 1 = Spurenwachstum, 1 bis 10% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 2 = Leichtes Wachstum, 10 bis 30% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 3 = Mittleres Wachstum, 30 bis 60% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 4 = Starkes Wachstum, > 60% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel

Tabelle 9
Pilzimmunität (Penicillium)

Probe ¹	Tage bis zum Versagen	Bewertung ²			
		Tag 7	Tag 14	Tag 21	Tag 28
Vergl. bsp. C					
0X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
10X	2,0 (alle versagten)	2,8	3,8	3,8	3,8
100X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,3
200X	2,0 (alle versagten)	1,8	2,8	3,0	3,0
300X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,3	2,3
400X	2,0 (alle versagten)	1,3	2,3	2,3	2,3
Beispiel 1					
0X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
10X	2,5 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
100X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
200X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
300X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
400X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
Vergl. bsp. D					
0X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
10X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
100X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
200X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
300X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0
400X	2,0 (alle versagten)	1,0	2,0	2,0	2,0

¹"_X" indiziert die Anzahl von Malen, die das Substrat vor dem Prüfen gespült und ausgewrungen wurde.

²0 = Kein Wachstum beobachtet 1 = Spurenwachstum, 1 bis 10% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 2 = Leichtes Wachstum, 10 bis 30% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 3 = Mittleres Wachstum, 30 bis 60% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel 4 = Starkes Wachstum, > 60% Erfassung der Probenoberfläche durch Schimmel

Beispiele 10 bis 16

[0062] Vliesförmige Wischtücher wurden aus kardierten, kreuzweise überlappten, und genadelten, 20% Kunstseidefasern (Fasertyp „18552“, 1,5 Denier × 51 mm, Courtals Chemical Company, England) und 80% Poly(vinylalkohol)fasern (Fasertyp „VPB 202“, 2,0 Denier × 51 mm, Kuraray KK, Japan) umfassenden, vliestörmigen Geweben mit einem Flächengewicht von 158 g/m² und einer Dicke von 2,3 mm hergestellt.

[0063] Eine Beschichtungslösung wurde hergestellt, um 45,5 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Poly(vinylalkohol) („R1130“ von Kuraray KK, Japan), 2,25 g Vernetzer („Tyzor 131“ von DuPont Company Wilmington, DE), 0,22 g kolloidales Siliciumdioxid („Nalco 8676“ von Nalco Chemical Company, Naperville, IL), 1,0 g Pigment Orcobrite RED BRYN 6002 (Organic Dyestuffs Corporation, Concord, NC), und 154 g entionisiertes Wasser zu enthalten.

[0064] Eine Ion/Polymerlösung wurde durch Lösen von 15 g Chitosan der Maschenzahl 60 (Vanson, Redmond, WA) in einer 5%igen Eisessiglösung, gefolgt von Umsetzung, ohne Gelieren, des Chitosans mit einem Überschuss von Zinkacetat (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) hergestellt. Eine abgemessene Menge dieser Zink-Chitosanlösung wurde zu der vorstehenden Beschichtungslösung zugegeben, um die gewünschten Chitosanwerte im getrockneten Harz zu erreichen.

[0065] Ein 30,5 cm auf 38,1 cm großes Stück des verschnittenen vliestörmigen Gewebes wurde von Hand mit der Beschichtungslösung beschichtet, bei 65,5°C getrocknet und bei 162,7°C für fünfzehn (15) Minuten gehärtet. Nach Abschluss des Härtens wurde die Probe von Hand gespült und mit einer 10%igen Natriumpyrithionlösung für dreißig (30) Minuten umgesetzt. Die Gegenstände wurden einer abschließenden Handspülung

unter Verwendung warmen Leitungswassers unterzogen. Die Gegenstände der Beispiele 11, 13 und 15 wurden einer abschließenden Spülung durch Tränken der Gegenstände für 3 h in bei ungefähr 66°C gehaltenem Wasser unterzogen. Nach dem abschließenden Spülen wurde jeder der Gegenstände auf Pyrithionanhaftung und auf antimikrobielle (antimykotische) Wirksamkeit gemäß dem Test auf Immunität gegen Pilzbefall getestet. Messwerte für diesen Test werden nachstehend in Tabelle 10 zusammen mit einer Beschreibung für jedes der gemäß dem beschriebenen Verfahren hergestellten Wischtücher angezeigt. Die Beschreibung schließt einen Hinweis auf den Chitosanwert im trockenen Harz ein.

Vergleichsbeispiele E–H

[0066] Zusätzliche Gegenstände wurden zur Verwendung als Vergleichsbeispiele in dem nachstehend angezeigten Test hergestellt. Die Gegenstände wurden wie in den Beispielen 10–15 hergestellt, außer dass die Gewebe nicht mit Natriumpyrithion behandelt wurden. Vergleichsbeispiel E wurde hergestellt, um 0,7 Gew.-% Chitosan zu umfassen, Vergleichsbeispiel F wurde hergestellt, um 1,4 Gew.-% Chitosan zu umfassen, und Vergleichsbeispiel G wurde hergestellt, um 1,8 Gew.-% Chitosan zu umfassen. Vergleichsbeispiel E wurde ohne zugegebenes Chitosan in der Beschichtungslösung hergestellt, aber pulverisiertes Chitosan wurde von Hand auf den fertigen Gegenstand aufgebracht. Prüfmesswerte sind in Tabelle 10 dargelegt.

Beispiele 17–25

[0067] Wischtücher auf Acryllatex-Basis wurden für die Beispiele 17–23 und Beispiel 25 aus kardierten, kreuzweise überlappten, und genadelten, 20% Kunstseidefasern (18552, 1,5 Denier × 51 mm, Courtals Chemical Company, England) und 80% Poly(vinylalkohol)fasern (VPB 202, 2,0 Denier × 51 mm, Kuraray KK, Japan) umfassenden, vliestümlichen Geweben mit einem Flächengewicht von 158 g/m² und einer Dicke von 2,3 mm hergestellt.

[0068] Eine Beschichtungslösung wurde hergestellt, um 4,8 g einer 55,4%igen wässrigen Dispersion eines styrolisierten Acryllatex („T278“, B. F. Goodrich Company, Cleveland, OH), 0,52 g Vernetzer („Primid XL-552“ von Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA), 0,25 g Pigment Orcobrite RED BRYN 6002 (Organic Dye-stuffs Corporation, Concord, NC), und 29,6 entionisiertes Wasser zu enthalten.

[0069] Eine Ion/Polymerlösung wurde durch Lösen von 15 g Chitosan der Maschenzahl 60 (Vanson, Redmond, WA) in einer 5%igen Eisessiglösung, gefolgt von Umsetzung, ohne Gelieren, des Chitosans mit einem Überschuss von Zinkacetat (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) hergestellt. Eine abgemessene Menge der 5%igen Zink-Chitosanlösung wurde zu der vorstehenden Beschichtungslösung zugegeben, um den gewünschten Chitosanwert im getrockneten Harz des fertigen Gegenstands zu erreichen.

[0070] Ein 19 cm auf 21 cm großes Stück des verschnittenen vliestümlichen Gewebes wurde von Hand mit der Beschichtungslösung beschichtet, bei 65,5°C getrocknet und bei 107,2°C für fünfzehn (15) Minuten gehärtet. Nach Abschluss des Härtens wurde die Probe gespült und mit einer 10%igen Natriumpyrithionlösung für dreißig (30) Minuten umgesetzt. Nach dem abschließenden Spülen wurden einige der Wischtücher unmittelbar auf Pyrithionanhaftung und auf antimikrobielle (antimykotische) Wirksamkeit gemäß dem Test auf Immunität gegen Pilzbefall geprüft.

[0071] Der Gegenstand von Beispiel 24 war ein gemäß des allgemeinen Verfahrens der Beispiele 10–16 hergestelltes Wischtuch auf PVA-Basis, behandelt mit Zink-Chitosan-Pyrithion und mit einer Chitosankonzentration in der getrockneten Beschichtung von 1,5 Gew.-%.

Vergleichsbeispiele I–L

[0072] Gegenstände wurden zur Verwendung als Vergleichsbeispiele hergestellt. Die Gegenstände der Vergleichsbeispiele I und J wurden wie in den Beispielen 17–23 und 25 hergestellt. Die Gegenstände der Vergleichsbeispiele K und L wurden wie in den Beispielen 10–16 hergestellt. Einige der Gegenstände wurden mit zugegebenen Zink-Chitosan in der Beschichtungslösung ohne eine anschließende Behandlung mit Pyrithion behandelt. Andere Gegenstände wurden ohne Zink-Chitosan in der Beschichtungslösung hergestellt und wurden anschließend durch die Aufbringung einer bestimmten Menge von trockenem Chitosanpulver von Hand behandelt. Eine Beschreibung der Gegenstände und Prüfmesswerte für den Test auf Immunität gegen Pilzbefall werden in Tabelle 11 gezeigt.

Beispiel 26 und 27

[0073] Handpads wurden durch Tauchbeschichtung von im Handel erhältlichen vliestümlichen Scheuerprodukten hergestellt. Beispiel 26 war ein „Scotch-Brite“ LP-96 Handpad, erhältlich von Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota und Beispiel 27 war ein „Scotch-Brite LP-98“ Handpad, ebenfalls erhältlich von Minnesota Mining and Manufacturing Company. Die Pads wurden mit einer wie in Beispiel 17 beschriebenen hergestellten Zink-Chitosanlösung behandelt. Überschüssige Lösung wurde unter Verwendung einer mechanischen Wringmaschine entfernt. Der Gegenstand wurde dann bei 120°F getrocknet und in einem Kunststoffbeutel mit ungefähr 250 ml einer 2000 ppm Natriumpyrithionlösung platziert. Man ließ den Gegenstand für dreißig (30) Minuten bei Raumtemperatur reagieren. Nach Ablauf der dreißig Minuten wurde der Gegenstand in Leitungswasser gespült und wieder bei 120°F für mehrere Stunden getrocknet, bevor er auf Pyrithionaufnahme und mikrobiologische Wirksamkeit geprüft wurde.

[0074] Diese Proben wurden auf antimykotische Wirksamkeit gemäß dem Standardtestverfahren ASTM G21-90 für achtundzwanzig (28) Tage bewertet. Sowohl Beispiel 27 als auch Beispiel 28 wurden mit zweifachen Bewertungen von 1,5 für Beispiel 27 und zweifachen Bewertungen von 1,0 für Beispiel 28 bewertet. Eine Bewertung von 1 zeigte beobachtetes Spurenwachstum an, wobei 1–10% der Probenoberfläche etwas Pilzwachstum zeigte. Eine Bewertung von 2 zeigte leichtes Wachstum und 10–30% Probenerfassung an.

Beispiele 10–16 und Vergleichsbeispiele E–H

[0075] Gemäß der Beispiele 10–16 und der Vergleichsbeispiele E–H hergestellte Gegenstände wurden gemäß dem Test auf Pilzimmunität unter Verwendung der Organismen von ASTM G21-90 geprüft. Messwerte wurden für zweifache Proben an 28 Tagen nach Impfung mit den Prüforganismen aufgenommen. Die Messwerte werden in Tabelle 10 gezeigt.

Tabelle 10
Ergebnisse des Tests auf Immunität gegen Pilzbefall

Beispiel	Beschreibung	Bewertung an 28 Tagen
Bsp. 10	0,7 % Chitosan.	0,0
Vergl. bsp. E	0,7 % Chitosan.	4,4
Bsp. 11	0,7 % Chitosan. – gespült bei 66°C für 3 h.	1,1
Vergl. bsp. F	1,4 % Chitosan.	4,4
Bsp. 12	1,4 % Chitosan.	0,0
Bsp. 13	1,4 % Chitosan. – gespült bei 66°C für 3 h.	1,0
Bsp. 14	1,8 % Chitosan.	0,0
Vergl. bsp. G	1,8 % Chitosan.	4,4
Bsp. 15	1,8 % Chitosan. – gespült bei 66°C für 3 h.	0,0
Bsp. 16	1,5 % Chitosan.	0,0
Vergl. bsp. H	Bestreut mit 0,6 g trockenem Chitosan.	0,0

[0076] Die Messwerte zeigen, dass Einbringung des Zink-Chitosan-Pyrithion-Komplexes in eine Wischtuchharzformulierung ausgezeichneten Schutz gegen Pilzwachstum bereitstellt. Man nimmt an, dass Chitosan allein (z. B. ohne Pyrithion) ein ungenügender Schutz gegen Pilzwachstum ist. Die guten Ergebnisse für Vergleichsbeispiel H sind uneinheitlich mit anderen Messwerten für mit Chitosan aber ohne Pyrithion behandelte Proben. Das Verfahren der Erfindung stellt ein Wischtuch mit einer antimikrobiellen Behandlung, beständig genug, um Spülen mit der Hand auszuhalten, bereit.

Beispiele 17–25 und Vergleichsbeispiele I–L

[0077] Gemäß der Beispiele 17–25 und der Vergleichsbeispiele I–L hergestellte Gegenstände wurden unter Verwendung des Tests auf Pilzimmunität mit für das Standardtestverfahren ASTM G21-90 erforderlichen Or-

ganismen getestet. Messwerte wurden in zweifacher Ausführung nach 28 Tagen nach Impfung mit den Testorganismen aufgenommen.

[0078] Die Gegenstände der Beispiele 21–25 und der Vergleichsbeispiele K und L wurden zuerst einem Waschzyklus in einer Waschmaschine mit von 40°C bis 95°C reichenden Spültemperaturen unterzogen. Diese Gegenstände wurden in einer im Handel erhältlichen Waschmaschine (erhältlich unter der Handelsbezeichnung „ASKO 20004“ von ASKO USA, Inc. aus Richardson, Texas), einer zum Waschen von Kleidern bei Wassertemperaturen von 20°C bis 95°C befähigten Frontladeeinheit, gewaschen.

[0079] Der Test auf Immunität gegen Pilzbefall wurde für diese Gegenstände nach dem Waschen durchgeführt. Die Testergebnisse sind in Tabelle 11 zusammen mit beschreibenden Informationen für jeden der geprüften Gegenstände, einschließlich des Chitosanwerts in getrockneten Harz, dargestellt.

Tabelle 11
Ergebnisse des Tests auf Immunität gegen Pilzbefall

<u>Probe</u>	<u>Beschreibung</u>	<u>Bewertung an 28 Tagen</u>
Vergl. bsp. I	Bestreut mit 0,5 g trockenem Chitosan.	3,3
Bsp. 17	1,5 % Chitosan in der getr. Beschicht.	0,0
Bsp. 18	2,0 % Chitosan in der getr. Beschicht.	0,0
Bsp. 19	2,0 % Chitosan in der getr. Beschicht.	0,0
Bsp. 20	2,0 % Chitosan in der getr. Beschicht.	0,0
Vergl. bsp. J	2,0 % Chitosan in der getr. Beschicht.	4,4
Bsp. 21	2,0 % Chitosan in der getrockneten Beschichtung. Einmal bei 40°C gewaschen.	0,0
Bsp. 22	2,0 % Chitosan in der getrockneten Beschichtung. Einmal bei 60°C gewaschen.	4,4
Bsp. 23	2,0 % Chitosan in der getrockneten Beschichtung. Einmal bei 95°C gewaschen.	4,4
Bsp. 24	Wischtuch auf PVA-Basis (1,5 % Chitosan in der getrockneten Beschichtung). Einmal bei 95°C gewaschen	4,4
Bsp. 25	1,5 % Chitosan in der getrockneten Beschichtung. Einmal bei 95°C gewaschen.	4,4
Vergl. bsp. K	Wischtuch auf PVA-Basis mit 0,6 g trockenem Chitosan bestreut und einmal bei 95°C gewaschen	4,4
Vergl. bsp. L	Wischtuch auf PVA-Basis mit 0,6 g trockenem Chitosan bestreut und zweimal bei 95°C gewaschen	4,4

[0080] Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, dass gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Gegenstände ausgezeichneten Schutz gegen Pilzwachstum aufweisen. Die Ergebnisse des Tests auf Pilzimmunität zeigen, dass Zink-Chitosan allein nicht genügenden Schutz gegen Pilzwachstum bereitstellt. Zusätzlich stattet das Verfahren der Erfindung Gegenstände mit einer antimikrobiellen Behandlung aus, die beständig genug ist, um Spül/Waschzyklen bei gemäßigten Temperaturen (z. B. 40°C) auszuhalten. Beständigkeit für Gegenstände, welche Spülen bei extremeren Temperaturen (z. B. 60–95°C) unterworfen waren, war jedoch schlecht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines Substrats, um einen antimikrobiellen Gegenstand bereitzustellen, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
 - a) Bereitstellen eines Substrats;
 - b) Herstellen einer ein chelatbildendes Polymer und ein Metallion umfassenden Lösung, wobei das Metallion Bindungen oder Komplexe mit dem chelatbildenden Polymer bildet;
 - c) Aufbringen der Lösung auf das Substrat;
 - d) Trocknen des beschichteten Substrats;
 - e) Behandeln des getrockneten, beschichteten Substrats mit einer anderen Lösung, welche einen Potentiator umfasst, um den antimikrobiellen Gegenstand zu bilden, wobei der Potentiator ein antimikrobielles Mittel ist, welches zur Bindung an dem Metallion befähigt ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Herstellen einer ein chelatbildendes Polymer und ein Metallion umfassenden Lösung umfasst: (A) Auswählen eines chelatbildenden Polymers aus Polyglucosaminen, Ethylen/Acrylsäure-Copolymeren, Polycarbonsäuren und Polyaminen, (B) Lösen des chelatbildenden Polymers in Säure, um eine saure Lösung zu erzeugen, (C) Herstellen einer wässrigen Lösung des Metallions und (D) Vereinigen der wässrigen Lösung des Metallions und der sauren Lösung.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei das Polyglucosamin Chitosan ist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei das Herstellen einer wässrigen Lösung des Metallions umfasst: Auswählen eines Salzes des Metallions und Lösen des Salzes in Wasser.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei das Metallion aus Zink, Zirkonium, Eisen und Kupfer ausgewählt ist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Lösung auf das Substrat aufgebracht wird durch Eintauchen des Substrats in die Lösung und Entfernen der überschüssigen Lösung von dem Substrat nach dem Eintauchen.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Substrat in einem Ofen bei einer Temperatur im Bereich zwischen 105°C und 120°C getrocknet wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Hinzufügen eines Potentiators auf das beschichtete Substrat weiterhin umfasst: Lösen des Potentiators in Wasser, um eine Lösung des Potentiators bereitzustellen, Behandeln des beschichteten Substrats mit der Lösung des Potentiators, Trocknen des Substrats, um den fertigen, antimikrobiellen Gegenstand bereitzustellen.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Potentiator aus Alkyldithiocarbamaten, Thiazolen, Imidazolen, Pyrimidinen oder Gemischen davon ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen