



(11) **EP 1 873 300 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.01.2008 Patentblatt 2008/01

(51) Int Cl.:
D06M 16/00 (2006.01) D06M 23/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06116455.4**

(22) Anmeldetag: **30.06.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(71) Anmelder: **THOR GmbH
67346 Speyer (DE)**

(72) Erfinder:
• **Butz, Volker Dr.
67434 Neustadt (DE)**

• **Schiwek, Thomas
67105 Schifferstadt (DE)**

(74) Vertreter: **Huhn, Michael
Isenbruck Bösl Hörschler
Wichmann Huhn
Patentanwälte
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)**

(54) **Antimikrobiell ausgerüstetes Textil**

(57) Es wird ein Textil, welches mit einem bioziden Wirkstoff ausgerüstet ist, bereitgestellt. Das Textil ist dadurch gekennzeichnet, dass es als bioziden Wirkstoff 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on sowie gegebenenfalls ein oder mehrere andere Biozide enthält und der biozide Wirkstoff in Mikropartikeln aus einem Aminoplast-Harz eingeschlossen ist. Durch den Einschluss des bioziden Wirkstoffes in die Mikropartikel verbleibt der biozide Wirkstoff während der Trocknung und Kondensation bei der Ausrüstung auf dem Textil. Darüber hinaus wird der bio-

zide Wirkstoff im praktischen Gebrauch nur verzögert freigesetzt und durch Beregnung oder Wässerung der Textile nicht ausgewaschen. Hierdurch wird verhindert, dass ein Großteil des bioziden Wirkstoffes bereits während der Ausrüstung der Textile entweicht oder schon nach wenigen Regengüssen aus den Zeltstoffen, Markisen, Filtern, Persenninge, Duschvorhänge, und dergleichen ausgewaschen ist.

EP 1 873 300 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein mit zumindest einem bioziden Wirkstoff antimikrobiell ausgerüstetes Textil. Der biozide Wirkstoff ist in einem Harz auf Basis eines Aminoplasten eingeschlossen. Der eingeschlossene biozide Wirkstoff eignet sich als Textilhilfsmittel zur Ausrüstung von Textilien, wie zum Beispiel Zeltstoffen, Markisen, Persenninge, Duschvorhängen, Vliesen, Filtern, Teppichen und dergleichen.

[0002] Die meisten Textilien enthalten mikrobiologisch abbaubares Material. Sie sind entweder vollständig oder teilweise aus mikrobiologisch abbaubaren Fasern hergestellt, beispielsweise aus Baumwolle, Hanf, Flachs, Leinen, Viskose, Tencel, Acetat, Seide, Wolle. Textilien aus synthetischen Fasern wie z.B. Polyester, Polyacrylnitril, Polyamid, Polypropylen, Nomex, Aramid werden mikrobiologisch angreifbar, wenn sie mit Ausrüstungsmitteln, wie z.B. Schlichten, Spulölen, Schmalzen, Weichmachern, Hydrophobierungsmitteln, Antistatika, und/oder Bindern, versehen werden oder während des Gebrauchs mikrobiologisch abbaubares Material aufnehmen, wie z.B. organische Substanzen aus der Umwelt oder Seifenrückstände. Durch den Befall der Textilien durch Pilze, Algen oder Bakterien können nicht nur die Optik sondern auch die Gebrauchseigenschaften der Textilien negativ verändert werden. Darüber hinaus können durch die Freisetzung von Stoffwechselprodukten unangenehme Geruchsbelästigungen oder eine Gesundheitsgefährdung verursacht werden.

[0003] Es ist daher erforderlich, Textilien mit Konservierungsmitteln, insbesondere mit Bioziden wie Bakteriziden, Fungiziden und/oder Algiziden auszurüsten, um einen Befall durch Mikroorganismen, z. B. durch Pilze, wie Schimmelpilze, sowie durch Bakterien, Cyanobakterien, Hefen und Algen zu verhindern oder zumindest zu minimieren.

[0004] Bei der Ausrüstung des Textils mit Bioziden treten jedoch Schwierigkeiten auf, die sowohl den Ausrüstungsvorgang als solchen als auch durch die Ausrüstung entstehende Phänomene betreffen.

[0005] In der Textilindustrie werden hohe Ansprüche an die zur Ausrüstung von Textilien verwendeten Biozide gestellt. Die Textilien müssen beispielsweise nach dem Ausrüsten üblicherweise bei Temperaturen von 100 bis 130°C getrocknet und, um zusätzlich eine ausreichende Hydrophobie zu erreichen, anschließend bei Temperaturen bis 180°C behandelt werden. Dabei führt die hohe Abdampftrate der Biozide häufig zu hohen Wirkstoffverlusten. Insbesondere auf der Oberfläche synthetischer Fasern, wie zum Beispiel Polyester-, Polyamid-, Polypropylen oder Polyacrylnitrilfasern, sind Wirkstoffverluste von über 95 % nach dem Ausrüsten zu beobachten.

[0006] Der nach dem Ausrüsten auf dem Textil verbliebene Wirkstoff wird bedingt durch die große Oberfläche der Textilien und die geringe Schichtdicke der Ausrüstung im praktischen Gebrauch bei Wässerung des Textils, etwa bei der Beregnung, ausgewaschen. Hierdurch ist ein weiterer beachtlicher Wirkstoffverlust zu verzeichnen. Weiterhin kann auch der Einfluss von Licht zu einer Zersetzung der nach dem Ausrüsten verbliebenen bioziden Wirkstoffe führen.

[0007] Nach erfolgter Ausrüstung sind durch die Wechselwirkung bestimmter Schwermetallionen, wie zum Beispiel Eisen mit bestimmten Bioziden, wie zum Beispiel Zinkpyrithion, Verfärbungen der Textilien zu beobachten.

[0008] Es existieren wirksame Biozide, die eine geringe Abdampftrate aufweisen und/oder auch durch Bewässerung zum großen Teil auf dem Textil verbleiben. Generell sind jedoch in dieser Hinsicht an sich zufrieden stellende Biozide aufgrund toxischer Effekte weniger für die Ausrüstung von Textilien geeignet. Zu nennen sind hier Chlorothalonil und insbesondere das als cancerogen eingestufte Carbendazim. Auch Hautirritationen sind als nachteilig zu nennen. Bei der Konfektion (z.B. Zuschneiden, Nähen etc.) der antimikrobiell ausgerüsteten Textilien tritt ein Hautkontakt auch bei Textilien auf, die generell während des vorgesehenen Gebrauchs nicht mit dem menschlichen Körper in Berührung kommen.

[0009] Bedingt durch das oben beschriebene Verflüchtigen der Wirkstoffe ist es häufig erforderlich, teilweise teure Wirkstoffe mit hohen minimalen Hemmkonzentrationswerten (MHK-Werten) in hoher Konzentration einzusetzen, um trotz der Wirkstoffverluste bei der Trocknung, Beregnung oder Bewässerung die gewünschte, den praktischen Anforderungen genügende antimikrobielle Wirkung zu erzielen, was erhebliche Kosten zur Folge hat. Weiterhin belasten die hohen Einsatzkonzentrationen und die hohen Verluste an biozidem Wirkstoff während Herstellung und Gebrauch dieser Produkte die Umwelt.

[0010] Zu erwähnen ist schließlich der negative Effekt vieler Biozide auf die wasserabweisende Wirkung der Imprägnierung oder Beschichtung. Die hierdurch bedingte schnellere Benetzung mit Wasser führt zu einer beschleunigten Freisetzung der Wirkstoffe. Im Allgemeinen fällt die Wirkstoffkonzentration nach nur wenigen Beregnungszyklen unter die minimale Hemmkonzentration (MHK) der Biozide. Eine Langzeitwirkung ist daher nicht mehr gegeben.

[0011] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein antimikrobiell ausgerüstetes Textil zur Verfügung zu stellen, welches die vorstehend aufgeführten Nachteile weitgehend vermeidet und insbesondere das Entweichen des bioziden Wirkstoffes während des Ausrüstens minimiert. So sollen die Umweltbelastung und die Kosten der Ausrüstung des Textils zur Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen gesenkt und die Abdampftrate des bioziden Wirkstoffes aus dem ausgerüsteten Textil vermindert werden. Die antimikrobielle Wirkung des zur Ausrüstung verwendeten Mikrobizids soll über einen möglichst langen Zeitraum gewährleistet bleiben.

[0012] Diese Aufgabe wird gelöst, indem ein Textil, welches mit einem bioziden Wirkstoff ausgerüstet ist, bereitgestellt wird, welches als bioziden Wirkstoff 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on (OIT) sowie darüber hinaus gegebenenfalls ein oder

mehrere andere Biozide enthält, wobei der biozide Wirkstoff in Mikropartikeln aus einem Aminoplast-Harz, vorzugsweise aus einem Melamin-Formaldehyd-Harz, eingeschlossen ist.

[0013] Der Begriff "biozider Wirkstoff" bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die Substanz oder das Substanzgemisch, das den der Erfindung zugrunde liegenden bioziden Effekt aufweist. In dem bioziden Wirkstoff

ist in jedem Fall OIT enthalten, neben gegebenenfalls weiterem Wirkstoff, wie dies nachstehend genauer definiert wird.

[0014] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Mikropartikel als bioziden Wirkstoff OIT sowie zusätzlich ein oder mehrere andere Biozide. Dabei kann das Verhältnis von OIT zu dem oder den anderen Bioziden grundsätzlich in weiten Grenzen schwanken und variiert werden, beispielsweise im Bereich von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 50:1 bis 1:50. Gemäß dieser Ausführungsform der Erfindung liegt das OIT üblicherweise in Mengen von 10 bis 95 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 80 Gew.-%, und das oder die anderen Biozide in Mengen 5 bis 90 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Menge an enthaltenem biozidem Wirkstoff vor.

[0015] In einer weiteren Ausführungsform besteht der in die Mikropartikel eingeschlossene biozide Wirkstoff überwiegend aus OIT. Dies bedeutet, dass der eingeschlossene biozide Wirkstoff als Hauptbestandteil OIT, vorzugsweise in einer Menge von gleich oder größer 50 Gew.-% OIT, mehr bevorzugt in einer Menge von gleich oder größer 70 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von gleich oder größer 90 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von gleich oder größer 95 Gew.-% OIT, bezogen auf die Gesamtmasse an biozidem Wirkstoff, enthält. Daneben kann mindestens ein weiteres Biozid vorhanden sein.

[0016] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht der in die Mikropartikel eingeschlossene biozide Wirkstoff im Wesentlichen aus OIT, d.h., dass neben OIT wohl noch ein oder auch mehrere andere Biozide enthalten sein können, diese aber in einer solchen Menge vorliegen, in der kein Beitrag des jeweiligen von OIT verschiedenen Biozids zum Gesamteffekt der entstehenden Mischung vorliegt. Wenn also die biozide Wirkung eines bioziden Wirkstoffs (Biozid-Gemisch), das neben OIT als wesentlichen Bestandteil noch ein oder mehrere weitere Biozide in untergeordneter bzw. geringfügiger Konzentration aufweist, nicht verändert ist gegenüber dem Einsatz von OIT alleine als einzigem Biozid, wird dieses im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung als "im Wesentlichen bestehend" bezeichnet.

[0017] In einer weiteren Ausführungsform kann der biozide Wirkstoff aus OIT als einzigem bioziden Wirkstoff bestehen, also einem Wirkstoffgehalt von 100% OIT. In einem solchen Fall ist es lediglich möglich, dass ein oder mehrere weitere Bestandteile ohne eine biozide Wirkung vorhanden sind.

[0018] Im Sinne der Erfindung betrifft der Begriff Textil Fasern für den textilen Einsatz, textile Halb- und Fertigfabrikate, wie Fäden, Garne, Zwirne, Gewebe, Gestricke, Web/Maschenware, Vliese, und dgl. sowie textile Fertigwaren wie beispielsweise Kleidung. Vorzugsweise sind unter dem Begriff Textil textile Einheiten oder Untereinheiten von Textilien, wie zum Beispiel Zeltstoffe, Markisen, Sonnen- und Regenschirme, Persenninge, Duschvorhänge, Vliese, Filter, Teppiche und dergleichen zu verstehen.

[0019] Unter dem Begriff Aminoplast-Harze sind im Sinne der Erfindung Polykondensationsprodukte aus Carbonyl-Verbindungen, insbesondere aus Formaldehyd und NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen, wie zum Beispiel Harnstoff (Harnstoffharze), Melamin (Melamin-Harze), Urethane (Urethanharze), Cyan- und Dicyanamid (Cyan- beziehungsweise Dicyanamidharze), aromatischen Aminen (Anilin-Harze) und Sulfonamiden (Sulfonamid-Harze) zu verstehen, siehe hierzu Römpf, Chemie Lexikon, Thieme Verlag Stuttgart, 9., erweiterte Auflage, 1995, Band A-CI, Seite 159. Der genannte Abschnitt der Literaturstelle ist durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung eingeschlossen. Bevorzugte Materialien der Mikropartikel sind Melamin-, Harnstoff- und Dicyandiamid-Formaldehyd-Harze, besonders bevorzugte Materialien sind Melamin-Formaldehyd-Harze.

[0020] Die vorstehend genannten Harnstoffharze sind zu den Aminoplasten gehörende härtbare Kondensationsprodukte aus Harnstoffen und Aldehyden, insbesondere umfassen diese Formaldehyd. Zu ihrer Herstellung werden Harnstoff oder substituierte Harnstoffe mit Formaldehyd in molarem Überschuss unter meist alkalischen Bedingungen umgesetzt. Es entstehen Hydroxymethyl-Gruppen-haltige Oligomere, die unter Vernetzung gehärtet werden. Anstelle von Formaldehyd können auch andere Aldehyde beispielsweise Acetaldehyd oder Glyoxal eingesetzt werden. Auch Kondensate auf der Basis modifizierter Harnstoffe sind im Rahmen der Erfindung bei der Herstellung des Mikropartikelmaterials verwendbare Ausgangsstoffe.

[0021] Unter dem Begriff Melamin-Harze sind Aminoplast-Harze zu verstehen, bei denen Melamin unter geeigneten Bedingungen mit Carbonylverbindungen wie Aldehyden und Ketonen, zum Beispiel Formaldehyd, Acetaldehyd oder Glyoxal, polykondensiert worden ist. Zu ihrer Herstellung wird im allgemeinen Melamin mit der Carbonylverbindung in molarem Überschuss umgesetzt. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Polykondensationsprodukte von Melamin mit Formaldehyd (Melamin-Formaldehyd-Harze) oder auch mit Harnstoff beziehungsweise Phenol modifizierte Melamin-Formaldehyd-Harze (Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harze).

[0022] Die Mikropartikel, die den bioziden Wirkstoff eingeschlossen enthalten, können auch aus zwei oder mehreren der vorgenannten Aminoplast-Harze gebildet werden. Bei der Auswahl des Mikropartikelmaterials ist insbesondere darauf zu achten, dass es bei der Herstellung nicht zu einer Zerstörung beziehungsweise Inhibierung des bioziden Wirkstoffes kommt.

[0023] Durch den Einschluss des bioziden Wirkstoffes in den Mikropartikeln wird dieser überraschender Weise bei der Herstellung des Textils während der Trocknung und Kondensation trotz der hierbei zur Anwendung kommenden hohen Temperaturen nicht oder nur in sehr geringem Umfang verflüchtigt beziehungsweise freigesetzt, bleibt dabei gleichzeitig biozid wirksam; und er verbleibt vielmehr auf dem Textil, so dass er in entsprechend geringen Konzentrationen eingesetzt werden kann. Im praktischen Gebrauch wird der biozide Wirkstoff nur verlangsamt (retardierend) freigesetzt. Dabei hat sich in vorteilhafter Weise gezeigt, dass der in den Mikropartikeln eingeschlossene biozide Wirkstoff während der Beregnung beziehungsweise Wässerung der damit ausgerüsteten Textilien nicht, wie es üblicher Weise zu erwarten gewesen wäre, in hohem Maße ausgewaschen wird. Es lassen sich so erfindungsgemäß einerseits geringere Wirkstoffmengen zur Ausrüstung einsetzen, andererseits erheblich längere Wirkdauern erzielen.

[0024] Gemäß der vorliegenden Erfindung betrifft der Begriff Mikropartikel jede Art von Partikeln, die eine Wandstruktur und mindestens einen durch die Wandstruktur gebildeten Hohlraum umfassen. Die Wandstruktur enthält hierbei einen oder mehrere Aminoplast-Harze, vorzugsweise einen. Die von der Wandstruktur gebildeten Hohlräume können geschlossen oder auch offen ausgebildet sein und enthalten den bioziden Wirkstoff und gegebenenfalls weitere verschiedene Hilfsstoffe. Geschlossene Hohlräume können zum Beispiel in Form von Kapselstrukturen oder Zellstrukturen vorliegen, offene Hohlräume in Form von Poren, Kanälen und dergleichen. Im Sinne der Erfindung kann der Begriff Mikropartikel ebenfalls eine Matrix aus einem Aminoplast-Harz bedeuten, wobei der biozide Wirkstoff in der Matrix eingeschlossen, beziehungsweise von dieser umhüllt ist. Auch kann der Begriff Mikropartikel so genannte Mikrokapselformen betreffen, in deren Innern der biozide Wirkstoff verkapselt eingeschlossen ist.

[0025] Vorzugsweise haben die Mikropartikel eine sphärische Form. Diese Form weist den Vorteil eines hohen Volumens bei geringer Oberfläche auf, wodurch auftreffendes Wasser eine geringe Benetzungsfläche hat. Hierdurch wird durch Beregnung der mit den Mikropartikeln ausgerüsteten Textilien lediglich ein geringer Teil des bioziden Wirkstoffes freigesetzt. So wird verhindert, dass ein Großteil des bioziden Wirkstoffes bereits nach wenigen Regengüssen aus den Textilien, wie Zeltstoffen, Markisen, Persenningen, Duschvorhängen, und dergleichen ausgewaschen wird. Der Langzeiteffekt der antimikrobiellen Ausrüstung der Textilien wird erheblich verbessert. Es ergibt sich ein dauerhafter Schutz der Textilien gegen mikrobiellen Befall.

[0026] Der mittlere Durchmesser der zur Ausrüstung von Textilien verwendbaren Mikropartikel liegt üblicher Weise im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 100 µm, der bevorzugte mittlere Durchmesser im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 µm. Die Größe der Mikropartikel lässt sich beispielsweise unter dem Mikroskop unter Verwendung einer Mikrometerskala bestimmen.

Die Textilien werden derart ausgerüstet, dass das antimikrobiell ausgerüstete Textil im allgemeinen eine Menge an biozidem Wirkstoff bezogen auf das Gesamtgewicht des Textils von 0,0001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 Gew.-% bis 0,15 Gew.-%, umfasst.

[0027] Da sich immer nur eine geringe Konzentration des bioziden Wirkstoffes auf der Oberfläche der Mikropartikel und damit auf der Oberfläche der Textilien befindet, werden die Produkteigenschaften des Textils, wie zum Beispiel deren Hydrophobie oder Oleophobie nicht negativ beeinträchtigt.

[0028] Weiterhin kann durch die langsame Freisetzung des bioziden Wirkstoffes bereits mit geringeren Einsatzkonzentrationen ein Langzeiteffekt erreicht werden. Dieses birgt sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile, da der biozide Wirkstoff während der Verarbeitung der Textilien nur zu einem geringen Teil verloren geht und hierdurch in wesentlich geringeren Mengen eingesetzt werden kann.

[0029] Der Einschluss des bioziden Wirkstoffes in die Mikropartikel hat nicht nur den Vorteil der retardierten Freisetzung des bioziden Wirkstoffes, vielmehr hat die Abschirmung des bioziden Wirkstoffes durch die Partikelwand zur Folge, dass dieser hierdurch eine erhöhte Stabilität gegenüber UV-Strahlung, erhöhten Temperaturen, Schwermetallionen und pH-Werten aufweist. So ist beispielsweise die Wirkdauer des bioziden Wirkstoffes, bedingt durch eine geringere Zersetzungsrate, erheblich verlängert.

[0030] Biozide kommen in vielen Bereichen zum Einsatz und werden zur Bekämpfung von Bakterien, Pilzen oder Algen verwendet. Es ist seit langem bekannt, in solchen Zusammensetzungen insbesondere Verbindungen aus der Stoffklasse der 3-Isothiazolin-3-one (die auch als 3-Isothiazolone bezeichnet werden) zu verwenden. In dieser Stoffklasse finden sich sehr wirksame Biozide mit teilweise unterschiedlichem Wirkprofil. Oft werden Kombinationen aus verschiedenen 3-Isothiazolin-3-onen, oder auch aus einem oder mehreren 3-Isothiazolin-3-onen mit anderen bekannten bioziden Wirkstoffen benutzt (siehe hierzu unter anderem. WO 99/08530 A, EP 0457435 A, EP 0542721 A und WO 02/17716 A). Im Hinblick auf die stetig wachsenden Anforderungen an solche Biozidzusammensetzungen, zum Beispiel bezüglich Gesundheits- und Umweltschutzaspekten, ist für die antimikrobielle Ausrüstung von Textilien eine Weiterentwicklung der bekannten Produkte erforderlich.

[0031] In einem Melamin-Formaldehyd-Harz eingeschlossene biozide Wirkstoffe zur Applikation in Beschichtungsmassen, insbesondere in Fassadenputzen, sind aus der WO 2004/000953 der Anmelderin bekannt. Diese Anmeldung gibt jedoch keinen Hinweis darauf, dass sich in einem Aminoplast-Harz, vorzugsweise in einem Melamin-Formaldehyd-Harz eingeschlossenes OIT hervorragend zur Ausrüstung von Textilien eignet. Als überraschend ist dabei vor allem die Tatsache zu bezeichnen, dass die beim Ausrüstungsschritt notwendigen hohen Temperaturen einerseits nur ein geringes

Entweichen des bioziden Wirkstoffs aus den Mikropartikeln bewirken, nach dem Ausrüsten die Partikel aber den bioziden Wirkstoff in gewünschtem Maß retardierend freisetzen.

[0032] Durch den Einschluss des bioziden Wirkstoffes in die Mikropartikel auf Basis des Aminoplast-Harzes wird dessen Freisetzung beim Trocknen oder der thermischen Nachbehandlung während der textilen Ausrüstung, wie erwähnt, weitgehend verhindert. So ist das antimikrobiell ausgerüstete Textil dadurch gekennzeichnet, dass während des Trocknens oder der thermischen Nachbehandlung weniger als etwa 70 %, bevorzugt weniger als etwa 50 %, besonders bevorzugt weniger als 10 % des bioziden Wirkstoffes entweichen. Dadurch reduziert sich nicht nur der Verlust an biozidem Wirkstoff, sondern gleichzeitig der Eintrag in die Abluft/Umwelt. Trotz des Einschlusses des bioziden Wirkstoffes in die Mikropartikel bleibt die biozide Aktivität des bioziden Wirkstoffes erhalten.

[0033] Die erfindungsgemäßen Mikropartikel weisen dann einen guten erfindungsgemäßen Effekt auf, wenn diese 5 bis 99,99 Gew.-% des Aminoplast-Harzes und 0,01 bis 95 Gew.-% des bioziden Wirkstoffes, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% des Aminoplast-Harzes und 85 bis 40 Gew.-% des bioziden Wirkstoffes bezogen auf das Gesamtgewicht des Aminoplast-Harzes und des bioziden Wirkstoffes umfassen.

[0034] Das bekannte 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on (OIT) weist antimikrobielle Eigenschaften auf, die an sich für die Ausrüstung von Textilien erwünscht sind. Zu nennen sind hier die fungizide und algizide Wirkung, die sich zu einem für die textile Anwendung vorteilhaften Wirkstoffprofil ergänzen. Das 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT), das ausgesprochen gute bakterizide Eigenschaften aufweist, ist aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit und hohen Flüchtigkeit bei höheren Temperaturen ebenfalls nur bedingt für textile Anwendungen geeignet.

[0035] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Mikropartikel ist aufgrund des breiten Wirkspektrums von OIT besonders geeignet für die Ausrüstung von Textilien, die im Outdoor-Bereich eingesetzt werden, da es sich bei OIT um ein Biozid mit fungizider und algizider Wirkung handelt. Es enthält weder Halogen- noch Schwermetallverbindungen, ist nicht persistent oder akkumulierbar, ist nicht als CMR-Stoff klassifiziert und verfügt über ein günstiges Human- und Ökotoxizitätsprofil. Es ist somit generell von seinen Eigenschaften her bestens für die Ausrüstung von Textilien geeignet. So ist dessen Verwendung sowohl vom ökologischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkt aus auch aufgrund seines vorteilhaften Wirkungsspektrums von Vorteil.

[0036] Zum Einschluss in die Mikropartikel können neben OIT zusätzlich noch ein oder mehrere andere Biozide mitverwendet werden, die in Abhängigkeit des Anwendungsgebietes ausgewählt werden können. Spezielle Beispiele für solche zusätzlichen Bioziden sind nachfolgend angegeben:

[0037] Benzylalkohol; 2,4-Dichlorbenzylalkohol; 2-Phenoxyethanol; 2-Phenoxyethanolhemiformal, Phenylethylalkohol; 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan; Bronopol; Formaldehyd und Formaldehyd-Depotstoffe; Dimethyloldimethylhydantoin; Glyoxal; Glutardialdehyd; Sorbinsäure; Benzoesäure; Salicylsäure; p-Hydroxybenzoesäureester; Chloracetamid; N-Methylolchloracetamid; Phenole, wie p-Chlor-m-kresol und o-Phenylphenol; N-Methylolharnstoff; N,N'-Dimethylolharnstoff; Benzylformal; 4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidin; 1,3,5-Hexahydrotriazinderivate; Quartäre Ammoniumverbindungen, wie N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid und Di-n-decyldimethylammoniumchlorid; Cetylpyridiniumchlorid; Diguandidin; Polybiguanid; Chlorhexidin; 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan; 3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd; Ethylenglykolhemiformal; Tetra-(hydroxymethyl)-phosphoniumsalze; Dichlorophen; 2,2-Dibrom-3-nitropropionsäureamid; 3-Iod-2-propionyl-N-butylcarbamate; Methyl-N-benzimidazol-2-ylcarbamate; 2,2'-Dithio-dibenzoessäure-di-N-methylamid; 2-Thiocyanomethylthiobenzthiazol; C-Formale wie 2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol und 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol; Methylenbisthiocyanat; Umsetzungsprodukte von Allantoin; 2-Methyl-isothiazolin-3-on; N-Alkyl-1,2-benzisothiazolin-3-one mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest; N-Methyl-1,2-benzisothiazolin-3-on; N-Butyl-1,2-benzisothiazolin-3-on; 4,5-Dichlor-2-n-Octylisothiazolin-3-on; 4,5-Trimethylen-2-methylisothiazolin-3-on; 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT); Zinkpyrithion; Chlorothalonin; Propiconazol; Tebuconazol; TCMTB; IPBC; Terbutryn, Cyfluthrin, Isoproturon Triclosan.

[0038] Beispiele für den Formaldehyd-Depotstoff sind N-Formale, wie Tetramethylolacetylendiharnstoff; N,N'-Dimethylolharnstoff; N-Methylolharnstoff; Dimethyloldimethylhydantoin; N-Methylolchloracetamid; Umsetzungsprodukte von Allantoin; Glykolformale, wie Ethylenglykolformal; Butyldiglykolformal; Benzylformal.

[0039] Gemäß der Erfindung sind bevorzugte biozide Wirkstoffe OIT alleine oder OIT in Kombination mit einem oder mehreren Bioziden aus der Gruppe BIT, N-Butyl-BIT, N-Methyl-BIT, IPBC, Tebuconazol, DCOIT Terbutryn, Cyfluthrin, Isoproturon Triclosan und Zinkpyrithion.

[0040] Gemäß einer Ausführungsform ist die Verwendung von OIT als alleinigem bioziden Wirkstoff bevorzugt.

[0041] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist eine Kombination der bioziden Wirkstoffe OIT und BIT bevorzugt.

[0042] Werden in den erfindungsgemäßen Mikropartikeln als biozider Wirkstoff neben OIT noch weitere Biozide mitverwendet, so kann dieses weitere Biozid zusammen mit dem OIT als Gemisch in den Mikropartikeln enthalten sein. Es ist aber auch möglich, dass man Mikropartikel, die nur OIT enthalten, mit Mikropartikeln, die nur das weitere Biozid enthalten, miteinander vermischt und diese Mischung der Mikropartikel auf das Textil aufbringt.

[0043] Die den bioziden Wirkstoff enthaltenden Mikropartikel können daneben noch andere übliche und für die textile Applikation gebräuchliche Zusatzstoffe enthalten, die dem Fachmann bekannt sind. Es sind dies z.B. Verdickungsmittel, Entschäumer, Stoffe zur Einstellung des pH-Werts, Duftstoffe, Dispergierhilfsmittel und färbende oder verfärbungsver-

meidende Stoffe, Komplexierungsagenzien und Stabilisatoren wie zum Beispiel UV-Stabilisatoren.

[0044] Gemäß der Erfindung umfassen die zur Ausrüstung von Textilien verwendeten Mikropartikel bevorzugt keine gesundheitsschädlichen Lösemittel. Das bei der Herstellung bevorzugt verwendete Lösungsmittel ist Wasser.

[0045] Sollte gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung bei der Herstellung der Mikropartikel auf weitere Lösungsmittel zurückgegriffen werden, so können diese polar oder unpolar oder Gemische enthaltend polare und unpolare Lösungsmittel sein.

[0046] Neben Wasser sind als weitere polare flüssige Lösungsmittel zu nennen aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. Ethanol und Isopropanol, ein Glykol, z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, ein Glykoether, z.B. Butylglykol und Butyldiglykol, ein Glykolester, z. B. Butyldiglykolacetat oder 2,2,4-Trimethylpentandiolmonoisobutyrat, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid oder ein Gemisch aus 2 oder mehr solcher Lösungsmittel. Das polare flüssige Lösungsmittel ist insbesondere Wasser.

Als unpolare flüssige Lösungsmittel können z.B. Aromaten, vorzugsweise Xylol und Toluol dienen. Auch diese können alleine oder als Gemisch aus 2 oder mehr solcher Lösungsmittel eingesetzt werden.

[0047] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Mikropartikel mit Hilfe einer Appretur (z. B. Polymerdispersionen, Aminoharzen, Melamin-Formaldehyd-harzen, Paraffinemulsionen, Fluorcarbonemulsionen, Silikonemulsionen) auf den Textilien verankert. Die Appretur ist eine Imprägnierflüssigkeit, welche auf textile Fäden beziehungsweise Textilien durch Sprühen, Tauchen oder Beschichten aufgebracht wird. Das Ausrüsten der Textilien mit den Mikropartikeln kann somit in einem Arbeitsgang mit dem Aufbringen der Appretur erfolgen. Das Anbringen reaktiver Gruppen auf die Oberfläche beziehungsweise eine reaktive Verankerung der Mikropartikel mit den Textilfasern ist hierbei nicht notwendig.

[0048] Weiterhin können die Mikropartikel mit Hilfe eines Polymers physikalisch an die Fasern der Textilien gebunden werden. Bei dem Polymerüberzug handelt es sich üblicherweise um einen Überzug aus Polymeren wie beispielsweise aus Polyacrylaten, Polyvinylacetat, Polyestern, Polyvinylalkoholen, Polyurethanen, sowie Mischungen dieser. Das Polymer wird beim Auftragen vorzugsweise als Dispersion eingesetzt.

[0049] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird eine chemische Verankerung der erfindungsgemäßen Mikropartikel mit der Oberfläche der Textilien durchgeführt. Da die Oberfläche der Mikropartikel reaktive Gruppen, wie Amino-, Hydroxyl- und Methylolgruppen ($\text{CH}_2\text{-OH}$) aufweist, ist es möglich diese mit Hilfe eines geeigneten reaktiven Binders, beispielsweise eines Isocyanats, insbesondere eines geschützten oder blockierten Isocyanates dauerhaft an der Textiloberfläche zu verankern. Durch die geeignete Wahl des Monomerenverhältnisses bei der Herstellung des Aminoplast-Harzes, beispielsweise des Verhältnisses von Formaldehyd zu Melamin in den Melamin-Formaldehyd-Harzen, ist es möglich, die Art und Anzahl der reaktiven Gruppen zu beeinflussen. Beispielsweise bewirkt ein Überschuss an Melamin ein vermehrtes Vorliegen von Aminogruppen.

[0050] Durch die chemische Verankerung der erfindungsgemäßen Mikropartikel kann eine gute Waschpermanenz der Textilien erreicht werden.

[0051] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von den Wirkstoff 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on und gegebenenfalls ein oder mehrere andere Biozide enthaltenden Mikropartikeln auf Basis eines Aminoplast-Harzes zum Schutz von Textilien gegen Mikroorganismenbefall.

[0052] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es sich im Sinne der Erfindung bei dem Begriff Textil auch um einen Filter oder Vlies, vorzugsweise um einen Luftfilter handeln, der mit den Mikropartikeln ausgerüstet ist, in dem der biozide Wirkstoff eingeschlossen ist. Das Filtermaterial ist hierbei mit den erfindungsgemäßen Mikropartikeln ausgerüstet um das Wachstum von Pilzen, Algen und Bakterien im Filter zumindest weitgehend zu verhindern. Die derart ausgerüsteten Filter eignen sich für den Einsatz in Klimaanlage, sowie in Abluft- und Zuluftanlagen. Insbesondere sind derartig ausgerüstete Filter für den Einsatz in Lüftungsanlagen beziehungsweise Klimaanlage in Schlachthöfen geeignet, da die Ausrüstung des Filtermaterials mit den erfindungsgemäßen Mikropartikeln es ermöglicht, den Filter auszuwaschen, ohne dass dieser dabei seine antimikrobielle Aktivität verliert. Als besonders wirkungsvoll hat es sich bei dieser Ausführungsform der Erfindung herausgestellt, wenn es sich bei dem bioziden Wirkstoff um eine Mischung aus OIT und BIT handelt. Der Vorteil dieses bioziden Wirkstoffes liegt einerseits darin, dass OIT wirksam den Befall des Filters durch Algen und Pilzen und BIT den Befall durch Bakterien verhindert.

[0053] In den erfindungsgemäßen Mikropartikeln ist der biozide Wirkstoff vorzugsweise in feindisperser, flüssiger oder fester Phase eingeschlossen, besonders bevorzugt wird bei der Herstellung der Mikropartikel der biozide Wirkstoff in wässrigem Medium eingebracht.

[0054] Für die Herstellung dieser Mikropartikel sind zahlreiche Verfahren bekannt, siehe hierzu beispielsweise C.A. Finch, R. Bodmeier, Microencapsulation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage 2001, Vol 21 Electronic Release, Seite 733 bis 749. In Abhängigkeit der gewünschten Wandstärke kann jeweils das geeignete Verfahren ausgewählt werden. Die genannten Seiten der Literaturstelle sind durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung eingeschlossen.

[0055] Die Herstellung der bevorzugt verwendeten Melamin-Formaldehyd-Mikropartikel umfasst den Einsatz von Me-

lamin-Formaldehyd-Prekondensaten, die wasserlöslich sind, und aus denen aus wässriger Phase Melamin-Formaldehyd-Harz-Mikropartikel hergestellt werden. Das Herstellungsverfahren weist verschiedene Vorteile auf, wie beispielsweise neben im Vergleich zu anderen möglichen Polymerisationsverfahren kostengünstige Ausgangsmaterialien und die umweltschonende Verwendung von Wasser als bevorzugtes Lösungsmittel. Wenn die eingeschlossenen, beziehungsweise verkapselten bioziden Wirkstoffe nicht leicht wasserlöslich sind kann als Alternative die teilweise Substitution des im Prozess eingesetzten Lösungsmittels Wasser durch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel vorgenommen werden.

[0056] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mikropartikel wird bevorzugt von einer wässrigen Suspension des bioziden Wirkstoffes oder Wirkstoffgemisches unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ausgegangen. Die erfindungsgemäßen Mikropartikel werden bevorzugt unter Rühren in saurem Milieu hergestellt. Zum Einstellen des sauren Milieus dienen anorganische und/oder organische Säuren wie beispielsweise Salzsäure, Phosphorsäure und Citronensäure.

[0057] Die Mikropartikel können in den für Kondensationspolymerisationen üblichen Apparaturen hergestellt werden. Hierzu zählen Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Kneten. Die Reaktion wird beispielsweise in Rührkesseln durchgeführt, die mit einem Anker-, Blatt-, Impeller-, Dissolver- oder Mehrstufenimpulsgegenstromrührer ausgestattet sind. Besonders geeignet sind Apparaturen, die im Anschluss an die Polymerisation die direkte Isolierung des Produktes gestatten, wie z. B. Schaufeltrockner. Die erhaltenen Suspensionen können direkt in Verdampfern, wie beispielsweise Bandtrocknern, Schaufeltrocknern, Sprühtrocknern oder Wirbelbettrocknern getrocknet werden. Man kann aber auch durch Filtrieren oder Zentrifugieren die Hauptmenge des Wassers abtrennen.

[0058] Als Ausgangsstoff für die bevorzugt verwendeten Melamin-Formaldehyd-Harze werden einerseits erhältliche veretherte Melaminformaldehydkondensate mit vorzugsweise geringem freiem Formaldehyd, wie beispielsweise Quecodur DM 70 (erhältlich von THOR GmbH) eingesetzt. Weiterhin kann das Melamin-Formaldehyd-Harz auch durch Polykondensation von Melamin und Formaldehyd in Gegenwart des bioziden Wirkstoffes durch dem Fachmann bekannte Techniken hergestellt werden, wie durch Reaktion zwischen Melamin und Formaldehyd bei einem Molverhältnis von 1 bis 6 Teilen Formaldehyd auf einen Teil Melamin.

[0059] Die Reaktion wird bevorzugt in wässriger Lösung durchgeführt. In Abhängigkeit der Wandstärke und der gewünschten Menge an biozidem Wirkstoff in den fertigen Mikropartikeln kann die Konzentration des Vorpolymeren in der wässrigen Lösung über einen weiten Bereich variiert werden. Am zweckmäßigsten wird das Vorpolymer so zugeführt, beziehungsweise gebildet, dass die Vorpolymerkonzentration etwa 1 bis etwa 70 Gew.-%, bevorzugt etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% beträgt.

[0060] Außer dem vorstehend genannten Aminoplast-Harzen können die erfindungsgemäßen Mikropartikel weitere Stoffe enthalten, die in Abhängigkeit des Verwendungszweckes allgemein bekannt und üblich sind. Hierzu gehören einerseits entsprechende Bindemittel und Filmbildner, wie Polyacrylate, Polystyrolacrylate oder Siliconharze, andererseits bekannte Hilfsstoffe, wie Pigmente; Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Talkum, Kaoline, Silikate, pyroogene Kieselsäure und/oder Zeolithe; Lösemittel; Verdicker wie Polysaccharide und/oder Celluloseether; Entschäumer; Weichmacher; Dispergiermittel wie Phosphate und/oder Acrylate; Emulgatoren wie Fettalkoholethoxylate, EO/PO Blockpolymere und/oder Sulfonate; Stabilisatoren wie UV Stabilisatoren, Färbende oder verfärbungsvermeidende Stoffe.

[0061] Die Polykondensation des Aminoplast-Harzes kann an einer beliebigen Stelle innerhalb des Bereiches von etwa 20 bis etwa 95 °C durchgeführt werden, bevorzugt zwischen etwa 50 und 80 °C.

[0062] Die Reaktion wird allgemein innerhalb weniger Stunden beendet sein, obwohl die Reaktion bei hoher Temperatur innerhalb weniger Minuten beendet sein kann.

[0063] Sobald die Mikropartikel gebildet sind, können sie als Dispersionen gelagert und verwendet werden oder als getrocknete Partikel filtriert gewonnen werden. In jeder Form sind die Partikel nützlich und wirksam in der gesteuerten Freisetzung des bioziden Wirkstoffes.

[0064] Die folgenden Beispiele sind erläuternd sowohl für die Verfahren als auch für das Produkt der vorliegenden Erfindung, aber sind nicht zu ihrer Definition oder Beschränkung in irgendeiner Weise gedacht.

[0065] Die Herstellungsbeispiele erläutern die Herstellung von Mikropartikeln, in denen der biozide Wirkstoff eingeschlossen ist.

Herstellungsbeispiel

[0066] Unter Einsatz der nachfolgenden Stoffe wurden Mikropartikel aus Melamin-Formaldehyd hergestellt, in denen der biozide Wirkstoff 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on eingeschlossen war.

Eingesetzte Stoffe	Mengen [g]
Wasser	430,00
Polyacrylat	

EP 1 873 300 A1

(fortgesetzt)

Eingesetzte Stoffe	Mengen [g]
(Coatex BR 3, Firma Dimed)	1,50
Gummi arabicum	0,60
Siliconentschäumer	
(Aspunit AP, Thor GmbH)	0,30
OIT	60,00
Salzsäure 1%	46,10
Melamin-Formaldehyd-Harz	
(Quecodur DM 70, Thor GmbH)	85,00
	<u>623,50</u>

[0067] Zur Herstellung der Mikropartikel wurde das Wasser mit dem Melaminharz vorgelegt. Darin wurden Polyacrylat, Gummi Arabicum, Siliconentschäumer und das 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on eingerührt. Das erhaltene Gemisch wurde auf 90°C erwärmt und während 1 h Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 4 zugetropft. Nachfolgend wurde das Gemisch 2 h bei der gleichen Temperatur nachgerührt.

[0068] Das enthaltene Gemisch enthielt die gewünschten Mikropartikel in denen der biozide Wirkstoff eingeschlossen ist.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1

[0069] Die nachfolgend aufgeführten Beispiele und Vergleichsbeispiele belegen den Effekt des eingeschlossenen OIT. Hierzu werden Textilien, welche mit den erfindungsgemäßen Mikropartikeln ausgerüstet sind, mit Textilien, die mit dispergiertem OIT ausgerüstet sind, verglichen.

[0070] Um den Effekt des erfindungsgemäß ausgerüsteten Textils zu untersuchen, wurden verschiedene Textilmuster mit einer Größe von 40 x 40 cm jeweils in wässrigen Flotten mit 30 g/l einer ca. 10% igen Mikropartikel enthaltenden Zusammensetzung beziehungsweise einer entsprechende Menge eines Vergleichsproduktes mit herkömmlich dispergierten OIT imprägniert. Als Appreturhilfsmittel wurden 30 g/l Quecophob GAR (Fluorcarbonharz; Fa. THOR GmbH) zugesetzt. Die Textilmuster wurden anschließend über eine Foulardwalze abgequetscht, bei 120°C eine Minute getrocknet und bei 150°C für eine Minute kondensiert. Vor dem Trocknen wurde die Auflage bestimmt, und hiermit die theoretische Wirkstoffkonzentration berechnet.

[0071] Von den imprägnierten Stoffen wurden anschließend Proben entnommen und mittels HPLC auf deren Wirkstoffkonzentration hin untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Ergebnisse des Beispiels und des Vergleichsbeispiels zum Wirkstoffverlust bei der Trocknung von Textilien.

Material des Textilmusters	theoretisch ermittelter Wert [ppm]	eingeschlossenes OIT [ppm]	dispergiertes OIT [ppm]
Polyester	1400	1205	18
Polyacrylnitril	2400	2032	44
Baumwolle	2500	2085	761

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2

[0072] Ferner wurden einige der nach dem Beispiel ausgerüsteten Textilmuster über einen Zeitraum von 24 Stunden gewässert und anschließend auf ihren Wirkstoffgehalt hin untersucht. In Tabelle 2 sind die Wirkstoffkonzentrationen vor und nach der Wässerung aufgeführt.

Tabelle 2: Ergebnisse des Beispiels und des Vergleichsbeispiels zum Wirkstoffverlust bei der Wässerung von Textilien.

Material des Textilmusters	eingeschlossenes OIT, Original [ppm]	eingeschlossenes OIT, 24 h, gewässert [ppm]	Dispergiertes OIT, Original [ppm]	Dispergiertes OIT, 24 h, gewässert [ppm]
Polyester	1247	970	63	29

EP 1 873 300 A1

(fortgesetzt)

Material des Textilmusters	eingeschlossenes OIT, Original [ppm]	eingeschlossenes OIT, 24 h, gewässert [ppm]	Dispergiertes OIT, Original [ppm]	Dispergiertes OIT, 24 h, gewässert [ppm]
Polyacrylnitril	1896	1842	76	36
Baumwolle	1870	1371	866	93

[0073] Aus den in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Werten geht deutlich der Vorteil des erfindungsgemäßen Einschlusses des Wirkstoffes in die Mikropartikel hervor. Bei dem mit eingeschlossenem, beziehungsweise verkapseltem OIT ausgerüsteten Textil ist nach der thermischen Nachbehandlung und Wässerung erheblich mehr Wirkstoff nachweisbar als bei dem herkömmlich ausgerüsteten Textil. Anhand der vorstehenden Versuchsergebnisse wird ersichtlich, dass sich durch den Einschluss des bioziden Wirkstoffes der Verlust an biozidem Wirkstoff und der Eintrag in die Abluft/ Umwelt reduziert und darüber hinaus deutlich mehr Wirkstoff auf den Textilien verbleibt.

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3

[0074] Die nach dem Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel hergestellten Polyester-Muster wurden auf ihre pilzhemmenden Eigenschaften nach DIN 53931 untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse des Beispiels und Vergleichsbeispiels zur pilzhemmenden Wirkung des eingeschlossenen OIT.

Material	eingeschlossenes OIT [Flächenbewuchs]	Dispergiertes OIT [Flächenbewuchs]
Aspergillus niger, Orig.	(0)	4/5
Aspergillus niger, 24h, gew.	(0)	5/5
Chaetomium globosum, Orig.	(0)	4/4
Chaetomium globosum, 24h, gew.	(0)	5/4
Penicillium funiculosum, Orig.	(0)	4/3
Penicillium funiculosum, 24h, gew.	(0)	4/4

Das Bewertungsschema für die DIN 53931 (Prüfung auf pilzhemmende Wirkung) ist nachfolgend dargestellt.

Flächenbewuchs

00	Die ganze Platte frei von Bewuchs
0	Hofbildung (bewuchsfreie Zone im Umkreis der Probe) schimmelresistent
(0)	Der Pilz ist bis an die Probe herangewachsen ausgerüstet
1	Probe nur am Rand bewachsen
2	Probe vom Rand her bewachsen (weniger als 25%)
3	Probenoberfläche mit einzelnen Kolonien bewachsen nicht schimmelresistent (25% bis 75%)
4	Probenoberfläche verbreitet bewachsen (75% und mehr, ausgerüstet jedoch nicht die ganze Fläche)
5	Probenoberfläche vollständig bewachsen (100%)

[0075] Die mit eingeschlossenem OIT ausgerüsteten Textilproben zeigen hervorragende pilzhemmende Eigenschaften. Diese pilzhemmenden Eigenschaften sind auch nach der Wässerung der Textilien noch vorhanden.

Patentansprüche

1. Textil, ausgerüstet mit einem bioziden Wirkstoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als bioziden Wirkstoff 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on sowie gegebenenfalls ein oder mehrere andere Biozide enthält, wobei der biozide Wirkstoff in Mikropartikeln aus einem Aminoplast-Harz eingeschlossen ist.

EP 1 873 300 A1

2. Textil nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mikropartikel 5 bis 99,99 Gew.-% des Aminoplast-Harzes und 0,01 bis 95 Gew.-% des bioziden Wirkstoffes, bezogen auf das Gesamtgewicht des Aminoplast-Harzes und des bioziden Wirkstoffes, umfassen.
- 5 3. Textil nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des bioziden Wirkstoffes, bezogen auf das Gesamtgewicht des Textils, 0,0001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% beträgt.
- 10 4. Textil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aminoplast-Harz ausgewählt ist aus der Gruppe der Melamin-, Harnstoff-, Cyan- und Dicyandiamid-Formaldehyd-Harze oder einem Gemisch aus zwei oder mehreren dieser Harze.
5. Textil nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aminoplast-Harz ein Melamin-Formaldehyd-Harz ist.
- 15 6. Textil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aminoplast-Harz ein Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harz oder ein Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz ist.
- 20 7. Textil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aminoplast-Harz aus einer NH-Gruppen enthaltenden Verbindung und Acetaldehyd oder Glyoxal gebildet ist.
- 25 8. Textil nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mikropartikel einen Durchmesser von etwa 0,5 bis etwa 100 μm aufweisen.
9. Verwendung von den bioziden Wirkstoff 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on und gegebenenfalls ein oder mehrere andere Biozide enthaltenden Mikropartikeln auf Basis eines Aminoplast-Harzes zum Schutz von Textilien gegen Mikroorganismenbefall.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 11 6455

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	WO 98/18998 A (SENECAL RENE E [CA]) 7. Mai 1998 (1998-05-07) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 2 * * Beispiel 2 *	1-9	INV. D06M16/00 D06M23/12
Y	WO 01/97610 A (HENKEL KGAA [DE]; GASSENMEIER THOMAS OTTO [DE]; SCHMIEDEL PETER [DE];) 27. Dezember 2001 (2001-12-27) * Seite 1, Zeile 8 - Zeile 22 * * Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 2 *	1-9	
A	EP 0 266 909 A (MIDWEST RESEARCH INST [US]) 11. Mai 1988 (1988-05-11) * Spalte 1, Zeile 37 - Zeile 55 *	1-9	
A	DATABASE WPI Week 200608 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-072484 XP002407002 & JP 2006 001844 A (TOKYO FINE CHEM KK) 5. Januar 2006 (2006-01-05) * Zusammenfassung *	1-9	
A,D	WO 2004/000953 A (THOR GMBH [DE]; BAUM RUEDIGER [DE]; ANTONI-ZIMMERMANN DAGMAR [DE]; WUN) 31. Dezember 2003 (2003-12-31) * Seite 3, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 2 * * Seite 6, Zeile 8 - Zeile 22 * * Seite 7, Zeile 3 - Seite 8, Zeile 7 *	1-9	
A	WO 03/093571 A (COGNIS IBERIA SL [ES]; COPETE VIDAL TERESE [ES]; PI SUBIRANA RAFAEL [E]) 13. November 2003 (2003-11-13) * Seite 1, Zeile 9 - Zeile 12 * * Seite 2, Zeile 11 - Zeile 28 *	1-9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. November 2006	Prüfer Fiocco, Marco
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 11 6455

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-11-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9818998	A	07-05-1998	CA	2189078 A1	29-04-1998
			EP	0882150 A1	09-12-1998
WO 0197610	A	27-12-2001	AU	7636001 A	02-01-2002
			DE	10029185 A1	03-01-2002
EP 0266909	A	11-05-1988	KEINE		
JP 2006001844	A	05-01-2006	KEINE		
WO 2004000953	A	31-12-2003	AU	2002328296 A1	06-01-2004
			CN	1578815 A	09-02-2005
			EP	1519995 A1	06-04-2005
			US	2004234603 A1	25-11-2004
WO 03093571	A	13-11-2003	AT	306581 T	15-10-2005
			CA	2483279 A1	13-11-2003
			CN	1650065 A	03-08-2005
			DE	50204522 D1	17-11-2005
			DK	1359247 T3	13-02-2006
			EP	1359247 A1	05-11-2003
			ES	2249510 T3	01-04-2006
			JP	2005529246 T	29-09-2005
			MX	PA04010582 A	13-12-2004
			US	2005150056 A1	14-07-2005

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9908530 A [0030]
- EP 0457435 A [0030]
- EP 0542721 A [0030]
- WO 0217716 A [0030]
- WO 2004000953 A [0031]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **RÖMPP.** Chemie Lexikon. Thieme Verlag, 1995, vol. A-CI, 159 [0019]
- **C.A. FINCH ; R. BODMEIER.** Microencapsulation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. *Electronic Release*, 2001, vol. 21, 733-749 [0054]