

(19)



(11)

EP 3 056 604 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.08.2016 Patentblatt 2016/33

(51) Int Cl.:
D06N 3/00 (2006.01) **A47L 13/16** (2006.01)
A47L 13/17 (2006.01) **D06N 3/10** (2006.01)
D06M 23/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16000289.5**

(22) Anmeldetag: **05.02.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(72) Erfinder:
• **Bechtold, Thomas**
6850 Dornbirn (AT)
• **Intemann, Walter**
6890 Lustenau (AT)

(74) Vertreter: **Riebling, Peter**
Patentanwalt,
Rennerle 10
88131 Lindau (DE)

(30) Priorität: **11.02.2015 DE 102015001669**

(71) Anmelder: **REZI Microfaserprodukte GmbH**
6890 Lustenau (AT)

(54) **PUTZ-, WASCH- UND/ODER POLIERSUBSTRAT BESTEHEND AUS TEXTILEN UND/ODER VLIESARTIGEN UND/ODER SCHWAMMARTIGEN STRUKTUREN ZUR REINIGUNG VON OBERFLÄCHEN BELIEBIGER ART MIT ANTIMIKROBIELLEN EIGENSCHAFTEN**

(57) Putz-, Wasch- und/oder Poliersubstrat (10) bestehend aus textilen und/oder vliesartigen und/oder schwammartigen Strukturen zur Reinigung von Oberflächen beliebiger Art mit antimikrobiellen Eigenschaften unter Verwendung von Kupfer(1)-oxid-Mikropartikeln (9)

mit einer Teilchengröße im Bereich von 1-10 Mikrometer, wobei an der Oberfläche des Substrats (10) eine elastomere Beschichtung (4) angeheftet ist, die aus einer elastomeren Trägersubstanz (8) und den darin eingebundenen Kupfer(1)-oxid-Partikeln (9) besteht.

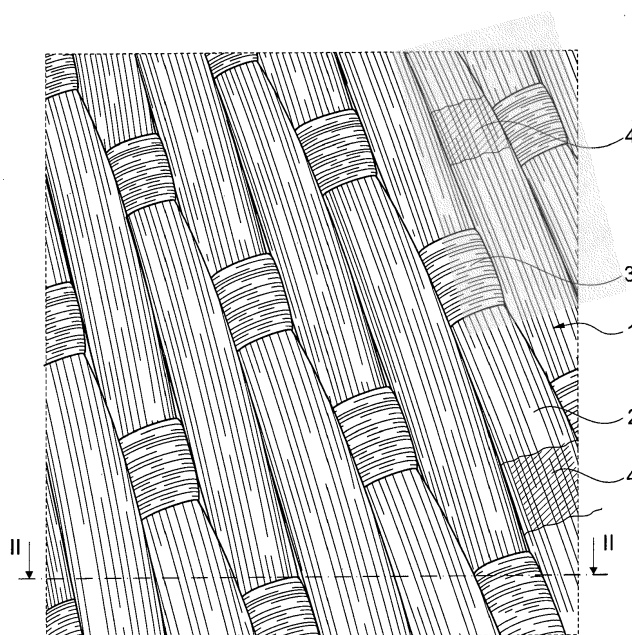


Fig. 1

EP 3 056 604 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Putz-, Wasch- und/oder Poliersubstrat bestehend aus textilen und/oder vliesartigen und/oder schwammartigen Strukturen zur Reinigung von Oberflächen beliebiger Art mit antimikrobiellen Eigenschaften nach dem Gegenstand des Patentanspruchs 1.

[0002] Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung von Kupfer(I)-oxid-Mikropartikeln mit einer Teilchengröße im Bereich von 1-10 Mikrometer, wobei an der Oberfläche des Substrats eine filmbildende, elastomere Beschichtung angeheftet ist, die aus einer elastomeren Trägersubstanz und darin eingebundenen Kupfer(I)-oxid-Partikeln besteht.

[0003] Die antibakteriellen und antimikrobiellen Eigenschaften von Kupfer(I)-oxid sind bekannt. Die Verhältnisformel lautet Cu_2O .

[0004] Die thermische Zersetzung der Kupfer(I)-oxid-Kristalle erfolgt bei etwa 1.800 °C. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, jedoch löslich in verdünnten Säuren.

[0005] Kupfer(I)-oxid ist eine chemische Verbindung, die Kupfer und Sauerstoff enthält. In diesem Oxid mit der Summenformel Cu_2O ist Kupfer einwertig. Kupfer(I)-oxid ist ein gelber bis rotbrauner Feststoff und wird beim Erhitzen schwarz, nimmt jedoch nach dem Abkühlen wieder seine ursprüngliche Farbe an.

[0006] Die DE 10 2007 003 648 A1 und die DE 10 2007 003 649 A1 schlagen eine Kupfer(II)salze enthaltende Formmasse aus Polyester vor, wobei die kupferhaltigen Partikel in einer Größe von 0,1 nm bis 200 μm , bevorzugt 1 nm bis 100 μm , insbesondere von 0,1 μm bis 50 μm vorhanden sind.

[0007] Aus der Kupfer enthaltenden Formmasse aus Polyester kann ein Garn durch einen Schmelzvorgang hergestellt werden. Es können sowohl Stapelfasern als auch Filamente hergestellt werden. Nachteil des bekannten Herstellverfahrens und des hieraus erstellten Garnes ist, dass die Polyestermasse die Kupferpartikel umschließt, dass die in der Polyestermasse eingeschlossenen Kupferpartikel nicht mehr an die Oberfläche gelangen und ihre antimikrobielle Wirkung nur in geringen Masse, bzw. bei sehr hohen, ökologisch nicht vertretbaren Einsatzmengen entfalten können. Die zum Teil empfohlenen nano-skalierten Partikel weisen durch ihre hohe Oberflächenenergie eine hohe Auflösungsgeschwindigkeit auf, was zwar eine kurzzeitig hohe Wirkung ergibt, jedoch entsprechend rasch durch die weitgehenden Entfernung der Partikel zu einer Verminderung bzw. dem vollständigen Verlust der antimikrobiellen Wirkung führt.

[0008] Wegen des vollständigen Einschlusses der im Nanobereich skalierten Partikel ist die antimikrobielle Wirkung von Garnen, die gemäß den beiden oben genannten Druckschriften hergestellt wurden, gering.

[0009] Die Verwendung von nanoskalierten Kupferpartikeln stößt im Übrigen wegen der Gefahr des Eintrags dieser Partikel in das menschliche oder tierische Gewebe auf physiologische Bedenken.

[0010] Zwar verwendet die Beschreibung der DE 10 2007 003 649 A1 ausdrücklich den Begriff "Mikropartikel und Mikropartikelerzeugnisse", wobei jedoch nanoskalierte Partikel gemeint sind, die unter Anderem auch für Einweg- oder Mehrweg-Putz- und Wischtücher sowie Handtücher sowie für Haushaltsschwämme und Kosmetikschwämme anwendbar sein sollen. Der Erfindung liegt der gleiche Anwendungsbereich wie oben stehend erwähnt zugrunde, wobei jedoch die antimikrobielle Wirkung der oben beschriebenen Putz-, Wasch- und Poliersubstrate, die bevorzugt aus textilen und/oder fließartigen und/oder schwammartigen Strukturen bestehen, wesentlich verbessert werden soll und die darüber hinaus physiologisch unbedenklich sein sollen.

[0011] Die Lösung der gestellten Aufgabe erfolgt durch die technische Lehre des Anspruchs 1.

[0012] Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der genannten Putz-, Wasch- und/oder Poliersubstrate ist Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 7.

[0013] Merkmal der Erfindung ist, dass nun auf nanoskalierte Kupfer(I)-oxid-Partikel verzichtet wird und stattdessen eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 10 μm bevorzugt wird, die physiologisch unbedenklich sind und bei denen keine Gefahr des Eintrags in das menschliche oder tierische Gewebe besteht.

[0014] Weiteres Merkmal der Erfindung ist, dass die Erfindung gemäß der technischen Lehre der unabhängigen Ansprüche 1 und 7 nicht auf die Herstellung eines Garns angewiesen ist, welches bei dessen Herstellung bereits schon antimikrobiell ausgerüstet wird, sondern die Erfindung sieht in einer wesentlich späteren Verarbeitungshilfe die Ausrüstung eines Putz-, Wasch- und Poliersubstrates mit einer antimikrobiellen Beschichtung vor.

[0015] Die antimikrobielle Ausrüstung eines Putz-, Wasch- und/oder Poliersubstrates nach der Erfindung findet demnach in einem wesentlich späteren Verfahrensschritt statt als vergleichsweise beim oben genannten Stand der Technik, bei dem bereits schon das Garn selbst Gegenstand der antimikrobiellen Ausrüstung war.

[0016] Bei der Erfindung ergibt sich somit der Vorteil, dass beliebige, bereits schon hergestellte Putz-, Wasch- und/oder Poliersubstrate mit einer antimikrobiellen Beschichtung versehen werden können, was bisher nicht bekannt war.

[0017] Kupferhaltige Teilchen sind von großem Interesse für die antibakterielle Aktivität auf Textilien oder Schwämmen oder Vliesen für Reinigungszwecke, ebenso für medizinische Artikel, Hygieneanwendung oder dgl. in denen die Geruchsbildung als Folge einer bakteriellen Aktivität gesteuert werden kann. Die erfindungsgemäßen Cu (I) oxid-Mikroteilchen mit einem einheitlichen Durchmesser zwischen 1,5 und 2 Mikrometer; können erfindungsgemäß durch kontrollierte Reduktion alkalischer Cu (II) -Weinsäure Komplexe hergestellt werden.

[0018] Solche Teilchen werden auf den Substratoberflächen, insbesondere auf textilen Flächen mittels eines Pigmentbindersystems angeheftet.

[0019] Das Pigmentbindersystem wurde bisher technisch nur für die Pigmentfärbung verwendet, nicht aber für die Oberflächenbeschichtung von Substraten, die aus textilen und/oder vliesartigen und/oder schwammartigen Strukturen bestehen.

[0020] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel erfolgt die Beschichtung durch einen Pad-Dry-Prozess mit dem ein Textilgewebe mit einem Cu-Gehalt von 250 bis 270 mg Cu / kg Stoff hergestellt werden konnte.

[0021] Die im Prüfprotokoll für immobilisierte antimikrobielle Wirkstoffe unter dynamischen Kontaktbedingungen ASTM E2149-01 ausgestellten Proben zeigten eine Verringerung der Überlebensfähigkeit von 100% gegenüber *Staphylococcus aureus* und 84% gegen *Klebsiella pneumoniae*.

[0022] In simulierten Waschverfahren konnte nachgewiesen werden, dass eine Reduktion des Cu-Gehaltes der Beschichtung auf 60 - 50% gegenüber dem Anfangswert immer noch eine Reduktion der Lebensfähigkeit von 99% gegenüber *Staphylococcus aureus* und 78% gegenüber *Klebsiella pneumoniae* erreicht hatte.

Demnach hat sich gezeigt, dass das Herstellungsverfahren von hohem Wert ist, um antimikrobielle Eigenschaften für Putz-, Wasch- und/oder Poliersubstrate zu vermitteln, weil einfache Prozesse und kostengünstige Chemikalien verwendet wurden, um ein antimikrobielles Putz- und Reinigungsprodukt zu schaffen, das gute Waschpermanenz aufweist.

[0023] Die vorliegende Erfindung beschreibt als ein mögliches Ausführungsbeispiel die Herstellung eines antimikrobiellen Stoffes aus PES-Mikrofaser-Gewebe unter Verwendung von Cu (I) -Mikropartikeln. Die Erfindung ist jedoch nicht auf textile Stoffe beschränkt.

[0024] Lediglich der einfacheren Beschreibung wird die Anwendung der Erfindung auf textile Stoffe beschrieben, obwohl sich das Einsatzgebiet der Erfindung auf sämtliche Putz-, Wasch- und/oder Poliersubstrate bezieht, unabhängig davon ob solche Substrate als gewebte, gewirkte oder gestrickte Strukturen (z.B. Putztücher, Lappen und dgl.) vorliegen. Ebenso betrifft die Erfindung die Anwendung bei Vliesen oder bei natürlichen oder synthetischen Schwämmen für Putzzwecke. Gleichermaßen sollen auch metallische Schwämme, insbesondere Edelstahlschwämme mit der antimikrobiellen Ausrüstung versehen werden.

[0025] Wenn in der folgenden Beschreibung die Anwendung bei einem Textil beschrieben wird, ist dies demnach nicht einschränkend zu verstehen.

1. Herstellung der Cu(I)-Mikropartikel:

[0026] Die Cu (I) -Mikropartikel wurden durch Reduktion von Alkali Cu (II) -Weinsäure Komplexe erhalten. Die daraus hergestellten Partikel werden im nassen Zustand aus dem der Herstellung dienenden Bad entnommen und im nassen Zustand weiterverarbeitet.

[0027] Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass auf den Partikeln ein den Partikelkörper umschließender Hy-

dratmantel erhalten bleibt und das Partikel mit dem anhaftenden wässrigen Hydratmantel in ein Polymerbindemittelsystem eingebracht wird, das die Beschichtungsmasse auf der Oberfläche des Substrats erzeugt.

[0028] Häufig werden Cu-oxid Partikel durch thermische Prozesse erzeugt, was zu chemisch sehr inaktiven Partikeloberflächen führt. Hierdurch ergeben sich bei solcherart hergestellten Partikeln geringe Ablöseraten beim Auslaugen und damit geringe antimikrobielle Wirkung.

Unerwarteterweise gelangte es durch die Verwendung ungetrockneter Cu(I)oxid Micropartikel eine reaktive Oberfläche zu erhalten, welche nach der Einbettung in die Beschichtungsmasse zu nützlichen Auslaugungen an Cu-ionen führt, ohne dass bei mehrfachen Wäschen bereits die vollständige Entfernung allen Kupfers erfolgt.

[0029] Zusätzlich wird durch die Wirkung des Einbettungsmittels die Oberfläche der Mikropartikel in der filmbildenden elastomeren Beschichtungsmasse durch den umhüllenden Mantel vermindert und eine unerwünscht rasche Auslaufung vorteilhaft vermindert, sodass die antimikrobielle Wirkung über mehrere Wäschen erhalten bleibt.

[0030] Aufgrund des gegenüber nano-skalierten Partikeln mindestens 10-fach vergrößerten Durchmessers der verwendeten Partikel ist aus diesem Grund ein kontrollierter Ablösungseffekt (Auslaugungseffekt) aus der filmbildenden Beschichtung gewährleistet, wenn ein mit der partikel-tragenden Beschichtung ausgerüstetes Substrat für Reinigungszwecke verwendet wird.

[0031] Da diese Partikel keine Affinität zu textilen Fasern, Vliesen und Garnen, insbesondere Polyesterfasern aufweisen, wurde erfindungsgemäß ein Polymerbindemittelsystem verwendet, dessen Anwendung bisher nur für die Färbung von textilen Substraten mit Pigmenten bekannt war.

[0032] Mit dem erfindungsgemäßen Polymerbindemittelsystem werden die Mikropartikel auf der Faseroberfläche angeheftet. Das technische Konzept ist nicht abhängig von einer bestimmten Fasereigenschaft. Es kann somit für die meisten der derzeit verwendeten Textilfasern (aber auch für alle anderen vorher genannten Substrate) angewendet werden.

Das behandelte Gewebe wurde durch FTIR-Spektroskopie untersucht, die Bestimmung des Cu-Gehaltes und der antimikrobiellen Eigenschaften gegen *Staphylococcus aureus* und *Klebsiella pneumoniae* wurden ermittelt. Ebenso wurde die Wasch-Permanenz geprüft.

[0033] Die vorgestellte Technik der Tauchbad-Beschichtung oder der Sprühbeschichtung kann auf bestehenden Textilmaschinen ohne wesentliche Änderungen übernommen werden. Daher bedarf es keiner Umstellung im Produktionsprozess von textilen und/oder schwammartigen Putzsubstraten.

2. Versuchsmaterial und Chemikalien

[0034] Zwei verschiedene auf Polyesterbasis beruhende Gewirke wurden für die Experimente verwendet.

Details sind in Tabelle 1 gemäß ANLAGE angegeben.

[0035] An Chemikalien wurden folgende Stoffe verwendet:

CuSO₄·5H₂O (Fluka, Buchs, Schweiz), Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat KNaC₄H₄O₆·4H₂O (Zeller, Dornbirn, Österreich), NaOH, HNO₃ und Glucosemonohydrat (Merck, Darmstadt, Deutschland) als analysenreine Reagenzien.

[0036] Als Polymerbindemittelsystem wird z.B. eine Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer Emulsion (ABS-Binder) verwendet (Substanz mit dem Markennamen "Tubifast BN35" (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, Österreich CHT Fa. R. Beitlich, Meiningen, Österreich)) und als Dispergiermittel die Substanz mit dem Markennamen "Setamol WS" (Lignosulfonat, BASF, Ludwigshafen, Deutschland) verwendet.

3. Vorbereitung der Cu₂O Mikropartikel

[0037] Für die Herstellung der Mikropartikel Cu₂O wurden 100 ml Lösung von Glucosemonohydrat (10 g / l, 0,050 M) zu 100 ml Lösung, enthaltend CuSO₄·5H₂O (3 g / l, 0,012 M), Kaliumnatriumtartrat Tetrahydrat (20 g / l, 0,071 M) hinzugefügt zusammen mit NaOH (5 g / l, 0,125 M) zusammen geführt.

[0038] Die Mischung wurde in einem Wasserbad bei 80 ° C für 1 h erwärmt, um die Reduktionsreaktion durchzuführen.

[0039] Die am Boden abgesetzten, farblosen Mikroteilchen wurden entnommen und der Überstand dekantiert. Die Partikel wurden dreimal mit destilliertem Wasser gespült.

4. Imprägnierung der Textilgewebe

[0040] Die erhaltenen Mikropartikel wurden für die Imprägnierung des textilen Flächengebildes verwendet, jedoch ohne Zwischentrocknung durch Zugabe in 200 ml einer wässrigen Lösung des ABS-Copolymer-basiert Bindemittels (Tubifast BN35, 50 g / l) und einem Dispersionsmittel, um die Dispersion in der Lösung zu unterstützen (Setamol WS, 5 g / l).

[0041] Das Imprägnieren von Proben (31 x 20,5 cm) wurde auf einer Laborbeschichtungseinheit (RT, Geschwindigkeit 0,5 m / min, Walzenspaltdruck 2 bar) durchgeführt. Die Proben wurden dann in Heißluft bei 150 ° C für 5 min behandelt, um die Cu₂O Teilchen mit dem Bindemittelsystem auf dem Stoff fixieren. Es wurden zwei Muster jeder Qualität hergestellt.

[0042] Für die simulierten Waschproben wurden die hergestellten Muster in 250 ml-Flaschen in eine 250 ml Reinigungslösung eingelegt. Das Waschmittel mit dem Markennamen "Claro" von der Fa. Claro Produkte, Mondsee, Österreich wurde auf 1 g / l Leitungswasser verdünnt.

[0043] Die Proben wurden dann in einem Wasserbad

für 30 min bei 60 ° C behandelt. Das Verfahren wurde 5-mal oder 10-mal wiederholt. Die Proben wurden dann bei Umgebungsbedingungen für 24 h getrocknet.

5. Ergebnisse und Diskussion

Cu₂O Mikropartikel

[0044] Die Erzeugung der Cu₂O Mikropartikel erfolgte in einem angepassten Reaktionsschema des Fehling's Test auf Aldehyde. Es wurde Glucose als reduzierendes Aldehyd verwendet und einer alkalischen Lösung von Cu (II) - Weinsäure-Komplex wurde als Quelle für Cu (II)-Ionen zugegeben. Die Reduktionsrate kann durch Einstellung der Konzentration NaOH in der Probe und durch Temperatur gesteuert werden.

[0045] Kleinere Partikel werden erzeugt, wenn eine schnelle Bildung von Cu₂O nahe dem Siedepunkt erfolgt. Durch Reduktion der NaOH-Konzentration konnte ein langsames kontrolliertes Wachstum von Mikropartikeln bis zu einem mittleren Durchmesser von etwa 1,5 bis 2 Mikrometer erreicht werden.

[0046] Die abgesetzten Cu₂O- Mikropartikel wurden mit Wasser gespült, um die Chemikalien aus dem Reduktionsschritt zu entfernen. Die Teilchen wurden dann direkt verwendet, um die wässrige Dispersion zur Einleitung der Imprägnierung vorzubereiten.

Vorbereitung der Textilien

[0047] Die textilen Flächengebilde wurden mit der Dispersion von Cu₂O Partikeln mittels eines Labor-Foulards imprägniert. Ein Foulard wird auch als Breitfärbe-, Padding- oder Klotzmaschine bezeichnet. Bei ihr wird eine Flotte durch Walzendruck in ein Gewebe gepresst. Sie wird außer zum Färben auch zum Imprägnieren und anderen Appreturverfahren verwendet.

[0048] Aufgrund ihrer Größe können die Cu₂O Teilchen keine starken Bindungskräfte aufweisen, um an die die Faseroberfläche angelagert zu werden. Aus diesem Grund wurde ein kommerzielles Bindemittelsystem für die Pigmentfärbung verwendet, um die Mikropartikel auf der Faseroberfläche zu befestigen. Die Aufnahme von Imprägnierungsflüssigkeit wurde mit 110% w / w für die Probe A und mit 64% w / w für die Probe B festgestellt. Dies kann durch die eine stärker geschlossene Struktur der Polyurethan beschichteten Probe B erklärt werden.

[0049] Der Cu-Gehalt der Proben und der Referenzproben wurde durch AAS nach Salpetersäure-Extraktion des Cu und geeigneter Verdünnung (Tabelle 2) analysiert.

[0050] Zum Vergleich wurde der Cu-Gehalt der Proben mit Pigmentbindemittel allein analysiert und ein Cu-Gehalt von etwa 10 mg Cu pro kg Stoff gefunden.

[0051] ANHANG: Tabelle 2 Cu-Gehalt der untersuchten Gewebe und der Referenzproben.

[0052] Die Haltbarkeit des auf den Proben abgeschiedenen Cu₂O und die Abnahme der Cu-Gehalt als Funk-

tion des 5x und 10x wiederholt simulierten Waschens wurde untersucht und in der Tabelle 2 dargestellt.

[0053] Es zeigte sich eine wesentliche Abnahme des Cu-Gehaltes von anfangs 248 mg / kg (Probe A) und 272 mg / kg (Probe B) mit zunehmender Anzahl von Wäschen. Mehr als 50% des Cu-Gehalts, der ursprünglich auf den behandelten Proben gebunden war, wurde nach 10 Wäschen für Probe B festgestellt, wobei 139 mg / kg für die Probe A und 170 mg / kg ermittelt wurden.

[0054] Dies ist eine wesentlich geringere Abnahme des Cu-Gehalts im Vergleich zu Ergebnisse einer ähnlichen Studie, wo 80% des Cu wurde während 5 wiederholenden Waschvorgängen als entfernt festgestellt wurden.

[0055] Die Änderung der Gewebeoberfläche wurde auch durch FTIR-ATR-Spektroskopie untersucht. Alle drei Infrarotspektren zeigten die charakteristischen Schwingungen für Polyester ((C=O) bei 1720 cm⁻¹; (CH) bei 2920 cm⁻¹ und 2880 cm⁻¹; (CO) bei 1250 cm⁻¹,) und eine kleinere Menge an Polyamiden ((N-H) bei 3300 cm⁻¹). Es gab keinen signifikanten Unterschied zwischen den drei Spektren der drei Proben, welcher Unterschied das Vorhandensein eines Bindemittelsystems anzeigen könnte. Dies kann mit der Menge des Bindemittels auf dem Gewebe erklärt werden, die mit weniger als 1 % w / w geschätzt werden kann, und somit unter der Nachweisgrenze des Untersuchungsverfahrens liegt.

Antimikrobielle Eigenschaften

[0056] Zur Bestimmung der antibakteriellen Aktivität der Cu₂O enthaltenden mit Mikroteilchen imprägnierten textilen Stoffe und entsprechender Vergleichsproben ohne Cu₂O Teilchen wurden alle Proben gegen Staphylococcus aureus (ATCC 6538, Gram-positive Bakterien) und Klebsiella pneumoniae (ATCC 4352, Gram-negative Bakterien) untersucht.

[0057] Es wurde das Verfahren nach ASTM E2149-01 gewählt, da diese Standardmethode für die antimikrobielle Aktivität von immobilisierten, antimikrobiellen Substanzen verwendet wird.

[0058] Es wurde gezeigt, dass sowohl das Gewebematerial selbst und die Pigment-Bindemittel-Chemie zu einer deutlichen Reduzierung der Lebensfähigkeit der Bakterien führten.

[0059] Der Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung ergibt sich nicht nur aus dem Gegenstand der einzelnen Patentansprüche, sondern auch aus der Kombination der einzelnen Patentansprüche untereinander.

[0060] Alle in den Unterlagen, einschließlich der Zusammenfassung offenbarten Angaben und Merkmale, insbesondere die in den Zeichnungen dargestellte räumliche Ausbildung, werden als erfindungswesentlich beansprucht, soweit sie einzeln oder in Kombination gegenüber dem Stand der Technik neu sind.

[0061] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von lediglich einen Ausführungsweg darstellenden Zeich-

nungen näher erläutert. Hierbei gehen aus den Zeichnungen und ihrer Beschreibung weitere erfindungswesentliche Merkmale und Vorteile der Erfindung hervor.

[0062] Es zeigen:

- 5 Figur 1: perspektivische Ansicht eines textilen Gewebes mit schematisiert angedeuteter Beschichtung
- 10 Figur 2: der Schnitt gemäß der Linie II-II in Figur 1
- Figur 3: schematisiert einen Schnitt durch einen Garnfaden
- 15 Figur 4: die Vergrößerung einer Faser aus dem Garnfaden nach Figur 3
- Figur 5: die vergrößerte Darstellung des Randbereiches der Faser nach Figur 4
- 20 Figur 6: die vergrößerte schematisierte Darstellung des Randbereiches der beschichteten Faser nach Figur 5
- 25 Figur 7: schematisiert eine erste Ausführungsform zur Beschichtung von textilem Gewebe
- Figur 8: eine gegenüber Figur 7 abgewandelte Ausführungsform
- 30 Figur 9: ein Putztuch, schematisiert dargestellt, mit der erfindungsgemäßen Beschichtung
- 35 Figur 10: schematisiert dargestellt ein Putzschwamm mit der erfindungsgemäßen Beschichtung
- Tabelle 1: Cu-Gehalt an unbeschichteten Materialien
- 40 Tabelle 2: Cu-Gehalt an PUR-beschichteten Materialien
- Tabelle 3: antimikrobielle Aktivität verschiedener Testgewebe

[0063] In Figur 1 ist perspektivisch die Draufsicht auf ein textiles Gewebe 1 dargestellt, welches aus den sich kreuzenden Kett- und Schussfäden 2, 3 gebildet ist.

[0064] Jeder Kett- und Schussfaden 2, 3 besteht aus einer Anzahl von jeweils ein Bündel bildenden Garnen 5.

[0065] Es ist lediglich schematisiert und nur abschnittsweise dargestellt, dass alle Oberflächen des dargestellten textilen Gewebes 1 mit einer antimikrobiellen Beschichtung 4 versehen sind. Der zeichnerischen Darstellung wegen sind die Beschichtungen 4 nur abschnittsweise dargestellt, obwohl sich diese über die gesamte Oberfläche und auch tief in das Material des textilen Gewebes 1 hinein erstrecken.

[0066] Die Figur 2 zeigt schematisiert, dass die Schuss- und Kettfäden 2, 3 allseitig von der Beschichtung 4 umschlossen sind.

[0067] Die Figur 3 zeigt als Beispiel ein Garn 5, welches aus einer Reihe von Fasern 6 besteht.

[0068] Es ist dargestellt, dass die Fasern 6 wiederum gemäß Figur 4 jeweils einen Faserkörper 7 aufweisen, und der Faserkörper 7 der Faser 6 ist nun mit der erfindungsgemäßen Beschichtung 4 beschichtet, die aus einer elastomeren Trägersubstanz 8 besteht.

[0069] Die Figur 5 zeigt, dass in die elastomere Trägersubstanz 8 Kupfer(I)-oxid-Partikel 9 (Mikropartikel) eingebettet sind. Somit zeigt die Figur 6 in allgemeiner Form, dass jegliches beliebige Substrat 10, insbesondere die hier angegebenen Putz-, Wasch- und Poliersubstrate mit einer elastomeren Trägersubstanz 8 beschichtet sein können, in welche Mikropartikel 9 eingebettet sind.

[0070] Wichtig ist jedoch, dass die Mikropartikel 9 im nassen Zustand in die elastomere Trägersubstanz 8 eingebettet werden, wodurch diese aus einem Partikelkern 11 und einen den Partikelkern umschließenden Hydratmantel 12 bestehen.

[0071] Dadurch ist deren Bindungswirkung in der Trägersubstanz 8 vermindert und eine Proliferation in Pfeilrichtung 13 aus der Oberfläche der Trägersubstanz 8 ist damit erleichtert.

[0072] Die Zusammensetzung und Oberflächengestaltung der Trägersubstanz 8 ist so gewählt, dass sie eine Freisetzung der Mikropartikel 9 in Pfeilrichtung 13 gestattet.

Eine Bahnbeschichtung 14 mit der elastomeren Trägersubstanz 8, in welche die Mikropartikel 9 eingebettet sind, ist in Figur 7 schematisiert dargestellt.

[0073] Zu diesem Zweck wird von der Lieferwalze 15 eine Stoffbahn 14 in Pfeilrichtung 16 abgerollt und wird über die Führungswalzen 18, 19 in ein Tauchbad 17 eingeführt, welches deren Trägersubstanz 8 angefüllt ist, in dem die Mikropartikel 9 suspendiert sind. Es handelt sich demnach um ein im Tauchbad 17 angeordnetes Pigmentbindersystem 30, mit dem die Beschichtung 4 auf die Stoffbahn 14 aufgebracht wird.

[0074] Nach der Entnahme aus dem Tauchbad 17 wird die Stoffbahn 14 mit einer geeigneten Trocknungseinheit 12 getrocknet und ist damit eine imprägnierte Stoffbahn 14', welche die erfindungsgemäße antimikrobielle Beschichtung 4 trägt. Die so imprägnierte Stoffbahn wird auf der Wickelwalze 20 in Pfeilrichtung 21 aufgewickelt.

[0075] Die im Tauchbad 17 vorhandene Beschichtungssuspension 19 hat die Zusammensetzung, wie sie in der vorstehenden allgemeinen Beschreibung angegeben wurde.

[0076] Alternativ zu einer Tauchbadbehandlung gemäß Figur 7 kann auch die Behandlung einer Stoffbahn 14 in der Art eines Stoffabschnittes 23 erfolgen, der in einem Spannrahmen 24 eingespannt ist. Die Einheit aus Spannrahmen und eingespanntem Stoffabschnitt 23 wird in den Pfeilrichtungen 25, 25' in ein Tauchbad 17

eingesenkt, in welchem wiederum das Pigmentbindersystem 30 angeordnet ist.

[0077] Aus den oben genannten Verfahren nach den Figuren 7 und 8 wird z. B. ein Putztuch 26 nach Figur 9 erzeugt, welches in an sich bekannter Weise Griffnoppen 27 aufweist und welches entweder aus einem textilen Gestrick, Gewirk oder Gewebe besteht oder aus einem Schwammkörper mit den besagten Griffnoppen 27.

[0078] Wichtig ist, dass das Putztuch 26 allseitig mit der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Beschichtung 4 versehen ist.

[0079] Gleiches gilt für den in Figur 10 dargestellten Putzschwamm 28, der bevorzugt aus einem synthetischen Schaumkörper besteht, dessen Oberfläche allseitig mit der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Beschichtung 4 versehen ist.

[0080] In Figur 5 ist zwar angegeben, dass die antimikrobielle Beschichtung auf die Fasern 6 eines Garns 5 aufgetragen werden. Hierauf ist die Erfindung jedoch nicht beschränkt. In einer anderen Ausführung ist stattdessen vorgesehen, die antimikrobielle Beschichtung 4 auf die Außenoberfläche eines Garns 5 aufzutragen. Zeichnerisch könnte dies so ausgeführt sein, dass anstelle des Bezugszeichens 7 in Figur 5, wo der Faserkörper 7 beschichtet ist, nunmehr der Außenumfang des Garns 5 mit der antimikrobiellen Beschichtung 4 versehen ist. In diesem Fall ist das Bezugszeichen 7 in Figur 5 zu streichen und gegen das Bezugszeichen 5 zu ersetzen.

[0081] Wenn eine aus Garnen bestehende Stoffbahn 14 im Tauchbad 17 oder nach einem anderen der dargestellten Verfahren beschichtet wird, dann wird sich die Beschichtung 4 auf der Oberfläche der Stoffbahn, nämlich auf der Oberfläche der die Stoffbahn 14 bildenden Garne 5 bilden.

[0082] Die Erfindung schließt jedoch nicht aus, dass die antimikrobielle Beschichtung 4 die Oberfläche des Garns 5 durchsetzt und sich auf den den Garnkörper bildenden Fasern 6 absetzt, wie dies in Figur 3 dargestellt ist.

[0083] Es werden demnach beide Beschichtungsmechanismen in Alleinstellung und eine Kombination beider Beschichtungsmechanismen als erfindungswesentlich beansprucht.

[0084] Falls die Fasern 6 als Mikrofasern mit einem Durchmesser von kleiner als 1/1000 mm sind, ist von einer Beschichtung des Garns 5 und zusätzlich der Fasern 6 auszugehen.

[0085] Vorteilhaft werden Fasern mit einem Durchmesser bis zu 0,2/1000 mm verwendet.

[0086] Die hier verwendeten Kupfer-Oxid-Partikel haben einen bevorzugten Durchmesser von 0,1 bis 0,99/1000 mm, liegen also im Durchmesser der verwendeten Fasern 6. Auch aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die Beschichtung 4 sowohl auf den Fasern 6 als auch auf dem Garn 5 erfolgt.

Zeichnungslegende**[0087]**

- 1 textiles Gewebe
- 2 Schussfaden
- 3 Kettfaden
- 4 Beschichtung (antimikrobiell)
- 5 Garn
- 6 Faser
- 7 Faserkörper
- 8 Elastomere Trägersubstanz
- 9 Mikropartikel
- 10 Substrat
- 11 Partikelkern
- 12 Hydratmantel
- 13 Pfeilrichtung
- 14 Stoffbahn 14'
- 15 Lieferwalze
- 16 Pfeilrichtung
- 17 Tauchbad
- 18 Führungswalze
- 19 Beschichtungssuspension
- 20 Wickelwalze
- 21 Pfeilrichtung
- 22 Trocknungseinheit
- 23 Stoffabschnitt
- 24 Spannrahmen
- 25 Pfeilrichtung 25'
- 26 Putztuch
- 27 Griffnoppen
- 28 Putzschwamm
- 29
- 30 Pigmentbindersystem

Patentansprüche

- 1. Putz-, Wasch- und/oder Poliersubstrat (10) bestehend aus textilen und/oder vliesartigen und/oder schwammartigen Strukturen zur Reinigung von Oberflächen beliebiger Art mit antimikrobiellen Eigenschaften unter Verwendung von Kupfer(I)-oxid-Mikropartikeln (9) mit einer Teilchengröße im Bereich von 1-10 Mikrometer, wobei an der Oberfläche des Substrats (10) eine elastomere Beschichtung (4) angeheftet ist, die aus einer elastomeren Trägersubstanz (8) und den darin eingebundenen Kupfer(I)-oxid-Partikeln (9) besteht.
- 2. Putz-, Wasch- und Poliersubstrat (10) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Teilchengröße der Kupfer(I)-oxid-Mikropartikeln (9) bevorzugt im Bereich zwischen 1,5 und 2 Mikrometer liegt.
- 3. Putz-, Wasch- und Poliersubstrat (10) nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die

Kupfer(I)-oxid-Mikropartikeln (9) aus der elastomeren Beschichtung (4) durch Waschen auslaugbar sind.

- 4. Putz-, Wasch- und Poliersubstrat (10) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt von Kupfer(I)-oxid-Mikropartikeln (9) im Substrat (10) vor der ersten Wäsche etwa 250 mg / kg CU beträgt.
- 5. Putz-, Wasch- und Poliersubstrat (10) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aushärtbare elastomere Beschichtung (4) aus einem Pigmentbindersystem (30) besteht, das aus einem ABS-copolymer-Binder und einem Dispersionsmittel besteht, in das die Kupfer(I)-oxid-Mikropartikel (9) suspendiert sind.
- 6. Putz-, Wasch- und Poliersubstrat (10) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kupfer(I)-oxid-Mikropartikel (9) an der Oberfläche des Substrats angeklebt sind.
- 7. Verfahren zur Herstellung eines Putz-, Wasch- und Poliersubstrats bestehend aus textilen, vliesartigen und/oder schwammartigen Substraten (10) zur Reinigung von Oberflächen beliebiger Art mit antimikrobiellen Eigenschaften unter Verwendung von Kupfer(I)-oxid-Mikropartikeln (9) mit einer Teilchengröße im Bereich von 1-10 Mikrometer, wobei an der Oberfläche des Substrats (10) eine elastomere Trägersubstanz (8) mit darin suspendierten Kupfer(I)-oxid-Mikropartikeln (9) in einer flüssigen Phase eines Pigmentbindersystems (30) angeheftet werden.
- 8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der aushärtbaren elastomeren Beschichtung (4) aus einem Pigmentbindersystem (30) ein flüssiger ABS-Copolymer-Binder und ein Dispersionsmittel eine Suspension bilden, in welche die Kupfer(I)-oxid-Mikropartikel (9) in nasser Phase suspendiert werden.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einsatzmenge der verwendeten Kupfer(I)-oxid-Mikropartikel (9) im Vergleich zum Substrat etwa 300 ppm beträgt.
- 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die an der Oberfläche des Substrats (10) angeheftete elastomere Beschichtung (4) einen elastischen Film aus der elastomeren Trägersubstanz (8) und den darin eingebundenen Kupfer(I)-oxid-Partikeln (9) bildet, aus dem die darin eingebundenen Kupfer(I)-oxid-Partikel (9) auslaugbar sind.

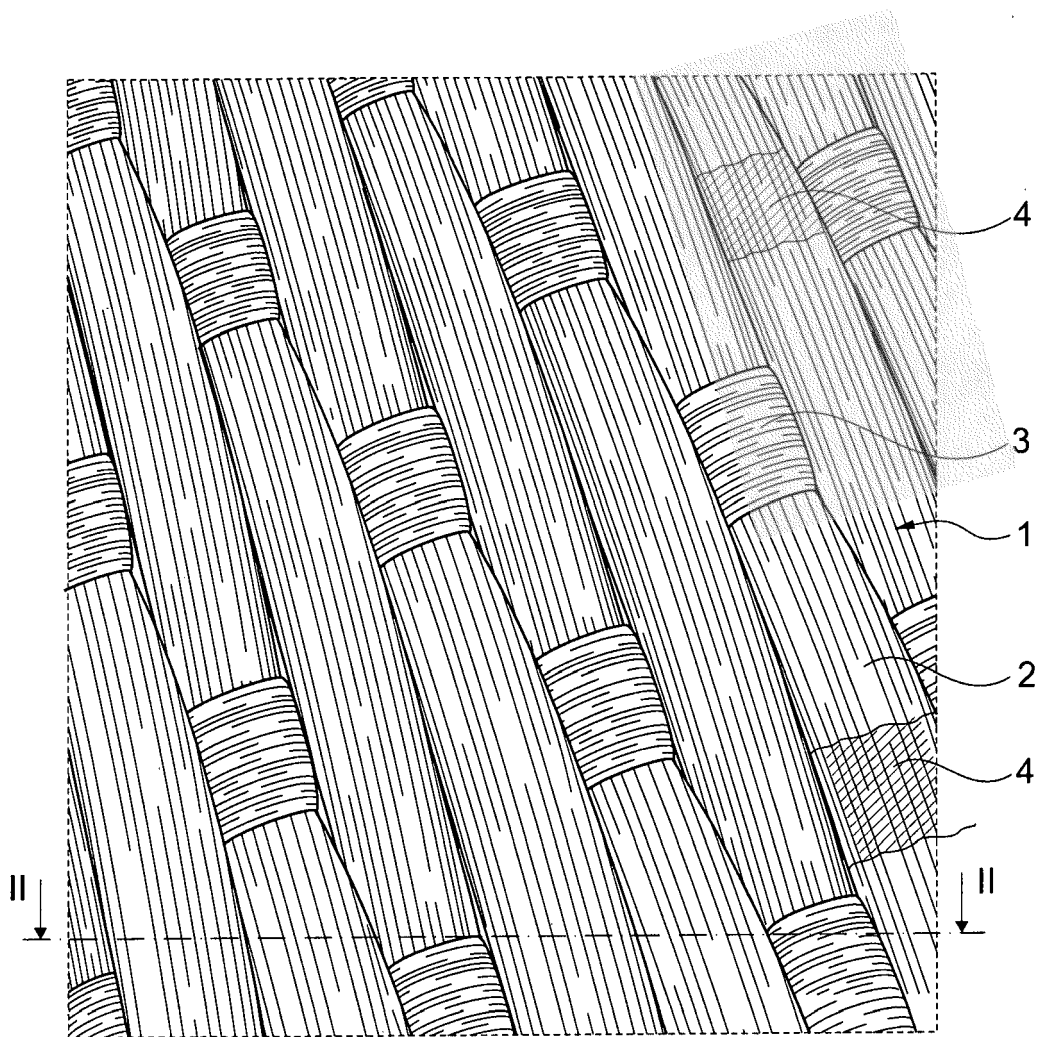


Fig. 1

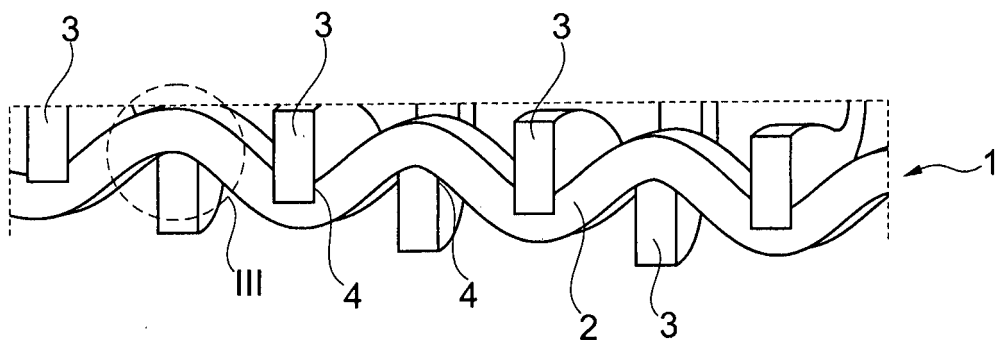


Fig. 2

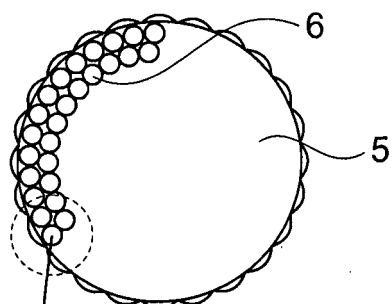


Fig. 3

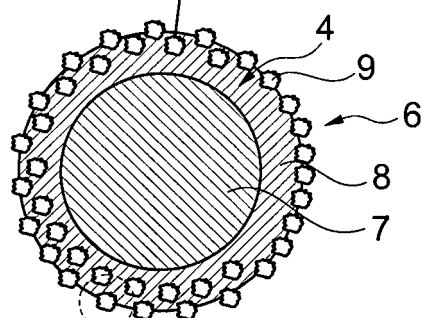


Fig. 4

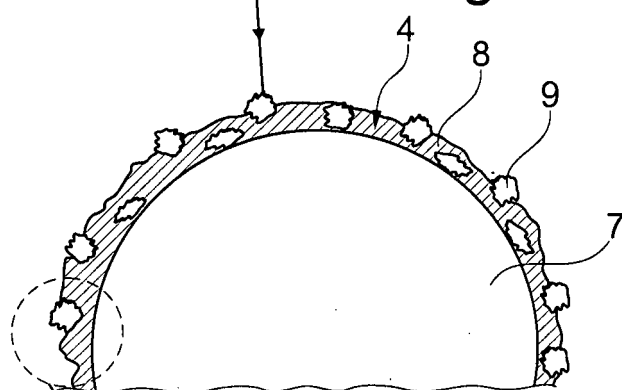


Fig. 5

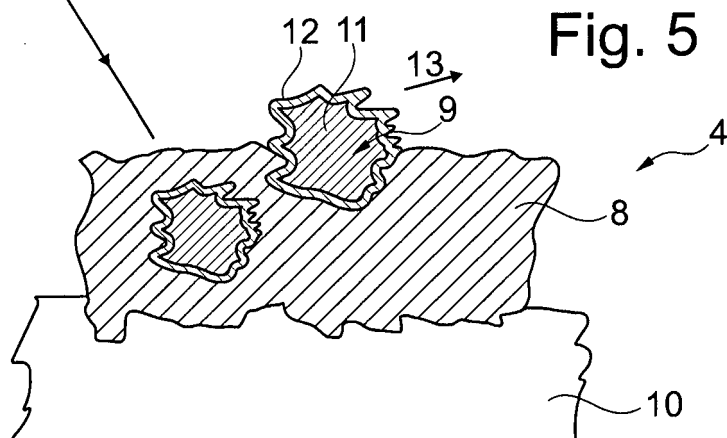


Fig. 6

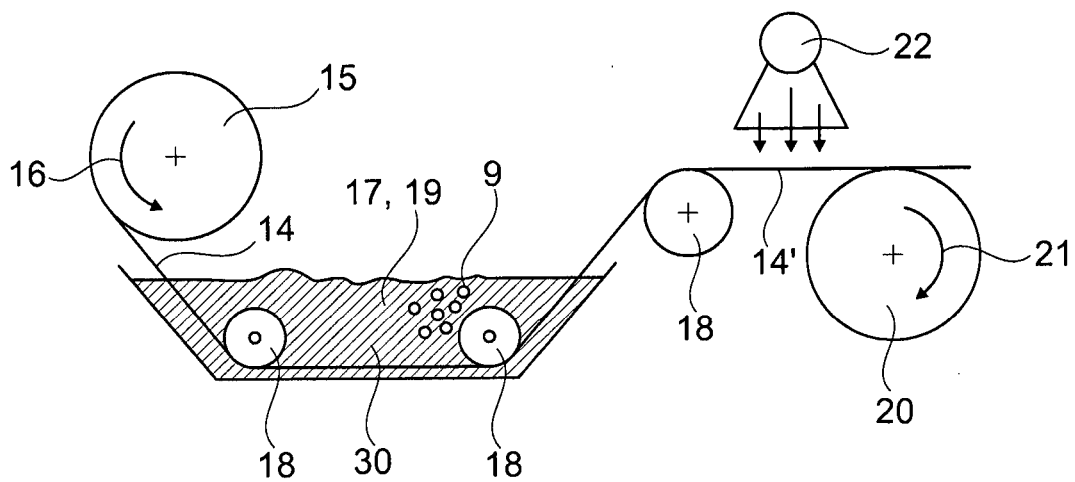


Fig. 7

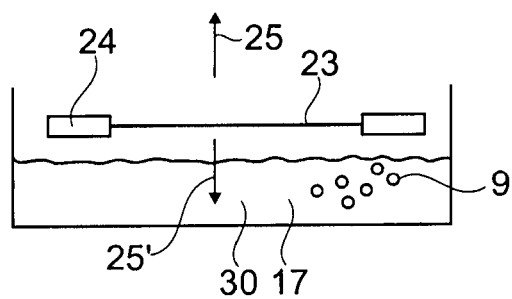


Fig. 8

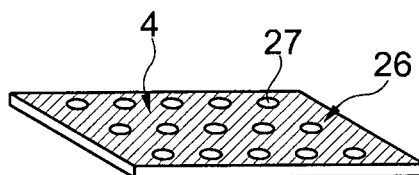


Fig. 9

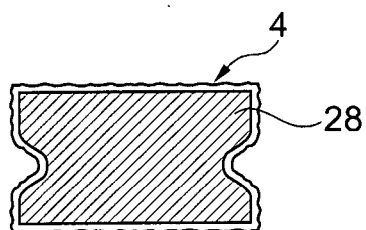


Fig. 10

Tabelle 1

Table 2 Cu-content of fabric samples (std.dev. = standard deviation)

	Cu-content mg/kg	(std.dev. mg/kg)
Sample A		
Cu ₂ O binder	248.1	±26.7
Cu ₂ O binder 10X washed	139.7	±30.7
Sample B		
Cu ₂ O binder	272.3	±30.2
Cu ₂ O binder 10X washed	170.1	±23.9

Tabelle 2 und 3

Table 23 Reduction in bacterial viability of *Staphylococcus aureus* as function of time (blank = untreated fabric)

	Time 1h	24h
Sample A		
Blank	0	0
Cu ₂ O	16.2	100
Cu ₂ O (10x wash)	8.2	99.6
Sample B		
Blank	0	0
Cu ₂ O binder	10.3	84.2
Cu ₂ O (10x wash)	0	82.1

Table 3 Reduction in bacterial viability of *Klebsiella pneumoniae* as function of time (blank = untreated fabric)

	Time 1h	24h
Sample A		
Blank	0	0
Cu ₂ O binder	28.2	92.8
Cu ₂ O binder (10x wash)	0	78.1
Sample B		
Blank	0	0
Cu ₂ O binder	27.4	85.3
Cu ₂ O binder (10x wash)	0	80.5



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 16 00 0289

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 2 374 354 A1 (NBC MESHTEC INC [JP]) 12. Oktober 2011 (2011-10-12)	1-10	INV. D06N3/00 A47L13/16 A47L13/17 D06N3/10 D06M23/08
Y	* Absatz [0002] * * Absätze [0024] - [0026] * * Beispiele 1-8, 1-9, 7 * * Abbildung 1 *	1	
Y	JP 2012 024566 A (NBC MESHTEC INC) 9. Februar 2012 (2012-02-09) * Absatz [0001] * * Absätze [0012] - [0013] * * Absatz [0029] * * Absatz [0031] * * Beispiele 1-12 * * Absatz [0057] *	1	
A	WO 2008/029387 A1 (CUPRON CORP [US]; GABBAY JEFFREY [IL]) 13. März 2008 (2008-03-13) * das ganze Dokument *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D06N A47L D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		23. Juni 2016	
		Prüfer	
		Rella, Giulia	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur 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 & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 16 00 0289

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente 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.

23-06-2016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2374354 A1	12-10-2011	AU 2009332164 A1	07-07-2011
		CA 2746980 A1	01-07-2010
		CN 102264231 A	30-11-2011
		EP 2374354 A1	12-10-2011
		HK 1165213 A1	20-03-2015
		JP 4960509 B2	27-06-2012
		KR 20110118776 A	01-11-2011
		RU 2011130208 A	10-02-2013
		US 2011262513 A1	27-10-2011
		WO 2010073738 A1	01-07-2010

JP 2012024566 A	09-02-2012	JP 5406245 B2	05-02-2014
		JP 2012024566 A	09-02-2012

WO 2008029387 A1	13-03-2008	IL 177979 A	31-05-2015
		WO 2008029387 A1	13-03-2008

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

- DE 102007003648 A1 [0006]
- DE 102007003649 A1 [0006] [0010]