

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Oktober 2017 (12.10.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/174190 A9

(51) Internationale Patentklassifikation:

C03C 11/00 (2006.01) *A01N 59/16* (2006.01)
C03B 19/08 (2006.01)

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/000423

(22) Internationales Anmeldedatum:
05. April 2017 (05.04.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 003 868.3
05. April 2016 (05.04.2016) DE

(71) Anmelder: TROVOTECH GMBH [DE/DE]; Edisonstra-
ße 3, 06766 Bitterfeld-Wolfen OT Wolfen (DE).

(72) Erfinder: FERNER, Uwe; Feldrain 25, 06766 Bitter-
feld-Wolfen OT Bobbau (DE). VOSS, Hans-Jürgen; Im
Gottesacker 28, 79279 Vörstetten (DE). LUGNER, Hans-
Udo; Bertholdstraße 15, 06808 Bitterfeld-Wolfen (DE).

(74) Anwalt: KÖHLER, Tobias; Patentanwälte Tobias Köhler
und Volkmär Müller, Kohlgartenstrasse 33-35, 04315 Leip-
zig (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)
- mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten
Fassung:

26. Juli 2018 (26.07.2018)

(15) Informationen zur Berichtigung:

siehe Mitteilung vom 26. Juli 2018 (26.07.2018)

(54) Title: COLOR-STABLE, ANTIMICROBIAL, POROUS GLASS POWDER AND PROCESS FOR PRODUCING SUCH A
POWDER AT HIGH TEMPERATURES AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: FARBSTABILES, ANTIMIKROBIELLES, PORÖSES GLASPULVER SOWIE VERFAHREN ZUR
HERSTELLUNG EINES SOLCHEN BEI HOHEN TEMPERATUREN UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a color-stable, antimicrobial glass powder obtained by partial ion exchange at a temperature of 300°C to 350°C and an exchange time of 1 to 120 minutes consisting of a mixture of: - porous glass particles having micropores and macropores made of borosilicate glass continuously foamed by extrusion having an Fe₂O₃ content of < 0.2 wt%, wherein the obtained glass foam is subsequently comminuted by dry grinding to average particle sizes of 1.0 to 8.0 µm, - color stabilizers containing 0.1% to 0.2% of ammonium ions, - antimicrobial metal ions from dissolved metal salts, wherein the metal ions may be silver and/or zinc and/or copper ions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein farbstabiles, antimikrobielles Glaspulver, erhalten durch partiellen Ionenaustausch bei einer Temperatur von 300 bis 350°C und einer Austauschzeit von 1 bis 120 Minuten, bestehend aus einer Mischung von: - porösen Glasparkeln mit Mikroporen und Makroporen aus mittels Extrusion kontinuierlich geschäumtem Borosilikatglas mit einem Fe₂O₃-Gehalt < 0,2 Gew.-%, wobei der erhaltene Glasschaum anschließend mittels Trockenmahlung auf mittlere Partikelgrößen von 1,0 bis 8,0 µm zerkleinert wird, - Farbstabilisatoren, die 0,1 % bis 0,2% Ammoniumionen enthalten, - antimikrobielle Metallionen aus gelösten Metallsalzen, wobei die Metallionen Silber- und/oder Zink- und/oder Kupferionen sein können.

WO 2017/174190 A9

Farbstabiles, antimikrobielles, poröses Glaspulver sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen bei hohen Temperaturen und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein farbstabiles, antimikrobielles, poröses Glaspulver, erhalten durch partiellen Ionenaustausch von Ammonium-Ionen bei Herstellungstemperaturen größer als 300°C. Bisher werden insbesondere Ammonium-Ionen als Farbstabilisator nur in Herstellungsprozessen im Temperaturbereich zwischen 90 und 110°C beschrieben.

Weiterhin betrifft die Erfindung mit dem farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulver ausgerüstete Polymere, Silikone, Farben, Putze und Kosmetika sowie Formteile, Fasern und Folien aus den mit dem farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulver ausgerüsteten Polymeren.

Es ist seit langem bekannt, dass Metallionen, insbesondere Silber-, Kupfer- und Zinkionen antimikrobielle Eigenschaften aufweisen.

Verschiedene Entwicklungen hatten das Ziel die Freisetzung von Silberionen zu steuern, um eine schnelle kurzfristige antimikrobielle Wirkung aber auch eine Langzeitwirkung zu erzielen.

Oberflächenvergrößerungen durch Einsatz von Silbernanopartikel zur besseren Silberionenfreisetzung oder Trägersysteme, in denen Silber zumindest teilweise bereits in ionischer Form vorliegt, sind zu nennen.

Lösliche Gläser, die Silberionen enthalten und Beschichtungen von Silberpartikeln zur Steuerung der Silberionenfreisetzung, wurden ebenfalls beschrieben.

Als Träger werden Zeolithe, Schichtsilikate, Calciumphosphat, Zirkoniumphosphat, Aluminiumphosphat, lösliches Glas, Titanoxid oder dergleichen verwendet.

Bekannt ist der Einsatz von Silbernanopartikel, wie beispielsweise in der DE 101 46 050 A1 für Kleb- und Beschichtungsstoffe beschrieben.

Inzwischen gibt es jedoch gesundheitliche Bedenken gegenüber dem Einsatz von Silbernanopartikeln. Darüber hinaus sind Silbernanopartikel durch die ECHA, entsprechend der Biozidprodukte-Verordnung 528/2012, nicht als biozider Wirkstoff auf der Artikel 95-Liste notifiziert und dürfen von daher seit 01. September 2015 nicht mehr in der EU in Verkehr gebracht werden. Silber-Phosphat-Glas, und zu dieser Gruppe zählen auch die Zink-, Borat-, Silikatgläser, sind jedoch auf der Artikel 95-Liste als biozider Wirkstoff gelistet.

In DE 10 2004 008 931 A1 wird die Verwendung von porösen Gläsern, Glaskeramiken, Glaspulvern oder Glaskeramikpulvern in kosmetischen und medizinischen bioziden Formulierungen beansprucht.

Unter Anderem wird auch die Verwendung von porösen Glaspulvern mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,0005 μm – 500 μm und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 500 nm bis 500 μm und einem Porendurchmesser-zu-Partikelgrößen-Verhältnis von $< 0,2$ mit und ohne Füllung in Bioziden oder als Biozid beansprucht.

Das poröse Glas kann dabei beispielsweise über ein metallorganisches bzw. anorganisches Sol-Gel-Verfahren, eine Phasenentmischung durch Temperung mit anschließendem Herauslösen einer Phase sowie durch einen Sinterprozess hergestellt werden.

Die beschriebenen porösen Gläser werden jedoch nicht aus mittels Hochtemperaturextruder hergestelltem Glasschaum hergestellt. Es handelt sich zudem um andere Glaszusammensetzungen, denen kein Farbstabilisator zugesetzt wird.

In den Schriften DE 20 2005 006 784 U1 und DE 10 2005 013 857 A1 werden transparente poröse Sol-Gel-Schichten beansprucht, die mindestens

eine antimikrobiell wirksame Substanz enthalten, wobei die antimikrobiell wirksame Substanz als Nanopartikel enthalten sein soll.

Bevorzugt wird ein antimikrobielles Glas- oder Glaskeramik-Nanopulver, das Silber-, Zink-, oder Kupferoxid enthält. DE 10 2005 013 857 A1 beansprucht außerdem ein Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung.

Der Einsatz von Silber in phosphathaltigen, leicht löslichen Gläsern ist ebenfalls bekannt. So wird in der US 6 593 260 B2 der Einsatz von silberhaltigen Phosphatgläsern zur antibakteriellen Ausrüstung von Fasern, Zwirnen und Stoffen beschrieben. Dabei wird jedoch Silberoxid in die Glasrohstoffe eingemischt.

In DE 101 38 568 A1 wird der Einsatz eines Phosphor-Silikat-Glases, in dem Ag-, Cu- oder/und Zn-Ionen eingelagert sind in Polyestern beschrieben. Dabei erfolgt die Freisetzung der Metallionen jedoch ausschließlich durch Auflösung des Glases.

In den vorstehend beschriebenen Schriften wird zwar Silber, in der einen oder anderen Form als antimikrobieller Wirkstoff eingesetzt, jedoch werden keine Farbstabilisatoren eingesetzt.

In der DE 38 77 801 T2 wird eine abiotische Harzzusammensetzung beansprucht, bestehend aus einem Harz, mindestens einem abiotischen Zeolith und mindestens einem nicht im Zeolith enthaltenen weiteren Verfärbungshemmer.

Durch Ionenaustausch erhält der Zeolith Ammoniumionen als Farbstabilisator, indem im Zeolith vorhandene Ionen-austauschbare Ionen, wie z.B. Natriumionen vollständig oder teilweise durch Ammonium- und antibiotische Metallionen ersetzt werden. Dieser Ionenaustausch erfolgt, indem eine Ammoniumnitrat-Lösung und eine Silbernitratlösung auf dem Zeolith benetzt wird und anschließend bei einer Temperatur von 10 bis 70°C, vorzugsweise 40 bis 60°C für 3 bis 24 Stunden, vorzugsweise 10 bis 24 Stunden getempert wird.

In DE 10 2004 022 779 B4 wird ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellem Glas mittels Extruder beschrieben. Dabei werden antimikrobielle Gläser oder bekannte Grundstoffe für antimikrobielle Gläser im Extruder eingeschmolzen und mit zusätzlichen Schwermetallen oder antimikrobiell wirkenden Substanzen gemischt und verschäumt. Auch in dieser Schrift werden keine Farbstabilisatoren als zusätzliches Additiv im Herstellungsprozess genannt.

In der DE 10 2006 026 033 A1 wird die Herstellung antimikrobieller oder antibakterieller plättchenförmiger Glaspartikel aus Glasschaum beschrieben. Dabei werden im Extruder geschlossen- oder offenporige Glasschäume erzeugt und anschließend zerkleinert. Die im Zerkleinerungsprozess entstandenen Glaspartikel sollen durch einen anschließenden Ionenaustausch antimikrobiell oder antibakteriell werden oder ihre antimikrobielle oder antibakterielle Wirkung soll durch den Ionenaustausch verstärkt werden.

Es werden keine Glaszusammensetzungen aufgeführt und es wird nicht die Zugabe von Ammoniumverbindungen als Farbstabilisator angeführt. Zudem handelt es sich um plättchenförmige Glaspartikel und es sind keine Hinweise auf eine Farbveränderung gegeben.

Edelmetalle wie Silber, Kupfer, Gold und deren Verbindungen verfügen aufgrund ihres oligodynamischen Effektes über eine gute antimikrobielle Wirkung.

Der Nachteil vieler edelmetallhaltiger antimikrobieller Ausrüstungen besteht darin, wie z.T. bei dem mit Silberionen dotiertem, porösen durch Hochtemperaturextrusion hergestellte Glaspartikel, dass der biozide Wirkstoff bzw. das Biozidprodukt zwar über eine gute antimikrobielle Langzeitwirkung verfügt, aber eine ausgeprägte Eigenfarbe bzw. zu Verfärbungen in der Anwendung führen kann, was die Anwendbarkeit dieser Wirkstoffe und Biozidprodukte erheblich einschränkt.

Bei Einsatz vieler antimikrobieller Silberprodukte kommt es zur Verfärbung der damit ausgerüsteten Polymere, Farben oder Putze. Ursache sind die Oxidation der Silberionen zum Silberoxid oder auch Reaktionen der Silberionen mit anderen Inhaltsstoffen der Anwendung.

Bekannte Dispersionsfarben zeigen zum Beispiel eine deutliche Verfärbung im Feldtest.

Die Aufgabe bestand deshalb in der Entwicklung eines mit Silber dotiertem antimikrobiellen porösen Glaspulvers, welches die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik beseitigt, und insbesondere eine Farbstabilität bei einer niedrigen Einsatzmenge des Farbstabilisators realisiert, und welches unter Einsatz eines wirtschaftlichen Verfahrens herzustellen ist.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird durch antimikrobielle poröse Glaspartikel aus Borosilikatglas mit einem Fe_2O_3 -Gehalt kleiner 0,2 Gew.-%, die mit Metallionen, wie Silber- und/oder Zink- und/oder Kupferionen und Ammoniumionen dotiert werden.

Es können auch andere Metalle, wie Cer, Germanium oder Tellur eingesetzt werden. Dabei können die Metallionen über Ionenaustausch in die Glasmatrix eingelagert werden und/oder in die Poren der Glaspartikel.

Durch Freisetzung der antimikrobiell wirkenden Metallionen aus den Poren der Glaspartikel ergibt sich ein guter Kurzzeiteffekt und durch tiefer in den Poren und in der Glasmatrix eingelagerte Metallionen ergibt sich zudem ein ausgeprägter Langzeiteffekt der antimikrobiellen Wirkung.

Hierzu durchgeführte Versuche zeigten, dass eine antimikrobielle Wirkung eintrat.

Diese antimikrobielle Wirkung wurde von unabhängigen Prüfinstituten zertifiziert und führte u.a. auch zu folgenden Ergebnissen (Tabelle 1):

Beispiele (0,1 Ma.-% im Wasser)	Inkubationszeit	KBE/ml Suspension im Ansatz in Abhängigkeit von der Inkubationszeit					
		Staphylococcus aureus	Enterococcus hirae	Pseudomonas aeruginosa	Escherichia coli	Candida albicans	Aspergillus niger
		Bakterien	gram-positiv	Bakterien	gram-negativ	Hefepilz	Schimmelpilz
Nullprobe	0 h	3.5×10^4	4.9×10^5	4.7×10^6	5.1×10^4	1.3×10^4	1.0×10^5
TROVO®-powder K3	24 h	6.3×10^4	2.4×10^6	1.0×10^7	1.0×10^5	2.4×10^4	1.5×10^4
	48 h	1.2×10^5	4.0×10^6	$> 10^7$	$> 10^6$	2.4×10^5	1.2×10^4
ohne Silber	7 d	$> 10^6$	1.2×10^7	7.2×10^7	$> 10^6$	4.0×10^5	1.8×10^4
	14 d	$> 10^6$	8.0×10^6	1.0×10^8	$> 10^6$	1.0×10^5	2.8×10^4
	28 d	$> 10^7$	9.3×10^6	$> 10^8$	$> 10^7$	4.0×10^6	1.4×10^4
TROVO®-guard K3-2	0 d	3.5×10^4	4.9×10^5	4.7×10^6	5.1×10^4	1.3×10^4	1.0×10^5
	1 d	1.0×10^4	1.6×10^6	< 100	< 10	4.0×10^3	2.2×10^4
	2 d	2.4×10^3	1.6×10^5	< 10	< 10	2.0×10^3	1.3×10^4
	7 d	90	1.0×10^4	< 10	< 10	130	2.2×10^3
	14 d	< 10	150	< 10	< 10	10	100
	28 d	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
TROVO®-guard K3-5	0 d	3.5×10^4	4.9×10^5	4.7×10^6	5.1×10^4	1.3×10^4	1.0×10^5
	1 d	3.0×10^3	6.0×10^5	< 100	20	3.0×10^3	1.3×10^4
	2 d	3.0×10^3	1.0×10^6	< 10	< 10	4.0×10^3	3.0×10^3
	7 d	40	500	< 10	< 10	120	2.2×10^3
	14 d	< 10	< 10	< 10	< 10	10	140

Tabelle 1: Keim-Reduktionsergebnisse der Firma Dr. Weßling Laboratorien GmbH Prüfbericht Nr. 6W5257 vom 25.04.2006

Bei der Dotierung der Glaspartikel mit den Metallionen werden zudem Ammoniumionen als Farbstabilisator eingesetzt, um eine Verfärbung der dotierten Glaspartikel sowie der späteren Anwendungen zu verhindern.

Die verwendeten Borosilikatgläser sollen außerdem einen geringen Fe_2O_3 -Gehalt aufweisen, da durch diesen Inhaltsstoff bereits eine gelb-braune Färbung des Glases erfolgt.

Durch die Porosität der Glaspartikel wird eine wässrige Lösung aus den Metallsalzen und der Ammoniumionen-freisetzenden Verbindung von diesen aufgenommen. Eine Temperaturbehandlung erfolgt, um die Metallionen, vorzugsweise Silberionen und die Ammoniumionen teilweise gegen die Natriumionen der Glaspartikel auszutauschen und an den Porenwänden der Glaspartikel über Ionenbindungen zu fixieren.

Im Weiteren werden mit Silber dotierte Borosilikatglaspartikel betrachtet, wobei ebenso andere Schwermetalle eingesetzt werden können, insbesondere Zink und Kupfer.

Bei Einsatz von Silbersalzen soll der Silbergehalt der porösen Glaspartikel nach der Temperaturbehandlung 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, betragen.

Die mit Silber dotierten porösen Glaspartikel zeichnen sich durch eine schnelle Freisetzung der antimikrobiellen Silberionen aus den offenen Poren der Glaspartikeloberfläche für die Kurzzeitwirkung und einer diffusiven Freisetzung der Silberionen aus der Glasmatrix bzw. aus tieferen Poren der Glaspartikel für die antimikrobielle Langzeitwirkung aus.

Die farbstabilen, porösen, antimikrobiellen mit Silberionen beladenen Glaspartikel sollten nicht in Anwendungen eingesetzt werden, die freie Schwefel- oder Chloridionen enthalten. In diesen Fällen kommt es mit den Silberionen zur Ausbildung von unlöslichem oder schwerlöslichem Silbersulfid oder Silberchlorid und die antimikrobielle Wirkung wird abgeschwächt oder aufgehoben.

Als Ammoniumionenquelle können vorzugsweise wasserlösliche Salze wie Ammoniumnitrat, Ammoniumacetat oder Ammoniumsulfat eingesetzt werden.

Bevorzugt wird Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) eingesetzt, ein Salz, das durch Neutralisation von Ammoniak mit Salpetersäure entsteht und sehr gut in Wasser löslich ist.

Als Quelle für die Silberionen können vorzugsweise wasserlösliche Silberverbindungen wie Silbernitrat, Silbersulfat, Silberperchlorat, Diaminsilbernitrat und Silberacetat eingesetzt werden.

Als Quelle für Kupferionen können vorzugsweise Kupferverbindungen wie Kupfer(II)nitrat, Kupfersulfat, Kupferperchlorat, Kupferacetat und Tetracyankupferkalium eingesetzt werden.

Als Quelle für Zinkionen können vorzugsweise Zinkverbindungen wie Zinknitrat, Zinkchlorat, Zinkthiocyanat und Zinkacetat eingesetzt werden.

Als Quellen anderer Metalle sind bevorzugt lösliche Salze geeignet.

Das farbstabile, poröse und antimikrobielle Glaspulver kann in Polymerformmassen, Silikondichtstoffen, Putzen, Farben oder Kosmetika mit 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2,0 Gew.-% eingesetzt werden, um eine antimikrobielle Ausrüstung zu erreichen.

Polymerformmassen im Sinne der Erfindung, die mit dem farbstabilen, porösen und antimikrobiellen Glaspulver ausgerüstet werden können, sind Homo- und Copolymere von olefinisch ungesättigten Monomeren wie Polyfluorethylen, Polyethylen, Polypropylen, Ethylene/Propylen-Copolymere, Polystyrole, Styrol/Acrylnitril-Copolymere, ABS-Copolymere, Vinylchlorid Homo- und Copolymere, Polyacrylate, Vinylacetat-Copolymere wie Ethylenvinylacetat, Polyacetate, Polycarbonate, Polyester und besonders Polyamide.

Ebenso im Sinne der Erfindung sind Compounds aus zwei oder mehreren der thermoplastischen Formmassen zu betrachten.

Es werden Polymerformmassen bevorzugt, deren Feuchtigkeitsaufnahme bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit $\geq 0,2$ Gew.-% beträgt.

In Polymerformmassen mit einer geringeren Feuchtigkeitsaufnahme kann ein antimikrobieller Effekt nur bei Fasern mit einem sehr geringen Durchmesser (bis maximal 20 μm) oder in Folien mit einer sehr geringen Dicke (bis max. 30 μm) erreicht werden. Es steht dann eine große spezifische Oberfläche zur Verfügung und die farbstabilen porösen antimikrobiellen Glaspartikel befinden sich an der Oberfläche oder in Oberflächennähe, womit eine Freisetzung der antimikrobiell wirkenden Metallionen auch ohne Feuchtigkeitsaufnahme möglich wird.

Als Komponenten können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen auch kautschukelastische Polymerisate enthalten. Bevorzugt sind hier die so genannten Ethylen-Propylen- bzw. Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke (EPM- und EPDM-Kautschuk) zu nennen. Die EPM- und EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein.

Die thermoplastischen Formmassen können weitere Hilfsstoffe wie Flammschutzmittel, Weichmacher, Nukleierungsmittel, Antistatika, Entformungs- und Gleitmittel, Fließ- und Verarbeitungshilfsmittel, Antioxidantien, Hitze- und Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Kopplungsmittel, wie verschiedene Silane, Antidrippingmittel wie Polytetrafluorethylen, Dispersionshilfsmittel wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol enthalten.

Die thermoplastischen Formmassen können auch Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie Glasfasern (Kurz-, Lang- oder Endlosfasern), Glaskugeln, Glaspulver, Glasgewebe, Glasmatten, Talkum, Feldspat, Quarz, Glimmer, Kaolin, Kreide, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Titanoxid, Silikate wie Wollanstonit, Schichtsilikate, Tonminerale wie z.B. Bentonite, Montmorillonite, Hectorite, Saponite, gefällte, pyrogene, kristalline oder amorphe Kieselsäuren, Metalloxide und -hydroxide, Bariumsulfat, Fasern oder Mehle von Naturprodukten, synthetische Fasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Ruß und Graphite enthalten, ohne andere Füllstoffe auszuschließen. Die Füll- und Verstärkungsstoffe können auch oberflächenbehandelt sein.

Silikondichtstoffe beinhalten Acetatsysteme, Amin/Aminoxysysteme, Oximsysteme, Benzamidsysteme und Alkoxysysteme.

Eine antimikrobielle Wirkung kann gut in diffusionsoffenen Putzen, wie mineralischen Putzen auf Basis von Kalk, Gips oder Zement, Silikat- oder Silikonharz, erreicht werden.

Farben können Fassadenfarben, wie Silikonharzfarben, Dispersions-Silikat-Farben, Reinacrylatfarben, Dispersionsacrylatfarben und silikatisierte Dispersionsfarben sein.

Farben können auch Innenwandfarben wie Silikatfarben, Kaseinfarben oder Latexfarben sein.

Die porösen Glaspartikel werden aus Glasschaum hergestellt. Dazu wird aus Glaspellets in einem Aufschmelztrichter eine Glasschmelze erzeugt, die dann in einem Extruder, vorzugsweise einem Einschneckenextruder, unter hydrostatischem Druck eingezogen wird. Die Glasschmelze wird in dem Extruder bei 800 bis 1000°C unter Druck mit Wasserdampf als Treibmittel vermischt. Es werden 1 bis 5 g Wasserdampf, bevorzugt 2 bis 4 g, pro kg Glasschmelze als Treibmittel eingesetzt.

Dabei werden Pellets aus einem Borosilikatglas mit der in Tabelle 2 dargestellten chemischen Zusammensetzung eingesetzt.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des Borosilikatglases

Oxide	Gehalt in Gew.-%
Na ₂ O	9,5 - 13,5
K ₂ O	1,0 - 4,0
MgO	0 - 2,0
CaO	1,0 - 5,0
Al ₂ O ₃	4,0 - 7,0
SiO ₂	55,0 - 60,0
B ₂ O ₃	8,0 - 11,0
Fe ₂ O ₃	< 0,2
ZnO	2,0 - 5,0
BaO	3,0 - 6,0
F ₂	< 1,0

Die Ermittlung der chemischen Glaszusammensetzung (ISO 52340) erfolgt mittels Atom-Absorption-Spektroskopie oder Röntgenfluoreszenz-Analyse.

Besonders bevorzugt beträgt die Verarbeitungstemperatur im Einschneckenextruder für diese Glaszusammensetzung 850 bis 920°C in den einzelnen Heizzonen.

Das eingesetzte Borosilikatglas soll einen Fe_2O_3 -Gehalt kleiner 0,2 Gew.-% aufweisen, da sonst bereits durch den Eisengehalt eine Verfärbung der daraus erzeugten Glaspartikel auftritt.

An der Extruderaustrittsdüse, Durchmesser 2 bis 5 mm, erfolgt die Entspannung des Gemisches aus Glasschmelze und Treibmittel und es bildet sich ein feinporiger Glasschaum mit einer Dichte von 0,05 bis 0,30 g/cm³, bevorzugt 0,10 bis 0,20 g/cm³.

Der Glasschaumstrang wird nicht entspannt, sondern kühlt unter Einwirkung der Umgebungsluft ab. Er besteht aus geschlossenen Poren, die jedoch in Folge der schnellen Abkühlung teilweise aufbrechen. Dadurch zerfällt der Glasschaumstrang in unregelmäßige Bruchstücke.

Im Weiteren werden die unregelmäßigen Bruchstücke in einem Walzenbrecher mit Lochsieb vorzerkleinert. Anschließend erfolgt die Mahlung (Kugelmühle) und Klassierung (Windradsichter) der vorgebrochenen Glasschaumstücke auf mittlere Partikelgrößen (d_{50}) zwischen 1 und 100 µm, bevorzugt zwischen 2 und 6 µm.

Die porösen Glaspartikel enthalten vorrangig Mesoporen (2 bis 50 nm), können jedoch auch Mikroporen (< 2 nm) und Makroporen (> 50 nm) enthalten. Bild 1 zeigt eine Transmissionselektronenmikroskopaufnahme eines Glaspartikels, worin die Porengrößen deutlich sichtbar sind. Der dort dargestellte poröse Glaspartikel hat nur eine Größe von rund 350 nm, um die Poren mit dem Transmissionselektronenmikroskop deutlich erkennen zu können.

Das farbstabile antimikrobielle Glaspulver wird hergestellt indem:

- 2,0 bis 10,0 Gew.-% eines löslichen Metallsalzes, bevorzugt Silbernitrat, Zinkchlorid oder Kupferchlorid, gemeinsam mit 0,5 bis 10

- Gew.-% einer wasserlöslichen Ammoniumverbindung, bevorzugt Ammoniumnitrat, in destilliertem Wasser gelöst werden,
- 80,0 bis 96,0 Gew.-% der porösen Glaspartikel in einen Mischer gegeben werden,
 - die Lösung des oder der Metallsalze und der Ammoniumverbindung in den Mischer eingedüst wird,
 - die Komponenten noch 10 bis 60 Minuten miteinander vermischt werden,
 - eine Temperaturbehandlung des Gemisches für 1 bis 120 Minuten bei 300 bis 330°C erfolgt,
 - das temperaturbehandelte Gemisch abgekühlt wird und gegebenenfalls eine Trockenmahlung zur Deagglomeration der dotierten Partikel erfolgt.

Es können auch Metallsalze eingesetzt werden, die in anderen Lösungsmitteln löslich sind.

Die Metallionen werden dabei in die Poren der Glaspartikel eingelagert. Beim Einsatz von Silbernitrat und Ammoniumnitrat erfolgt außerdem ein partieller Ionenaustausch mit den Natriumionen der Glaspartikel.

Beispiele

Nachstehend wird die vorliegende Erfindung detailliert beispielhaft beschrieben, jedoch ist die Erfindung keinesfalls darauf beschränkt.

Herstellung der porösen Glaspartikel

Aus einem Borosilikatglas mit der beschriebenen chemischen Zusammensetzung wurde unter Einsatz von Wasserdampf (2,5 g pro kg Glasschmelze) als Treibmittel im Einschneckenextruder bei einer Glasschmelzetemperatur von 880°C Glasschaum hergestellt.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung des Borosilikatglases für das Beispiel

Oxide	Gehalt in Gew.-%
Na ₂ O	9,91
K ₂ O	2,91
MgO	0,57
CaO	2,52
Al ₂ O ₃	5,52
SiO ₂	57,7
B ₂ O ₃	10,9
Fe ₂ O ₃	0,12
ZnO	4,32
BaO	4,94
F ₂	0,42

Die Ermittlung der chemischen Glaszusammensetzung (ISO 52340) erfolgt mittels Atom-Absorption-Spektroskopie oder Röntgenfluoreszenz-Analyse. Anschließend erfolgte eine Vorzerkleinerung des Glasschaums in einem Walzenbrecher mit 7-mm-Lochsieb auf Glasschaumpartikel ≤ 7 mm. In einem anschließenden kombinierten Mahl- und Sichtungsprozess (Kugelmühle) erfolgt die Zerkleinerung auf eine mittlere Partikelgröße von 3,0 μm (Partikelgrößenverteilung: $d_{10} = 0,9 \mu\text{m}$; $d_{50} = 2,9 \mu\text{m}$; $d_{75} = 5,0 \mu\text{m}$; $d_{90} = 7,2 \mu\text{m}$ und $d_{99} < 12,0 \mu\text{m}$).

Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels Laserbeugung nach DIN ISO 1332-1. D_{50} ist die Partikelgröße, bei der 50 Prozent der Partikel kleiner oder gleich dem angegebenen Wert sind.

Die Bestimmung des pH-Wertes der porösen Glaspartikel erfolgte in einer 10%-igen wässrigen Suspension bei Raumtemperatur entsprechend DIN EN ISO 787-9. Abweichend zum Standard wurde das Eluat aus 10 g Glaspulver und 90 g destilliertem Wasser hergestellt. Anschließend wurden die Glaspartikel abfiltriert und vom Filtrat wurden pH-Wert und Leitfähigkeit

gemessen mit dem pH-Labor-Kit mit Leitfähigkeitselektrode (Hach Lange GmbH) gemessen.

Der Feuchtegehalt der Glaspartikel wurde entsprechend ISO 787-2 nach 2 Stunden Trocknung im Umluftschrank bei 105°C ermittelt.

Für das in den Beispielen eingesetzte poröse Borosilikatglaspulver mit einem d_{50} von 2,9 μm wurden folgende Werte ermittelt:

pH: 10,3

Leitfähigkeit: 0,7 mS/cm

Restfeuchte: 0,4 %.

Herstellung der farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspartikel

12,5 g Silbernitrat (reinst, zur Synthese, Silbergehalt 63,5 %) und 15 g Ammoniumnitrat) wurden in 14 ml destilliertem Wasser gelöst. Dies erfolgte mittels beheizbarem Magnetrührer, da der Lösevorgang stark endotherm verläuft.

237,5 g der porösen Glaspartikel mit einem d_{50} von 2,9 μm wurden in einen Kunststoffbecher gefüllt. Mit einem Laborrührwerk wurden die porösen Glaspartikel bei geringer Geschwindigkeit (400 bis 600 min^{-1}) gemischt. Die Lösung aus dem Silbernitrat und dem Ammoniumnitrat wurde langsam in den Behälter mit den porösen Glaspartikeln eingetropft, wobei weiterhin gemischt wurde.

Nachdem die komplette Lösung zugegeben war, wurde noch weitere 10 Minuten gemischt.

Das Gemisch wurde auf einem Edelstahlblech gleichmäßig verteilt, wobei die Schichthöhe < 1cm betrug. Das befüllte Blech wurde mit einem Deckel abgedeckt und in den auf 330°C vorgeheizten Ofen geschoben. Nach Erreichen der Solltemperatur von 330°C verblieb das Blech noch 45 Minuten bei 330°C in dem Ofen. Das Blech wurde aus dem Ofen entnommen und nach einer Abkühlung von rund 30 Minuten konnten die farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspartikel vom Blech entnommen werden. Das getrocknete, farbstabile, antimikrobielle, poröse Glaspulver wurde dann in einer Zahnkolloidmühle KK 100 deagglomeriert.

Von den farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspartikeln wurden anschließend Eluate hergestellt.

Abweichend zum Standard DIN EN ISO 787-14 wurden 10 g der Glaspartikel in 90 g destilliertem Wasser eluiert. Anschließend wurde die Glaspartikel abfiltriert und vor der Analyse ergänzend zentrifugiert, um Schwebstoffe abzutrennen. Vom Filtrat wurden pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen mit dem pH-Labor-Kit mit Leitfähigkeitselektrode (Hach Lange GmbH).

Der pH-Wert des Filtrats betrug 7,9 und die Leitfähigkeit 10,0 mS/cm. Die Bestimmung des Silberionengehaltes im Eluat erfolgte mit dem Photometer DR 2800 (Hersteller Hach Lange GmbH) und dem Küvettentest LCK 354. Der Silbergehalt im Eluat betrug 0,47 mg/l. Der Feuchtegehalt der farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspartikel wurde entsprechend ISO 787-2 nach 2 Stunden Trocknung im Umluftschrank bei 105°C bestimmt und betrug 0,21 %.

Der Nachweis der Ammoniumionen in dem mit Silbernitrat und Ammoniumnitrat dotiertem Glaspartikel wurde qualitativ durch blaue Verfärbung eines Universalindikators und quantitativ mittels eines Küvettentest nach der Standardmethode nach ISO 7150-1, DIN 38406 E5 durchgeführt.

Versuchsbeschreibung der qualitativen Ammoniumionen

Bestimmung:

In einem Uhrglas wird das Produkt vorgelegt. In einem zweiten Uhrglas wird pH-Papier mit einigen Tropfen Wasser eingeklebt. Durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Natriumhydroxidlösung wird das Uhrglas mit dem pH-Papier über das andere Glas gestülpt (Simulation einer Mikrogaskammer). Nach kurzer Zeit verfärbt sich das pH-Papier zum basischen Bereich (in vorliegendem Fall Blaufärbung).

Alle bisher analysierten Produkte in denen Ammoniumnitrat eingebracht wurde, zeigten eine positive qualitative Reaktion.

Versuchsbeschreibung der quantitativen Ammoniumionen

Bestimmung:

Da Ammonium-Ionen sehr gut wasserlöslich sind, kam ein Küvetten-Test der Fa. Hach Lange GmbH zur Anwendung.

Der Küvetten-Test wird in 3 verschiedenen Konzentrationsstufen angeboten (47-130mg/l, 2,0-47,0 mg/l und 0,015-2,0 mg/l). Es handelt sich um eine Standardmethode nach ISO 7150-1, DIN 38406 E5-1. Das Prinzip dieser Messung ist, dass Ammoniumionen bei einem pH-Wert von 12,6 mit Hypochloritionen und Salicylationen in Gegenwart von Nitroprussid-Natrium als Katalysator zu Indophenolblau reagiert. Primäre Amine werden mit erfasst und ergeben Mehrbefunde. Ein 10000-facher Überschuss an Harnstoff stört nicht.

Die Intensität der Indophenolblaufärbung wird mit einem Photometer DR 2800, ebenfalls von der Fa. Hach Lange GmbH, gemessen.

Analysiert wird ein 10%iges wässriges Eluat, das nach Filtration und Zentrifugation in einer mit Strichcode versehenen Küvette der oben genannten chemischen Reaktion zugeführt wird.

Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4 dargestellt. Dabei wird gezeigt, welche Ammoniumanteile in den einzelnen Produkten nachweisbar sind.

Position	Probe	pH-Wert	LF (mS/cm)	Ag+ (mg/l)	NH ₄ (mg/l)	NH ₄ NO ₃ (g/Ansatz)	Temperaturzeit/Temperatur	
							Dauer (min)	°C
1)	TROVOguard B-K3-040309 Charge Nr. 22-02-16-S40-An6-KR7-K3	8,75	6,93	0,42	1,05	400	45	330
2)	TROVOguard B-K3-040306 Charge Nr. 23-02-16-S42-An6-KR7-K3	7,9	8,95	0,44	1,11	600	45	330
3)	TROVOguard B-K3-040310 Charge Nr. 15-11-S35-An0-KR6-K3-ZnO10	7,7	9	0,46	1,09	600	45	330
4)	TROVOguard B-K3-040306 Charge Nr. 15-07-S35-An0-KR6-K3	7,7	10	0,49	1,27	600	45	330
5)	TROVOguard B-K2-040301 Charge Nr. 15-11-S39-An3-KR4-K2	8,4	10,2	0,43	1,74	600	5	330

Entgegen den Lehrmeinungen und Diskussionen mit Chemikern kann in den mit Ammoniumnitrat bei Temperaturen von 33°C hergestellten modifizierten

Glaspartikeln ein Anteil von 0,1 bis 0,2 % Ammoniumionen nachgewiesen werden, wobei bei kleineren Partikeln, vgl. Position 5 in Tabelle 4, ein Partikel mit der mittleren Partikelgröße von 2 µm ein höherer Ammoniumionenanteil als in den Positionen 1-4 der Varianten mit einer mittleren Partikelgröße von 3 µm festgestellt werden konnte. Bei kleineren Partikeln wird sowohl der Silberionen-Austausch als auch der Ammoniumionen-Austausch mit kürzeren Temperzeiten erzielt, aufgrund der größeren Oberfläche, die für den Austausch zur Verfügung stehen.

Vergleichsbeispiel ohne Ammoniumnitrat

Die Herstellung der im Vergleich eingesetzten nicht farbstabilen antimikrobiellen, porösen Glaspartikel erfolgte nach der gleichen Methode. Es wurde jedoch auf das Ammoniumnitrat verzichtet. In diesem Fall betrugen der pH-Wert des Eluats 9,9, die Leitfähigkeit 4,1 mS/cm und der Silbergehalt 0,35 mg/l. Die antimikrobielle Wirksamkeit dieses Produktes konnte bereits in einem Freilandtest im Putz über einen Zeitraum von rund 4 Jahren nachgewiesen werden, wobei jedoch eine starke Verfärbung des Putzes auftrat. In Fassadenfarben konnte die antimikrobielle Wirkung dieser silberdotierten, porösen Glaspartikel ebenfalls in einem Freilandtest über 24 Monate nachgewiesen werden, wobei jedoch ebenfalls eine starke Verfärbung auftrat.

Beispiel Farbtests in Putz

Die beanspruchten farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspartikel wurden mittels Laborrührwerk in einen Silikonharzputz in einer Konzentration von 1,0, 2,0 und 4,0 Gew.-% eingemischt (Muster 1.1, 1.2 und 1.3). Als Vergleich wurden die antimikrobiellen, porösen Glaspartikel des Vergleichs, ohne Ammoniumnitrat, ebenfalls in einer Konzentration von 1,0, 2,0 und 4,0 Gew.-% in den Silikonharzputz eingemischt (Muster V1, V2 und V3).

Als Vergleich für die Farbabweichungen diente ein Putzmuster ohne silberhaltige, antimikrobielle, poröse Glaspartikel (V0). Die Putzmuster

wurden dann auf Kunststoffplatten aufgetragen, wobei die Schichtdicke ca. 2,0 mm betrug.

Die Proben wurden unterschiedlich gestresst, um daraus ein Langzeitverhalten abzuleiten. Beim ersten Probensatz erfolgte nur die Trocknung bei Umgebungstemperatur.

Ein zweiter Probensatz wurde 5 Wochen im Labor gelagert.

Beim dritten Probensatz wurden die Musterplatten im 90°-Winkel in Südrichtung aufgestellt und 10 Wochen den herrschenden klimatischen Verhältnissen ausgesetzt.

Ein vierter Probensatz wurde 10 Tage im QUV-Test bei hohen Temperaturen alternierend UV-Licht und Feuchtigkeit ausgesetzt. Dabei wurde eine Lampe eingesetzt, die die bestmögliche Simulation von Sonnenstrahlung im kritischen kurzwelligen UV-Bereich zwischen 365 nm und der solaren Energiegrenze von 295 nm realisiert. Die Strahlungsspitze lag bei 340 nm.

Der Farbvergleich erfolgte nach der Methode des CIELAB-Raums, um Farbdifferenzen zwischen einem Referenzmuster (V.0 - Nullprobe ohne silberhaltige Glaspartikel) und den Vergleichsmustern (Proben mit silberhaltigen Glaspartikeln und Proben mit silberhaltigen Glaspartikeln und Ammonium) zu ermitteln. Das zugrundeliegende Farbmodell ist in der EN ISO 11664-4 beschrieben.

Im Modell des CIELAB-Raumes gibt es drei Achsen, um Farbunterschiede mathematisch darzustellen. Die Helligkeitsachse L, die von L=0 für schwarz bis L=100 für weiß reicht und im Modell senkrecht zu den Farbachsen steht und durch den Nullpunkt geht. Die a-Achse (da-Wert) beschreibt den Grün- oder Rotanteil einer Farbe, wobei negative Werte für Grün und positive Werte für Rot stehen. Die b-Achse (db-Wert) beschreibt den Blau- oder

Gelbanteil einer Farbe, wobei negative Werte für Blau und positive Werte für Gelb stehen.

Mit dE wird der Gesamtfarbabstand zwischen zwei Mustern mathematisch definiert als:

$$dE = \sqrt{dL^2 + da^2 + db^2}$$

In den Tabellen 5 und 6 handelt es sich beim Muster V.0 jeweils um das Vergleichsmuster des Putzes ohne antimikrobielles Glaspulver.

Diese Probe wurde im Interesse des Vergleichs jedoch ebenfalls den unterschiedlichen Lagerungen unterzogen und dann mit den anlog gelagerten Mustern mit dem silberdotierten Glaspulver verglichen.

Bei den Mustern V.1 bis V.3 in Tabelle 5 handelt es sich um den Putz, ausgerüstet mit den silberdotierten Glaspartikeln, die ohne Ammoniumnitrat hergestellt wurden (Vergleich).

Bei den Mustern 1.1 bis 1.3 in Tabelle 6 handelt es sich um Putz, ausgerüstet mit den silberdotierten Glaspartikeln, die mit Ammoniumnitrat hergestellt wurden. Es wurden jeweils Muster des Putzes mit 1,0, 2,0 und 4,0 Gew.-% der silberhaltigen Glaspartikel angemischt und auf Kunststoffplatten aufgetragen.

Tabelle 5: Farbunterschiede Putz mit silberdotiertem Glaspulver ohne Ammoniumnitrat (Vergleich)

Bezeichnung	Gehalt silberdotiertes Glaspulver ohne Ammoniumnitrat	Farbunterschied zu Muster V.0			
		dE	dL	da	db
Prüfzustand		Nach Trocknung			
Muster V.0	ohne				
Muster V.1	1%	2,59	-2,51	0,52	-0,34
Muster V.2	2%	4,51	-4,43	0,73	-0,46
Muster V.3	4%	6,93	-6,83	1,13	-0,26
Prüfzustand		5 Wochen Labor			
Muster V.0	ohne	0,14	0,13		-0,03
Muster V.1	1%	0,11	-0,10		0,04
Muster V.2	2%	0,24	-0,13		0,19
Muster V.3	4%	0,85	-0,43		0,71
Prüfzustand		10 Wochen Wetter 90 °			
Muster V.0	ohne	0,46	-0,07		-0,45
Muster V.1	1%	2,31	-1,75		1,48
Muster V.2	2%	4,05	-2,54		3,12
Muster V.3	4%	5,18	-3,34		3,90
Prüfzustand		10 Tage QUV 340 mm			
Muster V.0	ohne	0,20	0,19		-0,07
Muster V.1	1%	5,54	-2,25		5,05
Muster V.2	2%	8,31	-3,54		7,44
Muster V.3	4%	9,38	-4,64		8,07

Tabelle 6: Farbunterschiede Putz mit silberdotiertem Glaspulver mit Ammoniumnitrat (Patentanspruch)

		Farbunterschied zu Muster V-0			
Bezeichnung	Gehalt silberdotiertes Glaspulver mit Ammoniumnitrat	dE	dL	da	db
Prüfzustand		Nach Trocknung			
Muster V.0	Ohne				
Muster 1.1	1%	0,83	-0,75	0,15	0,33
Muster 1.2	2%	1,13	-1,06	0,22	0,35
Muster 1.3	4%	2,37	-2,22	0,47	0,72
Prüfzustand		5 Wochen Labor			
Muster V.0	ohne	0,05	0,01		0,05
Muster 1.1	1%	0,08	0,06		0,03
Muster 1.2	2%	0,20	-0,17		0,06
Muster 1.3	4%	0,38	-0,37		-0,07
Prüfzustand		10 Wochen Wetter 90 °			
Muster V.0	ohne	0,42	-0,17		-0,38
Muster 1.1	1%	0,23	-0,17		0,16
Muster 1.2	2%	1,23	-0,32		1,18
Muster 1.3	4%	2,51	-0,34		2,48
Prüfzustand		10 Tage QUV 340 mm			
Muster V.0	ohne	0,31	-0,28		0,13
Muster 1.1	1%	0,33	-0,25		0,18
Muster 1.2	2%	1,24	-0,22		1,21
Muster 1.3	4%	2,20	-0,82		2,04

Tabelle 7: Bewertungsskala für Farbabstände

Größe des Farbunterschiedes	Bewertung
0	kein wahrnehmbarer Unterschied
1	sehr kleiner, gerade wahrnehmbarer Unterschied
2	kleiner, aber deutlich wahrnehmbarer Unterschied
3	mäßiger Unterschied
4	beträchtlicher Unterschied
5	sehr großer Unterschied

Das Putz-Muster 1.1 bis 1.3 mit den Glaspartikeln, die unter Einsatz von Silbernitrat und Ammoniumnitrat hergestellt wurden, weisen deutlich geringere Farbabweichungen auf als die Muster V1 bis V3 mit den Glaspartikeln, die nur mit Silbernitrat hergestellt wurden.

Unter Berücksichtigung, dass Farbunterschiede erst bei einem Differenzwert von mindestens 1 (siehe Tabelle 7) durch das menschliche Auge wahrgenommen werden können, weisen alle Proben des Musters 1.1 keine sichtbaren Farbunterschiede auf. Teilweise liegen die Werte sogar unterhalb der Referenzwerte der Probe ohne silberhaltige Glaspartikel.

Die Einsatzmenge von 1,0 Gew.-% der farbstabilen, antimikrobiellen porösen Glaspartikel dieses Musters ist für die meisten Anwendungen ausreichend und entspricht einem Silberionengehalt im Putz von rund 300 ppm.

Bei den Mustern mit 2,0 und 4,0 Gew.-% des silberhaltigen Glaspulvers bestehen große Unterschiede zwischen den Vergleichsproben V2 und V3 einerseits und den Proben 1.2 und 1.3 andererseits. Die Verfärbung des Putzes durch die Silberionen steigt bei Verzicht auf Ammoniumnitrat um 100 bis 400 %.

Das im Beispiel erzeugte Muster der farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspartikel wurde einer Prüfung der Langzeitfreisetzung von Silberionen unterzogen, indem Mehrfacheluate hergestellt und analysiert wurden.

Das erste Eluat wurde aus 20 g farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspartikeln die in 180 g destilliertem Wasser aufgeschlämmt wurden hergestellt. Anschließend wurden die Glaspartikel abfiltriert und bei 105°C 2 Stunden im Umluftschrank getrocknet. Das Filtrat wurde vor der Analyse zentrifugiert, um Schwebstoffe abzutrennen.

Vom Filtrat wurden pH-Wert und Leitfähigkeit mit einem pH-Labor-Kit mit Leitfähigkeitselektrode (Hach Lange GmbH) gemessen.

Die Bestimmung des Silberionengehaltes im Filtrat erfolgte mit dem Photometer DR 2800 (Hersteller Hach Lange GmbH) und dem Küvettentest LCK 354. Die getrockneten Glaspartikel wurden anschließend wieder im Massenverhältnis 1:9 in destilliertem Wasser eluiert, anschließend wurden die Glaspartikel wiederum abfiltriert und getrocknet. Es wurden insgesamt 5 Eluate nach diesem Schema hergestellt und untersucht.

Tabelle 8: pH-Wert und Leitfähigkeit der Mehrfacheluat der farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspartikel nach Patentanspruch

Eluat-Nr.	Einsatzmenge		Eluat		
	farbstabile, antimikrobielle, poröse Glaspartikel	destilliertes Wasser	pH	Leitfähigkeit	Ag ⁺
	in g	in g		in mS/cm	in mg/l
1	20,00	180,00	7,9	9,9	0,48
2	19,93	179,37	8,0	1,0	0,39
3	19,68	177,12	8,1	0,15	0,26
4	19,08	171,72	7,8	0,07	0,12
5	17,04	153,36	7,6	0,12	0,08

Die Silberionenfreisetzung aus den farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspartikeln ist auch nach 5 Eluaten noch hoch genug, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. In der Summe wurden bei den 5 Eluaten

aus den 20 g farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspartikeln 0,235 g Silber freigesetzt. Bei einer rechnerischen Einsatzmenge von 0,635 g Silber wurden somit unter diesen extremen Versuchsbedingungen erst 37 % des Silbers freigesetzt, woraus sich eine antimikrobielle Langzeitwirkung ableiten lässt.

Patentansprüche

Anspruch 1

Farbstabiles, antimikrobielles Glaspulver, erhalten durch partiellen Ionenaustausch bei einer Temperatur von 300 bis 350°C und einer Austauschzeit von 1 bis 120 Minuten bestehend aus einer Mischung von:

- porösen Glaspartikeln mit Mikroporen und Makroporen aus mittels Extrusion kontinuierlich geschäumtem Borosilikatglas mit einem Fe_2O_3 -Gehalt $< 0,2$ Gew.-%, wobei der erhaltene Glasschaum anschließend mittels Trockenmahlung auf mittlere Partikelgrößen von 1,0 bis 8,0 μm zerkleinert wird,
- Farbstabilisatoren, die 0,1 % bis 0,2% Ammoniumionen enthalten,
- antimikrobielle Metallionen aus gelösten Metallsalzen, wobei die Metallionen Silber- und/oder Zink- und/oder Kupferionen sein können.

Anspruch 2

Verwendung eines farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 1 in Polymeren, Silikonen, Farben, Putze oder Kosmetika mit einer Einsatzmenge von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, mit welchem eine antimikrobielle Wirkung erzielt wird.

Anspruch 3

Verwendung eines farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 2, wobei die Polymere aus zwei oder mehreren Polymeren gebildet werden oder kautschukelastische Polymerisate enthalten.

Anspruch 4

Verwendung des farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 1 in den Ausgangsstoffen der Polymere, wie polymerisierbare oder vernetzbare Monomere oder polymerisierbaren oder vernetzbaren Präpolymeren oder polymerisierbaren oder vernetzbaren Polymeren.

Anspruch 5

Verwendung des farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 1 in Polymeren nach Anspruch 2 mit einer Feuchtaufnahme bei 23°C und 50 % relativer Feuchtigkeit $\geq 0,2$ Gew.-%.

Anspruch 6

Compounds der Polymere nach Anspruch 2, 3 und 4, enthaltend weitere Füll-, Hilfs- und Farbstoffe.

Anspruch 7

Antimikrobiell ausgerüstete Formteile, Folie und Fasern, hergestellt aus den antimikrobiell ausgerüsteten Polymeren nach Anspruch 2.

Anspruch 8

Verwendung des farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 1 in Farben und Putzen nach Anspruch 2, die diffusionsoffen sind.

Anspruch 9

Verwendung des farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 1 in Silikon nach Anspruch 2, unter Verwendung von Feuchtraumsilikon.

Anspruch 10

Verfahren zur Herstellung eines farbstabilen, antimikrobiellen Glaspulvers, gekennzeichnet durch partiellen Ionenaustausch bei einer Temperatur von 300 bis 350°C und einer Austauschzeit von 1 bis 120 Minuten aus einer Mischung von:

- porösen Glaspartikeln mit Mikroporen und Makroporen aus mittels Extrusion kontinuierlich geschäumtem Borosilikatglas mit einem Fe_2O_3 -Gehalt $< 0,2$ Gew.-%, wobei der erhaltene Glasschaum anschließend mittels Trockenmahlung auf mittlere Partikelgrößen von 1,0 bis 8,0 μm zerkleinert wird,
- Farbstabilisatoren, die 0,1 % bis 0,2% Ammoniumionen enthalten,

- antimikrobielle Metallionen aus gelösten Metallsalzen, wobei die Metallionen Silber- und/oder Zink- und/oder Kupferionen sein können.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

beim Internationalen Büro eingegangen am 24. August 2017 (24.08.2017)

Anspruch 1

Farbstabiles, antimikrobielles Glaspulver, erhalten durch partiellen

- 5 Ionenaustausch bei einer Temperatur von 300 bis 350 °C und einer Austauschzeit von 1 bis 120 Minuten bestehend aus einer Mischung von:

- porösen Glaspartikeln mit Mikroporen und Makroporen aus mittels Extrusion kontinuierlich geschäumtem Borosilikatglas mit einem Fe_2O_3 -
10 Gehalt $< 0,2$ Gew.-%, wobei der erhaltene Glasschaum anschließend mittels Trockenmahlung auf mittlere Partikelgrößen von 1,0 bis 8,0 μm zerkleinert wird,
- Ammoniumnitrat, welches bei den angegebenen Prozessparametern 0,1 % bis 0,2% Ammoniumionen in den porösen Glaspartikeln bilden,
- 15 - antimikrobielle Metallionen aus gelösten Metallsalzen, wobei die Metallionen Silber- und/oder Zink- und/oder Kupferionen sein können.

Anspruch 2

Verwendung eines farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers

- 20 nach Anspruch 1 in Polymeren, Silikonen, Farben, Putze oder Kosmetika mit einer Einsatzmenge von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, mit welchem eine antimikrobielle Wirkung erzielt wird.

Anspruch 3

25 Verwendung eines farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 2, wobei die Polymere aus zwei oder mehreren Polymeren gebildet werden oder kautschukelastische Polymerisate enthalten.

Anspruch 4

Verwendung des farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 1 in den Ausgangsstoffen der Polymere, wie polymerisierbare oder vernetzbare Monomere oder polymerisierbaren oder vernetzbaren Präpolymeren oder polymerisierbaren oder vernetzbaren Polymeren.

Anspruch 5

Verwendung des farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 1 in Polymeren nach Anspruch 2 mit einer Feuchtigkeitsaufnahme bei 23°C und 50 % relativer Feuchtigkeit $\geq 0,2$ Gew.-%.

Anspruch 6

Mischung der Polymere nach Anspruch 2, 3 und 4, enthaltend weitere Füll-, Hilfs- und Farbstoffe.

Anspruch 7

Antimikrobiell ausgerüstete Formteile, Folie und Fasern, hergestellt aus den antimikrobiell ausgerüsteten Polymeren nach Anspruch 2.

Anspruch 8

Verwendung des farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 1 in Farben und Putzen nach Anspruch 2, die diffusionsoffen sind.

Anspruch 9

Verwendung des farbstabilen, antimikrobiellen, porösen Glaspulvers nach Anspruch 1 in Silikonen nach Anspruch 2, unter Verwendung von Feuchtraumsilikone

Anspruch 10

Verfahren zur Herstellung eines Farbstabilen, antimikrobiellen Glaspulvers, gekennzeichnet durch partiellen Ionenaustausch bei einer Temperatur von 300 bis 350 °C und einer Austauschzeit von 1 bis 120

5 Minuten aus einer Mischung von:

- porösen Glaspartikeln mit Mikroporen und Makroporen aus mittels Extrusion kontinuierlich geschäumtem Borosilikatglas mit einem Fe_2O_3 -Gehalt < 0,2 Gew.-%, wobei der erhaltene Glasschaum anschließend mittels Trockenmahlung auf mittlere Partikelgrößen von 1,0 bis 8,0 μm

10 zerkleinert wird,

- Ammoniumnitrat als Farbstabilisator, welches bei der Temperatur von 300 bis 350 °C und einer Austauschzeit von 1 bis 120 Minuten in den porösen Glaspartikeln 0,1 % bis 0,2% Ammoniumionen bilden,

- antimikrobielle Metallionen aus gelösten Metallsalzen, wobei die

15 Metallionen Silber- und/oder Zink- und/oder Kupferionen sein können.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/000423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C11/00 C03B19/08 A01N59/16
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N C03C C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/108316 A1 (TROVOTECH GMBH [DE]; SELIG HARALD [DE]) 17 November 2005 (2005-11-17) cited in the application page 1, lines 17-23 page 4, line 28 - page 5, line 11 page 7, lines 5-11 claims 1,3	1-10
Y	WO 2009/036862 A2 (TROVOTECH GMBH [DE]; FERNER UWE [DE]; VOSS HANS-JUERGEN [DE]; ROSSA GU) 26 March 2009 (2009-03-26) page 4, line 12 - page 5, line 15 claims 7-11 claims 4-6 claims 18-19	1-10
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2017

Date of mailing of the international search report

27/06/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, Gerhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/000423

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010/004111 A1 (KOBAYASHI YOSHINAO [JP] ET AL) 7 January 2010 (2010-01-07) paragraphs [0116] - [0121] -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/000423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005108316 A1	17-11-2005	DE 102004022779 A1 EP 1744993 A1 JP 2007536192 A US 2008190140 A1 WO 2005108316 A1	01-12-2005 24-01-2007 13-12-2007 14-08-2008 17-11-2005
WO 2009036862 A2	26-03-2009	DE 102007043311 A1 EP 2234496 A2 US 2010196487 A1 WO 2009036862 A2	02-04-2009 06-10-2010 05-08-2010 26-03-2009
US 2010004111 A1	07-01-2010	CN 101389577 A JP 4212642 B2 TW 200736184 A US 2010004111 A1 WO 2007108245 A1	18-03-2009 21-01-2009 01-10-2007 07-01-2010 27-09-2007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C03C11/00 C03B19/08 A01N59/16
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 A01N C03C C03B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2005/108316 A1 (TROVOTECH GMBH [DE]; SELIG HARALD [DE]) 17. November 2005 (2005-11-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 17-23 Seite 4, Zeile 28 - Seite 5, Zeile 11 Seite 7, Zeilen 5-11 Ansprüche 1,3	1-10
Y	WO 2009/036862 A2 (TROVOTECH GMBH [DE]; FERNER UWE [DE]; VOSS HANS-JUERGEN [DE]; ROSSA GU) 26. März 2009 (2009-03-26) Seite 4, Zeile 12 - Seite 5, Zeile 15 Ansprüche 7-11 Ansprüche 4-6 Ansprüche 18-19	1-10
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juni 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Götz, Gerhard

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2010/004111 A1 (KOBAYASHI YOSHINAO [JP] ET AL) 7. Januar 2010 (2010-01-07) Absätze [0116] - [0121] -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/000423

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005108316 A1	17-11-2005	DE 102004022779 A1	01-12-2005
		EP 1744993 A1	24-01-2007
		JP 2007536192 A	13-12-2007
		US 2008190140 A1	14-08-2008
		WO 2005108316 A1	17-11-2005

WO 2009036862 A2	26-03-2009	DE 102007043311 A1	02-04-2009
		EP 2234496 A2	06-10-2010
		US 2010196487 A1	05-08-2010
		WO 2009036862 A2	26-03-2009

US 2010004111 A1	07-01-2010	CN 101389577 A	18-03-2009
		JP 4212642 B2	21-01-2009
		TW 200736184 A	01-10-2007
		US 2010004111 A1	07-01-2010
		WO 2007108245 A1	27-09-2007
