

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/04252 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 3/48, Richard Schirrmann-Strasse 10, Apartment 241, D-55122 Mainz (DE).
3/12, A01N 59/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02230 (74) Anwalt: FUCHS MEHLER WEISS & FRITZSCHE;
Naupliastrasse 110, D-81545 München (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juli 2000 (07.07.2000) (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 32 238.4 9. Juli 1999 (09.07.1999) DE (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von AU, CA, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KR, LK, NZ, SG, TZ, UG, US, ZA): SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, D-55122 Mainz (DE).
- (71) Anmelder (nur für AU, CA, GB, IE, IL, IN, KE, KR, LK, NZ, SG, TZ, UG, ZA): CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, D-55122 Mainz (DE).
- (71) Anmelder (nur für JP): CARL-ZEISS-STIFTUNG [DE/DE]; D-89518 Heidenheim an der Brenz (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEE, Sean [US/DE];
- Veröffentlicht:**
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NON-TOXIC, MICROBICIDAL DETERGENT

(54) Bezeichnung: NICHT-TOXISCHES, MIKROBIOZIDES REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a non-toxic detergent with biocidal and stain-removing properties which is used in conjunction with a solvent and which contains at least one surface-active agent. Said detergent is characterised in that it contains particles of biological glass which release preferably more than 250 µg alkali ions and/or alkaline-earth ions per g of glass. Detergents of this type are particularly suitable both for cleaning surfaces and textiles and for use as dishwashing detergents, preferably in the clinical sector and the catering industry.

(57) Zusammenfassung: Ein nicht-toxisches Reinigungsmittel mit bioziden und Schmutz entfernenden Eigenschaften, welches gemeinsam mit einem Lösungsmittel verwendet wird und welches mindestens ein oberflächenaktives Mittel enthält, ist dadurch gekennzeichnet, dass es Partikel aus bioaktivem Glas enthält, welche vorzugsweise mehr als 250 µg Alkaliionen und/oder Erdalkaliionen pro g Glas freisetzen. Derartige Reinigungsmittel eignen sich insbesondere zur Reinigung von Oberflächen sowie textilem Material als auch als Geschirrspülmittel, vorzugsweise im klinischen Bereich und in der Gastronomie.



WO 01/04252 A1

Nicht-toxisches, mikrobiozides Reinigungsmittel**Beschreibung:**

Die Erfindung betrifft ein nicht-toxisches gewebe-schonendes Reinigungsmittel mit mikrobiozider Wirkung insbesondere für Textilien sowie seine Herstellung und Verwendung.

Reinigungsmittel sind üblicherweise Surfactantien enthaltende Zusammensetzungen, welche Schmutz in einem Lösungsmittel, insbesondere in einem wässrigen Lösungsmittel solubilisieren. Da die meisten Verschmutzungen fetthaltig sind oder fettige Eigenschaften aufweisen, werden diese mittels Surfactantien, insbesondere mittels Tensiden entfernt. Auf diese Weise lassen sich jedoch nur fetthaltige Verschmutzungen solubilisieren. Andere Verschmutzungen wie beispielsweise Proteine oder proteinhaltiger Schmutz, wie beispielsweise Blutflecken, farbige Substanzen, wie beispielsweise Kaffee oder Tee, sowie nicht sichtbare Verschmutzungen insbesondere von Mikroorganismen sind jedoch auf diese Weise nicht ohne weiteres zu entfernen. Aus diesem Grunde werden den Reinigungsmitteln üblicherweise noch mindestens ein Bleichmittel und/oder mindestens ein desinfizierendes Mittel zugesetzt, damit auch die restlichen Verschmutzungen zumindest optisch entfernt werden. Üblicherweise werden Flecken nach dem Ablösen von Fett- und Pigmentverschmutzungen oxidativ entfernt.

Hierzu werden häufigerweise chlorabspaltende Chemikalien verwendet, welche darüber hinaus durch ihr hohes Oxidationspotential gleichzeitig desinfizierend wirken. Durch eine derartige Oxidation wird jedoch häufig nur der farbgebende Anteil der Flecken zerstört, wobei die restlichen unlöslichen Substanzen weiterhin mit der Grundsubstanz verschmutzt bleiben. Durch ihre hohe Reaktivität hat jedoch die Chlorbleiche zum Nachteil, daß sie farbige Textilien angreift und in vielen Fällen den Farbton verändert bzw. verfärbt. Darüber hinaus greift die stark wirkende Chlorbleiche die zu reinigenden Materialien insbesondere Textilien an, so daß bei einem mehrfachen Waschen deren Grundstruktur zerstört wird, was bei Textilien zu einer erhöhten Brüchigkeit führt.

Es ist daher bereits versucht worden, die oxidative Bleiche mittels Peressigsäure durchzuführen. Dieses weist zwar für sich allein eine ausreichende desinfizierende Wirkung auf, jedoch zeigt sie ein zu geringes Eindringungsvermögen in poröses Material was insbesondere bei Textilien zu einer unzureichenden Sterilisationswirkung führt. Darüber hinaus weist auch die Peressigsäure, welche in Reinigungsmitteln aus Perboraten sowie abgespaltenen Acylresten gebildet wird, ebenfalls wie die Chlorbleiche eine oxidative Wirkung auf, wenn auch in einem geringeren Maße.

Diese oxidative Wirkung ist zwar ausreichend für den Farbflecken zerstörenden Bleicheffekt und ist für viele Materialien schonender als andere Bleichmittel, jedoch ist ihre desinfizierende Wirkung nicht in allen Fällen ausreichend. So werden

beispielweise aerobe Sporenbildner nicht entfernt. Darüber hinaus führt die Anwendung von Persäuren bei Wolle zu einer erheblichen Schädigung.

Schließlich reagieren Peroxidverbindungen mit Eiweißverschmutzungen unter Alterung des Eiweißkörpers insbesondere bei Blutflecken. Gealtertes Eiweiß wird jedoch mit den üblichen Einwirkzeiten von Reinigungsmitteln nicht mehr oder nur unvollständig entfernt.

Die Erfindung hat daher zum Ziel ein Reinigungsmittel bereitzustellen welches neben guten Reinigungseigenschaften eine sterilisierende Wirkung aufweist, jedoch selbst nicht-toxisch ist.

Bioaktive Gläser sind bereits seit langem bekannt und beispielsweise zusammenfassend von Larry L. Hench und John K. West in "Biological Applications of Bioactive Glasses", Life Chemistry Reports 1996, vol. 13, p. 187 - 241 oder in "An Introduction to Bioceramics", L. Hench und J. Wilson, eds. World Scientific, New Jersey (1993) beschrieben. Bioaktive Gläser zeichnen sich im Gegensatz zu herkömmlichen Gläsern dadurch aus, dass diese in einem wässrigen Medium löslich sind und an ihrer Oberfläche eine Hydroxylapatitschicht ausbilden. Die gängigsten bioaktiven Gläser werden entweder als Schmelzglas hergestellt, wobei diese dann gegenüber normalen Fenster- oder Flaschengläsern einen deutlich geringeren Anteil an SiO_2 und einen wesentlich höheren Anteil an Natrium aufweisen oder sie sind sogenannte Sol-Gel-Gläser, welche dann, im Gegensatz zu Schmelzgläsern einen hohen

Anteil von Siliziumoxid sowie einen geringen bis gar keinen Anteil an Natrium enthalten können.

Die wesentlichen Eigenschaften von bioaktivem Glas sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der US-A 5,074,916 beschrieben. Danach unterscheidet sich bioaktives Glas von herkömmlichen Kalk-Natrium-Silikat-Gläsern dadurch, dass es lebendes Gewebe bindet.

Derartige bioaktive Gläser werden beispielweise zur Heilung von Knochenschäden, insbesondere als synthetisches Knochentransplantat verwendet. Darüber hinaus werden sie zur Heilung von chronischen Wunden, insbesondere bei diabetischen Geschwüren, sowie bei Druck- und Liegewunden in der Geriatrie mit Erfolg eingesetzt. So konnten beispielsweise John E. Rectenwald, Sean Lee und Lyle L. Moldawer et. al. (Infection and Immunity, zur Publikation eingereicht) zeigen, daß bioaktives Glas bei der Maus eine inflammatorische Wirkung zeigt, welche durch eine Stimulierung der Interleukin-6 (IL-6) - Aktivität bei gleichzeitiger Inhibierung der entzündungsstimulierenden Cytokine TNF-alpha, IL-1-alpha und IL-10 sowie MPO (Myeloperoxidase) (siehe auch 19. Annual Meeting, Surgical Infection Society 1999 28.4.-01.05.1999).

Darüber hinaus ist von E. Allen, et. al. (Departments of Microbiology in Periodontology Eastman Dental Institut) bekannt, daß ein bioaktives Glas 45-S-5 welches von Bioglas[®] U.S. Biomaterials Alachua, FL. 32615 USA erhältlich ist, eine antibakterielle Wirkung zeigt, welche jedoch nicht mit

normalen Glaskügelchen, sog. Glasbeads (Fenster-
glas) erreicht werden kann.

Derartige biologische aktive Gläser setzen jedoch beachtliche Mengen Ca^{2+} -Ionen frei. Es war daher zu erwarten, daß sie die Wasserhärte beträchtlich erhöhen, was zu einer verstärkten Verkalkung und einer verringerten Reinigungswirkung führt, so daß sich diese nicht für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmittel eignen.

Darüber hinaus war zu erwarten, daß die abrasive Wirkung von Glaspartikeln zu einer mechanischen Schädigung von Materialien, insbesondere bei Textilien, zu einer Zerstörung des Gewebes führt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß das zuvor definierte Ziel mit einem Reinigungsmittel erreicht werden kann, welches bioaktive Glaspartikel enthält. Sie weisen vorzugsweise eine Löslichkeit von größer als 250 μg Alkaliionen pro Gramm Glas auf, wobei unter dem Oberbegriff Alkaliionen auch Erdalkaliionen zu verstehen sind.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß ein Reinigungsmittel, das derartige Glaspartikel enthält, nicht nur gegenüber Viren und Bakterien biozid wirkt, sondern darüber hinaus auch haut- und gewebefreundlich ist, keinerlei allergische Reaktionen verursacht und darüber hinaus auch schwer entfernbare Verschmutzungen wie gealtertes Eiweiß entfernen kann. Überraschenderweise wird durch die Freisetzung von Alkaliionen insbesondere Erdalkaliionen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} , die Waschmittelwirkung nicht vermindert und auch die Verkalkung nicht

verstärkt. Auch die befürchtete Zerstörung bzw. Schädigung des zu reinigenden Materials, insbesondere von textilem Gewebe, wird durch den Zusatz der Glaspartikel nicht bewirkt.

Die Erfindung betrifft somit ein nicht-toxisches Reinigungsmittel mit bioziden und Schmutz entfernenden Eigenschaften zur gemeinsamen Verwendung mit einem Lösungsmittel, umfassend mindestens ein oberflächenaktives Mittel. Die Erfindung ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittel Glaspartikel enthält, welche mehr als 250 μg Alkaliionen bzw. Erdalkaliionen pro g Glaspartikel freisetzen und/oder in einer wässrigen, insbesondere einer physiologischen wässrigen Lösung auf ihrer Oberfläche eine Hydroxylapatitschicht ausbilden. Vorzugsweise setzen die im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthaltenen Glaspartikel mehr als 300 μg , insbesondere mehr als 500 μg Alkaliionen pro g Glaspartikel frei. Besonderes bevorzugt sind hierbei Glaspartikel, welche mehr als 1 mg Alkali-/Erdalkaliionen pro g Glas freisetzen.

Derartige Reinigungsmittel eignen sich nicht nur zum Reinigen und Sterilisieren von Oberflächen und chirurgischen Instrumenten, sondern auch für textile Materialien insbesondere im Sanitär- und Klinikbereich sowie im Gastronomiegewerbe.

Auch als Geschirrspülmittel insbesondere für Geschirrspülmaschinen ist das erfindungsgemäße Reinigungsmittel besonders geeignet.

Die erfindungsgemäß enthaltenen bioaktiven Gläser sind vorzugsweise ein herkömmliches bioaktives

Glas, welches dem Fachmann bestens bekannt ist. Solche Gläser enthalten üblicherweise maximal 60 Gew.% SiO_2 , einen hohen Anteil an Na_2O und CaO sowie Phosphor und zwar in einem hohen Molverhältnis von Calcium zu Phosphor, welches sich meist, jedoch nicht notwendigerweise um etwa 5 bewegt. Kommen solche bioaktiven Gläser mit Wasser oder einer Körperflüssigkeit in Kontakt, dann zeichnen sie sich durch spezielle Reaktionen aus, und zwar werden dabei Natrium- und Calciumionen des Glases durch H^+ -Ionen aus der Lösung in Form einer Kationen-Austauschreaktion ersetzt, wodurch eine Silanol-Gruppen aufweisende Oberfläche entsteht, an welche sich Natrium- und Calciumhydroxid anlagern. Die Erhöhung der Hydroxy-Ionenkonzentration führt an der Glasoberfläche nun zu einer weiteren Reaktion mit dem Siliziumnetzwerk, wodurch weitere Silanolgruppen entstehen, die auch tiefer im Glas liegen können.

Aufgrund des hohen alkalischen pH im Glaszwischenraum entsteht eine gemischte Hydroxylapatit-Phase aus CaO und P_2O_5 , welche auf der SiO_2 -Oberfläche auskristallisiert und in biologischen Materialien mit Mucopolysacchariden, Kollagenen und Glycoproteinen bindet.

Das Molverhältnis von Calcium zu Phosphor ist vorzugsweise > 2 und insbesondere > 3 und ist vorzugsweise < 30 , insbesondere < 20 , wobei Verhältnisse von < 10 besonders bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt sind Reinigungsmittel, die bioaktive Glaspartikel enthalten, welche SiO_2 , CaO , Na_2O , P_2O_5 , CaF_2 , B_2O_3 , K_2O , und/oder MgO aufweisen.

Enthält das Reinigungsmittel bioaktive Glaspartikel aus Schmelzglas, dann weisen diese vorzugsweise bezogen auf das Gesamtgewicht an Glas von 40 - 60 Gew.% SiO_2 , 10 - 30 Gew.% CaO , 10 - 35 Gew.% Na_2O , 2 - 8 Gew.% P_2O_5 , 0 - 25 Gew.% CaF_2 , 0 - 10 Gew.% B_2O_3 , 0 - 8 Gew.% K_2O , und oder 0 - 5 Gew.% MgO auf. Ist das bioaktive Glas ein Schmelzglas, dann liegt die Obergrenze an enthaltendem Siliziumdioxid bei 60 vorzugsweise bei 55 Gew.%, wobei eine Obergrenze von 50 Gew.% besonders bevorzugt ist. Der Gehalt an Natriumoxid beträgt vorzugsweise mehr als 15 Gew.%, insbesondere mehr als 18 Gew.%. Ein Natriumoxid-Gehalt von ≥ 20 Gew.% ist besonders bevorzugt.

Ist das im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthaltene bioaktive Glas ein mittels Sol-Gel-Verfahren hergestelltes bioaktives Glas, dann kann sein Anteil an Siliziumdioxid bedeutend höher liegen als bei Schmelzgläsern und sein Anteil an Natriumoxid gleich 0 sein. Mit einem Sol-Gel-Verfahren hergestellte bioaktive Gläser enthalten vorzugsweise 40 bis 90 Gew.% SiO_2 , 4 bis 45 Gew.% CaO , 0 bis 10 Gew.% Na_2O , 2 bis 16 Gew.% P_2O_5 , 0 bis 25 Gew.% CaF_2 , 0 bis 4 Gew.% B_2O_3 , 0 bis 8 Gew.% K_2O und/oder 0 bis 5 Gew.% MgO .

Der Gehalt an Phosphoroxid beträgt bei beiden der zuvor beschriebenen Arten von bioaktiven Gläsern vorzugsweise mindestens 2 Gew.%, insbesondere mindestens 4 Gew.%.

Die mikrobiozid wirkenden Glasteilchen sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in einer durchschnittlichen Korngröße d_{50} von $\leq 400 \mu\text{m}$, ins-

besondere $\leq 250 \mu\text{m}$ enthalten, wobei Korngrößen von $\leq 100 \mu\text{m}$ besonders bevorzugt sind. Prinzipiell bewirkt ein höheres Verhältnis von Oberfläche zu Gewicht bzw. Volumen eine höhere sterilisierende biozide Wirkung als bei größeren Partikeln. Eine besonders hohe biozide Wirkung wird beispielsweise mit Teilchen in durchschnittlichen Größen von $< 50 \mu\text{m}$, insbesondere von $< 20 \mu\text{m}$ bzw. $< 10 \mu\text{m}$ erreicht, wobei Partikelgrößen von $< 5 \mu\text{m}$ besonders bevorzugt sind.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß im praktischen Bereich Partikelgrößen im Bereich von $2 - 60 \mu\text{m}$, insbesondere von $2 - 50 \mu\text{m}$, vorzugsweise $2 - 20 \mu\text{m}$ durch ihre abrasive Wirkung die mechanische Entfernung von Schmutzpartikeln und damit die Reinigungswirkung besonders unterstützen.

Darüber hinaus weist das erfindungsgemäße Reinigungsmittel eine proteinabbauende, d.h. eine solubilisierende Wirkung auf. Diese Wirkung wird auch bei gealterten, d.h. denaturierten Proteinen erreicht.

Die gewünschte sterilisierende, keimtötende Wirkung wird mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln bereits allein ohne weitere Zusätze insbesondere ohne Ag^+ , Cu^+ , Cu^{2+} und/oder Zn^+ freisetzende Additive erreicht. Trotzdem kann deren Zusatz zur Erreichung synergistischer Effekte erwünscht sein. Die biozide Wirkung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels kann durch die Zugabe weiterer sterilisierender und keimtötender Mittel oder antibiotisch wirkender Mittel in synergistischer Weise verstärkt werden.

Obwohl durch den erfindungsgemäßen Zusatz von Glaspartikeln zu einem Reinigungsmittel zu erwarten war, daß insbesondere bei kalkhaltigen Wasser ein erhöhter Zusatz von Komplexbildnern notwendig sein müßte, um Kalk- und damit auch Schmutzränder auf dem gereinigten Material zu verhindern, hat es sich gezeigt, daß hier überraschenderweise der Zusatz von Antikalkmitteln wie Komplexbildnern, beispielsweise von Polyphosphaten, deutlich verringert werden kann bzw. ganz auf diese verzichtet werden kann ohne daß die befürchteten Kalkabscheidungen entstehen. Vielmehr werden bestehende Kalkreste durch die abrasive Wirkung der Glaspartikel zusätzlich entfernt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel, bezogen auf die Trockensubstanz, die Glaspartikel in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, bzw. bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis 7 Gew.-%, insbesondere bis 5 Gew.-%. Die Mindestmenge beträgt 0,01 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-%, wobei mindestens 0,5 Gew.-% bzw. 1 Gew.-% besonders bevorzugt sind. Übliche Mengenbereiche betragen 1 - 4 Gew.-%.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Reinigungsmittel welches es dadurch gekennzeichnet ist, daß man Surfactantien, insbesondere eine Mischung verschiedener Surfactantien, insbesondere Tensiden mit den zuvor definierten Glaspartikeln vermischt und ggf. mit einem Lösungsmittel verdünnt.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung derartiger Reinigungsmittel zur Reinigung von Oberflächen, chirurgischen Material, Getränkeflaschen sowie in oder auch als Geschirrspülmittel. Eine weitere besondere Verwendung betrifft die Reinigung von Textilien insbesondere für Klinik, Klinikpersonal und in der Gastronomie.

Patentansprüche:

1. Nicht-toxisches Reinigungsmittel mit bioziden und schmutzentfernenden Eigenschaften zur gemeinsamen Verwendung mit einem Lösungsmittel umfassend mindestens ein oberflächenaktives Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es Partikel aus bioaktivem Glas enthält.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bioaktive Glas mindestens 300 µg Alkaliionen pro Gramm Glaspartikel freisetzt.
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaspartikel eine durchschnittliche Teilchengröße von kleiner 400 µm aufweisen.
4. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaspartikel eine durchschnittliche Teilchengröße von kleiner 100 µm aufweisen.
5. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als oberflächenaktives Mittel Tenside enthält.
6. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das bioaktive Glas 40 - 60 Gew. % SiO₂, 10 - 30 Gew. % CaO, 10 - 35 Gew. % Na₂O, 2 - 8 Gew. % P₂O₅, 0 - 25 Gew. % CaF₂, 0 - 10 Gew. % B₂O₃, 0 - 8 Gew. % K₂O, und 0 - 5 Gew. % MgO enthält.

7. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bezogen auf sein Gesamtgewicht an Feststoffen 1 - 7 Gew. % an bioaktiven Glaspartikeln enthält.

8. Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein oberflächenaktives Mittel mit bioaktiven Glaspartikeln versetzt, welche pro Gramm Glaspartikel mindestens 250 µg an Alkaliionen freisetzen.

9. Verwendung von Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1-8 zur Reinigung von Gegenständen und/oder Oberflächen.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand ein textiles Material ist.

11. Verwendung nach Anspruch 9, als Geschirrspülmittel

12. Verwendung nach Anspruch 9-11 zur Reinigung in der Klinik und Gastronomie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/02230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11D3/48 C11D3/12 A01N59/00

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)
 IPC 7 C11D A01N C03C

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 practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, BIOSIS, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 155 870 A (JORGENSEN JENS L) 22 May 1979 (1979-05-22) example 3 -----	1, 3-5, 7-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

8 November 2000

Date of mailing of the international search report

15/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Saunders, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/02230

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4155870 A	22-05-1979	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/DE 00/02230

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C11D3/48 C11D3/12 A01N59/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D A01N C03C

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)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, BIOSIS, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 155 870 A (JORGENSEN JENS L) 22. Mai 1979 (1979-05-22) Beispiel 3 -----	1, 3-5, 7-9

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" älteres Dokument, 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 anderen 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

8. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saunders, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/02230

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4155870 A	22-05-1979	KEINE	