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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. August 2007 (23.08.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/093627 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
A01N 25/08 (2006.01) *A01P 1/00* (2006.01)
A01N 59/16 (2006.01) *C09D 5/14* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/051478

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2007 (15.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102006007515.3 16. Februar 2006 (16.02.2006) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **SACHTLEBEN CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Dr.-Rudolf-Sachtleben-Strasse 4, 47198 Duisburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **AMIRZADEH-ASL, Djamschid** [DE/DE]; Tervoortstrasse 8, 47445 Moers (DE).

(74) Anwalt: **SCHERZBERG, Andreas**; Patente, Marken & Lizenzen, C/o Chemetall Gmbh, Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt Am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

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.

WO 2007/093627 A2

(54) **Title:** BIOCIDAL COMPOSITION

(54) **Bezeichnung:** BIOZIDE ZUSAMMENSETZUNG

(57) **Abstract:** The present invention relates to a biocidal composition, a method for its production and the use of the biocidal composition.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine biozide Zusammensetzung, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der bioziden Zusammensetzung.

Biozide Zusammensetzung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine biozide Zusammensetzung, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der bioziden Zusammensetzung.

Insbesondere behandelt die vorliegende Erfindung eine biozide Zusammensetzung auf der Grundlage von Zinksulfid, Zinkoxid, Bariumsulfat, Lithoponen, Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, und/oder Zeolithen, vorzugsweise auf der Grundlage von Zinksulfid, Zinkoxid, Bariumsulfat, und/oder Lithoponen.

Biozide (von griechisch/latenisch: Lebenstöter) sind Wirkstoffe, die in einer Vielzahl von Produkten verwendet werden, um, je nach Einzelfall, ein breites Spektrum an Organismen von Viren, Bakterien, Algen, Pilzen, Insekten bis hin zu Weichtieren und Nagetieren abzutöten. Auf dem Markt gibt es rund 8.000 Biozid-Produkte, die Klein- und Kleinstlebewesen beseitigen, abschrecken oder dezimieren, die für den Menschen in bestimmten Situationen unerwünscht sind. Dazu zählen vor allem Mittel gegen Bakterien, Algen und Pilze, aber auch solche gegen Spinnen, Mäuse, Ratten, Fliegen oder Mücken. Typische Biozid-Produkte sind Holzschutzmittel, Insektensprays für den Haushalt, schimmelwidrige Wandfarben für Bad oder Küche, antibakterielle Haushaltsreiniger, Desinfektionssprays und Lockfallen gegen Kleidermotten. Weit gehend gelangen Biozid-Produkte als gebrauchsfertige Artikel an den Verbraucher. So sind Textilien mit dem Gütezeichen „Wollsiegel“ immer mit Mottenschutz ausgerüstet.

Entsprechend ihrer Wirkung gegen verschiedene Organismengruppen spricht man von Mikrobiziden (gegen Mikroorganismen), Insektiziden (gegen Insekten), Molluskiziden (gegen Weichtiere), Rodentiziden (gegen Nager) und so fort. Zu den Mikrobiziden zählen die Algizide, Bakterizide, Fungizide und Viruzide.

Algizide sind Verbindungen, die Algen abtöten oder deren Wachstum oder Vermehrung hemmen. Anstrichalgizide sind in Anstrichmitteln homogen verteilt, damit daraus hergestellte Anstriche dauerhaft gegen Bewuchs durch Algen geschützt sind, auch unter ungünstigen Bedingungen, wie Einwirkung von Regen und Licht. Daraus folgt, dass Anstrichalgizide praktisch unlöslich in Wasser und lichtstabil sind. Es wird auch erwartet, dass Anstrichalgizide den Anstrich nicht verfärben, nicht flüchtig, wenig toxisch und mit anderen Anstrichmittelkomponenten verträglich sind. Beispiele für Anstrichalgizide sind Chlorthalonil, Diuron und Dichlofluanid.

Fungizide sind Mikrobizide, die Pilze und deren Sporen abtöten. Sie werden unter anderem im Holzschutz gegen Bläue (Holz verfärbende Pilze) und Holz zerstörende Pilze eingesetzt, aber auch, um das Wachstum von Schadpilzen auf Lebensmitteln, Textilien, Wänden, Papier, Holz, Leim, Farben, Schmiermitteln und selbst Treibstoffen etc. zu verhindern.

Antifouling-Anstrichen sind Anstriche, die im Unterwasserbereich von Schiffen, Bohrtürmen etc. aufgebracht werden und dort Bewuchs hemmend wirken. Charakteristisch für Antifouling-Anstriche ist der Gehalt an algizid und fungizid wirkenden Verbindungen, üblicherweise Kupferoxid und zinnorganische Verbindungen, wobei insbesondere die Zinnorganyle ökologisch bedenklich sind.

In Anwendungen wie beispielsweise Lacken, Farben, Kunststoffen, medizinische Produkten etc. werden als Biozide, insbesondere als Mikrobizide, Metallionen eingesetzt, insbesondere in Form von Zusammensetzungen auf der Grundlage von Metallsalzen. Bei den Metallionen handelt es sich insbesondere um Schwermetallionen, beispielsweise Kupfer-, Silber-, Zinn- und Nickelionen.

Für die Behandlung von Wasser werden im Stand der Technik beispielsweise wasserlösliche anorganische Metallsalze wie Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferchlorid für den Einsatz als Algizide oder Bakterizide für die Behandlung vorgeschlagen. Die Verwendung von Kupfer oder Kupferionenquellen hat jedoch unter anderem den Nachteil, dass Kupferionen in alkalischen oder nahe alkalischen

Medien mit natürlich vorkommenden Anionen reagieren und als unlösliche Salze, beispielsweise als Carbonate, Oxide oder Hydroxide, ausfällen. Diese pH-Wert abhängige Ausfällung führt zu Verlusten an Biozidaktivität, da dann keine Kupferionen mehr zur Verfügung stehen.

Außerdem sind Kupfersalzbiozide wirksamer gegen Algen als gegen Bakterien und andere Pathogene. Um daher eine signifikante biozide Aktivität von Kupfersalzen gegen Bakterien zu erreichen, sind höhere Kupferkonzentrationen notwendig, was nicht gewünscht ist. Sollen mit kupfersalzhaltigen Algiziden auch Bakterien oder andere Pathogene wirksam sein, so erfordert dies im Allgemeinen den Einsatz von zusätzlichen Bioziden.

Aus dem Stand der Technik ebenfalls bekannt ist die Herstellung und Verwendung von mikrobiziden Zusammensetzungen in anorganischen Trägern wie beispielsweise den Oxiden von Titan, Magnesium, Aluminium, Silizium, von Bariumsulfat sowie von Zeolithen, insbesondere für die Verwendung in Polymeren (US-A-4,525,410, US-A-4,775,585, US-A-4,906,466).

EP-B-1463411 offenbart die Verwendung von Zinksulfid als Mittel gegen Milben. Zinksulfid wird dabei in Formulierungen zum Schlichten von Fäden, Fasern, und Filamenten sowie in einer flüssigen oder festen Zusammensetzung für die Reinigung oder Behandlung von textilen Oberflächen eingesetzt.

Im Stand der Technik ist jedoch keine technische Lehre offenbart, die es ermöglicht, eine biozide Zusammensetzung bereitzustellen, die durch die Kombination anorganischer Feststoffe und biozid wirkender Stoffe in verschiedenen Anwendungen je nach Erforderlichkeit als Algizid und/oder Fungizid und/oder antibakteriell wirkt.

Auch ist im Stand der Technik ist keine technische Lehre offenbart, die das Problem behebt, dass bestimmte anorganische Feststoffe, beispielsweise die Pigmente wie Zinkoxid, Zinksulfid, Titandioxid, und Lithopone, nur eine sehr verlangsamte

Wirksamkeit gegen Algen sowie Bakterien und/oder andere Pathogene aufweisen. Außerdem sind Zinkoxid, Zinksulfid, Titandioxid und Lithopone grundsätzlich wirksamer gegen Algen als gegen Bakterien und andere Pathogene. Zum Erreichen einer signifikanten bioziden Aktivität ist es gemäß dem Stand der Technik erforderlich, hohe Konzentrationen einzusetzen, was nicht gewünscht ist. Bariumsulfat ist sogar vollkommen inert, das heißt, es zeigt auch in hohen Konzentrationen keinerlei biozide Aktivität.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

Insbesondere Aufgabe der Erfindung ist es, eine biozide Zusammensetzung bereitzustellen, die je nach Anwendung und Bedarf als Algizid und/oder Fungizid und/oder antibakteriell wirkt.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine biozide Zusammensetzung bereitzustellen, die sowohl gegen Algen als auch gegen Pilze als auch gegen Bakterien wirkt.

Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung soll diese Zusammensetzung in verschiedenen Anwendungen wie Lacke und Farben, beispielsweise Wasserfarben bzw. auf Wasser basierenden Farben, Beschichtungen, Rauputz bzw. Putzschichten, Lasuren, Imprägnierungen, semidicken Beschichtungen, Kunststoffen, medizinische Gegenständen eingesetzt werden können.

Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung soll die biozide Zusammensetzung aus anorganischen Feststoffen bestehen, vorzugsweise aus Pigmenten, Füllstoffen und/oder nanoskaligen Partikeln, wobei unter nanoskaligen Partikeln solche verstanden werden, deren durchschnittliche Teilchengröße unterhalb von 250 nm liegt.

Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung sollen die eingesetzten anorganischen Feststoffe vorzugsweise selbst biozide Eigenschaften besitzen.

Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung sollen die Pigment- bzw. Füllstoffeigenschaften der anorganischen Feststoffe erhalten bleiben.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine neue Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen, welche in der Endanwendung eine biozide Wirkung aufweist.

Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung soll die neue Beschichtungszusammensetzung eine höhere, sofortige und lang anhaltende Wirksamkeit gegenüber Algen, Pilze und/oder Bakterien aufweisen. Darüber hinaus soll diese Beschichtungszusammensetzung als Antifouling-Anstrich verwendbar sein und bei Schiffen und anderen marinen Fahrzeugen, Geräten und Vorrichtungen den Bewuchs von marinen Lebewesen wie Algen, Muscheln, Krebsen etc. verhindern.

Überraschenderweise wurden die Aufgaben durch die Merkmale des Hauptanspruches gelöst. Vorzugsweise Ausgestaltungen finden sich in den Unteransprüchen.

Insbesondere wurde überraschenderweise gefunden, dass die oben genannten Aufgaben durch anorganische Feststoffe gelöst werden, die mit einem oder mehreren biozid wirkenden Stoffen, insbesondere Metallsalzverbindungen, oberflächenmodifiziert wurden.

Als anorganischer Feststoff können alle als Pigment oder Füllstoffe verwendbaren Verbindungen, beispielsweise Zinksulfid, Zinkoxid, Bariumsulfat, Schwerspat, Glimmer, Talkum, Kaolin, Lithopone, Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Zeolithe, Eisenoxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydrioxid, Kohlenstoff, insbesondere Graphit, eingesetzt werden. Der Feststoff kann sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs sein.

Zur Oberflächenmodifizierung werden vorzugsweise Metallsalze, die eine biozide Eigenschaft aufweisen, eingesetzt. Dabei können als Metallsalze anorganische oder organische Substanzen, einzeln oder in Mischung, verwendet werden. Als

Ausgangmaterial für die Oberflächenmodifizierung der anorganischen Feststoffe können die Verbindungen oder Salze von Metallen, beispielsweise von Zink, Kupfer, Silber und/oder Zinn, vorzugsweise von Zink, Anwendung finden.

Grundsätzlich können alle löslichen oder schwerlöslichen Salze biozid wirkender Metalle einzeln oder in Mischung zur Oberflächenmodifizierung anorganischer Feststoffe verwendet werden.

Die Zugabemenge der Metallsalze liegt bezogen auf die Masse des anorganischen Feststoffes bei 0,01 bis 50 Gew-%, bevorzugt bei 0,1 bis 30 Gew-%, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 20 Gew-%.

Die mittlere Teilchengröße der anorganischen Feststoffe, soweit sie nanoskalig sind, liegt zwischen 200 und 1 nm, bevorzugt zwischen 120 und 2 nm, besonders bevorzugt zwischen 100 und 4 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 80 und 5 nm.

Die mittlere Teilchengröße der anorganischen Feststoffe, soweit sie nicht nanoskalig sind, liegt zwischen 0,25 und 500 µm, bevorzugt zwischen 0,3 und 200 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 30 µm.

Dabei können die Teilchen unterschiedliche Formen aufweisen, beispielsweise Plättchen-, Nadel-, Kugel- oder epitaktische Form.

Als anorganische Feststoffe werden vorzugsweise Stoffe verwendet, die selbst eine biozide Eigenschaft, beispielsweise algizid und/oder mikrobizid aufweisen. Insbesondere werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen bioziden Zusammensetzung Zinkoxid, Zinksulfid, Titandioxid und/oder Lithopone verwendet.

Außerdem kann erfindungsgemäß auch Bariumsulfat eingesetzt werden.

Als Metallsalze werden bevorzugt Zinksalze eingesetzt, beispielsweise Zinksulfat (Hepta- und/oder Monohydrat), Zinkchlorid, Zinknitrat, Zinkbromit, Zinkjodit, Zinkborat, Zinkfluorid, Zinkacetat, Zinkcitrat, Zinkacetylacetonat, Zinkformiat,

Zinklactat, Zinkoxalat, Zinksalicylat, Zinklaurat, Zinkvalerat, Zinkstearat, Zinkphospat oder Mischungen mindestens zwei dieser Stoffe.

Besonders bevorzugt werden organische Zinksalze eingesetzt, beispielsweise Zinkacetat, Zinkcitrat, Zinkacetylacetonat, Zinkformiat, Zinksalicylat, Zinkbenzoat oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Stoffe. Besonders bevorzugt werden Zinkacetat, Zinkcitrat, Zinkoxalat oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Stoffe eingesetzt.

Die Zusammensetzung kann nach an sich bekannten Verfahren hergestellt, werden, beispielsweise durch Mischen der erfindungsgemäßen Bestandteile. Dabei können die Oberflächen der anorganischen Feststoffe vorzugsweise modifiziert werden.

Bei der Oberflächenmodifizierung der anorganischen Feststoffe durch die entsprechenden Metallsalze können alle möglichen Varianten, die dem Stand der Technik entsprechen und bekannt sind, verwendet werden. Zum Beispiel kann die Oberflächenmodifizierung bei der Fällung der anorganische Feststoffe, bei der Behandlung der anorganischen Feststoffe in Suspension vor der Trocknung oder auch vor oder nach der Mahlung durchgeführt werden.

Die feinteiligen, anorganischen Feststoffe liegen bevorzugt als wässrige Suspension oder als Filterkuchen (pastenförmig oder als Teig) vor. Vorteilhaft ist es, einen Filterkuchen ungetrocknet, beispielsweise aus laufender Produktion einzusetzen.

Die Trocknung der mit den Metallsalzen versehenen Suspension bzw. des mit den Metallsalzen versehenen Filterkuchens kann mittels üblicher Trocknungsaggregate erfolgen. Bevorzugt werden Sprühtrockner, Mahltrockner oder Vakuumtrockner verwendet.

Im Falle der Oberflächenbehandlung der anorganischen Feststoffe nach der Trocknung kann die Zugabe der biozid wirkenden Verbindungen in flüssiger Form oder in Pulverform erfolgen. Zur Homogenisierung der Mischung können die üblichen Mischaggregate, beispielsweise Pflugscharmischer oder Trommelmischer, verwendet werden. Je nach eingesetzter Verbindung kann vor, während und nach der Mischung

eine Temperaturbehandlung durchgeführt werden. Falls notwendig, kann eine nachträgliche Mahlung erfolgen. In diesem Falle werden vorzugsweise die Mischungen einer Dampfstrahl-, Luftstrahl- oder einer Stiftmahlung unterzogen.

Eine andere Möglichkeit, Metallsalze auf der Oberfläche der anorganischen Feststoffe zu modifizieren, ist die direkte Behandlung der anorganischen Feststoffe mit der entsprechenden Säure. Dabei werden beispielsweise durch die Behandlung von Zinksulfid, Zinkoxid, Zinksulfid, Titandioxid, Bariumsulfat und/oder Lithoponen mit entsprechenden Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Flusssäure, Salzsäure, Bromsäure, Iodsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Peroctansäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, des Acetylacetons oder einer Fettsäure die gewünschten Zinksalze gebildet. Dabei können die Säuren einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

Zur Oberflächenbehandlung der anorganischen Feststoffe mit Säuren können alle möglichen Verfahrensweisen, die bekannt sind, eingesetzt werden. Dabei kann die Behandlung während der Fällung, vor der Trocknung, nach der Trocknung, vor der Mahlung oder auch nach der Mahlung erfolgen.

Die Zugabemenge an Säuren wird so gesteuert, dass sich die Menge der gebildeten Metallsalze bezogen auf die Masse des anorganischen Feststoffe bei 0,01 bis 50 Gew-%, bevorzugt bei 0,1 bis 30 Gew-%, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 20 Gew-% liegt.

Die erfindungsgemäße biozid wirkende Zusammensetzung kann je nach Verwendungsbereich als Pulver, Paste, Suspension oder Slurry vorliegen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist im Einzelnen:

- eine biozide Zusammensetzung, die anorganische Feststoffe enthält, wobei es sich bei den anorganischen Feststoffen um Pigmente und/oder Füllstoffe handelt, wobei
  - es sich bei den anorganischen Feststoffen um Zinksulfid, Zinkoxid,

Bariumsulfat, Schwerspat, Glimmer, Talkum, Kaolin, Lithopone, Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Zeolithe, Eisenoxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Kohlenstoff, insbesondere Graphit, oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Stoffe handelt;

- die anorganischen Feststoffe in Form von nanoskaligen und/oder nicht nanoskaligen Partikeln vorliegen,

- der mittlere Teilchendurchmesser der anorganischen Feststoffe, soweit sie nanoskalig sind, zwischen 200 und 1 nm, bevorzugt zwischen 120 und 2 nm, besonders bevorzugt zwischen 100 und 4 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 80 und 5 nm beträgt,

- der mittlere Teilchendurchmesser der anorganischen Feststoffe, soweit sie nicht nanoskalig sind, zwischen 0,25 und 500 µm, bevorzugt zwischen 0,3 und 200 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 30 µm beträgt,

- die anorganischen Feststoffe in Plättchen-, Nadel-, Kugel- und/oder epitaktischer Form, vorliegen

- und / oder die Oberfläche der anorganischen Feststoffe modifiziert ist, bevorzugt mit einem Metallsalz, wobei

  - es sich bei dem Metallsalz um ein Salz des Zinks, des Kupfers, des Silbers, des Zinns oder um Mischungen aus mindestens zwei dieser Metallsalze handelt,

  - es sich bei dem Metallsalz um ein Metallsalz der Schwefelsäure, Salpetersäure, Flusssäure, Salzsäure, Bromsäure, Iodsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Peroctansäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, des Acetylacetons, einer Fettsäure oder um eine Mischung aus mindestens zwei der Salze

dieser Säuren handelt, wobei als Fettsäure eine C_1- bis C_{18}-Fettsäure, vorzugsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Stearinsäure oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Säuren bevorzugt ist,

- es sich bei dem Metallsalz vorzugsweise um ein Metallsalz der Essigsäure, der Oxalsäure oder der Zitronensäure handelt,

- es sich es sich bei dem Metallsalz um ein Zinksalz handelt, bevorzugt ausgewählt aus den anorganischen Zinksalzen Zinksulfat, vorzugsweise Zinksulfatheptahydrat oder Zinksulfatmonohydrat, Zinknitrat, Zinkfluorid, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkiodid, Zinkborat, und/oder den organischen Zinksalzen Zinkformiat, Zinkacetat, Zinkvalerat, Zinklaurat, Zinkstearat, Zinkphosphat, Zinkoxalat, Zinklactat, Zinkcitrat, Zinksalicylat, Zinkbenzoat, Zinkacetylacetonat, oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Salze, besonders bevorzugt ausgewählt aus Zinkacetat, Zinkoxalat, Zinkcitrat oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Metallsalze

- und / oder der Anteil des Metallsalzes, bezogen auf die Masse des anorganischen Feststoffes, 0,01 bis 50 Gew;-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew;-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew;-% beträgt;

- eine wie oben beschriebene biozide Zusammensetzung, die als Pulver, Paste, Suspension oder Slurry vorliegt;

- eine wie oben beschriebene biozide Zusammensetzung, wobei die anorganischen Feststoffe algizide, fungizide und/oder antibakterielle Eigenschaften aufweisen;

- eine wie oben beschriebene biozide Zusammensetzung, wobei das Metallsalz algizide, fungizide und/oder mikrobizide Eigenschaften aufweist;

- eine wie oben beschriebene biozide Zusammensetzung, wobei diese eine hohe, sofortige und lang anhaltende Wirksamkeit gegenüber Algen, Pilze und/oder Bakterien aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin

- ein Verfahren zur Herstellung einer wie oebn beschriebenen bioziden Zusammensetzung, bei dem ... und die Oberfläche der anorganischen Feststoffe bei und/oder nach deren Fällung modifiziert wird, wobei
  - die Oberfläche der anorganischen Feststoffe vor, während und/oder nach der Trocknung modifiziert wird,
  - die Oberfläche der anorganischen Feststoffe vor, während und/oder nach der Mahlung modifiziert wird
  - und / oder die Oberfläche der anorganischen Feststoffe durch die Behandlung mit einer Säure modifiziert wird, wobei
    - es sich bei der Säure um Schwefelsäure, Salpetersäure, Flusssäure, Salzsäure, Bromsäure, Iodsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Peroctansäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Acetylaceton, eine Fettsäure oder um eine Mischung aus mindestens zwei dieser Säuren handelt, wobei als Fettsäure eine C_1- bis C_{18}-Fettsäure, vorzugsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Stearinsäure oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Säuren bevorzugt ist
    - und / oder es sich bei bei der Säure um Essigsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure handelt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin

- die Verwendung einer wie oben beschriebenen bioziden Zusammensetzung als Algizid, Fungizid und/oder Mikrobiozid;

- die Verwendung einer wie oben beschriebenen bioziden Zusammensetzung zur Hemmung des Bewuchses von marinen Lebewesen wie Algen, Muscheln und Krebsen an Schiffen und anderen marinen Fahrzeugen, Geräten und Vorrichtungen;

- die Verwendung einer einer wie oben beschriebenen bioziden Zusammensetzung als Pigment und/oder Füllstoff;

- die Verwendung einer wie oben beschriebenen bioziden Zusammensetzung zur Herstellung von und/oder zum Einsatz in Lacken, Farben, vorzugsweise Wasserfarben und/oder auf Wasser basierenden Farben, Lasuren, Imprägnierungen, Beschichtungen, Putzen, Kunststoffen und/oder medizinischen Materialien und Geräten.

Patentansprüche

1. Biozide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie anorganische Feststoffe enthält, wobei es sich bei den anorganischen Feststoffen um Pigmente und/oder Füllstoffe handelt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den anorganischen Feststoffen um Zinksulfid, Zinkoxid, Bariumsulfat, Schwerspat, Glimmer, Talkum, Kaolin, Lithopone, Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Zeolithe, Eisenoxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Kohlenstoff, insbesondere Graphit, oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Stoffe handelt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Feststoffe in Form von nanoskaligen und/oder nicht nanoskaligen Partikeln vorliegen.

4. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Teilchendurchmesser der anorganischen Feststoffe, soweit sie nanoskalig sind, zwischen 200 und 1 nm, bevorzugt zwischen 120 und 2 nm, besonders bevorzugt zwischen 100 und 4 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 80 und 5 nm beträgt.

5. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Teilchendurchmesser der anorganischen Feststoffe, soweit sie nicht nanoskalig sind, zwischen 0,25 und 500 µm, bevorzugt zwischen 0,3 und 200 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 30 µm beträgt;

6. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Feststoffe in Plättchen-, Nadel-, Kugel- und/oder epitaktischer Form, vorliegen.

7. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der anorganischen Feststoffe modifiziert ist, bevorzugt mit einem Metallsalz.

8. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metallsalz um ein Salz des Zinks, des Kupfers, des Silbers, des Zinns oder um Mischungen aus mindestens zwei dieser Metallsalze handelt.

9. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metallsalz um ein Metallsalz der Schwefelsäure, Salpetersäure, Flusssäure, Salzsäure, Bromsäure, Iodsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Peroctansäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, des Acetylacetons, einer Fettsäure oder um eine Mischung aus mindestens zwei der Salze dieser Säuren handelt, wobei als Fettsäure eine C_1- bis C_{18}-Fettsäure, vorzugsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Stearinsäure oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Säuren bevorzugt ist.

10. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metallsalz vorzugsweise um ein Metallsalz der Essigsäure, der Oxalsäure oder der Zitronensäure handelt.

11. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich es sich bei dem Metallsalz um ein Zinksalz handelt, bevorzugt ausgewählt aus den anorganischen Zinksalzen Zinksulfat, vorzugsweise Zinksulfatheptahydrat oder Zinksulfatmonohydrat, Zinknitrat, Zinkfluorid, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkiodid, Zinkborat, und/oder den organischen Zinksalzen Zinkformiat, Zinkacetat, Zinkvalerat, Zinklaurat, Zinkstearat, Zinkphosphat, Zinkoxalat, Zinklactat, Zinkcitrat, Zinksalicylat, Zinkbenzoat, Zinkacetylacetonat, oder Mischungen aus mindestens zwei dieser

Salze, besonders bevorzugt ausgewählt aus Zinkacetat, Zinkoxalat, Zinkcitrat oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Metallsalze.

12. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf die Masse des anorganischen Feststoffes, der Anteil des Metallsalzes 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% beträgt.

13. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Pulver, Paste, Suspension oder Slurry vorliegt.

14. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Feststoffe algizide, fungizide und/oder antibakterielle Eigenschaften aufweisen.

15. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallsalz algizide, fungizide und/oder mikrobizide Eigenschaften aufweist.

16. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine hohe, sofortige und lang anhaltende Wirksamkeit gegenüber Algen, Pilze und/oder Bakterien aufweist.

17. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Feststoffe nach an sich bekannten Verfahren gemischt werden und die Oberfläche der anorganischen Feststoffe modifiziert wird, vorzugsweise bei und/oder nach deren Fällung.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der anorganischen Feststoffe vor, während und/oder nach der Trocknung modifiziert wird.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der anorganischen Feststoffe vor, während und/oder nach der Mahlung modifiziert wird.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der anorganischen Feststoffe durch die Behandlung mit einer Säure modifiziert wird.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 20 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Säure um Schwefelsäure, Salpetersäure, Flusssäure, Salzsäure, Bromsäure, Iodsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Peroctansäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Acetylaceton, eine Fettsäure oder um eine Mischung aus mindestens zwei dieser Säuren handelt, wobei als Fettsäure eine C_1- bis C_{18}-Fettsäure, vorzugsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Stearinsäure oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Säuren bevorzugt ist.

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 21 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei bei der Säure um Essigsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure handelt

23. Verwendung einer Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16 als Algizid, Fungizid und/oder Mikrobiozid.

24. Verwendung einer Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Hemmung des Bewuchses von marinen Lebewesen wie Algen, Muscheln und Krebsen an Schiffen und anderen marinen Fahrzeugen, Geräten und Vorrichtungen.

25. Verwendung einer Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16 als Pigment und/oder Füllstoff.

26. Verwendung einer Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von und/oder zum Einsatz in Lacken, Farben, vorzugsweise Wasserfarben und/oder auf Wasser basierenden Farben, Lasuren, Imprägnierungen, Beschichtungen, Putzen, Kunststoffen und/oder medizinischen Materialien und Geräten.