



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 039 298 A1** 2007.02.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 039 298.9**

(22) Anmeldetag: **19.08.2005**

(43) Offenlegungstag: **22.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C03C 21/00** (2006.01)
C03C 4/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

SCHOTT AG, 55122 Mainz, DE

(74) Vertreter:

**Sawodny, M., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
89073 Ulm**

(72) Erfinder:

**Fechner, Jörg Hinrich, Dr., 55118 Mainz, DE;
Schultheis, Ferdinand, 55131 Mainz, DE; Wölfel,
Ute, 55130 Mainz, DE; Pichler-Wilhelm, Sabine,
84028 Landshut, DE; Krause, Cora, Dr., 76835
Burrweiler, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Antimikrobielle Mischung oder Paste zur Ausrüstung von Gläsern oder Glaskeramiken, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine antimikrobielle Mischung oder Paste zur Ausrüstung von Gläsern oder Glaskeramiken mit einer antimikrobiellen Wirkung, umfassend mindestens die drei folgenden Komponenten:

- Komponente a): mindestens ein antimikrobiell wirksames Metallsalz in Form eines Oxids;
- Komponente b): mindestens eine Komponente in Form eines Sulfates und
- Komponente c): mindestens eine organische Matrix, in der das oder die antimikrobiell wirksamen Salze eingebettet sind.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft antimikrobiell ausgerüstete Gläser oder Glaskeramiken, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Stand der Technik

[0002] Antimikrobielle Eigenschaften spielen überall dort eine Rolle, wo Oberflächen besondere Anforderungen erfüllen müssen, beispielsweise im Nahrungsmittelsektor, im privaten oder auch im kommerziellen Bereich, wie beispielsweise bei Kochflächen, d.h. im Bereich außerhalb der beheizten Platten/Flächen, oder für Kühl- und Gefriermöbel, dort insbesondere auf Türsystemen, die gegebenenfalls auch beheizt sein können, Einlegefächern, -böden, -schubladen, Auskleidungen und dergleichen.

[0003] Die bekannten Desinfektionsverfahren zur Reinigung von Oberflächen genügen häufig nicht, um die gewünschte antimikrobielle Wirkung zu erzielen oder aufrecht zu erhalten, eine Reinigung ist nicht immer in vollem Ausmaße wirksam und auch im Hinblick auf die Belastung des Menschen problematisch. So hängt die Wirkung bekannter Reinigungsverfahren von der Sorgfalt, der jeweiligen Reinigungskraft und den Zeitintervallen ab, mit denen diese durchgeführt werden. Die Verkeimung setzt unmittelbar nach der Reinigung wieder ein, wobei einige Bakterien auch eine gewisse Resistenz gegenüber bakteriziden Mitteln entwickeln können, so dass eine Entkeimung nicht in ausreichendem Maße erfolgen kann. Auch bereitet die Reinigung von inneren Oberflächen oder größeren Flächen Schwierigkeiten, wobei zusätzlich bei Verwendung von Reinigungsmitteln die Gefahr von Allergien durch Hautkontakt besteht.

[0004] Daher kommt der antimikrobiellen Wirkung von bestimmten Metallionen, wie Silberionen, eine wachsende Bedeutung zu, die in den unterschiedlichsten Bereichen wie z. B. bei der Wasseraufbereitung oder im medizinischen Bereich eingesetzt werden. Die Metallionen werden hierbei für den Menschen als weitgehend unbedenklich eingestuft.

[0005] Es gibt im Stand der Technik zahlreiche Vorschläge und die unterschiedlichsten Verfahren, Gläsern oder Glaskeramiken antimikrobielle Eigenschaften zu verleihen: So beschreibt beispielsweise die JP 2001192234 ein Aufsprühen von Lösungen, die Silber- oder Zinksalze enthalten, auf die Oberflächen von Natronkalkgläsern, um diesen antimikrobielle und wasserabstoßende Eigenschaften zu verleihen.

[0006] Die EP 0 942 351 B1 beschreibt ein Glassubstrat für einen Touchscreensensor. Die Oberfläche des Glassubstrats enthält ein antimikrobielles Mittel, wie eine Silberverbindung, und ein Silizium-haltiges Bindemittel.

[0007] Beschichtungen für antimikrobielle Külschrankeinlegeböden sind beispielsweise aus der WO 02/40180 A1 bekannt. Demgemäß wird ein antimikrobielles Mittel zu einer Matrix, die ein Epoxy-Acrylat-Harz, einen Adhäsionspromotor und einen freien radikalischen Photoinitiator enthält, zugegeben. Diese das antimikrobielle Mittel enthaltende Matrix wird dann als Beschichtung auf ein Glassubstrat aufgebracht. Die Beschichtung weist eine Dicke von etwa 20 µm auf. Um die Beschichtung noch stabiler zu machen, insbesondere den Abrieb zu vermindern, wird die Beschichtung insbesondere mit UV-Licht gehärtet.

[0008] Derartige beschichtete Artikel haben jedoch den Nachteil, dass ihre Herstellung äußerst zeitaufwendig ist. Die Külschrankböden, obwohl sie sogar zusätzlich gehärtet wurden, weisen zudem nach wie vor eine völlig unzureichende Abriebsbeständigkeit auf. Darüber hinaus Verkratzen derartige organische Schichten sehr leicht, zeigen keine Transparenz und sind bei einer Vielzahl von Anwendungen, insbesondere im Lebensmittelbereich, toxikologisch bedenklich, da diese organischen Substanzen beispielsweise bei direktem Kontakt ohne weiteres in das Fettgewebe von Fleisch und Wurst aufgenommen werden.

[0009] Die EP 1270527 betrifft ein Produkt mit einer Glasschicht, wobei die Glasschicht antibakterielle Metallionen aufweist, die durch einen Ionenaustausch zwischen einem Alkali- oder Erdalkalimetallion und einem Metallion in die Glasschicht eingebracht wurden. Beispielsweise können die antibakteriellen Metallionen eine angereicherte Schicht an der Oberfläche der Glasschicht ausbilden.

[0010] Die US 2002/001604 beschreibt Glasgegenstände, worin eine Komponente mit antibakteriellen, fungiziden oder gegen Algen wirkenden Eigenschaften von der Oberfläche ins Innere des Oberflächenbereiches des Gegenstandes, insbesondere eines Natronkalkglases, diffundiert wird. Hierzu wird die Oberfläche des Ge-

genstands mit einer Dispersion oder Lösung der Komponente beschichtet und eine Wärmebehandlung durchgeführt, beispielsweise im Falle einer Glasplatte auf eine Temperatur von 400 bis 500°C erhitzt, damit die Komponente in den Gegenstand diffundiert.

[0011] Nachteilig am vorangehend geschilderten Stand der Technik ist, dass die Verfahren häufig auf spezielle Gläser, wie beispielsweise Natronkalkgläser, zugeschnitten sind, so dass kein universell einsetzbares Verfahren bekannt ist, um antimikrobielle Eigenschaften zu erreichen. Auch werden die Verfahrensbedingungen zur Erzielung einer optimalen antimikrobiellen Wirkung nicht in ausreichendem Maße auf die Gegebenheiten einer Massenproduktion abgestimmt. Geringe Temperaturen beim Eindiffundieren von Silberionen bedeuten sehr lange und unwirtschaftliche Behandlungszeiten, wobei eine ungenügend große Eindringtiefe der Silberionen in den Gegenstand bedeutet, dass die Silberionen sehr leicht wieder durch ein einfaches Abwaschen aus der Oberfläche entfernt werden und die antimikrobiellen Eigenschaften verloren gehen. Die antimikrobielle Wirkung der bekannten Gläser oder Glaskeramiken ist zudem für manche Anwendungen nicht ausreichend.

[0012] Aus der DE 100 17 701, EP 1 170 264 sowie der EP 0 220 333 sind ferner Zusammensetzungen und Herstellbedingungen für Glaskeramiken bekannt geworden. Der Offenbarungsgehalt dieser Schriften, insbesondere betreffend die Zusammensetzungen sowie die Herstellbedingungen werden vollumfänglich in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung mitaufgenommen.

[0013] In Fortentwicklung des Standes der Technik wird ferner gemäß der WO 2005/042437 A2 sowie der WO 2005/030665 A1 ein Gegenstand mit einer antimikrobiellen Oberfläche durch eine Metallionen-Konzentration, insbesondere einer Silberkonzentration, beschrieben, die in einer Tiefe von etwa 0 bis etwa 2 µm, gemessen ausgehend von der Oberfläche des Gegenstands, höher als 0,6 Gew.-% beträgt. Durch Aufbringen einer Lösung, Dispersion oder Emulsion, die mindestens ein antimikrobiell wirksames Ion oder einen Vorläufer hiervon enthält, auf mindestens einen Teil der Oberfläche des Gegenstands durch ein entsprechendes Verfahren wird eine temporäre Schicht erzeugt, die nach einer Temperaturbehandlung verschwindet, wobei eine antimikrobiell wirksame Menge an Metallionen in die Oberfläche des Substrats diffundiert.

[0014] Wenn antimikrobielle Komponenten, wie beispielsweise Silber, in die Oberfläche eines Gegenstandes hineindiffundiert werden, sammelt sich das Silber an der obersten Schicht der Oberfläche an, d.h. man erhält mit Silber hochdotierte Oberflächenbereiche. Dies führt zu einer in den meisten Fällen unerwünschten gelbgrünen oder braunen Färbung des Gegenstands. Insbesondere bei Verwendung von Silberionen als antimikrobiellem Mittel in einem Gegenstand wie Floatglas tritt eine unerwünschte Gelbgrünfärbung auf, die durch Bildung von metallischen Silber-Nanopartikeln und -Clustern hervorgerufen wird. Das Silber weist jedoch nur in Form von Ionen antimikrobielle Eigenschaften auf. Die Bildung von Silber-Nanopartikeln kann zum Beispiel durch Zinn- und/Eisenverunreinigungen sowie deren Redoxzustand hervorgerufen werden, d.h. Redoxpartner, wie Fe²⁺ oder Sn²⁺, reduzieren die Silberionen. Das reduzierte Silber bildet Silber-Nanopartikel/-Cluster, d.h. eine unerwünschte Konzentrationshäufung des Silbers unter Bildung von Aggregaten oder Clustern tritt auf, die Licht bei etwa 420 nm absorbieren, und eine Gelbgrünfärbung hervorrufen.

[0015] Um dies zu vermeiden, kann beispielsweise eine erheblich geringere Silberkonzentration verwendet werden. Dies kann aber dazu führen, dass die eigentliche antimikrobielle Wirkung des Silbers sehr schnell wieder verschwindet, beispielsweise bei einem Putzen des Gegenstands, oder dass die antimikrobielle Wirkung gar nicht auftritt.

[0016] Ähnliche Probleme wie bei Silbermetallionen treten auch bei Kupfer oder Zinkionen auf, insbesondere bei Verwendung hoher Konzentrationen.

Aufgabenstellung

[0017] Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden, insbesondere eine antimikrobiell wirkende Glas- oder Glaskeramikoberfläche bereitzustellen, die ohne die Beschränkungen und Nachteile aus dem Stand der Technik möglichst vielseitig auf jeder Art von Glas- oder Glaskeramiksubstrat einsetzbar ist. Eine unerwünschte Verfärbung der behandelten antimikrobiell wirkenden Oberflächen soll, trotz Verwendung von Metallsalzen, insbesondere Silbersalzen, nicht erfolgen, und es soll zudem keine Veränderung oder Verschlechterung der ursprünglichen Eigenschaften der Gläser oder Glaskeramiken auftreten. Ferner soll auch ein möglichst einfaches Verfahren zur Herstellung eines derart beschichteten Gegenstandes zur Verfügung gestellt werden, das auch in industriellem Maßstab einsetzbar sein soll. Die antimikrobielle Ausrüstung soll unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Substrats, beispielsweise auch auf ein Dekor, aufbringbar sein.

[0018] Erfindungsgemäß wird in einem ersten Aspekt die Aufgabe durch eine antimikrobielle Mischung (im Folgenden auch als Paste oder Grundpaste bezeichnet) zur Ausrüstung von Gläsern und Glaskeramiken mit einer antimikrobiellen Wirkung gelöst, umfassend mindestens die drei folgenden Komponenten:

- Komponente a): mindestens ein antimikrobiell wirksames Metallsalz in Form eines Oxids;
- Komponente b): mindestens eine Komponente in Form eines Sulfates und
- Komponente c): mindestens eine organische Matrix, in der das oder die antimikrobiell wirksamen Salze eingebettet sind.

[0019] Durch Behandeln mit der erfindungsgemäßen Mischung, welche die drei obigen Komponenten a) bis c) enthält, können Gläsern und Glaskeramiken aller Art die gewünschten antimikrobiellen Eigenschaften verliehen werden.

[0020] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich eine antimikrobielle Ausrüstung von Gläsern und insbesondere Glaskeramiken mittels der erfindungsgemäßen metallhaltigen Mischungen realisieren lässt, ohne dass es zu einer Verfärbung der Gläser und insbesondere Glaskeramiken kommt, wie dies üblicherweise im Stand der Technik beobachtet wird.

[0021] Die einzelnen Komponenten der antimikrobiellen Mischung sollen nachfolgend detailliert erläutert werden:

Die Komponente a) stellt ein Metalloxid dar und ist damit eine antimikrobiell wirkende Komponente der Mischung, Komponente b) kann ebenfalls antimikrobielle Wirkung zeigen. Das antimikrobiell wirksame Salz der Komponente a) kann ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus den Oxiden von Ag, Zn und/oder Cu, insbesondere Ag. Es können auch Mischungen dieser Salze verwendet werden. Selbstverständlich können zusätzlich auch andere antimikrobiell wirksame Salze zum Einsatz kommen.

[0022] Die antimikrobiell wirksame Komponente a) ist zweckmäßigerweise in einer ausreichenden Menge enthalten, um dem Gegenstand eine antimikrobiell wirksame Oberfläche zu verleihen. Die erfindungsgemäße Komponente a) ist vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% in der antimikrobiellen Mischung oder Paste der Erfindung enthalten.

[0023] Die Komponente b) ist im Rahmen der Erfindung nicht weiter beschränkt, sofern eine Sulfat-haltige Verbindung vorliegt. Dies kann beispielsweise sein: ein Kupfersulfat, Silbersulfat, Zinksulfat und/oder Zinnsulfat. Auch die Komponente b) kann demnach antimikrobielle Wirkung haben.

[0024] Das Sulfat hat die besondere Wirkung in der Mischung, dass es zu einer homogenen Dispergierung beiträgt sowie z.B. im Falle des Silbersulfates im Gegensatz zu Silbernitrat (Zersetzung oberhalb von 440°C) nicht oder erst bei relativ hohen Temperaturen (> 1000°C) zur Zersetzung neigt. Weiterhin stabilisiert es den Red-Ox Zustand an der Austauschoberfläche so, dass es nicht zur Reduktion von z.B. Ag²⁺ zu metallischem Silber kommt. Dadurch kann eine Verfärbung des Glases bzw. der Glaskeramik vermieden werden.

[0025] Vorteilhafterweise ist die Komponente b) daher in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% in der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Mischung enthalten.

[0026] Die Komponente c) stellt eine organische Matrix insbesondere für die antimikrobiell wirkende Komponente a) dar und dient als eine Art inerte, flüssiger Träger, mit dem die Komponenten a) und b) gleichmäßig vermischt werden. „Inert“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass keine reaktive Gruppe enthalten ist, die eine unerwünschte Reaktion mit den anderen Komponenten eingeht. Durch die Wahl der Menge der organischen Matrix kann die Konsistenz der Gesamtmischung eingestellt werden. Die Komponenten a), b) und c) ergeben zusammen eine Paste oder pastenartige Masse.

[0027] Die Komponente c) wird in der antimikrobiellen Mischung eingesetzt, um eine homogenes Aufbringen der antimikrobiell wirksamen Verbindungen auf die Glas/Glaskeramikoberfläche zu gewährleisten. Diese Komponente c) verdampft bzw. verbrennt während des Temperschlittes derart, so dass nach dem Temperschlitt keine Rückstände auf der Oberfläche verbleiben, bzw. diese sich in einem nachgeschalteten Reinigungsschlitt einfach entfernen lässt.

[0028] Die organische Matrix kann praktisch jede organische Flüssigkeit sein, die nicht mit den Komponenten a) und b) reaktiv ist. Dies sind beispielsweise organische Öle oder Ölgemische. Beispielhaft einsetzbare Öle sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harzölen, Siebdruckölen und/oder Terpenen.

[0029] Die erfindungsgemäße Komponente c) ist in der Grundpaste bevorzugt in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, noch bevorzugter von 8 bis 20 Gew.-% enthalten.

[0030] Durch bestimmte Mischungen der antimikrobiellen Grundpaste mit Verdünner, wie einer organischen Flüssigkeit, z.B. einem organischen Öl, kann gezielt die Viskosität eingestellt werden.

[0031] Die Viskosität kann beispielsweise eine Rolle für das Aufbringverfahren, mit dem die antimikrobielle Mischung oder Paste auf eine Glas- oder Glaskeramikoberfläche aufgetragen wird, spielen.

[0032] Bei diesem Verdünner kann es sich um praktisch jede organische Flüssigkeit, wie ein organisches Lösungsmittel, handeln, die nicht mit den Komponenten a), b) oder c) reaktiv ist. Dies sind beispielsweise Öle oder Ölgemische. Beispielfähig einsetzbare Öle sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harzölen, Siebdruckölen und/oder Terpenen. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Verdünner um die gleiche Substanz wie Komponente c) in der Grundpaste, jedoch können auch beliebige andere organische Flüssigkeiten als Verdünner zum Einsatz kommen; zum Beispiel sind ebenfalls Kombinationen von Komponente c) mit anderen Lösungsmitteln in Form von Verdünnern möglich.

[0033] Eine erfindungsgemäße Mischung niedriger Viskosität, d.h. mit hohem Anteil an Verdünner hat den Vorteil, dass sie besonders für eine antimikrobielle Ausrüstung mittels eines Sprüeverfahrens geeignet ist. Eine Mischung mit hoher Viskosität, d.h. mit geringem Anteil an Verdünner hat den Vorteil, dass sie besonders für eine antimikrobielle Ausrüstung mittels eines Siebdruckverfahrens geeignet ist.

[0034] Besonders vorteilhafte Mischungsverhältnisse der Komponenten sind solche, bei denen das Mischungsverhältnis Grundpaste (Komponenten a) + b + c) zu organischem Verdünner im Bereich von 1:1 bis 1:6 (Vol %) liegt. Ganz besonders vorteilhaft ist es, wenn das Mischungsverhältnis Grundpaste zu organischer Verdünner-Matrix 1:3 (Vol.%) beträgt. Hierbei können besonders günstige Ergebnisse erhalten werden. Dieser Verdünnungsgrad ergibt eine optimale antimikrobielle Wirkung (Reduzierung der Keime um 4 log-Stufen entsprechend dem ASTM Standardtest E 2180-01) bei gleichzeitiger Vermeidung von Verfärbungen des Glases bzw. der Glaskeramik. Weiterhin ist bei diesem Mischungsverhältnis die Viskosität optimal für einen Siebdruckprozess geeignet.

[0035] Gemäß einer ganz besonders vorteilhaften Ausführungsform einer antimikrobiellen Mischung der Erfindung sind die folgenden Komponenten mit den angegebenen Mengengebieten in der Grundpaste enthalten:

- Komponente a): 15-30 Gew.% Silberoxid,
- Komponente b): 20-50 Gew.% Kupfer-II-sulfat-5-hydrat und
- Komponente c) 8-20 Gew.% Harzöl.

[0036] Besonders vorteilhafte Mischungsverhältnisse bei dieser Ausführungsform sind Paste (Kupfer-II-sulfat-5-hydrat + Silberoxid + Harzöl) zu Verdünner von 1:1 bis 1:6, insbesondere Paste zu Verdünner von 1:3. Der Verdünner kann beispielsweise dasselbe Harzöl wie bei Komponente c) darstellen oder ein anderes geeignetes Öl.

[0037] Selbstverständlich kann die antimikrobielle Mischung der Erfindung in Form der Grundpaste weitere Bestandteile in Form üblicher Additive enthalten.

[0038] Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Mischungen können als so genannte (Farb-)Beizen zum Einsatz kommen.

[0039] Ein zweiter Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Ausrüstung von Gläsern oder Glaskeramiken mit einer antimikrobiellen Wirkung, umfassend die Schritte:

- (1) Aufbringen einer antimikrobiellen Mischung oder Paste gemäß der vorliegenden Erfindung auf eine Glas- oder Glaskeramikoberfläche;
- (2) Einbrennen der Mischung und
- (3) Entfernen der eingebrannten Schicht unter Erhalt von Gläsern oder Glaskeramiken mit einer antimikrobiellen Wirkung.

[0040] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht unabhängig von der Glas- oder Glaskeramikoberfläche dieser antimikrobiellen Eigenschaften zu verleihen, wobei das Verfahren zu keiner Veränderung des Farbortes oder Farbtönen der behandelten Glas- oder Glaskeramikoberfläche und/oder eines gegebenenfalls vorhande-

nen Dekors führt.

[0041] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst in Schritt (1) die bereits beschriebene antimikrobielle Mischung, die beispielsweise eine silberhaltige Beize darstellt, auf die antimikrobiell auszurüstende Glas- oder Glaskeramikoberfläche aufgebracht. Hierzu haben sich die nachfolgend aufgeführten Auftragverfahren als besonders geeignet erwiesen: Siebdruck, Sprühen oder Roll-Coating. Selbstverständlich kann auch jedes andere Auftragverfahren zum Einsatz kommen.

[0042] Die üblicherweise aufgebrachte Schichtdicke der antimikrobiellen Mischung vor dem Einbrand beträgt bevorzugt 1-1000 µm, besonders bevorzugt 1-100 µm, kann aber auch von diesem Bereich abweichen.

[0043] Die Mischung kann direkt auf das Glas oder die Glaskeramik aufgebracht werden, d.h. direkt auf eine unbehandelte oder bereits behandelte Oberfläche oder direkt auf ein gegebenenfalls vorhandenes Dekor.

[0044] Anschließend wird die aufgebrachte Schicht gemäß Verfahrensschritt (2), beispielsweise in einem Ofen, in einem Temperaturbereich von 400 bis 700°C, vorzugsweise im Temperaturbereich von > 400°C und < 600°C, ganz besonders bevorzugt bei Temperaturen von 420°C bis 470°C eingebrannt, wobei Komponente c) sowie der Verdüner teilweise oder ganz verdampfen bzw. verbrennen. Normalerweise bleibt eine Kruste zurück, die in einem Reinigungsprozeß mit Wasser und evtl. leichtem Seifen- bzw. Tensidzusatz mühelos entfernt werden kann.

[0045] Um geeignete antimikrobielle Effekte zu erzielen sind bei den erfindungsgemäßen Verfahren bereits sehr kurze Behandlungszeiten hinreichend. Die Behandlungszeiten können dabei sogar deutlich unter 60 min liegen. Die Zeitspannen zum Einbrennen liegen in der Regel im Bereich von 5-60 min. Vorzugsweise wird das Einbrennen für etwa 15 min durchgeführt. Als Faustregel kann man angeben, dass bei einem Temperaturintervall von 420-470°C etwa eine Zeitspanne von 15 min zum Einbrennen der Schicht ausreichend ist.

[0046] Das Brennen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich beispielsweise in Gasöfen, Kammeröfen, Mikrowellenöfen oder Strahlungsöfen erfolgen. Das Einbrennen der Schicht kann neben einem herkömmlichen Tempern in widerstands- oder gasbeheizten Öfen auch mit IR-Strahlungsheizung oder mit Hilfe von Laserstrahlung (z. B. CO₂-Laser, Neodym YAG-Laser) erfolgen. Die Laserwellenlängen und Leistungen können entsprechend geeignet ausgewählt werden und dienen beispielsweise zum ortsaufgelösten Eindiffundieren von Metallionen. Mittels Laser oder anderen Strukturierungsverfahren können auch definierte antimikrobielle Strukturen auf die Oberflächen aufgebracht werden. Diese können z. B. im Bereich der Biotechnologie eingesetzt werden.

[0047] Durch unterschiedliche Temperaturbehandlungen, beispielsweise Temperaturzyklen, und Zeitspannen beim Einbrennen können, wenn dies gewünscht wird, unterschiedliche Tiefenprofile, d. h. Tiefenverteilungen der antimikrobiellen Metallionen eingestellt werden.

[0048] Durch geeignetes Einbrennen mit entsprechender Temperaturführung/Zeitkontrolle kann z. B. eine Eindiffusion der Metallionen aus der antimikrobiellen Mischung in die Gläser oder die Glaskeramik von nahezu 100 % erreicht werden.

[0049] Das Einbrennen kann mit anderen Temperaturbehandlungen des antimikrobiell auszustattenden Glas- oder Glaskeramik-Gegenstandes kombiniert werden, beispielsweise mit erforderlichen Formgebungsverfahren, Behandlungen zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit, Beschichtungs- oder Dekorationsverfahren.

[0050] Im Falle einer Glaskeramik kann die antimikrobielle Mischung oder Paste direkt auf das Grünglas aufgebracht werden und in Kombination mit dem Keramisierungsschritt in die Glasoberfläche eingebracht werden. Bevorzugt ist jedoch ein Einbrennen der antimikrobiellen Mischung im Anschluß an den Keramisierungsprozess, da während des Keramisierens hohe Temperaturen von bis zu 1000°C erreicht werden, was dazu führen kann, dass die Mischung so fest in die Oberfläche eingebrannt wird, dass sie im anschließenden Waschprozess nicht wieder entfernt werden kann. Weiterhin haben diese hohen Temperaturen den Nachteil, dass die antimikrobiell wirksamen Ionen und hierbei insbesondere Silberoxid sehr tief in das Glas eindiffundieren und so antimikrobiell unwirksam werden. Weiterhin können sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Glaskeramik, wie zum Beispiel E-Modul, Farbe und dergleichen, derart verändern, dass die behandelte Glaskeramik nicht mehr für die gedachte Verwendung geeignet ist.

[0051] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die antimikrobielle Mischung oder Paste daher in einem nachgeschalteten Prozessschritt nach Herstellen des Glases oder der Glaskeramik auf deren Oberfläche und/oder deren Dekor aufgebracht.

[0052] In einem nachgeschalteten Waschprozess gemäß Verfahrensschritt (3) werden die Reste der eingebrannten Schicht wieder von der Oberfläche entfernt. Hierzu wird die auf der Oberfläche verbliebene Schicht beispielsweise mittels Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Seifen, oberflächenaktiven Verbindungen und/oder Reinigungsmitteln von der Oberfläche entfernt. Durch das vorangehende Einbrennen befinden sich die antimikrobiell wirksamen Ionen, wie beispielsweise Silberionen, nunmehr in der Oberfläche des Glases bzw. der Glaskeramik.

[0053] Vorteilhafterweise wird das Verfahren derart geführt, dass die antimikrobiell wirksamen Metallionen in den oberflächennahen Bereichen der Gläser oder Glaskeramik angereichert vorliegen. Dies bedeutet, dass dort die antimikrobiellen Ionen angereichert sind und ihre Konzentration an der Oberfläche viel größer ist, als im Innern des Glases oder der Glaskeramik. Dies ist für den Fachmann ohne weiteres durch Variation von Temperatur- und Zeitkontrolle beim Einbrennen bei jedem Glas- oder Glaskeramiks substrat anhand weniger orientierender Versuche durchführbar. Besonders vorteilhaft ist es, wenn ein antimikrobielles Glas oder eine antimikrobielle Glaskeramik erhalten wird, bei der in einem Bereich, gemessen ausgehend von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von 5 µm ein Metallionengehalt von > 1,0, insbesondere > 2, bevorzugter ≥ 3 Massenprozent vorliegt.

[0054] Ein dritter Aspekt der Erfindung bezieht sich auf die Verwendung einer antimikrobiellen Mischung zur antimikrobiellen Ausrüstung von mindestens einer Glas- oder Glaskeramikoberfläche, erhältlich mit dem oben geschilderten Verfahren.

[0055] Ein vierter Aspekt der Erfindung betrifft ein Glas oder eine Glaskeramik, die eine antimikrobiell wirksame Konzentration von Metallionen, insbesondere Silberionen aufweist, erhältlich mit dem oben beschriebenen Verfahren, wobei das Verfahren zu keiner Veränderung des Farbortes oder Farbtönen der behandelten Glas- oder Glaskeramikoberfläche und/oder des Dekors führt.

[0056] Um einem Grundglas oder einer Glaskeramik die gewünschte antimikrobielle Wirkung zu verleihen, ist erfindungsgemäß vorzugsweise nach Herstellung des Grundglases oder der Glaskeramik vorgesehen, diese mit antimikrobiellen Ionen in einem vorzugsweise separaten Verfahren antimikrobiell auszurüsten. Durch die nachträgliche Ausrüstung mit antimikrobiellen Ionen zeigt die Oberfläche der so ausgerüsteten Glas- oder Glaskeramik gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide, auf jeden Fall eine biostatische Wirkung. Gegenüber höheren Lebewesen treten keinerlei schädigende Wirkungen auf. Das mit einer antimikrobiellen Oberfläche gemäß der Erfindung versehene Glas oder die Glaskeramik sind insbesondere im Lebensmittelbereich, Medizinbereich und Haushaltsbereich einsetzbar.

[0057] Unter „antimikrobieller Ausrüstung“ soll erfindungsgemäß verstanden werden, dass der behandelte Gegenstand eine derartige Konzentration antimikrobiell wirksamer Ionen enthält, die von der Oberfläche in einem solchen Ausmaß freigesetzt werden, der ausreichend ist, der Oberfläche antimikrobielle Eigenschaften zu verleihen, wobei antimikrobielle Ionen derart langsam freigesetzt werden, dass die Oberfläche für einen ausgedehnten Zeitraum antimikrobiell bleibt, selbst wenn diese Oberfläche in üblicher Weise geputzt oder mit einem herkömmlichen Reinigungsmittel gereinigt wird.

[0058] Demnach ist eine derartige Konzentration einer antimikrobiell wirksamen Komponente vorhanden, dass diese mit einer Geschwindigkeit und in einer Konzentration freigesetzt wird, die ausreicht, mikrobielles Wachstum bei Kontakt mit einem Mikroorganismus zu inhibieren bzw. diesen abzutöten. Vorzugsweise ist die antimikrobielle Wirkung derart, dass die antimikrobiellen Anforderungen gemäß ASTM E2180-01 und/oder JIS Z2801 erfüllt werden. Hierfür ist die Freisetzungsrates der antimikrobiellen Komponente bevorzugt derart, dass diese die Anforderungen des deutschen Lebensmittelgesetzes (LMBG) und der Trinkwasserverordnung § 11 erfüllt, wonach eine maximale Freisetzungsrates von 0,08 mg/l zulässig ist. Bevorzugt wird kein sogenannter „Hemmhof“ gemäß EN1104 gegen *Aspergillus Niger* und *Bazillus subtilis* gebildet, wonach in einem Agar-Diffusionstest keine Freisetzung oder Diffusion von der antimikrobiellen Oberfläche mehr zu sehen ist.

[0059] Die Konzentration an vorhandenen antimikrobiellen Metallionen im behandelten Glas oder der Glaskeramik ist selbstverständlich nicht nur von der Art des verwendeten Glases oder der Glaskeramik, sondern auch der aufgetragenen Schichtdicke, der Brenntemperatur und -zeit, dem Verwendungszweck für den die antimikrobielle Ausrüstung eingesetzt werden soll sowie von einer Reihe anderer Faktoren abhängig. Demnach

kann keine generelle Konzentration für die antimikrobiell wirksamen Metallionen angegeben werden. Lediglich beispielhaft sei die Konzentration von Silberionen in einem Bereich von etwa 0,2 Gew.% bis etwa 10 Gew.%, bevorzugt von etwa 1,0 Gew.% bis etwa 5 Gew.% für eine Tiefe in Glas gemittelt bis zu einer Tiefe von ca. 5 µm angegeben.

[0060] Die antimikrobiell ausgerüsteten Gläser und Glaskeramiken sind im Rahmen der Erfindung nicht besonders beschränkt. Es können sämtliche dem Fachmann bekannte Gläser oder Glaskeramiken eingesetzt werden. Bevorzugt Verwendung finden beispielsweise alkalihaltige Floatgläser, wie z.B. Borosilikatgläser (z.B. Gläser aus der Fiolax- oder Illax-Reihe, Borofloat 33, Borofloat 40, Duran® von Schott AG, Mainz) genauso wie alkalifreie Gläser (z.B. AF 37, AF 45 von Schott AG, Mainz), Alumosilikatgläser (z.B. Fiolax-, Illax-Gläser von Schott AG, Mainz), Erdalkali-Gläser (z.B. B 270, BK 7 von Schott AG, Mainz), $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Floatglas, entfärbtes Floatglas mit einer Eisenkonzentration unterhalb 700 ppm, bevorzugt unterhalb 200 ppm, und in einer noch spezielleren Anwendung Kalknatrongläser, wobei insbesondere letztere bevorzugt sind. Weiterhin bevorzugt sind auch Display-Gläser, wie D263 von Schott-DESAG, Grünenplan. Prinzipiell sind sämtliche bekannten technischen und optischen Gläser verwendbar.

[0061] Typische Glaskeramiken, die als alkalihaltige Glaskeramiken Verwendung finden, sind z.B. Lithiumalumosilikate(LAS)-Glaskeramiken, wie CERAN®, ROBAX® oder ZERODUR® (alles Marken von Schott AG, Mainz), aber auch alkalifreie Glaskeramiken, wie Magnesiumalumosilikate (MAS) können eingesetzt werden. Als Glaskeramiken sind besonders bevorzugt solche, wie in der DE 100 17 701, der EP 1 170 264, der EP 0 220 333 oder der WO 2005/030665 beschrieben.

[0062] Besonders bevorzugt weist das Grünglas einer Glaskeramik die folgenden Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) auf:

SiO_2	62-68
Al_2O_3	19,5-22,5
Li_2O	3,0-4,0
Na_2O	0-1,0
K_2O	0-1,0
BaO	1,5-3,5
CaO	0-1,0
MgO	0-0,5
ZnO	0,5-2,5
TiO_2	1,5-5,0
ZrO_2	0-3,0
MnO_2	0-0,4
Fe_2O_3	0-0,20
CoO	0-0,30
NiO	0-0,30
V_2O_5	0-0,80
Cr_2O_3	0-0,20
F	0-0,20
Sb_2O_3	0-2,0
As_2O_3	0-2,0
$\Sigma\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,5-1,5
$\Sigma\text{BaO} + \text{CaO}$	1,5-4,0
$\Sigma\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	3,5-5,5
$\Sigma\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$	0,5-2,5

[0063] Weiterhin bevorzugte Zusammensetzungen des Grünglases einer Glaskeramik enthalten (in Gew.-% auf Oxidbasis):

SiO ₂	66-70
Al ₂ O ₃	> 19,8-23,0
Li ₂ O	3,0-4,0
Na ₂ O	0-1,0
K ₂ O	0-0,6
SrO	0-1,0
BaO	0-2,5
CaO	0-0,5
MgO	0-1,5
ZnO	1,0-2,2
TiO ₂	2,0-3,0
P ₂ O ₅	0-1,0
ΣNa ₂ O + K ₂ O	0,2-1,0
ΣCaO + SrO + BaO	0,2-3,0

[0064] Auch bevorzugt sind die folgenden Zusammensetzungen für ein Grünglas einer Glaskeramik, die umfassen (in Gew.-% auf Oxidbasis):

SiO ₂	55-69
Al ₂ O ₃	19,0-25,0
Li ₂ O	3,2-5,0
Na ₂ O	0-1,5
K ₂ O	0-1,5
SrO	0-1,5
BaO	0-2,5
CaO	0-1,5
MgO	0,1-2,2
ZnO	0-< 1,5
TiO ₂	1,0-5,0
P ₂ O ₅	0-3,0
ZrO ₂	1,0-2,5
SnO ₂	0-< 1,0
ΣNa ₂ O + K ₂ O	0,2-2,0
ΣTiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	2,5-5,5

[0065] Das antimikrobiell auszurüstende Glas oder die Glaskeramik sind nicht nur hinsichtlich des Materials, sondern auch hinsichtlich der Form im Rahmen der Erfindung nicht besonders begrenzt, so dass beispielsweise flache, runde, abgerundete, große und kleine Gegenstände eingesetzt werden können. Beispielhaft seien genannt Flachglas, Glasröhren, Glaslinsen, Ampullen, Karpullen, Flaschen, Kannen, Glasscheiben oder beliebig geformte Glas- und Glaskeramik-Teile, insbesondere Kochfelder.

[0066] Selbstverständlich kann auch ein beliebig oberflächenbehandelter Gegenstand, wie beispielsweise ein oberflächenbehandeltes Glas, verwendet werden. Der Gegenstand ist dabei zumindest auf einem Teil seiner Oberfläche gemäß der vorliegenden Erfindung mit antimikrobiellen Eigenschaften versehen.

[0067] Selbstverständlich kann auch die gesamte Oberfläche oder mehrere Teile einer oder mehrerer Oberflächen antimikrobiell ausgerüstet sein. Ein Substrat kann zum Beispiel ein- oder beidseitig, entsprechend der Form auch mehrseitig behandelt und antimikrobiell ausgerüstet werden.

[0068] Es besteht auch die Möglichkeit, ein Glas oder eine Glaskeramik mit ein oder mehreren zusätzlichen Schichten zu versehen und diese durch Einprägen eines Musters oder in anderer Weise zu strukturieren und gleichzeitig oder vorzugsweise anschließend die antimikrobielle Behandlung gemäß der Erfindung durchzuführen. Das Verfahren der Erfindung kann auch durchgeführt werden, wenn bereits beliebige dekorative Muster, beispielsweise Dekorationen mit keramischen Farben, Bildern und Strukturen auf dem zu behandelnden Gegenstand oder Substrat aus Glas oder Glaskeramik vorliegen.

[0069] Die Anwendungsgebiete der antimikrobiell ausgerüsteten Gläser und Glaskeramiken sind außerordentlich vielfältig. Beispielhaft seien angeführt:

- Keramik-, Emaille- oder Glasfliesen, beispielsweise sanitärkeramische Produkte für Krankenhäuser, Arzt-

praxen und dergleichen;

- Emailleteile, insbesondere bei Werkzeugen oder Backofenmuffeln;
- Platten, wie Arbeitsplatten aus Glas oder Keramik, im Haushalt oder Labor;
- Verglasungen aller Art, insbesondere von Fenstern, beispielsweise Isolierglastüren für Schränke; Schau-
fenster; Bilderrahmen; Architekturglas;
- Scheiben, insbesondere Sichtscheiben, zum Beispiel Kamin-, Backofen- und Mikrowellensichtscheiben;
oder Scheiben für Laminar-Flow-Boxen, beispielsweise in der Pharmazie oder im medizinischen Bereich;
- Duschtrennungen aus Glas oder Glaskeramik;
- Türgriffe aus Glas oder Glaskeramik;
- Ablagen aus Glas oder Glaskeramik, beispielsweise im Sanitär- oder Küchenbereich;
- Abdeckungen, beispielsweise für Displays;
- Spiegel, beispielsweise rückstrahlende Verkehrsspiegel;
- Wände, insbesondere Außenwände, beispielsweise von Zügen;
- Tafeln, wie Werbetafeln;
- Küchenutensilien, wie Schneidbrettchen aus Glas oder Glaskeramik;
- Behälter, wie Backschalen;
- Ess- oder Trinkutensilien, wie Trinkgläser;
- Arbeits- und Kochflächen, insbesondere Glaskeramikkochflächen, insbesondere im Kaltbereich und in
den Übergangszonen zum Heißbereich und
- Ausstattungen von Backöfen, Spülmaschinen oder Kühl- und Gefriermöbeln, beispielsweise Kühlschrän-
keinlegeböden, -fächer oder -schubladen.

[0070] Weitere Einsatzmöglichkeiten sind beispielsweise Glaskeramik-Platten für ein Haushaltsgerät, eine Glasabdeckung für Solar-Energie-Anlagen, als Sichtscheibe eines Geschirrspülers oder eines Kochgeschirrs, wie eines Dampfgeräts, als Brandschutzscheibe oder medizinisches Glas, beispielsweise Medikamenten-
fläschchen, für Behältnisse oder Rohre, beispielsweise beschichtete Behältnisse oder dergleichen für die Nah-
rungs-/Lebensmittelverarbeitung, wie die Milchwirtschaft, Bestandteil von Hi-Fi-, Rechen- oder Telekommuni-
kationsgeräten, für ein Desinfektionskabinett, Babyflaschen, optische Linsen, Laborgläser, insbesondere Bo-
rosilikatgläser, Behältnisse für Nahrungs-/Lebensmittel, Hygieneprodukte, Kosmetikprodukte, Körperpflege-
produkte und dergleichen, insbesondere auch auf dem Gebiet der Dentalerzeugnisse. Eine weitere Verwen-
dung besteht auch bei Ausstattungen von Krankenhäusern.

[0071] Bevorzugte Verwendungsbereiche eines Glases oder einer Glaskeramik mit antimikrobieller Wirkung
sind daher im Nahrungs-/Lebensmittelbereich, insbesondere bei der Erzeugung, Aufbewahrung, Transport,
Weiterverarbeitung, beim Verkauf, Kochen und Verzehr, im Haushalt, in Pharmazie und Biotechnologie, im Be-
reich der Pflege, im Bereich der Displays, im Bereich der Medizintechnik, im Bereich von Krankenhäusern und
Praxen, im Sanitärbereich, im Labor, im Elektrogerätebereich, Körperpflegebereich, Kosmetikbereich, im phar-
mazeutischen, zahnmedizinischen und medizinischen (Verpackungs-)Bereich.

[0072] Ganz besonders bevorzugte Einsatzmöglichkeiten sind Verwendungen auf Kochflächen bzw. Kochfel-
dern, insbesondere im Bereich außerhalb der beheizten Platten/Flächen. Hierbei müssen die bekannt hohen
Anforderungen aus der Praxis erfüllt werden. Die erfindungsgemäße antimikrobielle Beschichtung erfüllt in ho-
hem Maß sämtliche dieser Anforderungen.

[0073] Ein fünfter Aspekt der vorliegenden Erfindung sind demnach auch Glaskeramikkochfelder mit antimi-
krobieller Wirkung, insbesondere im Kaltbereich und in den Übergangszonen zum Heißbereich, die mit dem
erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

[0074] Die Vorteile der vorliegenden Erfindung sind sehr zahlreich:
Überraschenderweise erlaubt es das erfindungsgemäße Verfahren mit der antimikrobiellen Mischung einem
Glas oder einer Glaskeramik in einfacher Weise antimikrobielle Eigenschaften zu verleihen, ohne dass eine
Verfärbung des Glases oder der Glaskeramik stattfindet und trotzdem beim Glas eine möglichst große Trans-
mission, bevorzugt im sichtbaren Wellenlängenbereich gewährleistet bleibt.

[0075] Eine Zugabe spezieller Bestandteile oder eine Absenkung der antimikrobiellen Metallteilchen-Konzen-
tration unterhalb einer Grenze, welche kaum noch antibakterielle Wirkung zeigt, um eine Verfärbung der Gläser
oder Glaskeramiken durch die Metallteilchen zu unterdrücken, ist erfindungsgemäß nicht erforderlich.

[0076] Es können deutlich höhere Metallionen-Konzentrationen in die zu behandelnden Substrate eindiffun-
diert werden, als bislang im bekannten Stand der Technik überhaupt möglich war, und trotzdem kann eine Ver-

färbung gänzlich vermieden werden. Hierdurch können eine hohe antimikrobielle Wirkung und gleichzeitig eine lang andauernde Wirkung erreicht werden.

[0077] Dies ist um so überraschender, wenn man jüngste Entwicklungen aus dem Stand der Technik berücksichtigt:

Bekanntermaßen sind Polymere in der Regel hydrophob. Um derartige Polymere mit antimikrobiellen Eigenschaften zu versehen, werden Metallsalze, wie Silbersalze, in die Polymere eingebracht. Da diese Silbersalze aber hydrophil sind, kommt es durch die elektrische Abstoßung zu einer geringen Löslichkeit im Polymer und damit zu einer unzureichenden, nicht homogenen Dispergierung der Silberteile. Demgemäß sind Polymere als Matrix von großem Nachteil, da bereits die Matrix an sich die antimikrobielle Wirksamkeit von vornherein deutlich verschlechtert. Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine Vordispergierung der antimikrobiell wirksamen Verbindung in einem Silikonöl vorgenommen, das dann bei der Polymersynthese mitverarbeitet wird. Dieses Vorgehen ist nicht nur auf silikonhaltige Polymere limitiert, sondern die vordispergierte Lösung ist zudem tiefschwarz, was zu einer deutlichen Verfärbung des Endproduktes führt. Somit wurde eine verbesserte antimikrobielle Wirkung erzielt, aber gleichzeitig eine stärkere Verfärbung der Gegenstände in Kauf genommen.

[0078] In Abwendung vom Stand der Technik wurde demnach erfindungsgemäß eine Möglichkeit geschaffen, die geeigneten antimikrobiellen Wirkungen für Gläser oder Glaskeramiken bereitzustellen, aber keine Verfärbungen der antimikrobiell ausgerüsteten Gegenstände hervorzurufen.

[0079] Weiterhin ist das erfindungsgemäße Verfahren für eine Massenproduktion geeignet, da das Verfahren relativ zeitsparend durchgeführt werden kann. Um geeignete antimikrobielle Effekte zu erzielen sind bei den erfindungsgemäßen Verfahren bereits sehr kurze Behandlungszeiten hinreichend. Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

[0080] Die Verwendungen der Gläser oder Glaskeramiken der Erfindung mit antimikrobieller Wirkung sind sehr vielfältig und können auch in sensiblen Bereichen, wie beispielsweise im Lebensmittelbereich liegen, da die antimikrobielle Ausrüstung toxikologisch nicht bedenklich ist.

[0081] Die Lehre der Erfindung ist universell auf jede Art von Glas- oder Glaskeramiks substrat anwendbar und nicht auf spezielle Gläser oder Glaskeramiken beschränkt. Die antimikrobielle Wirkung der Gläser oder Glaskeramiken kann in gewünschter Weise eingestellt werden, beispielsweise durch Variation von Temperatur und Zeit beim Einbrennen. Durch unterschiedliche Temperaturbehandlungen, beispielsweise Temperaturzyklen, und Zeitspannen beim Einbrennen können, wenn dies gewünscht wird, unterschiedliche Tiefenprofile, d. h. Tiefenverteilungen der antimikrobiellen Metallionen eingestellt werden.

[0082] Neben der Vermeidung einer unerwünschten Verfärbung der behandelten antimikrobiell wirkenden Oberflächen wird auch keine Veränderung oder Verschlechterung der ursprünglichen Eigenschaften der Gläser oder Glaskeramiken erhalten.

[0083] Die antimikrobielle Ausrüstung wird unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Substrats, beispielsweise auch auf einem bereits vorhandenen Dekor oder einer oder weiteren Schichten, ohne weiteres erhalten, wobei die antimikrobielle Mischung oder Paste direkt auf das Glas oder die Glaskeramik aufgebracht wird, d.h. direkt auf die unbehandelte oder bereits behandelte Oberfläche oder direkt auf ein gegebenenfalls vorhandenes Dekor aufgetragen werden kann.

[0084] Das Verfahren der Erfindung kann auch mit anderen Temperaturbehandlungen des antimikrobiell auszustattenden Glases oder der Glaskeramik kombiniert werden, beispielsweise mit erforderlichen Formgebungsverfahren, Behandlungen zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit, Beschichtungs- oder Dekorationsverfahren. Hierdurch können zusätzliche Verfahrensschritte entfallen.

[0085] Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele dienen der Illustration der erfindungsgemäßen Lehre. Sie sind lediglich als mögliche, exemplarisch dargestellte Vorgehensweisen zu verstehen, ohne die Erfindung auf deren Inhalt zu beschränken.

Ausführungsbeispiel

[0086] Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben werden.

[0087] Es wurde folgende Zusammensetzung der antimikrobiellen Mischung hergestellt:

Silberoxid	23,10 Gew.% (CAS: 20667-12-3; EINECS 243-957-1)
Kupfer-II-Sulfat-5-hydrat	30,45 Gew.% (CAS 7758-99-8)
Harzöl	13,58 Gew.% (CAS 8002-09-3; EINECS 232-268-1)

[0088] Weitere Beimengungen können zugegeben werden, wenn erwünscht. Zum Beispiel kann auf kommerziell erhältliche Produkte zurückgegriffen werden, wie auf das Produkt der Firma Rüger & Günzel, Neu-Isenburg, erhältlich unter dem Handelsnamen P76060/Dunkelbraune-Ätze/Paste.

[0089] Die hergestellte oder erworbene Paste kann für das Auftragsverfahren, wie beispielsweise für den Siebdruckprozess, mit Verdünner, wie einem Siebdrucköl verdünnt werden, um einerseits eine Färbung des Glases bzw. der Glaskeramik zu vermeiden und andererseits die notwendige Viskosität für den Siebdruckprozess einzustellen.

[0090] Für die nachfolgend aufgeführten Ausführungsbeispiele wurde die antimikrobielle Paste mittels Siebdruck (Sieb T120 (Fadenzahl je cm) auf eine Glaskeramik bzw. auf das Vollflächendekor einer Glaskeramik mittels Siebdruck aufgebracht.

[0091] Die folgende Tabelle 1 zeigt Ausführungsbeispiele, bei denen eine antimikrobielle Mischung oder Paste gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren auf eine Glaskeramikoberfläche aufgebracht und eine Glaskeramik mit antimikrobieller Wirkung gewonnen wird.

Tabelle 1

Glasart	Konzentration* Volumenverhältnis Paste : Verdünner	Einbrennen		Ag-Gehalt Gew. % (0 bis 5µm Tiefe)	ASTM Test (E2180-01)	
		°C	Min		Escherchia coli	Staphyloc. Aureus
Schott 8701	1:1	650	5	4,6		
Schott 8701	1:2	650	5			
Schott 8701	1:3	650	5			
Schott 8701	1:4	650	5	3,8		
Schott 8701	1:1	650	15	4,2	>Log 4	>Log 4
Schott 8701	1:2	650	15	3,4	>Log 4	Log 3
Schott 8701	1:3	650	15	3,0	>Log 4	>Log 4
Schott 8701	1:1	650	60	3,8		
Schott 8701	1:2	650	60			
Schott 8701	1:3	650	60	2,1		
Schott 8701	1:1	500	15	4,3		
Schott 8701	1:2	500	15			
Schott 8701	1:3	500	15	4,1		
Schott 8701	1:1	500	60	4,3		
Schott 8701	1:2	500	60			
Schott 8701	1:3	500	60	3,2		
Schott 8701	1:1	400	5			
Schott 8701	1:2	400	5			
Schott 8701	1:3	400	5	0,5		
Schott 8701	1:1	400	15	4,3		
Schott 8701	1:2	400	15			
Schott 8701	1:3	400	15	3,9	Log 4	Log 3
Schott 8701	1:4	400	15	3,5		
Schott 8701	1:1	400	60	4,2		
Schott 8701	1:2	400	60			
Schott 8701	1:3	400	60	3,7		
Schott 8701	1:1					
Schott 8701	1:2					
Schott 8701	1:3	250	15	0		
Schott 8701	1:1					
Schott 8701	1:2					
Schott 8701	1:3	250	60	0,6		
Schott 8723	1:1	650	15	5,5		
Schott 8723	1:2	650	15	4,6		
Schott 8723	1:3	650	15	4,0	>Log 4	Log 3

*.....Volumenverhältnis für Grundpaste : Verdünner

Schott 8701.....Ceran®

Schott 8723.....Robax®

Verdünner: Harzöl 0405 der Firma Rüger & Günzel

[0092] Die folgenden Tabellen 2 und 3 zeigen Ausführungsbeispiele, bei denen die antimikrobielle Wirkung auf einem Dekor erzielt wird, das auf eine Glaskeramikscheibe aufgebracht wurde.

Tabelle 2

	(Volumenverhältnis) Paste : Verdünner	°C	min	Gew. % (0 bis 5µm Tiefe)	Escherchia coli	Staphyloc. Aureus
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:1	650	5			
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:2	650	5			
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:3	650	5	7,3		
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:4	650	5	5,8		
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:4 Thixotropes Öl	650	5	7,2		
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:6 Thixotropes Öl	650	5	5		
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:1	400	15			
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:2	400	15			
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:3	400	15	5,6		
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:4	400	15	5,1		
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:4 Thixotropes Öl	400	15	5,4		
Schott 8701 mit Vollflächendekor classic white	1:6 Thixotropes Öl	400	15	5,0	Log 4	Log 3

classic white.....Dekorfarbe, Handelsname, Schott AG, Mainz
 Verdünner: Harzöl 0405 der Firma Rüger & Günzel

Tabelle 3

Glasart	Konzentration (Volumenverhältnis) Paste : Verdünner)	Einbrennen		Ag-Gehalt Gew. % (0 bis 5µm Tiefe)	ASTM Test (E2180-01)	
		°C	min		Escherchia coli	Staphyloc. Aureus
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:1	650	5			
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:2	650	5			
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:3	650	5	9,8		
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:4	650	5	7,6		
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:4 Thixotropes Öl	650	5	8,1		
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:6 Thixotropes Öl	650	5	5,7		
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:1	400	15			
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:2	400	15			
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:3	400	15	7,3		
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:4	400	15	7,0		
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:4 Thixotropes Öl	400	15	6,8		
Schott 8701 mit Vollflächendekor magic black	1:6 Thixotropes Öl	400	15	5,9	Log 4	Log 2

magic black.....Dekorfarbe, Handelsname, Schott AG, Mainz
Verdünner: entweder wie bei Tabelle 1 und 2 oder ein thixotropes Öl

[0093] Die Verwendung eines thixotropen Siebdrucköls besitzt den Vorteil, dass die Siebdruckfähigkeit der Mischung auch bei hohen Verdünnungsgraden gewährleistet bleibt. Bei zu geringen Viskositäten besteht ansonsten die Gefahr, dass die Mischung durch das Sieb tropft und nicht mehr definiert aufgedruckt werden kann.

[0094] Für die nachfolgenden Ausführungsbeispiele wurde die antimikrobielle Paste mittels Sprühen auf die Glaskeramik aufgebracht.

[0095] Die nachfolgende Tabelle 4 zeigt Ausführungsbeispiele, bei denen die antimikrobielle Wirkung auf einer Glaskeramikoberfläche erzielt wird.

Tabelle 4

Glasart	Konzentration (Volumenverhältnis) Paste : Verdünner	Einbrennen		Ag-Gehalt Gew. % (0 bis 5µm Tiefe)	ASTM Test (E2180-01)	
		°C	min		Escherchia coli	Staphyloc. aureus
Schott 8701	1:3	650	15	4,6		
Schott 8701	1:3	650	15	5,1		
Schott 8701	1:3	650	15	5,1		

Verdünner: z.B. 0000/2 Spritzöl der Firma Rüger & Günzel

[0096] Mit der erfindungsgemäßen Lehre gelingt es demnach erstmals Oberflächen von Gläsern oder Glaskeramiken antimikrobiell auszustatten ohne deren Oberflächenfärbung in irgendeiner Weise zu verändern.

Patentansprüche

1. Antimikrobielle Mischung oder Paste zur Ausrüstung von Gläsern oder Glaskeramiken mit einer antimikrobiellen Wirkung, umfassend mindestens die drei folgenden Komponenten:

- Komponente a): mindestens ein antimikrobiell wirksames Metallsalz in Form eines Oxids;
- Komponente b): mindestens eine Komponente in Form eines Sulfates und
- Komponente c): mindestens eine organische Matrix, in der das oder die antimikrobiell wirksamen Salze eingebettet sind.

2. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ein oder mehrere antimikrobiell wirksame Salze darstellt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Oxiden von Ag, Zn und/oder Cu, insbesondere Ag.

3. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Sulfaten von Cu, Ag, Zn und/oder Sn.

4. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) ein organisches Öl oder Ölgemisch darstellt.

5. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Öl ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Harzölen, Siebdruckölen und/oder Terpenen.

6. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung der Komponenten a), b) und c) eine Paste darstellt, deren Viskosität durch Zugabe einer definierten Menge eines Verdünners variierbar ist.

7. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdünner ein organisches Öl oder Ölgemisch darstellt, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harzölen, Siebdruckölen und/oder Terpenen.

8. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdünner dieselbe oder eine andere Zusammensetzung aufweist wie die Komponente c).

9. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdünner ein thixotropes Öl darstellt.

10. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobiell wirksame(n) Komponente(n) in einer ausreichenden Menge enthalten ist(sind), um einer Glas- oder Glaskeramik eine antimikrobiell wirksame Oberfläche (im Sinne von ASTM E2180-01) zu verleihen.

11. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Komponente a) in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%,
 - die Komponente b) in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% und
 - die Komponente c) in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-% enthalten ist.
12. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der antimikrobiellen Mischung oder Paste als Komponente a) Silberoxid, als Komponente b) Kupfer-II-sulfat-5-hydrat und als Komponente c) Harzöl enthalten ist.
13. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis Komponente a) + b) + c)/Verdünner im Bereich von 1:1 bis 1:6 (Vol.-%) liegt.
14. Antimikrobielle Mischung oder Paste nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis Komponente a) + b) + c)/Verdünner 1:3 (Vol.-%) beträgt.
15. Verfahren zur Ausrüstung von Gläsern oder Glaskeramiken mit einer antimikrobiellen Wirkung, umfassend die Schritte:
- (1) Aufbringen einer antimikrobiellen Mischung oder Paste gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 auf eine Glas- oder Glaskeramikoberfläche;
 - (2) Einbrennen der Mischung und
 - (3) Entfernen der eingebrannten Schicht unter Erhalt antimikrobieller Gläser oder Glaskeramiken.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine antimikrobielle Mischung oder Paste eingesetzt wird, die mindestens die drei folgenden Komponenten umfasst:
- Komponente a): mindestens ein antimikrobiell wirksames Metallsalz in Form eines Oxids;
 - Komponente b): mindestens eine Komponente in Form eines Sulfates und
 - Komponente c): mindestens eine organische Matrix, in der das oder die antimikrobiell wirksamen Salze eingebettet sind.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ausgewählt wird aus ein oder mehreren antimikrobiell wirksamen Salzen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Oxiden von Ag, Zn und/oder Cu, insbesondere Ag.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Sulfaten von Cu, Ag, Zn und/oder Sn.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) ausgewählt wird aus einem organischen Öl oder Ölgemisch.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Öl oder Ölgemisch ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Harzölen, Siebdruckölen und/oder Terpenen.
21. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung der Komponenten a), b) und c) eine Paste darstellt, deren Viskosität durch Zugabe einer definierten Menge eines Verdünners variiert wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdünner ein organisches Öl oder Ölgemisch eingesetzt wird, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harzölen, Siebdruckölen und/oder Terpenen.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdünner dieselbe oder eine andere Zusammensetzung eingesetzt wird wie für die Komponente c).
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdünner ein thixotropes Öl eingesetzt wird.
25. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 16 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobiell wirksame(n) Komponente(n) in einer ausreichenden Menge eingesetzt wird(werden),

um einem Glas oder einer Glaskeramik eine antimikrobiell wirksame Oberfläche zu verleihen.

26. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass in der antimikrobiellen Mischung

- die Komponente a) in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%,
- die Komponente b) in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% und
- die Komponente c) in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-% eingesetzt wird.

27. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass in der antimikrobiellen Mischung oder Paste als Komponente a) Silberoxid, als Komponente b) Kupfer-II-sulfat-5-hydrat und als Komponente c) Harzöl eingesetzt werden.

28. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 21 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis Komponente a) + b) + c)/Verdünner im Bereich von 1:1 bis 1:6 (Vol.-%) eingestellt wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis Komponente a) + b) + c)/Verdünner im Bereich 1:3 (Vol.-%) eingestellt wird.

30. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobielle Mischung oder Paste in Schritt (1) mittels Siebdruck, Sprühen oder Roll-Coating auf die Oberfläche aufgebracht wird.

31. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobielle Mischung oder Paste mit einer Schichtdicke im Bereich von 1-1000 µm aufgebracht wird.

32. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen in Schritt (3) mittels Wasser und/oder Reinigungsmittel in einem Waschprozess von der Oberfläche durchgeführt wird.

33. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbrennen gemäß Schritt (2) im Temperaturbereich von 400 bis 700°C, insbesondere $\geq 400^\circ\text{C}$ und $\leq 600^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.

34. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbrennen gemäß Schritt (2) im Temperaturbereich von 420°C-470°C durchgeführt wird.

35. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbrennen gemäß Schritt (2) für Zeitspannen von 5-60 min durchgeführt wird.

36. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbrennen gemäß Schritt (2) für etwa 15 min durchgeführt wird.

37. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung direkt auf das Glas oder die Glaskeramik aufgebracht wird.

38. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung direkt auf ein Dekor aufgebracht wird.

39. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobielle Mischung oder Paste in einem nachgeschalteten Prozessschritt nach Herstellen des Glases oder der Glaskeramik auf deren Oberfläche und/oder Dekor aufgebracht wird.

40. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zu keiner Veränderung des Farbortes oder Farbtönen der behandelten Glas- oder Glaskeramikoberfläche und/oder des Dekors führt.

41. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobiellen Metallionen in den oberflächennahen Bereichen der Glas- oder Glaskeramikoberflä-

che angereichert werden.

42. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 15 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass ein antimikrobielles Glas oder eine antimikrobielle Glaskeramik erhalten wird, die in einem Bereich, bestimmt ausgehend von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von 5 μm , einen Metallionengehalt von $> 1,0$, bevorzugter > 2 , insbesondere ≥ 3 Massenprozent aufweist.

43. Verwendung einer antimikrobiellen Mischung oder Paste nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 14 zur antimikrobiellen Ausrüstung von mindestens einer Glas- oder Glaskeramikoberfläche, erhältlich mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 42.

44. Verwendung nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas oder die Glaskeramik ein Dekor aufweist.

45. Verwendung nach Anspruch 43 oder 44, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas ausgewählt ist aus der Gruppe Kalknatronglas, Borosilikatglas, alkalihaltiges Floatglas, alkalifreies Glas, Alumosilikatglas, Erdalkaliglas, Natron-Kalk-Floatglas, Displayglas, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Floatglas und entfärbtem Floatglas mit einer Eisenkonzentration unterhalb 700 ppm, bevorzugt unterhalb 200 ppm.

46. Verwendung nach Anspruch 43 oder 44, dadurch gekennzeichnet, dass das Grünglas der Glaskeramik eine der folgenden Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

SiO_2	62-68
Al_2O_3	19,5-22,5
Li_2O	3,0-4,0
Na_2O	0-1,0
K_2O	0-1,0
BaO	1,5-3,5
CaO	0-1,0
MgO	0-0,5
ZnO	0,5-2,5
TiO_2	1,5-5,0
ZrO_2	0-3,0
MnO_2	0-0,4
Fe_2O_3	0-0,20
CoO	0-0,30
NiO	0-0,30
V_2O_5	0-0,80
Cr_2O_3	0-0,20
F	0-0,20
Sb_2O_3	0-2,0
As_2O_3	0-2,0
$\Sigma\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,5-1,5
$\Sigma\text{BaO} + \text{CaO}$	1,5-4,0
$\Sigma\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	3,5-5,5
$\Sigma\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$	0,5-2,5

47. Verwendung nach Anspruch 43 oder 44, dadurch gekennzeichnet, dass das Grünglas der Glaskeramik eine der folgenden Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

SiO ₂	66-70
Al ₂ O ₃	> 19,8-23,0
Li ₂ O	3,0-4,0
Na ₂ O	0-1,0
K ₂ O	0-0,6
SrO	0-1,0
BaO	0-2,5
CaO	0-0,5
MgO	0-1,5
ZnO	1,0-2,2
TiO ₂	2,0-3,0
P ₂ O ₅	0-1,0
ΣNa ₂ O + K ₂ O	0,2-1,0
ΣCaO + SrO + BaO	0,2-3,0

48. Verwendung nach Anspruch 43 oder 44, dadurch gekennzeichnet, dass das Grünglas der Glaskeramik eine der folgenden Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) aufweist:

SiO ₂	55-69
Al ₂ O ₃	19,0-25,0
Li ₂ O	3,2-5,0
Na ₂ O	0-1,5
K ₂ O	0-1,5
SrO	0-1,5
BaO	0-2,5
CaO	0-1,5
MgO	0,1-2,2
ZnO	0-< 1,5
TiO ₂	1,0-5,0
P ₂ O ₅	0-3,0
ZrO ₂	1,0-2,5
SnO ₂	0-< 1,0
ΣNa ₂ O + K ₂ O	0,2-2,0
ΣTiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	2,5-5,5

49. Verwendung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 43 bis 48, dadurch gekennzeichnet, dass das zu behandelnde Glas oder die zu behandelnde Glaskeramik ausgewählt ist aus

- Keramik-, Emaille- oder Glasfliesen;
- Emailleteilen, insbesondere bei Werkzeugen oder Backofenmuffeln;
- Platten, wie Arbeitsplatten aus Glas oder Keramik, für Haushalt oder Labor;
- Verglasungen aller Art, insbesondere Fenster/Schaufenster; Isolierglastüren für Schränke; Bilderrahmen; Architekturglas;
- Scheiben, insbesondere Sichtscheiben, wie Kamin-, Backofen- und Mikrowellensichtscheiben; oder Scheiben für Laminar-Flow-Boxen, insbesondere in der Pharmazie oder im medizinischen Bereich;
- Duschabtrennungen aus Glas oder Glaskeramik;
- Türgriffe aus Glas oder Glaskeramik;
- Ablagen aus Glas oder Glaskeramik, insbesondere im Sanitär- oder Küchenbereich;
- Abdeckungen, insbesondere für Displays;
- Spiegel, insbesondere rückstrahlende Verkehrsspiegel;
- Wände, insbesondere Außenwände von Zügen;
- Tafeln, wie Werbetafeln;
- Küchenutensilien, wie Schneidbrettchen aus Glas oder Glaskeramik;
- Behälter, wie Backschalen;
- Ess- oder Trinkutensilien, wie Trinkgläser;
- Arbeits- und Kochflächen, insbesondere Glaskeramikkochflächen, insbesondere im Kaltbereich und in den Übergangszonen zum Heißbereich und
- Ausstattungen von Backöfen, Spülmaschinen oder Kühl- und Gefriermöbeln, beispielsweise Kühlschränkeinlegeböden, -fächer oder -schubladen.

50. Verwendung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 43 bis 49, dadurch gekennzeichnet, dass das zu behandelnde Glas oder die zu behandelnde Glaskeramik ausgewählt ist aus Glaskeramik-Platten für ein Haushaltsgerät, einer Glasabdeckung für Solar-Energie-Anlagen, Sichtscheiben eines Geschirrspülers oder eines Kochgeschirrs, wie eines Dampfgeräts, Brandschutzscheiben oder medizinischem Glas, insbesondere Medikamentenfläschchen, Behältnissen oder Rohren, insbesondere beschichteten Behältnissen oder dergleichen für die Nahrungs-/Lebensmittelverarbeitung, wie die Milchwirtschaft, Bestandteilen von Hi-Fi-, Rechen- oder Telekommunikationsgeräten, einem Desinfektionskabinett, Babyflaschen, optischen Linsen, Laborgläsern, insbesondere Borosilikatgläsern, Behältnissen für Nahrungs-/Lebensmittel, Hygieneprodukte, Kosmetikprodukte, Körperpflegeprodukte und dergleichen, insbesondere auf dem Gebiet der Dentalerzeugnisse oder bei Ausstattungen von Krankenhäusern.

51. Verwendung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 43 bis 45 im Nahrungs-/Lebensmittelbereich, insbesondere bei der Erzeugung, Aufbewahrung, Transport, Weiterverarbeitung, beim Verkauf, Kochen und Verzehr, im Haushalt, in Pharmazie und Biotechnologie, im Bereich der Pflege, im Bereich der Displays, im Bereich der Medizintechnik, im Bereich von Krankenhäusern und Praxen, im Sanitärbereich, im Labor, im Elektrogerätebereich, Körperpflegebereich, Kosmetikbereich, im pharmazeutischen, zahnmedizinischen und medizinischen (Verpackungs-)Bereich.

52. Glas oder Glaskeramik, die eine antimikrobiell wirksame Konzentration von Metallionen, insbesondere Silberionen aufweist, erhältlich mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 42, wobei das Verfahren zu keiner Veränderung des Farbortes oder Farbtons der behandelten Glas- oder Glaskeramikoberfläche und/oder des Dekors führt.

53. Verwendung eines Glases oder einer Glaskeramik mit antimikrobieller Wirkung nach Anspruch 52 als Kochfläche/Kochfeld eines Herds, insbesondere mit antimikrobieller Wirkung im Bereich außerhalb der beheizten Platten/Flächen.

54. Glaskeramikkochfläche mit antimikrobieller Wirkung, insbesondere im Kaltbereich und in den Übergangszonen zum Heißbereich, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 42.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen