



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 36 006 T2** 2006.11.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 774 899 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 36 006.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/09178**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 917 233.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1996/041526**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.06.1996**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **27.12.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.05.1997**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **05.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **A01N 25/22** (2006.01)

A23L 3/3409 (2006.01)

C01B 11/02 (2006.01)

C08G 63/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

144 P	12.06.1995	US
651876	04.06.1996	US

(73) Patentinhaber:

**MicroActive Corp., Reno, Nev., US; Southwest
Research Institute, San Antonio, Tex., US**

(74) Vertreter:

**Fechner, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 53773
Hennef**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, DK, ES, GB, IE, IT, SE

(72) Erfinder:

**WELLINGHOFF, T., Stephen, San Antonio, TX
78228-0510, US; KAMPA, J., Joel, San Antonio, TX
78228-0510, US; BARENBERG, A., Sumner,
Chicago, IL 60611, US; GRAY, N., Peter, Chicago, IL
60611, US**

(54) Bezeichnung: **TRANSPARENTE BIOZIDE ZUSAMMENSETZUNGEN MIT VERZÖGERTER FREIGABE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein eine optisch durchsichtige oder durchscheinende biozide Zusammensetzung, die nach Aktivierung Chlordioxid freisetzt, und Verfahren zur Verwendung der Zusammensetzung.

[0002] Chlordioxid (ClO_2) ist ein überlegenes Oxidationsmittel, das im großen Umfang als Bleichmittel, Desinfektionsmittel, Räuchermittel oder Desodorierungsmittel benutzt wird. Es kann die Zellwandung oder Membran und Cytoplasma von Schimmelpilzsporen, Bakterien und anderen mikrobiologischen Verunreinigungen bei Konzentrationen von weniger als ein Teil je Million durchdringen und sie zerstören.

[0003] Chlordioxid oder Natriumchlorit sind auch in Nahrungsmittelverpackungen eingebaut worden. Untersuchungen haben gezeigt, dass Restgehalte dieser Konservierungsmittel nicht zu einer signifikanten genetischen oder krebserzeugenden Gefahr für Menschen führen. Meier et al. studierte die Wirkung von subchronischer und akuter oraler Verabreichung von Chlor, Chlordioxid, Natriumchlorit und Natriumchlorat auf die Auflösung von Chromosomenaberrationen und Spermakopf-Missbildungen bei Mäusen [Environ. Mutagenesis, 7, 201 (1985)]. Nur das hochreaktionsfähige Hypochlorit führte zu einem schwach positiven Effekt für mutagenes Potential. Die anderen Verbindungen einschließlich Chlordioxid und Natriumchlorit lösten keine Chromosomenaberrationen oder erhöhte Anzahlen von Mikrokeimen im Knochenmark der Mäuse aus. Vilagines et al. schreiben die relativ gefahrlose Wirkung von Chlordioxid anders als bei Hypochlorit und Chlor seiner Unfähigkeit zu, Halomethane zu bilden [Proc. AWWA Disinfect. Semin., 24 S. (1977); Chem. Abs. 93, 173513f]. Kürzlich berichteten Richardson et al., dass eine EPA-Untersuchung der Reaktion von Chlordioxid mit im Wasser entstandenen organischen Stoffen diese Beobachtung bestätigte [Environ. Sci. Technol., 28, 592 (1994)].

[0004] Die Japanischen Kokai Nr. 63/296,758, 63/274,434 und 57/168,977 beschreiben Desodorierungsmittel, die Chlordioxid enthalten, das in ein Polymer, keramische Kügelchen bzw. in Vliestuch eingewickeltes Calciumsilikat eingebaut ist. Gele, die Chlordioxid zur Verwendung als wirkliche Desinfektionsanwendungen erzeugen, werden von Kenyon et al. beschrieben, Am. J. Vet. Res., 45(5), 1101 (1986). Chlordioxid erzeugende Gele werden im Allgemeinen dadurch gebildet, dass man ein suspendiertes Natriumchlorit enthaltendes Gel mit einem Milchsäure enthaltenden Gel unmittelbar vor der Verwendung mischt, um eine vorzeitige Chlordioxidbindung zu vermeiden. Chlordioxid freisetzende Gele wurden auch bei der Nahrungsmittelkonservierung eingesetzt.

[0005] Bei der Herstellung von Chlordioxidquellen wurden auch Einbettungsverfahren angewendet. Das Kanadische Patent Nr. 959,238 beschreibt die Erzeugung von Chlordioxid durch getrennte Einbettung von Natriumchlorit und Milchsäure in Polyvinylalkohol und Mischung der Kapseln mit Wasser zur Herstellung von Chlordioxid.

[0006] Tice et al., US-Patent Nr. 4,585,482 beschreibt die allmähliche Hydrolyse von alternierendem Poly(vinylmethylethermaleinsäureanhydrid) oder Poly(milch-Glycolsäure) zur Erzeugung von Säure, die Chlordioxid aus Natriumchlorit freisetzen kann. Ein Polyalkohol-Feuchtemittel und Wasser werden mit dem Polyanhydrid oder der Polysäure in einen Nylonüberzug eingehüllt. Nachdem Natriumchlorit durch die Nylonwand in die Hülle diffundiert ist, reichert sich um die Nylonhülle eine undurchlässige Polystyrolschicht an, um Wasser in der Hülle zurückzuhalten. Die Hüllen können zur Freisetzung von Chlordioxid auf Oberflächen aufgetragen werden. Obgleich die Hüllen eine biozide Wirkung für mehrere Tage bis Monate haben sollen, beginnt die Freisetzung von Chlordioxid unmittelbar nach der Zubereitung der Hüllen. Der chargenweise Prozess zur Herstellung der Hüllen beinhaltet auch zahlreiche chemische Reaktionen und physikalische Prozesse, von denen einige umweltrelevante Entsorgungsprobleme darstellen.

[0007] Wellinghoff et al. haben Verbundstoffe formuliert, die eine hydrophobe Phase, die ein Säure freisetzen, das Mittel enthält, und eine Chlorit enthaltende hydrophile Phase umfassen. Der Verbundstoff ist im Wesentlichen frei von Wasser, bis er Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Wenn er der Feuchtigkeit ausgesetzt wird, werden in der hydrophoben Phase Säure und Hydroniumionen erzeugt. Die Hydroniumionen wandern zu der hydrophilen Phase und reagieren mit Chloritanionen, um aus dem Verbundstoff Chlordioxid freizusetzen. Diese Verbundstoffe bestehen aus und erzeugen nur von FDA genehmigte Substanzen oder Substanzen, die allgemein als sicher anerkannt sind. Die Verbundstoffe können für die Nahrungsmittelverpackung und andere Anwendungen eingesetzt werden, wo die Substanzen von Menschen aufgenommen werden oder mit ihnen in Berührung kommen können. Diese Verbundstoffe sind beschrieben in US-Patent Nr. 5,360,609 und den schwebenden Europäischen Patentanmeldungen Nr. 96921314.9 (WO-A-96/39030), 96918038.9 (WO-A-96/39296), 96919204.6 (WO-A-96/39029) und 96922397.3 (WO-A-96/39028).

[0008] Die Europäische Patentanmeldung Nr. 96921314.9 (WO-A-96/39030) beschreibt einen für maximale Chlordioxid-Freisetzung formulierten Verbundstoff, bei dem das hydrophile Material einen α -Aminoether und ein Chloritsalz enthält, das durch Umsetzung eines Iminiumchlorits und einer Base gebildet wurde. Iminiumchlorit ist gegen nukleophilen Angriff durch das Chloritanion unbeständig. Wenn jedoch das Iminiumchlorit mit einer Base reagiert, werden der beständige α -Aminoether und Chloritsalz gebildet.

[0009] Die Europäische Patentanmeldung Nr. 96919204.6 (WO-A-96/39029) beschreibt eine Methode zur Maximierung der Chlordioxid-Freisetzung aus einem aminhaltigen Verbundstoff durch Weglassung der Chloritquelle, bis der Verbundstoff auf eine Oberfläche aufgebracht wird. Nach der Aufbringung wird der Verbundstoff Chlordioxidgas ausgesetzt, das mit dem Amin in situ zu Iminiumchlorit reagiert oder sich in dem Amin löst, um Chloritanionen zu bilden. Der Verbundstoff wird dann in Gegenwart von Feuchtigkeit aktiviert, um Chlordioxid freizusetzen. Der Verbundstoff kann während des Verfahrens, der Lagerung und Anwendung erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, da das hydrophile Material kein Iminiumchlorit oder irgendwelche Chloritanionen enthält, die sich bei diesen Temperaturen zersetzen würden. Das Verfahren schließt auch eine vorzeitige Freisetzung von Chlordioxid aus dem Verbundstoff aus.

[0010] Die Europäische Patentanmeldung Nr. 96919143.6 (WO-A-96/39200) beschreibt zahlreiche Methoden der Verwendung von Verbundstoffen, wie den in den vorgenannten Europäischen Patentanmeldungen (in denen Wellinghoff et al. die Erfinder sind), um eine Kontaminierung durch Bakterien, Pilze und Viren sowie das Wachstum von Schimmelpilzen auf Nahrungsmitteln, frischen Produkten, Fleisch und anderen Materialien zu verlangsamen und Teppiche und dergleichen zu desodorieren.

[0011] Obgleich die Verbundstoffe von Wellinghoff et al. wirksame Biozide sind, besteht ein Bedarf an bioziden Zusammensetzungen, bei denen der säurefreisetzende Bestandteil und der Chlorit enthaltende Bestandteil ein optisch durchsichtiges oder durchscheinendes einphasiges Gemisch bilden.

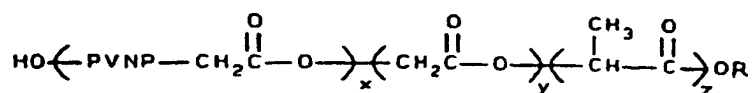
Summarischer Abriss der Erfindung

[0012] Unter den Aufgaben der Erfindung sind zu nennen die Schaffung einer optisch durchsichtigen oder durchscheinenden Zusammensetzung, die eine ausreichende Konzentration Chlordioxid freisetzt, um Bakterien, Pilze, Schimmelpilze und Viren zu beseitigen; die Schaffung einer solchen Zusammensetzung, die nach Aktivierung für einen Zeitraum von bis zu mehreren Monaten diese Chlordioxidkonzentrationen freisetzt; die Schaffung einer solchen Zusammensetzung, die die Freisetzungsgeschwindigkeit von Chlordioxid proportional zu erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit erhöht, die Schimmelpilz- und Bakterienwachstum begünstigen; die Schaffung einer solchen Zusammensetzung, die nur Substanzen freisetzt, deren Einwirkung oder Aufnahme durch den Menschen genehmigt ist; und die Schaffung einer kostengünstigen Zusammensetzung, die das Aussehen oder die mechanischen Eigenschaften eines Substrats, auf dem es angewandt wird, nicht beeinträchtigt.

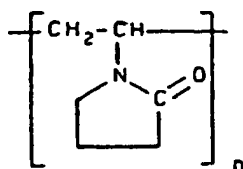
[0013] Die vorliegende Erfindung ist auf eine Zusammensetzung zur Verzögerung einer bakteriellen, pilzartigen und viralen Verunreinigung und eines Schimmelpilzwachstums gerichtet, die als Bestandteile ein Säure freisetzendes Polymer, ein hydrophiles Material und Chloritanionen aufweist. Jeder Bestandteil der Zusammensetzung hat eine Teilchengröße von nicht mehr als 1000 Angström und enthält weniger als 0,1 Gew.-% Wasser, wobei die Zusammensetzung bei Hydrolyse des Säure freisetzenden Polymers Chlordioxid freisetzen kann.

[0014] Das hydrophile Material ist vorzugsweise ein Amid, und das Säure freisetzende Polymer ist ein Säure freisetzendes Terpolymer, das aus Polyvinylpyrrolidon, Milchsäure und Glycolsäure gebildet ist.

[0015] Das Säure freisetzende Polymer oder Terpolymer hat vorzugsweise die Formel:



worin PVNP die Formel:



hat und R eine niedere Alkylgruppe oder ein niederer Alkylester ist, n 5 bis 500 ist, x 1 bis 5.000 ist, y 0 bis 5.000 ist und z 0 bis 5.000 ist, vorausgesetzt, dass y oder z wenigstens 1 sein muss.

[0016] Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist gerichtet auf einen vielschichtigen Verbundstoff zur Schaffung einer nachhaltigen Freisetzung von Chlordioxid. Der Verbundstoff umfasst eine wasserlösliche Schicht mit einem Säure freisetzenden Polymer, einem hydrophilen Material und Chloritanionen, wobei die Schicht weniger als 0,1 Gew.-% Wasser enthält und jeder Bestandteil eine Teilchengröße von nicht mehr als 1.000 Angström hat und eine obere, feuchtigkeitsregulierende Schicht in Berührung mit der Oberseite der wasserlöslichen Schicht ist und eine untere, feuchtigkeitsregulierende Schicht in Berührung mit einer Unterseite der wasserlöslichen Schicht hat.

[0017] Die feuchtigkeitsregulierenden Schichten sind wasserunlöslich, so dass die eine der beiden feuchtigkeitsregulierenden Schichten durchdringende Feuchtigkeit das Säure freisetzende Polymer hydrolysiert, um die Freisetzung von Chlordioxid aus dem vielschichtigen Verbundstoff in Gang zu setzen.

[0018] Noch eine andere Form der Erfindung ist gerichtet auf ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung durch Mischen eines hydrophilen Materials, eines Chloritsalzes, eines Säure freisetzenden Polymers und eines organischen Lösungsmittels zu einem Gemisch, in dem jeder Bestandteil eine Teilchengröße von nicht mehr als 1.000 Angström hat, wobei das Gemisch im Wesentlichen frei von Wasser ist und bei Hydrolyse des Säure freisetzenden Polymers Chlordioxid freisetzen kann.

[0019] Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist gerichtet auf ein Verfahren zur Herstellung eines Säure freisetzenden Polymers durch Mischen eines Polyvinylpyrrolidon-Oligomers, von Milchsäure, Glycolsäure und Wasser und Erhitzen des Gemisches in Gegenwart eines Veresterungskatalysators, um Polyvinylpyrrolidon-Milchsäure-Glycolsäure-Terpolymer mit Säure-Endgruppen zu bilden. Das Terpolymer wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst und neutralisiert, um Säureendgruppen des Terpolymers unter Bildung des Säure freisetzenden Polymers zu verestern.

[0020] Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist eine Methode zur Verzögerung einer bakteriellen, pilzartigen und viralen Verunreinigung und des Schimmelpilzwachstums auf einer Oberfläche und/oder zur Desodorierung der Oberfläche durch Behandlung einer Oberfläche eines Substrats mit einer Zusammensetzung, die in Abwesenheit von Feuchtigkeit kein Chlordioxid freisetzt, und Aussetzen der behandelten Oberfläche der Feuchtigkeit, um aus der Zusammensetzung in die die Oberfläche umgebende Atmosphäre Chlordioxid freizusetzen. Jeder Bestandteil der Zusammensetzung hat eine Teilchengröße von nicht mehr als etwa 1.000 Angström.

[0021] Noch eine andere Ausführungsform der Erfindung ist eine Methode zur Verzögerung der bakteriellen, pilzartigen und viralen Verunreinigung und des Schimmelpilzwachstums auf einer Oberfläche eines Materials und/oder zur Desodorierung des Materials dadurch, dass man eine Oberfläche des Materials einer Zusammensetzung aussetzt, die in Abwesenheit von Feuchtigkeit kein Chlordioxid freisetzt, und die Zusammensetzung der Feuchtigkeit aussetzt, um aus der Zusammensetzung in die das Material umgebende Atmosphäre Chlordioxid freizusetzen. Jeder Bestandteil der Zusammensetzung hat eine Teilchengröße von nicht mehr als etwa 1.000 Angström.

[0022] Noch eine andere Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zur Verzögerung der bakteriellen, pilzartigen und viralen Verunreinigung und des Schimmelpilzwachstums auf einem Material und/oder zur Desodorierung des Materials durch Einbau einer Zusammensetzung, die in Abwesenheit von Feuchtigkeit in einem Material kein Chlordioxid freisetzt, und Aussetzen des Materials der Feuchtigkeit, um aus der Zusammensetzung in die das Material umgebende Atmosphäre Chlordioxid freizusetzen. Jeder Bestandteil der Zusammensetzung hat eine Teilchengröße von nicht mehr als etwa 1.000 Angström.

[0023] Andere Aufgaben und Vorteile der Erfindung werden aus der folgenden detaillierten Beschreibung deutlich.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0024] [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung eines vielschichtigen Verbundstoffs zur Schaffung einer nachhaltigen Freisetzung von Chlordioxid.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0025] Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass eine nachhaltige Freisetzung von Chlordioxid aus einer Chloritanionen enthaltenden Lösung erzeugt werden kann, wenn die Lösung der Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Obgleich Chlordioxid freisetzende Zusammensetzungen bekannt sind, ist diese Lösung außergewöhnlich, weil sie optisch durchsichtig oder durchscheinend und im Wesentlichen unbemerkt ist, wenn sie auf ein Substrat aufgebracht ist. Nachdem die Lösung auf ein Substrat aufgebracht worden ist, kann das Substrat durch den auf dem Substrat gebildeten Film klar gesehen werden. Wenn die Lösung z. B. auf einen mit grafischen Darstellungen bedruckten Pappkartonbehälter geschichtet ist, bleiben die grafischen Darstellungen durch die Beschichtung deutlich sichtbar. Obgleich die Beschichtung Chlordioxid-Oxidationsmittel freisetzt, ändert die Beschichtung nicht die graphischen Darstellungen oder die Farbwirkung der graphischen Darstellungen. Die Lösung kann auch auf die Oberfläche eines durchsichtigen oder durchscheinenden Substrats aufgeschichtet werden, um eine biozide Wirkung zu schaffen, wobei die „Durchsichtigkeit“ des Substrats erhalten bleibt. Wenn die Lösung z. B. auf einen durchsichtigen Nahrungsmittelbehälter aus Kunststoff aufgeschichtet wird, kann der Verbraucher das Nahrungsmittel in dem Behälter sehen, bevor er das Nahrungsmittel kauft. Die biozide Lösung schützt das Nahrungsmittel gegen mikrobielle Verunreinigung, während der Verbraucher das Nahrungsmittel genau betrachten kann, ohne den Behälter zu öffnen. Die Lösung erlaubt daher eine visuelle Überprüfung eines Materials, während Chlordioxid freigesetzt wird, um das Material zu sterilisieren, desodorieren oder gegen Verunreinigung oder Eindringen von Ungeziefer zu schützen.

[0026] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist die Lösung ein Gemisch aus Bestandteilen, die jeweils eine Teilchengröße von nicht mehr als etwa 1.000 Angström, vorzugsweise nicht mehr als etwa 500 Angström und insbesondere nicht mehr als etwa 100 Angström haben, gemessen durch Mikroskopie oder Lichtstreuungsverfahren, die in der Polymertechnik gut bekannt sind. Eine Lösung der vorliegenden Erfindung kann auch ein Gemisch sein, das Bestandteile enthält, die jeweils eine Teilchengröße von nicht mehr als 2.000 Angström haben, wenn der Brechungsindex aller Bestandteile des Gemisches gleich oder im Wesentlichen fast gleich ist. Eine Lösung mit Bestandteilen mit den obigen Teilchengrößen ist im Aussehen wahlweise durchsichtig oder durchscheinend und erscheint visuell als ein einphasiges Gemisch, weil ihre Phasenmikrostruktur einen Durchmesser hat, der erheblich kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ist. Eine Lösung ist für Zwecke der Erfindung optisch durchsichtig, wenn wenigstens etwa 80% des Lichtes, vorzugsweise wenigstens etwa 90% durch die Lösung hindurchgelassen werden. Die Lösung streut das Licht nicht und ist gegen Kristallisation beständig, bei der Teilchen gebildet würden, die größer als 1.000 Angström sind. Die Teilchengröße der Lösung ist vorzugsweise für die gleichmäßige Dispergierung der Bestandteile klein genug.

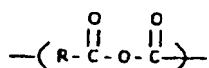
[0027] Chlordioxid wird aus der Zusammensetzung freigesetzt, wenn ein Säure freisetzendes Polymer in der Zusammensetzung durch adsorbierte Feuchtigkeit hydrolysiert wird und Säure und Hydroniumionen freisetzt. Die Hydroniumionen diffundieren von dem Polymer weg, um mit den Chloritanionen in der Zusammensetzung zu reagieren und Chlordioxidgas freizusetzen.

[0028] Das Chlordioxidgas diffundiert während eines Zeitraums von bis zu etwa 6 Monaten aus der Zusammensetzung in die umgebende Atmosphäre, um das Wachstum von Bakterien, Schimmelpilzen, Pilzen und Viren auf einem Material zu verhindern. Die einphasigen Zusammensetzungen ergeben eine vollständigere Umsetzung zu Chlordioxid als zweiphasige Zusammensetzungen, weil das die Säure freisetzende Polymer und die Chloritanionen miteinander in engerer räumlicher Nähe sind als bei einem zweiphasigen Verbundstoff. Die Zusammensetzungen, die für einen Zeitraum von wenigstens einer Woche, einem Monat oder sechs Monaten wenigstens etwa $1,0 \times 10^{-6}$ Mole Chlordioxid/cm² freisetzen, können durch die Verfahren der vorliegenden Erfindung für verschiedene Endverwendungen formuliert werden.

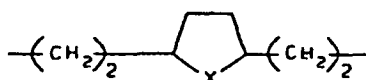
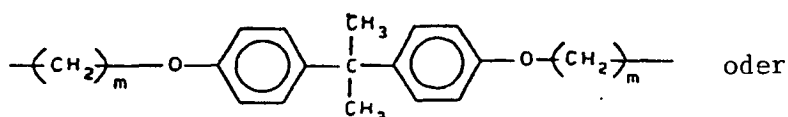
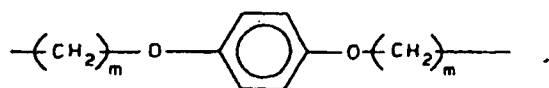
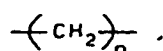
[0029] Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung zwischen etwa 0,1 Gew.-% und etwa 20 Gew.-% Chloritanionen und Gegenionen, zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 70 Gew.-% eines hydrophilen Materials und zwischen etwa 1,0 Gew.-% und etwa 50 Gew.-% Säure freisetzendes Polymer, insbesondere zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 20 Gew.-% Chloritanionen und Gegenionen, zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 50 Gew.-% hydrophiles Material und zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Säure freisetzendes Polymer.

[0030] Jedes Säure freisetzende Polymer, das mit den Chloritanionen und Gegenionen und dem hydrophilen Material eine Lösung bildet und durch Umgebungsfeuchtigkeit hydrolysiert werden kann, ist für die Zwecke der vorliegenden Erfindung akzeptabel. Das Säure freisetzende Polymer schwitzt vorzugsweise nicht aus oder wandert nicht die Umgebung aus. Das Säure freisetzende Polymer hat vorzugsweise einen zahlenbezogenen mittleren Polymerisationsgrad zwischen etwa 10 und etwa 10.000, bevorzugter zwischen etwa 50 und etwa 1.000 und insbesondere zwischen etwa 100 und etwa 300.

[0031] Das Säure freisetzende Polymer ist vorzugsweise mit einem hydrophilen Oligomer copolymerisiert, um das Säure freisetzende Polymer mit den Chloritanionen und dem hydrophilen Material kompatibel zu machen. Ein bevorzugtes, Säure freisetzendes Polymer ist ein Copolymer eines phasenkompatibilisierenden Oligomers, wie Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polyanhydrid oder Polyacrylamid, und einer Säure, wie Milchsäure, Glycolsäure oder anderen α -Hydroxysäuren oder Gemischen dieser Säuren. Bevorzugte Polyanhydride haben die



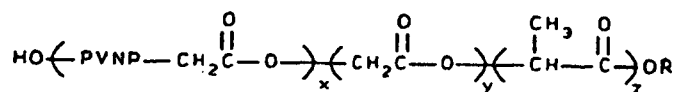
worin R



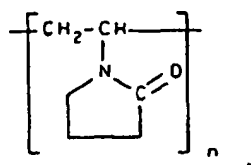
ist, m 1 oder 2 ist, n eine ganze Zahl von 4 bis 12 ist und X O oder N-CH₃ ist.

[0032] Ein besonders bevorzugtes, Säure freisetzendes Polymer ist ein Terpolymer aus Polyvinylpyrrolidon, Milchsäure und Glycolsäure. Jedes der Milchsäure-, Glycolsäure- und Polyvinylpyrrolidonteile des Terpolymers hat vorzugsweise einen zahlenbezogenen mittleren Polymerisationsgrad zwischen etwa 1 und etwa 5.000, bevorzugter zwischen etwa 5 und etwa 50 und insbesondere zwischen etwa 10 und etwa 30.

[0033] Das am meisten bevorzugte, Säure freisetzende Polymer hat die Formel



worin PVNP die Formel



hat und R eine niedere Alkylgruppe oder ein niederer Alkylester ist, n 5 bis 500 ist, x 1 bis 5.000 ist, y 0 bis 5.000 ist und z 0 bis 5000 ist, vorausgesetzt, dass y oder z wenigstens 1 sein muss. R ist vorzugsweise eine Methylgruppe, n ist vorzugsweise 5 bis 100, und x, y und z sind vorzugsweise 1 bis 1.000. Die optimalen Anteile an Milchsäure, Glycolsäure und Polyvinylpyrrolidon in dem Terpolymer werden auf Basis der Haftfähigkeit, Steifigkeit und anderer Eigenschaften ausgewählt, die für die gewünschte Anwendung der Zusammensetzung erforderlich sind. Dem Fachmann auf dem Polymergebiet würde bekannt sein, wie die Anteile von Milchsäure, Glycolsäure und Polyvinylpyrrolidon in dem Copolymer zu optimieren sind, um in der Zusammensetzung die gewünschten Eigenschaften zu erreichen.

[0034] Jedes hydrophile Material, das mit den Chloritanionen und Gegenionen und dem hydrophoben Material eine Lösung bildet, ist für die Zwecke der vorliegenden Erfindung annehmbar. Das hydrophile Material ist vorzugsweise ein Amid, ein Amin oder ein mehrwertiger Alkohol. Wenn die Chloritquelle ein Chloritsalz ist, dissoziiert das Salz in dem hydrophilen Material unter Bildung von Chloritanionen und Gegenionen. Wenn jedoch das hydrophile Material ein Amin ist und die Chloritquelle Chlordioxidgas ist, reagiert das Chlordioxid mit dem Amin, um in situ Iminiumchlorit zu bilden, wenn das Oxidationspotential des Amins für die Aminoxidation genügend niedrig ist.

[0035] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise ein Amid als das hydrophile Material, um der Zusammensetzung Haftungseigenschaften zu verleihen. Das Amid wird vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus Harnstoff und oligomeren Amiden besteht. Harnstoff wird am meisten bevorzugt, weil seine hohe Wasserstoffbindungsichte die Chlordioxidaufnahme und Freisetzungsleistung der Zusammensetzung verbessert, er sich in Polyvinylpyrrolidon auflöst und dieses weich macht, er nicht mit dem Säure freisetzenden Polymer reagiert und in der Zusammensetzung eine größere Klebrigkeit schafft. Die Zusammensetzung kann bis zu etwa 30 Gew.-% Amid, vorzugsweise zwischen etwa 5 und etwa 20 Gew.-% Amid und insbesondere zwischen etwa 10 und etwa 15 Gew.-% Amid enthalten.

[0036] Die Chloritanionen reagieren im Allgemeinen nicht mit dem hydrophilen Material oder dem Säure freisetzenden Polymer, sind aber von Wasserstoffbindungen umgeben, die durch den Stickstoff oder das Hydroxid in dem hydrophilen Material oder dem Säure freisetzenden Polymer beigesteuert werden. Geeignete Chloritquellen, die in die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eingebaut werden können, sind Alkalimetallchlorite, wie Natriumchlorit oder Kaliumchlorit, Erdalkalimetallchlorite, wie Calciumchlorit, Chloritsalze eines Übergangsmetallions oder ein protoniertes primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Amin- oder Iminiumchloritsalz. Viele Chloritquellen, wie Natriumchlorit, sind bei Verarbeitungstemperaturen oberhalb etwa 100°C beständig, so dass die Verarbeitung bei relativ hohen Temperaturen möglich ist.

[0037] Die Bestandteile der Zusammensetzung sind im Wesentlichen wasserfrei, um eine beachtliche Freisetzung von Chlordioxid vor der Verwendung der Zusammensetzung zu vermeiden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist die Zusammensetzung im Wesentlichen wasserfrei, wenn die Wassermenge in der Zusammensetzung keinen Weg für den Übergang von Hydroniumionen aus dem Säure freisetzenden Polymer zu den Chloritanionen schafft. Im Allgemeinen können die Bestandteile der Zusammensetzung bis zu insgesamt etwa 1,0 Gew.-% Wasser enthalten, ohne dass ein solcher Weg für den Übergang von Hydroniumionen geschaffen wird. Vorzugsweise enthält jeder Bestandteil weniger als etwa 0,1 Gew.-% Wasser und insbesondere zwischen etwa 0,01 Gew.-% und etwa 0,1 Gew.-% Wasser. Unwesentliche Wassermengen können einen Teil des Säure freisetzenden Polymers unter Bildung von Säure und Hydroniumionen in der Zusammensetzung hydrolysieren. Die Hydroniumionen diffundieren jedoch nicht zu den Chloritanionen, bis genügend freies Wasser für den Transport der Hydroniumionen vorliegt.

[0038] Eine bevorzugte Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Milchsäure-Glycolsäure-Terpolymers, zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Harnstoff, zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 20 Gew.-% Chloritanionen und zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer.

[0039] Die Zusammensetzung kann auch einen Kompatibilisator enthalten, um das Säure freisetzende Polymer mit dem hydrophilen Material und den Chloritanionen in der Zusammensetzung verträglich zu machen. Der Kompatibilisator wird vorzugsweise zugesetzt, wenn das Säure freisetzende Polymer keinen signifikanten hydrophilen Oligomerteil enthält, um das Polymer mit der übrigen Zusammensetzung verträglich zu machen. Bevorzugte Kompatibilisatoren sind Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer oder seine Copolymeren mit Alkenoligomeren. Polyvinylpyrrolidon ist ein bevorzugter Kompatibilisator und dient auch zur Steigerung der mechanischen Festigkeit der Zusammensetzung. Das Polyvinylpyrrolidon hat vorzugsweise einen zahlenbezogenen mittleren Polymerisationsgrad zwischen etwa 1 und etwa 10.000, bevorzugter zwischen etwa 100 und etwa 10.000 und insbesondere zwischen etwa 300 und etwa 5.000.

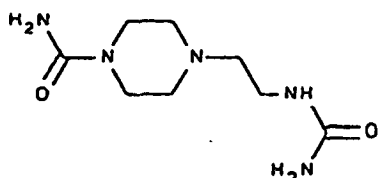
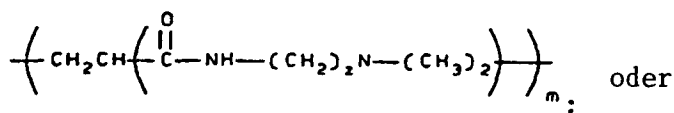
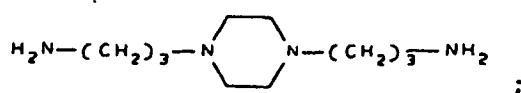
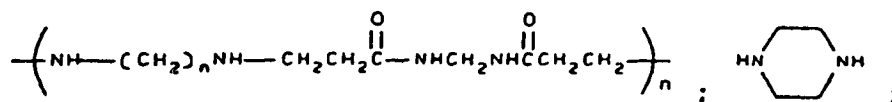
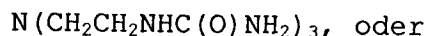
[0040] Der Zusammensetzung kann ein Weichmacher zugesetzt werden, um das Säure freisetzende Polymer weich zu machen. Der Weichmacher ist vorzugsweise irgendein monomeres oder oligomeres Amid, das in der Polymertechnik allgemein als Weichmacher bekannt ist, wie Succinamid, Formamid, N-Methylformamid und N-Methylacetamid und Isopropylacrylamid-Acrylamid. Formamid und N-Methylformamid sind giftig und würden bei Anwendungen, die menschlichen Kontakt einschließen, nicht bevorzugt werden. Wenn das Zentrum des Polymeramins genügend beweglich ist, ist der Zusatz eines Weichmachers unnötig. Ein glasiges Polymer kann zur Steigerung der Beweglichkeit weich gemacht werden durch Zusatz von wenigstens etwa 10

Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 30 Gew.-% eines Weichmachers zu dem Polymer, um die Glasübergangstemperatur unter die Reaktionstemperatur zu senken. Andere Amide, die als Weichmacher für das Säure freisetzende Polymer der Erfindung eingesetzt werden können, sind $H_2NC(O)(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2C(O)NH_2$ worin n 1 bis 10 ist, $H_2NC(O)(CH_2CH_2O)_nCH((OCH_2CH_2)_mC(O)NH_2)_2$ ist, worin n 1 bis 5 ist und m 1 bis 5 ist, und $N(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2C(O)NH_2$, worin n 1 bis 10 ist.

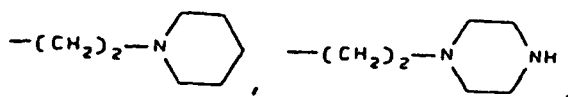
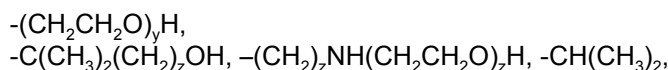
[0041] Ein Feuchtigkeitsfänger, wie Natriumsulfat, Calciumsulfat, Silikagel, Aluminiumoxid, Zeolithe und Calciumchlorid kann der Zusammensetzung zugesetzt werden, um eine vorzeitige Hydrolyse des Säure freisetzenden Polymers zu verhindern. Anfeuchtemittel können zugesetzt werden, um die Zusammensetzung hydrophiler zu machen und die Hydrolysegeschwindigkeit des Säure freisetzenden Polymers zu steigern. Herkömmliche Filmbildungszusätze können ebenfalls nach Bedarf der Zusammensetzung zugesetzt werden. Solche Zusatzstoffe umfassen Vernetzungsmittel, Flammenschutzmittel, Emulgatoren und Kompatibilisatoren. Diese Zusatzstoffe müssen hydrophil und in der Zusammensetzung löslich sein, wenn die Zusammensetzung optisch durchsichtig oder durchscheinend sein soll.

[0042] Bevorzugte Amide für den Einsatz als hydrophiles Material sind Harnstoff, Formamid, Acrylamid-Isopropylacrylamid, Copolymere aus Formamid und Acrylamid-Isopropylacrylamid und Copolymere aus Acrylamid, Isopropylacrylamid oder N,N-Methylenbis-acrylamid und einem primären Amin oder einem sekundären Amin. Diese Amide können nützliche Träger zum Filmgießen vor der Einwirkung von Chlordioxid sein, das mit polymerisierbaren Alkenen mit Elektronenmangel, wie Acrylamid, nicht reagiert.

[0043] Geeignete Amine für den Einsatz als hydrophiles Material sind primäre Amine, sekundäre Amine und tertiäre Amine mit anhängenden Wasserstoffbindungsgruppen. Ein Amin, das mit elektronischen Donatorgruppen substituiert ist, die Elektronen zur Umsetzung von Chlordioxid zu Chlorit abgeben, wird bevorzugt. Elektronen abziehende Gruppen konzentrieren die Elektronendichte an diesen Gruppen, so dass es für das Chlordioxid schwierig ist, dem Amin ein Elektron zu entziehen. Tertiäre Amine mit anhängenden Nichtwasserstoff-Bindungsgruppen, die in einem hydrophilen Lösungsmittel gelöst sind, sind ebenfalls akzeptabel. Repräsentative Amine sind: Alkanolamine; Copolymere aus Aminoalkanen und Alken-bis-acrylamiden; Alkylaminopyridin; Alkendiamine; Alkylaminocycloalkane; Alkylaminocarboxyamidoalkane, gelöst in einem Verdünnungsmittel; Amine mit der Formel $R_{3-x}NH_x$; $R_1R_2NCH_2CH_2C(O)NH_2$; gelöstes $N(CH_2CH_2OH)_{3-x}H_x$, $R_3N(NCH_2CH_2C(O)NH_2)_2$, $(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$, $R_5R_6N(CH_2)_2NHC(O)NH_2$,



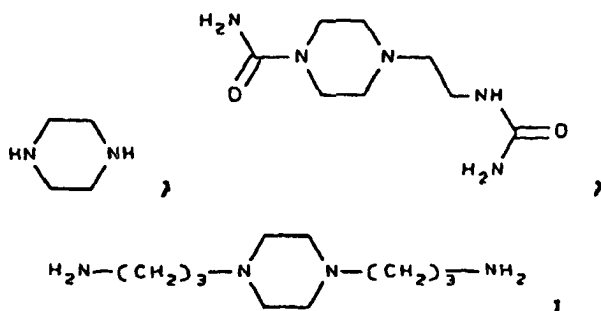
worin R unabhängig die Substituenten



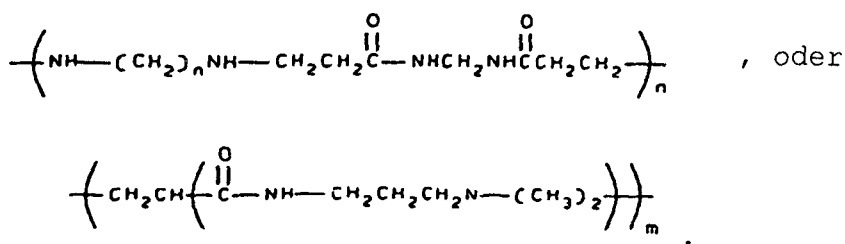
Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, Acrylamid oder Pyridyl sind, R_1 , R_2 , R_5 und R_6 Alkyl sind; R_3 Methyl oder Ethyl ist, m 1-100 ist; n 2 oder 3 ist; x 0, 1 oder 2 ist, y 1 oder 2 ist und z 1, 2 oder 3 ist.

[0044] Im Allgemeinen können die obigen Verbindungen mit Formamid, Isopropylacrylamid-acrylamid oder anderen herkömmlichen Weichmachern löslich gemacht werden.

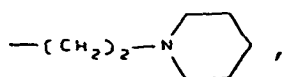
[0045] Bevorzugte Amine umfassen Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, ein Copolymer aus 1,3-Diaminopropan oder 1,2-Diaminoethan und N,N-Methylen-bisarylamid, 4-Dimethylaminopyridin, Tetraethylenethyldiamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, löslich gemachtes 1-(N-Dipropylamino)-2-carboxyamidoethan oder 1-(N-Dimethylamino)-2-carboxyamidoethan, ein primäres Amin mit der Formel R_1NH_2 , ein sekundäres Amin mit der Formel R_2R_3NH , $N(CH_2CH_2OH)_3$,



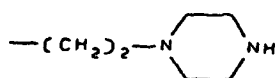
löslich gemachtes $NR_5R_6R_7$, $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$, $R_8R_9NCH_2CH_2C(O)NH_2$, $R_{11}R_{12}N(CH_2)_3NHC(O)NH_2$, $N(CH_2CH_2NHC(O)NH_2)_3$,



worin: R_1 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, $-C(CH_3)_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2OH$,



oder



ist; R_2 und R_3 unabhängig n-Propyl, Isopropyl, Acrylamid oder $-CH_2CH_2OH$ sind, R_5 und R_6 Methyl sind, R_7 4-Pyridyl ist, R_8 und R_9 unabhängig Methyl, n-Propyl oder Isopropyl sind, R_{11} und R_{12} unabhängig Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl sind, m eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, und n 2 oder 3 ist. Geeignete Verdünnungsmittel sind Formamid oder Acrylamidisopropylacrylamid. Oligomere oder polymere sekundäre Amine, die durch Michael-Reaktion mit Acrylamiden zu mit Acrylamid substituierten tertiären Aminen umgesetzt sind, sind ebenfalls geeignet, weil die Amidgruppe nicht mit dem Säure freisetzenden Mittel reagiert.

[0046] Polyhydriche Verbindungen einschließlich Glyzerin, Sorbit, Polyvinylalkohol und mehrwertiger Alkohole können als hydrophiles Material eingesetzt werden. Die Chlordioxidfreisetzung kann jedoch schneller erfolgen, wenn eine Hydroxylverbindung in die Zusammensetzung eingebaut wird, und dies kann die Anwendungen dieser Zusammensetzungen auf Systeme mit schneller Chlordioxidfreisetzung beschränken.

[0047] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung werden hergestellt durch Mischen des hydrophilen Materials, eines Chloritsalzes, des Säure freisetzenden Polymers und eines organischen Lösungsmittels unter Bildung eines Gemisches mit einer Teilchengröße von nicht mehr als etwa 1.000 Angström. Das Gemisch ist im Wesentlichen wasserfrei und in der Lage, bei Hydrolyse des Säure freisetzenden Polymers Chlordioxid freizusetzen.

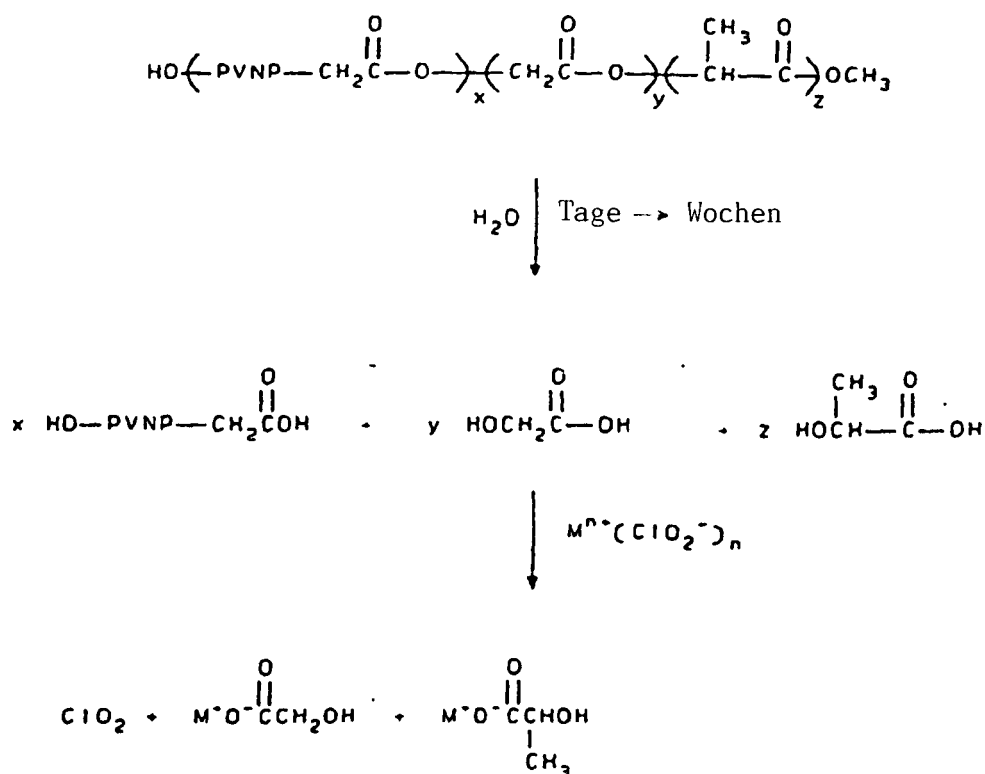
[0048] Das Säure freisetzende Polymer wird hergestellt durch Mischen eines Oligomers, einer Carbonsäure und Wasser zu einem Gemisch. Das Gemisch wird in Gegenwart eines Veresterungskatalysators unter Bildung eines Copolymers mit Säureendgruppen erhitzt. Das Copolymer wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst und neutralisiert, um die Säureendgruppen zur Bildung des Säure freisetzenden Polymers zu verestern. Ein bevorzugtes Säure freisetzendes Terpolymer wird dadurch gebildet, dass man ein Polyvinylpyrrolidonoligomer, Milchsäure, Glykolsäure und Wasser zu einem Gemisch vermischt, das Gemisch in Gegenwart eines Veresterungskatalysators erhitzt, um ein Polyvinylpyrrolidon-Milchsäure-Glykolsäure-Terpolymer mit Säureendgruppen zu bilden, das Terpolymer in einem organischen Lösungsmittel löst und neutralisiert, um Säureendgruppen des Terpolymers zu dem Säure freisetzenden Polymer zu verestern. Die Herstellung dieses Terpolymers ist in Beispiel 2 beschrieben.

[0049] Der Veresterungskatalysator wird vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus p-Toluolsulfonsäure oder anderen starken Protonsäuren besteht (das sind Säuren, die einer wässrigen Lösung einen pH von nicht mehr als 1 verleihen).

[0050] Ein organisches Lösungsmittel ist zur Herstellung der Zusammensetzungen der Erfindung geeignet, wenn das Chloritsalz in dem organischen Lösungsmittel im Wesentlichen löslich ist und das Lösungsmittel im Wesentlichen frei von Wasser ist. Das organische Lösungsmittel ist vorzugsweise Methanol und Ethanol und insbesondere Methanol.

[0051] Eine bevorzugte Lösung enthält zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% eines Polyvinylpyrrolidon-Milchsäure-Glykolsäure-Terpolymers, zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Harnstoff, zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Chloritanionen, zwischen etwa 10 Gew.-% und etwa 30 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer und zwischen etwa 30 Gew.-% und etwa 60, Gew.-% Methanol. Das Methanol in der Lösung verdampft, wenn die Lösung zu einem Film gegossen oder zu einem anderen Endprodukt geformt wird.

[0052] Chlordioxid wird aus dieser bevorzugten Zusammensetzung z. B. dadurch freigesetzt, dass man die Zusammensetzung der Feuchtigkeit aussetzt. Die Feuchtigkeit hydrolysiert das Säure freisetzende Terpolymer und bildet dabei in der Zusammensetzung Polyvinylpyrrolidonoligomer, Milchsäure und Glykolsäure. Die Milchsäure und Glykolsäure reagieren mit Wasser unter Bildung von Hydroniumionen. Die Hydroniumionen reagieren mit einem Chloritsalz zu Chlordioxid und Metallsalzen der Milchsäure oder der Glykolsäure. Die Hydrolyse wird unten dargestellt:



[0053] Die Geschwindigkeit der Chlordioxidfreisetzung aus einer Zusammensetzung lässt sich bei ihrer Herstellung dadurch kontrollieren, dass man die Viskosität der Zusammensetzung verändert, die Konzentration

des Säure freisetzenden Polymers in der Zusammensetzung verändert, die Kristallinität der Bestandteile in der Zusammensetzung verändert und der Zusammensetzung ein Trocknungs- oder Befeuchtungsmittel zusetzt, um die Freisetzung von Chlordioxid aus der Zusammensetzung zu kontrollieren, wenn diese der Feuchtigkeit ausgesetzt ist. Die Geschwindigkeit der Chlordioxidfreisetzung kann während der Anwendung dadurch kontrolliert werden, dass man die Temperatur oder den Feuchtigkeitsgehalt der Zusammensetzung verändert.

[0054] Die ein Amin enthaltenden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können Iminiumchlorit anstatt gelöste Chloritanionen bilden. Iminiumchlorit wird gebildet, wenn das hydrophile Aminmaterial mit dem hydrophoben, Säure freisetzenden Polymer in Berührung ist. Chlordioxid (ClO_2) wird reduziert, indem ein Elektron von dem Amin abgezogen und ein Aminiumradikal-Kation und ein Chlorit-Gegenion (ClO_2^-) gebildet werden. Das Aminiumkation setzt sich durch Verlust eines Protons von einem benachbarten Kohlenstoffatom und Oxidation durch ein anderes Chlordioxidmolekül zu einem Iminiumkation um. Der Mechanismus für obige Reaktion in einem wässrigen System ist von Rosenbatt et al. beschrieben, J. Org. Chem., 28, 2790 (1963); J. Amer. Chem. Soc. 89(5), 1158, 1163 (1967).

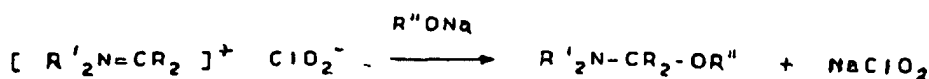
[0055] Hohe Umsetzungen von Chlordioxid zur Chlorit erhält man, wenn das Chloritanion und/oder Iminiumkation, das durch den einleitenden Elektronenübergang von dem Amin erzeugt wird, durch ein hydrophiles Molekül schnell komplexiert und stabilisiert wird. Bei einigen Formulierungen kann Verarmung an unkomplexiertem Chloritanion durch anschließende Umsetzungen mit dem Iminiumgegenion bei Temperaturen über etwa 60°C auftreten. Chlorite unterliegen auch der Disproportionierung in Chlorid und Chlorat. Ein Amin mit einem hohen pK_s wird bevorzugt, weil es schneller mit Chlordioxid reagiert und als eine wirksamere Protonensenke wirkt und dabei den für die Stabilität des Chloritions erforderlichen basischen pH aufrechterhält.

[0056] Chlordioxid wird aus Iminiumchlorit freigesetzt, wenn Feuchtigkeit mit der Zusammensetzung in Berührung kommt. Die Hydrolyse des Säure freisetzenden Polymers liefert Hydroniumkationen (H_3O^+), die mit Iminiumchlorit reagieren, um Chlordioxidgas freizusetzen. Die Zersetzungsprodukte der Reaktion sind Aminiumchloridsalze und organische Carboxylate. Diese Produkte werden in der Zusammensetzung zurückgehalten.

[0057] Es wurde gefunden, dass sich Iminiumchlorit in einigen Fällen zersetzen kann, wenn die Zusammensetzung Temperaturen über etwa 60°C ausgesetzt wird, wobei die verfügbare Chloritkonzentration für die Umsetzung zu Chlordioxid verringert wird. Um die Chlordioxidfreisetzung aus dem Verbundstoff zu maximieren, kann die Chloritquelle nach der Erfindung solange aus der Zusammensetzung weggelassen werden, bis die Zusammensetzung auf eine Oberfläche aufgebracht wird, wenn das hydrophile Material in der Zusammensetzung ein Amin ist. Nach Aufbringung wird die Zusammensetzung Chlordioxidgas ausgesetzt, das in situ mit dem Amin zu Iminiumchlorit reagiert oder sich in dem Amin zu Chloritanionen löst. Die Zusammensetzung wird dann in Gegenwart von Feuchtigkeit aktiviert, um Chlordioxid freizusetzen. Der Verbundstoff kann während der Verarbeitung, Vorratshaltung und Anwendung erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, weil das hydrophile Material kein Iminiumchlorit oder irgendwelche Chloritanionen enthält, die sich bei diesen Temperaturen zersetzen könnten. Das Verfahren schließt auch eine vorzeitige Chlordioxid-Freisetzung aus dem Verbundstoff aus. Chlordioxid kann am Ort dadurch geschaffen werden, dass man die Zusammensetzung durch einen Chlordioxidgenerator schickt.

[0058] Damit ein Amin Iminiumchlorit in sauberer Form oder in Gegenwart eines Weichmachers bildet, muss das Amin genügend elektronenreich sein, und der Aminstickstoff muss örtlich beweglich sein. Elektron abziehende Gruppen sollten von dem Aminzentrum durch wenigstens zwei Methylengruppen getrennt sein, damit das Chlordioxid ein Elektron von dem Amin abziehen kann. Bewegung der Bindungen um das Stickstoffzentrum desamins ist für die Aminiumbildung erforderlich. Wenn das Amin zu einer glasigen Matrix gefroren ist, ist der Aminstickstoff nicht beweglich, und das Amin wird sich nicht zu Iminiumchlorit umsetzen. Ein glasiges Amin kann zur Steigerung der Beweglichkeit dadurch weich gemacht werden, dass man wenigstens etwa 10 Gew.-% eines Weichmachers, etwa eines niedermolekularen Amids dem Amin zusetzt, um die Glasübergangstemperatur unter die Reaktionstemperatur abzusenken. Andere geeignete Weichmacher sind in der Polymer-technik gut bekannt.

[0059] Eine maximale Chlordioxidfreisetzung aus einer Zusammensetzung kann durch Stabilisierung des Chloritanions erreicht werden. Iminiumchlorit ist gegen nukleophilen Angriff durch das Chloritanion unbeständig. Es wurde gefunden, dass die Lebensdauer eines Chloritanions bei Raumtemperatur wesentlich vergrößert wird, wenn eine starke Base, etwa ein Metallalkoxid, in dem das Iminiumchlorit enthaltenden hydrophilen Material anwesend ist. Der Mechanismus der Alkoxid-Stabilisierung des Chlorit-Gegenions wird nachfolgend angegeben



worin R'_2 und R_2 Gruppen sind, die denen des ausgewählten Amins entsprechen und R'' eine Alkyl- oder Wasserstoffgruppe ist. Bei Abwesenheit von Wasser zersetzt sich das Iminiumion unmittelbar in einen α -Aminoether und ein beständigeres Natriumchloritsalz. Wenn während der Oxidation des tertiären Amins Wasser anwesend ist, wird ein unbeständiger α -Aminoalkohol gebildet, der das Chloritanion angreifen kann, wenn dieses nicht durch das hydrophile Lösungsmittel wirksam komplexiert wurde. Wasserzugabe nach Solvatisierung des Chloritons ist nicht so schädlich.

[0060] Zulässige starke Basen zur Verwendung bei der Stabilisierung des Chlorits sind Metallalkoxide, wie Natrium-, Kalium- oder Calciummethoxid, -ethoxid, -propoxid oder -butoxid, Metalloxide, wie Aluminiumoxid oder Natriumoxid, Metallionen, wie Na^+ , Trialkylamoniumsalze von Alkoxiden, Amoniumsalze von Alkoxiden, Acetate wie Natriumacetat, substituierte Acetate oder andere Materialien, die eine basische Reaktion zum Angriff auf das Stickstoffzentrum des Iminiumchlorits erzeugen würden.

[0061] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in verschiedener Weise formuliert werden, um sie einem breiten Bereich von Endanwendungen anzupassen. Die Zusammensetzung kann unter Benutzung herkömmlicher Extrusions- und Sprühtrocknungsmethoden als Extrudat, etwa als Film oder als Pellets bzw. als Pulver formuliert werden.

[0062] Die Zusammensetzung der Erfindung kann als Pulver formuliert werden. Obgleich das Pulver optisch nicht durchsichtig ist, ergibt es eine langsame Freisetzungsgeschwindigkeit einer niedrigen Chlordioxid-Konzentration im Vergleich zu Chloritteilchen, die mit einem hydrophoben Material beschichtet sind. Zur Herstellung der Teilchen werden wasserfreie Teilchen in ein Wirbelbett eingeführt. Eine Lösung des Säure freisetzen- den Polymers, des hydrophilen Materials und der Chloritanionen in einem organischen Lösungsmittel entsprechend obiger Beschreibung wird dadurch in ein Aerosol überführt, dass man das Material durch Düsen von kleinem Durchmesser in die Kammer des Wirbelbettes einführt, wo es auf die aufgewirbelten wasserfreien Teilchen auftreffen kann. Bei Berührung mit den aufgewirbelten Teilchen bildet sich das Chlordioxid freisetzen- de Pulver, da die Lösung unter Bildung eines Säure freisetzen- den Kerns mit einer Schicht aus in seiner äußeren Oberfläche eingebetteten wasserfreien Teilchen fest wird. Die Aggregation wird minimiert, da die wasserfreien Teilchen harte anorganische Materialien sind. Die Teilchen können dann in einem trockenen abgedichteten Behälter verpackt werden.

[0063] Bei der Bildung des Chlordioxid freisetzen- den Pulvers verzögern die wasserfreien Teilchen die Chlordioxid-Freisetzung, die durch atmosphärische Feuchtigkeit katalysiert wird. Geeignete wasserfreie Materialien sind wasserfreies Natriumsulfat, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat und ein entfeuchtetes Silikagel. Zusätzliche wasserfreie Teilchen können mit dem Chlordioxid freisetzen- den Pulver auch nachträglich gemischt werden, um die Chlordioxid-Freisetzung zu verzögern.

[0064] Neben der Bildung pulverförmiger Verbundstoffe kann die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung in Lösungsmitteln formuliert werden, um Filmbildung oder andere Aufbringungsmethoden zu ermöglichen. Die Zusammensetzung kann als Film durch gut bekannte Heißschmelz-, Tauchbeschichtungs-, Sprühbeschichtungs-, Vorhangbeschichtungs-, Trockenwachs-, Feuchtwachs-, Koextrusions- und Laminierungsverfahren aufgebracht werden.

[0065] Die Zusammensetzungen könnten auch eingesetzt werden bei der Bildung eines vielschichtigen Verbundstoffs **10** mit einer wasserlöslichen, optisch durchsichtigen oder durchscheinenden Schicht **12**, die ein Säure freisetzen- des Polymer, Chloritanionen und ein hydrophiles Material enthält, wie in [Fig. 1](#) gezeigt ist. Die wasserlösliche Schicht **12** wird auf eine feuchtigkeitsregulierende Schicht **14** auf einem Substrat **16** aufgegossen, und eine feuchtigkeitsregulierende Schicht **18** wird dann auf die wasserlösliche Schicht **12** aufgegossen. Die feuchtigkeitsregulierenden Schichten **14** und **18** sind wasserunlösliche, wasserdurchlässige Filme, die die wasserlösliche Schicht **12** an einem Abbau in Gegenwart von Feuchtigkeit hindern. Diese Anordnung erlaubt es, dass über einen Zeitraum von Tagen, Wochen oder Monaten eine Chlordioxid-Atmosphäre geschaffen wird. Die feuchtigkeitsregulierenden Schichten kontrollieren auch die Geschwindigkeit des Feuchtigkeitseintritts in die wasserlösliche Schicht, um die Chlordioxid-Freisetzung aus dem vielschichtigen Verbundstoff zu kontrollieren, wenn dieser durch Feuchtigkeit aktiviert wird. Geeignete wasserunlösliche, wasserdurchlässige Filme können aus Poly(ethylenpropylen) oder Poly(acryl-esteracrylat)copolymere oder deren Ionomere, wie sulfonierte Salze von Poly(ethylenpropylen) bestehen. Hydroxyethylmethacrylat, Methoxyethylmethacrylat, Copolymere wenigstens eines hydrophilen Bestandteils und wenigstens einer hydrophoben Komponente und

andere in der Technik bekannte, wasserunlösliche, wasserdurchlässige Filme sind ebenfalls geeignet.

[0066] Die geschichteten Verbundstoffe der vorliegenden Erfindung sollen eine gewünschte Geschwindigkeit der Chlordioxidfreisetzung (Mole/s/cm^2 des Films) in Gegenwart atmosphärischer Feuchtigkeit an einer Oberfläche für eine Zeitdauer aufrechterhalten, die erforderlich ist, dass Chlordioxid auf der Oberfläche absorbiert wird und Bakterien oder andere mikrobiologische Verunreinigungen abgetötet werden. Das Entweichen aus einem Behälter oder von einer exponierten Oberfläche verringert jedoch wegen der Chlordioxid-Diffusion in die Atmosphäre die Chlordioxidkonzentrationen an der Oberfläche. Die Chlordioxidkonzentration, die in einem ausgewählten Zeitraum von dem Film freigesetzt wird, kann bei gegebener Entweichungsgeschwindigkeit und Absorbierungsgeschwindigkeit an einer Oberfläche berechnet werden. So wird nach Messung der Entweichungsgeschwindigkeit der Verbundstoff so formuliert, dass er einen genügend großen Chloritvorrat enthält, der mit einer ausreichenden Geschwindigkeit reagiert, um für die gewünschte Zeitdauer nachhaltiger Freisetzung die Entweichungsgeschwindigkeit zu kompensieren.

[0067] Die Auslegung eines Chlordioxid freisetzenden Verbundstoffs, der sich zur kontrollierten Freisetzung und bioziden Wirkung in einem Behälter eignet, muss daher mehrere Aspekte berücksichtigen, nämlich die Chlordioxid-Produktionsgeschwindigkeit aus dem Film mit kontrollierter Freisetzung, die Verteilung des Chlordioxids zwischen den Phasen innerhalb des Behälters (z. B. Gasphase, Flüssigkeitsphase und feste Phase) in einer reversiblen (absorbierten) oder irreversiblen (umgesetzten) Weise, und die Entweichungsgeschwindigkeit des Gases aus dem Behälter. Die Auslegung eines solchen Verbundstoffs ist in Beispiel 15 der schwebenden Europäischen Patentanmeldung Nr. 96922397.3 (WO-A-96/39028) beschrieben.

[0068] Ein bevorzugtes System der vorliegenden Erfindung mit verlängerter Freisetzung bewahrt den Chloritvorrat dadurch, dass eine Reihe periodisch gepulster Freisetzen abgegeben werden, die zeitlich so geordnet sind, dass sie mit den vermuteten Zeiten der bakteriellen, viralen oder fungalen Verunreinigung oder der typischen Inkubationszeit der interessierenden biologischen Schädlinge zusammenfallen. Die Auslegung des Systems kann optimiert werden, um die gewünschte Abtötungskonzentration in der erforderlichen Zeit bei den durch die spezifische Anwendung bedingten Chlordioxid-Entweichungsgeschwindigkeiten in die Atmosphäre aufrechtzuerhalten.

[0069] Ein typischer vielschichtiger Verbundstoff mit kontrollierter Freisetzung umfasst wasserlösliche Schichten A, die jeweils aus einer Zusammensetzung der Erfindung gebildet sind. Die Schichten haben typischerweise eine Dicke von etwa 5 mil (etwa 0,127 mm) und sind durch eine mit Wasser quellbare Zwischenschicht C getrennt.

[0070] Die Zwischenschicht C kann aus sehr verschiedenen Materialien bestehen, da Chlordioxid gleich gut in hydrophoben und wasserstoffgebundenen Matrices diffundieren kann. Diese optisch durchsichtigen oder durchscheinenden Materialien umfassen Copolymere wenigstens eines hydrophilen Monomers oder Oligomers und wenigstens eines hydrophoben Monomers oder Oligomers, Polyionomere, wie protonierte und neutralisierte, sulfonierte oder phosphorylierte Oligo- oder Polyalkene, wie Polyethylen, Polypropylen, Alkylacrylate, Hydroxyethylmethacrylat, Methoxyethylmethacrylat und deren Copolymere. Lipidsubstituierte Polyhydroxyalkoholphosphate und Phosphosilikate und ihre Gemische mit Alkenpolymeren und -oligomeren können eingesetzt werden, bilden aber keinen optisch durchsichtigen Verbundstoff. Feinverteilte wasserfreie Salze oder Trocknungsmittel können irgendeiner der Schichten zugesetzt werden, um die durch Wasser katalysierte Umsetzung zu Chlordioxid zu verlangsamen.

[0071] Es wurde gefunden, dass der Aufbau eines vielschichtigen Verbundstoffs, dessen Schichtanordnung durch die Formel $C(ACA)_n C$ definiert ist (wobei n die gewünschte Anzahl von Impulsen darstellt), über mehrere Wochen oder Monate eine periodisch gepulste Freisetzung hoher Chlordioxidkonzentrationen ergibt. Diese gepulste Freisetzung kann mit dem Wachstum, der Inkubation und Verunreinigung durch Viren, Schimmelpilze, Pilze und Bakterien koordiniert sein. Die Zykluszeit und die Spitzenkonzentrationen des Chlordioxids würden durch die Schichtdicke, die Beladung mit Chlorit und Säure freisetzendem Polymer und der Wasser- und Ionendurchdringungseigenschaft der Schichten A und C kontrolliert werden. Die gepulste Freisetzung erfolgt, da jede Schicht $(ACA)_i$ nacheinander von Wasserdampf und Hydroniumionen durchdrungen wird.

[0072] Die gepulsten Freisetzen von Chlordioxid, die von etwa einem Tag bis über etwa 200 Tage variieren, können für 5 mil (0,127 mm) dicke Filme A und C dadurch erreicht werden, dass die Schichten A durch eine Zwischenschicht C getrennt werden, die variable Hydroniumionen-Transportgeschwindigkeiten unterstützen kann.

[0073] Das gepulste Freisetzungsvermögen eines vielschichtigen Films kann berechnet werden, wie es im Beispiel 16 der schwebenden Europäischen Patentanmeldung Nr. 96922397.3 (WO-A-96/39028) angegeben ist.

[0074] Die Anwendungen für die Zusammensetzungen der Erfindung sind zahlreich. Die wasserlöslichen Zusammensetzungen können in fast jeder Umgebung verwendet werden, wo Feuchtigkeitseinwirkung auftritt, solange die Zusammensetzungen gegen Abbau durch ein wasserunlösliches, wasserdurchlässiges Material geschützt oder als ein Bestandteil eines Materials eingebaut sind. Die Zusammensetzungen können dazu dienen, das Wachstum von Schimmelpilzen, Pilzen, Viren und Bakterien auf der Oberfläche eines Materials zu verhindern, das Material zu desodorieren oder das Eindringen von Schädlingen dadurch zu hemmen, dass man eine Oberfläche eines Substrats mit einer Zusammensetzung behandelt, die in Abwesenheit von Feuchtigkeit kein Chlordioxid freisetzt und die behandelte Oberfläche der Feuchtigkeit aussetzt, um aus der Zusammensetzung Chlordioxid in die die Oberfläche umgebende Atmosphäre freizusetzen. Die Freisetzung von Chlordioxid verlangsamt die bakterielle, fungale und virale Verunreinigung und das Wachstum von Schimmelpilzen auf der Oberfläche, desodoriert die Oberfläche und hemmt das Eindringen von Schädlingen. Jeder Bestandteil der Zusammensetzung hat eine Teilchengröße von nicht mehr als etwa 1.000 Angström.

[0075] Die Oberfläche kann mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung durch herkömmliche Beschichtungs-, Extrusions-, Laminierungs- und Tränkungsverfahren behandelt werden, die in der Technik gut bekannt sind. Die behandelte Oberfläche ist im Allgemeinen ein Teil eines Behälters, ein Teil eines in einem Behälter angeordneten Substrats oder ein Verpackungsfilm oder eine andere Verpackungsart. Wenn eine optisch durchsichtige Zusammensetzung der Erfindung auf ein Substrat aufgebracht worden ist, kann die Substratoberfläche durch den auf der Oberfläche gebildeten Film klar gesehen werden. Wenn die Zusammensetzung z. B. auf einen mit graphischen Darstellungen bedruckten Pappkartonbehälter aufgeschichtet ist, bleiben die graphischen Darstellungen deutlich sichtbar. Ein Behälter oder Substrat kann mit einer Beschichtung der bioziden Zusammensetzung geschützt werden, obgleich die Zusammensetzung durchsichtig und für einen Verbraucher faktisch nicht erkennbar ist.

[0076] Die in dem Behälter oder einer anderen Verpackung erzeugte biozide Atmosphäre kann bei der Aufbewahrung von Nahrungsmittelprodukten Anwendung finden, wie Blaubeeren, Himbeeren, Erdbeeren und anderen Produkten, gemahlener Rinderpastete, Hühnerfilets und anderem Fleisch, verstärkten Nahrungsmitteln, Haustierfutter, Trockenfutter, Getreideflocken, Getreide oder den meisten Nahrungsmitteln, die bakterieller Verunreinigung oder Schimmelpilzwachstum unterliegen. Seifenriegel, gelagerte Papierdokumente, Kleidung, Farbe, Saatgut, Schuhwerk und die Verpackung hierfür kann ebenfalls gegen Schimmelpilzwachstum, Mehltau, Schwamm und Algen geschützt werden. Medizinische Instrumente, Geräte und Proviant, verfügbare und nicht verfügbare persönliche Pflegeprodukte und Boden kann sterilisiert werden, um mikrobielle Verunreinigung zu verhindern. Medizinische, biologische und biogefährliche Abfallstoffe in Krankenhäusern, Laboratorien und Kliniken können ebenfalls sterilisiert werden, um Mikroben in dem Abfallstoff abzutöten. Gerüche von Sportschuhen, Wegwerf-Schuhwerk und Müll können ebenfalls minimiert werden, wenn sie in einem behandelten Behälter enthalten sind.

[0077] Elektronische oder photographische Ausrüstung und Lieferteile, wie VCRs, Videobänder, Audiobänder, Audiobestandteile, Kameras, photographische Filme, Kameralinsen, Linsen in medizinischen Geräten und medizinische Monitore und andere medizinische Gerätschaften können ebenfalls mit der Zusammensetzung behandelt oder der Zusammensetzung ausgesetzt werden, um Wachstum von Schimmelpilzen, Milben, Schwamm und Algen zu verhindern. Die biozide Zusammensetzung kann in eine Polymerschmelze eingebracht werden, die zur Herstellung eines Ausrüstungsteils oder von Versorgungsteilen dienen, wie der Videobandpatrone oder eines Gerätegehäuses. Die Patrone oder das Gehäuse können auch einen Film der Zusammensetzung tragen, der an seiner Innenseite haftet. Die biozide Zusammensetzung kann Silikagel-Packungen ersetzen, die typischerweise beim Versand und bei der Lagerung elektronischer und photographischer Geräte benutzt werden.

[0078] Die Zusammensetzungen der Erfindung sind besonders geeignet für die Aufbringung auf oder den Einbau in durchsichtige oder durchscheinende Produkte. Die Zusammensetzungen können auch auf die Oberfläche eines durchsichtigen oder durchscheinenden Substrats aufgeschichtet werden, um eine biozide Wirkung zu erzielen, während die „Durchsichtigkeit“ des Substrats erhalten bleibt. Wenn die Lösung z. B. auf einen durchsichtigen Kunststoffbehälter für Nahrungsmittel aufgeschichtet wird, kann der Verbraucher das Nahrungsmittel in dem Behälter sehen, bevor er das Nahrungsmittel kauft. Die biozide Wirkung schützt das Nahrungsmittel vor mikrobieller Verunreinigung, während der Verbraucher das Nahrungsmittel betrachten kann, ohne den Behälter zu öffnen. Die Lösung erlaubt daher eine visuelle Überprüfung eines Materials, während

Chlordioxid freigesetzt wird, um das Material zu sterilisieren, desodorieren oder gegen Verunreinigung oder Schädlingseindringung zu schützen. Wenn die Zusammensetzungen auf durchsichtige chirurgische Bandagen aufgebracht werden, wird die Wunde durch das Chlordioxid sterilisiert, und sie bleibt durch die Bandage sichtbar, so dass die Wunde betrachtet werden kann, ohne dass die Bandage entfernt und die Wunde der Verunreinigung ausgesetzt wird.

[0079] Durchsichtige oder durchscheinende Produkte, die mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen behandelt werden können, umfassen klare Verpackungen, wie „Muschelschalen“-Behälter, klare Verpackungsfolien, wie Kunststoffhüllen für Nahrungsmittel, wegwerfbare Essutensilien, Platten und Schalen, Nahrungsmittelhilfsprodukte, Nahrungsmittelhüllen, Behälter für Nahrungsmittelaufbewahrung und andere Nahrungsmittelverpackung, transportable Wasserfilter zur Wasserbehandlung beim Campen, Bootsfahren, bei Ausflügen oder in Notfällen, Abfallbehälter oder Taschen für medizinischen oder biogefährlichen Abfall. Die Verpackung kann mit der Zusammensetzung behandelt werden, um Nahrungsmittelprodukte mit einer langen Aufbewahrungszeit zu konservieren, wie „frische“, lagerbeständige, verarbeitete Nahrungsmittel, die bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, darunter weiche Tortillas, Kuchen oder andere gebackene Güter, Energieriegel, Süßigkeiten, Imbissnahrungsmittel und dergleichen. Als Alternative zur Sterilisierung mit Wasserdampf, Ethylenoxid und durch Gammabestrahlung kann klares bioabbaubares und nicht abbauendes Nahtmaterial für Verwendung bei Menschen und Tieren behandelt werden, um Infektion an der Anwendungsstelle zu verhindern, Sterilität des Nahtmaterials während der Bevorratung aufrechtzuerhalten und das Nahtmaterial zu sterilisieren. Klare „durchsichtige“ Bandagen, Hilfsbinden und chirurgische Verbände können ebenfalls mit den oben beschriebenen vielschichtigen Verbundstoffen behandelt werden, um die mikrobielle Kontaminierung und Injektion zu verringern.

[0080] Die Zusammensetzungen der Erfindung sind besonders geeignet für die Schaffung einer klaren, unsichtbaren Beschichtung auf Produkten, wie Mobiliar und Fußböden, die in der mikrobiellen Kontamination zugänglichen Umgebungen, wie Krankenhäusern, benutzt werden. Die Zusammensetzungen können auch in Filter oder Leitungen eingebaut oder auf diese aufgeschichtet werden, die zur Beheizung, Lüftung und Klimatisierung dienen, um mikrobielle Verunreinigung zu verhindern, das „Sick-Building-Syndrom“ zu lindern und den Ausbruch der von *Legionella pneumophila bacterium* herrührenden Legionärskrankheit zu verhindern.

[0081] Herkömmliche Behälter können eingesetzt werden, wie Papier- oder Kartonbehälter, Wellpappe-, Vlies-, Kunststoff-, Schaum- oder Polymer-Mehrlaminatbehälter, „Muschelschalen“-Behälter, die gewöhnlich in der Schnellkostindustrie, bei Zellulose-, Kunststoff- oder Papiertaschen, Saatkästen oder Abfallbehältern verwendet werden.

[0082] Die behandelte Oberfläche kann auch eine wiederverwendbare oder wegwerfbare Matte oder Folie sein einschließlich einer Dentaltablettabdeckung, chirurgischen Tablettabdeckung, Duschmatte, Vliesbandagenmaterial, ein Fleischschneidebrett, eine Auskleidung für Schubladen oder Regale, ein Einsatz für Sportertaschen oder Gymnastikschleißfächer, eine Nahrungsmittelhülle, ein Papierbogen zur Trennung von Hamburgerpastetchen, ein Fleischverpackungstablett, eine Übertasche, wie jene, die zur Verpackung intravenöser Taschen benutzt werden, eine Frischfruchttrennung oder Kastenausfütterung, ein Absorbenspolster für Geflügel, Fleisch, Fisch oder Frischprodukte oder eine Absorbenschicht zur Verwendung in Windeln. Diese Matten und Folien werden typischerweise hergestellt aus Papier, zellulosischen, polymeren, gewebten oder vliesartigen Materialien.

[0083] Diese Methode kann auch dazu dienen, die Oberfläche einer Saat zu beschichten, um die Saat während der Lagerung gegen Schimmelpilze und Pilze zu schützen und beim Ausbringen der Saat gegen mykotisches Wachstum zu schützen. Die Beschichtung schafft bei Aktivierung durch Feuchtigkeit eine Mikroatmosphäre von Chlordioxid in dem Boden und in der Nachbarschaft der Samenkörner und hemmt das Mykosewachstum, das normalerweise eine Keimung der Samen behindern würde. Diese Beschichtung hat keine Wirkung auf die Keimung der Saat. Saat braucht bei der Lagerung zum Schutz nicht physikalisch beschichtet zu werden, sondern kann vielmehr in einem geschlossenen Behälter sein, der das aktive Material als Paket, „Teebeutel“ oder Beschichtung auf dem Behälter enthält. Papier, das mit dem Verbundstoff imprägniert ist, erzeugt genügend Chlordioxid, um die Samen zu schützen. Obgleich jede Saat durch die Beschichtung geschützt werden kann, bleiben essbare Samen, wie Getreidekörner, Sonnenblumenkörner oder Sojabohnen für den menschlichen Verbrauch geeignet, wenn sie einmal beschichtet sind. So können die beschichteten Samenkörner nach ihrer Beschichtung für die Aussaat oder den menschlichen Verbrauch vorgesehen werden. Eine optisch durchsichtige Zusammensetzung der Erfindung kann auf diese Samenkörner aufgebracht werden, um zu gewährleisten, dass das Aussehen der Samenkörner durch die Beschichtung nicht verändert wird.

[0084] Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zur Verhinderung des Wachstums von Pilzen, Bakterien oder Schimmelpilzen auf einer Oberfläche und/oder zur Desodorierung der Oberfläche durch ihre Behandlung mit einer Zusammensetzung, die in Abwesenheit von Feuchtigkeit kein Chlordioxid freisetzt, und Aussetzen der behandelten Oberfläche der Feuchtigkeit, um Chlordioxid aus der Zusammensetzung in die die Oberfläche umgebende Atmosphäre freizusetzen.

[0085] Eine bevorzugte Anwendung beinhaltet ein Fußpulver zur Verhinderung von Sportlerfuß- und anderen Pilzen. Das Pulver kann direkt auf die Oberfläche des Fußes aufgebracht werden oder in einen Schuheinsatz eingebracht werden. Das Pulver kann zwischen die Tuchabdeckung und das Schaumkissen des Schuheinsatzes eingebracht werden, in dem Schaumkissen imprägniert sein oder auf einer Gegen- oder Oberfütter des Schuhs aufgeschichtet oder in ihm imprägniert sein. Chlordioxid, das in dem Schuh mit Feuchtigkeit erzeugt wird, diffundiert aus dem Verbundstoff in die Atmosphäre, um Pilze abzutöten und den Schuh zu desodorieren. Die Pulver können mit herkömmlichen Bestandteilen, wie Talkum, Getreidestärke, Duftstoff, Miconazolnitrat, Tolnastat-Kieselsäure, Borsäure, Aluminiumchlorhydrat, Salicylsäure und Zellulose gemischt werden. Das Pulver kann auch mit anderen Bestandteilen gemischt werden und in Badepulvern oder in zur Behandlung von Tinea cruris eingesetzten Pulvern verwendet werden.

[0086] Das Pulver kann auch auf Teppiche aufgebracht werden, um Gerüche von dem Teppich zu entfernen. Bestandteile, die üblicherweise in pulverförmigen Teppichdesodorierungsmitteln und Reinigungsmitteln enthalten sind, können mit dem Pulver der vorliegenden Erfindung gemischt werden. Der Verbundstoff kann auch in Mikrokapseln formuliert werden, die nach dem Auftreten aufbrechen und dann durch Feuchtigkeit aktiviert werden. Diese Mikrokapseln können in Fußböden, Dusch- oder Badematten imprägniert sein, oder sie können bei der Teppichdesodorierung verwendet werden. Die Pulver können auch in ein Duftkissen verpackt und in Schiffsumgebung, wie dem Deck, Sumpf oder auf Lagerflächen auf Booten angeordnet werden, um Mehltau und Schimmelpilzwachstum in diesen Bereichen zu verhindern.

[0087] Eine andere Verwendung für die Zusammensetzungen liegt in der Schaffung von selbststerilisierenden Verpackungen, die besonders in der medizinischen Industrie von Nutzen sind. Die Zusammensetzung kann auf Rohre, Verbinder, Einrichtungsgegenstände und andere Komponenten aufgeschichtet werden. Ausrüstungsgegenstände für innewohnende Katheter, Nadeln, Peritonealdialyse, perkutane Geräte, perkutane Zugänge, intravenöse Beutel, Colostomiebeutel und andere medizinische Geräte können auch nach diesem Verfahren behandelt werden, um die Geräte zu sterilisieren und Infektionen an der Einsatzstelle, Infektionen bei Verfolgung einer Höhlung und dergleichen zu verhindern. Ferner können Verschlüsse auf einer Verpackung so behandelt werden, um eine selbststerilisierende Verpackung für medizinische Geräte, Instrumente und Versorgungsgüter zu schaffen.

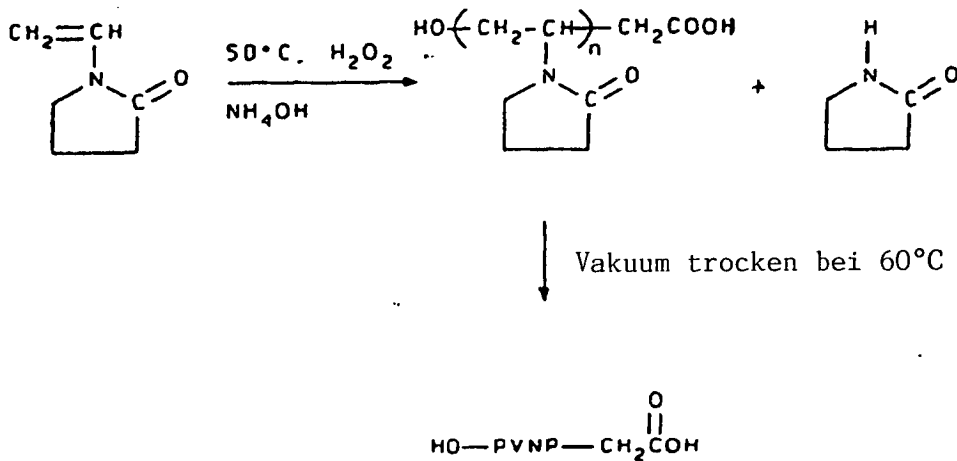
[0088] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung tötet erwartungsgemäß Bakterien auf der Fleischoberfläche ab. Es wurde jedoch nicht erwartet, dass sie eine gemahlene Rinderpastete durchdringt. Es wurde gefunden, dass Chlordioxid, das aus mit der Zusammensetzung behandeltem Papier entwickelt wurde, die volle Dicke einer Pastete wirksam durchdringen kann und Bakterien, wie E. coli und Salmonella abtötet, die aus einer Verunreinigung bei der Fleischverarbeitung resultieren. E. coli 0157:H7 in mit Krankheitskeimen verunreinigtem Fleisch hat Tod und schwere Erkrankung verursacht und scheint bei Kochen, Gärung und Trocknung besonders widerstandsfähig zu sein. Bei einem typischen Vorgang der Herstellung von Fleischpasteten für den kommerziellen Verbrauch wird Fleisch gemahlen, stranggepresst und zu Pastetchen geformt, die durch Bögen aus beschichtetem Papier getrennt sind, die die Haftung der einzelnen Pastetchen verhindern. Nach der Verpackung kann das gemahlene Fleisch über einen Zeitraum Chlordioxid ausgesetzt werden, wenn es sich in der gekühlten Lagerung befindet, um Bakterien abzutöten und ihr Wachstum zu hemmen.

[0089] Die folgenden Beispiele werden zur Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen und Nützlichkeiten der vorliegenden Erfindung angegeben und sollen die vorliegende Erfindung nicht begrenzen, wenn nicht etwas anderes in den hier folgenden Ansprüchen angegeben wird.

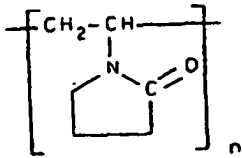
BEISPIEL 1

[0090] Ein Polyvinylpyrrolidonoligomer wurde durch Polymerisieren von Vinylpyrrolidon in Wasser mit Einleitung durch freie Radikale mit Wasserstoffperoxid und Ammoniakkatalysator hergestellt, wie es von E.S. Barabas, Encyl. Poly. Sci. Eng., 17, 198 (1989) beschrieben ist. Drei Gramm Vinylpyrrolidon wurden in 7 Gramm Wasser gelöst und mit 0,03 ml 30%igem Wasserstoffperoxid und 0,3 ml konzentriertem Ammoniumwasser fünf Stunden bei 55°C polymerisiert. Die Reaktionsprodukte waren Polyvinylpyrrolidonoligomer und 2-Pyrrolidon. Am Ende der Reaktion wurden weitere 2 ml 30% Wasserstoffperoxid zugesetzt, um jegliche endständigen Al-

dehydgruppen zu Carbonsäuregruppen zu oxidieren. Nachdem Lösungsmittel abgepumpt und das Produkt bei 60°C vakuumgetrocknet worden war, wurde ein durchsichtiges, hartes Polyvinylpyrrolidonoligomer mit endständigen Hydroxyl- und Carboxylgruppen gewonnen. Die Reaktion wird nachfolgend dargestellt



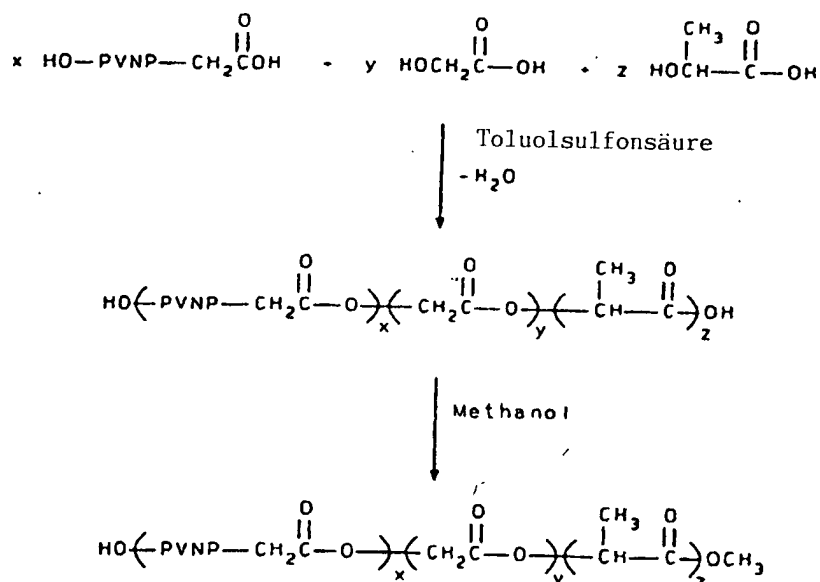
worin PVNP Polyvinylpyrrolidon bedeutet, das die Formel



hat, worin $n = 5$ bis 100.

BEISPIEL 2

[0091] Ein Polyester-Mehrfachblock-Copolymer aus Polyvinylpyrrolidon wurde dadurch hergestellt, dass 0,46 g des in Beispiel 1 hergestellten Polyvinylpyrrolidonoligomers, 0,23 g Glycolsäure und 0,225 ml 85%ige Milchsäure mit 1,5 ml Wasser und 0,005 g p-Toluolsulfonsäure als Veresterungskatalysator gemischt wurden. Das Gemisch wurde langsam über 20 Stunden unter dynamischem Vakuum auf 120°C erhitzt, um das Veresterungswasser zu entfernen. Ein Mehrfachblock-Terpolymer mit endständigen Säuregruppen wurde gewonnen. Zur Veresterung der Säure-Endgruppen wurde das Copolymer in einem großen Überschuss Methanol gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Alternativ können die Säureendgruppen mit überschüssigem Methanol verestert werden. Die Endgruppen -OR können – eher als die in dem Reaktionsschema unten gezeigte CH_3O -Endgruppe – durch Auflösen des Polymers in einem Überschuss eines Alkohols oder durch Auflösen des Polymers in einem Alkohol und Neutralisation mit Ammoniak gebildet werden. Der Alkohol hat die Formel ROH worin R Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl ist. Das resultierende Polyvinylpyrrolidon-polyacetat-polyglycolat(PVNP-PLGA)-Terpolymer enthielt 34 Mol-% Vinylpyrrolidon, 32 Mol-% Glycolat und 24 Mol-% Lactat. Die Herstellung des PVNP-PLGA-Terpolymers ist unten angegeben:



BEISPIEL 3

[0092] Eine 30 Gew.-%ige Lösung des nach Beispiel 2 hergestellten PVNP-PLGA-Terpolymers in Methanol wurde mit Triethylamin neutralisiert und einer Methanollösung (10 Gew.-% Gesamtfeststoffe) von Natriumchlorit (aus Methanol umkristallisiert), Harnstoff und Polyvinylpyrrolidon (MG 360.000) zugesetzt, so dass das gesamte Feststoffgemisch 51 Gew.-% PVNP-PLGA-Terpolymer, 34 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer, 9 Gew.-% Harnstoff und 6 Gew.-% Natriumchlorit enthielt. Die Lösung wurde zu einem Film gegossen und blieb unbegrenzt gleichmäßig dispergiert und durchsichtig.

VERGLEICHBSBEISPIEL 4

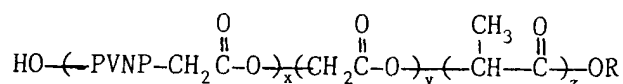
[0093] Eine Lösung des PLGA-Copolymers in Chloroform wurde einer Methanollösung (10 Gew.-% Gesamtfeststoffe) von Natriumchlorit (aus Methanol umkristallisiert), Harnstoff (10 Gew.-% Gesamtfeststoffe) und Polyvinylpyrrolidon (MG 360.000) zugesetzt. Die Lösung blieb trübe und trennte sich nach Gießen in einen Film in eine PLGA-Phase und eine Polyvinylpyrrolidon-Harnstoff-Chlorit-Phase.

Patentansprüche

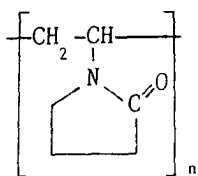
1. Zusammensetzung zur Verzögerung einer bakteriellen, pilzartigen und viralen Verunreinigung und eines Schimmelpilzwachstums, die ein Säure freisetzendes Polymer, ein hydrophiles Material und Chloritanionen aufweist und weniger als 0,1 Gew.-% Wasser enthält, wobei jeder Bestandteil der Zusammensetzung eine Teilchengröße von nicht mehr als 1000 Angström hat und die Zusammensetzung bei Hydrolyse des Säure freisetzenden Polymers Chlordioxid freisetzen kann.

2. Zusammensetzung zur Verzögerung einer bakteriellen, pilzartigen und viralen Verunreinigung und eines Schimmelpilzwachstums nach Anspruch 1, bei der das hydrophile Material ein Amid ist und das Säure freisetzende Polymer ein Säure freisetzendes Terpolymer ist, das aus Polyvinylpyrrolidon, Milchsäure und Glykolsäure gebildet ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Säure freisetzende Polymer oder Terpolymer die Formel



hat, worin PVNP die Formel



hat und R eine niedere Alkylgruppe oder ein niederer Alkylester ist, n 5 bis 500 ist, x 1 bis 5.000 ist, Y 0 bis 5.000 ist und z 0 bis 5.000 ist, vorausgesetzt, daß y oder z wenigstens eins sein muß.

4. Vielschichtiger Verbundstoff zur Schaffung einer nachhaltigen Freisetzung von Chlordioxid mit einer wasserlöslichen Schicht mit einem Säure freisetzenden Polymer, einem hydrophilen Material und Chlorklitanionen, wobei die Schicht weniger als 0,1 Gew.-% Wasser enthält und jeder Bestandteil der Schicht eine Teilchengröße von nicht mehr als 1.000 Angström hat, und einer oberen, Feuchtigkeit regulierenden Schicht in Berührung mit der Oberseite der wasserlöslichen Schicht und einer unteren, Feuchtigkeit regulierenden Schicht in Berührung mit einer Unterseite der wasserlöslichen Schicht, wobei die Feuchtigkeit regulierenden Schichten wasserunlöslich sind, so daß eine der beiden Feuchtigkeit regulierenden Schichten durchdringende Feuchtigkeit das Säure freisetzende Polymer hydrolysiert, um die Freisetzung von Chlordioxid aus dem mehrschichtigen Verbundstoff in Gang zu setzen.

5. Vielschichtiger Verbundstoff nach Anspruch 4 zur Schaffung von zeitgepulster Freisetzung von Chlordioxid mit wenigstens zwei der wasserlöslichen Schichten, und wenigstens einer zusätzlichen, Feuchtigkeit regulierenden Schicht, wobei der Anordnung der Schichten in dem Verbundstoff durch die Formel $C(ACA)_n C$ definiert ist, wobei C eine Feuchtigkeit regulierende Schicht, A eine wasserlösliche Schicht ist und n eine ganze Zahl in dem Bereich von 1 bis 10 ist.

6. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, bei dem man ein hydrophiles Material, ein Chloritsalz, ein Säure freisetzendes Polymer und ein organisches Lösungsmittel zur Bildung eines Gemisches mischt, in dem jeder Bestandteil eine Teilchengröße von nicht mehr als 1.000 Angström hat, wobei das Gemisch weniger als 0,1 Gew.-% Wasser enthält und bei Hydrolyse des Säure freisetzenden Polymers Chlordioxid freisetzen kann.

7. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, bei dem man ein Amin und ein Säure freisetzendes Polymer unter Bildung eines Gemisches mischt, und das Gemisch Chlordioxid aussetzt, das mit dem Amin unter Bildung von Iminiumchlorit in dem Gemisch reagiert, wobei das Gemisch eine Teilchengröße von nicht mehr als 1.000 Angström hat und bei Hydrolyse des Säure freisetzenden Polymers Chlordioxid freisetzen kann.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Iminiumchlorit durch die Base zersetzt wird, um in dem Gemisch ein Chloritsalz zu bilden.

9. Verfahren zur Herstellung des Säure freisetzenden Polymers der Ansprüche 6, 7 oder 8, bei dem man ein Polyvinylpyrrolidon-Oligomer, Milchsäure, Glykolsäure und Wasser mischt, das Gemisch in Gegenwart eines Veresterungskatalysators erhitzt, um Polyvinylpyrrolidon-Milchsäure-Glykolsäure-Terpolymer mit Säure-Endgruppen zu bilden, das Terpolymer in einem organischen Lösungsmittel löst, und das Terpolymer neutralisiert, um Säure-Endgruppen des Terpolymers zur Bildung des Säure freisetzenden Polymers zu verestern.

10. Verfahren zur Verzögerung einer bakteriellen, pilzartigen und viralen Verunreinigung und eines Schimmelpilzwachstums auf einer Oberfläche eines Materials und/oder zur Desodorierung des Materials, bei dem man eine Oberfläche des Materials einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 aussetzt, und die Zusammensetzung der Feuchtigkeit aussetzt, um Chlordioxid aus der Zusammensetzung in die das Material umgebende Atmosphäre freizusetzen, um bakterielle, pilzartige und virale Verunreinigung und Wachstum von Schimmelpilzen auf der Oberfläche des Materials zu verzögern und/oder das Material zu desodorieren.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem man die Oberfläche des Materials mit der Zusammensetzung behandelt, und die behandelte Oberfläche der Feuchtigkeit aussetzt, um Chlordioxid aus der Zusammensetzung in die die

Oberfläche umgebende Atmosphäre freizusetzen, um bakterielle, pilzartige und virale Verunreinigung und Wachstum von Schimmelpilzen auf der Oberfläche zu verzögern und/oder die Oberfläche zu desodorieren.

12. Verfahren der Verzögerung einer bakteriellen, pilzartigen und viralen Verunreinigung und des Wachstums von Schimmelpilzen auf einem Material und/oder der Desodorierung des Materials, bei dem man eine optisch durchsichtige Zusammensetzung nach Anspruch 1 einbaut, und das Material der Feuchtigkeit aussetzt, um aus der Zusammensetzung Chlordioxid in die das Material umgebende Atmosphäre freizusetzen, um bakterielle, pilzartige und virale Verunreinigung sowie Wachstum von Schimmelpilzen auf dem Material zu verzögern und/oder das Material zu desodorieren.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

