



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 25 024 T2** 2009.06.18

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 423 008 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 25 024.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/27417**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 802 921.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/053142**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.08.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.06.2009**

(51) Int Cl.⁸: **A01N 43/76** (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

A61F 13/15 (2006.01)

A61L 15/46 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

948945 **06.09.2001** **US**

(73) Patentinhaber:

Auburn University, Auburn, Ala., US

(74) Vertreter:

**Anwaltskanzlei Gulde Hengelhaupt Ziebig &
Schneider, 10179 Berlin**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**WORLEY, Shelby D., Auburn, AL 36832, US; CHEN,
Yongjun, Auburn, AL 36830, US**

(54) Bezeichnung: **BIOZIDE HOCHVERNETZTE POLYSTYREN HYDANTOIN TEILCHEN**

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 die Herstellung, das Produkt und das Verfahren der Verwendung eines bioziden hochvernetzten Polystyren-N-Halamin-Polymers. Das biozide Polymer wird unter heterogenen Bedingungen auf Grund seiner hochvernetzten Natur hergestellt, und in einem Fall kann es Poren aufweisen.

DER ERFINDUNG ZUGRUNDELIEGENDER ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Eine Reihe von bioziden Polymeren (zum Beispiel quaternäre Ammoniumsalze, Phosphoniummaterialien, halogenisierte Sulfonamide und Biguanide – siehe Trends Polym. Sci. 4: 364 (1996)) sind zwar synthetisiert und auf biozide Aktivität getestet worden, jedoch hat sich gezeigt, dass eine relativ neue Klasse, bekannt als zyklische N-Halamine bei weitem überlegene Eigenschaften aufweist, einschließlich von biozider Wirksamkeit, Langzeithaltbarkeit und Wiederbeladbarkeit, sobald die Wirksamkeit verloren gegangen ist. Ein derartiges Material ist Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin, das ein kostengünstiges Derivat von Polystyren ist, und das zum ersten Mal im U.S. Patent 5,490,983 beschrieben wurde. Nachfolgende Offenlegungen seiner bioziden Eigenschaften für die Nutzung bei Desinfektionsanwendungen für Wasserfilter sind in jüngster Zeit erfolgt [siehe Ind. Eng. Chem. Res. 33: 168 (1994); Water Res. Bull. 32: 793 (1996); Ind. Eng. Chem. Res. 34: 4106 (1995); J. Virolog. Meth. 66: 263 (1997); Trends in Polym. Sci. 4: 364 (1996); Water Cond & Pur. 39: 96 (1997)]. Das Polymer ist wirksam gegen ein breites Spektrum von Pathogenen, einschließlich von zum Beispiel Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli, Candida albicans, Klebsiella terrigena, Legionella pneumophila und Rotavirus, was zu großen Log-Reduktionen bei Kontaktzeiten in der Größenordnung von wenigen Sekunden bei Anwendungen von Wasserdesinfektionsmitteln führt. Weiterhin ist es wirksam bei pH-Werten zumindest im Bereich von 4,5 bis 9,0 und bei Temperaturen zumindest im Bereich von 4°C bis 37°C, und es kann selbst in Wasser wirken, das einen hohen Chlorbedarf auf Grund von Biolasten aufweist.

[0003] Dieses biozide Polymer ist unlöslich in Wasser und in organischen Verbindungen, und es wird somit nicht in flüssigen Medien wandern. Es ist über lange Zeiträume hinweg bei trockener Lagerung haltbar (Haltbarkeit von zumindest einem Jahr bei Umgebungstemperatur), und es kann industriemäßig hergestellt werden. Weiterhin legen alle bis heute erhaltenen Nachweise nahe, dass das Material nicht toxisch und für Menschen und Tiere beim Kontakt nicht sensibilisierend ist.

[0004] Eine Reihe von Mikroorganismen, wie zum Beispiel bestimmte Bakterien, Pilze und Hefen sind in der Lage, zur Zersetzung von Körperflüssigkeiten, wie zum Beispiel Urin und Blut, beizutragen oder zur Ausbildung von Bioschichten, die unerwünschte Gerüche bei ansonsten nützlichen kommerziellen Produkten erzeugen. Es ist bekannt, dass Bakterien, wie zum Beispiel das Bacterium ammoniagenes und Proteus mirabilis, die Zersetzung von Harnstoff für die Ausbildung von lästigem Ammoniakgas durch einen Uresse-Enzymkatalysemechanismus verstärken (siehe zum Beispiel U.S. Patent Nr. 5,992,351). Es ist nachgewiesen worden, dass das gleiche oben erwähnte Polymer (Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin wirksam bei der Inaktivierung von Proteus mirabilis und somit bei der Minimierung des unerwünschten Geruchs ist, der durch Ammoniakgas hervorgerufen wird (US Patentanmeldung Nr. 09/685,963).

[0005] Das Polymer ist ebenfalls in Körperflüssigkeiten unlöslich, so dass es nicht zu Hautoberflächen wandert, und es dies nützlich für Anwendungen macht, wie zum Beispiel Wegwerfwindeln, Inkontinenzkissen, Verbände, Damenbinden und Slipenlagen.

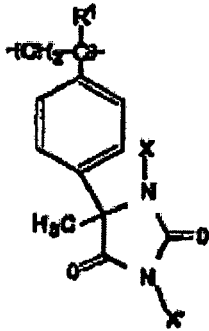
[0006] Die Zusammensetzung von Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin und seine Verwendung als ein Biozid für Wasserfilteranwendungen, beschrieben im U.S. Patent Nr. 5,490,983, und seine Verwendung für Geruchseseitigung, beschrieben in der U.S. Patentanmeldung Nr. 09/685,963, involvierten jedoch eine Form des Materials, das ein feines Pulver mit einem wahrnehmbaren Chlorgeruch war. Bei dieser Form zeigte das Material eine Neigung dazu, einen übermäßigen Staudruck bei einer Wasserfiltrationsanwendung zu verursachen, wodurch Fließgeschwindigkeiten verlangsamt wurden und die feinen Teilchen potentiell in Aerosolform in einem industriellen Umfeld vernebelt werden könnten, was Probleme für Arbeiter beim Umgang mit dem Material verursacht. Somit wurde es für notwendig erachtet, ein Verfahren für das Erzeugen des Materials als größere Teilchen zu finden, mit weniger Chlorgasabgabe, jedoch unter Beibehaltung seiner bioziden Wirksamkeit.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung, das Produkt und die Verwendung von neuartigen hochvernetzten bioziden Hydantoinen in Wasser- und Luftfiltern und gemischt mit absorbierenden Materialien oder als eine Beschichtung für die Verhinderung von lästigen Gerüchen, verursacht durch den Zerfall von organischen Materialien, die in Körperflüssigkeiten, auf Teppichen und Textilfasern und in Luftfiltern oder dergleichen enthalten sind.

[0008] Die vorliegende beanspruchte Erfindung stellt bereit:

(A) Ein biozides Hydantoin, umfassend: polymere Ketten, die folgende chemische Formel umfassend:

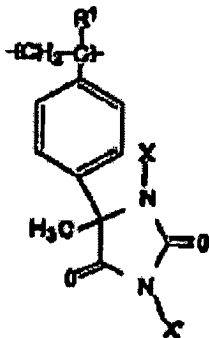


wobei

X und X' unabhängig Chlor (Cl), Brom (Br) oder Wasserstoff (H) sind, vorausgesetzt dass zumindest einer von X und X' Cl oder Br ist; und R¹ H oder Methyl (CH₃) ist;

wobei die Ketten 3% bis 10% vernetzt sind.

(B) eine Verbindung, umfassend: ein zumindest 3% vernetztes Polystyrenpolymer mit anhängenden Hydantoingruppen, wobei das Polymer die Formel hat:



wobei

X und X' unabhängig ausgewählt sind aus Chlor, Brom und Wasserstoff, vorausgesetzt, dass zumindest einer von X und X' Chlor oder Brom auf zumindest einigen der anhängenden Hydantoingruppen ist, und R¹ Wasserstoff oder Methyl ist;

(C) ein Polystyren mit anhängenden Hydantoingruppen, wobei das Polystyren zumindest 3% vernetzt ist;

(D) ein Partikel, ein zumindest 3% vernetztes Polystyren mit anhängenden Hydantoingruppen umfassend;

(E) einen absorbierenden Artikel, ein Polystyrenpolymer mit anhängenden Hydantoingruppen umfassend, wobei das Polymer zumindest 3% vernetzt ist;

(F) ein Verfahren für die Herstellung eines bioziden Partikels, umfassend:

Aufbereitung eines Polystyrenpartikels mit Acetylchlorid zur Herstellung eines Poly-4-vinylacetophenon-Partikels, wobei das Polystyrenpartikel

zumindest 5% vernetzt ist;

Aufbereitung des Poly-4-vinylacetophenon-Partikels mit Ammoniumcarbonat und einem Alkalimetallcyanid zur Herstellung eines Poly-5-methyl-5-(4'-vinyl-phenyl)hydantoin-Partikels, und Halogenieren des Poly-5-methyl-5-(4'-vinyl-phenyl)hydantoin-Partikels zur Bereitstellung eines bioziden Partikels;

(G) ein Verfahren für das Inaktivieren eines halogenempfindlichen Mikroorganismus, umfassend: Kombinieren eines zumindest 5% vernetzten Polystyrens, das anhängende Hydantoingruppen aufweist, mit einem absorbierenden Material für die Ausbildung eines Gemisches, wobei zumindest einige der Hydantoingruppen ein Halogen aufweisen; und

Inkontaktbringen des Gemisches mit einem Medium, das einen halogenempfindlichen Mikroorganismus trägt;

(H) Verfahren für das Inaktivieren eines halogenempfindlichen Mikroorganismus, umfassend:

Platzieren eines zumindest 5% vernetzten Polystyrens, das anhängende Hydantoingruppen aufweist, wobei zumindest einige der Hydantoingruppen ein Halogen aufweisen, in einer Filtervorrichtung, und

Inkontaktbringen eines Mediums, das einen halogenempfindlichen Mikroorganismus enthält, mit der Filtervorrichtung.

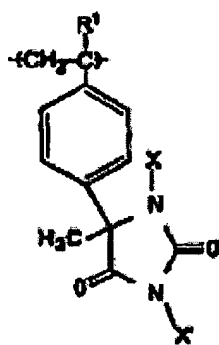
(I) Verfahren für die Herstellung eines Polymers, das anhängende Hydantoingruppen aufweist, umfassend die Derivation von zumindest 3% vernetzten Polystyrens in das Polymer, das anhängende Hydantoingruppen aufweist;

(J) Verfahren für die Herstellung eines Polymers, das anhängende Hydantoingruppen aufweist, umfassend die Aufbereitung eines zumindest 3% vernetzten Polystyrens mit Acetylchlorid, gefolgt von Ammoniumcarbonat und einem Alkalimetallcyanid zur Bereitstellung eines Polystyrenpolymers, das anhängende Hydantoingruppen aufweist.

[0009] Eine Ausführungsform der Erfindung ist auf ein neuartiges Verfahren der Herstellung von bioziden hochvernetzten Hydantoinen aus hochvernetztem Polystyren gerichtet. Eine geeignete Menge des Vernetzens ist größer als 5%. Bei dieser Form wird das Hydantoin als Partikel anstatt als ein feines Pulver hergestellt. Bei einer Ausführungsform kann das Partikel Poren einschließen, um die biozide Wirksamkeit zu erhöhen. Auf Grund der hochvernetzten Natur des Polymers können die Reaktionen unter heterogenen Bedingungen vor sich gehen. Bei einer anderen Ausführungsform kann die Halogenladung gesteuert werden, indem entweder der pH-Wert oder die Halogenkonzentration während des Halogenierungsschritts angepasst werden.

[0010] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung

ist ein neuartiges biozides hochvernetztes Hydantoin. Das Hydantoin hat polymere Ketten, welche die folgende chemische Formel aufweisen:



wobei

X und X' unabhängig Chlor (Cl), Brom (Br) oder Wasserstoff (H) sind, vorausgesetzt dass zumindest einer von X und X' Cl oder Br ist; und

R¹ H oder Methyl (CH₃) ist. Bei einer Ausführungsform ist der Umfang der Vernetzung größer als 5%. Bei einer Ausführungsform der Erfindung kann das Hydantoin als Teilchen bereitgestellt werden, wobei die Teilchenform die Form einer Perle hat. Andere Ausführungsformen können jedoch hochvernetztes Hydantoin in jeder anderen Form bereitstellen. In einem Fall ist die Perle größer als 100 µm oder hat eine Größe im Bereich von 100 µm bis zirka 1200 µm. Bei einer anderen Ausführungsform kann die vorliegende Erfindung Poren aufweisen, wobei die durchschnittliche Porengröße größer als zirka 10 nm ist oder im Bereich von zirka 10 nm bis 100 nm liegt. Das biozide Hydantoin, das gemäß der Erfindung hergestellt ist, kann neuartige hochvernetzte N-Halaminpolymere von Poly-1,3-dihalo-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin, Poly-1-halo-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin, und das Alkalisalzderivat der Monohalo-Spezies und Gemische derselben aufweisen, wobei das Halogen entweder Chlor oder Brom sein kann.

[0011] Ein gemäß der Erfindung hergestelltes biozides Teilchen kann auf mehrere Arten und Weisen für die Bereitstellung zahlreicher Vorteile verwendet werden. Durch die Bereitstellung einer Vielzahl von bioziden Teilchen in einer Sammeleinrichtung, wie zum Beispiel eine Filtereinrichtung, wird ein geeignetes Verfahren der Inaktivierung von pathogenen Mikroorganismen und Viren, die in Wasser oder in Luftströmen enthalten sind, durch das Inkontaktbringen des Wassers oder der Luftströme mit den Filtern bereitgestellt. Die bioziden Teilchen oder Perlen verhindern oder minimieren üble Gerüche durch das Inaktivieren von Mikroorganismen beim Kontakt, welche, durch katalytische Enzymologie, den Abbau von organischem Material in Körperflüssigkeiten zu Ammoniak oder anderen schädlichen Materialien verstärken. In einem Fall können die bioziden Perlen mit einem saugfähigen Material gemischt werden, um ein Gemisch auszubilden. Das Gemisch wird dann in einen

Artikel eingefügt, der in Kontakt mit Körperflüssigkeiten kommt, und das Gemisch wird halogenempfindliche Organismen inaktivieren. Eine biozide Perle, hergestellt gemäß der Erfindung, verhindert oder minimiert üble Gerüche auf Luftfiltern durch das Inaktivieren von Mikroorganismen, wie zum Beispiel diejenigen, die Moder und Schimmel verursachen, sowie diejenigen Gerüche, die aus einer Flüssigkeit oder einem Aerosol ausgehen, welche die Oberfläche der Perlen eventuell kontaktieren.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

[0012] Die vorliegende Erfindung kann leichter durch Bezugnahme auf die nachfolgende detaillierte Beschreibung spezieller Ausführungsformen und die darin enthaltenen Beispiele verstanden werden.

[0013] Wie er hierin verwendet wird, verweist der Begriff „biozides Polymer“ auf die neuartigen N-Halaminpolymere, genannt Poly-1,3-dihalo-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin, Poly-1-halo-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin, und das Alkalisalzderivat der Monohalo-Spezies und Gemische derselben, wobei das Halogen entweder Chlor oder Brom sein kann, obwohl dieses nicht als einschränkend zu betrachten ist, da andere unlösliche N-Halaminpolymerperlen, porös oder nicht porös, einen bestimmten Grad der Desinfektions- und Geruchseinschränkungsfähigkeit bieten könnten.

[0014] Wie er hierin verwendet wird, verweist der Begriff „Perle“, im Singular oder im Plural, auf hochvernetzte Polystyrenpolymere oder deren Reaktionsprodukte. Perlen können jede Größe oder Form aufweisen, einschließlich von Kugeln, um Perlen zu ähneln, sie können jedoch ebenfalls unregelmäßig geformte Teilchen einschließen. „Perle“ wird austauschbar mit Teilchen verwendet.

[0015] Beim vorliegenden beanspruchten Verfahren der Herstellung eines bioziden Polymerteilchens betrifft der erste Schritt die Synthese des ersten Zwischen-Poly-4-vinylacetophenons, das beim Erzeugen von hochvernetzten halogenisierten Hydantoinen von Nutzen ist. Dieser Schritt verwendet in einem Fall poröse Perlen hochvernetzten Polystyrens als Ausgangsmaterial für das Friedel-Crafts-Acylierungsverfahren. Jedes andere hochvernetzte Polystyrenpolymer ist jedoch geeignet. Früher enthielt das bei diesem Reaktionsschritt verwendete Polystyren eine minimale Vernetzung, so dass es in Friedel-Crafts-Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Kohlenstoffdisulfid lösbar war (U.S. Patent Nr. 5,490,983). Da chemische Reaktionen im allgemeinen am besten vor sich gehen, wenn alle Reaktanden in einem Lösungsmittel gelöst sind, um einen maximalen Kontakt der Reaktanden zu gewährleisten, war es unerwartet, dass die heterogene Reaktion der hochvernetz-

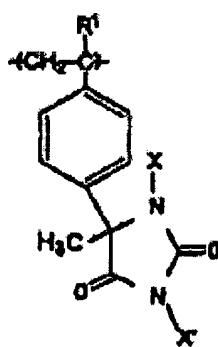
ten Polystyrenperlen, die unlöslich in Kohlenstoffdisulfid waren, gut mit Acetylchlorid unter Friedel-Crafts-Bedingungen reagieren würden, um Perlen zu erzeugen, bei denen das Poly-4-vinylacetophenon bei den gesamten porösen Perlen ausgebildet wurde.

[0016] Ein nachfolgender Schritt dieses Verfahrens betrifft die heterogene Reaktion der Poly-4-vinylacetophenon-Perlen mit Ammoniumcarbonat und Alkalimetall (zum Beispiel Natrium oder Kalium)-Zyanid. Dies gestattet die Herstellung von Perlen, die Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin in ihrer gesamten porösen Struktur aufweisen, die nützlich bei der Herstellung von hochvernetzten halogenisierten Hydantoinen sind. Zuvor (U.S. Patent Nr. 5,490,983) wurde das minimal vernetzte Poly-4-vinylacetophenon in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel ein Ethanol-/Wassergemisch für diesen Schritt aufgelöst, was zur Ausbildung eines Produkts führte, das sich aus einem feinen Pulver zusammensetzte. Wiederum war es unerwartet, dass die Reaktion so vorgenommen werden konnte, dass sie wirksam mit den ungelösten porösen Perlen vor sich geht und zu einem Produkt führt, welches eine Teilchengröße aufweist, welche jener der hochvernetzten Polystyrenperlen ähnlich ist.

[0017] Ein nachfolgender Schritt dieses Verfahrens betrifft die heterogene Halogenisierung der porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen. Dies gestattet die Erzeugung entweder von Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin oder von Poly-1,3-dibrom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin oder von deren Monohaloderivaten (entweder protoniert oder als deren Alkalimetallsalze) oder von Gemischen derselben, als Perlen, die biozid sind und eine Teilchengröße aufrechterhalten, die derjenigen der vernetzten Polystyren-Ausgangsporen ähnelt.

[0018] Die vorliegende beanspruchte Erfindung umfasst Verfahren des Inaktivierens eines halogenempfindlichen Mikroorganismus. Dieser Aspekt der Erfindung kann bei einer Ausführungsform die Verwendung von Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin und von Poly-1,3-dibrom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen und deren Monohaloderivate (entweder protoniert oder als deren Alkalimetallsalze) und von Gemischen derselben für das Inaktivieren von pathogenen Mikroorganismen und Viren bei Wasser- und Luftdesinfektionsanwendungen und für das Inaktivieren von Organismen, welche üble Gerüche verursachen, betreffen.

[0019] Die vorliegende beanspruchte Erfindung umfasst ein biozides Hydantoin. Bei einer Ausführungsform ist dieser Aspekt der Erfindung auf eine hochvernetzte biozide Perle gerichtet, welche die folgende chemische Formel aufweist:



wobei

X und X' unabhängig Chlor, Brom, Wasserstoff sind, vorausgesetzt dass zumindest einer von X und X' Chlor oder Brom ist und R¹ Wasserstoff oder Methyl ist. Ein neuartiges Merkmal der bioziden Perle dieser Ausführungsform ist die verwendete Ausgangsverbindung, die hochvernetztes Polystyren ist und eine Vernetzung von mehr als 5% aufweist. Diese Ausgangspolystyrenpolymere sind den Fachleuten wohlbekannt. Ihre Verwendung bei der Herstellung der bioziden Verbindungen der vorliegenden Erfindung war jedoch hierzuvor unbekannt. Bei einer Ausführungsform einer gemäß der Erfindung hergestellten Perle enthält die Perle Poren.

[0020] Die vorliegende beanspruchte Erfindung umfasst Verfahren des Inaktivierens eines halogenempfindlichen Mikroorganismus. Bei einer Ausführungsform betrifft dies die Verwendung eines neuartigen hochvernetzten, porösen bioziden N-Halaminpolymers für den Zweck des Inaktivierens von pathogenen Mikroorganismen und Viren bei Wasser- und Luftfiltrationsanwendungen, wodurch das Wasser und/oder die Luft sicher für den menschlichen Verbrauch gemacht werden. Sie betrifft ebenfalls die Verwendung des gleichen Polymers für das Inaktivieren von Mikroorganismen, wie zum Beispiel Bakterien, Pilzen und Hefen, die üble Gerüche bei kommerziellen Produkten verursachen können, wie zum Beispiel Wegwerfwindeln, Inkontinenzkissen, Verbände, Damenbinden, Slipeinlagen, Schwämme, Matratzenüberzüge, Schuheinlagen, Tierstreu, Teppiche, Gewebe und Luftfilter, wodurch die Produkte frei von üblen Gerüchen unter Bedingungen des normalen Gebrauchs gemacht werden.

[0021] Die bioziden Polymerperlen, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden sollen, werden in einem Fall in einer Patronenfilteranwendung für Wasser- oder Luftdesinfektion zum Einsatz kommen. Die bioziden Polymerperlen können zum Beispiel mit einem absorbierenden Material gemischt werden, wobei der Gewichtsprozentsatz des bioziden Polymers im Bereich von zirka 0,1 bis 5,0 liegt oder bei zirka 1,0 für Anwendungen, die Körperflüssigkeiten involvieren, wie zum Beispiel Wegwerfwindeln, Inkontinenzkissen, Verbände, Damenbinden, Slipeinlagen, Matratzenüberzüge, Schwämme, Schuheinlagen und Tierstreu. Für Luftfilter, Beschich-

tungsverfahren oder einfaches Einbetten von Teilchen des bioziden Polymers in verfügbares Filtermaterial kann ein Gewichtsprozentsatz von zirka 0,1 bis 2,0, oder von zirka 0,5 bis 1,0 zur Anwendung kommen. Jede beliebige Menge von gemäß der vorliegenden Erfindung hergestelltem bioziden Polymer wird jedoch eine nutzbringende biozide Aktivität entfalten.

[0022] Es wird davon ausgegangen, dass der Mechanismus, mit welchem das biozide Polymer biozide Aktivität entfaltet, ein Ergebnis des Oberflächenkontakts des Organismus mit Chlor- oder Brom-Anteilen ist, die kovalent an die Hydantoin-Funktionsgruppen des Polymers gebunden sind. Die Chlor- oder Bromatome werden auf die Zellen der Mikroorganismen übertragen, wo sie eine Inaktivierung bewirken, durch einen Mechanismus, der noch nicht vollständig verstanden wird, der jedoch wahrscheinlich die Oxidation von essentiellen Gruppen involviert, die innerhalb der Enzyme enthalten sind, welche die Organismen umfassen.

[0023] Es wird in Betracht gezogen, dass eine breite Vielfalt von Filtrationsvorrichtungen, wie zum Beispiel Patronen oder Sandwich-Scheiben und dergleichen in Verbindung mit gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten bioziden Polymerperlen zum Einsatz kommen können, von sehr großen Einheiten in kleinen Wasseraufbereitungsanlagen und bei Klimasystemen großer Flugzeuge, Hotels und Konferenzzentren bis zu kleinen Filtern, wie sie in Haushalt-Getränkflaschen und für Wasserhähne und tragbare Vorrichtungen für Backpacker und auf militärischem Gebiet zum Einsatz kommen können. Es wird weiterhin erwogen, dass eine breite Vielfalt von absorbierenden und Füllmaterialien in Verbindung mit dem bioziden Polymer zum Einsatz kommen können, um die Verhinderung von üblen Gerüchen zu unterstützen. In geeigneter Weise werden diese Materialien den Kontakt der bioziden Teilchen mit dem Medium ermöglichen, welches die Mikroorganismen trägt, wie zum Beispiel Flüssigkeiten, Aerosolteilchen und feste Verunreinigungsstoffe, und dies über Zeiträume hinweg, die ausreichend dafür sind, dass die bioziden Polymerteilchen den Oberflächenkontakt mit den die Gerüche verursachenden Mikroorganismen herstellen können, zusätzlich zu ihren üblichen absorbierenden Funktionen. Diese Materialien schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf: quellfähige Tone, Zeolithen, Tonerde, Silika, Zellulose, Zellstoff und superabsorbierende Polymere. Das Geruchsbeseitigungsmaterial könnte weitere Hilfsstoffe enthalten, wie zum Beispiel Desodorantien, Duftstoffe, Pigmente, Farbstoffe und Gemische derselben für kosmetische Zwecke.

[0024] Ein deutlicher Vorteil der bioziden Polymerperlen der vorliegenden Erfindung gegenüber vorheriger Geruchsbeseitigungstechnologie ist, dass sie

ein viel wirksameres Biozid gegen pathogene Mikroorganismen sind, die bei medizinischen Anwendungen angetroffen werden, wie zum Beispiel *S. aureus* und *P. aeruginosa*, als kommerzielle Biozide, wie zum Beispiel die quaternären Ammoniumsalze, so dass sie eine Doppelfunktion erfüllen können, das heißt Inaktivierung von geruchsverursachenden Mikroorganismen und krankheitsverursachenden Pathogenen. Aus diesem Grunde werden sie ein breites Anwendungsgebiet im Krankenhausumfeld haben.

[0025] Es versteht sich, dass die Praxis der vorliegenden Erfindung auf Gerüche Anwendung findet, die durch menschliche und tierische Flüssigkeiten sowie durch in der Luft und im Wasser vorkommende Organismen erzeugt werden.

[0026] Es sollte hervorgehoben werden, dass das gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte biozide Polymerteilchen in einer Vielzahl von Größen oder Formen erzeugt werden kann, abhängig von der Teilchengröße oder -form des hochvernetzten Ausgangspolystyrenmaterials. In einem Fall sind die Perlen bis zu einem bestimmten Grad porös, und dies macht es möglich, dass effizientere heterogene Reaktionen auf ihnen vorgenommen werden können, obwohl nicht poröse Perlen ebenfalls mit einer einhergehenden geringeren bioziden Wirksamkeit verwendet werden könnten. Für die hierin ins Auge gefassten Anwendungen kann die Teilchengröße der bioziden Polymerperle im Bereich von zirka 100 bis 1200 µm oder im Bereich von zirka 300 bis 800 µm liegen. Diese Teilchengröße sorgt für angemessene Fließmerkmale für mikrobiologisch verschmutzte Flüssigkeiten und eliminiert das Risiko, dass das Atemsystem von Arbeitern fein versprühten Teilchen ausgesetzt wird. Diese zwei Faktoren sind eine deutliche Verbesserung gegenüber den Pulversionen von Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin oder von Poly-1,3-dibrom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin, offengelegt im U.S. Patent Nr. 5,490,983, und gegenüber der Verwendung für Geruchsbeseitigung, wie beschrieben in der U.S. Patentanmeldung Nr. 09/685,963. Für die hierin ins Auge gefassten Anwendungen können die bioziden Polymerperlen Porengrößen im Bereich von zirka 10 bis 100 nm oder im Bereich von zirka 30 bis 70 nm aufweisen. Eine poröse Struktur sorgt für einen zusätzlichen Oberflächenbereich für heterogene Reaktionsschritte, da die hochvernetzten Perlen unlöslich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser sind. In geeigneter Weise sollte der Grad der Vernetzung des Polystyren-Ausgangsmaterials im Bereich von zirka 3 bis 10 Gewichtsprozent liegen, um Härte und mangelnde Löslichkeit zu gewährleisten, oder im Bereich von 5 bis 8 Gewichtsprozent oder sogar von mehr als 3% oder mehr als 5% liegen. Nicht einschränkende Beispiele hochvernetzter, poröser Polystyrenperlen, die bei einer Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden könnten, sind er-

hältlich bei der Suqing Group (Jangyin, Jiangsu, VR China) oder bei der Purolite Company (Philadelphia, PA).

[0027] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung für die Herstellung von hochvernetzten bioziden Hydantoin involviert ein erster Schritt die Suspension von hochvernetzten, porösen Polystyrenperlen in einem Friedel-Crafts-Lösungsmittel, wie zum Beispiel Kohlenstoffdisulfid, Methylenchlorid, einer überschüssigen Menge von Acetylchlorid und dergleichen und danach gefolgt von einer Reaktion mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und dergleichen beim Vorliegen von Aluminiumchlorid oder Galliumchlorid und dergleichen unter Rückflussbedingungen. Das isolierte Produkt, Poly-4-vinylacetophenon-Perlen, wird gereinigt, indem es Eis/HCl und danach kochendem Wasser ausgesetzt wird. Der zweite Reaktionsschritt gemäß der vorliegenden Erfindung schließt die Reaktion der reinen Poly-4-vinylacetophenon-Perlen mit Kaliumcyanid oder Natriumcyanid und Ammoniumkarbonat oder jeder beliebigen Quelle von gasförmigem Ammoniak in einem Ethanol-/Wassergemisch und einem derartigen Lösungsmittel in einem Hochdruckreaktor ein, der dafür geeignet ist, das gasförmige Ammoniak aufzunehmen, das aus dem Ammoniumkarbonat erzeugt wird, und der in einem Fall bei zirka 85°C betrieben wird, während der Druck mit der Menge des erzeugten Ammoniaks variieren kann. Somit werden Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen erzeugt, die gereinigt werden können, indem sie Spülungen mit kochendem Wasser ausgesetzt werden. Der dritte Reaktionsschritt gemäß der vorliegenden Erfindung schließt die Synthesen der bioziden Polymerperlen (Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin) oder Poly-1,3-dibrom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin) oder deren monohaloprotonierten oder Alkalimetallsalzderivate ein, indem die Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen einer Quelle von freiem Chlor (zum Beispiel gasförmiges Chlor, Natriumhypochlorit, Kalziumhypochlorit, Natriumdichlorisocyanurat, usw.) oder von freiem Brom (zum Beispiel flüssiges Brom, Natriumbromid/Kaliumperoxymonosulfat, usw.) in einer wässrigen Base ausgesetzt werden. Wenn Chlorgas verwendet wird, sollte der Reaktor auf zirka 10°C abgekühlt werden, um unerwünschte Nebenreaktionen zu minimieren. Umgebungstemperatur kann für die anderen Quellen freien Halogens verwendet werden, und die Reaktionen können in einem Reaktor oder in situ in einem Patronenfilter vorgenommen werden, der mit dem nicht halogenisierten Vorläufer gepackt ist. Optional kann der Prozentsatz des Halogens auf den Polymerperlen durch pH-Anpassungen gesteuert werden. Zum Beispiel wird bei pH 6 bis 7 eine maximale Halogenisierung erreicht, während bei einem pH-Wert nahe 12 ein monohalogenisiertes Alkalimetallsalz erhalten wird. Zwischen-pH-Werte (7 bis 11) sorgen für Gemische von Dihalo- und Monohaloderi-

vaten. Die pH-Anpassungen können erfolgen, indem Säuren verwendet werden, wie zum Beispiel Salzsäure oder Essigsäure, oder Basen, wie zum Beispiel Natriumhydroxid oder Natriumkarbonat. Höhere Gehalte an freiem Chlor von mehr als 14 Gewichtsprozent Chlor sind geeignet für Wasser- oder Luftdesinfektionsanwendungen, während das Monohaloderivat oder sein Alkalimetallsalz geeignet für Geruchs-beseitigungsanwendungen ist. Andererseits sind Bromgehalte von mehr als 34% für Wasserdesinfektionsanwendungen geeignet. Brom kann jedoch wegen Ausgasens, bei diesen hohen Konzentrationen, weniger geeignet für Luft-Anwendungen sein.

[0028] Die vorliegende Erfindung wird spezieller beschrieben in den nachfolgenden Beispielen, die nur als veranschaulichend gedacht sind, da zahlreiche Modifikationen und Variationen bei diesen für die Fachleute offensichtlich sein werden.

BEISPIEL 1

ZUBEREITUNG VON CHLORIERTEN PERLEN BEI MAXIMALER CHLORLADUNG

[0029] Poröse Perlen von 5,6% vernetzten Polystyrens, erhalten von der Suqing Group (Jiangyin, Jiangsu, VR China) mit Teilchengrößen im Bereich von 250 bis 600 µm und Porengrößen von zirka 50 nm wurden gereinigt, indem sie 2 Stunden lang bei 25°C in Aceton eingeweicht wurden und indem zwei Portionen Aceton durch die Perlen in einem Filtertrichter hindurch geführt wurden. Nach dem Trocknen auf Gewichtskonstanz in Luft bei 25°C wurden 50 g der Perlen in 200 ml Kohlenstoffdisulfid in einem 500 ml Kolben suspendiert, und man ließ sie 15 Minuten lang quellen. Danach wurden 128,2 g von wasserfreiem Aluminiumchlorid hinzugefügt, und das Gemisch wurde 15 Minuten lang bei 25°C gerührt. Unter kontinuierlichem Rühren wurde ein Gemisch von 50 g Acetylchlorid und 50 ml Kohlenstoffdisulfid dem Kolben langsam aus einem Tropftrichter über einen Zeitraum von 2 Stunden hinzugefügt, wobei die Temperatur bei 25°C gehalten wurde. Das Gemisch wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden zurückgeführt. Das Produkt der Reaktion waren poröse Poly-4-vinylacetophenon-Perlen. Die Reinigungsschritte schlossen ein: das Ausgesetztsein von 600 ml eines Eis-/HCl-Gemisches (2 Teile Eis/1 Gewichtsteil HCl), danach 5 Portionen von 600 ml von kochendem Wasser in Inkrementen von 15 Minuten, gefolgt von einer Saugfiltration. Das Produkt im Filtertrichter wurde kontinuierlich mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos wurde, und schließlich wurde das Produkt auf Gewichtskonstanz bei 80°C getrocknet. Das Resultat waren 64,4 g weiße poröse Poly-4-vinylacetophenon-Perlen; ein Infrarotspektrum einer kleinen Probe der Perlen (zu einem Pulver zerstoßen) in einem KBr-Pellet zeigte prominente Bänder bei 1601 und 1681 cm⁻¹ in guter Übereinstim-

nung mit dem des pulverisierten Poly-4-vinylaceto-phenons, offengelegt im U.S. Patent Nr. 5,490,983, indikativ für eine wirksame heterogene Friedel-Crafts-Reaktion mit den unlöslichen, hochvernetzten, porösen Polystyren-Perlen.

[0030] Danach wurden 3,65 g der porösen Poly-4-vinylaceto-phenon-Perlen, 4,5 g Kaliumcyanid, 14,4 g Ammoniumkarbonat und 80 ml Ethanol/Wasser (Volumenverhältnis 1:1) in einen 300 ml Parr-Hochdruckreaktor platziert. Das Gemisch wurde unter Rühren bei 85°C 14 Stunden lang einer Reaktion unterzogen. Das Produkt (poröse Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen) wurde gereinigt, indem es kochendem Wasser in 5 Inkrementen von jeweils 15 Minuten und danach fließendem kochenden Wasser in einem Filtertrichter ausgesetzt wurde, bis das Filtrat farblos war. Die Perlen wurden danach bei 80°C luftgetrocknet, bis ihr Gewicht konstant wurde. Das Ergebnis waren 4,95 g weiße poröse Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen; ein Infrarotspektrum einer kleinen Probe der Perlen (zu einem Pulver zerstoßen) in einem KBr-Pellet zeigte prominente Bänder bei 1510, 1725 und 1778 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit dem des pulverisierten Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin, offengelegt im U.S. Patent Nr. 5,490,983 indikativ für eine wirksame heterogene Reaktion mit den unlöslichen, hochvernetzten, porösen Poly-4-vinylaceto-phenonperlen.

[0031] Danach wurden 5,0 g der porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen in einem Kolben suspendiert, der 90 ml von 1 N Natriumhydroxid enthielt, und Chlorgas wurde in die bei 10°C gehaltene Suspension langsam eingesprudelt, bis die Lösung mit freiem Chlor gesättigt (grün) wurde. Das Gemisch wurde 1,5 Stunden lang bei 25°C ohne weiteres Hinzufügen von Chlorgas gerührt. Die Perlen wurden gefiltert und mit 5 Portionen von 50 ml Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Ergebnis waren 6,5 g hellgelbe, poröse Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen; ein Infrarotspektrum einer kleinen Probe der Perlen (zu einem Pulver zerstoßen) in einem KBr-Pellet zeigte prominente Bänder bei 1756 und 1807 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit dem des pulverisierten Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin, offengelegt im U.S. Patent Nr. 5,490,983, indikativ für eine wirksame heterogene Reaktion des Chlors mit den unlöslichen, hochvernetzten, porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen. Eine iodometrische/Thiosulfattitration von gewogenen, pulverisierten Perlen verwies darauf, dass die Perlen 20,0 Gewichtsprozent Chlor enthielten. Weiterhin behielten die Perlen ihre Formen während der gesamten drei Reaktionsschritte bei und vergrößerten sich etwas (auf 400 bis 800 μm) auf Grund von Aufquellen.

BEISPIEL 2

BIOZIDE WIRKSAMKEITEN VON CHLORIERTEN PERLEN BEI MAXIMALER CHLORLADUNG

[0032] Die Perlen, wie sie in Beispiel 1 zubereitet worden sind, wurden auf biozide Aktivität gegen mehrere in Wasser enthaltene Pathogene getestet. Bei einem Test wurden zirka 3,9 g chlorierter Perlen in eine Glassäule mit einem Innendurchmesser von 1,3 cm zu einer Länge von zirka 7,6 cm gepackt; das Leerbettvolumen betrug 3,3 ml. Eine identische Probensäule von nicht chlorierten Perlen wurde zubereitet, um für eine Kontrolle verwendet zu werden. Nach dem Waschen der Säule mit belastungsfreiem Wasser, bis weniger als 0,2 mg/L freies Chlor im ausströmenden Wasser festgestellt werden konnten, wurde eine wässrige Lösung von 50 ml von pH 7,0 phosphatgepuffertem, belastungsfreiem Wasser, das $6,9 \times 10^6$ CFU(koloniebildende Einheiten)/ml des grampositiven Bakteriums *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) enthielt, durch die Säule bei einer gemessenen Fließgeschwindigkeit von zirka 3,0 ml/Sekunde gepumpt. Das ausströmende Wasser wurde mit 0,02 N Natriumthiosulfat vor dem Beschicken einer Kulturschale abgeschreckt. Alle Bakterien wurden bei einem Durchgang durch die Säule inaktiviert, das heißt eine 6,0 Log-Reduktion in einer Kontaktzeit von weniger als oder gleich 1,1 Sekunden. Das gleiche Ergebnis wurde erzielt mit dem gramnegativen Bakterium 0157:H7 *Escherichia coli* (ATCC 43895) bei einer Konzentration von $8,5 \times 10^6$ CFU/ml, das heißt eine 7,0 Log-Reduktion in einer Kontaktzeit von weniger als oder gleich 1,1 Sekunden. Die Kontrollsäule, die nicht halogenisierte Perlen enthielt, ergab keine Reduktion eines der Bakterien in einer Kontaktzeit von 1,6 Sekunden, wenn die gleichen Konzentrationen der Inocula verwendet wurden.

[0033] Die Ergebnisse bei diesem Beispiel lassen erkennen, dass voll chlorierte poröse Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen eine beträchtliche Wirksamkeit gegen eine Vielfalt von Pathogenen in wässriger Lösung haben, und dass sie sich ausgezeichnet für die Desinfektion von Wasser, in welchem selbige enthalten sind, eignen sollten.

BEISPIEL 3

ZUBEREITUNG VON BROMIERTEN PERLEN UND TESTEN VON DEREN BIOZIDER WIRKSAMKEIT

[0034] 5,0 g von porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen, zubereitet wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden in einem Kolben, der 50 ml 2 N NaOH enthielt, suspendiert. Während die Suspension gerührt wurde, wurden 10,0 g flüssiges Brom tropfenweise bei 25°C über einen Zeitraum von 10 Minuten hinzugefügt. Der pH-Wert wurde durch das Hin-

zufügen von 4 N Essigsäure auf 6,4 angepasst, und das Gemisch wurde bei 25°C ohne weiteres Hinzufügen von Brom 1 Stunde lang gerührt. Die bromierten Perlen wurden dann gefiltert und fünf Mal mit Portionen von 100 ml Leitungswasser gewaschen und an der Luft bei 25°C 8 Stunden lang getrocknet. Eine iodometrische/Thiosulfattitration ließ erkennen, dass die Perlen eine Bromladung von 36,8 Gewichtsprozent enthielten. Ein Infrarotspektrum einer kleinen Probe der Perlen (zu einem Pulver zerstoßen) in einem KBr-Pellet zeigte prominente Bänder bei 1724 und 1779 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit dem des pulverisierten Poly-1,3-dibrom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin, zuvor auf der Grundlage von löslichen Polystyrenpellets zubereitet, indikativ für eine wirksame heterogene Reaktion des Broms mit den unlöslichen, hochvernetzten, porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen. Ein schwaches Band bei 1602 cm^{-1} , indikativ für das Vorliegen einer kleinen Menge von monobromiertem Natriumsalz wurde ebenfalls beobachtet. Dieses Band wird zum dominierenden Band (was darauf verweist, dass das vorherrschende Produkt das Monobromnatriumsalz ist), wenn die Bromierungsreaktion bei pH 8,5 vorgenommen wird.

[0035] Eine Säule, gepackt mit den hochbromierten Perlen (Leerbettvolumen von 3,1 ml), ähnlich denen, die in Beispiel 2 beschrieben werden, wurde zubereitet. Nach dem Waschen der Säule mit belastungsfreiem Wasser, bis weniger als 1 mg/L freies Brom im ausströmenden Wasser festgestellt werden konnte, wurde eine wässrige Lösung von 50 ml von pH 7,0 phosphatgepuffertem, belastungsfreiem Wasser, das $6,9 \times 10^6$ CFU(koloniebildende Einheiten)/ml des grampositiven Bakteriums *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) enthielt, durch die Säule bei einer gemessenen Fließgeschwindigkeit von zirka 3,0 ml/Sekunde gepumpt. Das ausströmende Wasser wurde mit 0,02 N Natriumthiosulfat vor dem Beschicken einer Kulturschale abgeschreckt. Alle Bakterien wurden bei einem Durchgang durch die Säule inaktiviert, das heißt eine 6,0 Log-Reduktion in einer Kontaktzeit von weniger als oder gleich 1,0 Sekunden. Das gleiche Ergebnis wurde erzielt mit dem gramnegativen Bakterium 0157:H7 *Escherichia coli* (ATCC 43895) bei einer Konzentration von $8,5 \times 10^6$ CFU/ml, das heißt eine 7,0 Log-Reduktion in einer Kontaktzeit von weniger als oder gleich 1,1 Sekunden. Die Kontrollsäule, die nicht halogenisierte Perlen enthielt, ergab keine Reduktion eines der Bakterien in einer Kontaktzeit von 1,6 Sekunden, wenn die gleichen Konzentrationen der Inocula verwendet wurden.

[0036] Die Ergebnisse bei diesem Beispiel lassen erkennen, dass voll bromierte poröse Poly-1,3-dibrom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen eine beträchtliche Wirksamkeit sowohl gegen grampositive als auch gegen gramnegative Bakterien in wässriger Lösung haben, und dass sie sich ausge-

zeichnet für die Desinfektion von Wasser, in welchem selbige enthalten sind, eignen sollten.

BEISPIEL 4

STEUERUNG DER CHLORLADUNG AUF DEN PORÖSEN PERLEN

[0037] Eine Reihe von Experimenten wurde durchgeführt, um Mittel für die Steuerung der Halogenladung auf den porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen zu schaffen. Bei diesen Experimenten wurde die Ladung durch zwei Mittel gesteuert – Anpassung der Konzentration des zur Suspension der porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen hinzugefügten Halogens und Anpassung des pH-Werts der Suspension.

[0038] Ein Verfahren für die Herstellung von Perlen mit einer sehr hohen Chlorladung (zirka 20 Gewichtsprozent), bei welchem eine gasförmige Chlorierung zum Einsatz kam, wurde beim Beispiel 1 erörtert. Das Infrarotspektrum dieser Perlen (zu einem Pulver zerstoßen) in einem KBr-Pellet zeigte prominente Bänder bei 1756 und 1807 cm^{-1} und kein prominentes Band in der Nähe von 1600 cm^{-1} , indikativ für ein monochloriertes Natriumsalz, was bedeutet, dass der Hydantoinring Chloratome enthielt, die an beide seiner Stickstoffe gebunden waren.

[0039] Perlen mit Chlorladungen von zirka 17 Gewichtsprozent wurden nach einem von zwei Verfahren zubereitet. Bei einem Verfahren wurden 2,2 g von porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen in 15 ml von Natriumhypochlorid von industrieller Güte (12,5% NaOCl) und 15 ml Wasser suspendiert. Der pH-Wert der Lösung wurde auf zirka 8,0 durch Hinzufügen von 2 N HCl angepasst. Diese Suspension wurde bei 25°C 1 Stunde lang gerührt, gefiltert, 5 Mal mit 50 ml Wasserportionen gewaschen und an der Luft 8 Stunden lang getrocknet. Eine iodometrische/Thiosulfat-Titration wies darauf hin, dass die Chlorladung 16,9 Gewichtsprozent betrug. Das Infrarotspektrum der Perlen (zu einem Pulver zerstoßen) in einem KBr-Pellet zeigte prominente Bänder bei 1751 und 1805 cm^{-1} und ein schwaches Band in der Nähe von 1609 cm^{-1} , primär indikativ für das Dichlorderivat, jedoch dass eine kleine Menge des monochlorierten Natriumsalzes vorlag. Als das gleiche Verfahren zur Anwendung kam, mit der Ausnahme, dass der pH-Wert unter Nutzung von HCl nur auf 8,8 gesenkt wurde, betrug der titrierte Chlorgehalt lediglich 13,3 Gewichtsprozent, und das Infrarotspektrum enthielt dann prominente Bänder bei 1602, 1731 und 1801 cm^{-1} ; die zwei niedrigen Frequenzbänder hatten ähnlichen Intensitäten, ein Anzeichen für ein Gemisch des Dichlorderivats und einer beträchtlichen Menge des Monochlornatriumsalzes. Bei dem anderen Verfahren wurden die Perlen zuerst auf eine hohe Ladung chloriert, und danach wurden sie mit ei-

ner Base aufbereitet, was eine partielle Ausbildung des Natriumsalzes bewirkte. 8,1 g von porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen wurden in 50 ml von Natriumhypochlorit von industrieller Güte (12,5% NaOCl) und 100 ml Wasser suspendiert. Der pH-Wert der Lösung wurde auf zirka 6,5 durch Hinzufügen von 2 N HCl angepasst. Diese Suspension wurde bei 25°C 1 Stunde lang gerührt, gefiltert, 5 Mal mit 100 ml Wasserportionen gewaschen und an der Luft 8 Stunden lang getrocknet. Eine iodometrische/Thiosulfattitration wies darauf hin, dass die Chlorladung 19,0 Gewichtsprozent betrug. Das Infrarotspektrum der Perlen (zu einem Pulver zerstoßen) in einem KBr-Pellet zeigte prominente Bänder bei 1751 und 1806 cm^{-1} und fast kein Band in der Nähe von 1600 cm^{-1} , primär indikativ für das Dichlorderivat. Danach wurden 2,8 g dieser Perlen 5 Minuten lang in 60 ml von 0,05 N NaOH bei 25°C eingeweicht, gefiltert, 5 Mal mit 50 ml Wasserportionen gewaschen und an der Luft 8 Stunden lang getrocknet. Diese Aufbereitung bewirkte ein Absinken der Chlorladung auf 15,5 Gewichtsprozent (IR Bänder bei 1601, 1749 und 1804 cm^{-1}). Das 1601 cm^{-1} Band hatte eine moderate Intensität, es war jedoch schwächer als bei der oben erörterten Probe, mit einer Chlorladung von lediglich 13,3%, indikativ für einen geringeren Anteil von monochloriertem Natriumsalz für diese Probe. Schließlich enthielten, wenn 1,0 g des gleichen Materials (Chlorladung von 19 Gewichtsprozent) in 100 ml von gesättigtem NaHCO_3 , das eine viel schwächere Base als NaOH ist, 40 Minuten lang bei 25°C eingeweicht wurde, dann gefiltert, 5 Mal mit 50 ml Wasserportionen gewaschen wurde und an der Luft 8 Stunden lang getrocknet wurde, die sich ergebenden Perlen eine Chlorladung von 17,3 Gewichtsprozent (IR Bänder bei 1607 (schwach), 1751 (stark) und 1806 (moderat) cm^{-1}), indikativ für Perlen, die primär das Dichlorderivat, jedoch eine gewisse Menge des Monochlornatriumsalzes enthalten.

[0040] Perlen mit Chlorladungen von zirka 10 Gewichtsprozent können ebenfalls mit Hilfe von zwei Verfahren zubereitet werden. Bei einem Verfahren wurden 2,8 g der porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen, chloriert bei pH 6,5 (um eine Chlorladung von 19,0 Gewichtsprozent zu erzeugen), in 60 ml von 0,05 N NaOH 20 Minuten lang bei 25°C eingeweicht, danach gefiltert, 5 Mal mit 50 ml Wasserportionen gewaschen und an der Luft 8 Stunden lang getrocknet. Die sich ergebenden Perlen enthielten eine Chlorladung von 10,8 Gewichtsprozent (IR Bänder bei 1599 (sehr stark), 1728 (moderat) und 1784 (schwach) cm^{-1}), indikativ für Perlen, die primär das Monochlornatriumsalz, jedoch eine gewisse Menge des Dichlorderivats, enthalten. Bei dem anderen Verfahren wurden 6,2 g der porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen mit 50 ml von industriellem 12,5 Gewichtsprozent NaOCl und 100 ml Wasser ohne pH-Anpassung (der

pH-Wert der Suspension war 12,5) 45 Minuten lang bei 25°C gerührt (ein ähnliches Ergebnis tritt nach 5 Minuten ein). Danach wurden die Perlen gefiltert, 5 Mal mit 50 ml Wasserportionen gewaschen und an der Luft 8 Stunden lang getrocknet. Die sich ergebenden Perlen enthielten eine Chlorladung von 10,3 Gewichtsprozent (IR Bänder bei 1598 (sehr stark), 1724 (moderat) und 1784 (schwach) cm^{-1}), indikativ für Perlen, die primär das Monochlornatriumsalz, jedoch eine gewisse Menge des Dichlorderivats, wie beim ersten Verfahren, enthalten. Selbst bei einem großen stöchiometrischen Überschuss von freiem Chlor aus NaOCl wurden die Perlen nur bis zum 10,3 Pegel beim natürlichen hochbasischen pH-Wert der Suspension chloriert. Für höhere Chlorladungen ist eine Anpassung des pH-Werts nach unten erforderlich.

[0041] Perlen, die Chlorladungen aufweisen, die niedriger sind als zirka 10 Gewichtsprozent, können zubereitet werden, indem die Menge an freiem Chlor verringert wird, die für die Reaktion mit diesen zur Verfügung steht. Zum Beispiel wurden 1,0 g Proben der porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen einer Reaktion unter Rühren mit drei verschiedenen Volumina von gesättigtem Kalziumhypochlorit (1165 mg/L freies Cl^+) eine Stunde lang jeweils bei 25°C unterzogen. Nach der Filtration, dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen an der Luft wurden die Proben auf Chlorgehalt titriert. Die Ergebnisse waren (ml der $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Lösung, Cl Gewichtsprozent): 100, 6,8%; 150, 9,8%; 200, 10,2%. Das Infrarotspektrum der Probe, welche die 6,8 Gewichtsprozent-Ladung ergab, enthielt ein sehr starkes Band bei 1596 cm^{-1} , zurückführbar auf das Kalziumsalz des monochlorierten Derivats, und prominente Bänder bei 1728 und 1782 cm^{-1} , die auf Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin ohne Reaktion zurückgeführt werden können. Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine geringere als stöchiometrische Menge von NaOCl als die Quelle von freiem Chlor verwendet wurde.

[0042] Es ist möglich, jedes Natriumsalz des vorliegenden Monochlorderivats in seine protonierte Form (poröse Poly-1-chlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen) durch das Hinzufügen von verdünnter Säure nach der Isolation des Salzes umzuwandeln. Zum Beispiel wurden 3,2 g der Perlen mit 10,3 Gewichtsprozent Chlor, wie oben erörtert worden ist, 3 Minuten lang unter Rühren bei 25°C in 50 ml von 0,6 N HCl eingetaucht. Nach der Filtration, dem fünfmaligen Waschen mit 50 ml Wasserportionen und dem Trocknen an der Luft über 8 Stunden bei 25°C wurde eine Probe titriert, und es wurde festgestellt, dass sie eine Chlorladung von 10,8 Gewichtsprozent enthält. Das Infrarotspektrum der zerstoßenen Perlen enthielt jetzt prominente Bänder bei 1730 und 1791 cm^{-1} , jedoch verschwand das intensive, breite Band, das bei 1598 cm^{-1} für das monochlorierte Natriumsalz gefunden wurde, und hinterließ nur ein

schwaches, scharfes Band bei $1607 \times \text{cm}^{-1}$, zurückführbar auf die aromatischen Ringe des Polystyrenrückgrats.

[0043] Somit kann das Gewichtsprozent Halogen, welches in den bioziden porösen Perlen enthalten ist, gesteuert werden, indem die Menge des hinzugefügten Halogens reguliert wird, und/oder durch das Steuern des pH-Wertes der wässrigen Lösung der porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen. Das Monochlorderivat kann ebenfalls als ein Alkalimetallsalz bei der Aufbereitung mit einer Base isoliert werden, oder als das protonierte Analog bei der Aufbereitung mit Säure. Die Form des Endprodukts ist wichtig in Bezug auf die beabsichtigte Anwendung. Für Wasserdesinfektionsanwendungen wird Gewichtsprozent Chlor im Bereich von 10 bis 17% im Allgemeinen benötigt, während für Geruchs-beseitigungsanwendungen Gewichtsprozent Chlor im Bereich von 6 bis 10% ausreichend ist.

BEISPIEL 5

DIE BIOZIDEN WIRKSAMKEITEN DER PERLEN, WELCHE MITTLERE UND NIEDRIGE CHLORLADUNGEN ENTHALTEN

[0044] Wirksamkeiten der porösen Perlen, welche mittlere und niedrige Chlorladungen enthalten, gegen das Bakterium *S. aureus* (ATCC 6538), wurden bestimmt unter Nutzung eines Säulentests, wie in Beispiel 2 beschrieben worden ist. 3,11 g der Perlen, die primär das monochlorierte Natriumsalz (10,2 Gewichtsprozent Chlor) mit Leerbettvolumen von 4,10 ml waren, wurden 50 ml von *S. aureus* bei einer Konzentration von zirka $1,1 \times 10^7$ CFU/ml bei einer Fließgeschwindigkeit von 2,9 ml/Sekunde ausgesetzt. Das Auftreten einer kompletten 7,1 Log-Reduktion wurde in einem Kontaktzeitintervall von 1,4 bis 2,8 Sekunden festgestellt. Für 3,02 g der Perlen, die primär das monochlorierte Kalziumsalz (6,8 Gewichtsprozent Chlor) mit Leerbettvolumen von 4,39 ml waren, wurde, als sie 50 ml von *S. aureus* bei einer Konzentration von zirka $1,3 \times 10^7$ CFU/ml bei einer Fließgeschwindigkeit von 3,0 ml/Sekunde ausgesetzt wurden, das Auftreten einer vollständigen 7,2 Log-Reduktion in einem Kontaktzeitintervall von 1,5 bis 3,0 Sekunden festgestellt. Für 3,06 g der Perlen, die primär das monochlorierte protonierte Derivat (10,5 Gewichtsprozent Chlor) mit Leerbettvolumen von 3,84 ml waren, erbrachte das Aussetzen gegenüber 50 ml von *S. aureus* bei einer Konzentration von zirka $1,1 \times 10^7$ CFU/ml bei einer Fließgeschwindigkeit von 3,0 ml/Sekunde eine vollständige 7,1 Log-Reduktion in einer Kontaktzeit von weniger als oder gleich 1,3 Sekunden. Somit sind die Monochlor-Alkalimetallsalzerlen bei mittleren und niedrigen Chlorladungen noch biozid bei kurzen Kontaktzeiten, obwohl nicht ganz so wirksam wie die Perlen mit hohen Chlorladungen, die in Beispiel 2 erörtert worden sind. Die

protonierten Formen dieser Perlen sind ebenfalls biozid bei etwas kürzeren Kontaktzeiten als ihre Alkalimetallanaloge.

BEISPIEL 6

PERLEN MIT EINEM HÖHEREN GRAD DER VERNETZUNG

[0045] Poröse Perlen aus 8,0% vernetztem Polystyren, erhalten von der Puro-lite Company (Philadelphia, PA), mit Teilchengrößen im Bereich von 350 bis 950 μm und Porengrößen im Bereich von 20 bis 40 nm wurden ohne Vorreinigung verwendet. 20,8 g der Perlen wurden in 150 ml Kohlenstoffdisulfid suspendiert und konnten 15 Minuten bei 25°C quellen. Danach wurden 53,4 g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt, und das Gemisch wurde 15 Minuten lang bei 25°C gerührt. Unter kontinuierlichem Rühren wurden 23,6 g Acetylchlorid dem Kolben langsam aus einem Tropftrichter über einen Zeitraum von 45 Minuten hinzugefügt, wobei die Temperatur bei 25°C gehalten wurde. Das Gemisch wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden zurückgeführt. Das Produkt der Reaktion waren poröse Poly-4-vinylacetophenon-Perlen. Reinigungsschritte schlossen das Aussetzen gegenüber 600 ml eines Eis-/HCl-Gemisches (2 Gewichtsteile Eis/1 Gewichtsteil HCl) ein, danach 5 Portionen von 600 ml kochenden Wassers in Inkrementen von 15 Minuten, gefolgt von einer Saugfiltration. Das Produkt im Filtertrichter wurde kontinuierlich mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos wurde, und schließlich wurde es auf Gewichtskonstanz bei 80°C getrocknet. Das Ergebnis waren 26,5 g weißer poröser Poly-4-vinylacetophenon-Perlen; ein Infrarotspektrum einer kleinen Probe der Perlen (zu einem Pulver zerstoßen) in einem KBr Pellet zeigte prominente Bänder bei 1604 und 1683 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit demjenigen des im U.S. Patent Nr. 5,490,983 offengelegten pulverförmigen Poly-4-vinylacetophenon, indikativ für eine effiziente heterogene Friedel-Crafts-Reaktion mit den unlöslichen, hochvernetzten, porösen Polystyrenperlen.

[0046] Dann wurden 11,0 g der porösen Poly-4-vinylacetophenon-Perlen, 13,5 g Kaliumcyanid, 43,2 g Ammoniumkarbonat und 120 ml Ethanol/Wasser (Volumenverhältnis 1:1) in einen 300 ml Parr-Hochdruckreaktor platziert. Das Gemisch wurde unter Rühren bei 85°C 14 Stunden lang einer Reaktion unterzogen. Das Produkt (poröse (Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin)-Perlen) wurde gereinigt, indem es kochendem Wasser in 5 Inkrementen von jeweils 15 Minuten und danach fließendem kochendem Wasser in einem Filtertrichter ausgesetzt wurde, bis das Filtrat farblos war. Die Perlen wurden danach bei 80°C luftgetrocknet, bis ihr Gewicht konstant wurde. Das Ergebnis waren 14,7 g weißer poröser Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen;

ein Infrarotspektrum einer kleinen Probe der Perlen (zu einem Pulver zerstoßen) in einem KBr Pellet zeigte prominente Bänder bei 1509, 1724 und 1786 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit demjenigen des im U.S. Patent Nr. 5,490,983 offengelegten pulverförmigen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin, indikativ für eine effiziente heterogene Reaktion mit den unlöslichen, hochvernetzten, porösen Poly-4-vinylacetophenon-Perlen.

[0047] Dann wurden 4,0 g der porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen in einem Kolben suspendiert, der 60 ml Wasser und 30 ml von 12,5 Gewichtsprozent NaOCl enthält; 2 N HCl wurden verwendet, um den pH-Wert auf 7,8 anzupassen. Das Gemisch wurde 1 Stunde lang bei 25°C gerührt, und die Perlen wurden gefiltert und mit 5 Portionen von 50 ml Wasser gewaschen und an der Luft 8 Stunden lang getrocknet. Ein Infrarotspektrum einer kleinen Probe der Perlen (zu einem Pulver zerstoßen) in einem KBr Pellet zeigte prominente Bänder bei 1749 und 1806 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit demjenigen des im U.S. Patent Nr. 5,490,983 offengelegten pulverförmigen Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen, indikativ für eine effiziente heterogene Reaktion von Chlor mit den unlöslichen, hochvernetzten, porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen. Eine iodometrische/Thio-sulfatitration von gewogenen, zu Pulver zerstoßenen Perlen wies darauf hin, dass die Perlen 10,5 Gewichtsprozent Chlor enthielten. Der niedrigere Prozentsatz von Chlor als derjenige, der für die in Beispiel 1 erörterten Perlen festgestellt wurde, ist indikativ für den höheren Grad der Vernetzung bei diesen Perlen und für das Vorliegen einer gewissen Menge an monochloriertem Derivat sowie von Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin. Die Perlen behielten ihre Formen während der gesamten drei Reaktionsschritte bei und vergrößerten sich auf Grund von Aufquellen etwas (auf 600 bis 800 μm). Als die porösen Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Perlen mit 12,5 Gewichtsprozent NaOCl ohne pH-Anpassung chloriert wurden, war die titrierte Chlorladung 8,9 Gewichtsprozent, und Infrarotbänder wurden erhalten bei 1600 (sehr stark) und 1718 (moderat) cm^{-1} , Indikativ für das Vorliegen des Monochlornatriumsalzes.

[0048] Ein Säulentest wurde zu den oben erörterten 10,5 Gewichtsprozent Chlorperlen durchgeführt. Die Säule wurde mit 3,26 g der Perlen gepackt; das Leerbettvolumen war 2,83 ml. Eine vollständige Inaktivierung (6,9 log) von *S. aureus* (ATCC 6538) wurde bei einem Durchgang durch die Säule bei einer Kontaktzeit von weniger als oder gleich 1 Sekunde erzielt. Somit kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass unterschiedliche Grade der Vernetzung und variable Teilchen- und Porengrößen beim Ausgangs-Polystyren erfolgreich für Desinfektionszwecke verwendet werden können, solange wie der Ver-

netzungsgrad ausreicht, um eine Auflösung der Perlen bei einem Reaktionsschritt zu verhindern.

BEISPIEL 7

GERUCHSBESEITIGUNG

[0049] Perlen, zubereitet wie im Beispiel 4 beschrieben, mit verschiedenen Chlorladungen (16,5% – primär Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin; 10,2% – ein Gemisch des Dichlor- und Natriumsalzes der Monochlorderivate; 7,3% – primär das Natriumsalz von Poly-1-chlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin) wurden hinsichtlich ihrer Wirksamkeiten bei der Eliminierung der Erzeugung von Ammoniak durch die Inaktivierung von *Proteus mirabilis* bewertet.

[0050] Gemische von 5 bis 10 mg von chlorierten Perlen und 1,0 g Zellstoff (0,5 oder 1,0 Gewichtsprozent Perlen) wurden zubereitet durch das Mischen mit 200 ml destilliertem Wasser in einem Mischer (Hamilton Beach 7 Blend Master Model 57100, Schlageinstellung). Nach der Vakuumfiltration, die Zellstoffkissen erzeugte, und dem Trocknen an der Luft bei 25°C wurden die Proben in Petri-Schalen platziert.

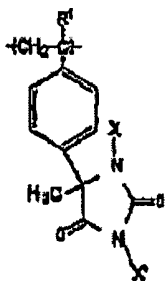
[0051] Ein Inoculum, das dafür bekannt ist, dass es einen hohen Geruchspegel bereitstellt, wurde zubereitet. Die Zubereitung schloss 9 ml eines Gemisches aus 25 ml gepooltem menschlichen weiblichen Urins und 1,25 g Harnstoff und 1 ml einer wässrigen Suspension von $1,3 \times 10^8$ CFU/ml von *Proteus mirabilis* ein.

[0052] Jede Probe, einschließlich einer Kontrollprobe aus Zellstoff ohne biozides Polymer, wurde mit 1 ml der oben beschriebenen Zubereitung inokuliert, und die Petri-Schalen wurden mit Paraffin versiegelt und bei 37°C 24 Stunden lang inkubiert. Bei den Proben wurde dann die Erzeugung von Ammoniak unter Nutzung von Dräger-Röhrchen (Fisher Scientific, Pittsburgh, PA und Lab Safety Supply, Janesville, WI) gemessen, die in der Lage sind, Feststellungen im Bereich von 0,25 bis 30 mg/L vorzunehmen. Die Kontrollprobe verzeichnete eine Ammoniakkonzentration von mehr als 30 mg/L, während alle Proben (0,5 und 1,0% Ladungen), welche die chlorierten Perlen enthielten (7,3 bis 16,5 Gewichtsprozent Chlor) Ammoniakkonzentrationen von weniger als 0,25 mg/L verzeichneten.

[0053] Es kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die porösen chlorierten Perlen hochwirksam bei der Verhinderung der Erzeugung von Ammoniak und daher von üblen Gerüchen selbst bei sehr niedrigen Mischungen mit einem absorbierenden Material, wie zum Beispiel Zellstoff, sind.

Patentansprüche

1. Biozides Hydantoin, umfassend:
polymere Ketten, welche die folgende chemische Formel umfassen:



dadurch gekennzeichnet, dass

X und X' unabhängig Chlor (Cl), Brom (Br) oder Wasserstoff (H) sind, vorausgesetzt, dass zumindest einer von X und X' Cl oder Br ist; und
R¹ H oder Methyl (CH₃) ist;
wobei die Ketten 3% bis 10% vernetzt sind.

2. Biozides Hydantoin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydantoin Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin umfasst.

3. Biozides Hydantoin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydantoin das Alkalimetallsalz- oder das Kalziumsalzderivat von Poly-1-chlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin umfasst.

4. Biozides Hydantoin nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall Natrium oder Kalium ist.

5. Biozides Hydantoin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydantoin ein Gemisch von Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin und des Alkalimetallsalz- oder Kalziumsalzderivats von Poly-1-chlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin umfasst.

6. Biozides Hydantoin nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall Natrium oder Kalium ist.

7. Biozides Hydantoin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydantoin Poly-1-chlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin umfasst.

8. Biozides Hydantoin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydantoin ein Gemisch von Poly-1,3-dichlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin und von Poly-1-chlor-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin umfasst.

9. Biozides Hydantoin nach Anspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, dass das Hydantoin Poly-1,3-dibrom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin umfasst.

10. Biozides Hydantoin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydantoin das Alkalimetallsalz- oder das Kalziumsalzderivat von Poly-1-brom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin umfasst.

11. Biozides Hydantoin nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall Natrium oder Kalium ist.

12. Biozides Hydantoin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydantoin ein Gemisch von Poly-1,3-dibrom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin und des Alkalimetallsalz- oder Kalziumsalzderivats von Poly-1-brom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin umfasst.

13. Biozides Hydantoin nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall Natrium oder Kalium ist.

14. Biozides Hydantoin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydantoin Poly-1-brom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin umfasst.

15. Biozides Hydantoin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydantoin ein Gemisch von Poly-1,3-dibrom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin und von Poly-1-brom-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin umfasst.

16. Verfahren für die Herstellung eines Polymers mit anhängenden Hydantoingruppen, umfassend die Aufbereitung eines zumindest 3 Prozent vernetzten Polystyrens mit Acetylchlorid, gefolgt von Ammoniumkarbonat und einem Alkalimetallcyanid zur Bereitstellung eines Polystyrenpolymers mit anhängenden Hydantoingruppen.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Polystyren ein zumindest fünf Prozent vernetztes Polystyren ist.

18. Verfahren für die Herstellung eines bioziden Polymerteilchens, umfassend:

die Aufbereitung eines Polystyrenteilchens mit Acetylchlorid zur Herstellung eines Poly-4-vinylacetophenon-Teilchens, wobei das Polystyrenteilchen zumindest 5% vernetzt ist;

die Aufbereitung des Poly-4-vinylacetophenon-Teilchens mit Ammoniumkarbonat und einem Alkalimetallcyanid zur Herstellung eines Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Teilchens; und
das Halogenisieren des Poly-5-methyl-5-(4'-vinylphenyl)hydantoin-Teilchens zur Bereitstellung eines bioziden Polymerteilchens.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallcyanid zumindest eines von Kaliumcyanid oder Natriumcyanid ist.

20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogenisieren die Aufbereitung des Teilchens mit zumindest einem von Brom oder Chlor umfasst.

21. Verfahren für das Inaktivieren eines halogenempfindlichen Mikroorganismus, umfassend: Kombinieren eines zumindest 5 Prozent vernetzten Polystyrens, das anhängende Hydantoingruppen aufweist, mit einem absorbierenden Material für die Ausbildung eines Gemisches, wobei zumindest einige der Hydantoingruppen ein Halogen aufweisen; und Inkontaktbringen des Gemisches mit einem Medium, das einen halogenempfindlichen Mikroorganismus trägt.

22. Verfahren für das Inaktivieren eines halogenempfindlichen Mikroorganismus, umfassend: Platzieren eines zumindest 5 Prozent vernetzten Polystyrens, das anhängende Hydantoingruppen aufweist, wobei zumindest einige der Hydantoingruppen ein Halogen aufweisen, in einer Filtervorrichtung, und Inkontaktbringen eines Mediums, das einen halogenempfindlichen Mikroorganismus enthält, mit der Filtervorrichtung.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Medium eines von zumindest Luft oder Wasser ist.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogen Chlor ist und dass der Chlorgehalt größer als 14 Gewichtsprozent ist.

25. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogen Brom und das Medium Wasser ist.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Bromgehalt größer als 34 Gewichtsprozent ist.

27. Polystyren mit anhängenden Hydantoingruppen, wobei das Polystyren zumindest 3 Prozent vernetzt ist und Poren umfasst.

28. Polystyren nach Anspruch 27 mit anhängenden Hydantoingruppen, wobei das Polystyren zumindest 5 Prozent vernetzt ist.

29. Polystyren nach Anspruch 27 oder Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einige der Hydantoingruppen mono-halogenisiert sind.

30. Polystyren nach Anspruch 27, dadurch ge-

kennzeichnet, dass das Halogen mit dem Amidstickstoff der Hydantoingruppe verbunden ist.

31. Polystyren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einige der Hydantoingruppen das Alkalimetallsalz- oder das Kalziumsalzderivat der mono-halogenisierten Hydantoingruppe umfassen.

32. Polystyren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall Kalium oder Natrium ist.

33. Polystyren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die mono-halogenisierten Hydantoingruppen mit zumindest einem von Chlor oder Brom halogenisiert sind.

34. Polystyren nach Anspruch 27 oder Anspruch 28, 10 bis 17 Gewichtsprozent Chlor umfassend, wobei das Chlor mit den anhängenden Hydantoingruppen verbunden ist.

35. Polystyren nach Anspruch 27 oder Anspruch 28, 6 bis 10 Gewichtsprozent Chlor umfassend, wobei das Chlor mit den anhängenden Hydantoingruppen verbunden ist.

36. Polymerteilchen, das ein zumindest 3 Prozent vernetztes Polystyren umfasst, das anhängende Hydantoingruppen aufweist und Poren umfasst.

37. Polymerteilchen nach Anspruch 36, das ein zumindest 5 Prozent vernetztes Polystyren umfasst, das anhängende Hydantoingruppen aufweist.

38. Teilchen nach Anspruch 36 oder Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengröße größer als 100 μm ist.

39. Teilchen nach Anspruch 36 oder Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengröße im Bereich von 100 μm bis 1200 μm liegt.

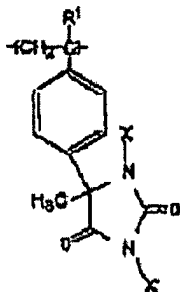
40. Teilchen nach Anspruch 36 oder Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren eine durchschnittliche Porengröße von mehr als 10 nm aufweisen.

41. Teilchen nach Anspruch 36 oder Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren eine durchschnittliche Porengröße von 10 nm bis 100 nm aufweisen.

42. Verfahren für die Herstellung eines Polymers mit anhängenden Hydantoingruppen, umfassend die Derivation von zumindest 3 Prozent vernetztem Polystyren in das Polymer mit anhängenden Hydantoingruppen, wobei das vernetzte Polystyren Poren umfasst.

43. Verfahren nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass das Polystyren ein zumindest 5 Prozent vernetztes Polystyren ist.

44. Verbindung, umfassend: ein zumindest 3 Prozent vernetztes Polystyrenpolymer mit anhängenden Hydantoingruppen, wobei das Polymer die Formel aufweist:



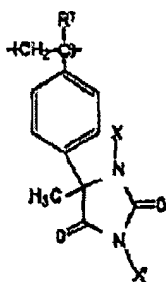
wobei

X und X' unabhängig ausgewählt werden aus Chlor, Brom und Wasserstoff, vorausgesetzt, dass zumindest eines von X und X' Chlor oder Brom auf zumindest einigen der anhängenden Hydantoingruppen ist, und R¹ Wasserstoff oder Methyl ist.

45. Verbindung nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlor oder Brom ist und X' Wasserstoff ist.

46. Verbindung nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, dass X' Chlor oder Brom ist und X Wasserstoff ist.

47. Verbindung nach Anspruch 44, umfassend: ein zumindest 5 Prozent vernetztes Polystyrenpolymer mit anhängenden Hydantoingruppen, wobei das Polymer die Formel aufweist:



wobei

X und X' unabhängig ausgewählt werden aus Chlor, Brom und Wasserstoff, vorausgesetzt, dass zumindest eines von X und X' Chlor oder Brom auf zumindest einigen der anhängenden Hydantoingruppen ist, und R¹ Wasserstoff oder Methyl ist.

48. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, dass X' Chlor oder Brom ist und X Wasserstoff ist.

49. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, dass X' Wasserstoff ist und X Chlor oder Brom ist.

50. Absorbierender Artikel, umfassend ein Polystyrenpolymer mit anhängenden Hydantoingruppen, wobei das Polymer zumindest 3 Prozent vernetzt ist.

51. Absorbierender Artikel nach Anspruch 50, umfassend ein Polystyrenpolymer mit anhängenden Hydantoingruppen, wobei das Polymer zumindest 5 Prozent vernetzt ist.

52. Absorbierender Artikel nach Anspruch 50 oder Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, dass der Artikel zumindest einer von einer Windel, einer Inkontinenzvorlage, eines Verbandes, einer Damenbinde oder einer Slipereinlage ist.

53. Absorbierender Artikel nach Anspruch 50 oder Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einige der Hydantoingruppen mono-halogenisiert sind.

54. Absorbierender Artikel nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass die mono-halogenisierten Hydantoingruppen ein Halogen aufweisen, das mit dem Amidstickstoff der Hydantoingruppe verbunden ist.

55. Absorbierender Artikel nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einige der mono-halogenisierten Hydantoingruppen das Alkali-metallsalz- oder Kalziumsalzderivat der Hydantoingruppe umfassen.

56. Absorbierender Artikel nach Anspruch 55, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall Kalium oder Natrium ist.

57. Absorbierender Artikel nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass die mono-halogenisierten Hydantoingruppen mit zumindest einem von Chlor oder Brom halogenisiert sind.

58. Absorbierender Artikel nach Anspruch 50 oder Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer 10-17 Gewichtsprozent Chlor umfasst, wobei das Chlor mit den anhängenden Hydantoingruppen verbunden ist.

59. Absorbierender Artikel nach Anspruch 50 oder Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer 6-10 Gewichtsprozent Chlor umfasst, wobei das Chlor mit den anhängenden Hydantoingruppen verbunden ist.

60. Absorbierender Artikel nach Anspruch 50 oder Anspruch 51, welcher weiterhin superabsorbierendes Polymer umfasst.

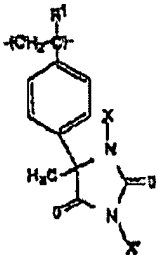
61. Absorbierender Artikel nach Anspruch 50 oder Anspruch 51, welcher weiterhin Zellstofffasern umfasst.

durch gekennzeichnet, dass der Artikel ein Teil zumindest von einer Windel, einer Inkontinenzvorlage, eines Verbandes, einer Damenbinde oder einer Slip-einlage ist.

62. Absorbierender Artikel nach Anspruch 50 oder Anspruch 51, welcher mono-halogenisierte und di-halogenisierte Hydantoingruppen umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

63. Absorbierender Artikel nach Anspruch 50 oder Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Einheiten aufweist, mit der Formel

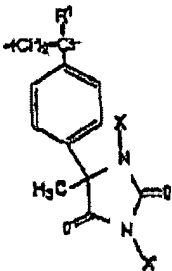


wobei

X und X' unabhängig ausgewählt werden aus Chlor, Brom und Wasserstoff, vorausgesetzt, dass zumindest eines von X und X' Chlor oder Brom auf zumindest einigen der Einheiten ist, und R¹ Wasserstoff oder Methyl ist.

64. Absorbierender Artikel nach Anspruch 50, umfassend ein Polystyrenpolymer mit anhängenden Hydantoingruppen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zumindest 8 Prozent vernetzt ist.

65. Absorbierender Artikel nach Anspruch 64, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Einheiten aufweist, mit der Formel



wobei

X und X' unabhängig ausgewählt werden aus Chlor, Brom und Wasserstoff, vorausgesetzt, dass zumindest eines von X und X' Chlor oder Brom auf zumindest einigen der Einheiten ist, und R¹ Wasserstoff oder Methyl ist.

66. Absorbierender Artikel nach Anspruch 64, welcher weiterhin superabsorbierendes Polymer umfasst.

67. Absorbierender Artikel nach Anspruch 64, welcher weiterhin Zellstofffasern umfasst.

68. Absorbierender Artikel nach Anspruch 64, da-