



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 054 692 A1** 2007.05.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 054 692.7**

(22) Anmeldetag: **16.11.2005**

(43) Offenlegungstag: **24.05.2007**

(51) Int. Cl.⁸: **B01J 13/04** (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

C09B 67/46 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

B01F 3/08 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:

**Reitsstötter, Kinzebach & Partner GbR, 67059
Ludwigshafen**

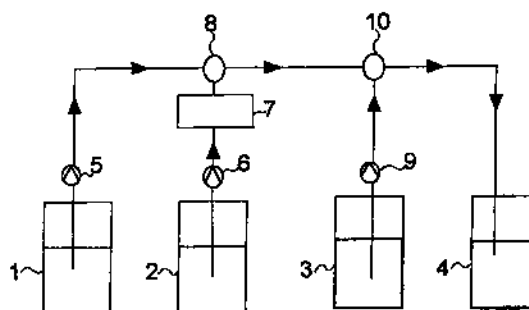
(72) Erfinder:

**Goedel, Werner A., Dr., 09116 Chemnitz, DE; Blanz,
Birgit, 67435 Neustadt, DE; Leyrer, Reinhold J.,
Dr., 67125 Dannstadt-Schauernheim, DE; Auweter,
Helmut, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Martin,
Ingrid, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Beladen von Dispersionen mit Wirk- oder Effektstoff**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beladen einer Dispersion mit wenigstens einem in der kontinuierlichen Phase der Dispersion im Wesentlichen unlöslichen Wirk- oder Effektstoff, bei dem man zum Beladen der Dispersion eine Lösung des Wirk- oder Effektstoffs in einem mit der kohärenten Phase der Dispersion zumindest teilweise mischbaren Lösungsmittel einsetzt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beladen einer Dispersion mit wenigstens einem in der kontinuierlichen Phase der Dispersion im Wesentlichen unlöslichen Wirk- oder Effektstoff, bei dem man zum Beladen der Dispersion eine Lösung des Wirk- oder Effektstoffs in einem mit der kohärenten Phase der Dispersion zumindest teilweise mischbaren Lösungsmittel einsetzt.

[0002] Ein prinzipielles Problem bei Wirk- und Effektstoffzusammensetzungen ist die geringe Löslichkeit dieser Stoffe in einer für den gewünschten Einsatzbereich gut geeigneten Formulierungsgrundlage. So ist beispielsweise bei der Herstellung wässriger Wirkstoffzubereitungen die geringe Wasserlöslichkeit vieler Wirkstoffe problematisch, die häufig weniger als 5 g/l bei 23°C/1013 mbar beträgt. Diese begrenzte Löslichkeit der Wirk- und Effektstoffe macht eine direkte Verwendung für viele Anwendungsziele nahezu unmöglich, da ihre Verfügbarkeit, z. B. die Bioverfügbarkeit von Pharmazeutika oder Pflanzenschutzwirkstoffen gering ist. Für viele Anwendungen ist eine Formulierung in Form einer Dispersion erwünscht, d. h. eines zumindest zweiphasigen Systems, das eine äußere (kohärente bzw. kontinuierliche) Phase und wenigstens eine innere (dispergierte) Phase aufweist. Vielfach soll bei diesen Dispersionen ein in der äußeren Phase nicht oder nur äußerst gering löslicher Wirk- oder Effektstoff in einer stabilen Formulierung mit der die innere Phase bildenden Komponente vorliegen. Dazu zählen z. B. wässrige Dispersionen, bei denen ein wasserunlöslicher oder nur gering wasserlöslicher Wirk- oder Effektstoff in einer dispergierten flüssigen Phase vorliegt oder sogar an ein die dispergierte Phase bildendes und selbst wasserunlösliches Teilchen assoziiert oder darin inkorporiert ist. Bei Letzterem handelt es sich dann z. B. um mit Wirk- oder Effektstoffen modifizierte Polymerdispersionen.

[0003] Es ist bekannt, zur Herstellung von Dispersionen entweder zuvor synthetisierte Verbindungen, wie wasserunlösliche Polymere, in einer wässrigen Phase zu dispergieren oder aber die dispergierten Teilchen in situ durch ein entsprechendes Nukleierungs- und Wachstumsverfahren zu erzeugen. Beispiele für das zuerst genannte Verfahren umfassen die Schmelzemulsion, Emulgierung von Lösungen in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel und anschließende Entfernung dieses Lösungsmittels, Emulgierung flüssiger Monomere und anschließende Polymerisation unter Verwendung eines Initiators, der im Wesentlichen in den Monomertröpfchen löslich ist. Ein Beispiel für das letztgenannte Verfahren ist die "klassische" Emulsionspolymerisation, bei der (im Wesentlichen nur gering wasserlösliche) Monomere in wässrigem Medium unter Erhalt eines wasserunlöslichen Polymers polymerisiert werden, wobei die Initiierung der Polymerisation in der Wasserphase stattfindet.

[0004] Wie bereits ausgeführt, ist es für viele Anwendungszwecke wünschenswert, dass die Polymerteilchen zusätzliche Verbindungen enthalten, die sich auf der Oberfläche der Teilchen befinden oder im Wesentlichen physikalisch in den Polymerteilchen gelöst sind und die ihrerseits im Wesentlichen wasserunlöslich sind oder zumindest einen Verteilungskoeffizienten aufweisen, der sicherstellt, dass ihre Konzentration in der wässrigen Phase vernachlässigbar ist. Ein typisches Beispiel für eine solche Anwendung ist die Anfärbung von dispergierten Teilchen mit physikalisch inkorporierten Farbstoffen. Dazu zählt beispielsweise die Inkorporation von Fluoreszenzfarbstoffen, die beispielsweise zur Verbesserung der optischen Eigenschaften von Papier und Textilien, welche unter Verwendung dieser Dispersionen als Bindemittel oder Beschichtungsmittel hergestellt werden, eingesetzt werden. Die Einarbeitung von im Wesentlichen wasserunlöslichen Wirk- und Effektstoffen in Polymerteilchen nach dem ersten zuvor genannten Verfahren, das heißt vor der Dispergierung der Teilchen, lässt sich unter technischen Gesichtspunkten leicht bewerkstelligen. Dazu können die Wirk- oder Effektstoffe (z. B. ein Farbstoff) mit dem geschmolzenen oder gelösten Polymer (oder Monomer) gemischt werden, bevor dieses in Wasser dispergiert wird. Viele Wirk- oder Effektstoffe sind jedoch anfällig gegenüber den bei diesen Verfahren angewandten drastischen Bedingungen, z. B. die bei der Schmelzemulgierung erforderlichen Temperaturen oder die Anwesenheit von reaktiven Verbindungen, z. B. Initiatoren und Polymeroligomeren, während der Polymerisation. Des Weiteren kann es vorteilhaft oder erwünscht sein, separat hergestellte Dispersionen von zu modifizierenden Teilchen zunächst zu lagern oder zu einem Endanwender zu transportieren und erst anschließend zu modifizieren. So werden viele Dispersionen nach ihrer Herstellung getrocknet, um Lagerkapazität zu sparen, das Gewicht für den Transport zu reduzieren oder einer Verkeimung entgegenzuwirken und erst kurz vor dem Vertrieb an den Endverbraucher redispersiert und gegebenenfalls mit Wirk- und/oder Effektstoffen beladen. Noch problematischer ist in der Regel die Einarbeitung von hydrophoben Wirk- oder Effektstoffen in Teilchen, die nach dem klassischen Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt werden. Wird beispielsweise ein wasserunlöslicher Farbstoff im flüssigen Monomer gelöst, so verhindert seine Hydrophobie die Wanderung aus den Monomertröpfchen in die gebildeten und in der wässrigen Phase dispergierten Polymerpartikel. Zum Ende der Emulsionspolymerisation ist der Farbstoff dann in den Resten der ursprünglich vorhandenen Monomertröpfchen konzentriert und eine Inkorporation in die dispergierten Polymerpartikel fast unmöglich.

[0005] Die DE-A-31 19 383 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von feinverteilten, pulverförmigen Carotinoidpräparaten, bei dem man zunächst eine molekulardisperse Lösung eines Carotinoids in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel herstellt, dieses durch Mischen mit einer wässrigen Lösung eines quellbaren Kolloids ausfällt und trocknet.

[0006] Die EP-B-932 339 beschreibt ein festes Pflanzenschutzmittel, zu dessen Herstellung eine Suspension des Wirkstoffs in einem „Lösungsmittel“ (Wasser, wassermischbare organische Lösungsmittel oder Gemische davon) in einer Mischkammer hergestellt und in einer weiteren Mischkammer durch Zumischen einer das Hüllmaterial enthaltenden Dispergierlösung ausgefällt wird. Das Pflanzenschutzmittel kann geringe Anteile (0 bis maximal 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil des Pflanzenschutzmittels, eines polymeren Stabilisators enthalten.

[0007] Die EP-A-0 691 390 beschreibt eine einen Fluoreszenzfarbstoff enthaltende wässrige Dispersion, die erhältlich ist durch

- a) Herstellung einer polymeren Verbindung in einem organischen Lösungsmittel,
- b) Zusatz eines Fluoreszenzfarbstoffs zu dem organischen Lösungsmittel, vor, während oder nach der Herstellung der polymeren Verbindung,
- c) anschließende Dispergierung der erhaltenen organischen Lösung oder Dispersion in Wasser und
- d) gegebenenfalls Entfernung des organischen Lösungsmittels.

[0008] Die DE-A-44 24 817 beschreibt Fluoreszenzpigmente, die eine Polymermatrix auf der Basis von Polymethylmethacrylat enthalten und die durch Suspensionspolymerisation der Monomere in Gegenwart des Fluoreszenzfarbstoffes hergestellt werden.

[0009] Die DE-A-1 95 21 500 beschreibt eine wässrige Dispersion, die ein Polyurethan und einen Fluoreszenzfarbstoff enthält. In diesem Dokument wird zwar ganz allgemein beschrieben, dass man dem Polyurethan den Farbstoff vor oder nach seiner Dispergierung in Wasser zusetzen und dazu den Fluoreszenzfarbstoff als Lösung in einem organischen Lösungsmittel einsetzen kann. In der konkreten Ausführung erfolgt jedoch die Herstellung des Polyurethans durch Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel. Dann wird der Fluoreszenzfarbstoff, ebenfalls als Lösung in demselben oder einem mit dem zur Herstellung des Polyurethans eingesetzten Lösungsmittel mischbaren Lösungsmittel zugegeben, danach erst die resultierende Mischung dispergiert und anschließend das organische Lösungsmittel abdestilliert.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer Wirk- oder Effektstoffzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die einen nicht oder nur gering löslichen Wirk- oder Effektstoff aufweist, der sich innerhalb einer dispergierten Phase befindet. Insbesondere soll sich der Wirk- oder Effektstoff zumindest teilweise in wasserunlöslichen Polymerteilchen befinden, die ihrerseits in einem wässrigen Medium dispergiert sind.

[0011] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Beladung einer Dispersion D) mit wenigstens einem in der kohärenten Phase der Dispersion im Wesentlichen unlöslichen Wirk- oder Effektstoff W), bei dem man eine Dispersion D) und eine Lösung des Wirk- oder Effektstoffs W) in einem mit der kohärenten Phase der Dispersion zumindest teilweise mischbaren Lösungsmittel L) bereitstellt und miteinander innig in Kontakt bringt.

[0012] Unter einem in der kohärenten Phase im Wesentlichen unlöslichen Wirk- oder Effektstoff, wird im Rahmen der Erfindung eine Verbindung verstanden, die in der kohärenten Phase bei 25°C und 1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l, insbesondere unterhalb 1 g/l und speziell unterhalb 0,1 g/l aufweist.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich das erfindungsgemäße Verfahren in vorteilhafter Weise zum Beladen von Dispersionen mit in der kohärenten Phase nicht oder nur gering löslichen Verbindungen eignet. Dies gilt insbesondere für das Beladen von Dispersionen mit einer partikulären (teilchenförmigen) dispergierten Phase. In Abhängigkeit von der Befähigung des Wirk- oder Effektstoffs zur Assoziation an oder Einlagerung in die dispergierten Teilchen kann man so Dispersionen mit zumindest teilweise oberflächenbeschichteten Teilchen (z. B. Dekorteilchen, Teilchen mit Kern-Schale-Struktur) oder zu Dispersionen mit in die Teilchen inkorporierten Wirk- oder Effektstoffen gelangen. In einer speziellen Ausführung der letzteren Variante liegt der Wirk- oder Effektstoff dann in der Dispersion in molekular-disperser Form vor.

[0014] Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein wird angenommen, dass beim Inkontaktbringen von Wirk- oder Effektstofflösung und Dispersion die folgenden Effekte auftreten können:

- der in dem die kontinuierliche Phase der Dispersion bildenden Dispergiermittel unlösliche Wirk- oder Effektstoff wandert aus der kontinuierlichen Phase sofort in bereits bestehende dispergierte Tröpfchen oder Teilchen,
- der in dem Dispergiermittel unlösliche Wirk- oder Effektstoff fällt zunächst unter Bildung instabiler Primärpartikel aus und wandert dann erst in bereits bestehende dispergierte Tröpfchen oder Teilchen nach einen Vorgang, der dem der Ostwald-Reifung entspricht,
- der in dem Dispergiermittel unlösliche Wirk- oder Effektstoff fällt zunächst unter Bildung instabiler Primärpartikel aus, die die Tendenz zur Aggregation haben, wobei jedoch die Aggregation mit bereits bestehenden dispergierten Tröpfchen oder Teilchen gegenüber der Selbstaggregation bevorzugt ist. Es entstehen Assoziate, die bei einer partikulären dispergierten Phase entweder zu einer Adsorption des Wirk- oder Effektstoffs an die Oberfläche der Teilchen oder zur Bildung eines Teilchenblends führt.

[0015] Das Inkontaktbringen von Wirk- oder Effektstofflösung und Dispersion erfolgt vorzugsweise unter Bedingungen, bei denen die Löslichkeit des Wirk- oder Effektstoffs herabgesetzt wird. Dazu eignen sich beispielsweise die folgenden Maßnahmen oder eine Kombination davon:

- Wahl des Gewichtsverhältnisses von Lösungsmittel zu Dispergiermittel,
- Änderung der Temperatur,
- Änderung des pH-Werts,
- Änderung der Ionenstärke durch Elektrolytzusatz.

[0016] Das Verfahren lässt sich sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchführen. Das Vermischen erfolgt vorzugsweise unter turbulenten Bedingungen, insbesondere unter turbulenten Bedingungen und hohem Energieeintrag. Geeignete Vorrichtungen zum Vermischen, insbesondere zum turbulenten Vermischen zweier Flüssigkeiten sind dem Fachmann bekannt, wie beispielsweise Rührkessel, Y- oder T-Rohre, die gegebenenfalls mit statischen oder dynamischen Mischern versehen sind, oder Mischdüsen. Bevorzugt ist der Einsatz so genannter Mischkammern. Diese sind z. B. in der DE-A-31 19 383 und EP-B-0 932 339 beschrieben.

[0017] Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich nach der Löslichkeit der verwendeten Wirk- und Effektstoffe. Das Lösungsmittel ist vorzugsweise ein vollständig mit dem Dispergiermittel mischbares, organisches Lösungsmittel, speziell ein vollständig mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel. Zu den mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln zählen auch solche "teilweise mischbaren" Lösungsmittel, die Mischungslücken mit Wasser aufweisen. In diesen Fällen werden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass Mischbarkeit vorliegt. Im Allgemeinen sollten sie zu mindestens 10 Gew.-% mit Wasser mischbar sein. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Mono- und Polyalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Glykol, Glycerin, Propylenglykol, Polyethylenglykol; weiterhin Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Propandiol-1-n-propylether, 1,2-Butandiol-1-methylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether; Ester wie Essigsäuremethylester, Monoester von Ethylenglykol oder Propylenglykolen mit Essigsäure, Butyrolacton; Ketone wie Aceton oder Methylethylketon; Amide wie Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; Alkancarbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure.

[0018] Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Aceton und Tetrahydrofuran.

[0019] Das die kohärente Phase bildende Dispergiermittel ist vorzugsweise Wasser. Es kommen auch Gemische von Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln (Hilfsstoffen), wie Glykolen und Glycerin, in Betracht.

[0020] Im Einzelfall kann es sich sowohl bei dem Lösungsmittel als auch bei dem Dispergiermittel um organische Lösungsmittel handeln, z. B. Toluol oder Cyclohexan als erstes Lösungsmittel und Methanol oder Diisopropylether als Dispergiermittel.

[0021] Das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu Dispergiermittel liegt im Allgemeinen im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 100, insbesondere im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 50, speziell 1 : 3 bis 1 : 20. Wenn das Dispergiermittel Wasser ist, wird es in der Regel im Überschuss bezogen auf das erste Lösungsmittel eingesetzt. Falls es erwünscht ist, kann man den pH-Wert der wässrigen Phase auf einen gewünschten Wert einstellen.

[0022] Das Lösen des Wirk- oder Effektstoffs sowie das Vermischen der Dispersion mit der organischen Lösungsmittelphase erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur bis Siedepunkt des Lösungsmittels. Das in Kontakt bringen kann drucklos erfolgen. Beim Arbeiten oberhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels und/oder des Dispergiermittels unter Normaldruck (1013 mbar) ist aber auch ein Arbeiten unter Druck möglich.

[0023] Bevorzugt weist die Dispersion D) ein wässriges Medium als kontinuierliche Phase und wenigstens eine darin dispergierte teilchenförmige Phase auf.

[0024] In einer speziellen Ausführung handelt es sich bei der Dispersion um eine wässrige Dispersion D) eines in Wasser nicht löslichen Polymers P).

[0025] Erfindungsgemäß können als Polymerisate P grundsätzlich alle feinteiligen Polymerisate eingesetzt werden, die in Wasser nicht löslich sind.

[0026] Für viele Anwendungen, kann es vorteilhaft sein, wenn sich das Polymer P) verfilmen lässt. Bevorzugt sind dann Polymere P), die in der Lage sind, bei Temperaturen $\leq 30^{\circ}\text{C}$ und insbesondere $\leq 20^{\circ}\text{C}$ einen Polymerfilm zu bilden, d. h. bei diesen Temperaturen filmbildend sind. Geeignet sind somit grundsätzlich alle Polymerisate mit einer Mindestfilmbildetemperatur $\leq 30^{\circ}\text{C}$, insbesondere $\leq 20^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt $\leq 10^{\circ}\text{C}$. Die Mindestfilmbildetemperatur ist hierbei diejenige Mindesttemperatur, ab der ein Polymerisat einen geschlossenen Polymerfilm bildet.

[0027] Im Allgemeinen weist das Polymerisat P) eine Glasübergangstemperatur $T_g \leq 30^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\leq 25^{\circ}\text{C}$, insbesondere $\leq 10^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\leq 0^{\circ}\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq -5^{\circ}\text{C}$ auf. Unter der Glasübergangstemperatur wird hier die gemäß ASTM D3418-82 durch Differentialthermoanalyse (DSC) ermittelte "mid point temperature" verstanden (siehe auch Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), S. 125-134 sowie DIN 53765). Im Allgemeinen beträgt die Glasübergangstemperatur des Polymers P) wenigstens -50°C . Die Glasübergangstemperatur von Polymerisaten, die aus ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaut sind, kann in bekannter Weise über die Monomierzusammensetzung gesteuert werden (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Aufl., Vol. A21, Weinheim (1989) S. 169).

[0028] Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Polymer P) kann es sich um ein Polyurethan handeln, diese sind jedoch nicht bevorzugt.

[0029] Bevorzugte Polymere P) sind aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M aufgebaut, die in der Regel wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere wenigstens 90 Gew.-%, ethylenisch ungesättigte Monomere A) mit einer Wasserlöslichkeit $< 10\text{ g/l}$ (25°C und 1 bar) umfassen. Daneben enthalten die Polymere P) noch 0,5 bis 20 Gew.-% von den Monomeren A verschiedene Monomere B. Hier und im Folgenden sind alle Mengenangaben für Monomere in Gew.-% auf 100 Gew.-% Monomere M bezogen.

[0030] Monomere A sind in der Regel einfach ethylenisch ungesättigt oder konjugierte Diolefine. Beispiele für Monomere A sind:

- Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Monocarbonsäure oder C_4 - C_8 -Dicarbonsäure mit einem C_1 - C_{10} -Alkanol. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat etc.;
- vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, 4-Chlorstyrol, 2-Methylstyrol etc.;
- Vinylderivate aliphatischer Carbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylacrylat, Vinylstearat, Versäurevinylester etc.;
- Olefinen, wie Ethylen oder Propylen;
- konjugierten Diolefinen, wie Butadien oder Isopren;
- Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

[0031] Bevorzugte filmbildende Polymerisate sind ausgewählt unter den nachfolgend aufgeführten Polymerklassen I bis IV:

- I) Copolymerisate von Styrol mit Alkyl(meth)acrylaten, d. h. Copolymerisate, die als Monomer A Styrol und wenigstens einen C_1 - C_{10} -Alkylester der Acrylsäure und/oder wenigstens einen C_1 - C_{10} -Alkylester der Methacrylsäure sowie gegebenenfalls zusätzlich Acrylnitril und/oder Methacrylnitril einpolymerisiert enthalten;
- II) Copolymerisate des Styrols mit Butadien, d. h. Copolymerisate, die als Monomer A Styrol und Butadien sowie gegebenenfalls (Meth)acrylsäureester von C_1 - C_8 -Alkanolen, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril einpolymerisiert enthalten;
- III) Homo- und Copolymerisate von Alkyl(meth)acrylaten (Reinacrylate), d. h. Homo- und Copolymerisate, die als Monomere A wenigstens einen C_1 - C_{10} -Alkylester der Acrylsäure und/oder einen C_1 - C_{10} -Alkylester der Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten, insbesondere Copolymere, die als Monomere A Methylmethacrylat, wenigstens einen C_1 - C_{10} -Alkylester der Acrylsäure und gegebenenfalls einen C_2 - C_{10} -Alkylester

der Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten;

IV) Homo- und Copolymerisate von Vinylestern aliphatischer Carbonsäuren und Copolymerisate von Vinylestern aliphatischer Carbonsäuren mit Olefinen und/oder Alkyl(meth)acrylaten, d. h. Homo- und Copolymerisate, die als Monomer A wenigstens einen Vinylester einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 10 C-Atomen und gegebenenfalls ein oder mehrere C_2 - C_6 -Olefine und/oder gegebenenfalls einen oder mehrere C_1 - C_{10} -Alkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten.

[0032] Typische C_1 - C_{10} -Alkylester der Acrylsäure in den Copolymerisaten der Klasse I bis IV sind Ethylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Hexylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

[0033] Typische Copolymerisate der Klasse I enthalten als Monomere A 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% Styrol und 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, wenigstens eines Monomers, das ausgewählt ist unter C_1 - C_{10} -Alkylestern der (Meth)acrylsäure (wie n-Butylacrylat, Ethylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat) und/oder (Meth)acrylnitril, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A.

[0034] Typische Copolymerisate der Klasse II enthalten als Monomere A, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A, 30 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-% Styrol und 15 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% Butadien wobei 5 bis 20 Gew.-% der vorgenannten Monomere A durch (Meth)acrylsäureester von C_1 - C_8 -Alkanolen und/oder durch Acrylnitril oder Methacrylnitril ersetzt sein können.

[0035] Typische Copolymerisate der Klasse III enthalten als Monomere A, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A, 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% Methylmethacrylat und mindestens ein weiteres, vorzugsweise ein oder zwei weitere Monomere, ausgewählt unter Acrylsäureestern von C_1 - C_{10} -Alkanolen, insbesondere n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Ethylacrylat und gegebenenfalls einen Methacrylsäureester eines C_2 - C_{10} -Alkanols in einer Gesamtmenge von 20 bis 80 Gew.-% und vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% einpolymerisiert.

[0036] Typische Copolymerisate der Klasse IV enthalten als Monomere A, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A, 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-% einen Vinylester einer aliphatischen Carbonsäure, insbesondere Vinylacetat und 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% eines C_2 - C_8 -Olefins, insbesondere Ethylen und gegebenenfalls ein oder zwei weitere Monomere, ausgewählt unter (Meth)acrylsäureestern von C_1 - C_{10} -Alkanolen in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% einpolymerisiert.

[0037] Unter den vorgenannten Polymerisaten sind die Polymerisate der Klasse I, II und III besonders geeignet.

[0038] Als Monomere B kommen grundsätzlich alle Monomere in Betracht, die von den vorgenannten Monomeren verschieden und mit den Monomeren A copolymerisierbar sind.

[0039] Derartige Monomere sind dem Fachmann bekannt und dienen in der Regel der Modifizierung der Eigenschaften des Polymerisats.

[0040] Bevorzugte Monomere B sind ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, deren Amiden wie Acrylamid und Methacrylamid, deren N-Alkylolamiden wie N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid, deren Hydroxy- C_1 - C_4 -alkylestern wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat und monoethylenisch ungesättigten Monomeren mit Oligoalkylenoxid-Ketten vorzugsweise mit Polyethylenoxidketten mit Oligomerisierungsgraden vorzugsweise im Bereich von 2 bis 200, z. B. Monovinyl- und Monoallylether von Oligoethylen glykolen sowie Ester der Acrylsäure, der Maleinsäure oder der Methacrylsäure mit Oligoethylen glykolen.

[0041] Der Anteil der Monomere mit Säuregruppen beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere M. Der Anteil an Hydroxyalkylestern und Monomeren mit Oligoalkylenoxidketten liegt, sofern enthalten, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomere M. Der Anteil der Amide und N-Alkylolamide liegt, sofern enthalten, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0042] Neben den vorgenannten Monomeren B kommen als weitere Monomere B auch vernetzende Monomere, wie Glycidylether und -ester, z. B. Vinyl-, Allyl- und Methallylglycidylether, Glycidylacrylat und -methacrylat, die Diacetonylamide der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Diacetone(meth)acrylamid, und die Ester der Acetylessigsäure mit den obengenannten Hydroxyalkylestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Acetylacetoxyethyl(meth)acrylat in Betracht. Als Monomere B kommen weiterhin Verbindungen, die zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z. B. die Di- und Oligoester mehrwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_{10} -Monocarbonsäuren wie Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, z. B. Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, sowie weiterhin Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Tricyclodeceny(meth)acrylat, N,N'-Divinylimidazolin-2-on oder Triallylcyanurat in Betracht. Der Anteil vernetzender Monomere liegt in der Regel nicht über 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge und wird insbesondere 0,1 Gew.-% nicht überschreiten.

[0043] Weiterhin sind als Monomere B auch Vinylsilane, z. B. Vinyltrialkoxysilane, geeignet. Diese werden, sofern gewünscht, in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge bei der Herstellung der Polymerisate eingesetzt.

[0044] Um eine gleichmäßige Verteilung des Polymerisats zu erreichen, hat es sich bewährt, wenn das Polymerisat in Form feinteiliger Partikel eingesetzt wird. Unter feinteiligen Polymerisaten versteht man solche, deren gewichtsmittlerer Teilchendurchmesser d_{50} 10 μm und insbesondere 2 μm nicht überschreitet. Insbesondere liegt der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser d_{50} der Polymerisateilchen im Bereich von 50 bis 2000 nm und speziell im Bereich von 100 bis 1000 nm. Unter dem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser d_{50} versteht man den Teilchendurchmesser, der von 50 Gew.-% der Polymerisateilchen unterschritten wird. Der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser eines Polymerisats lässt sich in bekannter Weise an einer wässrigen Dispersion der Teilchen durch quasielastische Lichtstreuung oder durch Messung in einer Ultrazentrifuge bestimmen.

[0045] Polymerisate mit derartigen Teilchendurchmessern liegen in der Regel als wässrige Polymerdispersionen oder in Form von Pulvern vor, die aus diesen Dispersionen durch Entfernen des Wassers, insbesondere durch Verdampfen und speziell durch Sprühtrocknen erhältlich sind. Zur Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren werden daher Polymerisate in Form wässriger Polymerdispersionen, insbesondere solcher, die durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Monomere erhältlich sind, bevorzugt. Ebenso bevorzugt werden daraus hergestellte Polymerisatpulver sowie wässrige Dispersionen die durch Redispersieren der Polymerpulver in Wasser erhältlich sind. Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerdispersionen als auch zur Herstellung von Polymerpulvern aus wässrigen Polymerdispersionen sind im Stand der Technik zahlreich beschrieben (siehe z. B. D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen, Wiley VCH, Weinheim 1999; H. Warson, Synthetic Resin Emulsions, Ernest Benn Ltd., London 1972, S. 193–242 und EP-A 11 821 179; zur Herstellung von Polymerpulvern siehe auch die WO 98/03577 und WO 98/03576 auf deren Offenbarung hiermit Bezug genommen wird). Sowohl wässrige Polymerdispersionen als auch die daraus hergestellten Pulver sind überdies kommerziell erhältlich, z. B. unter den Marken ACRONAL®, STYRONAL®, KOLLICOAT MAE®, BUTOFAN® und STYROFAN® der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Deutschland, VINNOFIL® und VINNAPAS® der Fa. Wacker-Chemie GmbH, Burghausen, und RHODIMAX® der Fa. Rhodia S. A.

[0046] Die radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation der Monomere M erfolgt in Gegenwart wenigstens einer oberflächenaktiven Substanz und wenigstens eines die radikalische Polymerisation auslösenden, vorzugsweise wasserlöslichen Initiators bei Temperaturen vorzugsweise im Bereich von 20 bis 120°C.

[0047] Als Initiatoren kommen Azoverbindungen, organische oder anorganische Peroxide, Salze der Peroxodischwefelsäure und Redox-Initiatorsysteme in Betracht. Vorzugsweise setzt man ein Salz der Peroxodischwefelsäure, insbesondere ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz oder ein Redoxinitiatorsystem, das als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid oder ein organisches Peroxid wie tert.-Butylhydroperoxid und als Reduktionsmittel eine Schwefelverbindung enthält, die insbesondere ausgewählt ist unter Natriumhydrogensulfit, Natriumhydroxymethansulfinat und dem Hydrogensulfit-Addukt an Aceton, ein.

[0048] Als oberflächenaktive Substanzen kommen die Üblicherweise für die Emulsionspolymerisation eingesetzten Emulgatoren und Schutzkolloide in Betracht. Bevorzugte Emulgatoren sind anionische und nichtionische Emulgatoren, die im Unterschied zu den Schutzkolloiden in der Regel ein Molekulargewicht unterhalb 2000 g/mol aufweisen und in Mengen von bis zu 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat in der Dispersion bzw. auf die zu polymerisierenden Monomere M eingesetzt werden.

[0049] Zu den anionischen Emulgatoren zählen Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C_8-C_{20}), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C_8 bis C_{20}) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C_4-C_{20}), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C_8 bis C_{20}), von sulfonierten Mono- und Di- C_6-C_{18} -alkyldiphenylethern, wie sie in US-A-4,269,749 beschrieben werden, und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C_4-C_{20}). Weitere geeignete anionische Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208.

[0050] Geeignete nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C_4-C_9), Ethoxylate langkettiger Alkanole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C_8-C_{36}), sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Blockcopolymeren. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest: $C_{10}-C_{22}$, mittlerer Ethoxilyierungsgrad: 3 bis 50) und darunter besonders bevorzugt solche auf Basis von Oxoalkoholen und nativen Alkoholen mit einem linearen oder verzweigten $C_{12}-C_{18}$ -Alkylrest und einem Ethoxilyierungsgrad von 8 bis 50.

[0051] Im erfindungsgemäße Verfahren werden bevorzugt wässrige Polymerdispersionen oder daraus hergestellte Pulver eingesetzt, welche wenigstens einen anionischen Emulgator, insbesondere ein Salz und speziell Alkalimetallsalze der in US-A-4,269,749 beschriebenen sulfonierten Mono- und Di- C_6-C_{18} -alkyldiphenylether, oder Kombinationen aus wenigstens einem anionischen und einem nichtionischen Emulgator enthalten.

[0052] In speziellen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann es vorteilhaft sein, Polymerisate einzusetzen, die wenigstens einen alkoxylierten, bevorzugt ethoxylierten nichtionischen Emulgator und/oder wenigstens einen alkoxylierten, bevorzugt ethoxylierten anionischen Emulgator enthalten, beispielsweise einen der vorstehend genannten. Vorzugsweise liegt die Menge dieser Emulgatoren im Bereich von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller einpolymerisierten Monomere. Der alkoxylierte Emulgator bzw. die alkoxylierten Emulgatoren können nach der Herstellung der Polymerisate zugegeben oder vorzugsweise zu deren Herstellung eingesetzt werden.

[0053] Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Stärke- und Cellulosederivate, Carboxylgruppen enthaltende Polymere wie Homo- und Copolymere der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit Comonomeren wie Styrol, Olefinen oder Hydroxyalkylestern, oder Vinylpyrrolidon enthaltende Homo- und Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 411-420. Auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden können verwendet werden.

[0054] Selbstverständlich kann das Molekulargewicht der Polymere durch Zugabe von Reglern in einer geringen Menge, in der Regel bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierenden Monomere M, eingestellt werden. Als Regler kommen insbesondere organische Thioverbindungen, ferner Allylalkohole und Aldehyde in Betracht. Bei der Herstellung der Butadien-enthaltenden Polymere der Klasse I werden häufig Regler in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise organische Thioverbindungen wie tert.-Dodecylmercaptan eingesetzt.

[0055] Im Anschluss an die eigentliche Polymerisationsreaktion ist es gegebenenfalls erforderlich, die erfindungsgemäßen, wässrigen Polymerisatdispersionen weitgehend frei von Geruchsträgern, wie Restmonomeren und anderen organischen flüchtigen Bestandteilen zu gestalten. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas erreicht werden. Die Absenkung der Restmonomere kann weiterhin chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z. B. in der DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 sowie in der DE-A 44 35 422 aufgeführt sind, erfolgen. Bevorzugt wird die Nachpolymerisation mit einem Redoxinitiatorsystem aus wenigstens einem organischen Peroxid und einem organischen Sulfit durchgeführt.

[0056] Nach Beendigung der Polymerisation kann der pH-Wert der verwendeten Polymerdispersionen auf einen für den Anwendungszweck geeigneten Wert eingestellt werden. Dazu zählen vorzugsweise auf pH-Werte im Bereich von 4 bis 10 eingestellt. Zur Neutralisation können anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, sowie Ammoniak oder organische Amine eingesetzt, sowie vorzugsweise Hydroxide, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Calciumhydroxid.

[0057] Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerdispersionen sind in der Regel redispersierbar. Das gilt im

Allgemeinen auch für die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen mit wenigstens einem Wirk- oder Effektstoff beladenen Polymerdispersionen.

[0058] Zur Herstellung von Polymerpulvern können die wässrigen Polymerdispersionen in bekannter Weise einem Trocknungsverfahren, vorzugsweise in Gegenwart üblicher Trocknungshilfsmittel, unterworfen werden. Bevorzugtes Trocknungsverfahren ist die Sprühtrocknung. Sofern erforderlich, wird ein Trocknungshilfsmittel z. B. in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-% vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt der zu trocknenden Dispersion eingesetzt.

[0059] Bei der Sprühtrocknung werden die zu trocknenden Polymerisatdispersionen in Gegenwart des Trocknungshilfsmittels in einem Trockenturm, durch den ein Warmluftstrom geführt wird, getrocknet. Die Temperatur des Warmluftstroms beträgt in der Regel am Eingang des Trockenturms 100 bis 200°C, vorzugsweise 110 bis 170°C, und am Turmausgang etwa 30 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 80°C. Die zu trocknende Polymerisatdispersion kann gegen den Warmluftstrom oder vorzugsweise parallel in den Warmluftstrom eingeführt werden. Die Zugabe kann über Ein- oder Mehrstoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung der Polymerisatpulver erfolgt in üblicher Weise, z. B. unter Verwendung von Zyklonen oder Filterabscheidern.

[0060] Als Trocknungshilfsmittel kommen alle üblicherweise verwendeten Trocknungshilfsmittel, z. B. Homo- und Copolymere des Vinylpyrrolidons, Homo- und Copolymere der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit Hydroxylgruppen tragenden Monomeren, vinylaromatischen Monomeren, Olefinen und/oder (Meth)acrylsäureestern, Polyvinylalkohol und insbesondere Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte sowie Gemische davon, in Betracht. Grundsätzlich können die Trocknungsmittel während des Trocknungsvorganges in Form von Lösungen, beispielsweise als wässrige oder wässrig-alkoholische Lösungen, der zu trocknenden Polymerdispersion zugegeben werden. Vorzugsweise gibt man das Trocknungshilfsmittel vor der Trocknung zu der Polymerisatdispersion. Das Trocknungsmittel kann sowohl als Feststoff oder vorzugsweise als Lösung, z. B. als wässrig-alkoholische Lösung oder insbesondere als wässrige Lösung, zu der Dispersion gegeben werden. Auch kann man einige der in Betracht kommenden Trocknungshilfsmittel bereits während der Herstellung der wässrigen Polymerisatdispersion als Schutzkolloid (siehe oben) einsetzen. Bevorzugte Trocknungshilfsmittel sind Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und deren Salze, vorzugsweise die in der WO 98/03577 beschriebenen Substanzen.

[0061] Ferner kann man der zu trocknenden Polymerisatdispersion während des Trocknungsvorganges ein Anticaking-Mittel (Antibackmittel) zusetzen. Hierbei handelt es sich um ein feinteiliges anorganisches Oxid, beispielsweise eine feinteilige Kieselsäure oder ein feinteiliges Silicat, z. B. Talkum. Vorzugsweise weist das feinteilige anorganische Oxid eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 0,5 µm auf. Besonders bevorzugt wird feinteilige Kieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 0,5 µm, die sowohl hydrophil als auch hydrophobisiert sein kann. Das Antibackmittel kann vor oder während der Trocknung der Polymerisatdispersion zudosiert werden. In einer anderen Ausführungsform gibt man das Antibackmittel in eine für Feststoffe geeigneten Mischvorrichtung, beispielsweise einem Rüttler, Rollstuhl-Schneckenmischer oder ähnlichem, zu dem Polymerpulver.

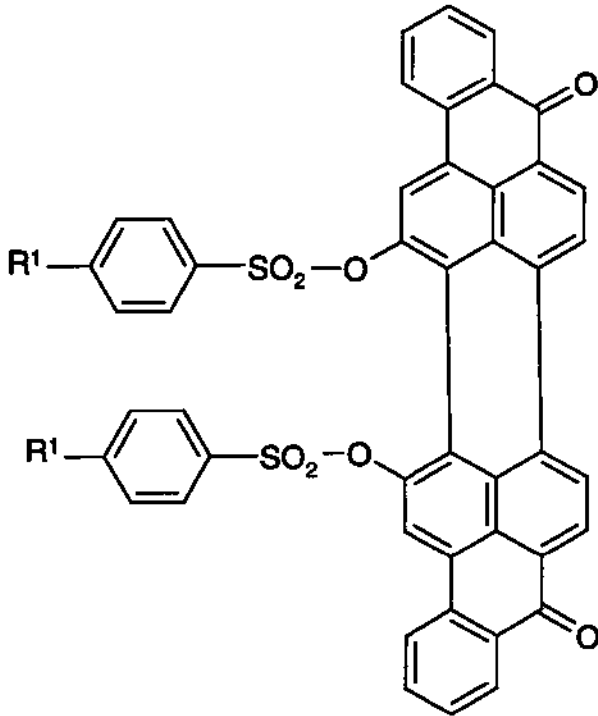
[0062] Sofern erwünscht, wird man das Antibackmittel in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Polymerpulver (bzw. auf die Summe an Polymer + Trocknungshilfsmittel in der wässrigen Polymerisatdispersion), einsetzen.

[0063] Der Feststoffgehalt der zum Beladen eingesetzten Polymerdispersion, liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 65 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 20 bis 60 Gew.-%.

[0064] Das Gewichtsmengenverhältnis von Wirk- oder Effektstoff W) zu dispergierten Teilchen der Dispersion D), jeweils bezogen auf trockenen Feststoff, liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,0001 : 1 bis 1 : 1, besonders bevorzugt 0,0005 : 1 bis 0,1 : 1, insbesondere 0,001 : 1 bis 0,05 : 1. Überraschenderweise wurde gefunden, dass bis hin zu relativ hohen Beladungsmengen, durch das erfindungsgemäße Verfahren weder die Teilchengröße, noch die Teilchengrößenverteilung der Dispersion negativ beeinflusst wird.

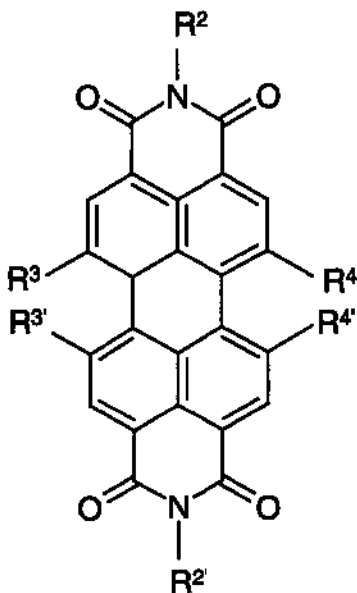
[0065] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem zum Beladen eingesetzten Wirk- oder Effektstoff W) um einen Farbstoff. Bevorzugte Farbstoffe W) sind solche, die in Wasser nicht oder nur gering löslich, jedoch in einem mit Wasser mischbaren oder in Wasser löslichen organischen Lösungsmittel löslich sind. Geeignet sind insbesondere Fluoreszenzfarbstoffe.

[0066] Dazu zählen z. B. Farbstoffe der Formel



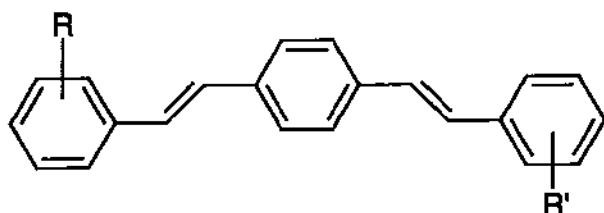
worin R¹ für einen Alkylrest, vorzugsweise einen C₁-C₁₃-Alkylrest steht.

[0067] Dazu zählen weiterhin Perylenfarbstoffe der Formel



worin R² und R² unabhängig voneinander für C₆-C₂₀-Alkyl stehen, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, oder Phenyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₁₃-Alkyl oder C₁-C₁₃-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert ist. R³, R³', R⁴ und R⁴' stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Phenoxy oder durch Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenoxy. Geeignete kommerziell erhältliche Perylenfarbstoffe sind z. B. Lumogen® F Gelb, Lumogen® F Orange und Lumogen® F Rot.

[0068] Bevorzugt sind weiterhin Fluoreszenzfarbstoffe der Formel



worin R und R' unabhängig voneinander für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkylen-OH, Alkylen-NE¹E², Alkylen-SH, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, OH, SH, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, COOH, Carboxylat, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Nitro, Alkoxycarbonyl, Acyl oder Cyano stehen, worin E¹ und E² jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Alkylaryl bedeuten.

[0069] Ein bevorzugter Fluoreszenzfarbstoff wird kommerziell unter der Bezeichnung Ultraphor® SF 00 vertrieben.

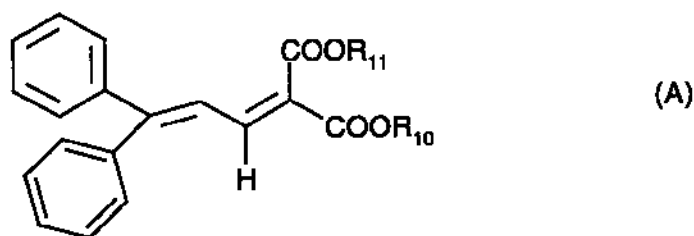
[0070] Geeignete kationische Farbstoffe entstammen insbesondere der Di- und Triarylmethan-, Xanthen-, Azo-, Cyanin-, Azacyanin-, Methin-, Acridin-, Safranin-, Oxazin-, Indulin-, Nigrosin- und Phenazin-Reihe, wobei Farbstoffe aus der Azo-, Triarylmethan- und Xanthenreihe bevorzugt sind. Im Einzelnen seien beispielhaft aufgeführt: C.I. Basic Yellow 1, 2 und 37; C.I. Basic Orange 2; C.I. Basic Red 1 und 108; C.I. Basic Blue 1, 7 und 26; C.I. Basic Violet 1, 3, 4, 10, 11 und 49; C.I. Basic Green 1 und 4; C.I. Basic Brown 1 und 4. Kationische Farbstoffe (B) können auch externe basische Gruppen enthaltende Farbmittel sein. Geeignete Beispiele sind hier C.I. Basic Blue 15 und 161. Als kationische Farbstoffe (B) können auch die korrespondierenden Farbbasen in Gegenwart von löslich machenden sauren Agenzien eingesetzt werden. Als Beispiele seien genannt: C.I. Solvent Yellow 34; C.I. Solvent Orange 3; C.I. Solvent Red 49; C.I. Solvent Violet 8 und 9; C.I. Solvent Blue 2 und 4; C.I. Solvent. Black 7.

[0071] Geeignete anionische Farbstoffe sind insbesondere sulfonsäuregruppenhaltige Verbindungen aus der Reihe der Azo-, Anthrachinon-, Metallkomplex-, Triarylmethan-, Xanthen- und Stilbenreihe, wobei Farbstoffe aus der Triarylmethan-, Azo- und Metallkomplex- (vor allem Kupfer-, Chrom- und Kobaltkomplex-) Reihe bevorzugt sind. Im Einzelnen genannt seien beispielsweise: C.I. Acid Yellow 3, 19, 36 und 204; C.I. Acid Orange 7, 8 und 142; C.I. Acid Red 52, 88, 351 und 357; C.I. Acid Violet 17 und 90; C.I. Acid Blue 9, 193 und 199; C.I. Acid Black 194; anionische Chromkomplexfarbstoffe wie C.I. Acid Violet 46, 56, 58 und 65; C.I. Acid Yellow 59; C.I. Acid Orange 44, 74 und 92; C.I. Acid Red 195; C.I. Acid Brown 355 und C.I. Acid Black 52; anionische Kobaltkomplexfarbstoffe wie C.I. Acid Yellow 119 und 204; C.I. Direct Red 80 und 81.

[0072] Als Effektstoffe können auch UV-Absorber, Antioxidantien und/oder Stabilisatoren eingesetzt werden. Beispiel für UV-Absorber sind die Verbindungen der nachfolgend aufgeführten Gruppen a) bis g). Beispiele für Stabilisatoren sind die nachfolgend aufgeführten Verbindungen der Gruppen i) bis q).

- a) 4,4-Diarylbutadiene,
- b) Zimtsäureester,
- c) Benzotriazole,
- d) Hydroxybenzophenone,
- e) Diphenylcyanacrylate,
- f) Oxamide,
- g) 2-Phenyl-1,3,5-triazine;
- h) Antioxidantien,
- i) sterisch gehinderte Amine,
- j) Metalldesaktivatoren,
- k) Phosphite und Phosphonite,
- l) Hydroxylamine,
- m) Nitrone,
- n) Aminoxide,
- o) Benzofuranone und Indolinone,
- p) Thiosynergisten, und
- q) Peroxid-zerstörende Verbindungen.

[0073] Zur Gruppe a) der 4,4-Diarylbutadiene zählen beispielsweise Verbindungen der Formel A.



[0074] Die Verbindungen sind aus der EP-A-916 335 bekannt. Die Substituenten R_{10} und/oder R_{11} bedeuten bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl und C_5 - C_8 -Cycloalkyl.

[0075] Zur Gruppe b) der Zimtsäureester zählen beispielsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-isoamylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, Methyl- α -methoxycarbonylcinnamat, Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Butyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat und Methyl- α -methoxycarbonyl-p-methoxycinnamat.

[0076] Zur Gruppe c) der Benzotriazole zählen beispielsweise 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert.-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert.-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert.-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert.-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert.-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)-phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; das Produkt der Veresterung von 2-[3'-tert.-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$, mit $R = 3'$ -tert.-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl und Gemische davon.

[0077] Zur Gruppe d) der Hydroxybenzophenone zählen beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-4-(n-octyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2-Hydroxy-3-carboxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5,5'-bissulfonsäure und deren Natriumsalz.

[0078] Zur Gruppe e) der Diphenylcyanacrylate zählen beispielsweise Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3035 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist, 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, das beispielsweise im Handel als Uvinul® 3039 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen, erhältlich ist und 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methylpropan, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3030 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist.

[0079] Zur Gruppe f) der Oxamide zählen beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid sowie Mi-

schungen von ortho-, para-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Mischungen von ortho- und para-Ethoxy disubstituierten Oxaniliden.

[0080] Zur Gruppe g) der 2-Phenyl-1,3,5-triazine zählen beispielsweise 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine wie

2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin,
2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin,
2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin,
2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin,
2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin,
2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin,
2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin,
2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin,
2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin,
2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin,
2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin,
2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin,
2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin,
2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin und
2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

[0081] Die Gruppe h) der Antioxidantien umfasst beispielsweise:

Alkylierte Monophenole wie beispielsweise

2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethylphenol,
2,6-Di-tert.-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol,
2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol,
2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxymethylphenol, unverzweigte oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie
beispielsweise 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1-methylundec-1-yl)-phenol, 2,4-Dime-
thyl-6-(1-methylheptadec-1-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1-methyltridec-1-yl)-phenol und Gemische davon.

Alkylthiomethylphenole wie zum Beispiel

2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert.-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethyl-
phenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone wie zum Beispiel

2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-amylhydrochinon, 2,6-Diphe-
nyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert.-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert.-bu-
tyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

Tocopherole, wie zum Beispiel

α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Gemische davon (Vitamin E).

Hydroxylierte Thiodiphenylether wie zum Beispiel

2,2'-Thio-bis(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert.-butyl-3-methyl-
phenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert.-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dime-
thyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.

Alkylden-Bisphenole wie zum Beispiel

2,2'-Methylen-bis(6-tert.-butyl-4-methylphenol),
2,2'-Methylen-bis(6-tert.-butyl-4-ethylphenol),
2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol],
2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol),
2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert.-butylphenol),
2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert.-butylphenol),
2,2'-Ethyliden-bis(6-tert.-butyl-4-isobutylphenol),
2,2'-Methylen-bis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol],
2,2'-Methylen-bis[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol],
4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert.-butylphenol),
4,4'-Methylen-bis(6-tert.-butyl-2-methylphenol),
1,1-Bis(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,
2,6-Bis(3-tert.-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol,
1,1,3-Tris(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan,
1,1-Bis(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan,
Ethylenglycol-bis-[3,3-bis(3-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)butyrat],
Bis(3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien,

Bis[2-(3'-tert.-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-6-tert.-butyl-4-methylphenyl]terephthalat,
 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan,
 2,2-Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propan,
 2,2-Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan,
 1,1,5,5-Tetra-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

Benzylverbindungen wie zum Beispiel

3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether,
 Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat,
 Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert.-butylbenzylmercaptoacetat,
 Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)amin,
 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol,
 Di-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid,
 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-mercapto-essigsäureisooctylester,
 Bis-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiolterephthalat,
 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat,
 1,3,5-Tris-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat,
 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphorsäuredioctadecylester und
 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphorsäuremonoethylester, Calciumsalz.

Hydroxybenzylierte Malonate wie zum Beispiel

Diocadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert.-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat,
 Di-octadecyl-2-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat,
 Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat,
 Bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

Hydroxybenzyl-Aromaten wie zum Beispiel

1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol,
 1,4-Bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol,
 2,4,6-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.

Triazinverbindungen wie zum Beispiel

2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin,
 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin,
 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin,
 2,4,6-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin,
 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat,
 1,3,5-Tris(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat,
 2,4,6-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin,
 1,3,5-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin,
 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

Benzylphosphonate wie zum Beispiel

Dimethyl-2,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat,
 Diethyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat,
 ((3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)methyl)lphosphonsäurediethylester),
 Diocadecyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat,
 Diocadecyl-5-tert.-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat,
 Calciumsalz des 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäuremonoethylesters.

Acyloaminophenole wie zum Beispiel

4-Hydroxylaurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin und Octyl-N-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbamate.

Ester der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis-(Hydroxyethyl)oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan,

4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

Ester der β -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan,

4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z. B.

mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan,

4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

Ester der 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan,

4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

Amide der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, wie z. B.

N,N'-Bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamid,

N,N'-Bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamid,

N,N'-Bis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazid,

N,N'-Bis(2-[3-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionyloxy]ethyl)-oxamid (z. B. Naugard®XL-1 der Firma Uniroyal).

Ascorbinsäure (Vitamin C)

[0082] Aminische Antioxidantien, wie z. B.

N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin,

N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin,

N,N'-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin,

N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin,

N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(2-naphthyl)-p-phenylendiamin,

N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin,

N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin,

N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin,

N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulfamoyl)diphenylamin,

N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin,

4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin,

N-(4-tert.-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z. B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol,

4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol,

4-Octadecanoylaminophenol, Bis-(4-methoxyphenyl)amin,

2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan,

4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Bis-[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Bis(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin,

tert.-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin,

N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en,

N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethyldiamin,

Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6 Tetramethylpiperidin-4-ol, das Dimethylsuccinat-Polymer mit 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinetanol [CAS Nummer 65447-77-0], (beispielsweise Tinuvin® 622 der Fa. Ciba Specialty Chemicals, Inc.), Polymer of 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]-heicosan-21-on und Epichlorhydrin [CAS-No.: 202483-55-4], beispielsweise (Hostavin®30 der Fa. Ciba Specialty Chemicals, Inc.).

[0083] Zur Gruppe i) der sterisch gehinderten Amine gehören z. B.

4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-Allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,

1-Benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,

Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat,

Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinat,

Bis(1,2,2,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat,

Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat,

Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylmalonat (n-Butyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester), Kondensationsprodukt aus 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitritotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-tetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro [4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und Ameisensäureester (CAS-Nr. 124172-53-8, z.B. Uvinul® 4050 H der Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen), Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1, 2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan, Reaktionsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl-2-(4-methoxyphenyl)ethen, N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin, Diester der 4-Methoxy-methylen-malonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxypiperidin, Poly[methylpropyl-3-oxo-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxan, Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid- α -Olefin-copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin, Copolymere aus (partiell) N-piperidin-4-yl substituiertem Maleinsäureimid und einem Gemisch von α -Olefinen wie z. B. Uvinul® 5050H (BASF Aktiengesellschaft), 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, das Reaktionsprodukt aus 1-Oxyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und einem Kohlenstoffrest von t-Amylalkohol, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)glutarat, 2,4-bis([N(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]-N-butylamino)-6-(2hydroxyethylamino)-s-triazin, N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin, Hexahydro-2,6-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1H,4H,5H,8H-2,3a,4a,6,7a,8a-hexaazacyclopenta[def]fluoren-4,8-dion (z. B. Uvinul® 4049 der Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen), Poly[[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl]][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]1,6-hexandiyl[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]] [CAS Nr. 71878-19-8], 1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin, N,N''-[1,2-ethan-diyl-bis[[4,6-bis-[butyl(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]imino]-3,1-propandiyl]]bis[N',N''-dibutyl-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)]- (CAS Nr. 106990-43-6) (z. B. Chimmassorb 119 der Fa. Ciba Specialty Chemicals, Inc.).

[0084] Zur Gruppe j) der Metalldesaktivatoren gehören z. B.

N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloyl-hydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyl-

den)-oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacoylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacetyladipinsäuredihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)oxalsäuredihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopropionyldihydrazid.

[0085] Zur Gruppe k) der Phosphite und Phosphonite gehören z. B.

Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert.-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Diisodecylloxypentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4,6-tris(tert.-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Tristearylsorbittriphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert.-butyl-dibenz[d,f][1,3,2]dioxaphosphin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert.-butyl-12-methyl-dibenz[d,g][1,3,2]dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 2,2',2''-Nitrilo[triethyl-tris(3,3',5,5'-tetra-tert.-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl-(3,3',5,5'-tetra-tert.-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit.

[0086] Zur Gruppe l) der Hydroxylamine gehören z. B.

N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Methyl-N-octadecylhydroxylamin und N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen.

[0087] Zur Gruppe m) der Nitrone gehören z. B.

N-Benzyl- α -phenylnitron, N-Ethyl- α -methylnitron, N-Octyl- α -heptylnitron, N-Lauryl- α -undecylnitron, N-Tetradecyl- α -tridecylnitron, N-Hexadecyl- α -pentadecylnitron, N-Octadecyl- α -heptadecylnitron, N-Hexadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -pentadecylnitron, N-Heptadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -hexadecylnitron, N-Methyl- α -heptadecylnitron und Nitrone, abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydrierten Talgfettaminen.

[0088] Zur Gruppe n) der Aminoxide gehören z. B.

Aminoxidderivate wie sie in den US-Patenten Nr. 5,844,029 und 5,880,191 beschrieben sind, Didecylmethylaminoxid, Tridecylaminoxid, Tridodecylaminoxid und Trihexadecylaminoxid.

[0089] Zur Gruppe o) der Benzofuranone und Indolinone gehören z. B.

die in den US-Patenten 4,325,863; 4,338,244; 5,175,312; 5,216,052; 5,252,643; in der DE-A-4316611; in der DE-A-4316622; in der DE-A-4316876; in der EP-A-0589839 oder EP-A-0591102 beschriebenen oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert.-butyl-benzofuran-2-on, 5,7-Di-tert.-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert.-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert.-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert.-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert.-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert.-butyl-benzofuran-2-on, Irganoxs HP-136 der Firma Ciba Specialty Chemicals, und 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

[0090] Zur Gruppe p) der Thiosynergisten gehören z. B.

Dilaurylthiodipropionat oder Distearylthiodipropionat.

[0091] Zur Gruppe q) der peroxidzerstörende Verbindungen gehören z. B.

Ester der β -Thiodipropionsäure, z. B. der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zinkdibutyldithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis(β -dodecylmercapto)propionat.

[0092] Die in Schritt a) eingesetzten Zusammensetzungen können als Effektstoffe auch einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, die geeignet sind Holz oder vergleichbare Lignocellulosematerialien vor einem Befall mit

oder eine Zerstörung durch Schadorganismen zu schützen.

[0093] Beispiele für solche Schadorganismen sind

- Holzverfärbende Pilze, z. B. Ascomyceten wie *Ophiostoma* sp. (z. B. *Ophiostoma piceae*, *Ophiostoma piliferum*), *Ceratocystis* sp. (z. B. *Ceratocystis coerulescens*), *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma* sp. (z. B. *Sclerophoma pityophila*); Deuteromyceten wie *Aspergillus* sp. (z. B. *Aspergillus niger*), *Cladosporium* sp. (z. B. *Cladosporium sphaerospermum*), *Penicillium* sp. (z. B. *Penicillium funiculosum*), *Trichoderma* sp. (z. B. *Trichoderma viride*), *Alternaria* sp. (z. B. *Alternaria alternata*), *Paecilomyces* sp. (z. B. *Paecilomyces variotii*); Zygomyceten wie *Mucor* sp. (z. B. *Mucor hiemalis*);
- Holzerstörende Pilze: Ascomyceten wie *Chaetomium* sp. (z. B. *Chaetomium globosum*), *Humicola* sp. (z. B. *Humicola grisea*), *Petriella* sp. (z. B. *Petriella setifera*), *Trichurus* sp. (z. B. *Trichurus spiralis*); Basidiomyceten wie *Coniophora* sp. (z. B. *Coniophora puteana*), *Coriolus* sp. (z. B. *Coriolus versicolor*), *Gloeophyllum* sp. (z. B. *Gloeophyllum trabeum*), *Lentinus* sp. (z. B. *Lentinus lepideus*), *Pleurotus* sp. (z. B. *Pleurotus ostreatus*), *Poria* sp. (z. B. *Poria placenta*, *Poria vaillantii*), *Serpula* sp. (z. B. *Serpula lacrymans*) und *Tyromyces* sp. (z. B. *Tyromyces palustris*), und
- Holzerstörende Insekten z. B. Cerambycidae wie *Hylotrupes bajulus*, *Callidium violaceum*; Lyctidae wie *Lyctus linearis*, *Lyctus brunneus*; Bostrichidae wie *Dinoderus minutus*; Anobiidae wie *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*; Lymexylidae wie *Lymexylon navale*; Platypodidae wie *Platypus cylindrus*; Oedermeridae wie *Nacerda melanura*; Formicidae wie *Camponotus abdominalis*, *Lasius flavus*, *Lasius brunneus*, *Lasius fuliginosus*;

[0094] Geeignet sind dementsprechend fungizide Wirkstoffe, Insektizidwirkstoffe und Bakterizide, insbesondere:

Fungizide aus den folgenden Gruppen:

- Dicarboximide wie Iprodion, Myclobutin, Procymidon, Vinclozolin;
- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl;
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph;
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil;
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin und Streptomycin;
- Azole (Conazole) wie Azaconazol, Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Ketoconazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol;
- Dithiocarbamate: Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb;
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenoxy, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine;
- Nitrophenyl-derivate wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl;
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil sowie Fludioxonil;
- 2-Methoxybenzophenone, wie sie in EP-A 897 904 durch die allgemeine Formel I beschrieben werden, z. B. Metrafenon;
- nicht klassifizierte Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthialvalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorobenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalide, Toloclofos-Methyl, Quintozene, Zoxamid;
- Strobilurine, wie sie in der WO 03/075663 durch die allgemeine Formel I beschrieben werden, z. B. Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoximmethyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin und Trifloxystrobin;
- Sulfensäurederivate wie Captan, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid;
- Zimtsäureamide und Analoga wie Dimethomorph, Flumetover, Flumorph;
- 6-Aryl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine wie sie z. B. in WO 98/46608, WO 99/41255 oder WO 03/004465 jeweils durch die allgemeine Formel I beschrieben werden,;
- Amidfungizide wie Cyclofenamid sowie (Z)-N-[α -(Cyclopropylmethoxyimino)-2,3-difluoro-6-(difluoromethoxy)benzyl]-2-phenylacetamid;
- Iodverbindungen Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinylalkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal,

- 3-Brom-2,3-diiod-3-propenylethylcarbonat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbammat, 3-Iod-2-propinylphenylcarbammat, O-1-(6-Iod-3-oxohex-5-ynyl)butylcarbammat, O-1-(6-Iod-3-oxohex-5-ynyl)phenylcarbammat, Napcocide;
- Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, Dichlorophen, O-Phenylphenol, m-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol;
 - Isothiazolinone wie N-Methylisothiazolin-3-on,
 - 5-Chloro-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isothiazolin-3-on;
 - (Benz)isothiazolinone wie 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on, 4,5-Trimethylisothiazol-3-on, 2-Octyl-2H-isothiazol-3-on;
 - Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin;
 - Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphthenat, -octat, -2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;
 - Organozinnverbindungen, z. B. Tributyl(TBT)zinnverbindungen wie Tributylzinn und Tributyl(mononaphthe-noxy)zinnderivate;
 - Dialkyldithiocarbamat und die Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiouramdisulfid;
 - Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril;
 - Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;
 - Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;
 - Tris-N-(cyclohexyldiazoniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclohexyldiazoniumdioxy)-tributylzinn, Bis-N-(cyclohexyldiazoniumdioxy)-kupfer;
 - 3-Benzo(b)thien-2-yl-5,6-dihydro-1,4,2-oxathiazin-4-oxid (Bethoxazin).

Insektizide aus den folgenden Gruppen:

- Organophosphate wie Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Chlorfenvinphos, Diazinon, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, Ethion, EPN, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Isoxathion, Malathion, Methidathion, Methyl-Parathion, Paraoxon, Parathion, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phorate, Phoxim, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Primiphos-ethyl, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Sulprofos, Triazophos, Trichlorfon; Tetrachlorvinphos, Vamidothion;
- Carbamate wie Alanycarb, Benfuracarb, Bendiocarb, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Fenoxycarb, Furathiocarb, Indoxacarb, Methiocarb, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Triazamate;
- Pyrethroide wie Bifenthrin, Cyfluthrin, Cycloprothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Ethofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Cyhalothrin, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tralomethrin, alpha-Cypermethrin, Permethrin;
- Arthropode Wachstumsregulatoren: a) Chitinsyntheseinhibitoren z. B. Benzoylharnstoffe wie Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Teflubenzuron, Triflumuron; Buprofezin, Difenolan, Hexythiazox, Etoxazole, Clofentazine; b) Ecdysone Antagonisten wie Halofenozid, Methoxyfenozid, Tebufenozid; c) Juvenole wie Pyriproxyfen, Methoprene; d) Lipid-Biosyntheseinhibitoren wie Spirodiclofen;
- Neonicotinoide wie Flonicamid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Thiamethoxam, Nithiazin, Acetamiprid, Thiocloprid;
- Weitere unklassifizierte Insektizide wie Abamectin, Acequinocyl, Amitraz, Azadirachtin, Bifenazate, Carptap, Chlorfenapyr, Chlordimeform, Cyromazine, Diafenthiuron, Difenolan, Emamectin, Endosulfan, Fenazaquin, Formetanate, Formetanate-Hydrochlorid, Hydramethylnon, Indoxacarb, Piperonylbutoxid, Pyridaben, Pymetrozine, Spinosad, Thiamethoxam, Thiocyclam, Pyridalyl, Fluacyprim, Milbemectin, Spirosmesifen, Flupyrzofos, NCS 12, Flubendiamid, Bistrifluron, Benclothiaz, Pyrafluprole, Pyriprole, Amidoflomet, Flufenerin, Cyflumetofen, Lepimectin, Profluthrin, Dimethluthrin und Metaflumizone; und

Bakterizide:

z. B. Isothiazolone wie 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on (BIT), Mischungen von 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on mit 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on sowie 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on (OIT), weiterhin Carbendazim, Chlorotoluron, 2,2-Dibrom-3-nitrilopropionamid (DBNPA), Fluometuron, 3-Iod-2-propinylbutylcarbammat (IPBC), Isoproturon, Prometryn, Propiconazole;

[0095] Die Konzentration an Wirk- bzw. Effektstoff in der Zusammensetzung richtet sich in an sich bekannter Weise nach dem gewünschten Anwendungszweck und liegt typischerweise im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,002 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Bei Fluoreszenzfarbstoffen liegt die Konzentration üblicherweise in einem Bereich von 0,001 bis 1

Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung. Bei Farbmitteln liegt die Konzentration typischerweise im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, bei Wirkstoffen typischerweise im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, bei UV-Stabilisatoren typischerweise im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-% und bei Antioxidantien typischerweise im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

[0096] Eine geeignete Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird anhand der **Fig. 1** erläutert. Dabei wurden zum Verständnis der Erfindung nicht erforderliche technische Details ausgelassen. Aus dem Vorratsbehälter (1) wird mittels Förderpumpe (5) der ersten Mischkammer (8) eine Aufschlämmung eines Wirk- oder Effektstoffs in einem Lösungsmittel zugeführt. Gleichzeitig wird der Mischkammer (8) aus dem Vorratsbehälter (2) mittels Förderpumpe (6) weiteres Lösungsmittel zugeführt, welches zuvor im Wärmetauscher (7) auf eine optimale Lösungstemperatur erwärmt wird. Die aus der ersten Mischkammer (8) austretende erwärmte Lösung des Wirk- oder Effektstoffs wird unmittelbar in die zweite Mischkammer (10) eingespeist. Dieser wird gleichzeitig aus dem Vorratsbehälter (3) mittels Förderpumpe (9) die zu beladene Dispersion zugeführt. Durch inniges Vermischen in der Mischkammer (10) wird eine mit dem Wirk- oder Effektstoff beladene Dispersion erhalten und (gegebenenfalls nach nicht dargestellten Entspannungs- und/oder Abkühlschritten) dem Behälter (4) zugeführt. In einer alternativen Ausführung wird der Mischkammer (10) direkt eine Lösung des Wirk- oder Effektstoffs in einem (gegebenenfalls erwärmten) Lösungsmittel zugeführt, wobei dann der Löseschritt in Mischkammer (8) entfällt.

[0097] **Fig. 2** zeigt eine Mikroskopaufnahme von reinem, kristallinen Ultraphor® SF 00 unter Belichtung mit UV-Licht.

[0098] **Fig. 3** zeigt eine Mikroskopaufnahme des im Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Präzipitats unter Belichtung mit UV-Licht.

[0099] **Fig. 4** zeigt eine Mikroskopaufnahme eines eingetrockneten Tropfens der nach Beispiel 1 erhaltenen beladenen Polymerdispersion.

[0100] **Fig. 5** zeigt die Fluoreszenzspektren der nach Beispiel 1 erhaltenen Polymerdispersion (mit X markiert) sowie des nach Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Präzipitats (nicht markierte Linie).

[0101] **Fig. 6** zeigt die Teilchengrößenverteilung einer Acronal® S 360-D-Dispersion direkt nach Beladung mit Ultraphor® SF 00 und nach 24 h.

[0102] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem zuvor beschriebenen Verfahren erhaltenen Wirk- oder Effektstoff-beladene Dispersion D).

[0103] Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0104] Für die folgenden Beispiele wurde ein Mischvorrichtung gemäß **Fig. 1**, bestehend aus zwei Mischkammern und drei Pumpen, eingesetzt.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

[0105] Der ersten Mischkammer wird eine Aufschlämmung von 0,1 g Ultraphor® SF 00 (Fluoreszenzfarbstoff auf Basis eines Bisstyrylbenzolderivats) mit einer Flussrate von 2,65 kg pro Stunde und auf 200°C erwärmtes Tetrahydrofuran (THF) mit einer Flussrate von 2,45 kg pro Stunde zugeführt. Die dabei resultierende Farbstofflösung weist beim Austritt aus der Mischkammer eine Temperatur von 98°C auf und wird unmittelbar in die zweite Mischkammer eingespeist. Dieser wird gleichzeitig eine Mischung aus 105 g einer 50 gew.-%igen wässrigen Polymerdispersion auf Basis von n-Butylacrylat, Acrylnitril und Styrol (Acronal® S 360 D der Firma BASF Aktiengesellschaft) sowie 1395 g Wasser zugeführt. Die aus der zweiten Mischkammer austretende farbstoffmodifizierte Polymerdispersion weist einen Druck von 40 bar auf, um ein Sieden des enthaltenen Tetrahydrofurans zu verhindern. Das Lösungsmittel THF wird anschließend an einem Rotationsverdampfer abgezogen, wobei eine wässrige farbstoffmodifizierte Polymerdispersion erhalten wird.

[0106] In Beispiel 1 wird eine stabile Dispersion erhalten. Während eine nicht modifizierte Acronal® S 360 D-Dispersion im UV-Licht nur sehr geringe Fluoreszenz zeigt, weist die beladene Dispersion eine intensive

blaue Fluoreszenz auf. Ein Vergleich des Fluoreszenzspektrums mit dem Produkt aus Vergleichsbeispiel 2 zeigt, einen signifikanten starken Anstieg der Fluoreszenzintensität der modifizierten Polymerdispersion gegenüber dem in Wasser eingetragenen Farbstoff. Das Spektrum des Produkts aus Beispiel 1 ist vergleichbar mit dem einer Lösung des Farbstoffs in THF, wohingegen das Spektrum des Produkts aus Vergleichsbeispiel 2 dem Spektrum des kristallinen ungelösten Farbstoffs entspricht.

[0107] Wie eine Teilchengrößenanalyse der unmodifizierten und der modifizierten Dispersion belegt, wird durch das erfindungsgemäße Verfahren weder die Teilchengröße, noch die Teilchengrößenverteilung der Dispersion negativ beeinflusst.

Beispiel 2 (Vergleich)

[0108] Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die Polymerdispersion gegen eine entsprechende Menge an reinem Wasser ausgetauscht wurde. Ansonsten waren die Verfahrensparameter unverändert.

[0109] In Beispiel 2 wird eine instabile Dispersion erhalten, die Aggregate mit einer breiten Größenverteilung enthält und die fast vollständig bricht, wenn man die Dispersion stehen lässt. Diese Zusammensetzung zeigt keine blaue, sondern eine gelbliche Fluoreszenz.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

[0110] Der ersten Mischkammer wird eine Aufschlämmung von 9,45 g Lumogen® Rot F 305 (Perylenfarbstoff) in 324 g Tetrahydrofuran (THF) mit einer Flussrate von 2,66 kg/h und auf 240°C erwärmtes Tetrahydrofuran mit einer Flussrate von 2,50 kg/h zugeführt. Die dabei resultierende Farbstofflösung weist beim Austritt aus der ersten Mischkammer eine Temperatur von 123°C auf und wird unmittelbar in die zweite Mischkammer eingespeist. Dieser wird gleichzeitig eine Mischung aus 473 g einer 50 gew.-%igen wässrigen Polymerdispersion auf Basis von n-Butylacrylat, Acrylnitril und Styrol (Acronal® S 360 D der Firma BASF Aktiengesellschaft) sowie 2000 g Wasser mit einer Flussrate von 31,20 kg/h zugeführt. Das Lösungsmittel THF wird anschließend gemeinsam mit einem Teil des Wassers an einem Rotationsverdampfer abgezogen, wobei eine wässrige, farbstoffmodifizierte Polymerdispersion mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 30 erhalten wird.

Beispiel 4 (Vergleich)

[0111] Eine 50 gew.-%ige wässrige Polymerdispersion aus n-Butylacrylat, Acrylnitril und Styrol (Acronal® S 360 D) wird getrocknet, der erhaltene Rückstand mit einer Lösung von Ultraphor® SF 00 in Tetrahydrofuran versetzt und die resultierende Mischung durch Abziehen des Lösungsmittels an einem Rotationsverdampfer erneut getrocknet.

[0112] Es wird ein blau fluoreszierendes Polymerpulver erhalten. Eine Elektronenrastermikroskopaufnahme zeigt jedoch, dass durch Behandlung der zuvor getrockneten Polymerdispersion nur ein inhomogen modifiziertes Produkt erhalten wird, da das Polymerpulver mit THF lediglich aufquillt und nur die sich dabei bildenden Risse und Fissuren in den Polymerteilchen mit Farbstofflösung gefüllt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beladung einer Dispersion D) mit wenigstens einem in der kohärenten Phase der Dispersion im Wesentlichen unlöslichen Wirk- oder Effektstoff W), bei dem man eine Dispersion D) und eine Lösung des Wirk- oder Effektstoffs W) in einem mit der kohärenten Phase der Dispersion zumindest teilweise mischbaren Lösungsmittel L) bereitstellt und miteinander innig in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei beim Inkontaktbringen von Wirk- oder Effektstofflösung und Dispersion die Löslichkeit des Wirk- oder Effektstoffs herabgesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei beim Inkontaktbringen das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu Dispergiertmittel in einem Bereich von 2 : 1 bis 1 : 100, insbesondere im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 50, speziell 1 : 3 bis 1 : 20, liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Dispersion D) ein wässriges Medium als kontinuierliche Phase und wenigstens eine darin dispergierte teilchenförmige Phase aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei der Dispersion D) um eine wässrige Dispersion eines in Wasser nicht löslichen Polymers P) handelt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das in Wasser nicht lösliche Polymer P) ein durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere erhältliches Polymerisat ist.

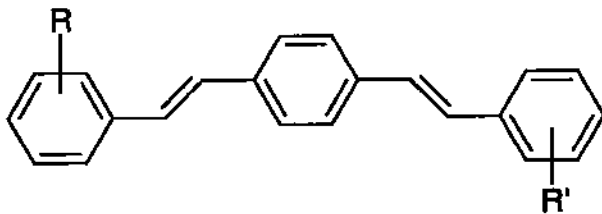
7. Verfahren nach Anspruch 6 wobei das feinteilige Polymer P) ausgewählt ist unter Copolymerisaten des Styrols mit Butadien, Copolymerisaten des Styrols mit Alkyl(meth)acrylaten und/oder Acrylnitril, Homo- und Copolymerisaten von Alkyl(meth)acrylaten, Homo- und Copolymeren von Vinylestern aliphatischer Carbonsäuren und Copolymeren von Vinylestern aliphatischer Carbonsäuren mit Olefinen und/oder Alkyl(meth)acrylaten.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei es sich bei dem Polymer P) um ein Styrol-n-Butylacrylat-Acrylnitril-Copolymer handelt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei das Gewichtsmengenverhältnis von Wirk- oder Effektstoff W) zu dispergierten Teilchen der Dispersion D), jeweils bezogen auf trockenen Feststoff, in einem Bereich von 0,0001 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 0,0005 : 1 bis 0,1 : 1, insbesondere 0,001 : 1 bis 0,05 : 1, liegt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem Wirk- oder Effektstoff W) um einen Fluoreszenzfarbstoff handelt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei es sich bei dem Fluoreszenzfarbstoff um einen Farbstoff der allgemeinen Formel



handelt, worin R und R' unabhängig voneinander für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkylen-OH, Alkylen-NE¹E², Alkylen-SH, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, OH, SH, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, COOH, Carboxylat, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Nitro, Alkoxycarbonyl, Acyl oder Cyano stehen, worin E¹ und E² jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Alkylaryl bedeuten.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei für das Inkontaktbringen wenigstens eine Mischkammer eingesetzt wird.

13. Wirk- oder Effektstoff-beladene Dispersion D), erhältlich durch ein Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

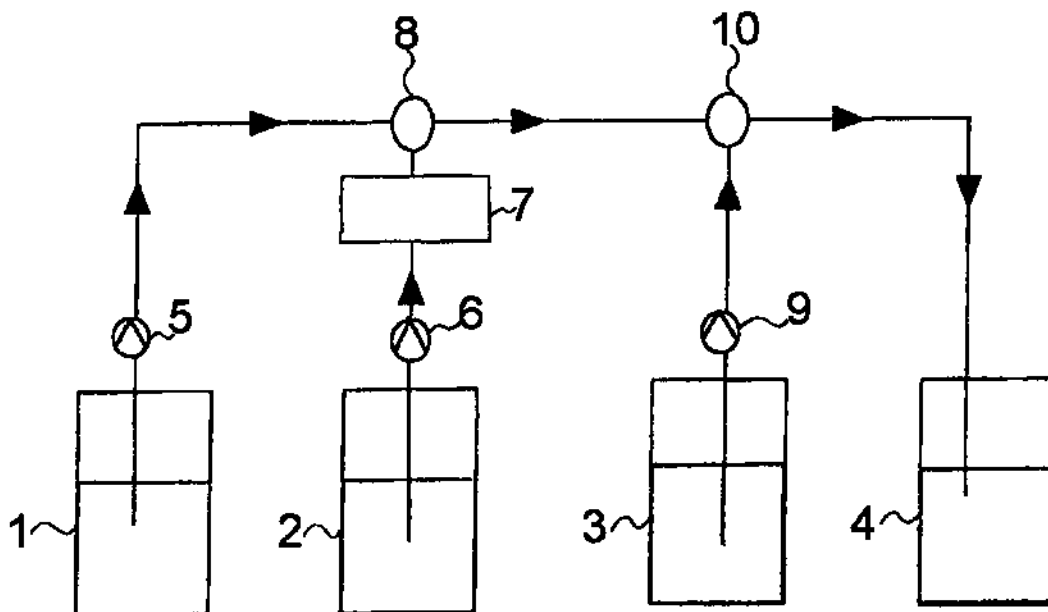
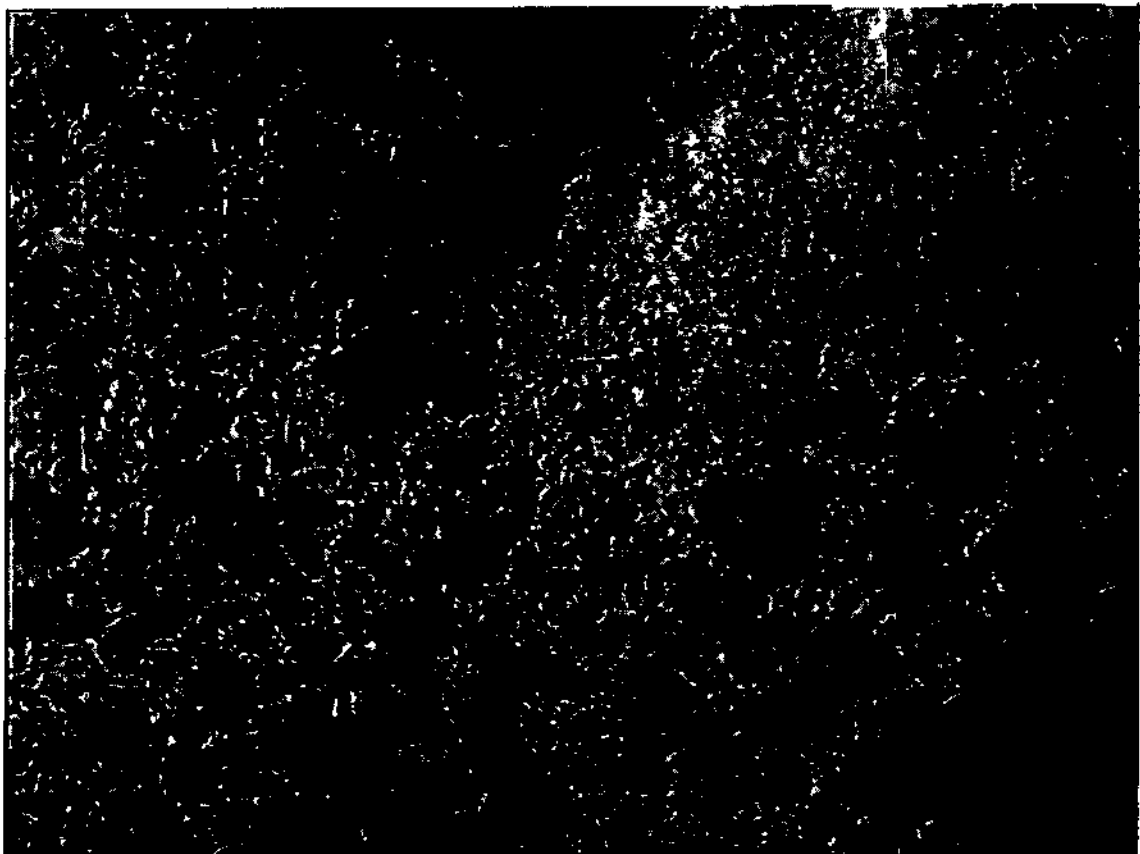
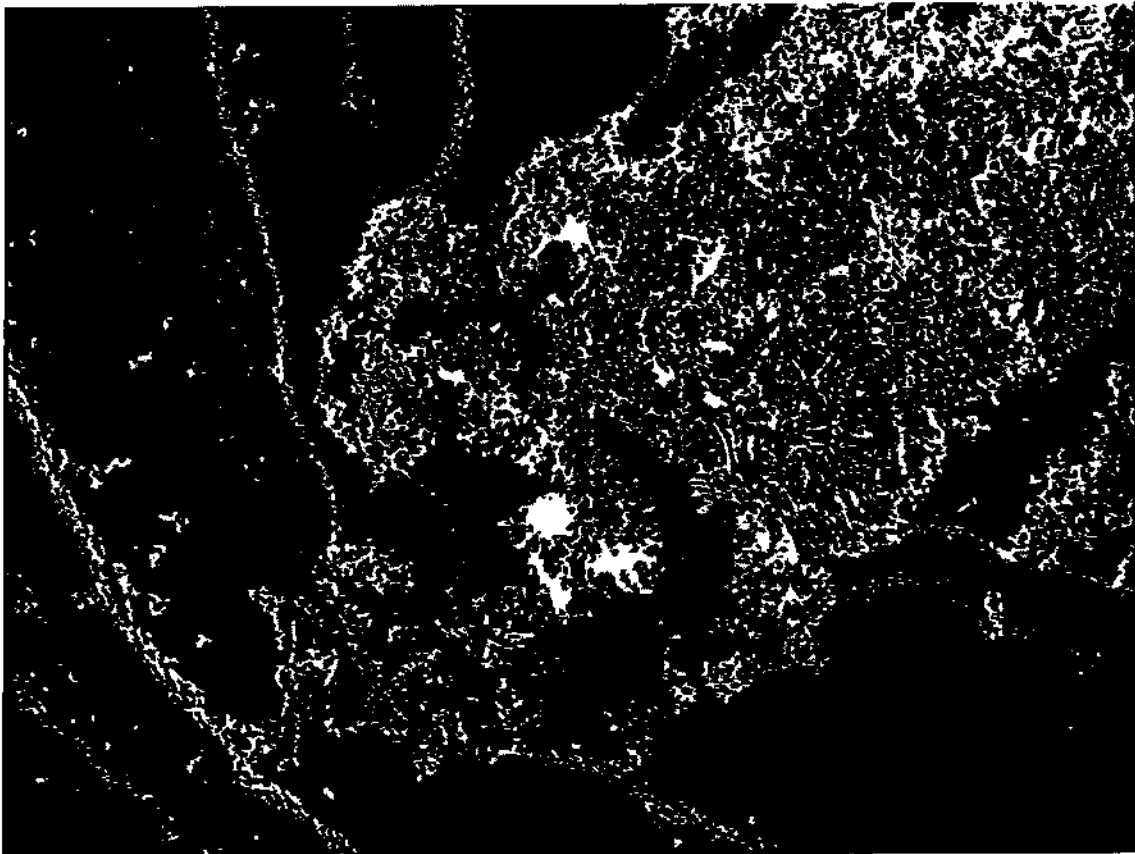


Fig. 2



Mikroskopische Aufnahme von reinem, kristallinen Ultraphor unter Belichtung mit UV-Licht

Fig. 3



Mikroskopische Aufnahme unter Belichtung mit UV-Licht des nach Beispiel 2 erhaltenen Präzipitats.

Fig. 4



Mikroskopische Aufnahme unter Belichtung mit UV-Licht eines eingetrockneten Tropfens der nach Beispiel 1 erhaltenen Polymerdispersion

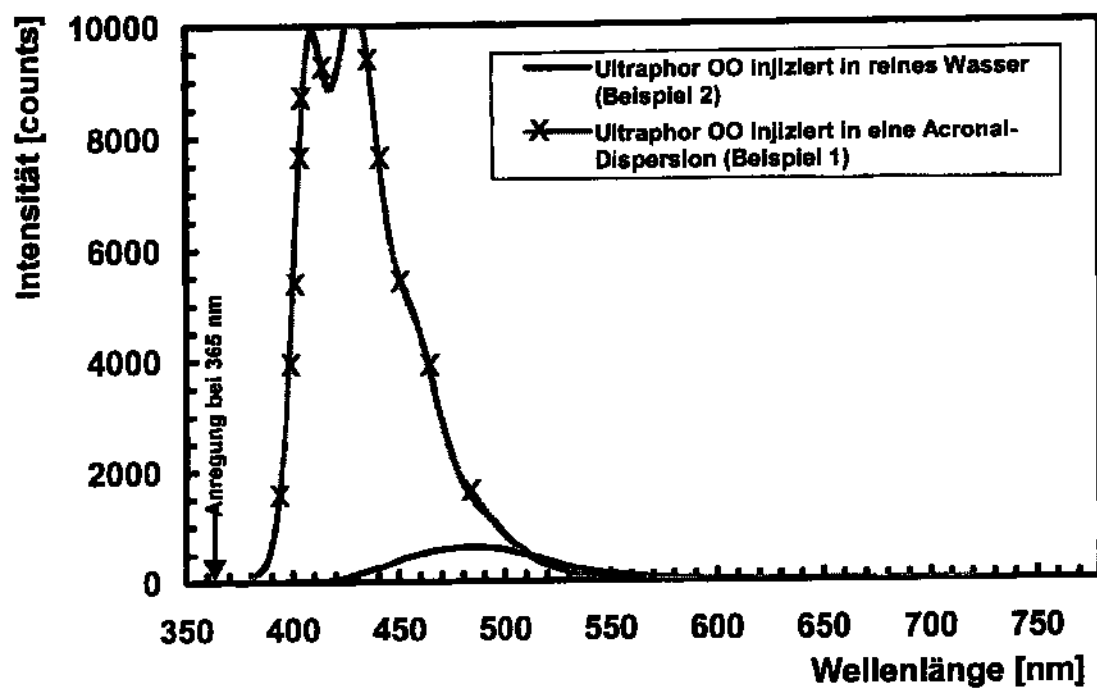
Fig. 5

Fig. 6