

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. April 2006 (06.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/034762 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 31/08 (2006.01) A23C 19/11 (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01) A23C 19/16 (2006.01)
A23L 3/349 (2006.01) C09D 5/14 (2006.01)
A23C 19/10 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAKOB, Martin
[DE/DE]; Freiherr-vom-Stein-Strasse 35, 65779 Kelkheim
(DE). HARRER, Heinrich [DE/DE]; Deussstr. 2c, 47803
Krefeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009216

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. August 2005 (26.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2004 047 118.5

27. September 2004 (27.09.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CELANESE EMULSIONS GMBH [DE/DE];
Frankfurter Str. 111, 61476 Kronberg/Ts. (DE).

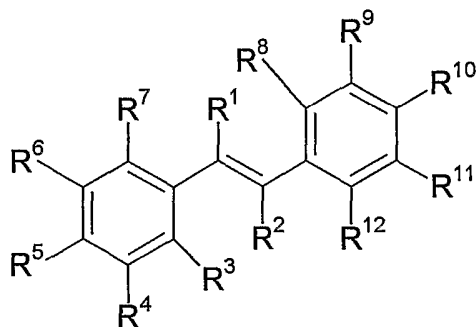
(74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Postfach 11 13 26,
60048 Frankfurt (DE).

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

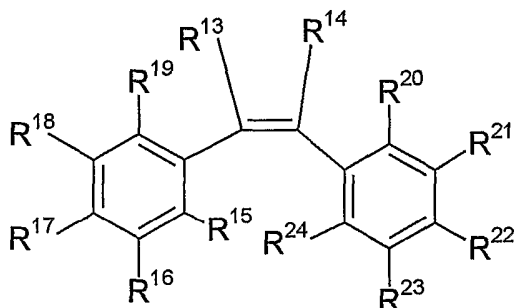
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FUNGICIDALLY ACTIVE POLYMER DISPERSIONS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYMERDISPERSIONEN MIT FUNGIZIDER AKTIVITÄT UND DEREN VERWENDUNG



(la)



(lb)

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous polymer dispersion containing A) a polymer dispersion produced by radical polymerization of ethylenically unsaturated monomers, B) stabilizing suitable for carrying out radical polymerization, in addition to C) 0.01 - 20.000 wt. ppm, in relation to the mass of the total dispersion, of at least one compound of general formula Ia and/or Ib wherein R¹, R², R¹³ and R¹⁴ independently represent hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, carboxy, nitrile, isonitrile, cyano or halogen, R³ - R¹² and R¹⁵ - R²⁴ independently represent hydrogen and selected organic radicals, and wherein at least one of the substituents R³ - R¹² or R¹⁵ - R²⁴ represents hydroxyl and/or alkoxy and/or alkanoyloxy. The aqueous polymer dispersion can be used to coat foodstuffs, as a dye or as an adhesive and the films thus obtained are characterized by high fungicidal resistance.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine wässrige Polymerdispersion, enthaltend A) eine durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellte Polymerdispersion, B) zur Durchführung der radikalischen Polymerisation geeignete Stabilisierungsmittel,

sowie C) 0,01 bis 20.000 Gewichts-ppm, bezogen auf die Masse der gesamten Dispersion, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia und/oder Ib worin R¹, R², R¹³ und R¹⁴ unabhängig von einander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆Alkoxy, Carboxy, Nitril, Isonitril, Cyano oder Halogen bedeuten, R³ bis R¹² und R¹⁵ bis R²⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff und ausgewählte organische Reste bedeuten, und wobei mindestens einer der Substituenten R³ bis R¹² oder R¹⁵ bis R²⁴ Hydroxyl und/oder Alkoxy und/oder Alkanoyloxy bedeutet. Die wässrige Polymerdispersion lässt sich zur Beschichtung von Lebensmitteln, als Farbe oder als Klebstoff einsetzen und die erhaltenen Filme zeichnen sich durch eine hohe fungizide Beständigkeit aus.



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

Veröffentlicht:

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

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Polymerdispersionen mit fungizider Aktivität und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Polymerdispersionen mit fungizider Aktivität, die sich zur Beschichtung oder Behandlung unterschiedlichster Substrate eignen und die sich durch hohe fungizide Wirksamkeit und Langzeitwirkung auszeichnen.

Der Einsatz von Polymerdispersionen ist zur Beschichtung von Lebensmitteln, beispielsweise von Hartkäse und Fleischprodukten, wie Wurstwaren, seit langem bekannt. Eine essentielle Anforderung an solche Überzugsmittel ist die Vermeidung von Schimmelpilzbefall während der Reife- und/oder Lagerperiode auf den Lebensmitteln.

Seit längerer Zeit wird deshalb zur Beschichtung von Lebensmitteln durch Polymerdispersionen das Polyen-Fungizid Natamycin eingesetzt.

Bei Natamycin handelt es sich um ein Polyen-Makrolid mit hoher fungizider Aktivität, welches aus dem Kultursubstrat von *Streptomyces natalensis* isolierbar ist. Es handelt sich um ein kristallines, weißes Pulver ohne Eigengeschmack oder -geruch. Es ist in diversen organischen Solventien löslich, wird aber üblicherweise als wässrige Suspension zu der Lebensmittelbeschichtungsmasse appliziert, da die Wasserlöslichkeit mit 0,005 Gewichtsprozent relativ niedrig ist.

Eine Eigenschaft von Natamycin, wie auch die verschiedener anderer Polyen-Fungizide, ist deren chemische Instabilität. Natamycin besitzt reaktive funktionelle Gruppen, an denen das Molekül leicht umgesetzt oder durch Bindungsbruch fragmentiert werden kann. Die Folgeprodukte besitzen in der Regel keine oder nur eingeschränkte mikrobiologische Aktivität. Der Abbau erfolgt nicht nur in homogener Lösung, sondern auch in Form der wässrigen Suspension.

Substanzen oder Einflüsse, die zu einem Abbau der Natamycinaktivität führen, sind beispielsweise von H. Brik in *Analytical Profiles of Drug Substances* 10, 513-561 (1980) beschrieben worden. Zu ihnen gehören extrem saure oder basische pH-Werte, hohe Temperatur, UV- oder Gammastrahlung, Luftsauerstoff, Peroxide, Metallionen wie Fe(III), Ni(II) oder Cr(III), oder die Präsenz von Sulfiten oder Natriumformaldehydsulfoxilat.

Wird Natamycin Polymerdispersionen zugesetzt, treten zusätzlich noch Wechselwirkungen zwischen den in diesem Latex vorliegenden polymeren oder niedermolekularen Komponenten auf. Die adsorptiven Wechselwirkungen des Moleküls an Latexoberflächen und die Reaktionen des adsorptiv immobilisierten Natamycins im Grenzflächenbereich der Stabilisierungsschicht sind unerforscht.

WO-A 01/45513 verdeutlicht, daß selbst Polymerdispersionen ein und derselben Monomerbasis unterschiedliche Fungizid-Toleranzen aufweisen.

Diesem technischen Problem ist man in der Vergangenheit dadurch entgegengetreten, daß der Polymerdispersion stabilisierende Komponenten zugesetzt werden, welche über den Zusatz von Antioxidationsmitteln den oxidativen Abbau und/oder den Einfluß von Metallionen durch Chelatbildner verhindern sollen.

WO-A-01/45513 beschreibt ein Verfahren zum Erhalten der Aktivität von Natamycin in einer wässrigen Lösung, wobei die Lösung mit einem Chelatbildner und/oder einem Antioxidationsmittel versehen wird, wobei der Chelatbildner und das Antioxidationsmittel das gleiche Mittel oder verschiedene Mittel sein können sowie der Chelatbildner Glycin, Polyphosphat, EDTA, ein Salz von EDTA, 1,3-Diamino-2-hydroxypropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure oder 1,3-Diaminopropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure und das Antioxidationsmittel dasselbe oder ein anderes Agens sein kann. Das Antioxidationsmittel besteht aus Ascorbinsäure, Zitronensäure, Butylhydroxyanisol, Butylhydroxytoluol, einem Gallat, einem Tocoferol, Ascorbylpalmitat und/oder Calciumascorbat.

Ein anderer Ansatz besteht darin, daß die Polymerdispersionen mittels eines gemischten Stabilisierungssystems hergestellt werden, welches sich dadurch auszeichnet, daß ein Schutzkolloidsystem verwendet wird, welches entweder keine oder nur begrenzte Mengen an Celluloseether enthält, die Dispersionen geringe Mengen an selektiven Antioxidantien enthalten und in einem selektiven pH-Bereich eingestellt werden. Dadurch werden Dispersionen mit hoher Polyen-Fungizid-Toleranz erhalten. Dieser Weg wird in der nicht vorveröffentlichten Deutschen Patentanmeldung (Aktenzeichen 102004042221.4) beschrrieben.

Diese bekannten Ansätze beinhalten Mehraufwendungen in Form eines nachgeschalteten Konfektionierungsschritts nach der Herstellung der Polymerdispersionen durch Emulsionspolymerisation, welcher die Produktionskosten erhöht.

Da die Löslichkeit von Natamycin in der wässrigen Phase der Dispersion sehr niedrig ist und die fungizide Aktivität des Wirkstoffs nur von der in Wasser gelösten Fraktion der Komponente ausgeht, kann es unter geeigneten Umweltbedingungen auch bei den mit Polyen-Fungizid ausgerüsteten Dispersionsbeschichtungen im Falle einer Spitzenbelastung durch Sporen zu Befall kommen. Dies betrifft insbesondere Spezies, die nur schwer auf Polyen-Fungizide ansprechen.

Es existiert daher aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Polyen-Fungizide gegenwärtig für die Hersteller von Polymerdispersionen einerseits, und für die Anbieter von konfektionierten Lebensmittelbeschichtungsmassen auf Dispersionsbasis andererseits, gleichermaßen ein Bedarf an Alternativen zu den herkömmlich mit Polyen-Fungiziden oder mit anderen Konservierungsmitteln ausgerüsteten Dispersionen.

In der wissenschaftlichen Literatur sind bereits Stilbenderivate mit biologischer, insbesondere fungizider Aktivität beschrieben worden, beispielsweise in J. Agric. Food Chem, 2003, 51, 82-89; in The Journal of Biological Chemistry, Vol. 277 (18), 16340-4 (2002); in J. Chromatography, 32, (1968), 323-336; und in Food Chemistry 83 (2003), 585,593.

Aus der Patentliteratur sind ebenfalls bereits biozide Anwendungen von Stilbenderivaten bekannt. So beschreibt WO-A-01/13,727 ein Verfahren zum Schützen von Pflanzen oder Pflanzenteilen, bei dem eine antimikrobielle Zusammensetzung enthaltend wenigstens einen lipophilen GRAS (generally-recognized-as-safe) Aromastoff und wenigstens einen hydrophilen GRAS-Aromastoff eingesetzt wird. Als lipophiler GRAS-Aromastoff können unter anderem Polyphenolverbindungen eingesetzt werden. Aus der EP-A-1,418,164 sind Stilbenderivate bekannt, die in pharmazeutischen Zusammensetzungen oder als Lebensmittelzusatzstoffe eingesetzt werden können. Die US-A-2003/0118617 beschreibt Resveratrolanaloge, die in kosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden. Schließlich werden in der US-A-2002/0028852 Resveratrolanaloge beschrieben, die zur Prophylaxe von Krankheiten eingesetzt werden. Keine dieser Veröffentlichungen beschreibt den Einsatz von Stilbenderivaten in Polymerdispersionen.

WO-A-00/21,368 beschreibt Hydroxystilbenverbindungen als mikrobizide Wirksubstanzen. Diese werden zur antimikrobiellen Behandlung von Oberflächen eingesetzt, beispielsweise als Körperpflegemittel, aber auch zur antimikrobiellen Ausrüstung oder Konservierung von Kunststoffen, Papieren oder Nonwovens eingesetzt. Der Einsatz dieser Hydroxystilbenverbindungen in Kunststoffdispersionen, welche durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, wird nicht offenbart.

DE-A-199 55 153 beschreibt wasserabweisend ausgerüstete und gut auf alkalischen Baumaterialien haftende Kunstharzdispersionen, die fungizid ausgerüstet sind. Als Fungizide werden 4-Hydroxybenzoesäureester vorgeschlagen.

Die in den bislang beschriebenen Formulierungen beobachteten bioziden Wirkungen von Stilbenderivaten lassen sich nicht ohne weiteres auf Polymerdispersionen übertragen, da – wie oben dargelegt wurde – noch mit zahlreichen Wechselwirkungen unter den für die Polymerdispersion spezifischen Bestandteilen zu rechnen ist und eine Vorhersage der Eigenschaften des Gesamtsystems nicht zuverlässig möglich ist.

Gleiches gilt für Ergebnisse, die an Systemen mit anderen Fungiziden gewonnen worden sind.

Es wurde jetzt überraschenderweise gefunden, daß ausgewählte Stilbenderivate in Polymerdispersionen eingesetzt hervorragende fungizide Wirkungen zeigen.

Der vorliegenden Erfindung lag demnach die Aufgabe zugrunde, fungizid ausgerüstete Polymerdispersionen bereitzustellen, deren Wirksamkeit vergleichbar derjenigen von mit Polyen-Fungiziden ausgerüsteten Polymerdispersionen ist, und die eine höhere Beständigkeit als herkömmlich ausgerüstete Polymerdispersionen aufweisen.

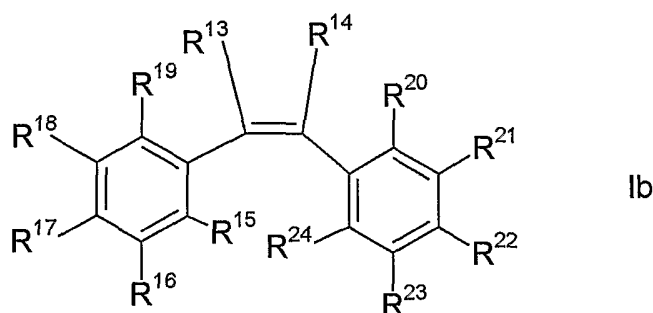
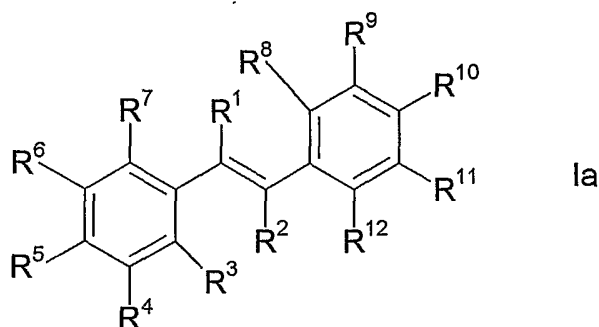
Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung betrifft die Bereitstellung von fungizid ausgerüsteten Polymerfilmen oder Polymerschichten, die sich von fungizid ausgerüsteten Polymerdispersionen ableiten, wobei das Fungizid eine hohe chemische Stabilität aufweist und sich dessen Wirksamkeit oder einem aus der Polymerdispersion hergestellten Beschichtungsfilm oder Polymerschicht entfalten kann.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgaben durch Polymerdispersionen gelöst werden, welche mindestens ein Fungizid auf Basis eines hydroxysubstituierten und/oder alkoxy-substituierten und/oder acyloxy-substituierten Stilbenderivates, insbesondere E-3,4',5-Trihydroxystilben (trans-Resveratrol), enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine wässrige Polymerdispersion, enthaltend

- A) eine durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellte Polymerdispersion,
- B) zur Durchführung der radikalischen Polymerisation geeignete Stabilisierungsmittel, sowie

C) 0,01 bis 20.000 Gewichts-ppm, bezogen auf die Masse der gesamten Dispersion, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia und/oder Ib



worin R^1 , R^2 , R^{13} und R^{14} unabhängig von einander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl C_1 - C_6 -Alkoxy, Carboxy, Nitril, Isonitril, Cyano oder Halogen bedeuten, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} und R^{24} unabhängig von einander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Hydroxy, Carboxy, $-CO-R^{25}$, $-O-CO-R^{26}$, der über ein Sauerstoff gebundene einwertige Rest eines Kohlenhydrats oder Halogen bedeuten, und R^{25} und R^{26} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_2 - C_{12} -Alkenyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} oder R^{12} oder R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} oder R^{24} , vorzugsweise R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} oder R^{22} , Hydroxyl und/oder Alkoxy und/oder $-O-CO-R^{26}$ bedeutet.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen können sich von beliebigen ethylenisch ungesättigten und radikalisch polymerisierbaren Monomeren oder deren Kombinationen ableiten.

Vorzugsweise leiten sich die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen von Monomeren eines oder mehrerer der folgenden Gruppen ab:

- a) Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen einschließlich der einwertigen aliphatischen gesättigten Alkohole, die sich von Alkylenglykolen ableiten, beispielsweise von Methylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder den entsprechenden Methacrylaten;
- b) Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit zweiwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen mit zwei bis achtzehn Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykol;
- c) Esteramiden der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit aliphatischen gesättigten Aminoalkoholen mit zwei bis achtzehn Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit Diethylaminalkohol;
- d) Vinylestern oder Allylestern von aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen im Carbonsäureteil, beispielsweise Vinylacetat, Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylcrotonat, Allylacetat, Allylacrylat, Allylcrotonat und/oder Allylmethacrylat;
- e) Divinylestern oder Diallylestern von aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Dicarbonsäuren mit drei bis achtzehn Kohlenstoffatomen im Carbonsäureteil, beispielsweise Divinylmaleinat;
- f) Vinylhalogeniden, insbesondere Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid;
- g) Nitrilen ethylenisch ungesättigter Monomere, insbesondere Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;

- h) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer oder aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls ein oder mehrere Halogenatome aufweisen, beispielsweise Ethylen, Butadien, Isopren, Isobutylen, Propylen, 2-Chloro-butadien, 2,3-Dichlorobutadien, Tetrafluorethylen und Styrol;
- i) Estern der Malein- und/oder der Fumarsäure mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen;
- j) Vinylethern von einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen;
- k) ethylenisch ungesättigten Carbon- und/oder Sulfonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure und/oder Styrolsulfonsäure;
- l) Halbestern der unter k) genannten und mindestens zwei Säuregruppen aufweisenden Säuren mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen, insbesondere deren Kalium- und Ammoniumsalzen;
- m) Vinyl-Heterozyklen oder Allyl-heterozyklen, wie Vinylpyrrolidon oder Triallyl-cyanurat; und/oder
- n) Amiden der unter k) genannten Säuren, einschließlich der N-Methylolamide und deren Ethern.

Bevorzugt eingesetzte Polymerdispersionen leiten sich von Vinylestern von aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen im Carbonsäureteil ab, insbesondere von Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutyrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethyl-hexanoat, Vinylestern von α -verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest ([®]Versaticsäuren), sowie von Vinylestern der Laurin-, Palmitin-, Myristin- und Stearinsäure.

Besonders bevorzugt eingesetzte Polymerdispersionen leiten sich von Kombinationen von einem oder mehreren Vinylestern mit Ethylen ab.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäß eingesetzten Polymerdispersionen leitet sich von Estern der Acrylsäure und/oder Estern der Methacrylsäure mit einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen mit ein bis acht Kohlenstoffatomen ab, die gegebenenfalls mit zusammen alpha-Olefinen, wie Ethylen, und/oder mit Vinylestern, wie Vinylacetat, eingesetzt werden.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäß eingesetzten Polymerdispersionen leitet sich von Estern der Malein- und/oder der Fumarsäure mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen mit vier bis acht Kohlenstoffatomen ab, insbesondere von Dibutylmaleinat und/oder von Dibutylfumarat, die gegebenenfalls in Kombination mit alpha-Olefinen, wie Ethylen, und/oder mit Vinylestern, wie Vinylacetat, eingesetzt werden.

Ein weiteres bevorzugt eingesetztes ethylenisch ungesättigtes Monomer ist Natrium-2-sulfon-ethyl-methacrylat.

Besonders bevorzugt werden Polymerdispersionen eingesetzt, die sich von einem oder mehreren der folgenden Monomeren ableiten:

- Vinylacetat,
- Ethylen,
- Vinylestern von gesättigten Fettsäuren der Kettenlänge C₂-C₁₈,
- Maleinsäure- und/oder Fumarsäureestern mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₄-C₈, und/oder
- Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₁-C₈ in Kombination mit alpha-Olefinen der Kettenlänge C₂-C₁₈.

Ganz besonders bevorzugt werden Polymerdispersionen eingesetzt, die sich von einem oder mehreren der folgenden Monomeren ableiten:

- Vinylestern von gesättigten Fettsäuren der Kettenlänge C₂-C₁₈, und/oder

- Maleinsäure- und/oder Fumarsäureestern mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₄-C₈, und/oder
- Ethylen.

Bedeutet irgendwelche Reste "Alkylreste" so sind darunter im Rahmen dieser Beschreibung geradkettige oder verzweigte gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste zu verstehen. Alkylgruppen bedeuten im Rahmen dieser Beschreibung gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit ein bis zwölf Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, 2-Methylpropyl, 1-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl oder Octyl.

Bedeutet irgendwelche Reste "Alkoxyreste" so sind darunter im Rahmen dieser Beschreibung geradkettige oder verzweigte gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste zu verstehen, die über ein Sauerstoffatom an eine andere Gruppe gebunden sind. Alkoxygruppen bedeuten im Rahmen dieser Beschreibung über ein Sauerstoffatom verknüpfte gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit ein bis zwölf Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Alkoxygruppen sind Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, Isopropyloxy, 1-Butyloxy, 2-Butyloxy, Isobutyloxy, tert-Butyloxy, 2-Methylbutyloxy, 1,1-Dimethylpropyloxy, n-Pentyloxy und n-Hexyloxy.

Bedeutet irgendwelche Reste "Alkenylreste" so sind darunter im Rahmen dieser Beschreibung geradkettige oder verzweigte ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste zu verstehen, die ein oder mehrere nicht konjugierte Doppelbindungen aufweisen. Alkenylgruppen bedeuten im Rahmen dieser Beschreibung ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit zwei bis zwölf Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Alkenylgruppen sind Vinyl, Allyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1- oder 2-Butenyl, Pentenyl, 2-Methylpentenyl, Hexenyl, Heptenyl oder Octenyl, bevorzugt werden Vinyl und Allyl, insbesondere Vinyl.

Bedeutet irgendwelche Reste "einwertige Reste eines Kohlenhydrates" so sind darunter im Rahmen dieser Beschreibung über Sauerstoffatome gebundene Reste beliebiger Oligosaccharide, z.B. Di- oder Trisaccharide, oder insbesondere Monosaccharide zu verstehen. Bevorzugte Reste sind einwertige Reste abgeleitet von D-Ribose, D-Xylose, L-Arabinose, D-Glucose, D-Mannose, D-Galactose, D-Fructose und D-Sorbose. Besonders bevorzugt wird der von D-Glucose abgeleitete einwertige Rest.

Halogenatome bedeuten im Rahmen dieser Beschreibung Fluor, Chlor, Brom und Iod. Bevorzugt wird Chlor.

Als Fungizid wird bevorzugt eine Verbindung der Formel Ia eingesetzt oder eine Kombination der Verbindungen der Formel Ia und Ib.

Der Anteil der Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib in der Polymerdispersion beträgt 0,01 bis 20.000 Gewichts-ppm, vorzugsweise 0,1 bis 5.000 Gewichts-ppm.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib verwendet, worin mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei der Substituenten R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} oder R^{12} oder R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} oder R^{24} Hydroxyl und/oder Alkoxy bedeuten.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib verwendet, worin R^1 und R^2 oder R^{13} und R^{14} Wasserstoff bedeuten.

Ebenfalls bevorzugt werden Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib eingesetzt, worin mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der Substituenten R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} oder R^{12} oder R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} oder R^{24} Hydroxyl und/oder Alkoxy bedeuten und worin mindestens einer der

Substituenten R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} oder R^{12} oder R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} oder R^{24} Alkyl und/oder Alkenyl und/oder Acyloyl und/oder einen über ein Sauerstoffatom gebundenen Rest eines Kohlenhydrats, insbesondere 2,6-Dimethyl-oct-2,5-dienyl, Acetyl und/oder O- β -D-Glucose bedeuten.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib eingesetzt, worin mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der Substituenten R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} oder R^{12} oder R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} oder R^{24} Hydroxyl bedeuten und worin mindestens einer der Substituenten R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} oder R^{12} oder R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} oder R^{24} Alkoxy, und/oder Acyloyl und/oder einen über ein Sauerstoffatom gebundenen Rest eines Kohlenhydrats bedeuten insbesondere Methoxy, Acetyl und/oder O- β -D-Glucose.

Besonders bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib sind 4-Hydroxystilben, 3,5-Dihydroxystilben (Pinosylvin), 4,4'-Dihydroxystilben, 3,5,4'-Trihydroxystilben (Resveratrol), 3,5,3',4'-Tetrahydroxystilben, 3,5,2',4'-Tetrahydroxystilben (Oxyresveratrol), 3,5,2',4'-Tetrahydroxy-4-(2,6-dimethyl-oct-2,5-dienyl)-stilben (Chlorophorin), 3-Hydroxy-5-methoxystilben (Pinosylvinmonomethylether), 3'-Methoxy-4'-hydroxystilben, 3,5,3'-Trihydroxy-4'-methoxystilben (Rhapontigenin), 4'-Hydroxy-4,3'-dimethoxystilben, 4'-Hydroxy-3,5-dimethoxystilben (Pterostilben), 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dihydroxystilben, 5,4'-Dihydroxy-3-(O-D-glukosidyl)-stilben (Resveratrol Glukosid), 5,4',5'-Trihydroxy-3-(O-D-glukosidyl)-stilben (Astringin), 5,3'-Dihydroxy-4'-methoxy-3-(O-D-glukosidyl)-stilben (Rapotin), 3,5-Dihydroxy-4'-methoxystilben, 3,4'-Dihydroxy-5-hydroxystilben, 3,4'-Dihydroxy-5-(O-D-glukosidyl)-stilben (Piccid), 3,5,3'-Trihydroxy-4'-methoxystilben (Rhapontigenin), 3,5-Dihydroxy-4'-methoxy-3'-(O-D-glukosidyl)-stilben (Rhaponticin), 3,5,4'-Trimethoxystilben (Trimethylresveratrol), 3,5-Dimethoxy-4'-acetylstilben (Pterostilbenacetat), 3,4,2',4',6'-Pentamethoxystilben, 5-Methoxy-3-(O-D-glukosidyl)-stilben (Pinosylvinmonomethyletherglukosid), 3'-Methoxy-4'-hydroxystilbenglukosid, 3'-Methoxy-4'-(O-hydroxyglukosid-acetat)-stilben, 4'-Methoxy-5,3'-diacetyl-3-(O-D-glukosidylacetat)-stilben (Rhapotinacetat), 4,3'-Dimethoxy-4'-hydroxystilben-glukosid, 4,3'-Dimethoxy-4'-hydroxystilben-

glukosidacetat, 3,5,2',4'-Tetraacetylstilben (Oxyresveratrolacetat) und 5,3',4'-Triacetyl-3-(O-D-glucosidyl)-stilben (Astringinacetat).

Ganz besonders bevorzugt wird E-3,5,4'-Trihydroxystilben eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können neben Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib noch weitere biozid wirkende Verbindungen, insbesondere weitere Fungizide und/oder zusätzliche Bacterizide enthalten.

Beispiele für zusätzliche Fungizide sind Polyen-Fungizide und insbesondere Natamycin, Kombinationen von Polyen-Fungiziden und Imidazol-Fungiziden oder Imazalilsulfat.

Kombinationen von Polyen-Fungiziden und Imidazol-Fungiziden sind aus der EP-A-748,588 bekannt. EP-A-986,965 beschreibt den Einsatz von Imazalilsulfat in Vinylacetat-Dispersionen.

Beispiele für bevorzugte weitere biozid wirkende Verbindungen sind Sorbinsäure, deren Ester und/oder Salze, insbesondere die Alkali- oder Erdalkalisalze der Sorbinsäure.

Besonders bevorzugt werden wässrige Polymerdispersionen enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel Ia und mindestens ein Alkali- oder Erdalkalisalz der Sorbinsäure.

Besonders bevorzugt eingesetzt werden wässrige copolymere Polyvinylester-Dispersionen enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel Ia.

Ebenfalls besonders bevorzugt eingesetzt werden wässrige Polyacrylat- und/oder Polymethacrylat-Dispersionen enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel Ia.

Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen enthalten als Komponente B) zur Durchführung der radikalischen Polymerisation geeignete Stabilisierungsmittel. Dabei kann es sich um Emulgatoren und/oder Schutzkolloide handeln, die gegebenenfalls auch Teil des Polymers bilden können (einpolymerisierte Einheiten mit emulgierenden Gruppen). Bevorzugte Komponenten B) sind Emulgatoren und/oder durch Schutzkolloide.

Bei Schutzkolloiden handelt es sich um polymere Stabilisatoren. Beispiele dafür sind Methylcellulosen, Hydroxyethyl- und Propylcellulosen sowie Natriumcarboxymethylcellulose, Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Hydroxyethylstärke, Natriumalginat, sowie weitere Homo- oder Copolymerisate, wie z.B. Vinylester, (Meth)acrylsäuren und/oder -ester sowie N-Vinylamide, einschließlich der N-Vinylactame und/oder die wasserlöslichen Salze dieser Homo- oder Copolymeren. Beispiele für (Meth)acrylsäuren sind Polyacrylsäure und/oder Polymethacrylsäure. Beispiele für N-Vinylamide sind Polyvinylpyrrolidon und N-Vinylacetamid.

Das bevorzugte Schutzkolloid ist Polyvinylalkohol. Geeigneter Polyvinylalkohol besitzt Hydrolysegrade von 60 bis 100 mol-% und Viskositäten der 4 %igen wässrigen Lösungen bei 20 °C von 2 - 70 mPa*s, insbesondere 30 bis 70 mPa*s (ermittelt nach Höppner).

Vorzugsweise wird mindestens ein höhermolekularer Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 – 92 mol-% mit einer Viskosität der 4 %igen wässrigen Lösungen bei 20 °C von 30 bis 70 mPa*s verwendet (ermittelt nach Höppner).

Weitere geeignete Polyvinylalkohole können in irgendeiner Art hydrophob bzw. hydrophil modifiziert worden sein.

Beispiele für hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole, die in ihrer Hauptkette nicht wasserlösliche Monomerbausteine enthalten, sind Ethylenhaltige Polyvinylalkohole vom Typ Exceval® der Firma Kuraray.

Eine andere Möglichkeit ist die Modifizierung durch Pfropfreaktionen an den Alkoholgruppen, wie beispielsweise die Teilacetalisierung der Alkoholgruppen des Polyvinylalkohols, wobei die Polyvinylalkohole mit beliebigen Resten ausgestattet werden können, die entweder hydrophob oder hydrophil sein können, wie beispielsweise Polyvinylalkohole vom Typ Mowiflex® der Firma Kuraray.

Die genannten Schutzkolloide können selbstverständlich auch in Form von Gemischen verwendet werden.

Besonders bevorzugt wird Polyvinylalkohol als Schutzkolloid eingesetzt, wobei vorwiegend der oben beschriebene höhermolekulare Polyvinylalkohol zum Einsatz kommt, der gegebenenfalls noch geringe Mengen, beispielsweise bis zu 10 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Schutzkolloids, an anderen Schutzkolloiden aufweist.

Der bevorzugt eingesetzte höhermolekulare Polyvinylalkohol liegt bevorzugt zu mindestens 60 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Schutzkolloids, ganz besonders bevorzugt zu 75 bis 100 Gew. % im Schutzkolloid vor.

Die verwendete Menge der Schutzkolloide, bezogen auf das Polymer, beträgt typischerweise 0,01 bis 30 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gewichtsteile.

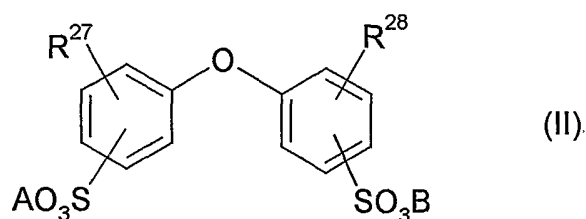
Neben oder anstelle von Schutzkolloiden kann die erfindungsgemäße Polymerdispersion auch durch den Einsatz von Emulgatoren stabilisiert sein. Es können kationische, anionische und nichtionische Emulgatoren oder deren Gemische eingesetzt werden.

Als nichtionische Emulgatoren eignen sich insbesondere Acyl-, Alkyl-, Oleyl- und Alkylaryloxethylate. Diese Produkte sind beispielsweise im Handel unter der Bezeichnung Genapol® oder Lutensol® erhältlich. Hierunter fallen beispielsweise ethoxilierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkyl-substituentenrest: C₄ bis C₁₂) sowie ethoxilierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80;

Alkylrest: C₈ bis C₃₆), speziell C₁₂-C₁₄-Fettalkohol(3-8)ethoxilate, C₁₃C₁₅-Oxoalkohol(3-30)ethoxilate, C₁₆C₁₈-Fettalkohol(11-80)ethoxilate, C₁₀-Oxoalkohol(3-11)ethoxilate, C₁₃-Oxoalkohol(3-20)ethoxilate, Polyoxyethylensorbitanmonooleat mit 20 Ethylenoxidgruppen, Copolymere aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd mit einem Mindestgehalt von 10 Gew.-% Ethylenoxid, die Polyethylenoxid(4-20)-Ether von Oleylalkohol sowie die Polyethenoxid(4-20)-Ether von Nonylphenol. Besonders geeignet sind die Polyethylenoxid(4-20)-Ether von Fettalkoholen, insbesondere von Oleylalkohol. An nichtionischen Emulgatoren werden 0,1 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 % bezogen auf das Copolymer A) verwendet.

Als anionische Emulgatoren eignen sich beispielsweise Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), wie Natriumlaurylsulfat, von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈), wie ethoxyliertes Natriumlaurylethersulfat (EO-Grad 3), und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈), sowie Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von geradkettigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C₁₂-C₂₀, oder Alkalisalze der Sulfobernsteinsäureester mit aliphatischen gesättigten einwertigen Alkoholen der Kettenlänge C₄-C₁₆, Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylen-glykoethern von einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₁₀-C₁₂ (Di-Natriumsalz), Sulfobernstein-säure-4-Ester mit Polyethylenglykolnonyl-phenylether (Di-Natriumsalz) und Sulfobernsteinsäure-bis-cyclohexylester (Natriumsalz).

Als weitere anionische Emulgatoren haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin R^{27} und R^{28} H-Atom oder C_4 - bis C_{24} -Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoffatome sind, und A und B Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel II bedeuten R^{27} und R^{28} bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen oder Wasserstoff, wobei R^{27} und R^{28} nicht beide gleichzeitig Wasserstoffatome sind. A und B sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II, in denen A und B Natrium, R^{27} ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R^{28} ein Wasserstoffatom oder R^{27} ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, wie beispielsweise Dowfax® 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen II sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4 269 749, und im Handel erhältlich.

Als kationische Emulgatoren eignen sich beispielsweise eine C_6 - bis C_{18} -Alkyl- oder -Aralkylgruppe- oder einen heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze.

Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Triethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Octyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethyldiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in Mc Cutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen beträgt typischerweise 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-%, und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen zeichnen sich neben einer ausgezeichneten Lagerstabilität durch eine sehr günstige biologische Stabilität aus.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Filme, die durch Verfilmung der erfindungsgemäßen wässrigen Kunststoffdispersionen erhältlich sind.

Dabei kann es sich um Beschichtungen handeln, die durch Aufbringen der erfindungsgemäßen wässrigen Kunststoffdispersionen auf ein Substrat erhältlich sind.

Es können beliebige Substrate eingesetzt werden, welche fungizid ausgerüstet werden sollen. Beispiele für Substrate sind Lebensmittel, wie Wurst, Früchte oder insbesondere Käse, sowie Holz, Kunststoffe oder Papier.

Es kann sich jedoch auch um freitragende Filme handeln, die durch Verfilmung der erfindungsgemäßen wässrigen Kunststoffdispersionen erhältlich sind, beispielsweise durch Auftragen auf einen temporären Träger, Ausbilden eines Films durch Verdampfen des Wassers und anschließendes Ablösen des gebildeten Films vom temporären Träger.

Eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Filme stellen Kunststoffschichten dar, die durch Verfilmung der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen erhältlich sind, und die sich zwischen mindestens zwei Substraten befinden und diese miteinander verkleben.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen können durch die an sich bekannte radikalische Emulsionspolymerisation oder deren Varianten, wie z.B. Miniemulsionspolymerisation, hergestellt werden, oder durch Redispergieren von

Dispersionspulvern enthaltend durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellte Polymerteilchen und Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib.

Die Polymerisation kann im Batchverfahren, im Zulaufverfahren, oder kombinierten Batch/Zulauf-Verfahren oder in kontinuierlichen Schlaufenreaktoren oder Rührkesselkaskaden durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird eine Emulsionspolymerisation im kombinierten Batch/Zulauf-Verfahren oder besonders bevorzugt, im Zulaufverfahren durchgeführt, wobei üblicherweise ein Teil der Monomeren (1 bis 15 Gew.-%) zum Starten der Polymerisation vorgelegt werden. Die Dosierung der Monomere kann entweder zusammen oder in getrennten Zuläufen erfolgen. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, in bestimmten Ausführungsformen zur Einstellung spezifischer Partikelgrößen- und -verteilungen eine Saatpolymerisation durchzuführen.

Als radikalische Initiatoren werden die an sich bekannten Radikalstarter eingesetzt.

Beispiele dafür sind: Wasserstoffperoxid, Benzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Isopropylcumylhydroperoxid, Persulfate des Kaliums, Natriums und Ammoniums, Peroxide von geradzahligen gesättigten einwertigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C₈-C₁₂, Tertiärbuthydroperoxid, Ditertiärbuthydroperoxid, Diisopropylpercarbonat, Azoisobuttersäuredinitril, Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Tertiärbuthydroperbenzoat, Tertiärbuthydroperoctoat, Bis-(3,5,5-trimethyl)-hexanoylperoxid, Tertiärbuthydroperpivalat, Hydroperoxypinan, p-Methanhydroperoxid. Die vorgenannten Verbindungen können auch innerhalb eines Redoxsystems verwendet werden, wobei Übergangsmetallsalze wie Eisen-II-salze oder andere Reduktionsmittel mitverwendet werden. Als Reduktionsmittel bzw. Regler können Alkalisalze der Oxymethansulfinsäure, Mercaptane der Kettenlänge C₁₀-C₁₄, Buten-(1)-ol-(3), Hydroxylaminsalze, Natriumdialkyldithiocarbamat, Natriumbisulfit, Ammoniumbisulfit, Natriumdithionit, Diisopropylxanthogendisulfid, Ascorbinsäure, Weinsäure, Isoascorbinsäure, Borsäure, Harnstoff und Ameisensäure mitverwendet werden.

Vorzugsweise werden jedoch wasserlösliche Persulfate, insbesondere Ammoniumpersulfat oder Natriumpersulfat zum Starten der Polymerisation verwendet.

Das zur Stabilisierung verwendete Schutzkolloid oder die Schutzkolloide kann ebenfalls entweder zu Beginn der Polymerisation komplett vorgelegt oder partiell vorgelegt und partiell dosiert oder komplett während der Polymerisation zudosiert werden.

Der zur Stabilisierung verwendete Emulgator kann ebenfalls entweder zu Beginn der Polymerisation komplett vorgelegt oder partiell vorgelegt und partiell dosiert oder komplett während der Polymerisation zudosiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird diese Komponente partiell vorgelegt und partiell dosiert. Dasselbe gilt prinzipiell für die Mitverwendung eines oder mehrerer weiterer ionischer Coemulgatoren.

Die Polymerisationstemperatur bewegt sich typischerweise im Bereich von 20 bis 120°C, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 110°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 45 bis 95°C.

Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Entmonomerisierung eine weitere, vorzugsweise chemische Nachbehandlung, insbesondere mit Redoxkatalysatoren, wie zum Beispiel Kombinationen aus den obengenannten Oxidationsmitteln und Reduktionsmitteln angeschlossen werden. Weiterhin kann in bekannter Weise beispielsweise durch physikalische Entmonomerisierung, d. h. destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Strippen mit einem Inertgas, vorhandenes Restmonomer entfernt werden. Besonders effizient ist eine Kombination aus physikalischen und chemischen Methoden, die eine Absenkung der Restmonomere auf sehr niedrige Gehalte (< 1000 ppm, vorzugsweise < 100 ppm) gestattet.

Das Fungizid der Formel Ia und/oder Ib wird der Polymerdispersion nach ihrer Herstellung zugesetzt. Daneben können noch weitere anwendungsspezifische Additive zugegeben werden.

Als weitere Additive bzw. Stabilisierungsmittel zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersion, insbesondere für den Einsatz im Lebensmittelbereich, eignen sich Methylcellulosen, Hydroxyethyl- und Propylcellulosen sowie Natriumcarboxymethylcellulose. Diese können prinzipiell zur Anpassung spezifischer Eigenschaften wie Glanz und Wasserdampftransmissiondurchlässigkeit sowie zur Stabilitätsverbesserung mitverwendet werden. In diese Verbindungsgruppe fallen Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Hydroxyethylstärke, Natriumalginat, Lactose, Siliciumdioxid sowie weitere Homo- oder Copolymerisate, beispielsweise Polyacrylsäure und Polyvinylpyrrolidon.

Der erfindungsgemäßen Polymerdispersion können nach deren Herstellung noch weitere Hilfsstoffe zugesetzt werden. In diese Gruppe fallen beispielsweise die genannten Stabilisierungsmittel. Als Zusätze eignen sich selbstverständlich auch niedermolekulare Stabilisatoren wie Neutralisierungsmittel und Komplexbildner. Beispielhaft genannt seien Alkali-, Ammonium-, Calciumhydroxide, -carbonate, -phosphate, Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure und N-Hydroxyethyl-ethylendiamin-tri-essigsäure, Zitronensäure, sowie Natriumacetat und Phosphorsäure, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Homopolymerisat aus 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfon-säure und ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, sowie neben den Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib zusätzliche Biozide, d.h. Stoffe zum Schutze der Dispersion und/oder des verpackten Substrats gegen mikrobiellen Befall. Vorzugsweise werden Konservierungsmittel verwendet, die in den einschlägigen Verordnungen zu lebensmittelrechtlichen Vorschriften über Zusatzstoffe für Käse bzw. den anderen zu beschichtenden Lebensmitteln zugelassen sind.

Wird die Dispersion zu einer Masse zur Beschichtung von Lebensmitteln konfektioniert, können die in den einschlägigen Positivlisten zugelassenen Farbstoffe wie Karoten (E 160a), Annato (E 160b), Carbo Medicinalis vegetabilis (E 153),

Titandioxid (E 171), Tartrazin (E 102), Chinolingelb (E 104), Sonnengelb FCF (E 110), Cochenillerot A (E 124), Indigotin (E 132), Brillantschwarz BN (E 151) oder Litholrubin BK (E 180) verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen lassen sich insbesondere zur Beschichtung und/oder Verpackung von Lebensmitteln, als Farben oder als Klebstoffe einsetzen.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen lassen sich auch zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren Polymerpulvern einsetzen. Zu deren Herstellung werden die wässrigen Dispersionen, gegebenenfalls nach Zusatz von Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C bis 90°C, je nach Anlage, T_g des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt. In der Regel wird die Verdüsungshilfe in einer Gesamtmenge von 3 bis 30 Gew. %, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Dispersion, eingesetzt. Das heißt, die Gesamtmenge an Schutzkolloid vor dem Trocknungsvorgang soll mindestens 3 bis 30 Gew. %, bezogen auf den Polymeranteil, betragen; bevorzugt werden 5 bis 20 Gew. %, bezogen auf den Polymeranteil, eingesetzt. Weitere geeignete Verdüsungshilfen sind modifizierte Polyvinylalkohole.

Ganz besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen als Hilfsmittel für die Käsereifung sowie als Beschichtungsmittel und/oder als Verpackungsmaterial für Lebensmittel aller Art.

Diese Verwendungen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiele 1-7 und Vergleichsbeispiele V1-V3

Handelsübliche Dispersionen auf Basis von mit Poly(vinylalkohol) stabilisiertem Poly(dibutylmaleinat-co-vinylacetat) wurden, falls nötig, mit 10 %iger Natronlauge auf den geforderten pH-Wert eingestellt und anschließend mit Fungizid ausgerüstet. Dazu wurde der Dispersion entweder eine 1 % ige ethanolische Lösung des Fungizids zugesetzt oder eine wässrige Suspension, welche durch genaue Einwaage von 500 mg Fungizid in einen 50 ml Meßkoben und anschließendes Auffüllen mit 50 ml mit deionisiertem Wasser bis zum Eichstrich hergestellt wurde. Nach der Zugabe wurde die Substanz gut in der Dispersion verteilt und mit einem Kastenraket mit Naßauftrag von 400 µm ca. 200 µm dicke Filme hergestellt.

Verwendete Fungizide:

F1: trans-3,5,4'-Trihydroxystilben (trans-Resveratrol). Es wurde handelsübliche Ware der Firma Sigma verwendet (Aktivgehalt 99 %).

F2: Natamycin. Es wurde Delvolid[®], handelsübliches Natamycin (50 % Aktivgehalt) der Firma DSM Food Specialities verwendet. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf reines Natamycin.

Verwendete Dispersionen:

Dispersion A: Mowilith[®] SDM 4230 KL ca. 45 % ig, Handelsware der Firma Celanese Emulsions GmbH. Der pH-Wert betrug 4,5.

Dispersion B: Mowilith[®] SSK-1 KL ca. 48 % ig, Handelsware der Firma Celanese Emulsions GmbH. Für die Belastungstests wurde der pH-Wert von 3 auf 4,5 eingestellt.

Die Bestimmung der Wirkung dieser Filme auf Mikroorganismen erfolgte nach der Methode ISO 846.

Methode A: Pilzwachstums-Test

Die Proben wurden auf einem unvollständigen Nährmedium (ohne Kohlenstoffquelle) aufgelegt und mit einer Sporensuspension verschiedener Pilze beimpft. Die Pilze waren nur mit Hilfe des Probenmaterials (als Kohlenstoffquelle) in der Lage, zu wachsen. Enthielten die Proben keine verwertbaren Nährstoffe, konnten die Pilze kein Mycel entwickeln und es kam nicht zur Zerstörung des Kunststoffes. Methode A ist geeignet für die Bewertung der Resistenz der Probe gegenüber Pilzbefall, wenn keine weiteren verwertbaren organischen Materialien zugegen sind.

Methode B: Bestimmung der fungistatischen Wirkung

Die Proben wurden auf einem vollständigen Nährmedium (mit Kohlenstoffquelle) aufgelegt und mit einer Sporensuspension verschiedener Pilze beimpft. Auch wenn der Kunststoff keine verwertbaren Nährstoffe enthielt, konnten die Pilze die Probe überwachsen und ihre Stoffwechselprodukte konnten das Material angreifen. Jegliche Hemmung des Pilzwachstums sowohl auf dem Kunststoff sowie auch auf dem Nährmedium (Hemmzone) zeigte eine fungistatische Aktivität des Kunststoffes oder das Vorhandensein einer antifungischen Ausrüstung an. Methode B soll die Situation einer Oberflächenverunreinigung der Probe in der Praxis (wie Schmutz oder organische Ablagerungen) widerspiegeln.

Das Inoculum bei allen Bestimmungen erfolgte mit den Sporen von *Aspergillus Niger* und *Aspergillus versicolor*.

Die Proben wurden nach Ablauf der Bebrütungsperiode von 28 Tagen bei den Methoden A und B nach folgendem Bewertungsschlüssel gemäß ISO 846 beurteilt (a, b = Einzelbefunde der Doppelbestimmung).

0 = kein Wachstum bei mikroskopischer Betrachtung erkennbar,

1 = leichtes Wachstum, kein Wachstum mit bloßem Auge erkennbar, mikroskopisch gut zu erkennen,

2 = leichtes Wachstum, makroskopisch gut zu sehen, maximal 25 % der

Probenoberfläche bewachsen,

3= mittelmäßiges Wachstum, bis zu 50 % der Probenoberfläche bewachsen,

4= starkes Wachstum, über 50 % der Probenoberfläche, jedoch nicht die gesamte Fläche bewachsen,

5= starkes Wachstum auf der gesamten Probenoberfläche.

Tabelle 1: Ergebnisse der Belastungstests nach ISO 846

Beispiel	Dispersion	Zusatz	Methode A		Methode B	
			a	b	a	b
Referenz (unbehandelt)	A	Ohne	2	1	3	3
1	A	10 ppm F1 (ethanolisch)	2	0	2	0
2	A	100 ppm F1 (ethanolisch)	0	0	3	3
3	A	10 ppm F1 (Suspension)	0	1	3	3
4	B	10 ppm F1 (ethanolisch)	1	1	1	1
5	B	50 ppm F1 (ethanolisch)	1	1	2	1
V1	B	10 ppm F2 (ethanolisch)	0	1	2	2

Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß trans-Resveratrol in verfilmten Polymerdispersionen fungizide Aktivität aufweist und daß die Wirkungsweise von trans-Resveratrol der des Natamycins entspricht.

Bestimmung der Fungizid-Wiederfindungsraten nach Lagerung mittels HPLC

Hierzu wurden Dispersionen bei definierten pH-Werten, welche ggs. mit 10 %iger

NaOH eingestellt wurden, mit definierten Mengen Fungizid (Natamycin aus Suspension, trans-Resveratrol aus methanolischer Lösung) versetzt und nach der Durchmischung deren exakte Konzentration mittels HPLC bestimmt. Nach einer Lagerung von 7 Tagen bei 40°C wurde dann die vorhandene Restkonzentration bestimmt.

Herstellung der Standards:

Etwa 10 mg Fungizids wurden in einen 100 ml Meßkolben eingewogen und mit Methanol zur Marke aufgefüllt. Die Standards wurden 3 min ins Ultraschallbad gestellt und anschließend auf eine Konzentration von ca. 2 mg/l in Methanol verdünnt.

Herstellung und Bestimmung der Proben:

Je nach Gehalt an Fungizid wurden 0,2 - 1 g der Dispersionsprobe in einen 50 ml Meßkolben eingewogen und mit Methanol zur Marke aufgefüllt. Die Probe wurde gut geschüttelt und 15 min im Ultraschallbad extrahiert. Anschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und über einen Minisart Filter (0,45µm) abfiltriert. Im Falle der Bestimmung von trans-Resveratrol (F1) wurde die Probe nochmals 1:1 mit Methanol verdünnt.

Die filtrierte Probe wurde in ein dafür vorgesehenes HPLC-Analysenfläschchen hineingegeben und in das Gerät eingebracht (Autosampler). Mit dem Laufmittelgemisch (mobile Phase) bestehend aus 80 GT (Gewichtsteilen) Methanol, 120 GT Wasser und 1 GT Essigsäure wurde vor der Messung die Säule 50 min. gespült.

Prüfparameter:

Mobile Phase (w/w): 80 Methanol / 20 Wasser / 1 Essigsäure

Stationäre Phase: Partisil 5 C8, 5 µm 250 mm * 4 mm

Probenvolumen: 5µl

Detektor: UV 303 nm

Flow: 1,0 ml / min

Analysendauer: 25 min

Tabelle 2: Wiederfindungsraten der Fungizide nach Wärmelagerung

Beispiel	Dispersion	pH	Zusatz	Nach 7 d bei 40°C	Wiederfindung (%)
6	B	3	285 ppm F1	285 ppm F1	100
7	B	4,5	285 ppm F1	285 ppm F1	100
V2	B	3	351 ppm F2	129 ppm F2	37
V3	B	4,5	361 ppm F2	335 ppm F2	93

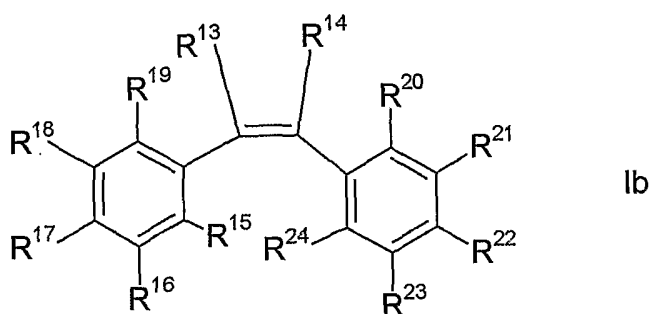
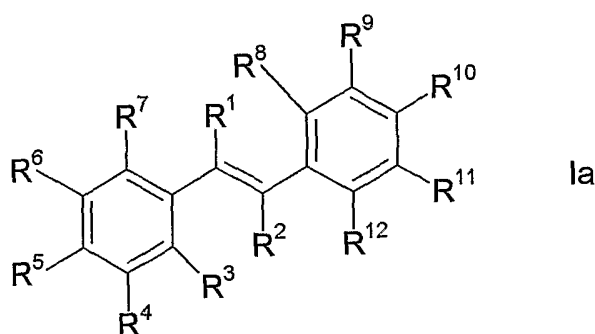
Die Befunde der Beispiele 6 und 7 verdeutlichen, dass die Wiederfindungsraten des erfindungsgemäßen Fungizids trans-Resveratrol unabhängig vom pH-Wert quantitativ sind und daß das Molekül unter Lagerbedingungen in einer Polymerdispersion nicht angegriffen wird. Diese Voraussetzung erfüllt Natamycin als Polymen-Fungizid nicht (Vergleichsbeispiele V2 und V3).

Patentansprüche:

204em04.wo

1. Wässrige Polymerdispersion, enthaltend

- A) eine durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellte Polymerdispersion,
- B) zur Durchführung der radikalischen Polymerisation geeignete Stabilisierungsmittel, sowie
- C) 0,01 bis 20.000 Gewichts-ppm, bezogen auf die Masse der gesamten Dispersion, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia und/oder Ib



worin R^1 , R^2 , R^{13} und R^{14} unabhängig von einander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Carboxy, Nitril, Isonitril, Cyano oder Halogen bedeuten, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} und R^{24} unabhängig von einander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Hydroxy, Carboxy, $-\text{CO}-R^{25}$, $-\text{O}-\text{CO}-R^{26}$, der über ein

Sauerstoff gebundene einwertige Rest eines Kohlenhydrats oder Halogen bedeuten, und

R^{25} und R^{26} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_2 - C_{12} -Alkenyl bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} oder R^{12} oder R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} oder R^{24} Hydroxyl und/oder Alkoxy und/oder $-O-CO-R^{26}$ bedeutet.

2. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese sich ableitet von Monomeren eines oder mehrerer der folgenden Gruppen:
- a) Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen einschließlich der einwertigen aliphatischen gesättigten Alkohole, die sich von Alkylenglykolen ableiten;
 - b) Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit zweiwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen mit zwei bis achtzehn Kohlenstoffatomen;
 - c) Esteramiden der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit aliphatischen gesättigten Aminoalkoholen mit zwei bis achtzehn Kohlenstoffatomen;
 - d) Vinylestern oder Allylestern von aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen im Carbonsäureteil;
 - e) Divinylestern oder Diallylestern von aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Dicarbonsäuren mit drei bis achtzehn Kohlenstoffatomen im Carbonsäureteil;
 - f) Vinylhalogeniden;
 - g) Nitrilen ethylenisch ungesättigter Monomerer;
 - h) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer oder aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls ein oder mehrere Halogenatome aufweisen;
 - i) Estern der Malein- und/oder der Fumarsäure mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen;

- j) Vinylethern von einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen;
 - k) ethylenisch ungesättigten Carbon- und/oder Sulfonsäuren;
 - l) Halbestern von ethylenisch ungesättigten mindestens zwei Säuregruppen aufweisenden Carbon- und/oder Sulfonsäuren mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen;
 - m) Vinyl-Heterozyklen oder Allyl-heterozyklen; und/oder
 - n) Amiden von ethylenisch ungesättigten Carbon- und/oder Sulfonsäuren.
3. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese sich von Vinylestern von aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren mit ein bis achtzehn Kohlenstoffatomen im Carbonsäureteil ableitet, insbesondere von Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutyrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethyl-hexanoat, Vinylestern von α -verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest ([®]Versaticsäuren), sowie von Vinylestern der Laurin-, Palmitin-, Myristin- und Stearinsäure.
4. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese sich von Kombinationen von einem oder mehreren der Vinylester mit Ethylen ableitet.
5. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese sich von Estern der Acrylsäure und/oder Estern der Methacrylsäure mit einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen mit ein bis acht Kohlenstoffatomen ableitet, die gegebenenfalls zusammen alpha-Olefinen und/oder mit Vinylestern, insbesondere Ethylen und/oder Vinylacetat, eingesetzt werden.
6. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese sich von Estern der Malein- und/oder der Fumarsäure mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen mit vier bis acht Kohlenstoffatomen ableitet, insbesondere von Dibutylmaleinat und/oder von Dibutylfumarat, die

gegebenenfalls in Kombination mit alpha-Olefinen und/oder mit Vinylestern, insbesondere Ethylen und/oder Vinylacetat, eingesetzt werden.

7. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese sich von einem oder mehreren der folgenden Monomeren ableitet:
 - Vinylacetat,
 - Ethylen,
 - Vinylestern von gesättigten Fettsäuren der Kettenlänge C₂-C₁₈,
 - Maleinsäure- und/oder Fumarsäureestern mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₄-C₈, und/oder
 - Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₁-C₈ in Kombination mit alpha-Olefinen der Kettenlänge C₂-C₁₈.
8. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese sich von einem oder mehreren der folgenden Monomeren ableitet:
 - Vinylestern von gesättigten Fettsäuren der Kettenlänge C₂-C₁₈, und/oder
 - Maleinsäure- und/oder Fumarsäureestern mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₄-C₈ und/oder
 - Ethylen.
9. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Verbindung der Formel Ia oder eine Kombination der Verbindungen der Formel Ia und Ib enthält.
10. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib verwendet werden, worin mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei der Substituenten R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ oder R¹² oder R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³ oder R²⁴ Hydroxyl und/oder Alkoxy bedeuten.

11. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib verwendet werden, worin R^1 und R^2 oder R^{13} und R^{14} Wasserstoff bedeuten.
12. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib eingesetzt werden, worin mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der Substituenten $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ oder R^{12} oder $R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}$ oder R^{24} Hydroxyl und/oder Alkoxy bedeuten und worin mindestens einer der Substituenten $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ oder R^{12} oder $R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}$ oder R^{24} Alkyl und/oder Alkenyl und/oder Acyloyl und/oder einen über ein Sauerstoffatom gebundenen Rest eines Kohlenhydrats, insbesondere 2,6-Dimethyl-oct-2,5-dienyl, Acetyl und/oder O- β -D-Glucose bedeuten.
13. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib eingesetzt werden, worin mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der Substituenten $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ oder R^{12} oder $R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}$ oder R^{24} Hydroxyl bedeuten und worin mindestens einer der Substituenten $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ oder R^{12} oder $R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}$ oder R^{24} Alkoxy, und/oder Acyloyl und/oder einen über ein Sauerstoffatom gebundenen Rest eines Kohlenhydrats bedeuten, insbesondere Methoxy, Acetyl und/oder O- β -D-Glucose.
14. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib eingesetzt werden, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus 4-Hydroxystilben, 3,5-Dihydroxystilben (Pinosylvin), 4,4'-Dihydroxystilben, 3,5,4'-Trihydroxystilben (Resveratrol), 3,5,3',4'-Tetrahydroxystilben, 3,5,2',4'-Tetrahydroxystilben (Oxyresveratrol), 3,5,2',4'-Tetrahydroxy-4-(2,6-dimethyl-oct-2,5-dienyl)-stilben (Chlorophorin), 3-Hydroxy-5-methoxystilben (Pinosylvinmonomethyl-ether), 3'-Methoxy-4'-hydroxystilben, 3,5,3'-Trihydroxy-4'-methoxystilben (Rhapontigenin), 4'-Hydroxy-4,3'-dimethoxystilben, 4'-Hydroxy-3,5-dimethoxy-stilben (Pterostilben), 3,3'-

Dimethoxy-4,4'-dihydroxystilben, 5,4'-Dihydroxy-3-(O-D-glukosidyl)-stilben (Resveratrol Glukosid), 5,4',5'-Trihydroxy-3-(O-D-glukosidyl)-stilben (Astringin), 5,3'-Dihydroxy-4'-methoxy-3-(O-D-glukosidyl)-stilben (Rapotin), 3,5-Dihydroxy-4'-methoxystilben, 3,4'-Dihydroxy-5-hydroxystilben, 3,4'-Dihydroxy-5- (O-D-glukosidyl)-stilben (Piccid), 3,5,3'-Trihydroxy-4'-methoxystilben (Rhapontigenin), 3,5-Dihydroxy-4'-methoxy-3'-(O-D-glukosidyl)-stilben (Rhaponticin), 3,5,4'-Trimethoxystilben (Trimethylresveratrol), 3,5-Dimethoxy-4'-acetylstilben (Pterostilbenacetat), 3,4,2',4',6'-Pentamethoxystilben, 5-Methoxy-3-(O-D-glukosidyl)-stilben (Pinosylvinmonomethyletherglukosid), 3'-Methoxy-4'-hydroxystilbenglukosid, 3'-Methoxy-4'-(O-hydroxyglukosid-acetat)-stilben, 4'-Methoxy-5,3'-diacetyl-3-(O-D-glukosidylacetat)-stilben (Rhapotinacetat), 4,3'-Dimethoxy-4'-hydroxystilben-glukosid, 4,3'-Dimethoxy-4'-hydroxystilben-glukosidacetat, 3,5,2',4'-Tetraacetylstilben (Oxyresveratrolacetat) und 5,3',4'-Triacetyl-3-(O-D-glukosidyl)-stilben (Astringinacetat).

15. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung der Formel Ia E-3,5,4'-Trihydroxystilben eingesetzt wird.
16. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass neben Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib noch weitere biozid wirkende Verbindungen, insbesondere weitere Fungizide eingesetzt werden.
17. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Fungizide Polyen-Fungizide, insbesondere Natamycin, und/oder Kombinationen von Polyen-Fungiziden und Imidazol-Fungiziden oder Imazalilsulfat eingesetzt werden.
18. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass diese als weitere biozid wirkende Verbindung Sorbinsäure, deren Ester und/oder deren Salze enthält.

19. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens eine Verbindung der Formel Ia und mindestens ein Alkali- oder Erdalkalisalz der Sorbinsäure enthält.
20. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese copolymere Polyvinylester-Dispersionen und mindestens eine Verbindung der Formel Ia enthält.
21. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese wässrige Polyacrylat- und/oder Polymethacrylat-Dispersionen und mindestens eine Verbindung der Formel Ia enthält.
22. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese als zur Durchführung der radikalischen Polymerisation geeignetes Stabilisierungsmittel B) mindestens ein Schutzkolloid enthält.
23. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzkolloid mindestens ein Polyvinylalkohol eingesetzt wird.
24. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese als zur Durchführung der radikalischen Polymerisation geeignetes Stabilisierungsmittel B) mindestens einen Emulgator enthält.
25. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass als Emulgator mindestens ein nichtionischer Emulgator eingesetzt wird.
26. Redispergierbares Polymerpulver erhältlich durch Versprühen einer wässrigen Polymerdispersion nach Anspruch 1.
27. Filme erhältlich durch Verfilmung der wässrigen Kunststoffdispersionen nach Anspruch 1.

28. Filme nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Beschichtungen handelt.
29. Verwendung der wässrigen Polymerdispersion nach Anspruch 1 oder des redispergierbaren Polymerpulvers nach Anspruch 26 als Beschichtungsmittel und/oder als Verpackungsmaterial für Lebensmittel, als Farben oder als Klebstoffe.
30. Verwendung der wässrigen Polymerdispersion oder des redispergierbaren Polymerpulvers nach Anspruch 29 als Hilfsmittel für die Käsereifung sowie als Beschichtungsmittel und/oder als Verpackungsmaterial für Lebensmittel aller Art.