



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 012 576 A1** 2005.09.29

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 012 576.7**

(22) Anmeldetag: **12.03.2004**

(43) Offenlegungstag: **29.09.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09D 5/02**

**C09D 5/33, C09D 133/10, C09K 15/06,  
D06M 15/263**

(71) Anmelder:

**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

(72) Erfinder:

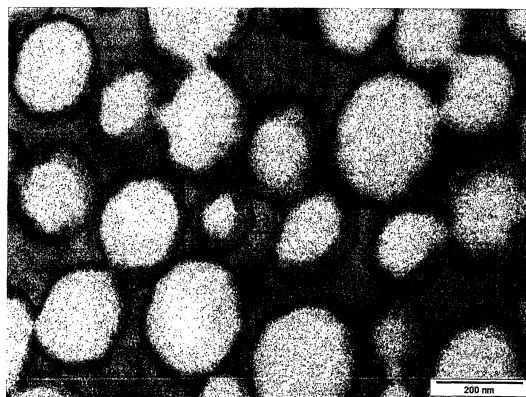
**Dyllick-Brenzinger, Rainer, Dr., 67346 Speyer, DE;  
Glaser, Alban, 68159 Mannheim, DE; Böhm, Arno,  
Dr., 68305 Mannheim, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Effektstoffe enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Effektstoffe enthaltende, wässrige Polymerdispersionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen von < 500 nm, wobei die Polymerteilchen eine aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaute Polymermatrix als Kern enthalten, auf dessen Oberfläche zumindest teilweise ein Effektstoff angeordnet ist, der in den Monomeren löslich ist, die die Polymermatrix der Teilchen bilden, Verfahren zur Herstellung von solchen Polymerdispersionen durch Miniemulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei man durch Emulgieren von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Wasser in Gegenwart mindestens eines Effektstoffs und eines oberflächenaktiven Mittels eine Miniemulsion mit einer mittleren Teilchengröße der emulgierten Teilchen von < 500 nm herstellt und sie derart in Gegenwart mindestens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert, dass zunächst nur maximal 50% der Monomeren polymerisieren, die sich in der Polymerisationszone befinden und wobei die Effektstoffe an die Oberfläche der emulgierten Teilchen wandern, und die Polymerisation erst nach weitgehender oder vollständiger Ansammlung der Effektstoffe auf der Oberfläche der entstehenden Polymerteilchen zu Ende führt und Verwendung der Dispersionen zur Stabilisierung von Polymeren gegen die Einwirkung von UV-Strahlung, Sauerstoff und Wärme, in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen, in Lackschichten, bei der Herstellung von Papier, Leder und

...



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Effektstoffe enthaltende wässrige Polymerdispersionen, ein Verfahren zur Herstellung dieser wässrigen Polymerdispersionen durch Mini-Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Effektstoffen und die Verwendung Effektstoffe enthaltender Polymere zur Stabilisierung von Polymeren gegen die Einwirkung von UV-Strahlung, Sauerstoff und Wärme, in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen, in Lackschichten, bei der Herstellung von Papier, Leder und Textilien und in Formulierungen für die Tierernährung.

**[0002]** Aus der JP-A-7-292009 sind wässrige Polymerdispersionen bekannt, die funktionelle Substanzen wie insbesondere UV-Absorber oder Epoxidharze enthalten. Sie werden durch Lösen der funktionellen Substanzen in einem ungesättigten Monomer, Emulgieren dieser Lösung in Wasser in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels zu einer Monomeremulsion mit mittleren Teilchengrößen zwischen 5 und 500 nm und Polymerisieren der Miniemulsion in Gegenwart eines radikalischen Initiators hergestellt. Die wässrigen Dispersionen, die die funktionellen Substanzen wie UV-Absorber, Epoxidharze, Polymere auf Acrylbasis, Phenolharze, ungesättigte Polyester, Substanzen auf Phenolbasis sowie Erdölharze enthalten, werden als Bindemittel und als Additiv für Schutzschichtfolien verwendet.

**[0003]** Aus der WO-A-99/40123 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen bekannt, deren dispergierte Polymerteilchen einen organischen Farbstoff homogen, d.h. molekulardispers verteilt enthalten. Solche wässrigen Dispersionen werden durch Miniemulsionspolymerisation hergestellt, indem man ethylenisch ungesättigte Monomere, die einen organischen Farbstoff gelöst enthalten, in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren polymerisiert, wobei die disperse Phase der Emulsion im Wesentlichen von farbstoffhaltigen Monomertröpfchen mit einem Durchmesser < 500 nm gebildet wird. In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung setzt man bei der Polymerisation Monomermischungen ein, die vernetzend wirkende Monomeren enthalten. Die Polymerdispersionen sind sedimentationsstabil. Die dispergierten Teilchen haben einen mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 400 nm. Sie können mit Hilfe konventioneller Trocknungsmethoden aus den wässrigen Dispersionen gewonnen werden. Die farbstoffhaltigen Polymerdispersionen werden beispielsweise zur Pigmentierung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, zur Pigmentierung von Druckfarben und von Tinten für den Ink-Jet-Druck verwendet.

**[0004]** Aus der EP-A-1 092 416 ist die Verwendung von Farbstoffe, optische Aufheller oder UV-Absorber enthaltenden feinteiligen, wässrigen Polymerdispersionen oder eines daraus erhältlichen pulverförmigen Polymers, dessen Polymermatrix Farbstoffe, optische Aufheller oder UV-Absorber homogen verteilt enthält, als farbgebender Bestandteil in kosmetischen Mitteln bekannt. Die Dispersionen werden vorzugsweise nach dem aus der WO-A-99/40123 bekannten Verfahren durch Miniemulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die einen Farbstoff, optischen Aufheller oder UV-Absorber gelöst enthalten, hergestellt.

**[0005]** Weitere farbmittelhaltige Polymerdispersionen, deren farbmittelhaltige Polymerisatteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser unterhalb von 1000 nm haben, sind aus der EP-A-1 191 041 bekannt. Als Farbmittel kommen neben organischen Farbstoffen auch UV-Absorber und optische Aufheller in Betracht. Sie werden durch Lösen eines Farbmittels in mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, Emulgieren dieser Lösung in Wasser unter Bildung einer konventionellen Makroemulsion, Homogenisieren der Makroemulsion unter Bildung einer Miniemulsion mit einer mittleren Tröpfchengröße von unterhalb 1000 nm und Polymerisieren der Miniemulsion in Gegenwart eines Radikale bildenden Polymerisationsinitiators, 0,1 bis 20 Gew.-% wenigstens einer nichtionischen oberflächenaktiven Verbindung und 1 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die eingesetzten Monomeren, wenigstens eines amphiphilen Polymerisats hergestellt. Die Polymerteilchen enthalten 0,5 bis 50 Gew.-%, mindestens eines organischen Farbstoffs, optischen Aufhellers oder UV-Absorbers homogen verteilt, worunter verstanden werden soll, dass die organischen Farbmittel in der Polymermatrix monomolekular gelöst sind oder in Form von bi- oder höhermolekularen Aggregaten vorliegen.

**[0006]** Aus der WO-A-01/10936 sind Teilchen mit Kern/Schale-Struktur bekannt, bei denen der Kern ein Polymer mit einer Glasatemperatur  $T_g$  von unterhalb 40°C und einen UV-Absorber umfasst und die Schale vorzugsweise aus einem Polymer aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat und/oder Methylmethacrylat besteht. Das Polymere, das den Kern des Teilchens bildet, kann gegebenenfalls vernetzt sein. Die Polymerteilchen werden durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Die UV-Absorber enthaltenden Polymerteilchen werden zur Herstellung von UV-absorbierenden Polymerzusammensetzungen verwendet.

**[0007]** Aus der älteren DE-Anmeldung 102 48 879.7 sind Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen

sionen bekannt, die durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketen erhältlich sind. Diese Dispersionen werden als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien verwendet.

**[0008]** Aus der älteren DE-Anmeldung 102 54 548.0 ist die Verwendung feinteiliger, wenigstens einen UV-Absorber enthaltender Polymerpulver zur Stabilisierung von Polymeren gegen die Einwirkung von UV-Strahlung bekannt. Die Polymerteilchen der Polymerpulver haben eine Teilchengröße von 500 nm oder darunter. Sie werden vorzugsweise durch Miniemulsionspolymerisation nach Verfahren hergestellt, die aus den obengenannten Schriften WO-A-99/40123, EP-A-1 092 415 und EP-A-1 191 041 bekannt sind. Die Polymerteilchen enthalten 0,5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines UV-Absorbers, der darin entweder homogen verteilt in molekularer oder nanokristalliner Form vorliegt oder aber vollständig oder auch nur teilweise durch die Polymermatrix umhüllt ist.

**[0009]** Aus der US-B-6,309,787 ist ein Verfahren zum Verkapseln von Farbstoffen durch Miniemulsionspolymerisation bekannt, wobei man die Miniemulsion in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels, eines Co-Surfactants und eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels herstellt. Nach der Polymerisation erhält man dispergierte Teilchen, die aus einem Farbstoffkern und einer Polymerschale aufgebaut sind.

**[0010]** Aus der DE-A-196 28 143 ist ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion bekannt. Die Polymerisation der Monomeren erfolgt nach Art einer radikalischen wässrigen Miniemulsionspolymerisation, bei der der Polymerisationszone unter fortwährender Polymerisation wenigstens ein Teil der wässrigen Monomerenminiemulsion kontinuierlich zugeführt wird.

**[0011]** Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Effektstoffe enthaltende, wässrige Polymerdispersionen zur Verfügung zu stellen.

**[0012]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Effektstoffe enthaltenden, wässrigen Polymerdispersionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen von < 500 nm, wobei die Polymerteilchen eine aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaute Polymermatrix als Kern enthalten, auf dessen Oberfläche zumindest teilweise ein Effektstoff angeordnet ist, der in den Monomeren löslich ist, die die Polymermatrix der Teilchen bilden. Die Effektstoffe sind vorzugsweise als Schale um den Kern der Polymerteilchen angeordnet.

**[0013]** Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen, Effektstoffe enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser der dispergierten Polymerteilchen von < 500 nm durch Miniemulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, wenn man durch Emulgieren von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Wasser in Gegenwart mindestens eines Effektstoffs und eines oberflächenaktiven Mittels eine Miniemulsion mit einer mittleren Teilchengröße der emulgierten Teilchen von < 500 nm herstellt, und sie derart in Gegenwart mindestens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert, dass zunächst nur maximal 50 % der Monomeren polymerisieren, die sich in der Polymerisationszone befinden und wobei die Effektstoffe an die Oberfläche der emulgierten Teilchen wandern, und die Polymerisation erst nach weitgehender oder vollständiger Ansammlung der Effektstoffe auf der Oberfläche der entstehenden Polymerteilchen zu Ende führt.

**[0014]** Unter Effektstoffen sollen im Rahmen der Erfindung Produkte verstanden werden, die beispielsweise ausgewählt sind aus der Gruppe der UV-Absorber, organischen Farbstoffe, optischen Aufheller, Stabilisatoren für organische Polymere, IR-Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Alkenylbernsteinsäureanhydride, Pharmawirkstoffe, Biozide und Agrochemikalien. Die in Betracht kommenden Effektstoffe sind in den ethylenisch ungesättigten Monomeren löslich, die den Kern der Polymerteilchen der wässrigen Dispersion bilden. Die Menge der Effektstoffe, die auf der Oberfläche der dispergierten Polymerteilchen angeordnet ist, beträgt beispielsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Polymermatrix.

**[0015]** Die Mini-Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von öllöslichen Farbstoffen ist beispielsweise aus der zum Stand der Technik zitierten WO-A-99/40123 bekannt. Wegen der Einzelheiten dieser Polymerisationsmethode wird insbesondere auf Seite 3, Zeile 30 bis Seite 38, Zeile 6 und auf Seite 69, Zeile 11 bis Seite 84, Zeile 43 der WO-A-99/40123 hingewiesen. Dieser Teil der WO-Anmeldung wird hiermit durch Bezugnahme zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gemacht. Die dort beschriebenen ethylenisch ungesättigten Monomeren, nicht-polymerisierbaren organischen Farbstoffe, Hilfsstoffe und Verfahrensmaßnahmen zur Herstellung der Miniemulsion werden in gleicher Weise bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendet. Der wesentliche Unterschied zu dem bekannten Verfahren besteht

erfindungsgemäß in der speziellen Durchführung der Polymerisation. Außer einem öllöslichen, nicht-polymerisierbaren Farbstoff können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren noch andere Effektstoffe eingesetzt, die ebenfalls in ethylenisch ungesättigten Monomeren löslich sind. Besonders bevorzugt werden als Effektstoffe UV-Absorber verwendet, die ebenfalls öllöslich sind und vorzugsweise in den monoethylenisch ungesättigten Monomeren gelöst werden, aus denen der Kern der Polymeren im Wesentlichen gebildet wird. UV-Absorber sind Handelsprodukte. Sie werden beispielsweise unter dem Warenzeichen Uvinul® von BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, verkauft.

**[0016]** Unter UV-Absorbern werden bekanntlich UV-Strahlen absorbierende Verbindungen verstanden, die die absorbierte Strahlung strahlungslos deaktivieren. UV-Absorber absorbieren Licht der Wellenlänge < 400 nm und wandeln es in Wärmestrahlung um. Solche Verbindungen werden beispielsweise in Sonnenschutzmitteln und zur Stabilisierung von organischen Polymeren eingesetzt. Beispiele für UV-Absorber sind Derivate der p-Aminobenzoesäure, insbesondere deren Ester z.B. 4-Aminobenzoesäureethylester und ethoxylierte 4-Aminobenzoesäureethylester, Salicylate wie 4-Isopentyl-4-methoxycinnamat, substituierte Zimtsäureester (Cinnamate) wie Octyl-p-methoxycinnamat, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Salze. Ein besonders bevorzugt eingesetzter UV-Absorber ist 4-n-Octyloxy-2-hydroxybenzophenon. Weitere Beispiele für UV-Absorber sind:

substituierte Acrylate, wie z.B. Ethyl- oder Isooctyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat (hauptsächlich 2-Ethylhexyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat), Methyl- $\alpha$ -methoxycarbonyl- $\beta$ -phenylacrylat, Methyl- $\alpha$ -methoxycarbonyl- $\beta$ -(p-methoxyphenyl)acrylat, Methyl- oder Butyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl- $\beta$ -(p-methoxyphenyl)acrylat, N-( $\beta$ -methoxycarbonyl- $\beta$ -cyanovinyl)-2-methylindolin, Octyl-p-methoxycinnamat, Isopentyl-4-methoxycinnamat, Urocaninsäure und deren Salze und Ester;

2-Hydroxybenzophenonderivative, wie z.B. 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-2-hydroxybenzophenon sowie 4-Methoxy-2-hydroxybenzophenon-Sulfonsäure-Natriumsalz;

Ester der 4,4-Diphenylbutadien-1,1-dicarbonsäure, wie z.B. der Bis(2-ethylhexyl)ester;

2-Phenylbenzimidazol-4-sulfonsäure sowie 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze;

Derivate von Benzoxazolen;

Derivative von Benztriazolen und 2-(2'-Hydroxyphenyl)benztriazolen, wie z.B. 2-(2H-Benztriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-((1,1,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)-propyl)-phenol, 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert.-butyl-2'-hydroxyphenyl)benztriazol, 2-(5'-tert.-Butyl-2'-hydroxyphenyl)benztriazol, 2-[2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert.-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(3'-sec.-Butyl-5'-tert.-butyl-2'-hydroxyphenyl)benztriazol,

2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benztriazol,

2-(3',5'-Di-tert.-amyl-2'-hydroxyphenyl)benztriazol, 2-[3',5'-Bis( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl]benztriazol, 2-[3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl]-5-chlorbenztriazol, 2-[3'-tert.-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-5-chlorbenztriazol, 2(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-[3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl]benztriazol,

2-[3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl]benztriazol,

2-[3'-tert.-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]benztriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benztriazol, 2-[3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl]-benztriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-phenol], das vollveresterte Product von 2-[3'-tert.-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benztriazol mit Polyethylenglycol 300, [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit R gleich 3'-tert.-Butyl-4-hydroxy-5'-2H-benztriazol-2-ylphenyl, 2-[2'-Hydroxy-3'-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benztriazol, 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)phenyl]benztriazol;

Benzylidencampher und seine Derivate, wie sie z. B. in der DE-A 3 836 630 genannt sind, z.B. 3-Benzylidencampher, 3(4'-Methylbenzyliden)d-1-campher;

$\alpha$ -(2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure und ihre Salze, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilinium-methosulfat;

Dibenzoylmethane, wie z.B. 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan;

2,4,6-Triaryltriazin-Verbindungen wie 2,4,6-Tris-{N-[4-(2-ethylhex-1-yl)oxycarbonylphenyl]amino}-1,3,5-triazin, 4,4'-((6-(((tert.-Butyl)aminocarbonyl)phenylamino)-1,3,5-triazin-2,4-diyl)imino)bis(benzoesäure-2'-ethylhexylester); und

2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 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-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphe-

nyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)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-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

**[0017]** Weitere geeignete UV-Absorber kann man der Schrift Cosmetic Legislation, Vol.1, Cosmetic Products, European Commission 1999, S. 64-66 entnehmen, auf die hiermit Bezug genommen wird.

**[0018]** Geeignete UV-Absorber werden außerdem in den Zeilen 14 bis 30 auf Seite 6 der EP-A-1 191 041 beschrieben.

**[0019]** Andere Effektstoffe sind organische Farbstoffe und optische Aufheller, die sich jeweils in ethylenisch ungesättigten Monomeren lösen und die selbst nicht polymerisierbar sind. Solche Farbstoffe und optischen Aufheller werden in der zum Stand der Technik angegebenen WO-A-99/40123, Seite 10, Zeile 14 bis Seite 25, Zeile 25 ausführlich beschrieben, auf die hier noch einmal ausdrücklich Bezug genommen wird. Während organische Farbstoffe ein Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich von 400 bis 850 nm besitzen, haben optische Aufheller ein oder mehrere Absorptionsmaxima im Bereich von 250 bis 400 nm. Optische Aufheller emittieren bekanntlich beim Bestrahlen mit UV-Licht eine Fluoreszenzstrahlung im sichtbaren Bereich. Beispiele für optische Aufheller sind Verbindungen aus den Klassen der Bisstyrylbenzole, Stilbene, Benzoxazole, Cumarine, Pyrene und Naphthaline. Handelsübliche optische Aufheller werden unter den Marken Tinopal® (Ciba), Ultraphor® (BASF Aktiengesellschaft) und Blankophor® (Bayer) verkauft. Optische Aufheller werden außerdem in Römpf, 10. Auflage, Band 4, 3028 – 3029 (1998) und in Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 24, 363 – 386 (2003) beschrieben.

**[0020]** Als Effektstoffe kommen außerdem Stabilisatoren für organische Polymere in Betracht. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die Polymere gegen den Abbau bei Einwirkung von Sauerstoff, Licht oder Wärme stabilisieren. Solche Stabilisatoren werden auch als Antioxydantien oder als UV- und Lichtstabilisatoren bezeichnet, vgl. Ullmanns, Encyclopædia of Industrial Chemistry, Vol. 3, 629 – 650 (ISBN-3-527-30385-5) und EP-A-1 110 999, Seite 2, Zeile 29 bis Seite 38, Zeile 29. Mit solchen Stabilisatoren können praktisch alle organischen Polymeren stabilisiert werden, vgl. EP-A-1 110 999, Seite 38, Zeile 30 bis Seite 41, Zeile 35. Auch diese Literaturstelle wird durch die Bezugnahme zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gemacht. Die in der EP-Anmeldung beschriebenen Stabilisatoren gehören zur Verbindungsklasse der Pyrazolone, der organischen Phosphite oder Phosphonite, der sterisch gehinderten Phenole und der sterisch gehinderten Amine (Stabilisatoren des sog. HALS Typs, vgl. Römpf, 10. Auflage, Band 5, Seiten 4206-4207. Handelsüblich Stabilisatoren werden unter den Marken Tinuvin® und Cyasorb® von Ciba und Tenox® von Eastman Kodak vertrieben. Die Stabilisatoren sind in ethylenisch ungesättigten Monomeren löslich.

**[0021]** Weitere geeignete Effektstoffe sind IR-Farbstoffe, die beispielsweise von BASF Aktiengesellschaft als Lumogen® IR verkauft werden sowie Flammenschutzmittel, die beispielsweise in Römpf, 10. Auflage, Seiten 1352 und 1353 sowie in Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 14, 53-71 beschrieben werden. Die in Betracht kommenden Flammenschutzmittel sind in ethylenisch ungesättigten Monomeren löslich.

**[0022]** Unter Effektstoffen sollen auch Alkenylbernsteinsäureanhydride verstanden werden, die beispielsweise als Masseleimungsmittel für Papier bekannt sind und in großem Umfang technisch verwendet werden. Beispiele für solche Leimungsmittel sind die isomeren 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Hexadecenylbernsteinsäureanhydride, Decenylbernsteinsäureanhydrid, Octenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid, vgl. auch C.E. Farley und R.B. Wasser, The Sizing of Paper, Second Edition, (3), Sizing With Alkenyl Succinic Anhydride, TAPPI PRESS, 1989, ISBN 0-89852-051-7.

**[0023]** Als Effektstoffe können außerdem alle Pharmawirkstoffe eingesetzt werden, die in ethylenisch ungesättigten Monomeren löslich sind. Eine Übersicht über Pharmawirkstoffe findet man beispielsweise in Römpf, 10. Auflage, Band 4, Seite 3235 (ISBN-3-13-734910-9) und in Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 25, 549 – 579 (2003). Unter Pharmawirkstoffen sollen im vorliegenden Zusammenhang auch Vitamine verstanden werden. Vitamine sind in ethylenisch ungesättigten Monomeren löslich. Eine Zusammenfassung über Vitamine findet man beispielsweise in Römpf, 10. Auflage, Band 6, Seite 4877-4887 (1999) und in Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 38, 109-294.

**[0024]** Weitere Effektstoffe, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte in Betracht kommen, sind die in ethylenisch ungesättigten Monomeren löslichen Agrochemikalien wie Pflanzenwachstumsregulatoren, die beispielsweise in Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 27, Seiten 191 bis 203, beschrieben werden und Akarazide, vgl. Römpf, 10. Auflage, Band 1, Seite 85 sowie Pflanzenschutzmittel wie Fungizide (vgl. Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 9, 677-699 und Vol. 15, 119-186), Insektizide (vgl. Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 18, 159-222), Moluskizide (vgl. Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 22, 285-291), Nematizide (vgl. Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 22, 531-543) und Herbizide (vgl. Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 39, 199-311).

**[0025]** Weitere geeignete Effektstoffe sind Parfüme, vgl. Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 14, 73-199, und Biozide, vgl. Ullmanns, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 5, 269-280.

**[0026]** Der Kern der dispergierten Teilchen ist im Wesentlichen aus einem Polymer aus

- (a) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit von  $> 0,01$  g/l,
- (b) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von  $< 0,01$  g/l und gegebenenfalls
- (c) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomer mit wenigstens zwei Doppelbindungen

aufgebaut. Die Wasserlöslichkeit der Monomeren bezieht sich jeweils auf die Löslichkeit der Monomeren in Wasser bei einer Temperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von 1 bar.

**[0027]** Die dispergierten Polymerteilchen enthalten in den meisten Fällen

- (a) 50 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Monomeren A,
- (b) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren B und
- (c) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Monomeren C

in einpolymerisierter Form.

**[0028]** Die in Betracht kommenden Monomeren sind ausführlich in der WO-A-99/40123, Seite 4, Zeile 41 bis Seite 10, Zeile 12 beschrieben, worauf an dieser Stelle nochmals hingewiesen wird. Lediglich beispielhaft sollen einzelne Monomere der Gruppen (a) bis (c) genannt werden, und zwar als Monomere der Gruppe (a) Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester, Ester aus ethylenisch ungesättigten  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_5$ -Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen und Allylacetat.

**[0029]** Die Monomeren (a) umfassen auch solche Monomere A', die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, d.h.  $> 60$  g/l bei  $25^{\circ}\text{C}$  und 1 bar. Die Monomeren A' werden zur Modifizierung der Polymeren eingesetzt und sind meistens in Mengen von 0,1 bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% am Aufbau der Polymermatrix beteiligt. Beispiele für diese Monomeren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure und Vinylphosphonsäure sowie kationische Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat oder 1-Vinylimidazol sowie N-Vinylformamid N-Vinylpyrrolidon. Die basischen Monomeren werden in Form der freien Basen, als Salz oder in quaternierter Form bei der Polymerisation eingesetzt. Die Säuregruppen aufweisenden Monomeren können in Form der Freien Säuren oder in teilweise oder vollständig mit Alkalimetallbasen oder Ammoniumbasen neutralisierter Form bei der Polymerisation verwendet werden.

**[0030]** Als Monomere der Gruppe (b) eignen sich beispielsweise 2- und 4-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, Ester aus ethylenisch ungesättigten  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_5$ -Carbonsäuren und Alkoholen mit mehr als 12 C-Atomen im Molekül, Vinyllaurat, Vinylstearat sowie Makromonomere wie Oligopropenacrylat.

**[0031]** Beispiele für Monomere der Gruppe (c) sind Glykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Butandiol-diacylat, Divinylbenzol, Divinylnharnstoff und Methylenbisacrylamid.

**[0032]** So kann beispielsweise die Polymermatrix der dispergierten Polymerteilchen aus einem Polymer aus

- (a) Methylmethacrylat, Styrol, Vinylacetat, Methacrylat, Ethylmethacrylat, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
- (b) Laurylacrylat, Palmitylacrylat und/oder Stearylacrylat und gegebenenfalls
- (c) Butandiol-diacylat, Divinylbenzol und/oder Pentaerythrittetraacrylat

aufgebaut sein.

**[0033]** Die Polymermatrix der in Wasser dispergierten Teilchen besteht vorzugsweise aus einem Copolymerisat, das durch Polymerisieren von

- (a) Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat und/oder Acrylsäure,
- (b) Stearylacrylat und/oder Palmitylacrylat und
- (c) Butandioldiacrylat, Pentaerythritetraacrylat und/oder Pentaerythrittriacrylat

erhältlich ist.

**[0034]** Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen enthalten dispergierte Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser < 500 nm, vorzugsweise 50 bis 400 nm. Die Polymerteilchen bestehen im Wesentlichen aus einem Polymerkern, an dessen Oberfläche mindestens ein Effektstoff angeordnet ist. Im Idealfall bildet der Effektstoff eine Schale um den Polymerkern. Ein derartiger Aufbau von Polymerteilchen ist aus [Fig. 1](#) ersichtlich. Es handelt sich hierbei um eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittes an einer Pulverprobe, die aus einer wässrigen Polymerdispersion durch Abdestillieren des Wassers gewonnen wurde. Die Effektstoffe sind praktisch unverträglich mit dem Polymeren bzw. unlöslich in dem Polymeren, das den Kern des dispergierten Teilchens bildet. Sie sind daher auf bzw. an der Oberfläche der Polymermatrix als nanoscalige Schale zu finden.

**[0035]** Besonders bevorzugt sind wässrige Polymerdispersionen, deren dispergierte Polymerteilchen aus einem Polymer aus

- (a) Methylmethacrylat oder Methylmethacrylat und Acrylsäure,
- (b) Stearylacrylat und
- (c) Butandioldiacrylat, Pentaerythritetraacrylat und/oder Pentaerythrittriacrylat

aufgebaut und mit einer Schale aus einem UV-Absorber, insbesondere 4-n-Octyloxy-2-hydroxi-benzophenon, umhüllt sind.

**[0036]** Die Monomeren werden bei der Polymerisation beispielsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass die entstehenden Polymeren

- (a) 50 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 99 Gew.-% mindestens eines Monomers A und
- (b) 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Monomers B einpolymerisiert enthalten.

**[0037]** Die Polymermatrix, die den Kern der dispergierten Teilchen bildet, enthält bevorzugt ein Monomer (c) in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20, meistens 1 bis 10 Gew.-% einpolymerisiert.

**[0038]** Die erfindungsgemäßen, Effektstoffe enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser der dispergierten Polymerteilchen von < 500 nm werden durch Miniemulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt. Hierbei geht man beispielsweise so vor, dass man zunächst mindestens einen Effektstoff in mindestens einem Monomer löst. Die Effektstoffe sind in den meisten Fällen monomolekular gelöst, können jedoch auch kolloiddispers gelöst vorliegen. Die Effektstoffe enthaltenden Monomerlösungen werden dann in Wasser in Gegenwart mindestens eines oberflächenaktiven Mittels emulgiert. Anstelle oder zusätzlich zu einem oberflächenaktiven Mittel können auch in Wasser und/oder den Monomeren unlösliche Mikropartikel oder Nanopartikel als Stabilisator für die Emulsion verwendet werden (Pickering-Effekt). Stabilisatoren dieser Art sind z.B. nanoscaliges Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Magnesiumsulfat. Man erhält eine Miniemulsion mit einer mittleren Teilchengröße der emulgierten Teilchen von < 500 nm. Das Emulgieren geschieht nach Methoden, die in der WO-A-99/40123, Seite 26, Zeile 11 bis Seite 32, Zeile 4 ausführlich beschrieben sind. Beispielsweise verwendet man zum Emulgieren Hochdruckhomogenisatoren unterschiedlicher Bauart oder man lässt Ultraschall auf eine Makroemulsion einwirken, die als wesentliche Bestandteile mindestens einen Effektstoff, der in mindestens einem Monomeren gelöst ist, und Wasser enthält. In den meisten Fällen emulgiert man die Mischung in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels. Es ist jedoch auch möglich, die Effektstoffe zur Miniemulsion zu dosieren. Vorzugsweise werden sie jedoch, wie oben beschrieben, zunächst in mindestens einem Monomer gelöst und in gelöster oder kolloiddispers gelöster Form in Wasser emulgiert.

**[0039]** Die wässrige Phase, die zur Herstellung der Miniemulsionen eingesetzt wird, besteht aus Wasser und enthält gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel, das die bei der Emulsion der organischen Phase in der wässrigen Phase gebildeten feinteiligen Monomertröpfchen stabilisiert. Das oberflächenaktive Mittel ist bei-

spielsweise in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, in der wässrigen Phase, der organischen oder in beiden Phasen vorhanden. Es wird vorzugsweise vor dem Emulgieren zur wässrigen Phase zugegeben. Man kann prinzipiell alle oberflächenaktiven Mittel verwenden. Bevorzugt eingesetzte oberflächenaktive Mittel sind anionische Verbindungen. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel sind Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylsulfat, Natriumhexadecylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat und/oder Additionsprodukte von 15 bis 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohols.

**[0040]** Um eine Miniemulsion zu stabilisieren, verwendet man bei der Herstellung dieser Emulsionen gegebenenfalls eine nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung, z.B. einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw < 10000, Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen. Beispiele für solche Stabilisatoren sind Hexadecan, Olivenöl, Polystyrol mit einer mittleren Molmasse Mw von 500 bis 5000, Siloxane mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Poly-n-butylacrylat wie Acronal® A 150 F, Polyisobuten mit einem mittleren Molmasse Mw von 500 bis 5000, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol und/oder Behenylalkohol. Die hydrophoben, nichtpolymerisierbaren Verbindungen werden wahlweise verwendet. Sie haben eine Wasserlöslichkeit von < 0,1 g/l bei 25°C und 1 bar. Sofern man sie einsetzt, verwendet man sie in Mengen von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%.

**[0041]** Die Miniemulsion wird in Gegenwart mindestens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert. Als Polymerisationsinitiator kommen sämtliche Verbindungen in Betracht, die eine Polymerisation auslösen können. Im Wesentlichen handelt es sich hierbei um Peroxide, Hydroperoxide, Azoverbindungen und Redoxkatalysatoren. Beispiele für Initiatoren können der WO-A-99/40123, Seite 32, Zeile 45 bis Seite 34, Zeile 9. Die Polymerisation kann auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung wie UV-Strahlung ausgelöst werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt beispielsweise 0 bis 120°C, wobei sie bei Temperaturen oberhalb von 100°C unter erhöhtem Druck in druckdichten Apparaturen vorgenommen wird. Meistens polymerisiert man die Miniemulsion in dem Temperaturbereich von 0 bis 95°C.

**[0042]** Die Polymerisation wird erfindungsgemäß so durchgeführt, dass zunächst nur maximal 50 % der Monomeren polymerisieren, die sich in der Polymerisationszone befinden. Dabei wandern die Effektstoffe an die Oberfläche der emulgierten Teilchen. Vermutlich tritt eine Unverträglichkeit zwischen den Effektstoffen und dem sich ausbildenden Polymerkern auf bzw. die Effektstoffe sind in dem entstehenden Polymer bzw. der Mischung aus Monomer, Oligomeren und Polymeren nicht löslich. Man muß dem polymerisierenden System lediglich ausreichend Zeit geben, dass eine Separation der Effektstoffe vom entstehenden Polymer erfolgen kann. Die Polymerisation wird erst nach weitgehender oder vollständiger Ansammlung der Effektstoffe auf der Oberfläche der entstehenden Polymerteilchen zu Ende führt. Mit Hilfe von Probenentnahmen während der Polymerisation kann man die Separation von Effektstoff und sich ausbildendem Polymer verfolgen. Die Effektstoffe verbleiben im Wesentlichen an der Oberfläche des Polymerteilchens, können jedoch auch in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen gegebenenfalls teilweise in die wässrige Phase eintreten.

**[0043]** Beispielsweise stellt man bevorzugt zunächst eine mindestens einen Effektstoff enthaltende Miniemulsion aus

- (a) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit von > 0,01 g/l (bei 25°C und 1 bar),
- (b) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von < 0,01 g/l (bei 25°C und 1 bar) und gegebenenfalls
- (c) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomer C mit wenigstens zwei Doppelbindungen,

mindestens eines Emulgators und einer hydrophoben organischen Verbindung mit einer Wasserlöslichkeit von < 0,1 g/l (bei 25°C und 1 bar) her, wobei die Effektstoffe auch während des Emulgiervorgangs oder danach zur Miniemulsion zugegeben werden können, polymerisiert die Monomeren der Miniemulsion dann bis zu einem Umsatz von höchstens 50 %, dosiert anschließend eine wässrige Makroemulsion mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers C mit wenigstens zwei Doppelbindungen im Molekül und führt die Polymerisation nach weitgehender Ansammlung der Effektstoffe auf der Oberfläche der entstehenden Polymerteilchen zu Ende.

**[0044]** In der Regel legt man bis zu maximal 40 Gew.-% der Miniemulsion in einer Polymerisationszone vor, erhitzt den vorgelegten Teil der Miniemulsion dann auf die Polymerisationstemperatur und setzt eine solche Menge an Polymerisationsinitiator zu, die ausreicht, um maximal 50 % der vorgelegten Monomeren zu polymerisieren, dosiert dann eine wässrige Makroemulsion mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers C mit wenigstens zwei Doppelbindungen im Molekül und führt nach weitgehender Ansammlung der Effektstoffe auf der Oberfläche der entstehenden Polymerteilchen die Polymerisation durch weitere Zugabe mindestens

eines Polymerisationsinitiators zu Ende.

**[0045]** Vorzugsweise legt man die mindestens einen Effektstoff enthaltende Miniemulsion in einer Menge von maximal 30 Gew.-% zusammen mit einer solchen Menge an Polymerisationsinitiator vor, die ausreicht, um 5 bis 25 % der vorgelegten Monomeren zu polymerisieren. Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei der man die mindestens einen Effektstoff enthaltende Miniemulsion in einer Menge von maximal 25 Gew.-% zusammen mit einer solchen Menge an Polymerisationsinitiator vorlegt, die ausreicht, um maximal 15 % der vorgelegten Monomeren zu polymerisieren.

**[0046]** In einer anderen Ausführungsform der Erfindung gibt man zu einer auf Polymerisationstemperatur erhitzten Mischung aus einer vorgelegten, mindestens einen Effektstoff enthaltenden Miniemulsion aus den Monomeren (a) und (b) und Polymerisationsinitiator, der für die Initiierung von maximal 25 % der vorgelegten Monomeren ausreicht, die verbliebenen Anteile dieser Miniemulsion und eine wässrige Mischung eines Monomers (c) zu und dosiert nach dem Verbrauch des zugesetzten Initiators durch Polymerisation weiteren Polymerisationsinitiator zur Polymerisation der restlichen Monomeren.

**[0047]** Vorzugsweise setzt man als Monomere der Gruppe

- (a) Methylmethacrylat, Styrol, Vinylacetat, Methylacrylat, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
- (b) Laurylacrylat, Palmitylacrylat und/oder Stearylacrylat und
- (c) Butandioldiacrylat, Divinylbenzol und/oder Pentaerythritetraacrylat

ein.

**[0048]** Man erhält Effektstoffe enthaltende wässrige Polymerdispersionen, bei denen die Effektstoffe an der Oberfläche der dispergierten Polymerteilchen angeordnet sind. Die Feststoffkonzentration dieser wässrigen Dispersionen beträgt beispielsweise 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%. Aus solchen wässrigen Dispersionen können Effektstoffe enthaltende Polymerpulver gewonnen werden, indem man die flüchtigen Bestandteile einer wässrigen Effektstoffe enthaltenden Polymerdispersion verdampft. Die erfindungsgemäßen Dispersionen und die daraus gewonnenen Polymerpulver haben den Vorteil, dass sie die Effektstoffe an ihrer Oberfläche enthalten. Die Effektstoffe liegen somit in einer für ihre Anwendung besonders vorteilhaften Modifikation vor. Diese Tatsache trifft insbesondere für solche Polymerpulver zu, die an ihrer Oberfläche einen UV-Absorber, vorzugsweise 4-n-Octyloxy-2-hydroxy-benzophenon, enthalten.

**[0049]** Die oben beschriebenen wässrigen Polymerdispersionen, die Effektstoffe an der Oberfläche von dispergierten Polymerteilchen enthalten, werden beispielsweise zur Stabilisierung von Polymeren gegen die Einwirkung von UV-Strahlung, Sauerstoff und Wärme, in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen, in Lackschichten, bei der Herstellung von Papier, Leder und Textilien und in Formulierungen für die Tierernährung verwendet. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen wird im Wesentlichen durch die in den Dispersionen enthaltenen Effektstoffe bestimmt. Beispielsweise verwendet man UV-Absorber enthaltende wässrige Dispersionen oder die daraus gewonnenen Pulver in kosmetischen Formulierungen oder zur Stabilisierung von Polymeren, insbesondere von Folien aus Polymeren wie Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polyamid oder Polyester, gegen die Einwirkung von UV-Strahlung. Die Stabilisierung von Folien gegen die Einwirkung von UV-Strahlung ist besonders für solche Folien wichtig, die für Gewächshäuser verwendet werden. UV-Absorber enthaltende wässrige Dispersionen oder die daraus gewonnenen Polymerpulver können auch zusammen mit anderen erfindungsgemäßen Dispersionen, die beispielsweise Stabilisatoren für Polymere wie Antioxydantien enthalten, zur Stabilisierung von Polymeren und Lackschichten eingesetzt werden.

**[0050]** Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende, wässrige Polymerdispersionen, die erfindungsgemäß erhältlich sind, werden bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff als Masseleimungsmittel zugesetzt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch möglich, C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylketendimere wie die anderen oben beschriebenen Effektstoffe auf der Oberfläche von Polymerteilchen mit einem mittleren Durchmesser < 500 nm abzulagern, wobei ebenfalls wässrige, Alkyldiketene enthaltende Polymerdispersionen entstehen, die als Masseleimungsmittel für Papier verwendet werden.

#### Beispiele

**[0051]** Die Bestimmung der Tröpfchengröße der Miniemulsion und der mittleren Teilchengröße der durch Miniemulsionspolymerisation hergestellten wässrigen Polymerdispersionen erfolgte mit Hilfe eines Coulter N4 Plus Particle Analyzers an 0,01 gew.-%igen Proben der Emulsion bzw. der Dispersion.

**[0052]** Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Polymerteilchen wurde mit Hilfe eines Coulter N4 Plus Particle Analyzers an 0,01 gew.-%igen Proben der wässrigen Dispersionen bestimmt.

#### Beispiel 1

##### Herstellung der UV-Absorber Monomer-Lösung

**[0053]** In einer Mischung aus 156,7 g Methylmethacrylat, 11,7 g Stearylacrylat, 7 g Acrylsäure und 11,7 g Butandiol-diäcrylat wurden 46,8 g des pulverförmigen UV-Absorbers 4-n-Octyloxy-2-hydroxy-benzophenon bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten gelöst.

##### Herstellung der Miniemulsion

**[0054]** Diese Lösung wurde dann unter Rühren in eine wässrige Lösung aus 3,5 g einer wässrigen Steinapol NLS Lösung (15%ig) in 435,8 g Wasser eingetragen. Man erhielt eine Makroemulsion, die dann durch dreimaliges Passieren durch einen APV-Gaulin Hochdruckhomogenisator auf eine Tröpfchengröße von ca. 200 nm gebracht wurde. Die so hergestellte Miniemulsion war lagerstabil.

##### Miniemulsionspolymerisation

**[0055]** 161,5 g (24% der Gesamtmenge) der oben beschriebenen Miniemulsion wurden in einem Reaktor vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Bei 80°C dosierte man dann auf einmal 0,7 g einer 1%igen wässrigen Lösung von Dissolvine E-Fe13 (Eisen-II-salzlösung) und 9,35 g einer 2%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung. Danach dosierte man 511,6 g (76% der Gesamtmenge) der Miniemulsion und gleichzeitig in einem getrennten Zulauf 112,2 g einer 2%igen wässrigen Natriumpersulfatlösung jeweils innerhalb von 60 Minuten.

##### Emulsionspolymerisation

**[0056]** Im Anschluß an die Miniemulsionspolymerisation wurde eine Emulsionspolymerisation durchgeführt, indem man eine Makroemulsion, die gerührt wurde und aus 58,5 g Methylmethacrylat, 2,3 g Pentaerythritetraacrylat und 1,2 g einer 15%igen wässrigen Natriumlaurylsulfatlösung in 30,4 g vollständig entsalztem Wasser zusammengesetzt war, in die durch Miniemulsionspolymerisation erhaltene Dispersion innerhalb von 60 Minuten dosierte. Zur Nachpolymerisation gab man dann innerhalb von 60 Minuten 112,2 g einer 2%igen wässrigen Natriumpersulfat-Lösung zu, rührte das Reaktionsgemisch anschließend noch 60 Minuten bei 80°C, kühlte es dann auf 25°C ab und filtrierte es über ein 500µm- und ein 125µm-Maschensieb, um das Koagulat (7 g) zu entfernen. Man erhielt eine wässrige Polymerdispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser der Polymerteilchen von 62 nm. Wie Elmi-Aufnahmen an pulverförmigen Polymerteilchen gezeigt haben, die durch Trocknen der wässrigen Dispersion erhalten wurden, umhüllte der UV-Absorber die Polymerteilchen schalenförmig.

#### Beispiel 2

##### Herstellung der UV-Absorber Monomer-Lösung

**[0057]** In einer Mischung aus 156,7 g Methylmethacrylat, 11,7 g Stearylacrylat, 7 g Acrylsäure und 11,7 g Butandiol-I,4-diäcrylat wurden 46,8 g des pulverförmigen UV-Absorbers 4-n-Octyloxy-2-hydroxy-benzophenon bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten gelöst.

##### Herstellung der Miniemulsion

**[0058]** Diese Lösung wurde dann unter Rühren in eine wässrige Lösung aus 3,5 g einer 15%igen wässrigen Natriumlaurylsulfatlösung in 435,8 g Wasser eingetragen. Man erhielt eine Makroemulsion, die dann durch dreimaliges Passieren durch einen APV-Gaulin Hochdruckhomogenisator auf eine Tröpfchengröße von 200 nm gebracht wurde. Die so erhaltene Miniemulsion war lagerstabil.

##### Miniemulsionspolymerisation

**[0059]** 161,5 g (24% der Gesamtmenge) der Miniemulsion wurden in einem Reaktor vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Bei 80°C wurden 0,7 g einer 1 %igen wässrigen Lösung von Dissolvine E-Fe13 (Eisen-II-salzlö-

sung) und 9,35 g einer 2%igen wässrigen Lösung Natriumpersulfat auf einmal zugegeben. Dann dosierte man den noch verbliebenen Teil der Miniemulsion von 511,6 g (76% der Gesamtmenge) und gleichbeginnd damit in einem getrennten Zulauf 112,2 g einer 2%igen wässrigen Natriumpersulfat-Lösung jeweils innerhalb von 60 Minuten.

#### Emulsionspolymerisation

**[0060]** Direkt nach Beendigung der Zugabe der Miniemulsion und der Starterlösung dosierte man zu der auf 80°C erwärmten wässrigen Dispersion eine gerührte Makroemulsion bestehend aus 58,5 g Methylmethacrylat, 2,3 g Divinylbenzol und 1,2 g einer 15%igen wässrigen Natriumlaurylsulfatlösung in 30,4 g vollständig entsalztem Wasser innerhalb von 60 Minuten.

#### Nachpolymerisation

**[0061]** Zu der oben beschriebenen Reaktionsmischung gab man dann 112,2 g einer 2%igen wässrigen Natriumpersulfat-Lösung innerhalb von 60 Minuten. Danach rührte man die Reaktionsmischung noch 60 Minuten bei 80°C, ließ sie dann auf 25°C abkühlen und filtrierte sie über ein 500µm- und ein 125µm-Maschensieb, um das Koagulat (7 g) zu entfernen. Man erhielt eine wässrige Polymerdispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser der Polymerteilchen von 64 nm. Wie Elmi-Aufnahmen an pulverförmigen Polymerteilchen gezeigt haben, die durch Trocknen der wässrigen Dispersion erhalten wurden, umhüllte der UV-Absorber die Polymerteilchen.

#### Beispiel 3

##### Herstellung der UV-Absorber Monomer-Lösung

**[0062]** In einer Mischung aus 225,7 g Methylmethacrylat und 11,9 g Stearylacrylat wurden 47,5 g des pulverförmigen UV-Absorbers 4-n-Octyloxy-2-hydroxy-benzophenon bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten gelöst.

##### Herstellung der Miniemulsion

**[0063]** Diese Lösung wurde dann in eine wässrige Lösung aus 4,8 g einer 15%igen wässrigen Natriumlaurylsulfatlösung in 626,4 g Wasser eingetragen und emulgiert. Die so hergestellte Makroemulsion wurde dann durch dreimaliges Passieren durch einen APV-Gaulin Hochdruckhomogenisator auf eine Tröpfchengröße von ca. 200 nm gebracht. Die Miniemulsion war lagerstabil.

##### Vernetzung und Vorpolymerisation

**[0064]** 219,8 g (24% der Gesamtmenge) der Miniemulsion wurden in einem Reaktor vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Bei 80°C wurden dann 0,7 g einer 1 %igen wässrigen Lösung von Dissolvine E-Fe13 (Eisen-II-sulfatlösung) und 2,9 g einer 5%igen wässrigen Lösung Natriumpersulfat auf einmal zugegeben. Anschließend dosierte man 696,3 g (76% der Gesamtmenge) der Miniemulsion und gleichzeitig in einem getrennten Zulauf eine gerührte Mischung (Emulsion) aus 23,8g Wasser und 11,9 g Pentaerythrit-tetraacrylat innerhalb von jeweils 60 Minuten. Danach rührte man das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten bei 80°C. Nach dieser Zeit waren erst ca. 10% der Monomeren polymerisiert.

#### Polymerisation

**[0065]** Um die Monomeren weitgehend zu polymerisieren, dosierte man zu der auf 80°C erhitzten Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 60 Minuten 44,6 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Natriumpersulfat, rührte die Mischung zur Nachpolymerisation anschließend noch 60 Minuten bei 80°C, ließ sie dann auf 25°C abkühlen und filtrierte sie über ein 500µm- und ein 125µm-Maschensieb, um das Koagulat zu entfernen.

**[0066]** Man erhielt eine wässrige Polymerdispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser der Polymerteilchen von 61 nm. Wie Elmi-Aufnahmen an pulverförmigen Polymerteilchen gezeigt haben, die durch Trocknen der wässrigen Dispersion erhalten wurden, umhüllte der UV-Absorber die Polymerteilchen.

## Beispiel 4

**[0067]** Die wässrige Polymerdispersion, die gemäß Beispiel 3 hergestellt wurde, wurde zu einem Pulver getrocknet. In einem Zweischnellenextruder compoundingierte man anschließend bei einer Temperatur von 200°C 96,88 Teile Polyethylen (Lupolen®1840 D) mit 3,12 Teilen des aus der Dispersion erhaltenen Pulvers und verarbeitete dann das Granulat zu einer Folie mit einer Dicke von 100 µm. An dieser Folie wurde zunächst das Null-UV-vis-Spektrum zwischen 200 und 800 nm gemessen. Die Folie wurde dann nach ISO 4892-2 bewittert. Nach den in der Tabelle jeweils angegebenen Zeiten wurde die Transmission bei  $\lambda_{\text{max}}$  265 nm gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

## Vergleichsbeispiel 1

**[0068]** Beispiel 4 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass man anstelle des Pulvers, das aus der gemäß Beispiel 3 hergestellten wässrigen Dispersion gewonnen wurde, jetzt 0,5 % des UV-Absorbers 4-n-Octyloxy-2-hydroxy-benzophenon in Polyethylen einarbeitete, daraus eine Folie herstellte, sie ebenfalls nach ISO 4892-2 bewitterte und nach den in der Tabelle angegebenen Zeiten bezüglich der Transmission untersuchte.

Tabelle

| Probe gemäß               | Transmission bei $\lambda_{\text{max}}$ 265 nm [%] nach |       |       |       |                       | Verlust an Absorption bei<br>265 nm [%] nach 2000h |
|---------------------------|---------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------|----------------------------------------------------|
|                           | 0                                                       | 1000h | 2000h | 3000h | 4000h                 |                                                    |
| Beispiel 4                | 32                                                      | 34    | 34    | 38    | 47                    | - 1,5                                              |
| Vergleichs-<br>Beispiel 1 | 32                                                      | 43    | 75    | 68    | Folie war<br>zerstört | - 63                                               |

## Patentansprüche

1. Effektstoffe enthaltende, wässrige Polymerdispersionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen von < 500 nm, wobei die Polymerteilchen eine aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaute Polymermatrix als Kern enthalten, auf dessen Oberfläche zumindest teilweise ein Effektstoff angeordnet ist, der in den Monomeren löslich ist, die die Polymermatrix der Teilchen bilden.

2. Effektstoffe enthaltende, wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Effektstoffe als Schale um den Kern der Polymerteilchen angeordnet sind.

3. Effektstoffe enthaltende, wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Effektstoffe 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Polymermatrix beträgt.

4. Effektstoffe enthaltende, wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Effektstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe der UV-Absorber, organischen Farbstoffe, optischen Aufheller, Stabilisatoren für organische Polymere, IR-Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Alkenylbernsteinsäureanhydride, Pharmawirkstoffe, Biozide und Agrochemikalien.

5. Effektstoffe enthaltende, wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern der dispergierten Teilchen im Wesentlichen aus einem Polymer aus

(a) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit von > 0,01 g/l (bei 25°C und 1 bar),

(b) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von < 0,01 g/l (bei 25°C und 1 bar) und gegebenenfalls

(c) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomer mit wenigstens zwei Doppelbindungen aufgebaut ist.

6. Effektstoffe enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierten Polymerteilchen
- (a) 50 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Monomeren A,
  - (b) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Monomeren B und
  - (c) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Monomeren C
- in einpolymerisierter Form enthalten.
7. Effektstoffe enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierten Polymerteilchen aus einem Polymer aus
- (a) Methylmethacrylat, Styrol, Vinylacetat, Methylacrylat, Ethylmethacrylat, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
  - (b) Laurylacrylat, Palmitylacrylat und/oder Stearylacrylat und gegebenenfalls
  - (c) Butandioldiacrylat, Divinylbenzol und/oder Pentaerythritetraacrylat
- aufgebaut sind.
8. Effektstoffe enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierten Polymerteilchen aus einem Polymer aus
- (a) Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat und/oder Acrylsäure,
  - (b) Stearylacrylat und/oder Palmitylacrylat und
  - (c) Butandioldiacrylat, Pentaerythritetraacrylat und/oder Pentaerythrittriacrylat
- aufgebaut sind.
9. UV-Absorber als Effektstoffe enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierten Polymerteilchen aus einem Polymer aus
- (a) Methylmethacrylat oder Methylmethacrylat und Acrylsäure,
  - (b) Stearylacrylat und
  - (c) Butandioldiacrylat, Pentaerythritetraacrylat und/oder Pentaerythrittriacrylat
- aufgebaut und mit einer Schale aus dem UV-Absorber 4-n-Octyloxy-2-hydroxibenzophenon umhüllt sind.
10. Verfahren zur Herstellung von Effektstoffe enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser der dispergierten Polymerteilchen von < 500 nm durch Miniemulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Emulgieren von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Wasser in Gegenwart mindestens eines Effektstoffs und eines oberflächenaktiven Mittels eine Miniemulsion mit einer mittleren Teilchengröße der emulgierten Teilchen von < 500 nm herstellt, und sie derart in Gegenwart mindestens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert, dass zunächst nur maximal 50 % der Monomeren polymerisieren, die sich in der Polymerisationszone befinden und wobei die Effektstoffe an die Oberfläche der emulgierten Teilchen wandern, und die Polymerisation erst nach weitgehender oder vollständiger Ansammlung der Effektstoffe auf der Oberfläche der entstehenden Polymerteilchen zu Ende führt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst eine Miniemulsion aus den Monomeren
- (a) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit von > 0,01 g/l (bei 25°C und 1 bar),
  - (b) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von < 0,01 g/l (bei 25°C und 1 bar) und gegebenenfalls
  - (c) mindestens einem ethylenisch ungesättigtem Monomer C mit wenigstens zwei Doppelbindungen,
- die mindestens einen Effektstoff enthalten, mindestens einem Emulgator und mindestens einer hydrophoben organischen Verbindung mit einer Wasserlöslichkeit von < 0,1 g/l (bei 25°C und 1 bar) herstellt, die Monomeren der Miniemulsion dann bis zu einem Umsatz von höchstens 50 % polymerisiert, anschließend eine wässrige Makroemulsion mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers C mit wenigstens zwei Doppelbindungen im Molekül zugibt und die Polymerisation nach weitgehender Ansammlung der Effektstoffe auf der Oberfläche der entstehenden Polymerteilchen zu Ende führt.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man bis zu maximal 40 Gew.-% der Miniemulsion in einer Polymerisationszone vorlegt, den vorgelegten Teil der Miniemulsion dann auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und eine solche Menge an Polymerisationsinitiator zusetzt, die ausreicht, um maximal 50 % der vorgelegten Monomeren zu polymerisieren, dann eine wässrige Makroemulsion mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers C mit wenigstens zwei Doppelbindungen im Molekül zugibt und nach weitgehender Ansammlung der Effektstoffe auf der Oberfläche der entstehenden Polymerteilchen die Po-

lymerisation durch weitere Zugabe mindestens eines Polymerisationsinitiators zu Ende führt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsion in einer Menge von maximal 30 Gew.-% zusammen mit einer solchen Menge an Polymerisationsinitiator vorlegt, die ausreicht, um 5 bis 25 % der vorgelegten Monomeren zu polymerisieren.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsion in einer Menge von maximal 25 Gew.-% zusammen mit einer solchen Menge an Polymerisationsinitiator vorlegt, die ausreicht, um maximal 15 der vorgelegten Monomeren zu polymerisieren.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einer auf Polymerisationstemperatur erhitzten Mischung aus einer vorgelegten, mindestens einen Effektstoff enthaltenden Miniemulsion aus den Monomeren (a) und (b) und Polymerisationsinitiator, der für die Initiierung von maximal 25 % der vorgelegten Monomeren ausreicht, die verbliebenen Anteile dieser Miniemulsion und eine wässrige Mischung eines Monomers (c) zufügt und nach dem Verbrauch des zugesetzten Initiators durch Polymerisation weiteren Polymerisationsinitiator zur Polymerisation der restlichen Monomeren zusetzt.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einer auf Polymerisationstemperatur erhitzten Mischung aus einer vorgelegten, mindestens einen Effektstoff enthaltenden Miniemulsion aus den Monomeren (a) und (b) und Polymerisationsinitiator, der für die Initiierung von maximal 15 der vorgelegten Monomeren ausreicht, die verbliebenen Anteile dieser Miniemulsion und eine wässrige Makroemulsion eines Monomers (c) zufügt und nach dem Verbrauch des zugesetzten Initiators durch Polymerisation weiteren Polymerisationsinitiator zur Polymerisation der restlichen Monomeren zusetzt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man als Monomere der Gruppe

(a) Methylmethacrylat, Styrol, Vinylacetat, Methylacrylat, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

(b) Laurylacrylat, Palmitylacrylat und/oder Stearylacrylat und

(c) Butandioldiacrylat, Divinylbenzol und/oder Pentaerythrittetraacrylat einsetzt.

18. Effektstoffe enthaltende Polymerpulver, erhältlich durch Verdampfen der flüchtigen Bestandteile einer wässrigen Effektstoffe enthaltenden Polymerdispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

19. Effektstoffe enthaltende Polymerpulver nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Effektstoff einen UV-Absorber, vorzugsweise 4-n-Octyloxy-2-hydroxy-benzophenon, enthalten.

20. Verwendung von Effektstoffe enthaltendem Polymerpulver nach Anspruch 18 oder 19 zur Stabilisierung von Polymeren gegen die Einwirkung von UV-Strahlung, Sauerstoff und Wärme, in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen, in Lackschichten, bei der Herstellung von Papier, Leder oder Textilien und in Formulierungen für die Tierernährung.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Figur 1

