



(51) МПК
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 9/00 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009101044/05, 07.06.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.06.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

15.06.2006 GB 0611849.1

20.07.2006 GB 0614405.9

(43) Дата публикации заявки: **20.07.2010** Бюл. № 20

(45) Опубликовано: **10.03.2012** Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **GB 2205088 A, 30.11.1988. EP 0870731 A1, 14.10.1998. RU 2271993 C2, 20.03.2006. US 5567754 A, 22.10.1996. EP 1256550 A1, 13.11.2002. US 5391609 A, 21.02.1995. DE 4015054 A1, 15.11.1990.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **15.01.2009**

(86) Заявка РСТ:
GB 2007/002115 (07.06.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/144577 (21.12.2007)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

ТУЛИ Ян Роберт (GB),

ГИБСОН Робин Риядх (GB)

(73) Патентообладатель(и):

КРОДА ИНТЕРНЭШНЛ ПиЭлСи (GB)

(54) КОМПОЗИЦИЯ, ПОГЛОЩАЮЩАЯ УФ-ИЗЛУЧЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к УФ-поглощающей полимерной композиции, широко применяемой для получения УФ-поглощающих полимерных пленок для сельского хозяйства и упаковок, пищевых контейнеров, волокон, тканей. Описывается полимерная УФ-поглощающая композиция, имеющая отношение E_{308}/E_{524} больше 10 и коэффициент затухания E_{524} при 524 нм меньше 2,0 л/г/см. Указанная композиция

содержит органическую смолу, частицы диоксида титана и дисперсионную среду. Частицы диоксида титана в дисперсионной среде имеют средний объемный диаметр менее 85 нм. Дисперсионная среда, предпочтительно, выбирается из группы, состоящей из глицериновых простых эфиров, глицериновых сложных эфиров, алкиламидов, алканоламинов и их смесей. Предлагается также способ получения указанной УФ-поглощающей композиции, включающий

получение (i) маточной композиции с концентрацией частиц диоксида титана от 1 до 50% от общей массы маточной смеси, и смешивание маточной композиции с подложечной органической смолой, или получение (ii) дисперсии частиц диоксида титана в органической дисперсионной среде, содержащей по меньшей мере 35% частиц диоксида титана от общей массы дисперсии, и введение дисперсии непосредственно в

подложечную органическую смолу. Концентрация органической среды в композиции составляет от 20 до 95% мас. от общей массы композиции. Предложенная композиция позволяет придать полученным на ее основе полимерным материалам эффективную УФ-абсорбцию и прозрачность, достаточную нетоксичность и биоразлагаемость. 4 н. и 12 з.п. ф-лы, 6 пр.

R U 2 4 4 4 5 4 2 C 2

R U 2 4 4 4 5 4 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 9/00 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009101044/05, 07.06.2007**

(24) Effective date for property rights:
07.06.2007

Priority:

(30) Priority:
15.06.2006 GB 0611849.1
20.07.2006 GB 0614405.9

(43) Application published: **20.07.2010 Bull. 20**

(45) Date of publication: **10.03.2012 Bull. 7**

(85) Commencement of national phase: **15.01.2009**

(86) PCT application:
GB 2007/002115 (07.06.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/144577 (21.12.2007)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**TULI Jan Robert (GB),
GIBSON Robin Rijadkh (GB)**

(73) Proprietor(s):

KRODA INTERNEhShNL PiEhSi (GB)

(54) **UV ABSORBING COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: described is a polymeric UV absorbing composition, having E_{308}/E_{524} ratio greater than 10 and attenuation coefficient E_{524} at 524 nm less than 2.0 l/g/cm. Said composition contains an organic resin, titanium dioxide particles and a dispersion medium. The titanium dioxide particles in the dispersion medium have average volumetric diameter less than 85 nm. The dispersion medium is preferably selected from a group consisting of glycerine ethers, glycerine esters, alkylamides, alkanolamines and mixtures thereof. The invention also discloses a method of obtaining said UV absorbing composition, involving

preparation of (i) a mother composition with titanium dioxide particle concentration of 1-50% of the total weight of the mother batch, and mixing the mother composition with a substrate organic resin, or obtaining (ii) a dispersion of titanium dioxide particles in an organic dispersion medium containing at least 35% titanium dioxide particles per total weight of the dispersion, and directly adding the dispersion into the substrate organic resin. Concentration of the organic medium in the composition ranges from 20 to 95% of the total weight of the composition.

EFFECT: composition endows polymer materials with effective UV absorption and transparency, as well as nontoxicity and biodegradability.

16 cl, 6 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к полимерной композиции, поглощающей УФ-излучение, и, в частности, к полученной с использованием маточной композиции, включающей в себя органическую смолу, органическую диспергирующую среду и частицы диоксида титана.

Уровень техники по изобретению

Пластмассовые маточные композиции хорошо известны. Они обычно содержат органическую смолу и пигмент, подходящий для использования в качестве пигментного концентрата для разбавления или «ввода» в различные непигментированные пластики или полимерные материалы. Маточная смесь или пигментный концентрат предназначен для его разведения в объемном пластике, чтобы придать непрозрачность и, если нужно, цвет или другое функциональное свойство конечной композиции. Маточная техника часто используется в качестве способа введения в пластики таких добавок, как антиадгезивы, биоциды, теплостабилизаторы, светостабилизаторы, пигменты и поглотители УФ-излучения. Такие добавки необходимы для преодоления физических ограничений пластических материалов, таких как, например, разложение под воздействием света.

В качестве альтернативы использования маточных смесей могут применяться системы жидких носителей для введения упомянутых добавок в полимеры, например, во время инъекционного формования и формования раздувом. Добавка предварительно диспергируется в жидком носителе, обычно в присутствии агента, облегчающего смешение, перед ее введением в полимерную смолу.

Во многих областях применения требуются пластики для использования в жестких условиях, например, на открытом воздухе. В таких окружающих условиях пластики без стабилизирующих добавок будут стареть и обесцвечиваться из-за воздействия на них сочетания тепловой нестабильности, световой нестабильности, погодных условий (например, попадания воды) и других химических воздействий (например, кислотного дождя). Такое старение будет иметь губительное воздействие как на внешний вид, так и на функцию применяемого полимера. Светостабилизаторы являются классом добавок, которые часто используются для замедления скорости деградации непрозрачных (полупрозрачных или прозрачных) пластиков под воздействием видимого и особенно УФ-излучения там, где не могут применяться другие защитные материалы (например, пигментированный диоксид титана). В областях применения, где используется пластик с тонким поперечным сечением, такой как пленки, светостабилизацию часто трудно обеспечить, так как требующиеся уровни светостабилизатора часто имеют нежелательное воздействие на физические свойства пленок во время их изготовления, или во время их использования. Более того, органические соединения, служащие светостабилизаторами, должны быть химически стабильны по своей природе, что может быть отрицательным свойством, когда учитывается токсичность или биоразлагаемость, особенно для биоразлагаемых полимеров.

Оксиды металлов, такие как диоксид титана, использовались в качестве ослабителей ультрафиолетового света в таких областях применения, как пластиковые пленки и смолы, но существующие материалы или имеют недостаточное поглощение УФ-излучения, и/или недостаточную прозрачность, и/или не сохраняют эти свойства в течение времени.

Следовательно имеется потребность в полимерном материале, который бы проявлял и сохранял как эффективное поглощение УФ-излучения, так и прозрачность,

был слаботоксичным или нетоксичным при использовании и/или достаточно биоразлагаемым.

Сущность изобретения

Неожиданно была обнаружена улучшенная полимерная и маточная композиция, которая обеспечивает преодоление или достаточное уменьшение по меньшей мере одной из упомянутых проблем.

Соответственно, настоящее изобретение предлагает полимерную УФ-поглощающую композицию, имеющую отношение E_{308}/E_{524} больше 10, которая включает в себя органическую смолу и частицы диоксида титана.

Изобретение также предлагает маточную композицию, включающую в себя органическую смолу, органическую дисперсионную среду и частицы диоксида титана.

Изобретение к тому же предлагает способ получения маточной композиции, который включает в себя смешивание дисперсии частиц диоксида титана в органической дисперсионной среде с органической смолой.

Изобретение к тому же еще предлагает способ получения полимерной УФ-поглощающей композиции, имеющей отношение E_{308}/E_{524} больше 10 и включающей в себя органическую смолу и частицы диоксида титана, при этом способ включает в себя этапы обеспечения (i) маточной композиции, включающей в себя органическую смолу, органическую дисперсионную среду и частицы диоксида титана, и смешивание маточной композиции с подложечной органической смолой, или (ii) дисперсии частиц диоксида титана в органической дисперсионной среде и введение этой дисперсии непосредственно в подложечную органическую смолу.

В одном воплощении настоящего изобретения полимерная УФ-поглощающая композиция может быть получена с использованием маточной композиции, как она здесь определена.

Органическая смола, которая присутствует в маточной композиции, может быть любой органической смолой, подходящей для введения в пластики или полимерные материалы. Она может быть термопластичной смолой или терморезактивной смолой, как известно специалисту в этой области техники.

Примеры подходящих термопластичных смол включают в себя поливинилхлорид и его сополимеры, полиамиды и их сополимеры, полиолефины и их сополимеры, полистиролы и их сополимеры, поливинилиденфторид и его сополимеры, акрилонитрилбутадиенстирол, полиоксиметилен и производные ацетала, полибутилентерефталат и гликолевые производные, полиэтилентерефталат и гликолевые производные, полиакрилатамидный нейлон (предпочтительно нейлон 11 или 12), полиакрилонитрил и его сополимеры, поликарбонат и его сополимеры. Полиэтилен и полипропилен, которые могут быть модифицированы прививкой карбоновой кислоты или ангидридных групп на полимерную главную цепь, являются подходящими полиолефинами. Может быть использован полиэтилен низкой плотности. Поливинилхлорид может быть пластифицирован, и он предпочтительно является гомополимером винилхлорида.

Примерами терморезактивных смол, которые могут использоваться, являются эпоксидные смолы, полиэфирные смолы, гибридные эпоксидно-полиэфирные смолы, уретановые смолы и акриловые смолы.

Органическая смола является предпочтительно смолой, выбранной или полимеризованной из следующих полимеров или мономеров, которые часто используются для полимерных пленок или с биоразлагаемыми свойствами, или без них; алкилвиниловыми спиртами, алкилвиниловыми ацетатами, углеводами, казеином,

коллагеном, целлюлозой, ацетатом целлюлозы, глицерином, лигнином, полиэтиленом низкой плотности, линейным полиэтиленом низкой плотности, нейлоном, полиалкиленовыми эфирами, полиамидами, полиангидами, полибутиленадипатом/терефталатом, полибутиленсукцинатом, полибутиленсукцинатом/адипатом, поликапролактоном, полиэфирами, полиэфиркарбонатом, полиэтиленсукцинатом, полиэтилентерефталатом, полиглицерином, полиоксиалканоатами, полиоксибутиратом, полипропиленом, полилактатами, полисахаридами, политетраметиленадипатом/терефталатом, поливиниловым спиртом, поливинилдиенхлоридом, протеинами, соевым протеином, триглицеридами и их вариантами или сополимерами.

Органическая смола предпочтительно имеет точку плавления выше 40°C, более предпочтительно в диапазоне от 50 до 500°C, особенно от 75 до 400°C и особенно от 90 до 300°C. Органическая смола имеет предпочтительно температуру стеклования (T_g) в диапазоне от -200 до 500°C, более предпочтительно от -150 до 400°C и особенно от -125 до 300°C.

Концентрация органической смолы предпочтительно в диапазоне от 20 до 95%, более предпочтительно от 30 до 90%, особенно от 40 до 80% и особенно от 50 до 70% мас. от общей массы маточной композиции.

Частицы диоксида титана, используемые в настоящем изобретении, могут включать в себя по существу чистый диоксид титана, но предпочтительно с покрытием.

В одном воплощении изобретения частицы имеют неорганическое покрытие предпочтительно из оксида алюминия, оксида циркония или оксида кремния или их смеси, такое как из оксида алюминия и оксида кремния. Количество неорганического покрытия, желательно оксида алюминия, предпочтительно в диапазоне от 2 до 25%, более предпочтительно от 4 до 20%, особенно от 6 до 15%, и особенно от 8 до 12% мас., рассчитанное по отношению к массе внутренних частиц диоксида титана.

Диоксид титана, используемый в настоящем изобретении, является предпочтительно гидрофобным. Гидрофобность диоксида титана может быть определена прессованием диска из порошка диоксида титана и измерением угла контакта капли воды, помещенной на него, посредством стандартной процедуры, известной в этой области. Угол контакта гидрофобного диоксида титана предпочтительно больше 50°.

На частицы диоксида титана предпочтительно наносят покрытие, чтобы сделать их гидрофобными. Подходящими материалами для покрытия являются водоотталкивающие, предпочтительно органические, и они включают в себя жирные кислоты, предпочтительно жирные кислоты, содержащие от 10 до 20 атомов углерода, такие как лауриновая кислота, стеариновая кислота и изостеариновая кислота, соли вышеупомянутых жирных кислот, такие как натриевые соли и алюминиевые соли, такие как стеариловый спирт, и силиконы, такие как полидиметилсилоксан и замещенные полидиметилсилоксаны, и реактивные силиконы, такие как метилгидросилоксан и их полимеры и сополимеры. Стеариновая кислота и/или ее соль особенно предпочтительны. Вообще частицы обрабатываются веществом, содержащим до 25%, особенно в диапазоне от 5 до 20%, более предпочтительно от 11 до 16%, особенно от 12 до 15% и особенно от 13 до 14% мас. органического материала, предпочтительно жирной кислоты, рассчитанной по отношению к внутренним частицам диоксида титана.

В предпочтительном воплощении частицы диоксида титана покрываются как неорганическим покрытием из оксида алюминия, так и органическим покрытием, или

последовательно, или их смесью. Предпочтительно, чтобы сначала наносился оксид алюминия и затем органическое покрытие, предпочтительно из жирной кислоты и/или ее соли.

Отдельные или первичные частицы диоксида титана имеют предпочтительно игольчатую форму и длинную ось (максимальный размер или длину), и короткую ось (минимальный размер или ширину). Третья ось частиц (или глубина) предпочтительно имеет такой же размер, как и ширина.

Средняя длина частицы по числу первичных частиц диоксида титана желателно составляет меньше 125 нм, предпочтительно в диапазоне от 50 до 90 нм, более предпочтительно от 55 до 77 нм, особенно от 60 до 70 нм и особенно от 60 до 65 нм. Средняя ширина частицы по числу частиц желателно составляет меньше 25 нм, предпочтительно в диапазоне от 5 до 20 нм, более предпочтительно от 10 до 18 нм, особенно от 12 до 17 нм и особенно от 14 до 16 нм. Первичные частицы диоксида титана предпочтительно имеют среднее отношение длины к ширине $d_1:d_2$ (где d_1 и d_2 являются соответственно длиной и шириной частиц) в диапазоне от 2,0 до 8,0:1, более предпочтительно от 3,0 до 6,5:1, особенно от 4,0 до 6,0:1 и особенно от 4,5 до 5,5:1. Размер первичных частиц может быть подходящим образом измерен с помощью электронной микроскопии. Размер частиц может быть определен измерением длины и ширины частицы наполнителя, выбранной из фотографического изображения, полученного посредством просвечивающего электронного микроскопа.

Первичные частицы оксида металла имеют подходящий средний объемный диаметр частицы (эквивалентный диаметру сферы, соответствующему 50% объема всех частиц, считанных на кумулятивной кривой распределения, связывающей объемный % с диаметром частиц - часто обозначаемый как величина " $D(v,05)$ "), измеренный, как здесь описано, и составляющий величину меньше 45 нм, предпочтительно в диапазоне от 25 до 35 нм, более предпочтительно от 27 до 33 нм, особенно от 28 до 32 нм и особенно от 29 до 31 нм.

Частицы диоксида титана желателно имеют средний размер кристалла (измеренный посредством рентгеновской дифракции, как здесь описано), составляющий меньше 15 нм, предпочтительно в диапазоне от 4 до 10 нм, более предпочтительно от 5 до 9 нм, особенно от 6 до 8 нм и особенно от 6,5 до 7,5 нм.

Распределение размеров кристаллов частиц диоксида титана может быть важно, и желателно оно составляет по меньшей мере 30%, предпочтительно по меньшей мере 40%, более предпочтительно по меньшей мере 50%, особенно по меньшей мере 60% и особенно по меньшей мере 70% мас., частицы диоксида титана имеют размер кристалла в пределах одного или больше вышеупомянутых предпочтительных диапазонов среднего размера кристалла.

При образовании дисперсии частицы диоксида титана желателно имеют средний объемный диаметр частицы (эквивалентный диаметр сферы, соответствующий 50% объема всех частиц, считанный на кумулятивной кривой распределения, связывающей объемный % с диаметром частиц, часто называемой величиной " $D(v,0,5)$ ") (здесь называемой дисперсионным размером частиц), измеренной, как здесь описано, и составляющей меньше 85 нм, предпочтительно в диапазоне от 25 до 50 нм, более предпочтительно от 30 до 45 нм, особенно от 32 до 40 нм и особенно от 34 до 36 нм.

Распределение частиц диоксида титана по размерам в дисперсии может также являться важным параметром для получения маточной и УФ-поглощающей полимерной композиции, имеющей заданные свойства. В предпочтительном воплощении желателно, чтобы меньше 10% об. частиц диоксида титана имели

объемный диаметр больше, чем на 13 нм, предпочтительно больше, чем на 11 нм, более предпочтительно больше, чем на 10 нм, особенно больше, чем на 9 нм и особенно больше, чем на 8 нм ниже среднего объемного диаметра частиц. Кроме того, желательно, чтобы меньше 16% об. частиц диоксида титана имели объемный диаметр
5 больше, чем на 11 нм, предпочтительно больше, чем на 9 нм, более предпочтительно больше, чем на 8 нм, особенно больше, чем на 7 нм и особенно больше, чем на 6 нм ниже среднего объемного диаметра частиц. К тому же желательно, чтобы меньше 30% по объему частиц диоксида титана имели объемный диаметр больше на 7 нм,
10 предпочтительно больше на 6 нм, более предпочтительно больше на 5 нм, особенно больше, чем на 4 нм и особенно больше, чем на 3 нм ниже среднего объемного диаметра частиц.

Также желательно, чтобы больше 90% по объему частиц диоксида титана имели объемный диаметр меньше, чем на 30 нм, предпочтительно меньше, чем на 27 нм,
15 более предпочтительно меньше, чем на 25 нм, особенно меньше, чем на 23 нм и особенно меньше, чем на 21 нм выше среднего объемного диаметра частиц. Помимо этого желательно, чтобы больше 84% по объему частиц диоксида титана имели объемный диаметр меньше, чем на 19 нм, предпочтительно меньше, чем на 18 нм,
20 более предпочтительно меньше, чем на 17 нм, особенно меньше, чем на 16 нм и особенно меньше, чем на 15 нм выше среднего объемного диаметра частиц. Кроме того, желательно, чтобы больше 70% по объему частиц диоксида титана имели объемный диаметр меньше, чем на 8 нм, предпочтительно меньше, чем на 7 нм, более предпочтительно меньше, чем на 6 нм, особенно меньше, чем на 5 нм и особенно
25 меньше, чем на 4 нм выше среднего объемного диаметра частиц.

Дисперсионный размер частиц диоксида титана, описанный здесь, может измеряться посредством электронной микроскопии, счетчика кольтера, седиментационного анализа и статического или динамического рассеяния света.

Предпочтительны способы, основанные на седиментационном анализе. Средний размер частиц может быть определен построением кумулятивной кривой
30 распределения, дающей процент объема частиц ниже заданных размеров частиц, и измерением 50-й перцентили. Средний объемный диаметр частиц и распределение частиц диоксида титана по размерам в дисперсии подходящим образом измеряются
35 посредством измерителя размеров частиц Брукхауэна так, как здесь описано.

В особенно предпочтительном воплощении изобретения частицы диоксида титана имеют удельную площадь поверхности (ВЕТ), измеренную, как здесь описано, составляющую больше 40, более предпочтительно в диапазоне от 50 до 100, особенно
40 от 60 до 90 и особенно от 65 до 75 м²г⁻¹.

Предпочтительные частицы из диоксида титана, используемые в настоящем изобретении, являются прозрачными, желательно имеющими коэффициент затухания при 524 нм (E₅₂₄), измеренный, как здесь описано, и составляющий меньше 2,0,
45 предпочтительно в диапазоне от 0,3 до 1,5, более предпочтительно от 0,4 до 1,2, особенно от 0,5 до 1,0 и особенно от 0,6 до 0,9 л/г/см. Помимо этого, желательно, чтобы частицы диоксида титана имели коэффициент затухания при 450 нм (E₄₅₀), измеренный, как здесь описано, в диапазоне от 0,8 до 2,2, предпочтительно от 1,0 до 2,0, более предпочтительно от 1,2 до 1,8, особенно от 1,3 до 1,7 и особенно от 1,4 до 1,6 л/г/см.
50

Частицы диоксида титана проявляют эффективное УФ-поглощение, желательно имея коэффициент затухания при 380 нм (E₃₆₀), измеренный, как здесь описано, в диапазоне от 2 до 14, предпочтительно от 4 до 11, более предпочтительно от 5 до 9,

особенно от 6 до 8 и особенно от 6,5 до 7,5 л/г/см. Также желательно, чтобы частицы диоксида титана имели коэффициент затухания при 308 нм (E_{308}), измеренный, как здесь описано, в диапазоне от 38 до 55, предпочтительно от 40 до 52, более предпочтительно от 42 до 50, особенно от 44 до 48 и особенно от 45 до 47 л/г/см.

Желательно, чтобы частицы диоксида титана имели максимальный коэффициент затухания $E(\text{макс})$, измеренный, как здесь описано, в диапазоне от 50 до 70, предпочтительно от 53 до 67, более предпочтительно от 56 до 64, особенно от 58 до 62 и особенно от 59 до 61 л/г/см. Желательно, чтобы частицы диоксида титана имели $\lambda(\text{макс})$, измеренную, как здесь описано, в диапазоне от 270 до 292, предпочтительно от 274 до 288, более предпочтительно от 277 до 285, особенно от 279 до 283 и особенно от 280 до 282 нм.

Желательно, чтобы частицы диоксида титана имели отношение E_{308}/E_{524} больше 20, предпочтительно больше 40, более предпочтительно в диапазоне от 45 до 85, особенно от 50 до 75 и особенно от 55 до 65.

Желательно, чтобы частицы диоксида титана проявляли пониженную белизну и имели изменение ΔL в белизне дисперсии, содержащей частицы, измеренное, как здесь описано, составляющее меньше 7, предпочтительно в диапазоне от 1 до 6, более предпочтительно от 2 до 5 и особенно от 3 до 4. Помимо этого, частицы диоксида титана предпочтительно имеют степень белизны, измеренную, как здесь описано, составляющую меньше 100%, более предпочтительно в диапазоне от 20 до 80%, особенно от 30 до 70% и особенно от 40 до 60%.

Частицы диоксида титана предпочтительно имеют значительно сниженную светочувствительность, желательно имея показатель чувствительности к серому, измеренный, как здесь описано, меньше 7, предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 5, более предпочтительно от 0,3 до 3, особенно от 0,5 до 2 и особенно от 0,7 до 1.

Светочувствительность к серому является косвенной мерой качества слоя покрытия на сердечниковых частицах из диоксида титана, и более низкие ее величины указывают на улучшенное покрытие слоем, такое как более полное покрытие поверхности, на повышенную толщину и/или более высокую плотность слоя покрытия.

Концентрация частиц диоксида титана в маточной композиции в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 50%, более предпочтительно от 5 до 40%, особенно от 10 до 30% и особенно от 12 до 20% мас. от общей массы маточной композиции.

Частицы диоксида титана предпочтительно диспергируются в органической дисперсионной среде. Органическая дисперсионная среда предпочтительно имеет точку плавления ниже точки плавления органической смолы, более предпочтительно ниже температуры перехода (T_g) из одного состояния в другое органической смолы в маточной композиции.

Органическая дисперсионная среда предпочтительно имеет точку плавления ниже 400°C, более предпочтительно ниже 300°C, особенно ниже 270°C и особенно ниже 250°C. Дисперсионная среда является предпочтительно жидкостью при температуре окружающей среды (25°C).

Подходящие дисперсионные среды включают неполярные материалы, такие как C13-14 изопарафин, изогексадекан, парафинум ликвидум (минеральное масло), сквалан, сквален, гидрогенизированный полиизобутен, полидецен; силиконовые масла, и полярные материалы, такие как C12-15 алкилбензоат, цетеарилизононаноат, этилгексилизоостеарат, этилгексилпалмитат, изонилизононаноат, изопрпилизостеарат, изопрпилмирилат, изостеарилизостеарат,

изостеарилнеопентаноат, октилдодеканол, пентаэритритилтетраизостеарат, PPG-15 стеариловый эфир, триэтилгексилтриглицерид, декаприлилкарбонат, этилгексилстеарат, подсолнечное масло (*helianthus annus*), изопропилпалмитат, октилдодецилнеопентаноат, глицериновый моноэфир (жирной кислоты с C4-C24, например, глицериновый моностеарат, глицериновый моноизостеарат), глицериновый диэфир (жирной кислоты с C4-C24), глицериновый триэфир или триглицерид (жирной кислоты с C4-C24, например, каприловый/каприновый триглицерид или Estol 1527), этиленовый бис-амид (жирной кислоты с C4-C24, например, этиленовый бис-стеарамид), амид жирной кислоты с C4-C24 (например, эрукамид), полиглицериновый эфир (жирной кислоты с C4-C24) и кремнийорганические соединения.

Предпочтительно, дисперсионная среда выбирается из группы, состоящей из глицериновых простых эфиров, глицериновых сложных эфиров, гликолевых простых эфиров, гликолевых сложных эфиров, алкиламидов, алканоламидов и их смесей. Более предпочтительно, дисперсионной средой является глицериновый моностеарат, глицериновый моноизостеарат, диэтаноламин, амид стеариновой кислоты, амид олеиновой кислоты, амид эруковой кислоты, бегенамид, этиленовый бис-стеарамид, этиленовый бис-изостеарамид, полиглицериновый стеарат, полиглицериновый изостеарат, полигликолевый эфир, триглицерид или их смеси.

Концентрация органической дисперсионной среды в маточной композиции в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 50%, более предпочтительно от 5 до 40%, особенно от 12 до 30% и особенно от 15 до 25% мас. от общей массы маточной композиции.

В предпочтительном воплощении настоящего изобретения дисперсный диоксид титана формируют в суспензию, более предпочтительно в жидкую дисперсию в упомянутой выше подходящей органической дисперсионной среде. Эта предварительно приготовленная дисперсия может затем смешиваться с упомянутой выше органической смолой.

Под жидкой дисперсией подразумевается настоящая дисперсия, т.е. такая, в которой твердые частицы устойчивы к агрегированию. Частицы в дисперсии сравнительно равномерно диспергированы и являются стойкими к оседанию при стоянии, но если некоторое оседание все же происходит, частицы можно легко снова диспергировать простым взбалтыванием.

Дисперсия может также содержать диспергирующий агент для улучшения ее свойств. Диспергирующий агент желателен присутствует в диапазоне от 1 до 30%, предпочтительно от 2 до 20%, более предпочтительно от 9 до 20%, особенно от 11 до 17% и особенно от 13 до 15% мас. от общей массы частиц диоксида титана.

Подходящие дисперсионные агенты включают замещенные карбоновые кислоты, омыляющие основания и полиоксикислоты. Обычно диспергирующим агентом может быть агент с формулой X.CO.AR, в которой А является двухвалентной сшивающей группой, R - первичной, вторичной или третичной аминогруппой или ее солью с кислотой или группой в виде четвертичной аммониевой соли, и X - остаток полиэфирной цепи, который вместе с -СО-группой получают из оксикарбоновой кислоты с формулой HO-R'-COOH. Примерами типичных диспергирующих агентов являются агенты, которые основаны на рицинолевой кислоте, оксистеариновой кислоте, гидрогенизированной касторовой жирной кислоте, которая содержит кроме 12-оксистеариновой кислоты небольшие количества стеариновой кислоты и пальмитиновой кислоты. Также могут использоваться диспергирующие агенты, основанные на одном или больше полиэфиров или солей оксикарбоновой кислоты и

карбоновой кислоты, свободных от оксигрупп. Могут быть использованы соединения с различными молекулярными массами.

Другими подходящими диспергирующими агентами являются моноэфиры алканоламидов жирных кислот и карбоновые кислоты и их соли. Алканоламиды основаны, например, на этаноламине, пропаноламине или на аминоэтилэтаноламине. Альтернативные диспергирующие агенты являются агентами, основанными на полимерах или сополимерах акриловых или метакриловых кислот, например на блок-сополимерах таких мономеров. Другими диспергирующими агентами аналогичной общей формулы являются агенты, имеющие эпоксидные группы в составляющих радикалах, таких, которые основаны на этилированных эфирах фосфорной кислоты. Диспергирующий агент может быть одним из агентов, коммерчески называемых гипердиспергаторами. Полиоксистеариновая кислота является особенно предпочтительным диспергирующим агентом.

Желательно, чтобы дисперсии, используемые в настоящем изобретении, содержали по меньшей мере 35%, предпочтительно по меньшей мере 40%, более предпочтительно по меньшей мере 45%, особенно по меньшей мере 50%, особенно по меньшей мере 55% и обычно до 60% мас. частиц диоксида титана от общей массы дисперсии.

Концентрация дисперсии диоксида титана в маточной композиции в соответствии с настоящим изобретением находится предпочтительно в диапазоне от 5 до 80%, более предпочтительно от 10 до 70%, особенно от 20 до 60% и особенно от 30 до 50% мас. от общей массы маточной композиции.

Маточная и УФ-поглощающая полимерная композиция в соответствии с настоящим изобретением могут также содержать другие добавочные компоненты, часто используемые в таких композициях, как пигменты, красители, катализаторы и ускорители затвердевания, добавки для управления текучестью, пеногасители, матирующие вещества, антиоксиданты, вещества, предохраняющие от проскальзывания и особенно другие УФ-поглощающие агенты.

Маточная и УФ-поглощающая полимерная композиция могут содержать частицы диоксида титана, описанные здесь как единственный УФ-поглотитель, или частицы диоксида титана могут использоваться совместно с другими поглотителями УФ, такими как другие оксиды металлов, и/или органические соединения, и/или металлоорганические комплексы. Например, частицы диоксида титана могут использоваться вместе с другими коммерчески доступными частицами диоксида титана и/или частицами оксида цинка.

Частицы диоксида титана и дисперсии, описанные здесь, могут использоваться в двоичных, третичных или дальнейших многократных комбинациях с органическими УФ-поглотителями, такими как бензофеноны, бензотриазолы, триазины, несвязанные бензоаты, несвязанные амины или координационные никельорганические комплексы. Примеры таких органических УФ-поглощающих материалов включают 2-окси-4-н-бутилоктилбензофенон, 2-окси-4-метоксибензофенон, 2-(2'-окси-3',5'-ди-трет-амилфенил)бензотриазол, 2-(2'-окси-3',5'-ди(1,1-диметилбензил))-2Н-бензотриазол, бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пипериденил)себацинат и [2,2'-тиобис(4-трет-октилфенолат)]N-бутиламин-никель.

Концентрация органического УФ-поглотителя в маточной композиции предпочтительно находится в диапазоне от 0,1 до 50%, более предпочтительно от 1 до 40%, особенно от 5 до 30% и особенно от 10 до 20% мас. от общей массы маточной композиции.

Обычно нужно тщательно смешивать ингредиенты маточной композиции по

изобретению для достижения удовлетворительного гомогенного законченного концентрата. Обычно используемые способы получения тщательной смеси включают в себя смешивание в расплаве и сухое смешивание.

5 В процессе смешивания в расплаве сухие ингредиенты (например, органическая смола и другие добавки) отмеряются взвешиванием в мешалку периодического действия, такую как высокопроизводительная импеллерная мешалка, мешалка средней производительности с лемешными лопастями или барабанная мешалка. Время смешивания зависит от применяемого оборудования. Для высокопроизводительных мешалок время смешивания обычно находится в диапазоне от 1 до 5 минут, и время смешивания в барабанном смесителе часто находится в диапазоне от 30 до 60 минут. Предварительно приготовленную смесь, полученную таким образом, затем смешивают вместе с жидкими ингредиентами (например, с дисперсией диоксида титана) в экструдере с большими сдвиговыми усилиями, таком как одношнековый 15 экструдер (например, месильная машина Фирмы Buss Ko [RTM]) или двухшнековый экструдер. Особенно важно обеспечить, чтобы комбинация температуры смеси и время выдержки для термореактивных композиций была такой, при которой происходило бы незначительное их затвердевание или совсем не происходило затвердевания в экструдере, хотя температура обычно слегка выше точки плавления органической смолы. Соответствующая температура обработки выбирается так, чтобы она соответствовала смоле, присутствующей в композиции, но она обычно находится в диапазоне от 60 до 300°C.

25 Время выдержки в экструдере обычно находится в диапазоне от 0,5 до 2 минут. Полученную смесь затем обычно экструдируют через головку для единичной нити. Экструдированный материал обычно быстро охлаждают водяным охлаждением, например в водяном чане, и разделяют на гранулы или чипсы размером от около 5 до 10 мм. Эти гранулы или чипсы могут затем высушиваться или еще дальше 30 измельчаться до подходящего размера частиц с использованием общеизвестной техники, которая необходима для этого. Часто термопластичные смолы нужно измельчать с использованием криогенной техники.

Маточные композиции могут также приготавливаться посредством сухого смешивания и эта техника особенно подходит там, где органической смолой является 35 пластифицированный поли(винилхлорид). Все ингредиенты перемешиваются в высокоскоростном смесителе при повышенной температуре для достижения тщательного смешивания.

Желательно, чтобы маточная композиция, полученная в соответствии с 40 изобретением, была без отверстий и пустот, возникающих из-за наличия влаги или летучих веществ в маточной композиции во время смешивания. Способы предотвращения этого (отвод газов и паров из цилиндров смешивающих экструдеров посредством вакуума и т.д.) хорошо известны в этой области техники.

Желательно, чтобы маточная композиция в соответствии с настоящим 45 изобретением имела коэффициент затухания при 524 нм (E_{524}), измеренный, как здесь описано, составляющий меньше 2,0, предпочтительно в диапазоне от 0,3 до 1,5, более предпочтительно от 0,4 до 1,2, особенно от 0,5 до 1,0 и особенно от 0,6 до 0,9 л/г/см.

Маточная композиция обладает эффективным УФ-поглощением, желательно имея 50 коэффициент затухания при 308 нм (E_{308}), измеренный, как здесь описано, величиной больше 20, предпочтительно в диапазоне от 25 до 55, более предпочтительно от 30 до 50, особенно от 35 до 45 и особенно от 37 до 43 л/г/см.

В особенно предпочтительном воплощении настоящего изобретения желательно,

чтобы маточная композиция имела отношение E_{308}/E_{524} больше 10, предпочтительно больше 20, более предпочтительно больше 30, особенно больше 40 и особенно в диапазоне от 50 до 70.

5 Удивительной отличительной особенностью настоящего изобретения является то, что маточная композиция, содержащая частицы диоксида титана, может быть
получена с отношением E_{308}/E_{524} желательно по меньшей мере 45%, предпочтительно
по меньшей мере 55%, более предпочтительно по меньшей мере 65%, особенно по
10 по меньшей мере 75% и особенно по меньшей мере 85% исходной величины для частиц
диоксида титана (измеренной, как здесь описано (в дисперсии)).

Маточная композиция в соответствии с изобретением подходит для введения в
подложечную смолу с использованием любого способа, обычно применяемого для
пигментации подложек посредством маточных смесей. Точная природа подложки или
15 второй органической смолы часто будут определять оптимальные условия для ее
применения. Подходящая температура для ввода и применения зависит главным
образом от используемой реальной смолы или смол и легко определяется
специалистом в этой области техники. Подложечная смола может быть
термопластичной или термореактивной смолой. Подходящие подложечные смолы, в
20 которых используются маточные смеси, включают в себя поли(винилхлорид) и его
сополимеры, полиолефины и их сополимеры, полистиролы и их сополимеры,
поли(винилиденфторид) и его сополимеры, акрилонитрилбутадиенстирол,
полиоксиметиленовые и ацетальные производные, полибутилентерефталатные и
25 гликолизные производные, полиэтилентерефталатные и гликолевые производные,
полиакриламидный нейлон (предпочтительно нейлон 11 или 12), полиакрилонитрил и
его сополимеры, поликарбонат и его сополимеры. Полиэтилен и полипропилен,
которые могут быть модифицированы прививкой карбоновой кислоты или
ангидридных групп к основной цепи полимера, являются подходящими
30 полиолефинами. Может использоваться полиэтилен низкой плотности.
Поливинилхлорид может быть пластифицирован и предпочтительно является
гомополимером винилхлорида.

Подложечная смола или вторая органическая смола является предпочтительно
35 смолой, выбранной или полимеризуемой из следующих полимеров или мономеров,
которые часто используются для полимерных пленок или с биоразлагаемыми или без
биоразлагаемых качеств; алкилвиниловые спирты, алкилвинилацетаты, карбогидраты,
казеин, коллаген, целлюлоза, ацетат целлюлозы, глицерин, лигнин, полиэтилен низкой
40 плотности, линейный полиэтилен низкой плотности, нейлон, полиалкиленовые эфиры,
полиамиды, полиангидриды, полибутиленадипат/терефталат, полибутиленисукцинат,
полибутиленисукцинат/адипат, поликапролактон, полиэфиры, полиэфиркарбонаты,
полиэтиленисукцинат, полиэтилентерефталат, полиглицерин, полиоксиалканоаты,
полиоксибутират, полипропилен, полилактаты, полисахариды,
45 политетраметиленадипат/терефталат, поливиниловый спирт, поливинилдиенхлорид,
протеины, соевый протеин, триглицериды и их варианты или сополимеры.

Введение маточной композиции для получения заданной концентрации диоксида
титана в конечном применении может быть достигнуто барабанным смешиванием
маточной композиции с некоторым количеством совместимой разбавляющей
50 подложечной смолы. Смесь затем подается в одношнековый или в двухшнековый
смешивающий экструдер и обрабатывается, как описано выше (в контексте
приготовления маточной композиции) для получения полностью размешанной смолы
с добавками, присутствующими в концентрациях, требующихся в конечном

применении, или подается в установку профильной или пленочной экструзии, выдувания или отливки полимерной фольги или пленки для преобразования в продукт заданной формы.

5 Альтернативно, маточная и совместимая разбавляющая подложечная смола могут подаваться автоматической системой дозирования обычного типа в этой отрасли промышленности в одношнековый или двухшнековый смешивающий экструдер и обрабатываться, как описано выше, для получения полностью смешанной смолы с добавками, присутствующими в концентрациях, требующихся в конечном
10 применении; или подаваться в установку профильной или пленочной экструзии, выдувания или отливки полимерной фольги или пленки для преобразования в продукт заданной формы.

Обычно первая органическая смола (используемая в маточной смеси) является такой же, как и подложечная смола (вводимая). Однако это необязательный случай, и
15 возможно, что первая органическая смола может отличаться от подложечной или от второй органической смолы.

Данные, полученные анализом успешно вводимой маточной смеси, содержащей частицы диоксида титана, описанные здесь, предоставляют величины прозрачности, мутности, белизны, L^* , a^* , b^* , а также другие физические (например, блеск 60° и 20°), механические и токсикологические характеристики, которые или достаточно схожи с характеристиками полимера, не содержащего маточных смесей, описанных здесь, или имеют достаточную величину по своему собственному праву, так как являются
20 коммерчески применимыми. Разработаны типовые составы маточных смесей для их экономически эффективного получения, и тем самым желательно, чтобы использование добавок, предлагаемых настоящим изобретением, влияло как можно меньше на такие процессы. Это обычно оценивается путем измерения мощности, потребляемой установкой смешивания/экструзии, и производительности.

30 Применение маточной смеси при разбавлении пластика необходимо для получения материала, который не является экономически вредным для эффективности обработки и для качества конечного продукта. Качество разбавленного продукта измеряется так, как и самой маточной смеси (непрозрачность, L^* , a^* , b^* , блеск (60 и 20) и другие механические данные). Эффективность получения разбавленного продукта измеряется
35 так, как и маточной смеси (потребляемая мощность и производительность).

В альтернативном воплощении настоящего изобретения полимерная УФ-поглощающая композиция может быть получена с использованием дисперсии диоксида титана, определяемой здесь как система с жидким носителем. Системы с
40 жидким носителем обычно используются в инъекционном и выдувном формовании, но они могут быть также применимы к получению полимерных пленок или волокон.

Предварительно приготовленная дисперсия может накачиваться с использованием перистальтического, шестеренчатого или другого подходящего насоса в экструдерную секцию процесса, где она непосредственно инжектируется в полимерную смолу.
45 Подходящие полимерные смолы включают любую одну или больше подложечных или вторых органических смол, описанных здесь.

Желательно, чтобы конечная или для конечного применения полимерная УФ-поглощающая композиция, например, в виде полимерной пленки, в соответствии с
50 настоящим изобретением, имела коэффициент затухания при 524 нм (E_{524}), измеренный, как здесь описано, меньше 2,0, предпочтительно в диапазоне от 0,3 до 1,5, более предпочтительно от 0,4 до 1,2, особенно от 0,5 до 1,0, и особенно от 0,6 до 0,9 л/г/см.

Полимерная УФ-поглощающая композиция, например, в виде полимерной пленки, проявляет эффективное поглощение УФ, желательна имеющая коэффициент затухания при 308 нм (E_{308}), измеренный, как здесь описано, больше 20, предпочтительно в диапазоне от 25 до 55, более предпочтительно от 30 до 50, особенно от 35 до 45 и особенно от 37 до 43 лг/см.

Полимерная УФ-поглощающая композиция, поглощающая УФ, например, в виде полимерной пленки, имеет отношение E_{308}/E_{524} больше 10, предпочтительно больше 20, более предпочтительно больше 30, особенно больше 40 и особенно в диапазоне от 50 до 70.

Неожиданной отличительной особенностью настоящего изобретения является то, что полимерная УФ-поглощающая композиция, например, в виде полимерной пленки, может быть получена, имея отношение E_{308}/E_{524} желательна по меньшей мере 45%, предпочтительно по меньшей мере 55%, более предпочтительно по меньшей мере 65%, особенно по меньшей мере 75% и особенно по меньшей мере 85% от исходной величины для частиц диоксида титана (измеренного, как здесь описано (в дисперсии)).

В одном воплощении конечная или для конечного использования полимерная УФ-поглощающая композиция, например, в виде полимерной пленки, желательна включает в себя (i) от 60 до 99,9%, предпочтительно от 80 до 99,7%, более предпочтительно от 90 до 99,6% и особенно от 98 до 99,5% мас. органической смолы; (ii) - от 0,05 до 20%, предпочтительно от 0,1 до 10%, более предпочтительно от 0,2 до 5% и особенно от 0,3 до 2% мас. органической диспергирующей среды; и (iii) - от 0,05 до 20%, предпочтительно от 0,1 до 10%, более предпочтительно от 0,2 до 5% и особенно от 0,25 до 2% мас. частиц диоксида титана.

Полимерная УФ-поглощающая композиция по настоящему изобретению может использоваться во многих областях применения, таких как пластмассовые пленки, применяемые в сельском хозяйстве для закрывания и защиты зерновых, для упаковки продуктов питания и в медицинской практике. Эти композиции могут также использоваться как контейнеры, такие как бутылки для напитков, и для вытягивания из них волокон для изготовления одежды или других тканых продуктов, таких как ковры и материалы для занавесок.

В данном описании использовались следующие способы испытаний:

1) Измерение размеров первичных частиц диоксида титана

Малое количество диоксида титана, обычно 2 мг, впрессовывалось приблизительно в 2 капли масла в течение одной или двух минут посредством конца стальной лопаточки. Полученная суспензия разбавлялась растворителем, и решетка с углеродным покрытием, подходящая для просвечивающей электронной микроскопии, смачивалась этой суспензией и сушилась на горячей плитке. Были получены фотографии размером приблизительно 18 см × 21 см при подходящем точном увеличении. Обычно около 300-500 кристаллов было видно с промежутками около 2 диаметров. Минимальное число 300 первичных частиц было измерено с использованием прозрачной размерной решетки, состоящей из ряда кругов постепенно возрастающих диаметров, изображающих сферические кристаллы. Под каждым кругом была начертана последовательность эллипсоидных изображений, представляющих собой сфероиды равного объема и постепенно возрастающей эксцентricности. Основным способом предполагается нормальное логарифмическое распределение стандартных отклонений в диапазоне 1,2-1,6 (более широкие распределения кристаллов по размерам потребовали бы для подсчета гораздо больше кристаллов, например, порядка 1000). Способ взвеси, описанный выше, оказался

подходящим для получения почти полных дисперсных распределений первичных частиц из оксида металла при введении минимальных разрушений кристаллов. Любые остаточные агрегаты (или вторичные частицы) достаточно хорошо определены, так что на них и на любые небольшие обломки можно не обращать внимания, и

эффективны только первичные частицы, включаемые в подсчет.
 Распределения по средней длине, по средней ширине и по величине отношения длина/ширина первичных частиц диоксида титана могут быть рассчитаны, исходя из вышеприведенных замеров. Аналогичным образом может также рассчитываться

2) Измерение размеров кристаллов частиц диоксида титана

Размер кристаллов измерялся посредством расширения линий при рентгеновской дифракции (РД). Дифракционные полосы измерялись с использованием Cu-K α -излучения на дифрактометре D5000 фирмы Siemens, оснащенном детектором рассеяния энергии типа Sol-X, работающим как монохроматор. Для измерения дифракции от образца длиной 12 мм с размером ступени 0,02° и со ступенью подсчета времени 3 сек использовались программируемые прорези. Данные анализировались посредством подгонки дифракционной полосы между 22 и 48° 2 θ с группой пиков, соответствующих позициям отражения для рутила и там, где присутствовал анатаз, была дополнительная группа пиков, соответствующая этим отражениям. Процесс подгонки позволил избавиться от эффектов влияния инструментального расширения на формы дифракционных полос. Величина средневзвешенного размера кристаллов определялась для отражения рутила 110 (при приблизительно 27,4° 2 θ) на основе интегральной ширины в соответствии с принципами способа Стокса и Вильсона (В.Е. Warren, "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1969, pp.254-257).

3) Средний объемный диаметр частиц и распределение по размерам частиц диоксида титана в дисперсии

Дисперсию получали смешиванием 7,2 г полиоксистеариновой кислоты с 47,8 г каприлового/капринового триглицерида и последующим добавлением 45 г порошка диоксида титана в смесь. Эту смесь пропускали через горизонтальную шаровую мельницу, работающую с 1500 о.в.м. в течение 15 минут и содержащую шарики из оксида циркония как размалывающую среду. Дисперсия из частиц диоксида титана разбавлялась от 30 до 40 г/л смешиванием с изопропилмиририлатом. Разбавленный образец анализировался прибором для измерения размера частиц BI-XDC фирмы Brookhaven в режиме центрифугирования и измерялись средний объемный диаметр частиц и распределение частиц по размерам.

4) Удельная площадь поверхности (ВЕТ) частиц диоксида титана

Одноточечная удельная площадь поверхности (ВЕТ) измерялась посредством прибора Flowsorb II 2300 фирмы Micromeritics.

5) Изменение белизны и степени белизны

Дисперсия диоксида титана, например, полученная в 3), как описано выше, наносилась на поверхность блестящей черной карточки и стягивалась вниз с использованием стержня № 2 К для получения влажной пленки толщиной 12 микрон. Пленке давали подсохнуть при комнатной температуре в течение 10 минут и измеряли белизну покрытия на черной поверхности (L_p) с помощью колориметра CR300 фирмы Minolta. Изменение белизны ΔL рассчитывалось вычитанием белизны подложки (L_s) из белизны покрытия (L_p). Степенью белизны является процент белизны ΔL в сравнении со стандартной для диоксида титана (= 100%

величине) (прибор МТ100Т фирмы Тауса) (ex Тауса Corporation).

б) Определение коэффициента пропускания, мутности и прозрачности

Коэффициент пропускания, мутность и прозрачность полимерной пленки предпочтительно толщиной 65 мкм измерялись с использованием измерительного прибора Вук Haze-gard Plus meter (Кат. № 4725). Коэффициент пропускания определяется как отношение полностью пропускаемого света к падающему свету. Прозрачность определяется как рассеяние под малым углом. Более конкретно, прозрачность является процентом пропущенного света, который отклоняется от падающего менее чем в среднем 2,5 градуса. Мутность определяется как рассеяние под большим углом. Более конкретно, мутность является процентом пропущенного света, который отклоняется от падающего более чем на 2,5 градуса.

7) Показатель серого

Дисперсия диоксида титана приготавливалась посредством размалывания 15 г порошка диоксида титана в 85 г алкилбензоата с С12-15 в течение 15 минут в мельнице с минимотором с 5000 о.в.м. (МК М50 VSE TFV фирмы Eiger Torrance), на 70% заполненной шариками из оксида циркония размером 0,8-1,25 мм (ER120SWIDE). Свежие, приготовленные дисперсии загружались в канавку диаметром 16 мм и глубиной 3 мм в акриловых ячейках размером 65x30x6 мм. Закрывающая скользящая крышка из кварцевого стекла помещалась поверх образца для исключения его контакта с атмосферой и закреплялась в этом положении латунной защелкой. До 12 ячеек могут размещаться на вращающейся платформе, расположенной в 12 см от источника УФ-света в 75 Вт (НВ 171/А с 4 лампами TL29D16/09N фирмы Philips) и облучаться в течение 120 минут. Цвет образца (величина $L^*a^*b^*$) регистрировался коммерческим колориметром (chroma meter CR-300 фирмы Minolta), который предварительно калибровался с помощью стандартной белой плитки ($L^*=97,95$). Изменение белизны ΔL^* рассчитывалось вычитанием белизны подложки перед облучением УФ-светом (L^* исходн.) из белизны подложки после облучения УФ-светом. Показатель серого рассчитывался как $\Delta L^*=L^*(\text{исходн.})-L^*(120\text{мин.})$.

8) Коэффициенты затухания

(а) Частицы диоксида титана в дисперсии

0,1 г образец дисперсии диоксида титана, например, полученной, как в 3) выше, разбавлялся 100 мл циклогексана. Этот разбавленный образец затем еще дальше разбавлялся циклогексаном в отношении образец:циклогексан 1:19. Общее разбавление было 1:20000. Разбавленный образец затем помещался в спектрофотометр (спектрофотометр Lambda 2 UV/VIS фирмы Perkin-Elmer) с 1 см длиной пути и измерялось УФ-поглощение и поглощение видимого света. Коэффициенты затухания рассчитывались посредством уравнения $A=E \cdot c \cdot l$, где A =поглощение, E =коэффициент затухания в литрах на грамм на см, c =концентрации частиц диоксида титана в граммах на литр и l =длина пути в см.

(б) Маточная композиция и полимерная УФ-поглощающая композиция

Часть 1x5 см 65 мкм пленки, например, сформированной с использованием маточной композиции из диоксида титана (полученной, как описано в примерах), помещалась в спектрофотометр (спектрофотометр Lambda 2 UV/VIS фирмы Perkin-Elmer), предварительно калиброванный пустой или контрольной пленкой, не содержащей частицы диоксида титана и удерживаемой в нужном месте специальным держателем образца. Измерения поглощения проводились в 10 произвольных позициях на пленочном образце и рассчитывались средние величины коэффициента

затухания. Изобретение иллюстрировалось следующими неограничивающими примерами.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

5 Проводилась реакция 2 молей оксихлорида титана в кислом растворе с 6 молями NaOH в водном растворе при размешивании в 3-литровой стеклянной колбе. После начальной фазы реакции температура повышалась до более 70°C нагреванием со скоростью приблизительно 1°C/мин, и размешивание продолжалось по меньшей мере еще 60 минут. Смесь затем нейтрализовали добавлением NaOH в водном
10 растворе и давали ей остыть ниже 70°C.

В полученную дисперсию добавлялся щелочной раствор алюмината натрия, эквивалентный 10,5% мас. Al₂O₃ от массы TiO₂. Во время добавления температура поддерживалась ниже 70°C. Температуру затем повышали до более 70°C и
15 размешивали по меньшей мере еще 10 минут. Затем добавляли стеарат натрия, эквивалентный 13,5% мас. стеарата от массы диоксида титана, и реакционную смесь снова размешивали по меньшей мере еще 10 минут.

Дисперсия нейтрализовалась до pH от 6,5 до 7,0 добавлением раствора соляной
20 кислоты в течение 30 минут. Нейтрализованная суспензия выдерживалась в течение 15 минут при размешивании. Суспензию затем фильтровали для получения фильтрованной лепешки, которую затем повторно промывали деминерализованной водой, пока ее электропроводность (когда небольшой образец повторно переводился в суспензию до 100 г/л) не станет меньше 500 мкс. Фильтрованную лепешку затем
25 сушили в печи при 105°C в течение 16 часов и затем микроразмалывали с помощью молотковой дробилки для получения дисперсного диоксида титана.

Дисперсию получали смешиванием 7,2 г полиоксистеариновой кислоты с 47,8 г каприлового/капринового триглицерида и последующим добавлением в смесь 45 г
30 предварительно подсушенного порошка диоксида титана с покрытием, полученного так, как описано выше. Смесь пропусклась в течение 15 минут через горизонтальную шаровую мельницу, работающую с 1500 о.в.м. и содержащую шарики из оксида циркония в качестве размалывающей среды.

Дисперсию подвергали описанным здесь тестовым процедурам, и диоксид титана
35 показывал следующие величины коэффициента затухания:

E ₅₂₄	E ₄₅₀	E ₃₀₈	E ₃₆₀	E(макс.)	λ(макс)	E ₃₀₈ /E ₅₂₄
0,9	1,4	46	7,2	60	280	51,1

40 ПРИМЕР 2

Дисперсия из диоксида титана, полученная в Примере 1, использовалась для приготовления маточной композиции на этиленвинилацетате (ЭВА). 308 г ЭВА (Evatene 2020, фирмы ex Arkema (ИТР =20, содержание винилацетата = 20%))
45 соединяли с 132 г дисперсии диоксида титана в пластиковом мешке, затем мешок встряхивали (рукой) для получения гомогенной смеси. Эту смесь затем добавляли в 16 мм двухшнековый экструдер Thermo Prism, работающий в температурном диапазоне от 85 до 100°C (в зоне подачи 85°C, в зоне сжатия 90°C и в зоне измерения 100°C). Экструдированную маточную композицию непрерывно получали с
50 производительностью 3 кг в час, и экструдат маточной композиции диаметром 16 мм сразу же охлаждался в водяном чане при температуре от 6 до 10°C. Величина крутящего момента от 35 до 40% поддерживалась в течение всей экструзии. В дальнейшем образец экструдированной маточной композиции затем обрабатывался

(отрезался) для уменьшения средней длины экструдата приблизительно до 5 мм. Полученные гранулы собирались и помещались в сушильную печь в течение 30 минут при приблизительно 40°C. В результате этого получали окончательный образец маточной композиции с составом 70% ЭВА и 30% дисперсии диоксида титана (12% TiO₂).

ПРИМЕР 3

Процедура в Примере 2 повторялась за исключением того, что вместо ЭВА использовался полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) (Exxon PL6101RQP, ИТР = 28).

Единственным изменением в условиях проведения процесса было то, что 16 мм двухшнековый экструдер работал в температурном диапазоне от 105 до 125°C (в зоне подачи 105°C, в зоне сжатия 115°C и в зоне измерения 125°C).

ПРИМЕР 4

Маточная композиция, полученная по Примеру 2, использовалась для получения пленочного образца толщиной 65 мкм из полиэтилена низкой плотности методом раздува.

Для приготовления пленки вводимую гомогенную смесь 25 г маточной композиции, приготовленную по Примеру 2, и 975 г ПЭНП (Exxon LD165BW1) выдували вручную в пластиковом мешке. Тщательно приготовленную смесь затем добавляли в 25 мм одношнековый экструдер фирмы Soco, обеспеченный трехфазным предварительным нагревом головки (В1, В2 и В3, при этом В1 расположена ближе всех к пленкообразующей головке) и трехфазным нагревом головки (Головка 1, Головка 2 и Головка 3), при этом регулируемая пленкообразующая головка имеет внешний диаметр 50 мм и внутренний диаметр 49,5 мм. Обработка проводилась с использованием условий, приведенных ниже, которые обеспечивают получение выдувной полиэтиленовой пленки толщиной 65 микронов. Пленку собирали посредством обычной колонны для пленки со складными платами и захватывающими валиками. Пленочные образцы собирались на картонных катушках вручную и сразу же помещались в полиэтиленовые мешки для хранения, чтобы избежать загрязнения статической пылью. Температура экструзии и скорость шнеков поддерживались постоянными.

УСЛОВИЯ ОБРАБОТКИ

Шнековый экструдер

В1	169°C
В2	180°C
В3	190°C
Головка 1	190°C
Головка 2	191°C
Головка 3	185°C
Выдержка полимера	5 минут
Число о.в.м. шнека	36
Ток электромотора	13 А
Выходная производительность	3,42 м/мин
Выходная производительность	52 г/мин

Физические характеристики пленки

Толщина одной пленки	65 микронов
Ширина пленки	130 мм

ПРИМЕР 5

Процедура Примера 4 повторялась за исключением того, что 25 г композиции, полученной по Примеру 3, использовались вместо того, чтобы получить ПЭНП выдувной пленочный образец толщиной 65 мкм.

ПРИМЕР 6

В качестве сравнительного примера, процедура Примера 4 повторялась за исключением того, что 1000 г ПЭНП (Exxon LD165BW1) использовались без маточной композиции для изготовления ПЭНП выдувного пленочного образца толщиной 65 мкм.

Пленки подвергались описанным здесь тестовым процедурам и показывали следующие свойства:

	E_{524}	E_{308}	E_{380}	$E(\text{макс})$	$\lambda(\text{макс})$	E_{308}/E_{524}
Пример 4	0,7	32,5	5,7	40,8	278	46,6
Пример 5	1,2	37,0	10,2	40,8	284	30,8

	Пример 4	Пример 5	Пример 6 (Сравнительн.)
Пропускаемость	92,2	90,5	92,7
Мутность	40,9	42,5	40,2
Прозрачность	30,8	30,8	32,0

Вышеприведенные примеры иллюстрируют улучшенные свойства маточной и полимерной УФ-поглощающей композиции в соответствии с настоящим изобретением.

Формула изобретения

1. Полимерная УФ-поглощающая композиция, имеющая отношение E_{308}/E_{524} больше 10 и коэффициент затухания E_{524} при 524 нм меньше 2,0 л/г/см, которая содержит органическую смолу, частицы диоксида титана и дисперсионную среду, причем частицы диоксида титана в виде дисперсии в дисперсионной среде имеют средний объемный диаметр менее 85 нм.

2. Композиция по п.1, имеющая коэффициент затухания при 308 нм (E_{308}) больше 20 л/г/см.

3. Композиция по п.1, имеющая отношение E_{308}/E_{524} больше 20.

4. Композиция по п.1, имеющая отношение E_{308}/E_{524} , составляющее по меньшей мере 55% от исходной величины отношения для частиц диоксида титана.

5. Композиция по п.1, включающая в себя (i) от 60 до 99,9 мас.% органической смолы; (ii) от 0,05 до 20% органической дисперсионной среды; и (iii) от 0,05 до 20 мас.% частиц диоксида титана.

6. Композиция по п.5, в которой дисперсионная среда выбирается из группы, состоящей из глицериновых простых эфиров, глицериновых сложных эфиров, алкиламидов, алканоламинов и их смесей.

7. Композиция по п.1, в которой диоксид титана имеет средний объемный диаметр частицы в дисперсии от 24 до 50 нм.

8. Маточная композиция, имеющая коэффициент затухания E_{524} при 524 нм меньше 2,0 л/г/см, содержащая органическую смолу, органическую дисперсионную среду и частицы диоксида титана, причем частицы диоксида титана в виде дисперсии в дисперсионной среде имеют средний объемный диаметр менее 85 нм.

9. Маточная композиция по п.8, в которой органическая смола имеет температуру плавления от 75 до 400°C.

10. Маточная композиция по п.8, в которой органическая дисперсионная среда

выбирается из группы, состоящей из моностеарата глицерина, диэтаноламина, стеарамида, олеамида, эрукамида, бехенамида, этиленбис-стеарамида, этиленбис-изостеарамида, стеарата полиглицерина, изостеарата полиглицерина, полигликолевого эфира, триглицерида и их смесей.

5 11. Маточная композиция по п.8, полученная из частиц диоксида титана, имеющих отношение E_{308}/E_{524} больше 20.

12. Маточная композиция по п.8, имеющая коэффициент затухания при 524 нм (E_{524}) меньше 2,0 л/г/см.

10 13. Маточная композиция по п.8, имеющая отношение E_{308}/E_{524} больше 20.

14. Маточная композиция по п.8, имеющая отношение E_{308}/E_{524} , составляющее по меньшей мере 55% от исходной величины для частиц диоксида титана.

15 15. Способ получения маточной композиции, как определено в любом одном из пп.8-14, который включает в себя смешивание дисперсии частиц диоксида титана в органической дисперсионной среде с органической смолой.

16. Способ получения полимерной УФ-поглощающей композиции, как определено в любом одном из пп.1-7, включающий в себя стадии обеспечения

20 (i) маточной композиции, как определено в любом одном из пп.8-14, имеющей концентрацию частиц диоксида титана от 1 до 50 мас.% от общей массы маточной композиции и смешивание маточной композиции с подложечной органической смолой, или

25 (ii) дисперсии частиц диоксида титана в органической дисперсионной среде, содержащей по меньшей мере 35 мас.% частиц диоксида титана от общей массы дисперсии, и введение дисперсии непосредственно в подложечную органическую смолу, в которой концентрация органической среды в композиции составляет от 20 до 95 мас.% от общей массы композиции.

30

35

40

45

50