



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월31일

(11) 등록번호 10-1608094

(24) 등록일자 2016년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/34 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2010-7016413

(22) 출원일자(국제) 2008년12월12일

심사청구일자 2013년12월12일

(85) 번역문제출일자 2010년07월21일

(65) 공개번호 10-2010-0101673

(43) 공개일자 2010년09월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/067366

(87) 국제공개번호 WO 2009/080548

국제공개일자 2009년07월02일

(30) 우선권주장

07150289.2 2007년12월21일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

W02005072680 A2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)

(72) 발명자

데스트로 마라

이탈리아 아이-40138 볼로냐 비아 비. 아쵸구이디 2

시미탄 사만타

이탈리아 아이-31047 폰테 디 피아베 (트레비소) 비아 페라타 8

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 9 항

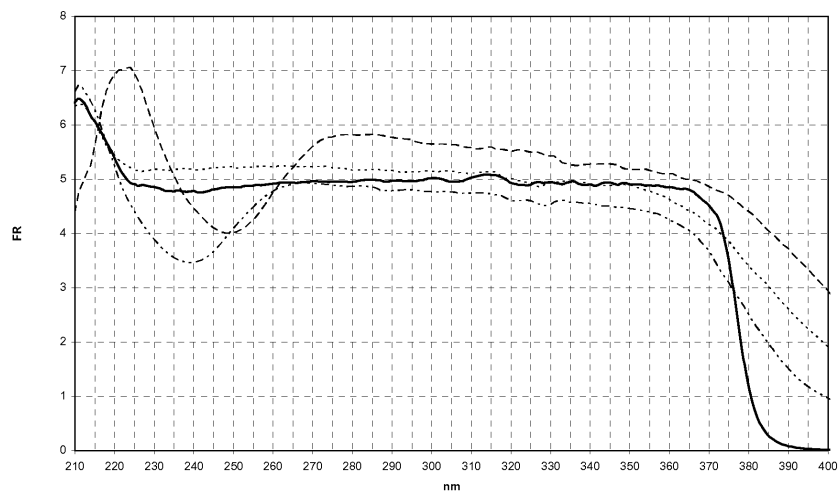
심사관 : 조성호

(54) 발명의 명칭 나노 구조 UV 흡수제

(57) 요약

본 발명은 (a1) 주기율표의 4족 및 12족의 산화물로부터 선택된 나노미립자 산화물(여기서, 상기 산화물은 In, Ga 및/또는 Al에 의해 도핑됨), 및 (b1) 입체 방해된 아민 및/또는 중합체 히드록시페닐트리아진을 포함하는 UV 안정화/흡수 물질; 또는 (a2) 4족 및 12족의 산화물로부터 선택된 나노미립자 산화물 및 (b2) N-옥시젠 치환되고 입체 방해된 아민을 포함하는 UV 광 안정화 물질을 포함하는 UV 흡수 중합체 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 중합체, 및 상기 조성물의 중합체, 특히 농업용 필름 또는 포장 필름에서의 UV 흡수제로서의 용도에 관한 것이다. 최종적으로, 본 발명은 도핑된 나노미립자 금속 산화물의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

로렌제티 체사레

이탈리아 아이-63013 그로탐마레 (아프) 비아 구글
리엘모 마르코니 126

라짜리 다리오

아틸리아 아이-40138 볼로냐 비아 마싸렌티 173

명세서

청구범위

청구항 1

열가소성 유기 중합체; 및

(a1) 주기율표 4족 및 12족의 산화물로부터 선택된 나노미립자 금속 산화물로서, 상기 금속 산화물은 주기율표의 13족, 14족 및 17족으로부터 선택된 도핑 원소에 의해 도핑되는 금속 산화물, 및

(b1) 입체 방해된 아민을 포함하는 유기 UV 광 안정화 물질 및/또는 중합체 히드록시페닐트리아진을 포함하는 UV 흡수 물질

또는

(a2) 4족 및 12족의 산화물로부터 선택된 나노미립자 금속 산화물, 및

(b2) N-옥시겐 치환된 입체 방해된 아민을 포함하는 유기 UV 광 흡수 물질

을 포함하고,

(a1) 또는 (a2)가 상기 중합체의 총중량을 기준으로 0.1~3 중량%의 양으로 존재하고,

상기 나노미립자 금속 산화물 (a1) 또는 (a2)의 평균 입도는 10~120 nm인 것을 특징으로 하는 농업용 플라스틱 필름 또는 포장 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노미립자 금속 산화물 (a1) 또는 (a2)는 산화아연 또는 산화티탄으로부터 선택되는 것인 농업용 플라스틱 필름 또는 포장 필름.

청구항 3

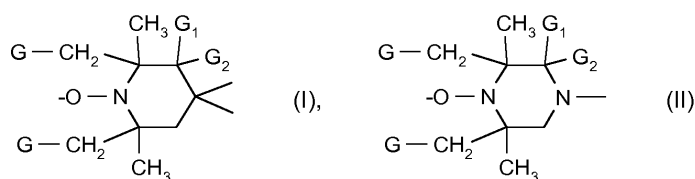
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 나노미립자 금속 산화물 (a1)은 In, Ga 및/또는 Al의 금속 함유량이 상기 나노미립자 금속 산화물의 총중량을 기준으로 3~12 중량%로 포함하는 것인 농업용 플라스틱 필름 또는 포장 필름.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (b1) 또는 (b2)의 입체 방해된 아민은 니트로실, 히드록실아민, 알콕시아민 또는 히드록실알콕시아민 부류의 N-옥시겐 치환된 입체 방해된 아민인 것인 농업용 플라스틱 필름 또는 포장 필름.

청구항 5

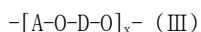
제4항에 있어서, 상기 입체 방해된 아민은 하기 화학식 (I) 또는 (II)의 기를 포함하는 화합물인 것인 농업용 플라스틱 필름 또는 포장 필름:



상기 식 중, G는 수소 또는 메틸이고, G₁ 및 G₂는 서로 독립적으로 수소, 메틸이거나, 함께 치환기 =0이다.

청구항 6

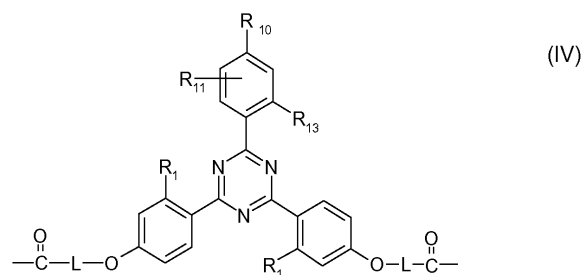
제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (b1)에서 중합체 히드록시페닐트리아진은 1 이상의 화학식 (IV) 부분 및 1 이상의 T 부분을 함유하는 하기 화학식 (III)의 올리고에스테르 또는 폴리에스테르인 것인 농업용 플라스틱 필름 또는 포장 필름:



상기 식 중,

x는 1~50의 수이며;

A는 하기 화학식 (IV)의 기이거나:



T에 대해 제시된 의미들 중 하나이며;

D는 C₄-C₁₂ 알킬렌 또는 OH에 의해 치환되거나 O가 개재한 상기 알킬렌 또는 OH에 의해 치환되고 O가 개재한 상기 알킬렌이고;

L은 C₁-C₁₈알킬렌; C₅-C₁₂시클로알킬렌; C₃-C₁₈알케닐렌이거나; 또는 페닐, C₇-C₁₁알킬페닐, C₅-C₁₂시클로알킬, OH, 할로젠, C₁-C₁₈알콕시, C₅-C₁₂시클로알콕시, C₃-C₁₈알케닐옥시, COOH에 의해 치환된 상기 잔기들 중 하나이며;

상기 R₁은 서로 독립적으로 H, OR₇ 또는 OH이고, 단, R₁ 또는 R₁₃ 중 1 이상은 OH이며;

상기 R₇은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 화학식 -L-CO-O-R₉의 라디칼이고;

R₉은 H, C₁-C₁₈알킬, C₂-C₁₂히드록시알킬이며;

R₁₀은 수소, C₁-C₄알킬, Cl, 페닐 또는 -OR₇ 기이고;

R₁₁은 수소 또는 메틸이며;

R₁₃은 수소, 메틸, OH 또는 OR₇이고;

T는 13~60개의 탄소 원자의 지방족 또는 지환족 디카르복실산의 2가 아실 잔기이다.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (b1) 또는 (b2)는 상기 중합체의 총중량을 기준으로 0.1~4 중량%의 양으로 존재하는 것인 농업용 플라스틱 필름 또는 포장 필름.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체는 광학적으로 투명하고 280~400 nm 파장 범위의 광을 흡수하는 것인 농업용 플라스틱 필름 또는 포장 필름.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 물질로서 폴리에틸렌을 포함하는 것인 농업용 플라스틱 필름 또는 포장 필름.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 (a1) 주기율표의 4족 및 12족의 산화물로부터 선택된 나노미립자 금속 산화물(여기서, 상기 금속 산화물은 주기율표의 13족, 14족 및 17족으로부터 선택된, 바람직하게는 In, Ga 및/또는 Al로부터 선택된 도핑 원소에 의해 도핑됨), 및 (b1) 입체 방해된 아민을 포함하는 UV 광 안정화 물질 및/또는 중합체 히드록시페닐트리 아진을 포함하는 UV 흡수 물질; 또는 (a2) 미도핑된 나노입자 산화물 및 (b2) N-옥시젠 치환되고 입체 방해된 아민을 포함하는 UV 광 안정화 물질을 포함하는 UV 흡수 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 중합체, 및 상기 조성물의 중합체, 특히 농업용 필름 또는 포장 필름에서의 UV 흡수제로서의 용도에 관한 것이다. 최종적으로, 본 발명은 도핑된 나노미립자 금속 산화물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 병 및 필름 함유물의 보호를 위한 UV 흡수제의 용도는 잘 알려져 있다. 그러나, 투명하거나 약간 색이 있는 용기를 사용하려는 추세가 있다. 더욱 미적으로 즐거움을 주는 용기는 함유물을 또한 보이도록 하는 투명한 플라스틱으로부터 형성될 수 있다. 불행하게도, 투명하고 약간 색이 있는 용기 및 필름은 상당 부분의 자외선 광, 즉, 약 280 ~ 약 400 nm 범위의 광을 전달할 수 있다. 더욱이, 더욱 경량이고 따라서 더욱 얇은 벽의 용기에 대한 추세가 있다. 얇은 벽의 용기는 더욱 짧은 통로 길이로 인해 더욱 많은 UV 광이 통과하도록 하게 된다. 포장에서의 이러한 추세로 인해, 이러한 분야에서의 사용을 위한 더욱 효과적인 UV 흡수제에 대한 필요가 있다.

[0003] 그러나, 나노미립자 UV 흡수제의 능력이 그 흡수제가 전체 UV 간격을 스크리닝하지 않는다는 것처럼 제한된다는 것이, 예를 들어 WO 03/099911로부터 공지되어 있다. 금속 산화물 밴드갭 수치 및 물질 입도 둘 모두는 전체 UV 범위 및 흡광 효율 각각에 대해서 기초적이다. 또한, 입도 및 정확한 물질 조성은 나노미립자 UV 흡수제의 특성에 강한 영향을 미친다.

[0004] 또한, 특히 농업용 필름(예를 들어, 온실 필름)은 식물병을 제어하는 데 사용되는 살충제의 부정적인 효과 및 태양 복사 노출과 관련한 열악한 조건으로 인해 플라스틱의 가장 중요한 용도 중 하나이다. 입체 방해 아민 안정화제 또는 니켈 싱글렛 산소 쉐쳐를 조합하여 자외선 방사선으로부터 플라스틱을 보호하는 데 많은 안정화 시스템이 사용되어 왔으며, 이들 중, 벤조페논 유도체, 예컨대 Chimassorb 81, 벤조트리아졸(Tinuvin 326, Tinuvin 327, Tinuvin 328), 히드록시페닐 트리아진(Cyasorb 1164)이 널리 사용되어 왔다.

[0005] 이러한 모든 UV 흡수제는 농업 용도에서 제약이 있다: 벤조페논 및 벤조트리아졸은, 예를 들어 상대적으로 휘발성이며, 이는 플라스틱 필름 외부에서의 증발 또는 이동으로 인해 신속히 상실된다.

[0006] 히드록시페닐 트리아진은 휘발성의 관점에서 더욱더 지속적이나, 이는 살충제에 대한 낮은 내화화성을 겪는다. 예를 들어, 원소 황은 농업에서 널리 사용되며, 플라스틱 물질과 상호반응하여 이의 수명을 상당히 감소시키는

경향이 있으며, 히드록시페닐 트리아진은 특히 적은 양의 황에서도 신속히 분해된다. 황은 UV 광의 존재 하에 입체 방해된 아민도 공격하여 매우 짧은 시간에 이를 탈황성화시킬 수 있다는 것이 추정되어 왔다.

[0007] 상기 고려를 바탕으로, UV 흡수 및 정착(fastness)이 향상된 새로운 안정화 조성물에 대한 필요성이 명백해 졌다. 최근, 무기 나노입자에 대한 관심이 증가했으며, 나노미립자 UV 흡수제를 사용한 것이 보고되었다. 나노미립자 금속 산화물 및 유기 UV 흡수제는, 예를 들어 US 6,337,362 및 WO 96/09348에 기술되어 있다.

[0008] 그럼에도, 이산화티탄과 같은 전형적인 무기성의 넓은 밴드갭의 반도체가, 입자가 약 100 nm로 더욱 작은 경우 밴드갭에서 명백한 확장을 나타내며, 이는 흡수가 더욱 높은 에너지에서 이동한다는 것을 의미한다. 불행하게도, 이러한 밴드갭 확장은 태양 스펙트럼의 UV 영역의 더욱 안 좋은 범위를 유도한다. 더욱이, 상기 UV 흡수제는 황에 대한, 특히 황을 함유하는 살충제에 대한 충분한 저항성을 나타내지 않았다. 또한, 종래 기술에서 농업용 물질로서 사용되는 중합체 필름은 흔히 작물의 바이러스 및 곰팡이 공격에 대한 충분한 방어를 제공하지 않는다. 따라서, 종래 기술에서 개시된 무기 나노미립자 산화물 및 유기 UV 흡수제를 포함하는 UV 흡수 조성물은 여전히 개선시킬 필요가 있다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 유기 중합체에서 UV 안정화제로서 이롭게 사용될 수 있는 조성물을 제공하는 것이었다. 특히, 상기 조성물은 살충제의 존재 하의, 특히 황을 함유하는 살충제의 존재 하의 중합체의 노화 거동을 향상시킬 수 있어야 한다. 더욱이, 본 발명의 조성물은 강하고 및/또는 장기적인 태양광 노출에서의 노화에 대해서 중합체, 특히 LDPE를 안정화시킬 수 있어야 한다.

[0010] 더욱이, 본 발명의 목적은 하기 이점을 보유하는 중합체를 제공하는 것이었다:

[0011] - 광학 투명도;

[0012] - 280~400 nm의 파장 범위에서의 UV 광 보호;

[0013] - 첨가제의 실질적인 이동 부재;

[0014] - 황에 대한 저항성.

[0015] 본 발명의 중합체는 농업용 물질에 대해서 유용해야 하며, 바이러스 및 곰팡이 공격에 대한 작물의 보호를 제공해야 한다. 결과적으로, 중합체의 바람직한 군은 열가소성 중합체 필름이다.

[0016] 더욱이, 본 발명의 목적은 도핑된 나노미립자 금속 산화물을 생성하는 데 효율적인 방법을 제공하는 것이었다.

[0017] 예기치 않게, 상기 언급된 목적은 입체 방해된 아민 및/또는 중합체 히드록시페닐트리아진으로부터 선택된 특정 유기 UV 광 안정화제/흡수제 및 도핑된 나노미립자 금속 산화물, 또는 N-옥시젠 치환되고 입체 방해된 아민의 군으로부터 선택된 특정 유기 UV 광 안정화제 및 미도핑된 나노미립자 산화물을 포함하는 조성물에 의해 해결될 수 있다는 것이 확인되었다.

발명의 내용

[0018] 따라서, 본 발명은

[0019] (a1) 주기율표의 4족 및 12족의 산화물로부터 선택된 나노미립자 금속 산화물(여기서, 상기 금속 산화물은 주기율표의 13족, 14족 및 17족으로부터 선택된, 바람직하게는 In, Ga 및/또는 Al로부터 선택된 도핑 원소에 의해 도핑됨), 및

[0020] (b1) 입체 방해된 아민을 포함하는 유기 UV 광 안정화 물질 및/또는 중합체 히드록시페닐트리아진을 포함하는 UV 흡수 물질;

[0021] 또는

[0022] (a2) 상기 4족 및 12족의 산화물로부터 선택된 나노미립자 금속 산화물, 및

[0023] (b2) N-옥시젠 치환되고 입체 방해된 아민을 포함하는 유기 UV 광 안정화 물질

[0024] 을 포함하는 조성물(특히, UV 흡수 및 안정화 조성물)에 관한 것이다.

[0025] 상기 나노미립자 금속 산화물 (a1) 또는 (a2)는 주기율표의 4족(IVA족 또는 티탄족으로도 알려짐) 및 12족(IIIB족 또는 아연족으로도 알려짐)의 산화물로부터 선택되며, 즉, Ti, Zr 및 Hf를 포함하는 군 및 Zn, Cd 및 Hg를 포함하는 군으로부터 선택된다. 더욱이, 본 발명은 성분 (a1) 또는 (a2)에 상기 금속 산화물의 혼합물을 또한

포함한다.

- [0026] 바람직한 실시양태에서, 상기 나노미립자 금속 산화물 (a1) 또는 (a2)는 산화아연 또는 산화티탄으로부터 선택된다. 특히, 상기 나노미립자 금속 산화물 (a1) 또는 (a2)는 TiO_2 또는 ZnO 로부터 선택된다.
- [0027] 상기 나노미립자 금속 산화물은 2개의 상이한 실시양태로 본 발명에서 사용된다. 제1 양태에서, 상기 나노미립자 금속 산화물은 전술한 도핑 원소에 의해, 바람직하게는 인듐(이후, In이라 언급됨), 갈륨(이후, Ga이라 언급됨) 및/또는 알루미늄(이후, Al이라 언급됨)에 의해 도핑된다. 상기 실시양태의 금속 산화물은 화합물 (a1)이라 명명된다. 제2 실시양태에서, 상기 나노미립자 금속 산화물은 도핑되지 않는다. 상기 실시양태의 금속 산화물은 화합물 (a2)이라 명명된다. 달리 언급되지 않는 한, 용어 '나노미립자 금속 산화물'은 둘 모두의 실시양태, 즉, 성분 (a1) 또는 (a2)를 의미한다.
- [0028] 성분 (a1)에서, 나노미립자 금속 산화물은 주기율표의 13족(III족 또는 붕소족으로도 알려짐), 14족(IV족 또는 탄소족으로도 알려짐) 및 17족(VII족 또는 할로젠화물족으로도 알려짐)으로부터 선택된 도핑 원소에 의해 도핑된다. 적합한 도핑 원소로는, 예를 들어 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 불소 및/또는 요오드가 있다. 또한, 규소가 가능하다. 바람직한 실시양태에서, 상기 도핑 원소는 인듐, 갈륨 및/또는 알루미늄으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 여기서 인듐 및 갈륨이 특히 바람직하다. 더욱이, 상기 언급된 도핑 원소들의 혼합물이 또한 가능하다.
- [0029] 일반적으로, 용어 '나노미립자'는 금속 산화물이 소위 나노입자의 형태로 존재한다는 것을 의미한다. 본 발명에서, 나노입자는 1000 nm 미만의 입도를 갖는 입자로서 이해될 수 있다.
- [0030] 바람직한 실시양태에서, 나노미립자 금속 산화물 (a1) 또는 (a2)의 평균 입도는 1~150 nm, 바람직하게는 10~120 nm, 더욱 바람직하게는 20~110 nm이다. 또다른 실시양태에서, 평균 입도는 80~120 nm인 것이 바람직하며, 특히 평균 입도는 90~110 nm인 것이 바람직하다. 상기 실시양태는 TiO_2 가 금속 산화물로서 사용되는 경우에 특히 적합하다. 또다른 실시양태에서, 평균 입도는 10~50 nm인 것이 바람직하며, 특히 평균 입도는 20~40 nm인 것이 바람직하다. 상기 실시양태는 ZnO 가 금속 산화물로서 사용되는 경우에 특히 적합하다.
- [0031] 일반적으로, 금속 산화물의 입도는 Malvern Zeta Nano Sizer를 이용하여 동적 광산란(DLS: Dynamic Light Scattering)을 적용함으로써 측정한다. 입도 분석을 위해, 상기 금속 산화물을 졸(sol)로서 준비한다. 상기 졸은 메톡시에탄올에 희석하고, 분석 전에 1600 W 전력에서 10 분 동안 초음파조에서 초음파 처리한다. z 평균치 및 다분산지수에 의해 제시된 수력학 직경 측정치는 입도에 대한 직접적인 결과로서 취해진다.
- [0032] 따라서, 본 원에서 제시된 모든 입도는 동적 광산란(DLS) 방법에 의해 측정된 z 평균 입도를 의미한다.
- [0033] 바람직한 실시양태에서, 상기 나노미립자 금속 산화물은 다분산지수(PI)가 0.01~0.2, 더욱 바람직하게는 0.05~0.15이다.
- [0034] 바람직한 실시양태에서, 상기 도핑된 나노미립자 금속 산화물(성분 (a1))은 그 도핑된 나노미립자 금속 산화물의 총중량을 기준으로 도핑 원소 함유물을 0.1~15 중량%, 바람직하게는 1~14 중량%, 더욱 바람직하게는 3~12 중량%, 가장 바람직하게는 4~10 중량% 함유한다. 바람직하게는, 상기 도핑된 나노미립자 금속 산화물(성분 (a1))은 그 도핑된 나노미립자 금속 산화물의 총중량을 기준으로 In, Ga 및/또는 Al의 금속 함유물을 0.01~15 중량%, 바람직하게는 1~14 중량%, 더욱 바람직하게는 3~12 중량%, 예를 들어 4~10 중량% 함유한다.
- [0035] 성분 (a1)이 도핑된 나노미립자 금속 산화물로서 사용되는 본 발명의 조성물의 제1 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 입체 방해된 아민 및/또는 중합체 히드록시페닐트리아진으로부터 선택된 유기 UV 안정화/흡수 물질을 추가로 포함한다. 제1 실시양태에서, 상기 유기 UV 안정화/흡수 물질은 성분 (b1)으로서 언급된다.
- [0036] 성분 (a2)이 나노미립자 금속 산화물로서 사용되는 본 발명의 조성물의 제2 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 N-옥시젠 치환되고 입체 방해된 아민으로부터 선택된 유기 UV 안정화 물질을 추가로 포함한다. 제2 실시양태에서, 상기 유기 UV 안정화 물질은 성분 (b2)으로서 언급된다.
- [0037] 일반적으로, 금속 산화물, 예컨대 ZnO 또는 TiO_2 의 도핑은 Zn^{2+} 또는 Ti^{4+} 와 같은 양이온을 Ga, Al 및 In와 같은 다른 원자가 원소의 양이온으로 치환하여 이의 전기적 및 광학적 특성의 변화를 유도함으로써 이룰 수 있다. 상기 도핑 원소의 효율은 이의 전기음성도 및 이온 반지름에 따라 다르나, 이는 또한 상기 합성 방법에 강하게 영향을 받는다.

- [0038] 따라서, 본 발명은 또한 도핑된 나노미립자 금속 산화물의 제조 방법에 관한 것이다. 따라서, 본 발명의 추가적인 대상은 산화티탄 및 산화아연으로부터 선택되는 나노미립자 금속 산화물(여기서, 상기 금속 산화물은 In, Ga 및/또는 Al에 의해 도핑됨)의 제조 방법으로서,
- [0039] (i) 티탄 화합물 또는 아연 화합물을, 바람직하게는 분산액의 용액의 형태로 제공하는 단계,
- [0040] (ii) 아세트산염, 질산염, 수산화물 및 할로겐화물로부터 선택된 In, Ga 및/또는 Al 염을 분산액의 용액의 형태로 첨가하는 단계,
- [0041] (iii) 수득된 조성물을 가열하는 단계, 및
- [0042] (iv) 생성된 나노미립자 금속 산화물을 분리시키는 단계를 포함하는 방법이다.
- [0043] 바람직하게는, 단계 (i)는, 바람직하게는 전술한 바람직한 평균 입도를 갖는 산화티탄 또는 산화아연 또는 이의 혼합물을 포함한다. 대안적으로, 또한 다른 티탄 또는 아연 염이 사용될 수 있다. 특히, $Zn(CH_3COO)_2$ 가 바람직하다. 상기 금속 화합물은 적합한 용매, 바람직하게는 알코올, 예를 들어 메톡시에탄올에 용해 또는 분산될 수 있다. 메톡시에탄올을 사용하여 생성된 입도를 유효히 제어할 수 있다.
- [0044] 단계 (ii)에서, 아세트산염, 질산염, 수산화물 및 할로겐화물로부터 선택된 In, Ga 및/또는 Al 염 또는 이의 할로겐화물 또는 혼합물을, 바람직하게는 분산액의 형태로 단계 (i)의 분산액에 첨가한다. 대안적으로, In, Ga 및/또는 Al 염은 분말 또는 금속 산화물로서 단계 (i)의 분산액에 첨가할 수 있으며, In, Ga 및/또는 Al 염은 분말로서 혼합된 후, 분산될 수 있다.
- [0045] 단계 (ii)에서, 하기 염을 첨가하는 것이 바람직하다:
- [0046] $Ga(NO_3)_3$ (임의로 수화물 형태) 및/또는 $In(CH_3COO)_3$.
- [0047] 단계 (iii)에서, 상기 조성물을, 바람직하게는 70~200℃, 더욱 바람직하게는 100~170℃의 온도 이하로 가열한다. 또한, 상기 가열은 가압 하에, 예를 들어 1.5~3 bar, 더욱 바람직하게는 2~3 bar의 압력 하에 실시할 수 있다. 특정 시간, 예를 들어 1 분 ~ 1 시간 후, 바람직하게는 5~30 분 후에, 상기 온도는, 예를 들어 실온으로 낮아진다.
- [0048] 바람직한 도핑된 나노미립자 금속 산화물은 졸의 형태로 얻어지고, 분리될 수 있다.
- [0049] 상기 분리된 나노미립자 산화물은 성분 (a)에 대해서 상기 정의된 평균 입도를 보유하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 추가적인 대상은 상기 기술한 본 발명의 방법으로 얻을 수 있는 도핑된 나노미립자 금속 산화물이다. 바람직한 실시양태에서, 상기 도핑된 나노미립자 금속 산화물은 인듐으로 도핑된 ZnO이다. 바람직하게는, 상기 인듐 함유율은 상기 산화물의 총중량을 기준으로 2~12 중량%이다. 상기 산화아연으로 도핑된 인듐은, 더욱 바람직하게는 육방정계 P6₃mc 구조를 갖는 섬유아연석(wurtzite) 구조로 얻어진다.
- [0050] 나노미립자 금속 산화물(성분 (a1) 또는 (a2)) 이외에, 본 발명의 조성물은 또한 입체 방해된 아민(성분 (b1) 또는 (b2))을 포함할 수 있다.
- [0051] 일반적으로, 용어 '입체 방해된 아민'은 당업계에 공지되어 있다. 입체 방해된 아민은 유기 UV 광 안정화제의 공지된 부류이며, 흔히 HALS[방해된 아민 광 안정화제(hindered amine light stabilizer)]로서 언급된다. 적합한 입체 방해된 아민의 예로는 하기를 들 수 있다:
- [0052] 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)숙시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질말로네이트, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 응축물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-tert-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 직쇄형 또는 환형 응축물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라진), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-히드록시-3,5-디-tert-부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)숙시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아

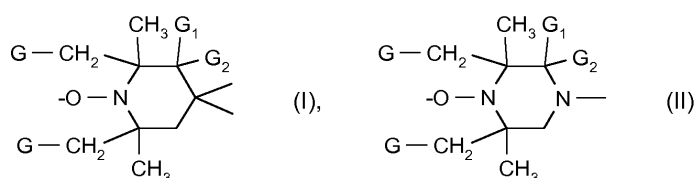
진의 직쇄형 또는 환형 응축물, 2-클로로-4,6-비스(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 응축물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 응축물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시- 및 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)헥사메틸렌디아민과 4-시클로헥실아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 응축물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 응축물뿐만 아니라 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (CAS 등록 번호 [136504-96-6]); 1,6-헥산디아민과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 응축물뿐만 아니라 N,N-디부틸아민 및 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (CAS 등록 번호[192268-64-7]); N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-n-도데실숙신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)-n-도데실숙신이미드, 2-운데실-7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소-스피로-[4,5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-시클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소-스피로-[4,5]데칸과 에피클로히드린의 반응 생성물, 1,1-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘옥시카르보닐)-2-(4-메톡시페닐)에텐, N,N'-비스-포르말-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)헥사메틸렌디아민, 4-메톡시메틸렌말론산의 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-히드록시피페리딘과의 디에스테르, 폴리[메틸프로필-3-옥시-4-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)]실록산, 말레산 무수물-a-올레핀 공중합체의 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘 또는 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘과의 반응 생성물, 2,4-비스[N-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N-부틸아미노]-6-(2-히드록시에틸)아미노-1,3,5-트리아진, 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 5-(2-에틸헥사노일)옥시메틸-3,3,5-트리메틸-2-모르폴리논, Sanduvor (클라리언트(Clariant); CAS 등록 번호 106917-31-1), 5-(2-에틸헥사노일)옥시메틸-3,3,5-트리메틸-2-모르폴리논, 2,4-비스[(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진의 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민과의 반응 생성물, 1,3,5-트리스(N-시클로헥실-N-(2,2,6,6-테트라메틸피페라진-3-온-4-일)아미노)-s-트리아진, 1,3,5-트리스(N-시클로헥실-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페라진-3-온-4-일)아미노)-s-트리아진.

[0053] 바람직한 실시양태에서, 성분 (b1)의 상기 입체 방해된 아민은 N-옥시젠 치환된 입체 방해된 아민이다. 이러한 실시양태에서, 성분 (b1) 및 (b2)는 동일하다.

[0054] 또한, 용어 'N-옥시젠 치환된 입체 방해된 아민'은 당업계에 공지되어 있다. 이는 =N-O- 기를 포함하는 입체 방해된 아민을 의미한다.

[0055] 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (b1) 또는 (b2)의 N-옥시젠 치환된 입체 방해된 아민은 니트록실, 히드록실아민, 알콕시아민 또는 히드록실알콕시아민 부류의 N-옥시젠 치환된 입체 방해된 아민이다. 니트록실, 히드록실아민, 알콕시아민 또는 히드록실알콕시아민 부류의 바람직한 N-옥시젠 치환된 입체 방해된 아민은 당업계에 공지되어 있으며, 성분 (i)로서 WO 03/16388에 기술되어 있다. WO 03/16388에서 성분 (i)의 설명에 해당하는 모든 화합물은 본 원에 참조 인용된다. 특히, (a¹)~(m¹) 부류에 해당하는 WO 03/16388에 기술된 모든 성분이 참조 인용된다.

[0056] 특히, 성분 (b1) 또는 (b2)의 입체 방해된 아민은, 바람직하게는 하기 화학식 (I) 또는 (II) 중 1 이상의 활성 부분을 함유하는 니트록실, 히드록실아민, 알콕시아민 또는 히드록실알콕시아민 부류의 입체 방해된 아민이다:

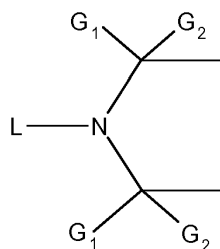


[0057]

[0058] 상기 식 중, G는 수소 또는 메틸이고,

[0059] G₁ 및 G₂는 서로 독립적으로 수소, 메틸이거나, 함께 치환기 =O이다.

[0060] 또한, 하기 화학식의 기를 함유하는 입체 방해된 아민이 바람직하다:

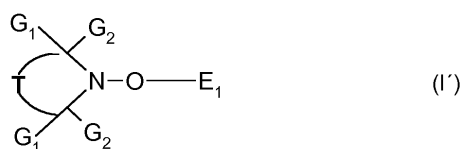


[0061]

[0062] 상기 식 중, G_1 및 G_2 는 독립적으로 1~4개의 탄소 원자의 알킬이거나, 함께 펜타메틸렌이며,

[0063] L은 O, OH 또는 O- E_1 이고;

[0064] E_1 은 C_1 - C_{18} 알킬, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 C_7 - C_{15} 아랄킬이거나; E_1 은 C_1 - C_{18} 알킬, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 C_7 - C_{15} 아랄킬이며, 이의 각각은 1~3개의 OH 기에 의해 지방족 부분에서 치환되거나; 또는 하기 화학식 (I')의 화합물과 디알킬 에스테르 또는 이소시아네이트의 반응으로부터 형성된 올리고머 또는 중합체 입체 방해된 아민 분자이다.



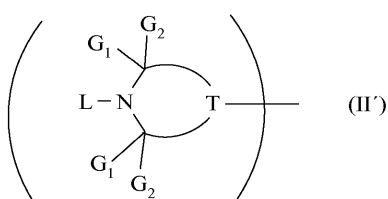
[0065]

[0066] 상기 식 중, G_1 및 G_2 는 상기 정의된 바와 같으며, 여기서 E_1 은 1개의 OH 기를 함유하고 T는 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 이거나;

[0067] 또는 화학식 (I)의 화합물의 단순 디에스테르 또는 우레탄 유도체이며, 여기서 E_1 은 1개의 OH 기를 함유하고 T는 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 이다.

[0068] 상기 성분의 분자량은 일반적으로 170~10000 g/mol, 바람직하게는 500~5000 g/mol(GPC로 측정한 수평균) 범위에 있다.

[0069] 하기 화학식 (II')의 기들 중 1 이상을 함유하는 입체 방해된 아민이 또한 통상적으로 사용된다:



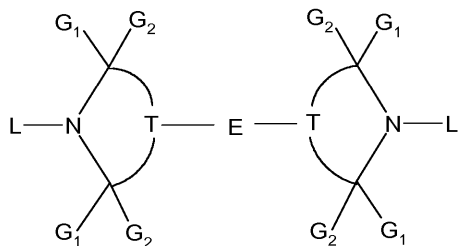
[0070]

[0071] 상기 식 중,

[0072] T는 5원 또는 6원 고리를 형성하는 기이고;

[0073] L, G_1 및 G_2 는 상기 정의된 바와 같다.

[0074] 상기 화학식의 2 이상의 니트록실기는 하기 예시되는 T 부분을 통해 결합됨으로써 동일한 분자에 존재할 수 있다(여기서, E는 결합기임):



바람직하게는, G_1 및 G_2 는 각각 메틸이다.

L 이 $O-E_1$ 이고, E_1 이 메틸렌-OH, 에틸렌-OH, 2-프로필렌-OH 또는 2-메틸-2-프로필렌-OH인 상기 화학식에 일치하는 화합물이 기술적으로 특히 중요하다.

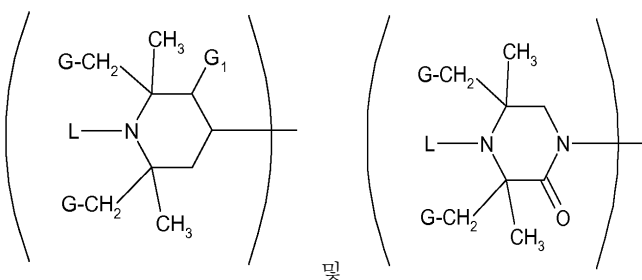
E_1 이 OH 기를 함유하지 않는 경우, 이는 C_1 - C_{18} 알킬 또는 시클로헥실인 것이 바람직하다.

E_1 이 1개의 OH 기를 함유하는 경우, 이는 바람직하게는 2-메틸-2-프로판올, 2-프로판올, 2,2-디메틸-1-프로판올, 2-메틸-2-부탄올, 에탄올, 1-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1-노난올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 1-옥타데칸올, 2-부탄올, 2-펜탄올, 2-에틸-1-헥산올, 시클로헥산올, 시클로옥탄올, 알릴 알콜, 페넬 알콜 또는 1-페닐-1-에탄올로부터 형성된; 가장 바람직하게는 2-메틸-2-프로판올(=tert-부틸 알콜) 또는 시클로헥산올로부터 형성된 탄소 중심 라디칼 또는 디라디칼이다.

E_1 이 2개의 OH 기를 함유하는 경우, 이는 바람직하게는 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디올 또는 1,4-시클로헥산디올로부터 형성된; 가장 바람직하게는 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디올 또는 1,4-시클로헥산디올로부터 형성된 탄소 중심 라디칼 또는 디라디칼이다.

E_1 이 3개의 OH 기를 함유하는 경우, 글리세롤, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)메탄, 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 1,2,4-부탄트리올 또는 1,2,6-헥산트리올로부터 형성된; 가장 바람직하게는 글리세롤, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)메탄, 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올로부터 형성된 탄소 중심의 라디칼 또는 디라디칼이다.

유용한 입체 방해된 아민은 하기 화학식의 것을 추가로 포함할 수 있다:



상기 식 중, L 은 상기 기술된 바와 같으며, G 및 G_1 각각은 독립적으로 수소 또는 메틸로부터 선택된다. 또한, 분자당 1 이상의 방해된 아민 및 1 이상의 포화 산화아민을 함유하는 아민 산화물을 포함한다. 알콕시아민 또는 히드록시알콕시아민 부류, 즉, L 이 $-O-E_1$ 인 것의 입체 방해된 아민이 바람직하다.

바람직한 N-옥시젠 치환된 입체 방해된 아민의 예로는 하기 화합물이 있다:

- 2,4-비스[(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-피페리딘-4-일)부틸아미노] 6-클로로-s-트리아진의 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민)과의 반응 생성물;

- 1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-옥타데실아미노피페리딘;

- 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트;

- 2,4-비스[(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-(2-히드록시에틸아미노-s-트리

아진;

- 비스(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아디페이트;

- 2,4-비스[(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진;

- 1-(2-히드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘.

N-옥시겐 치환된 입체 방해된 아민(성분 (b1) 또는 (b2))로서 Tinuvin NOR371(트리아진 유도체)을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 조성물에서 성분 (b1)은 입체 방해된 아민 및/또는 중합체 히드록시페닐트리아진을 포함한다.

일반적으로, 중합체 히드록시페닐트리아진은 당업계에 공지되어 있다. 일반적으로, 상기 용어는 1 이상의 히드록시페닐트리아진기를 포함하는 중합체 화합물을 의미한다. 적합한 중합체 히드록시페닐트리아진의 바람직한 실시양태는 본원에 참조 인용되는 WO 2004/104081에 기술되어 있다.

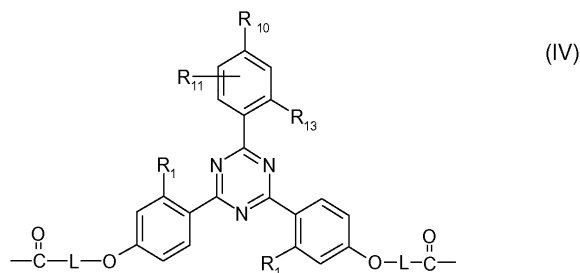
바람직하게는, 성분 (b1)에서 중합체 히드록시페닐트리아진은 1 이상의 화학식 (IV) 부분 및 1 이상의 T 부분을 함유하는 하기 화학식 (III)의 올리고에스테르 또는 폴리에스테르이다:

$-[A-O-D-O]_x-$ (III)

상기 식 중,

x는 1~50의 수이며;

A는 하기 화학식 (IV)의 기이거나:



T에 대해 제시된 의미들 중 하나이며;

D는 C₄-C₁₂ 알킬렌 또는 OH에 의해 치환되거나 O가 개재한 상기 알킬렌 또는 OH에 의해 치환되고 O가 개재한 상기 알킬렌이고;

L은 C₁-C₁₈알킬렌; C₅-C₁₂시클로알킬렌; C₃-C₁₈알케닐렌이거나; 또는 페닐, C₇-C₁₁알킬페닐, C₅-C₁₂시클로알킬, OH, 할로젠, C₁-C₁₈알콕시, C₅-C₁₂시클로알콕시, C₃-C₁₈알케닐옥시, COOH에 의해 치환된 상기 잔기들 중 하나이며;

상기 R₁은 서로 독립적으로 H, OR₇ 또는 OH이고, 단, R₁ 또는 R₁₃ 중 1 이상은 OH이며;

상기 R₇은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 화학식 -L-CO-O-R₉의 라디칼이고;

R₉은 H, C₁-C₁₈알킬, C₂-C₁₂히드록시알킬이며;

R₁₀은 수소, C₁-C₄알킬, Cl, 페닐 또는 -OR₇ 기이고;

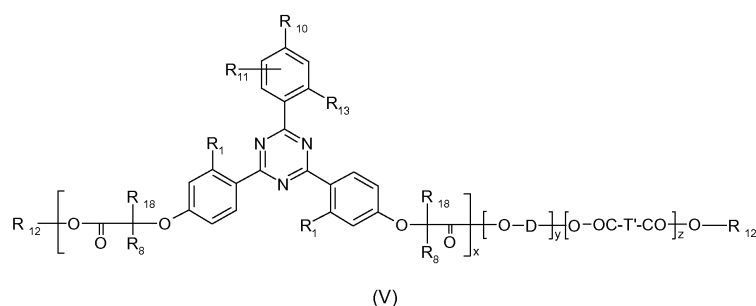
R₁₁은 수소 또는 메틸이며;

R₁₃은 수소, 메틸, OH 또는 OR₇이고;

T는 13~60개의 탄소 원자의 지방족 또는 지환족 디카르복실산의 2가 아실 잔기이다.

더욱 특히, 화학식 (III)의 상기 기술된 올리고에스테르 또는 폴리에스테르에서

- [0113] D는 0가 개재한 C₄-C₁₂알킬렌 또는 C₄-C₁₀알킬렌이고;
- [0114] L은 C₁-C₄알킬렌이며;
- [0115] T는 2가 아실 잔기 CO-T'-CO이고, 여기서 T'은 1 이상의 산소 원자가 개재한 C₂₀-C₅₀알킬렌 또는 C₂₀-C₅₀알킬렌; 또는 C₅-C₁₂시클로알킬렌 또는 C₅-C₁₂시클로알케닐렌이 개재한 알킬렌이며, 이의 각각은 알킬에 의해 치환되거나 비치환되고, T'은 총 20~50개의 탄소 원자를 함유하며;
- [0116] 상기 R₇은 수소 또는 메틸이고;
- [0117] R₁₀은 수소, 메틸 또는 -OR₇ 기이며;
- [0118] R₁₁은 수소이고;
- [0119] R₁₃은 수소, OH 또는 메틸이다.
- [0120] 더욱 바람직한 실시양태에서, 상기 중합체 히드록시페닐트리아진(성분 (b1))은 하기 화학식 (IV)에 일치하는 올리고에스테르 또는 폴리에스테르이다:



- [0121] 상기 식 중,
- [0122] x는 1~20의 수이고;
- [0123] 수 y는 1 이상이고 (x + z - 1)~(x + z + 1) 범위에 있으며;
- [0124] z는 1~20의 수이고;
- [0125] R₈은 수소, C₁-C₁₂알킬; C₅-C₁₂시클로알킬; C₂-C₁₂알케닐; 페닐; C₇-C₁₁알킬페닐; 페닐, OH, 할로젠으로 치환된 C₁-C₁₂알킬; C₁-C₁₈알콕시, C₅-C₁₂시클로알콕시, C₃-C₁₈알케닐옥시 또는 COOH; 특히 수소 또는 C₁-C₄알킬이며;
- [0126] R₁₂은 수소 또는 C₁-C₈알킬이고;
- [0127] R₁₈은 수소 또는 C₁-C₄알킬이며;
- [0128] D는 0가 개재한 C₄-C₈알킬렌 또는 C₄-C₁₀알킬렌이고;
- [0129] T'은 1 이상의 산소 원자가 개재한 C₂₀-C₅₀알킬렌 또는 C₂₀-C₅₀알킬렌; 또는 C₅-C₁₂시클로알킬렌 또는 C₅-C₁₂시클로알케닐렌이 개재한 알킬렌이며, 이의 각각은 알킬에 의해 치환되거나 비치환되고, 동시에 T'은 총 20~50개의 탄소 원자를 함유하며; 다른 모든 기호는 화학식 (I)의 에스테르에 대해서 상기 정의한 바와 같다. 바람직하게는, 상기 화학식 (III)에서, x는 2~50 범위에 있으며, 2가 산 잔기 T에 대한 화학식 (II)의 트리아진 부분의 수는 1~3 및 10~1이다.
- [0130] 일반적으로, 본 발명의 조성물에는 성분 (a1) 및 (b1) 또는 (a2) 및 (b2)가 소정의 UV 흡수 특성에 충분한 양으로 존재한다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 성분 (a1) 또는 (a2) 10~70 중량% 및 성분 (b1) 또는 (b2) 30~90 중량%, 더욱 바람직하게는 성분 (a1) 또는 (a2) 20~45 중량% 및 성분 (b1) 또는 (b2) 55~80 중량%를 포함하며, 여기서 제시된 중량 백분율은 조성물의 총 중량과 관련된다.
- [0131] 본 발명의 조성물은 유기 물질에 대한 UV 흡수제로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 추가 대상은 하기를
- [0132]

유기 물질, 바람직하게는 중합체, 특히 유기 중합체에 대한 UV 흡수제로서 포함하는 조성물의 용도이다:

- [0133] (a1) 주기율표 4족 및 12족의 산화물로부터 선택된 나노미립자 금속 산화물(여기서, 상기 금속 산화물은 주기율표의 13족, 14족 및 17족으로부터 선택된, 바람직하게는 In, Ga 및/또는 Al로부터 선택된 도핑 원소에 의해 도핑됨), 및
- [0134] (b1) 입체 방해된 아민을 포함하는 유기 UV 광 안정화 물질 및/또는 중합체 히드록시페닐트리아진을 포함하는 UV 흡수 물질
- [0135] 또는
- [0136] (a2) 상기 4족 및 12족의 산화물로부터 선택된 나노미립자 금속 산화물, 및
- [0137] (b2) N-옥시겐 치환된 입체 방해된 아민을 포함하는 유기 UV 광 안정화 물질.
- [0138] 상기 용어 'UV 흡수제'는 UV 광을 흡수하고 유기 물질, 바람직하게는 유기 중합체를 화학선 방사에 의한 이의 분해에 대하여 안정화시킬 수 있는 물질을 의미한다.
- [0139] 따라서, 본 발명의 추가 대상은 본 발명의 전술한 UV 흡수 조성물을 포함하는 중합체이다.
- [0140] 본 발명의 중합체는 성분(a)(성분 (a1) 또는 성분 (a2) 또는 이의 혼합물을 의미함)을 그 중합체의 총중량을 기준으로 0.1~3 중량%, 바람직하게는 0.3~2 중량%, 가장 바람직하게는 0.5~1.5 중량%의 양으로 포함한다.
- [0141] 더욱 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 성분(b)(성분 (b1) 또는 성분 (b2) 또는 이의 혼합물을 의미함)을 그 중합체의 총중량을 기준으로 0.01~5 중량%, 바람직하게는 0.1~4 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~3 중량%, 가장 바람직하게는 0.8~2 중량%의 양으로 포함한다.
- [0142] 본 발명의 중합체는 광학적으로 투명한 것이 바람직하다. 본 원에서, '광학적으로 투명한'이란 450~800 nm의 가시 범위의 광의 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이 통과할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0143] 더욱이, 본 발명의 중합체는 일반적으로 UV 흡수성이다. 본 원에서 'UV 흡수성'이란 280~400 nm의 UV 범위의 광의 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이 통과할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0144] 일반적으로, UV 흡수 용량은 UV-VIS 분광학을 통해 측정한다. 본 원에서 적분구가 커플링된 Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS 분광계를 사용하였다.
- [0145] 일반적으로, 용어 '중합체'는 모든 종류의 열가소성 중합체 물질을 의미하며, 여기서 유기 중합체가 바람직하다. 하기 유기 중합체가 사용될 수 있다:
- [0146] 1. 모노올레핀 및 디올레핀의 중합체, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리-4-메틸펜트-1-엔, 폴리비닐시클로헥산, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔, 또한 시클로올레핀, 예를 들어 시클로펜텐 또는 노르보르넨의 중합체, 폴리에틸렌(임의로 가교될 수 있음), 예를 들어 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고밀도 및 고분자량 폴리에틸렌(HDPE-HMW), 고밀도 및 초고분자량 폴리에틸렌(HDPE-UHMW), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), (VLDPE) 및 (ULDPE).
- [0147] 폴리오올레핀, 즉, 앞선 문단에서 예시된 모노올레핀의 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 상이한 방법으로, 특히 하기 방법에 의해 제조할 수 있다:
- [0148] (a) 라디칼 중합(일반적으로 고압 및 고온 하에서)
- [0149] (b) 주기율표의 IVb족, Vb족, VIb족 또는 VIII족의 하나 또는 하나 이상의 금속을 일반적으로 함유하는 촉매를 이용한 촉매 중합. 일반적으로 이러한 금속은 일반적으로 하나 또는 하나 이상의 리간드, 전형적으로 p 또는 s 배위결합될 수 있는 산화물, 할로겐화물, 알콜레이트, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알케닐 및/또는 아릴을 가진다. 이러한 금속 착물은 유리 형태로 존재하거나 기재, 전형적으로 활성화된 염화마그네슘, 염화티탄(III), 알루미늄 또는 산화규소 상에 고정될 수 있다. 이러한 촉매는 중합 매질에 가용성이거나 불용성일 수 있다. 상기 촉매는 그 자체로 중합에 사용될 수 있거나, 추가 활성화제, 전형적으로 금속 알킬, 금속 수소화물, 금속 알킬 할로겐화물, 금속 알킬 산화물 또는 금속 알킬옥산을 사용할 수 있으며, 상기 금속은 주기율표의 Ia족, IIa족 및/또는 IIIa족의 원소이다. 상기 활성화제는 추가 에스테르, 에테르, 아민 또는 실릴 에테르 기에 의해 용이하게 변성될 수 있다. 상기 촉매 시스템은 일반적으로 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta),

TNZ(DuPont), 메탈로센 또는 단일 부위 촉매(SSC)로 일컬어진다.

- [0150] 2. (1) 하에 언급된 중합체들의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌의 혼합물, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예를 들어, PP/HDPE, PP/LDPE), 및 상이한 유형의 폴리에틸렌의 혼합물(예를 들어, LDPE/HDPE).
- [0151] 3. 모노올레핀 및 디올레핀 서로 간의 또는 다른 비닐 단량체와의 공중합체, 예를 들어 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 및 이의 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)과의 혼합물, 프로필렌/부트-1-엔 공중합체, 프로필렌/이소부틸렌 공중합체, 에틸렌/부트-1-엔 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜텐 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 에틸렌/비닐시클로헥산 공중합체, 에틸렌/시클로올레핀 공중합체(예를 들어, 에틸렌/노르보르넨, 예컨대 COC), 에틸렌/1-올레핀 공중합체(여기서, 1-올레핀은 계 내에서 발생됨); 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/비닐시클로헥센 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이의 염(이오노머)뿐만 아니라 에틸렌과 프로필렌 및 디엔, 예컨대, 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸렌-노르보르넨과의 삼량체; 및 상기 공중합체 서로 간의 및 상기 (1)에서 언급한 중합체와의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 (EVA), LDPE/에틸렌아크릴산 공중합체(EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 및 대안 또는 랜덤 폴리알킬렌/일산화탄소 공중합체 및 이의 다른 중합체, 예를 들어 폴리아미드와의 혼합물.
- [0152] 4. 탄화수소 수지(예를 들어, C₅-C₉), 예컨대 이의 수소화된 개질물(예를 들어, 점착제) 및 폴리알킬렌과 전분의 혼합물.
- [0153] (1)~(4)로부터의 동종중합체 및 공중합체는 신디오택틱, 이소택틱, 헤미-이소택틱 또는 아택틱을 비롯한 임의의 입체구조를 가질 수 있으며; 아택틱 중합체가 바람직하다. 입체블록 중합체가 또한 포함된다.
- [0154] 5. 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리(a-메틸스티렌).
- [0155] 6. 스티렌, a-메틸스티렌을 비롯한 비닐 방향족 단량체로부터 유도된 방향족 동종중합체 및 공중합체, 비닐 톨루엔, 특히 p-비닐톨루엔의 모든 이성질체, 에틸 스티렌, 프로필 스티렌, 비닐 비페닐, 비닐 나프탈렌 및 비닐 안트라센의 모든 이성질체 및 이의 혼합물. 동종중합체 및 공중합체는 신디오택틱, 이소택틱, 헤미-이소택틱 또는 아택틱을 비롯한 임의의 입체구조를 가질 수 있으며; 여기서 아택틱 중합체가 바람직하다. 입체블록 중합체가 또한 포함된다.
- [0156] 6a. 전술한 비닐 방향족 단량체 및 에틸렌, 프로필렌, 디엔, 니트릴, 산, 말레산 무수물, 말레이미드, 비닐 아세테이트 및 염화비닐로부터 선택된 공단량체를 포함하는 공중합체 또는 이의 아크릴계 유도체 및 혼합물, 예를 들어 스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/에틸렌(혼성중합체), 스티렌/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 아크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/말레산 무수물, 스티렌/아크릴로니트릴/메틸 아크릴레이트; 높은 충격 강도의 스티렌 공중합체 및 또다른 중합체의 혼합물, 예를 들어 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼량체; 및 스티렌의 블록 공중합체, 예컨대 스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌.
- [0157] 6b. 흔히 폴리비닐시클로헥산(PVCH)로서 언급되는 아택틱 폴리스티렌을 수소화시켜 제조한 폴리시클로헥실에틸렌(PCHE)을 특히 포함하는 (6) 하에 언급된 중합체의 수소화로부터 유도한 수소화된 방향족 중합체.
- [0158] 6c. (6a) 하에 언급된 중합체의 수소화로부터 유도된 수소화된 방향족 중합체.
- [0159] 동종중합체 및 공중합체는 신디오택틱, 이소택틱, 헤미-이소택틱 또는 아택틱을 비롯한 임의의 입체구조를 가질 수 있으며; 여기서, 아택틱 중합체가 바람직하다. 입체블록 중합체가 또한 포함된다.
- [0160] 7. 비닐 방향족 단량체, 예컨대 스티렌 또는 a-메틸스티렌의 그래프트 공중합체, 예를 들어 폴리부타디엔 상의 스티렌, 폴리부타디엔-스티렌 상의 스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴(또는 메타크릴로니트릴); 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 말레산 무수물; 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 에틸렌/프로필렌/디엔 삼량체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴; 폴리알킬 아크릴레이트 또는 폴리알킬 메타크릴레이트 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 아크릴레이트/부타디엔 공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 또한 이의 (6) 하에 기재된 공중합체와의 혼합물, 예를 들어 ABS, MBS, ASA 또는 AES 중

합체라 알려져 있는 공중합체 혼합물.

- [0161] 8. 할로젠 함유 중합체, 예컨대 폴리클로로프렌, 염소화 고무, 이소부틸렌-이소프렌의 염소화 및 브롬화 공중합체(할로부틸 고무), 염소화 또는 설포클로린화 폴리에틸렌, 에틸렌 및 염소화 에틸렌의 공중합체, 에피클로로히드린 동중중합체 및 공중합체, 특히 할로젠 함유 비닐 화합물의 중합체, 예를 들어 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리텐, 폴리불화비닐, 폴리불화비닐리텐, 또한 이의 공중합체, 예를 들어 염화비닐/염화비닐리텐, 염화비닐/아세트산비닐 또는 염화비닐리텐/아세트산비닐 공중합체.
- [0162] 9. α, β -불포화 산으로부터 유도된 중합체 및 이의 유도체, 예컨대 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트; 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴, 부틸 아크릴레이트로 충격 개질됨.
- [0163] 10. (9) 하에 언급된 단량체의 서로 간의 또는 다른 불포화 단량체와의 공중합체, 예를 들어 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴/알콕시알킬 아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴/할로젠화비닐 공중합체 또는 아크릴로니트릴/알킬 메타크릴레이트/부타디엔 삼량체.
- [0164] 11. 불포화 알콜 및 아민으로부터 유도된 중합체 또는 이의 아실 유도체 또는 아세탈, 예를 들어 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세테이트, 폴리스테아르산비닐, 폴리벤조산비닐, 폴리말레산비닐, 폴리비닐 부티랄, 폴리알릴 프탈레이트 또는 폴리알릴 멜라민; 또한 이의 상기 (1)에서 언급된 올레핀과의 공중합체.
- [0165] 12. 환형 에테르의 동중중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 이의 비스글리시딜 에테르와의 공중합체.
- [0166] 13. 폴리아세탈, 예컨대 폴리옥시메틸렌 및 공단량체로서 산화에틸렌을 함유하는 상기 폴리옥시메틸렌; 열가소성 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 MBS로 개질된 폴리아세탈.
- [0167] 14. 폴리페닐렌 옥사이드 및 황화물, 및 폴리산화페닐렌과 스티렌 중합체 또는 폴리아미드와의 혼합물.
- [0168] 15. 한편으로는 히드록실 종결된 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리부타디엔으로부터 유도되고 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 유도된 폴리우레탄뿐만 아니라 이의 전구체.
- [0169] 16. 디아민 및 디카르복실산으로부터 및/또는 아미노카르복실산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드, 예를 들어 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌 디아민 및 아디프산으로부터 출발하는 방향족 폴리아미드; 개질체로서의 탄성중합체의 존재 또는 부재 하의 헥사메틸렌디아민 및 이소프탈산 또는/및 테레프탈산으로부터 제조한 폴리아미드, 예를 들어 폴리-2,4,4'-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드; 및 또한 전술한 폴리아미드의 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합되거나 그래프팅된 탄성중합체와의 블록 공중합체; 또는 폴리에테르와의, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜과의 블록 공중합체; 또한 EPDM 또는 ABS에 의해 개질된 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및 공정 중 응축되는 폴리아미드(RIM 폴리아미드 시스템).
- [0170] 17. 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르이미드, 폴리히단토인 및 폴리벤즈이미다졸.
- [0171] 18. 디카르복실산 및 디올로부터 및/또는 히드록시카르복실산 또는 상응하는 락톤으로부터 유도된 폴리에스테르, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸옥시클로헥산 테레프탈레이트, 폴리알킬렌 나프탈레이트(PAN) 및 폴리히드록시벤조에이트, 또한 히드록실 종결된 폴리에테르로부터 유도된 블록 코폴리에테르 에스테르; 및 또한 폴리카르보네이트 또는 MBS에 의해 개질된 폴리에스테르.
- [0172] 19. 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 카르보네이트.
- [0173] 20. 폴리케톤.
- [0174] 21. 폴리설폰, 폴리에테르 설폰 및 폴리에테르 케톤.
- [0175] 22. 천연 중합체, 예컨대 셀룰로스, 고무, 젤라틴 및 이의 화학적으로 개질된 균일 유도체, 예를 들어 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피오네이트 및 셀룰로스 부티레이트, 또는 셀룰로스 에테르, 예컨대 메틸 셀룰로스; 또한 로진 및 이의 유도체.
- [0176] 23. 전술한 중합체의 배합물(폴리블렌드), 예를 들어 PP/EPDM, 폴리아미드/EPDM 또는 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS,

PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PUR, PC/열가소성 PUR, POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 또는 PBT/PET/PC.

[0177] 바람직한 실시양태에서, 폴리에틸렌이 사용되며, 여기서 LDPE가 특히 바람직하다. 본 발명의 중합체는 중합체 기재로서 폴리에틸렌으로 구성되는 것이 또한 바람직하다.

[0178] 상기 성분 (a) 및 (b)를 포함하는 전술한 UV 흡수 조성물 이외에, 본 발명의 중합체는 추가 첨가제를 또한 포함할 수 있다.

[0179] 적합한 첨가제의 예가 하기 기술된다.

[0180] 1. 알킬화 모노페놀, 알킬티오메틸페놀, 히드로퀴논 및 알킬화 히드로퀴논, 토크페롤, 예를 들어 α -토크페롤, β -토크페롤, γ -토크페롤, δ -토크페롤 및 이의 혼합물(비타민 E), 히드록실화 티오디페닐 에테르, 알킬리텐비스페놀, O-, N- 및 S-벤질 화합물, 히드록시벤질화 말로네이트, 방향족 히드록시벤질 화합물, 트리아진 화합물, 벤질포스포네이트, 아실아미노페놀, β -(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 일가 또는 다가 알콜과의 에스테르, β -(5-tert-부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)프로피온산의 일가 또는 다가 알콜과의 에스테르, β -(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)프로피온산의 일가 또는 다가 알콜과의 에스테르, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐 아세트산의 일가 또는 다가 알콜과의 에스테르, β -(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 아마이드, 아스코르브산(비타민 C), 아민계 항산화물 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 항산화제.

[0181] 2. 2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸(예를 들어, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-tert-부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-tert-부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-tert-부틸-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-sec-부틸-5'-tert-부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-tert-아밀-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스-(α , α -디메틸벤질)-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카르보닐에틸]-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카르보닐에틸]-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 2-[3'-tert-부틸-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)-2'-히드록시페닐]-2H-벤조트리아졸의 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르교환 생성물; 2-[2'-히드록시-3'-(α , α -디메틸벤질)-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페닐]벤조트리아졸; 2-[2'-히드록시-3'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-5'-(α , α -디메틸벤질)-페닐]벤조트리아졸), 또한 2-히드록시벤조페논, 치환되거나 비치환된 벤조산의 에스테르, 아크릴레이트, 니켈 화합물, 옥사미드, 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 UV 흡수 및 광안정화제.

[0182] 3. 금속 탈활성화제, 예를 들어 N,N'-디페닐옥사미드.

[0183] 4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들어 트리페닐 포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트 (Irgafos[®] 68, 시바 스페셜티 케미칼즈 인코포레이티드(Ciba Specialty Chemicals Inc.)), 트리스(노닐페닐) 포스파이트 또는 이의 혼합물.

[0184] 5. 히드록실아민, 예를 들어 N,N-디벤질히드록실아민.

[0185] 6. 니트론, 예를 들어 N-벤질-알파-페닐니트론.

[0186] 7. 티오시너지스트, 예를 들어 디라우릴 티오디프로피오네이트.

[0187] 8. 퍼옥시드 스캐빈저, 예를 들어 β -티오디프로피온산의 에스테르.

[0188] 9. 폴리아미드 안정화제, 예를 들어 요오드화물 및/또는 인 화합물과의 조합의 구리 염 및 2가 망간의 염.

[0189] 10. 염기성 공안정화제, 예를 들어 펠라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이드, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 고급 지방산의 알칼리 금속 염 및 알칼리 토금속 염, 예를 들어 스테아르산칼

슽, 스테아르산아연, 베헨산마그네슘, 스테아르산망간, 리시놀레산나트륨 및 팔미트산칼륨, 안티몬 피로케이이트 콜레이이트 또는 아연 피로케이이트콜레이이트.

[0190] 상기 추가 첨가제 중 1 이상은 상기 중합체의 총중량을 기준으로 일반적으로 0.01 ~ 약 10 중량%, 바람직하게는 0.1~5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~3 중량%의 양으로 함유된다.

[0191] 바람직한 실시양태에서, Tinuvin 326(2-(2-히드록시-3-*t*-부틸-5-메틸페닐)-5- 클로로벤조트리아졸)이 추가 첨가제로서 중합체의 총중량을 기준으로 바람직하게는 0.5~1.0 중량%의 양으로 사용된다.

[0192] 본 발명의 중합체는 기술적 적용 분야, 예컨대 건축 글레이징(glazing), 빌딩 및 건축물에서의 글레이징, 자동차 글레이징, 교통수단 글레이징, 농업용 필름 및 구조물에 사용될 수 있다. 상기 물질은 솔리드 시트(solid sheet), 단일 시트, 이중벽 시트, 다중벽 시트, 평면 시트, 파형 시트, 필름, 배향된 또는 1축 또는 2축 배향된 필름, 적층 필름, 캡스톡 필름(capstock films)일 수 있다. 특정 적용 분야로는 윈터가든 및 베란다 빌딩, 퍼사드(facade), 채광창(skylight), 풀커버(pool cover) 및 인클로저(enclosure), 지붕 구조물, 볼트(vault), 보도, 쉼터(shelter), 신호(signage), 내부 및 외부 디자인 부재, 빛 가리개(sun shade), 옆면 창, 후면 창, 파노라마 지붕, 온실을 들 수 있다. 따라서, 본 발명의 추가 대상은 본 발명의 중합체를 포함하는 농업용 필름 및 포장 필름이다.

[0193] 농업용 필름의 특정 용도 분야는 온실, 소규모 터널, 뿌리덮개 필름(mulch film), 사일리지 필름, 베일 랩(bale wrap), 네팅(netting) 및 부직포가 있다. 바람직한 중합체로는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및/또는 에틸-비닐 아세테이트 공중합체가 있다. 상기 필름은 일반적으로 단층 또는 공압출 층을 포함한다. 상기 필름의 두께는 일반적으로 50~200 마이크로미터에서 변한다.

[0194] 본 발명의 중합체는 또한 포장 제품 생산에 적합하다. 용어 포장은 생산물(즉, 음식 생산물 또는 제조 생산물, 예비 부품 등)을 동봉하기 위한 용기, 랩퍼 등, 및 이러한 용기 또는 랩퍼를 위한 뚜껑과 같은 폐쇄물을 포함한다. 일반적으로 사용되는 중합체로는 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리올레핀(PP, PE) 및 에틸렌과 비닐 알코올의 공중합체, 염화비닐리덴 및 염화비닐이 있다. 포장하는 데 사용되는 필름의 두께는, 예를 들어 50~500 마이크로미터, 바람직하게는 70~200 마이크로미터에서 변한다.

[0195] UV 흡수 조성물(성분 (a) 및 (b) 포함) 및 임의의 추가 성분의 상기 중합체로의 혼입은 분말 형태에서의 건식 배합, 또는 예를 들어 불활성 용매, 물 또는 오일 중 용액, 분산액 또는 현탁액에서의 습식 혼합과 같은 공지된 방법으로 실시한다. 상기 UV 흡수 조성물 및 임의의 추가 첨가제는, 예를 들어 성형 전 또는 후에 혼입하거나, 또한 용매 또는 현탁/분산 제제의 후속 증발의 존재 또는 부재 하에 용해되거나 분산된 조성물을 상기 중합체 물질에 도포함으로써 혼입할 수 있다. 상기 조성물은 가공 장치(예를 들어, 압출기, 내부 혼합기 등)에, 예를 들어 건조 혼합물 또는 분말로서 또는 용액 또는 분산액 또는 현탁액 또는 용융물로서 직접 첨가할 수 있다.

[0196] 상기 혼입은, 예를 들어 폐쇄된 장치, 예컨대 혼련기, 혼합기 또는 교반 용기에서 교반기가 장착된 임의의 가열 가능한 용기에서 실시할 수 있다. 상기 혼입은 압출기 또는 혼련기에서 실시하는 것이 바람직하다. 불활성 분위기 또는 산소의 존재 하에서 공정을 실시하는지는 중요하지 않다.

[0197] 상기 중합체에 상기 조성물을 첨가하는 것은 그 중합체가 첨가제와 함께 용융되고 혼합되는 통상의 모든 혼합 장치에서 실시할 수 있다. 적합한 장치가 당업계에 공지되어 있다. 이는 주로 혼합기, 혼련기 및 압출기이다.

[0198] 상기 공정은 공정 중에 첨가제를 투입하여 압출기에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0199] 특히 바람직한 가공 장치는 단축 압출기, 역회전 및 동회전 2축 압출기, 유성 기어 압출기, 링 압출기 또는 공 혼련기가 있다. 진공이 적용될 수 있는 1 이상의 기체 제거 구획이 제공된 가공 장치를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0200] 적합한 압출기 및 혼련기가, 예를 들어 문헌[Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7)]에 기술되어 있다. 예를 들어, 스크류 길이는 1~60 스크류 직경, 바람직하게는 20~48 스크류 직경이다. 상기 스크류의 회전 속도는, 바람직하게는 1~800 rpm(rotations per minute), 매우 특히 바람직하게는 25~400 rpm이다.

[0201] 본 발명의 첨가제 및 임의의 추가 첨가제를 또한 성분 (a) 및 (b) 및 임의의로 추가 첨가제를 농축물의 총중량을 기준으로 1~40 중량%, 바람직하게는 5 ~ 약 20 중량%의 농도로 포함하는 조성물을 함유하는 마스터배치('

농축물')의 형태로 중합체에 첨가할 수 있다.

본 발명은 하기 실시양태로 예시한다. 백분율은 달리 명시되지 않으면 중량에 의한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

실시예 1: 필름 제조 1

하기 기술된 마스터배치의 특정량을 펠릿 형태의 용융 지수가 0.6 g/10 min(190℃/2.16 Kg)인 LDPE(Riblene FF-29)와 함께 터보 믹서(Caccia, Labo 10)에 의해 투입하였다. 상기 혼합물을 최대 온도 210℃에서 작동하는 블로우 압출기(Dolci)를 이용하여 200 μm 두께의 필름으로 전환시켰다.

마스터배치 A('MB A')를 사용하였으며, 이는 Ciba® Tinuvin NOR371(N-옥시젠 치환된 입체 방해된 아민) 12% 및 Tinuvin326 3%를 함유하는 15% 마스터배치였으며; 중합체 제조에서, 2개의 첨가제의 생성된 농도는 Ciba® Tinuvin NOR371 0.4% 및 Ciba® Tinuvin 326 0.1%였다.

'MB 1A' 및 'MB 2A'는 하기 기술되는 바와 같은 입도를 갖는 미도핑된 나노미립자 TiO₂를 포함하는 마스터배치였다. 'MB3'는 하기 기술되는 바와 같은 입도를 갖는 In 도핑된 나노미립자 TiO₂의 마스터배치였다.

모든 마스터 배치는 LDPE에서의 농축물이었다.

하기 표에서, TiO₂의 샘플의 평균 입도가 보고된다.

마스터 배치	평균 입도 (nm)
1A	280-290
2A	90-100
3A	90-110

마스터배치 A, 1A, 2A 및 3A를 이용하여 하기 제제 1~4를 제조하였다.

제 제	MB A의 양 (g)		10% MB 1A의 양(g)		10% MB 2A의 양(g)		10% MB 3A의 양(g)		LDPE의 양(g)
	g	nt.-%	g	nt.-%	g	nt.-%	g	nt.-%	
1	333.3	3.3	-	-	-	-	-	-	9566.7
2	333.3	3.3	100	1	-	-	-	-	9566.7
3	333.3	3.3	-	-	100	1	-	-	9566.7
4	333.3	3.3					100	1	9566.7

실시예 2: 성능 결과

실시예 1의 제제 1~4로부터 얻은 200 마이크론 LDPE 필름의 성능을 연소된 황 또는 황을 함유하는 살충제의 존재 하에 자연(이탈리아 볼로냐에 위치한 실외 스테이션) 및 인조 노화(ATLAS Weatherometer model Ci65A, 6500W 크세논 램프(연속 광 사이클, 블랙 패널 온도 = 63℃) 장착됨) 상에서 평가하고; 노출 시간의 함수로 기계적 강도를 모니터링하였다.

[0215] 결과는 하기 표에 제시하였다.

살충제 처리	제제	파단시 50% 연신율까지의 시간 (Klys)
연소된 황	1	145
“	2	170
“	3	210
“	4	230
황 기반의 살충제 (Vapam)	1	252
“	2	294
“	3	325
“	4	350

[0216]

[0217] 상기 결과로부터, N-옥시겐 치환된 HALS와 함께 무기 UV 흡수제를 나노미립자 형태로 혼입하는 것은 상당한 황 처리의 존재 하에도 노화에 대한 필름 저항성이 현저하게 증가시킨다는 것이 명확하였으며; 상기 성능은 광 안정화제가 도핑된 나노미립자 금속 산화물과 배합될 시에도 더욱더 향상되었다.

[0218]

실시예 3: 필름 제조 2

[0219]

터보 혼합기(Caccia, Labo 10)에서 특정량의 첨가제를 하기 표에 나타난 바와 같이 용융 지수가 0.6 g/10 min(190℃/2.16 Kg)인 LDPE Riblene FF-29와 혼합하였다. 상기 혼합물을 0.M.C. 이축 압출기(모델 ebv 19/25)를 이용하여 200℃의 최대 온도에서 과립으로 압출시킨 후, 이를 210℃의 최대 온도에서 작동하는 실험 규모의 블로우 압출기(Formac)를 이용하여 150 μm 두께의 필름으로 전환시켰다.

제제	나노미립자 금속 산화물	도핑	나노미립자 금속 산화물의 양		N-옥시겐 치환 된 HALS의 양		LDPE의 양
			g	%	g	%	
5	ZnO	없음	7.5	0.5	12	0.8	1480.5
6	4A	Al	7.5	0.5	12	0.8	1480.5
7	5A	Al	7.5	0.5	12	0.8	1480.5
8	6A	Ga	7.5	0.5	12	0.8	1480.5

[0220]

[0221] 다양한 UV 흡수제의 입도 분포는 하기 표에 나타내었다:

UVA	입 도 (nm)
4A	20-40
5A	120-200
6'A	20-40
ZnO	90-110

[0222]

[0223] 상기 표로부터 제제 5가 미도핑된 ZnO를 포함하는 반면, 제제 6~8이 도핑된 나노미립자 ZnO를 포함한다는 것을 확인할 수 있다. 제제 6과 7의 차이점은 도핑된 나노미립자 ZnO의 입도이다.

[0224]

실시예 4: 성능 결과:

[0225]

150 마이크론 LDPE 필름의 성능을 인조 노화(ATLAS Weatherometer(모델 Ci65A, 6500W 크세논 램프(연속 광 사이클, 블랙 패널 온도 = 63℃) 장착됨) 상에서 평가하였으며; 노출 시간의 함수의 카르보닐 증분(FT-IR Perkin-Elmer Spectrum One에 의해 1710 cm⁻¹에서 피크)을 모니터링하였다.

카르보닐 증분 제제	WOM의 565 시간	WOM의 3010 시간	WOM의 8045 시간
5	0	0.03	0.08
6	0	0.02	0.05
7	0	0.02	0.08
8	0	0.02	0.05

[0226]

[0227] 제제 5 및 7이 인조 노화에 대해서 특히 안정한 것을 확인할 수 있다.

[0228]

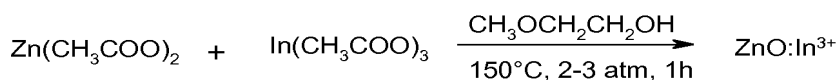
실시예 5: In 도핑된 ZnO의 제조

[0229]

모든 화학물은 시그마 알드리히(Sigma Aldrich)로부터의 것이며, 달리 명시되지 않으면 이와 같이 사용하였다.

[0230]

반응식



[0231]

[0232]

14.0 g의 (CH₃CO₂)₂Zn 및 1.13 g의 In(CH₃CO₂)₃을 오토클레이브 장치 내에서 166 ml의 메톡시에탄올(>99.5%)에 용해시켰다. 상기 온도를 150℃까지 상승시켰으며, 형성된 압력은 약 2 bar였다. 온도가 설정되자 마자, 상기 혼합물을 상기 온도에서 한 시간 동안 방치한 후, 실온으로 감소시켰다. 수득한 졸은 푸르스름하고 안정하였다. 반응 종결 직후에, DLS 분석을 위해 샘플을 수취하였다. 미정제 생성물을 용매를 증발시킨 후, 150℃로 설정된 회전 쿠겔로 오븐(rotary kugelrohr oven) 내에서 19 시간 동안 1회 이상 열처리(들)하여 건조시켰다.

[0233]

실시예 6: In 도핑된 ZnO의 특성

[0234]

In 도핑된 ZnO(IZO)를 실시예 5에 따라 제조하였으며, 여기서 In 함량은 2 중량%, 6 중량% 및 12 중량%였다. 개개의 샘플을 각각 IZO-M2, IZO-M6 및 IZO-M12라 명명하였다.

[0235]

하기 표는 In 도핑된 샘플 상에 DLS 데이터를 요약하며, 현탁액의 평균 입자 직경이 사용된 용매 및 In 함량에 따라 다르다는 것을 나타내었다. 일반적으로, 다분산지수(PI)라 명시되는 바와 같이, 크기 분포는 평균 입자 직경과 밀접하게 관계가 있으며; 입자 직경이 클수록 입도 분포가 넓다. 더욱이, 용매로서 메톡시에탄올을 사용

하는 것은, 아마도 이의 에탄올 보다 높은 착물화 및 안정화 능력으로 인해(상이한 샘플이 에탄올 내에 또한 생성됨) 보다 우수하게 입도 제어를 할 수 있게 하며, 인듐 함량을 증가시키는 것은 보다 큰 치수의 입자를 유도한다.

샘플	용매	In w/w %	입도 nm	PI
IZO-M0	MET	0	60	0.072
IZO-M2	MET	2	48	0.055
IZO-M6	MET	6	47	0.107
IZO-M12	MET	12	59	0.147

In 투입 증가 시 메톡시에탄올 중에 합성된 ZnO 주성분의 샘플의 XRD 패턴을 도 1에 나타내었다.

수득한 분말은 결정질이었으며, 안정한 섬유아연석 구조를 나타내었다. 모든 반사는 ZnO의 육방정계 P6₃mc 구조에 해당하였으며, JCPDS card No. 36-1451을 기준으로 색인하였다. 산화인듐 또는 다른 화합물에 해당하는 상은 탐지되지 않았다. 도핑된 나노미립자의 피크 폭은 미도핑된 물질에 비해 많이 넓었으며, 이는 인듐 투입으로 인한 격자 비틀림을 나타낸다. 보다 높은 도판트 함량으로 가장 중요한 폭넓힘이 발생한다는 것이 주지된다. 상기 결과는 ZnO 결정체 형성에 대한 In 원자의 영향을 명확하게 나타낸다.

상기 분말의 입도는 쉐러 식 $D = (0.9\lambda) / [(\beta') \cos \theta]$ 를 이용하여 계산하였으며, 여기서 D는 결정체의 직경을 나타내고, λ 는 CuK α 선의 파장이다. β' 은 기구 확장 $[(\beta^2 - \beta_{st}^2)^{-1/2}]$ 을 위해 정리된 소정의 2 θ Bragg에서의 반사의 FWHM이며, 여기서 β 는 샘플에서의 측정된 반사의 FWHM을 나타내고, β_{st} 는 동일한 2 θ 영역에서의 결정체가 매우 큰 무변형 샘플의 적합한 반사의 FWHM이다.

상기 과립 크기는 하기 표에서 확인되는 바와 같이 In 투입을 증가시킴에 따라 감소한다는 것이 확인된다.

샘플	과립 크기 (nm) 대면					
	100	002	101	102	110	103
IZO-M0	23	22	22	20	21	19
IZO-M2	18	15	17	9	17	15
IZO-M6	18	6	12	9	15	7
IZO-M12	16	3	11	7	13	5

특히, 상기 과립 감소는 일부 격자 면(즉, 002, 102 및 103)에 따라 더욱 일정하다. (100) 및 (102) 각각의 회절 피크로부터의 과립 치수 a 및 c를 고려하면, 이들 데이터는 도판트의 부재 하에 생성된 생성물이 평균 직경 15~20 nm의 구형 또는 타원형 과립이었음을 나타내는 것으로 생각된다. 한편, 인듐의 존재는 축을 따라 우선적으로 성장하는 막대의 형성을 유도한다. 실질적으로, In 함량 증가 시 결정체 크기의 평가치는 그 방향에 따라 일정하였지만, c 방향에서는 20 nm에서 3 nm로 감소하였다. 이는 c 방향에서의 섬유아연석 ZnO의 결정 성장이 인듐 투입에 의해 매우 억제되었다는 것을 의미한다. 셀 파라미터 정리를 기준으로, In 투입의 함수로서 초기 셀 부피의 변화를 확인할 수 있다.

도 2는 ZnO(직쇄, —)의 시판되는 미도핑된 샘플, 및 상기 절차에 따라 제조한 3개의 상이하게 도핑된 ZnO의 분말 산란 반사 분석을 나타낸다:

2% In 도핑된 ZnO(점선 중단된 선, — — — — —), 6% In 도핑된 ZnO(중단된 선, — — — — —) 및 12% In 도핑된 ZnO(점선, — — — — —).

실시예 7: Ga 도핑된 ZnO의 제조

Ga(NO₃)₃ · xH₂O를 150℃로 설정된 쿨겔로 오븐에서 8 시간(15 mmHg) 동안 건조시키고, 전기 수분 측정

(coulometric water determination)을 실시하였다(함수율: 12.23%). 상기 물질은 사용 시 갈륨 전구체였다.

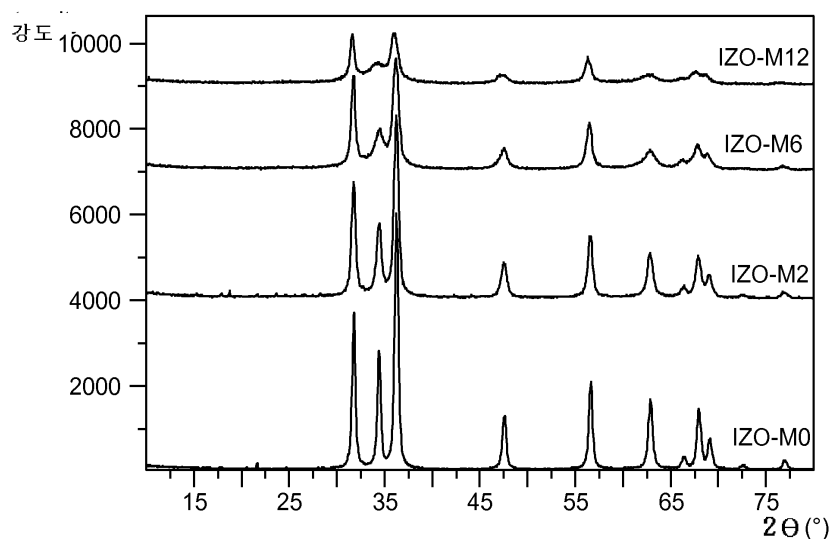
[0247] 상기 오토클레이브 장치는 온도조절 유닛 Julabo 5HC에 의해 수냉각된 300 mL 용량의 하스텔로이(hasteloy) C22였다. 상기 실험은 규소 오일 Haake 온도조절 유닛에 의해 짝지어진, 250 ml 용량의 스틸 오토클레이브 내에서 성공적으로 반복하였다.

[0248] 상기 쿠겔로 오븐은 15 mmHg에서 작동하는 진공 펌프가 구비된 회전 뷔히 장치(Buechi apparatus)였다.

[0249] 8.42 g의 $(CH_3CO_2)_2Zn$ 및 1.15 g의 $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 를 오토클레이브 장치 내에서 100 ml의 메톡시에탄올(>99.5%)에 용해시켰다. 온도를 150℃까지 상승시켰으며, 형성된 압력은 약 2 bar였다. 상기 온도를 설정한 후, 혼합물을 그 온도에서 15 분 동안 방치 한 후, 실온으로 감소시켰다. 수득한 줄은 우유빛이고 안정하였다. 반응 종결 직후에, DLS 분석을 위해 샘플을 수취하였다. 미정제 생성물을 용매를 증발시킨 후, 150℃로 설정된 회전 쿠겔로 오븐 내에서 19 시간 동안 1회 이상 열처리(들)하여 건조시켰다.

도면

도면1



도면2

