



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713155-0 A2**



* B R P I O 7 1 3 1 5 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 07/06/2007
(43) Data da Publicação: 17/04/2012
(RPI 2154)

(51) *Int.Cl.:*
C08K 3/22
C08K 5/00
C08J 3/22

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO ABSORVENTE DE UV

(30) **Prioridade Unionista:** 15/06/2006 GB 0611851.7,
20/07/2006 GB 0614403.4

(73) **Titular(es):** Croda International PLC

(72) **Inventor(es):** Ian Robert Tooley, Robin Riyadh Gibson

(74) **Procurador(es):** Orlando de Souza

(86) **Pedido Internacional:** PCT GB2007002114 de
07/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/144576de
21/12/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO ABSORVENTE DE UV. Uma composição polimérica absorvente UV tem uma relação E308/E524 e/ou E360/E524 de maior de 4, e contém partículas de óxido de uma resina orgânica e do zinco. A composição é particular apropriada para o uso em produzir um produto da utilização final, preferivelmente sob a forma de uma película polimérica, exibindo propriedades absorventes UV e a transparência melhorada. Em uma incorporação, a composição pode ser produzida de uma composição do masterbatch que contém uma resina orgânica, um meio de dispersão orgânico e partículas de óxido do zinco. O masterbatch é preparado preferivelmente misturando uma dispersão pre- das partículas de óxido do zinco no meio de dispersão orgânico, com a resina orgânica.

COMPOSIÇÃO ABSORVENTE DE UVCampo da invenção

A presente invenção relaciona-se a uma composição polimérica absorvente de UV, e em particular a um formado
5 usando uma composição de mistura base compreendendo uma resina orgânica, um meio dispersante orgânico e partículas de óxido de zinco.

Fundamentos

As composições de mistura base de plásticos são bem
10 conhecidas. Normalmente contêm uma resina orgânica e pigmento apropriado para o uso como concentrado de pigmento para a diluição ou "colocação" em vários plásticos não pigmentados ou materiais poliméricos. A mistura base ou concentrado de pigmento é projetado para ser diluído em
15 massas plásticas para adicionar opacidade e, se necessário, cor ou outra funcionalidade à composição final.

As técnicas de mistura base são frequentemente usadas como um método para incorporar aditivos, tais como antibloqueadores, biocidas, estabilizadores de calor,
20 estabilizadores de luz, pigmento e absorventes de UV em plásticos. Tais aditivos são necessários para superar as limitações físicas de materiais plásticos, tal como a quebra induzida pela luz.

Como uma alternativa ao uso de uma mistura base, os
25 sistemas carreadores de líquidos podem ser usados para introduzir os aditivos acima mencionados em polímeros, por exemplo, durante a moldagem de injeção e sopro. O aditivo é pré-dispersado em um carreador de líquido geralmente na presença de um agente compatibilizante, antes da
30 incorporação na resina polimérica.

Muitas aplicações requerem plásticos para serem usadas em condições expostas, tal como ao ar livre. Nesses ambientes, os plásticos sem estabilizadores aditivos irão degradar e descolorir devido a uma mistura de instabilidade de calor, instabilidade a luz, exposição à intempérie (por exemplo, ingresso de água) e outro ataque químico (por exemplo, chuva ácida). Tal degradação terá um efeito deletério na estética e função do polímero empregado. Os estabilizadores de luz são uma classe de aditivo que são frequentemente empregados para retardar a taxa de degradação induzida por luz visível e especialmente UV em plásticos não-opacos (semi/transparente ou translúcido) onde outros materiais protetores (por exemplo, dióxido de titânio pigmentário) não podem ser empregados. Nas aplicações onde uma seção transversal fina de plástico é usada, tal como filmes, estabilidade a luz é frequentemente difícil de conseguir, pois os níveis do estabilizador de luz requeridos tem frequentemente efeitos negativos nas propriedades físicas dos filmes durante a fabricação ou uso. Além disso, a natureza dos compostos estabilizadores de luz orgânicos é para ser quimicamente estável, o que pode ser uma propriedade negativa quando a toxicidade ou biodegradabilidade são consideradas, especialmente para polímeros biodegradáveis.

Os óxidos de metal, tal como óxido de zinco foram empregados como atenuadores de luz ultravioleta em aplicações, tais como filmes e resinas plásticas, mas os materiais existentes tem absorção de UV insuficiente e/ou falta de transparência e/ou não mantém essas propriedades como passar do tempo.

Consequentemente, há uma necessidade para um material polimérico que exiba e mantenha absorção de UV eficaz e transparência, seja pouco ou não-tóxico no uso e/ou suficientemente biodegradáveis.

5 Sumário da invenção

Descobrimos agora, surpreendentemente uma composição polimérica melhorada e mistura base, que supera ou significativamente reduz pelo menos um dos problemas acima mencionados.

10 Consequentemente, a presente invenção fornece uma composição polimérica absorvente de UV tendo uma razão E_{308}/E_{524} e/ou E_{360}/E_{524} maior do que 4 que compreende uma resina orgânica e partículas de óxido de zinco.

15 A invenção fornece também uma composição de mistura base compreendendo uma resina orgânica, um meio dispersante orgânico e partículas de óxido de zinco.

20 A invenção fornece adicionalmente um método para produzir uma composição de mistura base que compreende a mistura de uma dispersão de partículas de óxido de zinco em um meio dispersante orgânico, com uma resina orgânica.

25 A invenção ainda fornece um método para produzir uma composição polimérica absorvente de UV tendo uma razão de E_{308}/E_{524} e/ou E_{360}/E_{524} maior do que 4 que compreende uma resina orgânica e partículas de óxido de zinco, compreendendo as etapas de fornecimento de (i) uma composição de mistura base compreendendo uma resina orgânica, um meio dispersante orgânico e partículas de óxido de zinco, e misturar a composição de mistura base com
30 partículas de óxido de zinco em um meio dispersante

orgânico, e incorporar a dispersão diretamente em uma resina orgânica de substrato.

A invenção fornece ainda o uso de uma composição polimérica absorvente de UV tendo uma razão E_{308}/E_{524} e/ou E_{360}/E_{524} maior do que 4, que compreende uma resina orgânica e partículas de óxido de zinco, como um agente antimicrobiano.

Em uma modalidade da presente invenção, a composição polimérica absorvente de UV pode ser produzida usando uma composição de mistura base como definida aqui.

A resina orgânica que está presente na composição de mistura base de acordo com a presente invenção pode ser qualquer resina orgânica que é apropriada para colocação em plásticos ou materiais poliméricos. Pode ser uma resina termoplástica ou uma resina termoajustante como será familiar à pessoa hábil na técnica.

Exemplos de resinas termoplástica apropriadas incluem poli(cloreto de vinila) e copolímeros do mesmo, poliamidas e copolímeros das mesmas, poliolefinas e copolímeros das mesmas, poliestirenos e os copolímeros dos mesmos, poli(fluoreto de vinilideno) e copolímeros do mesmo, acrilonitrilabutadieno-estireno, polioximetileno e derivados de acetal, tereftalato de polibutileno e derivados glicosados, tereftalato de polietileno e glicosados derivados, náilon de poli(acrilamida (preferivelmente náilon 11 ou 12), poli(acrilonitrila e copolímeros da mesma, policarbonato e copolímeros do mesmo. O polietileno e polipropileno, que pode ser modificado por enxerto de grupos de ácido carboxílico ou anídrido na estrutura principal de polímero, são as poliolefinas

apropriadas. O polietileno de baixa densidade pode ser usado. Um poli(cloreto de vinila) pode ser plastificado, e é preferivelmente um homopolímero de cloreto de vinila.

Exemplos de resinas termoajustantes que podem ser usadas são resinas epóxi, resinas de poliéster, resinas de epóxi-poliéster híbridas, resinas de uretano e resinas acrílicas.

A resina orgânica é preferivelmente uma resina selecionada ou polimerizada dos seguintes polímeros ou monômeros que são usados frequentemente para filmes polimérica com ou sem qualidades biodegradáveis; álcoois vinil alquila, acetatos vinil alquila, carboidratos, caseína, colágeno, celulose, acetato de celulose, glicerol, lignina, polietileno de baixa densidade, polietileno de baixa densidade linear, náilon, ésteres de polialquileno, poliamidas, polianídridos, polibutileno de adipato/tereftalato, succinato de polibutileno, polibutileno de succinato/adipato, policaprolactona, poliésteres, carbonato de poliéster, succinato de polietileno, tereftalato de polietileno, poliglicerol, polihidróxialcanoatos, butirato de polihidróxi, polipropileno, polilactatos, polissacarídeos, politetrametileno adipato/tereftalato, álcool de polivinila, cloreto de polivinildieno, proteínas, proteína de soja, triglicerídeos e variantes ou copolímeros dos mesmos.

A resina orgânica tem preferivelmente um ponto de fusão maior do que 40°C, mais preferivelmente na faixa de 50 a 500°C, particularmente de 75 a 400°C, e especialmente de 90 a 300°C. A resina orgânica tem preferivelmente um

ponto de transição vítrea (T_g) na faixa de -200 a 500°C , mais preferivelmente de -150 a 400°C , e particularmente de -125 a 300°C .

A concentração de resina orgânica está preferivelmente
5 na faixa de 20 a 95%, mais preferivelmente de 30 a 90%, particularmente de 40 a 80%, e especialmente de 50 a 70% por peso, baseado no peso total da composição de mistura base.

O óxido de zinco particulado de acordo com a presente
10 invenção compreende partículas primárias apropriadamente tendo um tamanho de partícula médio (medido como descrito aqui) de menos de 120 nm, preferivelmente menos de 90 nm, mais preferivelmente na faixa de 35 a 70 nm, particularmente de 40 a 60 nm, e especialmente de 45 a 55
15 nm. A distribuição de tamanho das partículas de óxido de zinco primárias podem também ter um efeito significativo nas propriedades finais de mistura base ou composição polimérica absorvente de UV. Em uma modalidade preferida da invenção apropriadamente pelo menos 50%, preferivelmente
20 pelo menos 60%, mais preferivelmente pelo menos 70%, particularmente pelo menos 80%, e especialmente pelo menos 90% por número de partículas tem um tamanho de partícula dentro das faixas acima preferidas dadas pelo tamanho de partícula médio.

25 As partículas de óxido de zinco primárias são preferivelmente aproximadamente esféricas, preferivelmente tendo uma razão de aspecto médio $d_1:d_2$ (onde d_1 e d_2 , respectivamente, são um comprimento e a largura de partícula (medida como descrito aqui)) na faixa de 0,6 a
30 1,4:1, mais preferivelmente 0,7 a 1,3:1, particularmente

0,8 a 1,2:1, e especialmente 0,9 a 1,1:1. Em uma modalidade preferida da invenção, apropriadamente pelo menos 40%, preferivelmente pelo menos 55%, mais preferivelmente pelo menos 70%, particularmente pelo menos 80%, e especialmente
5 pelo menos 90% por número de partículas tem uma razão de aspecto dentro das faixas acima preferidas dadas pela razão de aspecto média.

Em uma modalidade da invenção, o agregado de partículas de óxido de zinco primárias para formar
10 conjuntos ou aglomerados de partículas secundárias compreendendo uma pluralidade de partículas de óxido de zinco primárias. O processo de agregação das partículas de óxido de zinco primárias pode ocorrer durante a síntese real do óxido de zinco e/ou durante processamento
15 subsequente. O número médio de partículas de óxido de zinco primárias presentes nas partículas secundárias de acordo com a presente invenção é apropriadamente menos de 40, preferivelmente na faixa de 2 a 30, mais preferivelmente 4 a 20, particularmente 6 a 15, e especialmente 7 a 11. O
20 termo partícula "secundária" é usado em parte como um rótulo para relacionar os resultados de tamanho de partícula obtidos usando uma técnica particular, como descrita aqui.

O óxido de zinco particulado de acordo com a presente
25 invenção tem apropriadamente um diâmetro de partícula de volume mediano (diâmetro esférico equivalente que corresponde a 50% do volume de todas as partículas, lido na curva de distribuição cumulativa que relaciona o volume % ao diâmetro das partículas - frequentemente referidas como
30 valor " $D(v;0,5)$ ") das partículas secundárias (medidas como

descrito aqui) menos do que 150 nm, preferivelmente menos de 100 nm, mais preferivelmente na faixa de 60 a 95 nm, particularmente de 70 a 90 nm, e especialmente de 75 a 85 nm.

5 A distribuição de tamanho das partículas de óxido de zinco secundárias pode também ser um parâmetro importante na obtenção de uma mistura base e composição polimérica absorvente de UV tendo as propriedades requeridas. As partículas de óxido de zinco tem apropriadamente menos do
10 que 16% por volume de partículas tendo um diâmetro de volume de mais de 55 nm, preferivelmente mais de 45 nm, mais preferivelmente mais de 35 nm, particularmente mais de 25 nm, e especialmente mais de 15 nm abaixo do diâmetro de partícula de volume mediano. Além disso, as partículas de
15 óxido de zinco tem apropriadamente menos do que 30% por volume de partículas tendo um diâmetro de volume de mais de 35 nm, preferivelmente mais de 25 nm, mais preferivelmente mais de 18 nm, particularmente mais de 12 nm, e especialmente mais de 8 nm abaixo do diâmetro de partícula
20 de volume mediano.

 Adicionalmente, as partículas de óxido de zinco secundárias tem apropriadamente mais do que 84% por volume de partículas tendo um diâmetro de volume de menos de 75 nm, preferivelmente menos de 60 nm, mais preferivelmente
25 menos de 45 nm, particularmente menos de 35 nm, e especialmente menos de 25 nm acima do diâmetro de partícula de volume mediano. Também, as partículas de óxido de zinco tem apropriadamente mais do que 70% por volume de partículas tendo um diâmetro de volume de menos de 35 nm,
30 preferivelmente menos de 25 nm, mais preferivelmente menos

de 20 nm, particularmente menos de 15 nm, e especialmente menos de 10 nm acima do diâmetro de partícula de volume mediano.

É preferido que nenhuma das partículas de óxido de zinco secundárias deva ter um tamanho de partícula real excedendo 200 nm. As partículas que excedem tal tamanho podem ser removidas por processos de moagem que são conhecidos na técnica. Entretanto, as operações de moagem não são sempre totalmente bem sucedidas na eliminação de todas as partículas maiores do que um tamanho escolhido. Na prática, conseqüentemente, o tamanho de 95%, preferivelmente 99% por volume das partículas não deve exceder 200 nm, preferivelmente 150 nm.

O óxido de zinco particulado usado na presente invenção pode ser formado por qualquer processo apropriado. Processos típicos são o Método Francês em que o zinco metálico é derretido e evaporado antes de ser oxidado na fase gasosa; o Método Americano em que minérios de zinco são sinterizados e reduzidos com coques e o zinco assim obtidos são oxidados para óxido de zinco; e métodos de molhabilidade em que um sal de zinco solúvel em água como cloreto de zinco ou sulfato de zinco é cristalizado e então convertido ao óxido de zinco por sinterização, oxidação de fase gasosa, por exemplo, sais de zinco, em que o sal é oxidado para formar o pó de óxido de zinco e processos de moagem, em que as partículas maiores de óxido de zinco são moídas mecanicamente para conseguir o tamanho e distribuição de tamanho corretos de pó de óxido de zinco. As técnicas de fracionamento, como conhecidas na técnica, podem ser empregadas a fim de obter o óxido de zinco tendo

o tamanho de partícula e a distribuição de tamanho preferidos como descrito aqui.

As partículas de óxido de zinco podem compreender o óxido de zinco substancialmente puro, mas em uma modalidade da invenção as partículas tem um revestimento inorgânico e/ou orgânico. O revestimento inorgânico é preferivelmente de um ou mais óxidos ou hidróxidos de, por exemplo, alumínio, silício, titânio, zircônio, magnésio ou zinco. O revestimento orgânico pode ser um ácido graxo, um composto orgânico de silício, poliol, amina e/ou alcanolamina. O revestimento é escolhido geralmente para assegurar a compatibilidade com o meio particular que será usado com as partículas de óxido de zinco. Assim, os revestimentos hidrofílicos inorgânicos são normalmente preferidos para incorporar as partículas de óxido de zinco em meios polares, e revestimentos hidrofóbicos orgânicos para meios não-polares, particularmente óleo.

O nível de pureza das partículas de óxido de zinco pode ser uma exigência importante para o uso em determinadas aplicações. Em uma modalidade preferida, o teor principal das partículas de óxido de zinco (sem revestimento e/ou revestidas) é preferivelmente menos de 15 ppm, mais preferivelmente menos de 13 ppm, particularmente menos de 10 ppm, e especialmente menos de 6 ppm.

As partículas preferidas de óxido de zinco usadas na presente invenção são transparentes em uso, apropriadamente tendo um coeficiente de extinção em 524 nm (E_{524}) (medido como descrito aqui) de menos de 4,5, preferivelmente menos de 3,0, mais preferivelmente na faixa de 0,1 a 2,0, particularmente de 0,3 a 1,5, e

especialmente de 0,5 a 1,0 l/g/cm. Além disso, as partículas de óxido de zinco tem apropriadamente um coeficiente de extinção em 450 nm (E_{450}) (medido como descrito aqui) de menos de 7, preferivelmente menos de 5, mais preferivelmente na faixa de 0,5 a 3, particularmente de 1,0 a 2,5, e especialmente de 1,5 a 2,0 l/g/cm.

As partículas de óxido de zinco exibem absorção de UV eficaz, apropriadamente tendo um coeficiente de extinção em 360 nm (E_{360}) (medido como descrito aqui) maior do que 10, preferivelmente na faixa de 12 a 20, mais preferivelmente de 13 a 18, particularmente de 14 a 17, e especialmente de 15 a 16 l/g/cm. As partículas de óxido de zinco também tem apropriadamente um coeficiente de extinção em 308 nm (E_{308}) (medido como descrito aqui) maior do que 10, preferivelmente na faixa de 12 a 20, mais preferivelmente de 13 a 18, particularmente de 14 a 16, e especialmente de 14,5 a 15,5 l/g/cm.

As partículas de óxido de zinco tem apropriadamente um coeficiente de extinção máximo $E(\max)$ (medido como descrito aqui) na faixa de 10 a 25, preferivelmente de 12 a 20, mais preferivelmente de 13 a 18, particularmente de 14 a 17, e especialmente de 15 a 16 l/g/cm. As partículas de óxido de zinco tem apropriadamente um $\lambda(\max)$ (medido como descrito aqui) na faixa de 350 a 380, em preferivelmente de 355 a 375, mais preferivelmente de 360 a 372, particularmente de 364 a 370, e especialmente de 366 a 368 nm.

As partículas de óxido de zinco tem apropriadamente uma razão E_{308}/E_{524} maior do que 4, preferivelmente maior do que 10, mais preferivelmente na faixa de 12 a 30, particularmente de 14 a 25, e especialmente de 16 a 20.

Além disso, as partículas de óxido de zinco tem apropriadamente uma razão E_{360}/E_{524} maior do que 4, preferivelmente maior do que 10, mais preferivelmente na faixa de 13 a 35, particularmente de 15 a 27 e
5 especialmente de 17 a 22.

As partículas de óxido de zinco podem exibir brancura reduzida, apropriadamente tendo uma mudança na brancura ΔL de uma dispersão contendo as partículas (medidas como descritas aqui) de menos de 10, preferivelmente na faixa de
10 1 a 7, mais preferivelmente de 2 a 6, particularmente de 3,5 a 5, e especialmente de 3 a 4. Além disso, uma dispersão contendo as partículas de óxido de zinco tem apropriadamente um índice de brancura (medido como descrito aqui) de menos de 100%, preferivelmente menos do que 70%,
15 mais preferivelmente na faixa de 5 a 45%, particularmente de 10 a 35%, e especialmente de 15 a 25%.

O tamanho de partícula secundário (ou dispersão) das partículas de óxido de zinco descritas aqui pode ser medido por microscopia eletrônica, contador Coulter, análise de
20 sedimentação e difusão de luz estática ou dinâmica. As técnicas baseadas na análise de sedimentação são preferidas. O tamanho de partícula mediano pode ser determinado traçando uma curva de distribuição cumulativa representando a porcentagem de volume de partícula abaixo
25 dos tamanhos de partícula escolhidos e medindo o quinquagésimo percentil. O diâmetro de volume de partícula mediano e a distribuição de tamanho de partícula das partículas de óxido de zinco em dispersão são medidos apropriadamente usando um medidor de tamanho de partícula
30 de Brookhaven, como descrito aqui.

Em uma modalidade preferida da invenção, as partículas de óxido de zinco tem apropriadamente uma área de superfície específica de BET (medida como descrita aqui) na faixa de 10 a 40, preferivelmente de 15 a 35, mais preferivelmente de 20 a 30, particularmente de 23 a 27, e especialmente de 24 a 26 m^2g^{-1} .

A concentração de partículas de óxido de zinco em uma composição de mistura base de acordo com a presente invenção está preferivelmente na faixa de 1 a 50%, mais preferivelmente de 5 a 40%, particularmente de 10 a 35%, e especialmente de 20 a 30% por peso, baseado no peso total da composição de mistura base.

As partículas de óxido de zinco são dispersadas preferivelmente no meio dispersante orgânico. O meio dispersante orgânico tem preferivelmente um ponto de fusão mais baixo do que o ponto de fusão, mais preferivelmente mais baixo que a temperatura de transição vítrea (T_g), da resina orgânica na composição de mistura base.

O meio dispersante orgânico tem preferivelmente um ponto de fusão de menos do que 400°C , mais preferivelmente menos do que 300°C , particularmente menos do que 270°C , e especialmente menos do que 250°C . O meio dispersante é preferivelmente líquido em temperatura ambiente (25°C).

Os meios dispersantes apropriados incluem materiais não-polares, tais como C13-14 isoparafina, isoheptadecano, parafina líquida (óleo mineral), escaleno, poliisobuteno hidrogenado, polideceno; óleos de silicone e materiais polares, tais como alquil benzoato C12-15, isononanoato de cetearila, isoestearato de etilhexila, palmitato de etilhexila, isononanoato de isononila, isoestearato de

isopropila, miristato de isopropila, isoestearato de isostearil, neopentanoato de isostearila, octildodecanol, tetraisoestearato de pentaeritritil, éter de estearila PPG-15, triglicerídeo de trietilhexila, carbonato de dicaprilila, estearato de etilhexila, óleo de semente de annus helianthus (girassol), palmitato de isopropila, neopentanoato de octildodecila, monoéster de glicerol (ácido graxo C4 a C24, por exemplo, monoestearato de glicerol, monoisoestearato de glicerol), diéster de glicerol (ácido graxo C4 a C24), triéster de glicerol ou triglicerídeo (ácido graxo C4 a C24, por exemplo triglicerídeo caprílico/cáprico ou Estol 1527), etileno bis-amida (ácido graxo C4 a C24, por exemplo, etileno bis-estearamida), amida de ácido graxo C4 a C24 (por exemplo, erucamida), éster de poliglicerol (ácido graxo C4 a C24) e organossilicones. Preferivelmente o meio dispersante é selecionado do grupo consistindo de ésteres de glicerol, éteres de glicerol, ésteres de glicol, éteres de glicerol, alquil amidas, alcanolaminas, e misturas dos mesmos. Mais preferivelmente, o meio dispersante é monoestearato de glicerol, monoisoestearato de glicerol, dietanolamina, estearamida, oleamida, erucamida, behenamida, bis-estearamida de etileno, bis-isoestearamida de etileno, estearato de poliglicerol, isoestearato de poliglicerol, éter de poliglicol, triglicerídeo, ou misturas dos mesmos.

A concentração de meio dispersante orgânico em uma composição de mistura base de acordo com a presente invenção está preferivelmente na faixa de 1 a 50%, mais preferivelmente de 5 a 40%, particularmente de 12 a 30%, e especialmente de 15 a 25% por peso, baseado no peso total

de composição de mistura base.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, o óxido de zinco particulado é formado em uma pasta, mais preferivelmente uma dispersão líquida, no meio dispersante orgânico apropriado acima mencionado antes de misturar com a resina orgânica acima mencionada.

Pela dispersão líquida significa uma dispersão verdadeira, isto é onde as partículas sólidas são estáveis à agregação. As partículas na dispersão são dispersadas relativamente uniformemente e resistentes à deposição, mas se alguma deposição ocorrer, as partículas podem ser facilmente redispersadas por agitação simples.

A dispersão pode também conter um agente dispersante a fim de melhorar as propriedades da mesma. O agente dispersante está apropriadamente presente na faixa de 1 a 30%, preferivelmente de 2 a 20%, mais preferivelmente de 3 a 150%, particularmente de 4 a 9%, e especialmente de 5 a 7% por peso baseado no peso total de partículas de óxido de zinco.

Os agentes dispersantes apropriados incluem ácidos carboxílicos substituídos, bases de sabão e ácidos polihidróxi. Tipicamente o agente dispersante pode ser um tendo uma fórmula X.CO.AR em que A é um grupo ligante divalente, R é um grupo amino primário, secundário ou terciário ou um sal do mesmo com um ácido ou grupo de sal de quaternário de amônio e X é o resíduo de uma cadeia de poliéster que junto com o grupo -CO- é derivado de um ácido hidróxicarboxílico da fórmula HO-R'-COOH. Como exemplos de agentes dispersantes típicos são aqueles baseados em ácido ricinoleico, ácido hidróxiesteárico, ácido graxo

hidrogenado de óleo de rícino que contém, adicionalmente ao 12-hidróxiesteárico pequenas quantidades de ácido esteárico e ácido palmítico. Os agentes dispersantes baseados em um ou mais poliéster ou sais de um ácido hidróxicarboxílicos e 5 um ácido carboxílico livre de grupos hidróxi pode também ser usado. Os compostos de vários pesos moleculares podem ser usados.

Outros agentes dispersantes apropriados são aqueles monoésteres de alcanolamidas de ácido graxo e ácidos 10 carboxílicos e seus sais. As alcanolamidas são baseadas em etanolamina, propanolamina ou etanolamina de aminoetila, por exemplo. Os agentes dispersantes alternativos são aqueles baseados em polímeros ou copolímeros de ácidos acrílicos ou metacrílicos, por exemplo, copolímeros bloco 15 de tais monômeros. Outros agentes dispersantes de forma geral similar são aqueles tendo os grupos epóxi nos radicais constituintes, tal como aqueles baseados em ésteres de fosfato etoxilados. O agente dispersante pode ser um daqueles comercialmente referidos como um hiper 20 dispersante. O ácido de polihidróxiesteárico é um agente dispersante particularmente preferido.

As dispersões usadas na presente invenção contém apropriadamente pelo menos 40%, preferivelmente pelo menos 45%, mais preferivelmente pelo menos 50%, particularmente 25 pelo menos 55%, especialmente pelo menos 60%, e geralmente até 70% por peso do peso total da dispersão, de partículas de óxido de zinco.

A concentração de dispersão de óxido de zinco em uma composição de mistura base de acordo com a presente 30 invenção está preferivelmente na faixa de 5 a 80%, mais

preferivelmente 10 a 70%, particularmente de 20 a 60%, e especialmente de 30 a 50% por peso, baseado no peso total de composição de mistura base.

A mistura base e a composição polimérica absorvente de UV de acordo com a presente invenção podem adicionalmente conter outros componentes adicionais frequentemente usados em tais composições, tais como pigmentos, tinturas, catalisadores e aceleradores de cura, aditivos de controle de fluxo, antiespumantes, agentes de acabamento, antioxidantes, antideslizantes e em particular outros agentes absorventes de UV.

A mistura base e a composição polimérica absorvente de UV podem conter as partículas de óxido de zinco descritas aqui como o único agente absorvente de UV, ou as partículas de óxido de zinco podem ser usadas juntas com outros agentes absorventes de UV, tais como outros óxidos de metal e/ou orgânicos e/ou complexos organometálicos. Por exemplo, as partículas de óxido de zinco podem ser usadas em combinação com outras partículas existentes de óxido de zinco e/ou dióxido de titânio comercialmente disponíveis.

As partículas e dispersões de óxido de zinco descritas aqui podem ser usadas em combinações binárias, terciárias ou ainda múltiplas com os absorventes de UV orgânicos, tais como benzofenonas, benzotriazóis, triazinas, benzoatos impedidos, aminas impedidas (HALS) ou complexos organoniquel coordenados. Exemplos de tais materiais absorventes de UV orgânicos incluem 2-hidróxi-4-n-butiloctilbenzofenona, 2-hidróxi-4-metóxi-benzofenona, 2-(2'-hidróxi-3',5'-di-t-amilfenila)benzotriazol, 2-(2'-hidróxi-3',5'(1,1-dimetilbenzil))-2H-benzotriazol,

bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidenil)sebacato e [2,2'-tiobis(4-t-octilfenolato)]N-butilamina-niquel.

A concentração de absorvente de UV orgânico em uma composição de mistura base está preferivelmente na faixa de 0,1 a 50%, mais preferivelmente 1 a 40%, particularmente de 5 a 30%, e especialmente de 10 a 20% por peso, baseado no peso total da composição de mistura base.

É geralmente necessário misturar intimamente os ingredientes da composição de mistura base da invenção a fim de conseguir um concentrado terminado satisfatoriamente homogêneo. Os métodos geralmente usados para produzir uma mistura íntima incluem mistura por fusão e mistura seca.

No processo mistura por fusão, os ingredientes secos (por exemplo, resina orgânica, e outros aditivos) são pesados em um misturador de base, tal como um misturador de impulsor de alta intensidade, um misturador plough-share de média intensidade ou um misturador de tambor. Os tempos de mistura dependem do equipamento usado. Para misturadores de intensidade elevada, o tempo de mistura está geralmente na faixa 1 a 5 minutos e o tempo de mistura em um misturador de tambor está frequentemente na faixa 30 a 60 minutos. A pré-mistura assim formada é então composta junto com ingredientes líquidos (por exemplo, dispersão de óxido de zinco) em uma extrusora de alto cisalhamento, tal como uma extrusora de único parafuso (por exemplo, Buss Ko-kneader [RTM]) ou uma extrusora de parafuso gêmeo. É particularmente importante assegurar-se que a combinação de temperatura do tempo de mistura e residência para as composições termoajustantes seja tal que pouca ou nenhuma cura ocorra na extrusora, embora a temperatura esteja

geralmente ligeiramente acima do ponto de fusão da resina orgânica. A temperatura de processamento apropriada é escolhida para servir à resina presente na composição, mas está geralmente na faixa de 60 a 300°C.

5 O tempo de residência na extrusora está geralmente na faixa de 0,5 a 2 minutos. A mistura resultante é então extrudada tipicamente através de uma matriz fiadeira. O material extrudado é geralmente refrigerado rapidamente por água gelada, tal como em um bebedouro de água, e quebrado
10 em esferas ou lascas com um tamanho de aproximadamente 5 a 10 milímetros. Essas esferas ou lascas podem então ser secas e moídas adicionalmente a um tamanho de partícula apropriado usando técnicas convencionais como necessário. Frequentemente, as resinas termoplásticas necessitam de ser
15 moídas usando técnicas criogênicas.

As composições de mistura base podem também ser preparadas por mistura a seco, e essa técnica é particularmente apropriada onde a resina orgânica é poli(cloreto de vinila) plastificado. Todos os ingredientes
20 são agitados em um misturador de alta velocidade em uma temperatura elevada a fim de conseguir a mistura íntima.

É desejável que a mistura base produzida de acordo com a invenção esteja livre de orifícios ou vácuos resultantes da incorporação de umidade ou voláteis na mistura base
25 durante a composição. Os métodos de prevenção de tais (ventilação de barris extrusores de composição através de vácuo etc.) são bem conhecidos na técnica.

A composição de mistura base de acordo com a presente invenção tem apropriadamente um coeficiente de extinção em
30 524 nm (E_{524}), medidos como descritos aqui, de menos de 4,5,

preferivelmente menos de 3,0, mais preferivelmente na faixa de 0,1 a 2,0, particularmente de 0,3 a 1,5, e especialmente de 0,5 a 1,0 l/g/cm.

A composição de mistura base exhibe absorção de UV
5 eficaz, apropriadamente tendo (i) um coeficiente de extinção em 360 nm (E_{360}) (medido como descrito aqui) maior do que 10, preferivelmente na faixa de 12 a 20, mais preferivelmente de 13 a 18, particularmente de 14 a 17, e especialmente de 15 a 16 l/g/cm, e/ou (ii) um coeficiente
10 de extinção em 308 nm (E_{308}) (medido como descrito aqui) maior do que 10, preferivelmente na faixa de 12 a 20, mais preferivelmente de 13 a 18, particularmente de 14 a 16, e especialmente de 14,5 a 15,5 l/g/cm.

Em uma modalidade particularmente preferida da
15 presente invenção, a composição de mistura base tem apropriadamente (i) uma razão E_{308}/E_{524} maior do que 4, preferivelmente maior do que 10, mais preferivelmente na faixa de 12 a 30, particularmente de 14 a 25, e especialmente de 16 a 20, e/ou (ii) uma razão E_{360}/E_{524} maior
20 do que 4, preferivelmente maior do que 10, mais preferivelmente na faixa de 13 a 35, particularmente de 15 a 27 e especialmente de 17 a 22.

Uma característica surpreendente da presente invenção é que uma composição de mistura base contendo partículas de
25 óxido de zinco pode ser produzida tendo uma razão E_{308}/E_{524} e/ou E_{360}/E_{524} apropriadamente de pelo menos 45%, preferivelmente pelo menos 55%, mais preferivelmente pelo menos 65%, particularmente pelo menos 75%, e especialmente pelo menos 85% do valor original para as partículas de
30 óxido de zinco (medidas como descrito aqui (em dispersão)).

A composição de mistura base de acordo com a invenção é apropriada para colocação em uma resina de substrato usando qualquer método usado normalmente para pigmentação de substratos com misturas base. A natureza precisa do substrato ou segunda resina orgânica frequentemente determinará as condições ótimas para a aplicação. A temperatura apropriada para colocação e aplicação depende principalmente da resina(s) real usada, e é determinada prontamente por uma pessoa hábil na técnica. A resina orgânica de substrato pode ser uma resina termoplástica ou termoajustante. As resinas de substrato apropriadas em que as misturas base são usadas incluem poli(cloreto de vinila) e copolímeros dos mesmos, poliamidas e copolímeros derivadas das mesmas, poliolefinas e copolímeros das mesmas, poliestirenos e copolímeros dos mesmos, poli(fluoreto de vinilideno) e copolímeros dos mesmos, estireno de acrilonitrila-butadieno, polioximetileno e derivados de acetal, tereftalato de polibutileno e derivados glicosados, tereftalato de polietileno e glicosados derivados, náilon de poli(acrilamida (preferivelmente náilon 11 ou 12), poli(acrilonitrila e copolímeros da mesma, policarbonato e copolímeros do mesmo. O polietileno e polipropileno, que pode ser modificado por enxerto de um ácido carboxílico ou grupos anídridos na estrutura principal de polímero, são poliolefinas apropriadas. O polietileno de baixa densidade pode ser usado. Um poli(cloreto de vinila) pode ser plastificado, e é preferivelmente um homopolímero de cloreto de vinila.

O substrato ou segunda resina orgânica é preferivelmente uma resina selecionada ou polimerizada dos

seguintes polímeros ou monômeros que são usados frequentemente para filmes poliméricos com ou sem qualidades biodegradáveis; álcoois de vinil alquila, acetatos de vinil alquila, carboidratos, caseína, colágeno, 5 celulose, acetato de celulose, glicerol, lignina, polietileno de baixa densidade, polietileno de baixa densidade linear, náilon, ésteres de polialquileno, poliamidas, polianídridos, polibutileno adipato/tereftalato, succinato de polibutileno, 10 polibutileno succinato/adipato, policaprolactona, poliésteres, carbonato de poliéster, succinato de polietileno, tereftalato de polietileno, poliglicerol, polihidróxialcanoatos, butirato de polihidróxi, polipropileno, polilactatos, polissacarídeos, 15 politetrametileno adipato/tereftalato, cloreto de poliviniladieno de álcool polivinila, proteínas, proteína de soja, triglicerídeos e variantes ou copolímeros do mesmo.

Colocação da composição de mistura base para dar a 20 concentração de óxido de zinco desejada na aplicação final pode ser conseguida por mistura em tambor da composição de mistura base com uma quantidade de uma resina de substrato de diluente compatível. A mistura então é alimentada a uma extrusora de composição de parafuso único ou gêmeo e 25 processada como descrita anteriormente (no contexto da preparação de uma composição de mistura base) para produzir uma resina inteiramente composta com os aditivos presentes nas concentrações requeridas na aplicação final ou é alimentada a uma extrusão de perfil ou de folha, insuflada 30 ou moldada em folha de polímero ou unidade de filme para

conversão na forma de produto desejada.

Alternativamente a mistura base e a resina de substrato de diluente compatível podem ser alimentadas por um sistema de medição automática de um tipo comum dentro da indústria a uma extrusora de composição de parafuso único ou gêmeo e processada como descrito mais cedo para produzir uma resina inteiramente composta com os aditivos presentes nas concentrações requeridas na aplicação final; ou é alimentada a uma extrusão de perfil ou de folha, insuflada ou moldada em folha de polímero ou unidade de filme para a conversão na forma de produto desejada.

Geralmente, a primeira resina orgânica (usada na mistura base) é a mesma que a resina de substrato (colocada). Entretanto, isso não é necessariamente o caso, e é possível que a primeira resina orgânica possa ser diferente do substrato ou segunda resina orgânica.

Os dados obtidos por uma análise de uma mistura base colocada com sucesso contendo as partículas de óxido de zinco descritas aqui mostram valores para transmitância, turvação, transparência, L^* , a^* , b^* bem como outras características física (por exemplo, brilho 60° e 20°), mecânicas e toxicológicas que são suficientemente similares ao polímero que não contém as misturas base descritas aqui ou valor suficiente em seu próprio direito para serem comercialmente aplicáveis. As formulações de mistura base típicas são desenvolvidas para serem fabricadas por uma rota econômica, assim é desejável que o uso dos aditivos fornecidos pela presente invenção afete o menos possível tais processos. Isso é tipicamente avaliado pela medição do consumo de potência de unidade de misturador/extrusora e

taxa de produção.

A aplicação da mistura base na colocação de um plástico necessita produzir o material que não é economicamente deletério à eficiência ou qualidade de processamento do produto final. A qualidade da colocação de produto é medida quanto para a mistura base própria (opacidade, L^* , a^* , b^* , brilho (60 e 20) e outros dados mecânicos). A eficiência da fabricação de colocação de produto é medida como pela formulação de mistura base (consumo e taxa de potência).

Em uma modalidade alternativa da presente invenção, a composição polimérica absorvente de UV pode ser produzida usando uma dispersão de óxido de zinco como definida aqui como um sistema carreador líquido. Os sistemas carreadores líquidos normalmente são usados na moldagem por injeção e fusão, mas podem também ser aplicados à fabricação de filme e fibra poliméricos. A pré-dispersão pode ser bombeada usando um peristáltico, engrenagem ou outra bomba apropriada na seção de extrusora do processo, onde é diretamente injetada na resina polimérica. As resinas poliméricas apropriadas incluem um ou mais do substrato ou segundas resinas orgânicas descritas aqui.

A composição polimérica absorvente de UV de final ou de uso final, por exemplo, na forma de um filme polimérico, de acordo com a presente invenção tem apropriadamente um coeficiente de extinção em 524 nm (E_{524}), medido como descrito aqui, de menos de 4,5, preferivelmente menos de 3,0, mais preferivelmente na faixa de 0,1 a 2,0, particularmente de 0,3 a 1,5, e especialmente de 0,5 a 1,0 l/g/cm.

A composição polimérica absorvente de UV, por exemplo, na forma de um filme polimérica, exibe absorção de UV eficaz, apropriadamente tendo (i) um coeficiente de extinção em 360 nm (E_{360}) (medido como descrito aqui) maior do que 10, preferivelmente na faixa de 12 a 20, mais preferivelmente 13 a 18, particularmente 14 a 17, e especialmente de 15 a 16 l/g/cm, e/ou (ii) um coeficiente de extinção em 308 nm (E_{308}) (medido como descrito aqui) maior do que 10, preferivelmente na faixa de 12 a 20, mais preferivelmente de 13 a 18, particularmente de 14 a 16, e especialmente de 14,5 a 15,5 l/g/cm.

Em uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, a composição polimérica absorvente de UV, por exemplo, na forma de um filme polimérico, tem apropriadamente (i) uma razão E_{308}/E_{524} maior do que 4, preferivelmente maior do que 10, mais preferivelmente na faixa de 12 a 30, particularmente de 14 a 25, e especialmente de 16 a 20, e/ou (ii) uma razão E_{360}/E_{524} maior do que 4, preferivelmente maior do que 10, mais preferivelmente na faixa de 13 a 35, particularmente de 15 a 27 e especialmente de 17 a 22.

Uma característica surpreendente da presente invenção é que uma composição polimérica absorvente de UV, por exemplo, na forma de um filme polimérico, contendo partículas de óxido de zinco pode ser produzida tendo uma razão E_{308}/E_{524} e/ou E_{360}/E_{524} de apropriadamente pelo menos 45%, preferivelmente pelo menos 55%, mais preferivelmente pelo menos 65%, particularmente pelo menos 75%, e especialmente pelo menos 85% do valor original para as partículas de óxido de zinco (medidas como descrito aqui

(em dispersão)).

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a composição polimérica absorvente de UV contendo partículas de óxido de zinco exibem propriedades antimicrobianas, preferivelmente contra pelo menos bactérias, fungos e leveduras, mais preferivelmente contra bactérias e fungos, e particularmente contra bactérias.

Em uma modalidade, a composição polimérica absorvente de UV de uso final ou de fim, preferivelmente na forma de um filme, compreende apropriadamente (i) 60 a 99,9%, preferivelmente 80 a 99,7%, mais preferivelmente de 90 a 99,6%, e particularmente de 98 a 99,5% por peso de resina orgânica; (ii) 0,05 a 20%, preferivelmente de 0,1 a 10%, mais preferivelmente de 0,2 a 5%, e particularmente de 0,3 a 2% por peso de meio dispersante orgânico; e (iii) 0,05 a 20%, preferivelmente de 0,1 a 10%, mais preferivelmente de 0,2 a 5%, e particularmente de 0,3 a 2% por peso de óxido de zinco.

A composição polimérica absorvente de UV da presente invenção pode ser usada em muitas aplicações, tais como as filmes plásticos usados na agricultura para cobrir e proteger colheitas, empacotar alimentos e em aplicações médicas. As composições podem também ser usadas como recipientes, tal como garrafas de bebidas, e para fiação de fibra para roupas ou outras fabricações de tecido, tais como carpetes e materiais de cortina.

Nesta especificação os seguintes métodos de teste foram usados:

1) Medida de tamanho de partícula de partículas de óxido de zinco primárias

Um pequena quantidade de óxido de zinco, tipicamente 2 mg, foi trabalhada em aproximadamente 2 gotas de um óleo, por um ou dois minutos em uma superfície plana usando a ponta de um espátula de aço. A suspensão resultante foi diluída com o solvente e uma grade de carbono-revestida apropriada para a microscopia de transmissão eletrônica foi molhada com a suspensão e seca em uma placa quente. Aproximadamente fotografias de 18 cm x 21 cm foram produzidas em uma ampliação exata apropriada. Geralmente aproximadamente 300-500 partículas foram indicadas em aproximadamente 2 diâmetros de espaçamento. Um número mínimo de 300 partículas primárias foi medido manualmente usando uma grade de tamanho transparente que consiste em uma fileira de círculos de diâmetro gradualmente crescente, representando partículas esféricas. Cada círculo teve elipses de razão de aspecto gradualmente crescentes, mas de volume igual abaixo dele. O limite de cada partícula foi então ajustado à esfera ou elipse apropriado e registrado contra seu diâmetro esférico equivalente. O diâmetro de partícula médio, e a distribuição de tamanho de partícula, das partículas foram calculadas das medidas acima. Além disso, a razão de aspecto das partículas foi determinada das dimensões máxima e mínima de pelo menos 100 partículas. Alternativamente, as medidas podiam ser realizadas pela análise de imagem computarizada.

O método básico supõe desvios padrões de distribuição normais de registro na faixa de 1,2-1,6 (distribuições de tamanho de cristal mais amplas requereriam muitos mais cristais a serem contados, por exemplo da ordem de 1000). O método de suspensão descrito acima foi descoberto para ser

apropriado para produção de distribuições quase totalmente dispersadas de partículas de óxido de zinco primárias, enquanto introduzia a fratura de cristal mínima. Quaisquer agregados residuais (ou partículas secundárias) são
5 suficientemente bem definidos que eles, e quaisquer resíduos pequenos, podem ser ignorados, e eficazmente somente partículas primárias incluídas na contagem.

2) Diâmetro de volume de partícula mediano e distribuição de tamanho de partícula das partículas de óxido de zinco secundárias
10

Uma dispersão foi produzida misturando 3,6 g de ácido polihidróxiesteárico com 36,4 g de triglicerídeo caprílico/cáprico, e então adicionar 60 g de pó de óxido de zinco à mistura. A mistura foi passada através de um moinho
15 de grânulo horizontal, operando em 1500 r.p.m. e contendo grânulos de zircônia como meios de moagem por 15 minutos. A dispersão de partículas de óxido de zinco foi diluída entre 30 e 40 g/l misturando com o miristato de isopropila. A amostra diluída foi analisada no medidor de tamanho de
20 partícula Brookhaven BI-XDC no modo de centrifugação, e o diâmetro de partícula de volume mediano e distribuição de tamanho de partícula medidos.

3) Área de superfície específica BET de partículas de óxido de zinco

25 A área de superfície específica BET de ponto único foi medida usando um Micromeritics Flowsorb II 2300.

4) Mudança na brancura e índice de brancura

Uma dispersão de óxido de zinco, por exemplo produzida em 2) acima, foi revestida sobre a superfície de um cartão preto brilhoso e extraída usando uma barra de No. 2 K para
30

formar um filme de 12 microns de espessura molhado. O filme foi permitido secar em temperatura ambiente por 10 minutos e a brancura do revestimento na superfície preta (L_F) medido usando um colorímetro de Minolta CR300. A mudança na
5 brancura ΔL foi calculada subtraindo a brancura do substrato (L_s) da brancura do revestimento (L_F). O índice de brancura é a porcentagem de brancura ΔL comparado a um óxido de zinco padrão (= valor de 100%) (Z-Cote (ex BASF)).

5) Determinação de transmitância. Turvação e transparência

10 Transmitância, turvação e transparência do filme polimérica, preferivelmente 65 μm de espessura, foram medidas usando um medidor Byk Haze-gard PLUS (Cat. No. 4725). A transmitância é definida como a razão de luz transmitida total à luz incidente. A transparência é
15 definida como a difusão de ângulo estreito. Mais especificamente, a transparência é a porcentagem de luz transmitida que desvia da incidente por menos de 2,5 graus em média. A turvação é definida como a difusão de ângulo amplo. Mais especificamente, a turvação é a porcentagem de
20 luz transmitida que desvia da incidente por mais do que 2,5 graus.

6) Coefficientes de Extinção

(a) Partículas de óxido de zinco em dispersão

0,1 g de amostra de uma dispersão de óxido de zinco,
25 por exemplo, produzido em 2) acima, foi diluído com 100 ml de ciclohexano. Essa amostra diluída foi então, adicionalmente diluída com ciclohexano na razão amostra:ciclohexano 1:19. A diluição total foi de 1:20.000. A amostra diluída foi então colocada em um
30 espectrofotômetro (Perkin-Elmer Lambda 2 UV/VIS

Spectrophotometer) com um comprimento de trajeto de 1 cm e a absorvância, de luz UV e visível medida. Os coeficientes de extinção foram calculados da equação $A = E \cdot c \cdot l$, onde A = absorvância, E = coeficiente de extinção em litros por grama por cm, c = concentração de partículas de óxido de zinco em gramas por litro, e l = comprimento de trajeto em cm.

(b) Composição de mistura base e Composição polimérica absorvente de UV

10 Uma seção de 1 x 5 cm de filme de 65 μ m, por exemplo formado usando uma composição de mistura base de óxido de zinco (produzida como descrito nos Exemplos) foi colocada em um espectrofotômetro (Perkin-Elmer Lambda 2 UV/VIS Spectrophotometer), calibrada previamente com um filme
15 branco ou controle que não contendo partículas de óxido de zinco, e presa no lugar por um suporte de amostra especialmente projetado. As medidas de absorvância foram feitas em 10 posições aleatórias na amostra de filme, e os valores de coeficiente de extinção médio calculados.

20 A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos não-limitantes.

Exemplos

Exemplo 1

Uma dispersão foi produzida misturando 3,6 g de ácido
25 polihidróxiesteárico com 36,4 g de triglicerídeo caprílico/cáprico, e então adicionando 60 g de pó de óxido de zinco à mistura. A mistura foi passada através de um moinho de grânulo horizontal, operando em 1500 r.p.m. e contendo grânulos de zircônia como meio de moagem por 15
30 minutos.

A dispersão foi submetida aos procedimentos testes descritos aqui, e o óxido de zinco exibiu os seguintes valores de coeficiente de extinção:

	E_{524}	E_{450}	E_{308}	E_{360}	$E(\max)$	$\lambda(\max)$	E_{308}/E_{524}	E_{360}/E_{524}
5	0.8	1.7	15.0	15.5	16.0	367	18.8	19.4

Exemplo 2

A dispersão de óxido de zinco produzida no exemplo 1 foi usada preparar uma composição de mistura base de acetato de vinil etileno (EVA). 198 g de EVA (Evatene 2020, ex Arkema (MFI = 20, teor de acetato de vinila = 20%)) foi combinado com 118 g de dispersão de óxido de zinco em um saco plástico, seguida pela agitação (manual) para dar uma mistura homogênea. Essa mistura foi então adicionada a um extrusora de parafuso gêmeo de 16 mm Thermo Prism operado na faixa de temperatura de 85 a 100°C (zona de alimentação 85°C, zona de compressão 90°C, zona de medição 100°C). A mistura base extrudada foi continuamente produzida em uma taxa de 3 kg por hora, e o extrudato de mistura base de 16 mm de diâmetro foi imediatamente refrigerado em uma calha de água em uma temperatura de 6 a 10°C. Um valor de torque de parafuso de 35 a 40% foi mantido durante toda a extrusão. A amostra de mistura base extrudada foi então processada (triturado) adicionalmente para reduzir o comprimento de extrudato médio em torno de 5 mm. As esferas resultantes foram coletadas e colocadas em um forno de secagem por 30 minutos em aproximadamente 40°C. Isso deu uma amostra de mistura base final de composição 62,5% de EVA e 37,5% de dispersão de óxido de zinco (22,5% óxido de zinco).

30 Exemplo 3

O procedimento do exemplo 2 foi repetido exceto que o polietileno de baixa densidade (LDPE) (Exxon PLX6101RQP, MFI = 26) foi usado em vez de EVA. A única mudança nas condições de processo foi que a extrusora de parafuso gêmeo de 16 mm Thermo Prism foi operada na faixa de temperatura de 105 a 125°C (zona de alimentação 105°C, zona de compressão 115°C, zona de medição 125°C).

Exemplo 4

A composição de mistura base produzida no exemplo 2 foi usada para fazer uma amostra de filme insuflado LDPE de uma espessura de 65 µm.

Para preparar o filme, uma colocação homogênea de uma mistura de 25 g da composição de mistura base preparada no exemplo 2 e 975 g de LDPE (Exxon LD165BW1) foi misturado manualmente em um saco plástico. A mistura íntima então foi então adicionada em uma extrusora de parafuso único de 25 mm Secor ajustada com três fases de aquecimento pré-coloração (B1, B2 e B3, com B1 o mais próximo ao corante de filme), e três fases de aquecimento de coloração (Corante 1, Corante 2 e Corante 3) com diâmetro exterior de 50 mm de corante de filme ajustável e diâmetro interno de 49,5 mm. O processamento foi realizado usando as condições dadas abaixo para dar um filme de polietileno insuflado de 65 microns de espessura. O filme foi coletado através de uma torre de filme convencional com placas de retração e afastadores. As amostras de filme foram coletadas em carretéis de papelão manualmente e armazenadas imediatamente em sacos de polietileno, para evitar a contaminação de poeira estática. As temperaturas de extrusão e velocidade de parafuso foram mantidas constante.

Condições de Processamento

Extrusora de Parafuso

	B1	169°C
	B2	180°C
5	B3	190°C
	Corante 1	190°C
	Corante 2	191°C
	Corante 3	185°C
	Residência de polímero	5 minutos
10	Parafuso rpm	36
	Corrente de Motor	13 A
	Taxa de saída	3,42 m/min
	Taxa de saída	52 g/min

Características físicas de filme

15	Único filme	65 microns
	Largura de filme	130 mm

Exemplo 5

O procedimento do exemplo 4 foi repetido exceto que 25 g da composição de mistura base produzida no exemplo 3 foi usada preferivelmente para fazer uma amostra de filme LDPE insuflado de 65 µm espessura.

Exemplo 6

Como um exemplo comparativo, o procedimento do exemplo 4 foi repetido exceto que 1000 g de LDPE (Exxon LD165BW1) foi usado com nenhuma composição de mistura base para fazer uma amostra de filme LDPE insuflado de 65 µm espessura.

Os filmes foram submetidos aos procedimentos teste descritos aqui, e exibiram as seguintes propriedades:

	E_{524}	E_{308}	E_{360}	$E(\max)$	$\lambda(\max)$	E_{308}/E_{524}	E_{360}/E_{524}
Exemplo 4	0.7	12.2	12.7	13.0	364	17.4	18.1
30 Exemplo 5	0.8	11.0	11.9	12.4	366	13.8	14.9

	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6 (Comparativo)
Transmitância	92,2	90,2	92,7
Turvação	36,6	40,2	40,2
Transparência	36,6	35,3	32,0

Os exemplos acima ilustram as propriedades melhoradas de uma mistura base e de uma composição polimérica absorvente de UV de acordo com a presente invenção.



REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica absorvente de UV caracterizada por ter uma relação E308/E524 e/ou E360/E524 maior que 4 que compreenda partículas de óxido de zinco e resina orgânica.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que tem um coeficiente de extinção de 524 nanômetro (E524) de menos de 4.5 l/g/cm.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1-2, caracterizada pelo fato de que têm um coeficiente de extinção de 308 nanômetro (E308) e/ou de 360 nanômetro (E360) maior de 10 l/g/cm.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1-3, caracterizada pelo fato de que têm uma relação E308/E524 e/ou E360/E524 maior de 10.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1-4, caracterizada pelo fato de que têm uma relação E308/E524 e/ou E360/E524 pelo menos 55% do valor original para as partículas de óxido do zinco.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1-5, caracterizada pelo fato de que compreende (i) 60-99.9% por peso da resina orgânica; (ii) 0.05-20% por peso do meio de dispersão orgânico; e (iii) 0.05-20% por peso de partículas de óxido do zinco.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o meio de dispersão é selecionado do grupo que consiste em ésteres do glicerol, em éteres do glicerol, em ésteres do glicol, em éteres do glicerol, em amidos do alquil, em alcanolaminas, e em misturas disso.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1-7, caracterizada pelo fato de que as partículas de óxido secundárias do zinco têm um diâmetro mediano da partícula do volume de 60 a 95 nanômetro.

5 9. Composição de masterbatch caracterizada por compreender uma resina orgânica, um meio de dispersão orgânico e partículas de óxido do zinco.

10 10. Composição de masterbatch, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que a resina orgânica tem um ponto de derretimento de 75 a 400°C.

15 11. Composição de masterbatch, de acordo com a reivindicação 9-10, caracterizada pelo fato de que o meio de dispersão orgânico é selecionado do grupo que consiste no monostearate do glicerol, no monoisostearate do glicerol, no diethanolamine, no stearamide, no oleamide, no erucamide, no behenamide, no bis-stearamide do etileno, no estearato do polyglycerol do bis-isostearamide do etileno, no isostearate do polyglycerol, no éter do polyglycol, no triglyceride, e nas misturas disso.

20 12. Composição de masterbatch, de acordo com a reivindicação 9-11, caracterizada pelo fato de que formou das partículas de óxido do zinco que têm uma relação E308/E524 e/ou E360/E524 de maior de 4.

25 13. Composição de masterbatch, de acordo com a reivindicação 9-12, caracterizada pelo fato de que têm um coeficiente de extinção em 524 nanômetro (E524) de menos de 3.0 l/g/cm e/ou um coeficiente de extinção em 308 nanômetro (E308) e/ou em 360 nanômetro (E360) de maior de 10 l/g/cm.

30 14. Composição de masterbatch, de acordo com a reivindicação 9-13, caracterizada pelo fato de que têm uma

relação E308/E524 e/ou E360/E524 de maior de 10.

15. Composição de masterbatch, de acordo com a reivindicação 9-14, caracterizada pelo fato de que têm E308/E524 uma relação pelo menos 55% do e/ou E360/E524 do
5 valor original para as partículas de óxido do zinco.

16. Método de produzir uma composição de masterbatch das reivindicações 9-15, caracterizado por compreender a mistura de uma dispersão de partículas de óxido do zinco em um meio de dispersão orgânico, com uma
10 resina orgânica.

17. Método de produzir uma composição polimérica absorvente de UV que tem uma relação E308/E524 e/ou E360/E524 de maior de 4 caracterizado por compreender as partículas de óxido de uma resina orgânica e do zinco,
15 compreendendo as etapas de fornecer (i) uma composição do masterbatch que compreendem uma resina orgânica, um meio de dispersão orgânico e partículas de óxido do zinco, e misturando a composição do masterbatch com uma resina orgânica da carcaça, ou (ii) uma dispersão de partículas de
20 óxido do zinco em um meio de dispersão orgânico, e em incorporar a dispersão diretamente em uma resina orgânica da carcaça.

18. Uso de uma composição polimérica absorvente UV que tem E308/E524 uma relação do e/ou E360/E524 de maior de
25 4, compreendendo partículas de óxido de uma resina orgânica e do zinco, caracterizado por ser como um agente antimicrobial.

RESUMO**COMPOSIÇÃO ABSORVENTE DE UV**

Uma composição polimérica absorvente de UV tem uma razão E_{308}/E_{524} e/ou E_{360}/E_{524} maior do que 4, e contém uma resina orgânica e partículas de óxido de zinco. A composição é particularmente apropriada para o uso na produção de um produto de uso final, preferivelmente na forma de um filme polimérico, exibindo propriedades absorventes de UV e transparência melhorada. Em uma modalidade, a composição pode ser produzida a partir de uma composição de mistura base contendo uma resina orgânica, um meio dispersante orgânico e partículas de óxido de zinco. A mistura base é preferivelmente preparada misturando uma pré-dispersão de partículas de óxido de zinco no meio dispersante orgânico, com a resina orgânica.