



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

(21) **PI 0713159-3 A2**

(22) Data de Depósito: 07/06/2007  
(43) Data da Publicação: 03/04/2012  
(RPI 2152)



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

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

(30) **Prioridade Unionista:** 15/06/2006 GB 0611849.1,  
20/07/2006 GB 0614405.9

(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 GB2007002115 de  
07/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/144577de  
21/12/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO ABSORVENTE DE UV. Uma composição polimérica absorvente de UV tem uma razão  $E_{308}/E_{524}$  maior do que 10, e contém uma resina orgânica e partículas de dióxido de titânio. 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 dióxido de titânio. A mistura base é preferivelmente preparada misturando uma pré-dispersão de partículas de dióxido de titânio no meio dispersante orgânico, com a resina orgânica.

**COMPOSIÇÃO ABSORVENTE DE UV****Campo da invenção**

A presente invenção relaciona-se a uma composição polimérica absorvente de UV, e em particular a uma formada 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 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 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, 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 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 incorporação na resina polimérica.

Muitas aplicações requerem plásticos para serem usados em condições expostas, tal como ao ar livre. Nesses ambientes, os plásticos sem aditivos estabilizadores 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. Em 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 requerido 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 dióxido 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 melhorada polimérica 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  $E_{308}/E_{524}$  maior do que 10 que compreende uma resina orgânica e partículas de dióxido de titânio.

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

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

A invenção ainda fornece um método para produzir uma composição polimérica absorvente de UV tendo uma razão de  $E_{308}/E_{524}$  maior do que 10 que compreende uma resina orgânica  
25 e partículas de dióxido de titânio, compreendendo as etapas de fornecimento de (i) uma composição de mistura base compreendendo uma resina orgânica, um meio dispersante orgânico e partículas de dióxido de titânio, e misturar a composição de mistura base com uma resina orgânica de  
30 substrato, ou (ii) uma dispersão de partículas de dióxido

de titânio em um meio dispersante orgânico, e incorporar a dispersão diretamente em uma resina orgânica de substrato.

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

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

Exemplos de resinas termoplásticas apropriadas incluem poli(cloreto de vinila) e copolímeros do mesmo, poliamidas e copolímeros das mesmas, poliolefinas e copolímeros das  
15 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  
20 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  
25 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  
30 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 polialquilenos, 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, polihidroxialcanoatos, 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 (Tg) 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 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.

As partículas de dióxido de titânio usadas na presente  
5 invenção podem compreender dióxido de titânio substancialmente puro, mas são preferivelmente revestidas.

Em uma modalidade da invenção as partículas tem um revestimento inorgânico, preferivelmente de óxido de alumínio, zircônio ou silício, ou misturas dos mesmos, tais  
10 como alumina e sílica. A quantidade de revestimento inorgânico, apropriadamente alumina, está preferivelmente na faixa de 2 a 25%, mais preferivelmente de 4 a 20%, particularmente de 6 a 15%, e especialmente de 8 a 12% por peso, calculado com relação ao peso de partículas de núcleo  
15 de dióxido de titânio.

O dióxido de titânio usado na presente invenção é preferivelmente hidrofóbico. A hidrofobicidade do dióxido de titânio pode ser determinada através do pressionamento de um disco de pó de dióxido de titânio, e medindo o ângulo de  
20 contato de uma gota de água colocada sobre o mesmo, por técnicas padrões conhecidas na técnica. O ângulo de contato de um dióxido de titânio hidrofóbico é preferivelmente maior do que 50°.

As partículas de dióxido de titânio são  
25 preferivelmente revestidas a fim de tornar sua hidrofobicidade. Materiais de revestimento apropriados são repelente a água, preferivelmente orgânicos, e incluem ácidos graxos, preferivelmente ácidos graxos contendo de 10 a 20 átomos de carbono, tais como ácido láurico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, sais dos ácidos graxos  
30

acima, tais como sais de sódio e sais de alumínio, álcoois graxos, tal como álcool estearílico, e silicones, tais como polidimetilsiloxano e polidimetilsiloxanos substituídos, e silicones reativos, tais como metilhidrosiloxano e polímeros e copolímeros do mesmo. Ácido esteárico e/ou sal do mesmo é particularmente preferido. Geralmente, as partículas são tratadas com até 25%, apropriadamente na faixa de 5 a 20%, mais preferivelmente de 11 a 16%, particularmente de 12 a 15%, e especialmente de 13 a 14% por peso de material orgânico, preferivelmente ácido graxo, calculado com relação às partículas de núcleo de dióxido de titânio.

Em uma modalidade preferida, as partículas de dióxido de titânio são revestidas com uma alumina inorgânica e um revestimento orgânico, sequencialmente ou como uma mistura. É preferido que a alumina seja aplicada primeir seguida por um revestimento orgânico, preferivelmente ácido graxo e/ou sal do mesmo.

As partículas de dióxido de titânio primárias ou individuais são preferivelmente aciculares em formato e tem um eixo longo (dimensão máxima ou comprimento) e eixo curto (dimensão mínima ou largura). O terceiro eixo das partículas (ou profundidade) tem preferivelmente aproximadamente as mesmas dimensões como a largura.

O comprimento médio por número das partículas de dióxido de titânio primárias é apropriadamente menos que 125 nm, preferivelmente na faixa de 50 a 90 nm, mais preferivelmente 55 a 77 nm, particularmente 60 a 70 nm, e especialmente 60 a 65 nm. A largura média por número das partículas é apropriadamente menos que 25 nm,

preferivelmente na faixa de 5 a 20 nm, mais preferivelmente 10 a 18 nm, particularmente de 12 a 17 nm, e especialmente 14 a 16 nm. As partículas de dióxido de titânio primárias preferivelmente tem uma razão de aspecto médio  $d_1:d_2$  (onde  $d_1$  e  $d_2$ , respectivamente, são o comprimento e largura da partícula) na faixa de 2,0 a 8,0:1, mais preferivelmente 3,0 a 6,5:1, particularmente de 4,0 a 6,0:1, e especialmente 4,5 a 5,5:1. O tamanho das partículas primárias pode ser apropriadamente medido usando 5 10 microscopia eletrônica. O tamanho de uma partícula pode ser determinado medindo o comprimento e a largura de uma partícula preenchedora selecionada de uma imagem fotográfica obtida usando um microscópio eletrônico de transmissão.

15 As partículas de óxido de metal primárias apropriadamente tem um diâmetro de partícula de volume mediano (diâmetro esférico equivalente correspondendo a 50% do volume de todas as partículas, lido na curva de distribuição cumulativa relacionando % de volume ao 20 diâmetro das partículas - freqüentemente referido como o valor " $D(v,0,5)$ "), medido como descrito aqui, de menos de 45 nm, preferivelmente na faixa de 25 a 35 nm, mais preferivelmente 27 a 33 nm, particularmente de 28 a 32 nm, e especialmente de 29 a 31 nm.

25 As partículas de dióxido de titânio apropriadamente tem um tamanho de cristal médio (medido por difração de raio-X como aqui descrito) de menos de 15 nm, preferivelmente na faixa de 4 a 10 nm, mais preferivelmente de 5 a 9 nm, particularmente de 6 a 8 nm, e especialmente 30 de 6,5 a 7,5 nm.

A distribuição de tamanho do tamanho de cristal das partículas de dióxido de titânio pode ser importante, e apropriadamente pelo menos 30%, preferivelmente pelo menos 40%, mais preferivelmente pelo menos 50%, particularmente 5 pelo menos 60% e especialmente pelo menos 70% por peso das partículas de dióxido de titânio tem um tamanho de cristal dentro de uma ou mais das faixas preferidas acima para o tamanho de cristal médio.

Quando formado em uma dispersão, o dióxido de titânio 10 particulado apropriadamente tem um diâmetro de partícula de volume mediano (diâmetro esférico equivalente correspondendo a 50% do volume de todas as partículas, lido na curva de distribuição cumulativa relacionando a % de volume ao diâmetro das partículas - freqüentemente referido 15 como o valor "D(v,0,5)") (aqui em diante referido como tamanho de partícula de dispersão), medido como descrito aqui, de menos de 85 nm, preferivelmente na faixa de 24 a 50 nm, mais preferivelmente de 30 a 45 nm, particularmente de 32 a 40 nm, e especialmente de 34 a 36 nm.

20 A distribuição de tamanho das partículas de dióxido de titânio em dispersão pode também ser um parâmetro importante de obtenção de uma mistura base e composição polimérica absorvente de UV tendo as propriedades requeridas. Em uma modalidade preferida apropriadamente 25 menos de 10% por volume de partículas de dióxido de titânio tem um diâmetro de volume de mais do que 13 nm, preferivelmente mais do que 11 nm, mais preferivelmente mais do que 10 nm, particularmente mais do que 9 nm, e especialmente mais do que 8 nm abaixo do diâmetro de 30 partícula de volume mediano. Além disso, apropriadamente

menos de 16 % por volume de partículas de dióxido de titânio tem um diâmetro de volume de mais do que 11 nm, preferivelmente mais do que 9 nm, mais preferivelmente mais do que 8 nm, particularmente mais do que 7 nm, e especialmente mais do que 6 nm abaixo do diâmetro de partícula de volume mediano. Adicionalmente, apropriadamente menos de 30% por volume de partículas de dióxido de titânio tem um volume de diâmetro de mais do que 7 nm, preferivelmente mais do que 6 nm, mais preferivelmente mais do que 5 nm, particularmente mais do que 4 nm, e especialmente mais do que 3 nm abaixo do diâmetro de partícula de volume mediano.

Também apropriadamente mais de 90% por volume de partículas de dióxido de titânio tem um diâmetro de volume de menos do que 30 nm, preferivelmente menos do que 27 nm, mais preferivelmente menos do que 25 nm, particularmente menos do que 23 nm, e especialmente menos do que 21 nm acima do diâmetro de partícula de volume mediano. Além disso, apropriadamente mais de 84 % por volume de partículas de dióxido de titânio tem um diâmetro de volume de menos do que 19 nm, preferivelmente menos do que 18 nm, menos preferivelmente mais do que 17 nm, particularmente menos do que 16 nm, e especialmente menos do que 15 nm abaixo do diâmetro de partícula de volume mediano. Adicionalmente, apropriadamente menos de 70% por volume de partículas de dióxido de titânio tem um volume de diâmetro de menos do que 8 nm, preferivelmente menos do que 7 nm, mais preferivelmente menos do que 6 nm, particularmente menos do que 5 nm, e especialmente menos do que 4 nm acima do diâmetro de partícula de volume mediano.

O tamanho de partícula de dispersão das partículas de

dióxido de titânio descritas aqui pode ser medido por microscopia eletrônica, contador Coulter, análise de 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 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 dióxido de titânio em dispersão são medidos apropriadamente usando um medidor de tamanho de partícula de Brookhaven, como descrito aqui.

Em uma modalidade preferida da invenção, as partículas de dióxido de titânio tem uma área de superfície específica de BET, medida como descrito aqui, de mais de 40, mais preferivelmente na faixa de 50 a 100, particularmente de 60 a 90, e especialmente de 65 a 75  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

As partículas preferidas de dióxido de titânio usadas na presente invenção são transparentes, apropriadamente tendo um coeficiente de extinção em 524 nm ( $E_{524}$ ) (medido como descrito aqui) de menos de 2,0, preferivelmente na faixa de 0,3 a 1,5, mais preferivelmente de 0,4 a 1,2, particularmente de 0,5 a 1,0, e especialmente de 0,6 a 0,9  $\text{l/g/cm}$ . Além disso, as partículas de dióxido de titânio tem apropriadamente um coeficiente de extinção em 450 nm ( $E_{450}$ ) (medido como descrito aqui) na faixa de 0,8 a 2,2, preferivelmente de 1,0 a 2,0, mais preferivelmente 1,2 a 1,8, particularmente de 1,3 a 1,7, e especialmente de 1,4 a 1,6  $\text{l/g/cm}$ .

As partículas de dióxido de titânio exibem absorção de UV eficaz, apropriadamente tendo um coeficiente de extinção em 360 nm ( $E_{360}$ ) (medido como descrito aqui) na faixa de 2 a 14, preferivelmente de 4 a 11, mais preferivelmente de 5 a 9, particularmente de 6 a 8, e especialmente de 6,5 a 7,5 l/g/cm. As partículas de dióxido de titânio também tem apropriadamente um coeficiente de extinção em 308 nm ( $E_{308}$ ) (medido como descrito aqui) na faixa de 38 a 55, preferivelmente de 40 a 52, mais preferivelmente de 42 a 50, particularmente de 44 a 48, e especialmente de 45 a 47 l/g/cm.

As partículas de dióxido de titânio tem apropriadamente um coeficiente de extinção máximo  $E(\max)$  (medido como descrito aqui) na faixa de 50 a 70, preferivelmente de 53 a 67, mais preferivelmente de 56 a 64, particularmente de 58 a 62, e especialmente de 59 a 61 l/g/cm. As partículas de dióxido de titânio tem apropriadamente um  $\lambda(\max)$ , medido como descrito aqui, na faixa de 270 a 292, preferivelmente de 274 a 288, mais preferivelmente de 277 a 285, particularmente de 279 a 283, e especialmente de 280 a 282 nm.

As partículas de dióxido de titânio tem apropriadamente uma razão  $E_{308}/E_{524}$  maior do que 20, preferivelmente maior do que 40, mais preferivelmente na faixa de 45 a 85, particularmente de 50 a 75, e especialmente de 55 a 65.

As partículas de dióxido de titânio podem apropriadamente exibir brancura reduzida, tendo uma mudança na brancura  $\Delta L$  de uma dispersão contendo as partículas (medidas como descritas aqui) de menos de 7,

preferivelmente na faixa de 1 a 6, mais preferivelmente de 2 a 5, e particularmente de 3 a 4. Além disso, as partículas de dióxido de titânio tem preferivelmente um índice de brancura, medido como descrito aqui, de menos de 100%, mais preferivelmente na faixa de 20 a 80%, particularmente de 30 a 70%, e especialmente de 40 a 60%.

As partículas de dióxido de titânio preferivelmente tem a fotoatividade significativamente reduzida, apropriadamente tendo um índice de fotoenvelhecimento, medido como descrito aqui, de menos do que 7, preferivelmente na faixa de 0,1 a 5, mais prederivelmente de 0,3 a 3, particularmente de 0,5 a 2 e especialmente de 0,7 a 1.

O fotoenvelhecimento é uma medida indireta da qualidade da camada de revestimento nas partículas de núcleo de dióxido de titânio, e valores menores indicam a cobertura de revestimento melhorada, tal como cobertura de superfície mais completa, espessura aumentada e/ou maior densidade da camada de revestimento.

A concentração de partículas de dióxido de titânio 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 30%, e especialmente de 12 a 20% por peso, baseado no peso total da composição de mistura base.

As partículas de dióxido de titânio são preferivelmente dispersadas 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 (Tg), 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 5 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 isoparafina C13-14, isohexadecano, 10 parafina líquida (óleo mineral), escaleno, poliisobuteno hidrogenado, polideceno; óleos de silicone e materiais polares, tais como benzoato de alquila C12-15, isononanoato de cetearila, isoestearato de etilhexila, palmitato de etilhexila, isononanoato de isononila, isoestearato de 15 isopropila, miristato de isopropila, isoestearato de isostearil, neopentanoato de isostearila, octildodecanol, tetraisoestearato de pentaeritritil, éter de estearila PPG-15, triglicerídeo de trietilhexila, carbonato de dicaprila, estearato de etilhexila, óleo de semente de 20 *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 25 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 30 organosilicones. 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.

10 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  
15 de composição de mistura base.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, o dióxido de titânio particulado é formado em uma pasta, mais preferivelmente uma dispersão líquida, no meio dispersante orgânico apropriado acima mencionado. A pré-dispersão pode  
20 então ser misturada com a resina orgânica acima mencionada.

Por 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  
25 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 30%, preferivelmente de 2 a 20%, mais preferivelmente de 9

a 20%, particularmente de 11 a 17%, e especialmente de 13 a 15% por peso baseado no peso total de partículas de dióxido de titânio.

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 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 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 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 dispersante. O ácido de polihidróxiesteárico é um agente  
5 dispersante particularmente preferido.

As dispersões usadas na presente invenção contém apropriadamente pelo menos 35%, preferivelmente pelo menos 40%, mais preferivelmente pelo menos 45%, particularmente pelo menos 50%, especialmente pelo menos 55%, e geralmente  
10 até 60% por peso do peso total da dispersão, de partículas de dióxido de titânio.

A concentração de dispersão de dióxido de titânio em uma composição de mistura base de acordo com a presente 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.  
15

A mistura base e a composição polimérica absorvente de UV de acordo com a presente invenção podem adicionalmente  
20 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  
25 agentes absorventes de UV.

A mistura base e a composição polimérica absorvente de UV podem conter as partículas de dióxido de titânio descritas aqui como o único agente absorvente de UV, ou as partículas de dióxido de titânio podem ser usadas juntas  
30 com outros agentes absorventes de UV, tais como outros

óxidos de metal e/ou orgânicos e/ou complexos organometálicos. Por exemplo, as partículas de dióxido de titânio podem ser usadas em combinação com outras partículas existentes de dióxido de titânio e/ou óxido de zinco comercialmente disponíveis.

As partículas e dispersões de dióxido de titânio 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 organo-níquel 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-níquel.

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  
5 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 dióxido de titânio) em uma extrusora de alto cisalhamento, tal como  
10 uma extrusora de único parafuso (por exemplo, Buss Koneader [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  
15 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.

20 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  
25 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  
30 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  
5 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  
10 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  
15 524 nm ( $E_{524}$ ), medidos como descritos aqui, de menos de 2,0, preferivelmente na faixa de 0,3 a 1,5, mais preferivelmente de 0,4 a 1,2, particularmente de 0,5 a 1,0, e especialmente de 0,6 a 0,9 l/g/cm.

A composição de mistura base exibe absorção de UV  
20 eficaz, apropriadamente tendo um coeficiente de extinção em 308 nm ( $E_{308}$ ) (medido como descrito aqui) maior do que 20, preferivelmente na faixa de 25 a 55, mais preferivelmente de 30 a 50, particularmente de 35 a 45, e especialmente de 37 a 43 l/g/cm.

Em uma modalidade particularmente preferida da  
25 presente invenção, a composição de mistura base tem apropriadamente uma razão  $E_{308}/E_{524}$  maior do que 10, preferivelmente maior do que 20, mais preferivelmente maior do que 30, particularmente maior do que 40, e especialmente  
30 na faixa de 50 a 70.

Uma característica surpreendente da presente invenção é que uma composição de mistura base contendo partículas de dióxido de titânio pode ser produzida tendo uma razão  $E_{308}/E_{524}$  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 dióxido de titânio (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 ou resinas reais usadas, 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 poliacrilamida (preferivelmente náilon 11 ou 12), poliacrilonitrila 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  
5 pode ser usado. Um poli(cloreto de vinila) pode plastificado, e é preferivelmente um homopolímero de cloreto de vinila.

O substrato ou segunda resina orgânica é preferivelmente uma resina selecionada ou polimerizada dos  
10 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, celulose, acetato de celulose, glicerol, lignina,  
15 polietileno de baixa densidade, polietileno de baixa densidade linear, náilon, ésteres de polialquilenos, poliamidas, polianídridos, polibutileno adipato/tereftalato, succinato de polibutileno, polibutileno succinato/adipato, policaprolactona,  
20 poliésteres, carbonato de poliéster, succinato de polietileno, tereftalato de polietileno, poliglicerol, polihidroxialcanoatos, butirato de polihidróxi, polipropileno, polilactatos, polissacarídeos, politetrametileno adipato/tereftalato, cloreto de  
25 poliviniladieno de álcool polivinila, proteínas, proteína de soja, triglicerídeos e variantes ou copolímeros do mesmo.

A colocação da composição de mistura base para dar a concentração de dióxido de titânio desejada na aplicação  
30 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 processada como descrita anteriormente (no  
5 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 ou moldada em folha de polímero ou  
10 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  
15 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  
20 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,  
25 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 dióxido de titânio descritas aqui mostram valores para transmitância,  
30 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  
5 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  
10 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  
15 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  
20 (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 dióxido de titânio como definida aqui como um sistema carreador líquido. Os sistemas  
25 carreadores líquidos normalmente são usados na moldagem por injeção e insuflagem, 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,  
30 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 2,0, preferivelmente na faixa de 0,3 a 1,5, mais preferivelmente de 0,4 a 1,2, particularmente de 0,5 a 1,0, e especialmente de 0,6 a 0,9 10 l/g/cm.

A composição polimérica absorvente de UV, por exemplo, na forma de um filme polimérica, exibe absorção de UV eficaz, apropriadamente tendo um coeficiente de extinção em 308 nm ( $E_{308}$ ), medido como descrito aqui, maior do que 20, 15 preferivelmente na faixa de 25 a 55, mais preferivelmente 30 a 50, particularmente 35 a 45, e especialmente de 37 a 43 l/g/cm.

A composição polimérica absorvente de UV, por exemplo, na forma de um filme polimérico, tem uma razão  $E_{308}/E_{524}$  20 maior do que 10, preferivelmente maior do que 20, mais preferivelmente maior do que 30, particularmente maior do que 40, e especialmente na faixa de 50 a 70.

Uma característica surpreendente da presente invenção é que uma composição polimérica absorvente de UV, por exemplo, na forma de um filme polimérico, pode ser 25 produzida tendo uma razão  $E_{308}/E_{524}$  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 30 as partículas de dióxido de titânio (medidas como descrito

aqui (em dispersão)).

Em uma modalidade, a composição polimérica absorvente de UV de uso final ou final, por exemplo, na forma de um filme, compreende apropriadamente (i) 60 a 99,9%,  
5 preferivelmente de 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  
10 20%, preferivelmente de 0,1 a 10%, mais preferivelmente de 0,2 a 5%, e particularmente de 0,25 a 2% por peso de dióxido de titânio.

A composição polimérica absorvente de UV da presente invenção pode ser usada em muitas aplicações, tais como os  
15 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  
20 como carpetes e materiais de cortina.

Nesta especificação os seguintes métodos de teste foram usados:

1) Medida de tamanho de partícula de partículas de dióxido de titânio primárias

25 Um pequena quantidade de dióxido de titânio, tipicamente 2 mg, foi prensada 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  
30 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 cristais foram mostrados 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 cristais esféricos. Sob cada círculo uma série esboços elipsóides estavam desenhados representando esferóides de igual volume e excentricidade gradualmente aumentando. 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 como sendo apropriado para produção de distribuições quase totalmente dispersadas de partículas de dióxido de titânio primárias, enquanto introduzindo a fratura de cristal mínima. Quaisquer agregados residuais (ou partículas secundárias) são suficientemente bem definidos que eles, e quaisquer resíduos pequenos, podem ser ignorados, e eficazmente somente partículas primárias incluídas na contagem.

O comprimento médio, a largura média e distribuições de tamanho comprimento/largura das partículas de dióxido de titânio primárias podem ser calculadas das medidas acima. Similarmente, o diâmetro de volume de partícula mediano das partículas primárias pode também ser calculado.

2) Medida de tamanho de cristal de partículas de dióxido de

titânio

O tamanho de cristal foi medido por ampliação de linha de difração de raio-X (XRD). Padrões de difração foram medidos com radiação Cu K $\alpha$  em um difratômetro Siemens D5000  
5 equipado com um detector dispersivo de energia Sol-X agindo como um monocromador. Fitas programáveis foram usadas para medir a difração de um comprimento de 12 mm de amostra com um tamanho de etapa de 0,02° e tempo de contagem de etapa de 3 s. Os dados foram analisados ajustando o padrão de  
10 difração entre 22 e 48° 2 $\theta$  com um conjunto de picos correspondendo às posições de reflexão para rútilo e, onde anatásio estava presente, um conjunto adicional de picos correspondendo àquelas reflexões. O processo de ajuste permitiu a remoção dos efeitos de ampliação de instrumento  
15 nos formatos de linha de difração. O valor do tamanho de cristal médio de peso médio foi determinado para a reflexão 110 de rútilo (em aproximadamente 27,4° 2 $\theta$ ) baseado em sua largura integral de acordo com os princípios o método de Stokes e Wilson (B.E. Warren, "X-Ray Diffraction", Addison-  
20 Wesley, Reading, Massachusetts, 1969, pp 254-257).

3) Diâmetro de volume de partícula mediano e distribuição de tamanho de partícula das partículas de dióxido de titânio em dispersão

Uma dispersão foi produzida misturando 7,2 g de ácido  
25 polihidróxiesteárico com 47,8 g de triglicerídeo caprílico/cáprico, e então adicionar 45 g de pó de dióxido de titânio 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 de partículas de dióxido de titânio

foi diluída entre 30 e 40 g/l misturando com o miristato de isopropila. A amostra diluída foi analisada no medidor de tamanho de partícula Brookhaven BI-XDC no modo de centrifugação, e o diâmetro de partícula de volume mediano e distribuição de tamanho de partícula medidos.

4) Área de superfície específica BET de partículas de dióxido de titânio

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

5) Mudança na brancura e índice de brancura

Uma dispersão de dióxido de titânio, por exemplo produzida em 3) acima, foi revestida sobre a superfície de um cartão preto brilhoso e extraída usando uma barra de No. 2 K para 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 brancura  $\Delta L$  foi calculada subtraindo a brancura do substrato ( $L_S$ ) da brancura do revestimento ( $L_F$ ). O índice de brancura é a porcentagem de brancura  $\Delta L$  comparado a um dióxido de titânio padrão (= valor de 100%) (Tayca MT100T (ex Tayca Corporation)).

6) Determinação de transmitância. Turvação e transparência

Transmitância, turvação e transparência do filme polimérico, preferivelmente 65  $\mu\text{m}$  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 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 luz transmitida que desvia da incidente por mais do que 2,5  
5 graus.

#### 7) Índice de fotoenvelhecimento

Uma dispersão de dióxido de titânio foi preparada moendo 15 g de pó de dióxido de titânio em 85 g de benzoato C12-15 por 15 min em 5000 rpm com um moinho mini-motor  
10 (Eiger Torrance MK M50 VSE TFV), 70% preenchido com 0,8-1,25 mm de grânulos de zircônia (ER120SWIDE). As dispersões recentemente moídas foram carregadas em um recesso de 16 mm de diâmetro x 3 mm de profundidade em células de acrílico de 65 x 30 x 6 mm. Uma tampa deslizante de vidro de quartzo  
15 foi colocada sobre a amostra para eliminar o contato com a atmosfera, e mantido no lugar por um trinco. Até 12 células poderiam ser colocadas em uma plataforma de rotação, posicionadas 12 cm de uma fonte de luz UV de 75 W (Philips HB 171/A com 4 lâmpadas TL29D16/09N) e irradiadas por 120  
20 minutos. A cor de amostra (valor  $L^*a^*b^*$ ) foi gravada por um medidor de cor comercial (Minolta chroma meter CR-300), anteriormente calibrado com um azulejo branco padrão ( $L^* = 97,95$ ). A mudança na brancura  $\Delta L^*$  foi calculada subtraindo a brancura do substrato antes da exposição à luz UV  
25 ( $L^*_{inicial}$ ) da brancura do substrato após exposição à luz UV. O índice de fotoenvelhecimento  $\Delta L^* = L^*_{(inicial)} - L^*_{(120min)}$ .

#### 8) Coefficientes de Extinção

##### (a) Partículas de dióxido de titânio em dispersão

0,1 g de amostra de uma dispersão de dióxido de  
30 titânio, por exemplo, produzido em 3) 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

5 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

10 grama por cm, c = concentração de partículas de dióxido de titânio em gramas por litro, e l = comprimento de trajeto em cm.

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

15 Uma seção de 1 x 5 cm de filme de 65  $\mu$ m, por exemplo formado usando uma composição de mistura base de dióxido de titânio (produzida como descrito nos Exemplos) foi colocada em um espectrofotômetro (Perkin-Elmer Lambda 2 UV/VIS Spectrophotometer), calibrada previamente com um filme

20 branco ou controle não contendo partículas de dióxido de titânio, 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.

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

**Exemplos**

Exemplo 1

2 mols de oxidicloreto de titânio em solução ácida foi

30 reagido com 6 mols de NaOH em solução aquosa, com agitação,

em um recipiente de vidro de 3 litros. Após a fase de reação inicial, a temperatura foi aumentada para acima de 70°C, aquecendo em uma taxa de aproximadamente 1°C/min, e agitação continuada por pelo menos outros 60 minutos. A  
5 mistura foi então neutralizada pela adição de NaOH em solução aquosa, e permitida resfriar abaixo de 70°C.

À dispersão resultante, uma solução alcalina de aluminato de sódio foi adicionada, equivalente a 10,5% por peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em peso de TiO<sub>2</sub>. A temperatura foi mantida  
10 abaixo de 70°C durante a adição. A temperatura foi então aumentada acima de 70°C, e agitado por pelo menos outros 10 minutos. Estearato de sódio equivalente à 13,5% por peso de estearato em peso de TiO<sub>2</sub> foi adicionado, e a mistura de reação novamente agitada por pelo menos 10 minutos  
15 adicionais.

A dispersão foi neutralizada ao pH 6,5 a 7,0 adicionando solução de ácido clorídrico por 30 minutos. A pasta neutralizada foi envelhecida por 15 minutos enquanto sendo agitada. A pasta foi então filtrada para produzir uma  
20 torta filtradora que foi então lavada repetidamente com água desmineralizada até que a condutividade de torta (quando uma pequena amostra foi retransformada em pasta a 100 g/l) foi menos de 500µs. A torta filtradora foi seca em um forno em 105°C por 16 horas e então micropulverizada  
25 usando um moinho em martelo para produzir o dióxido de titânio particulado.

Uma dispersão foi produzida misturando 7,2 g de ácido polihidróxiesteárico com 47,8 g de triglicerídeo caprílico/cáprico, e então adicionando 45 g de pó de  
30 dióxido de titânio revestido pré-seco acima 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 minutos.

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

<u>E<sub>524</sub></u>	<u>E<sub>450</sub></u>	<u>E<sub>308</sub></u>	<u>E<sub>360</sub></u>	<u>E(max)</u>	<u>λ (max)</u>	<u>E<sub>308</sub>/E<sub>524</sub></u>
0.9	1.4	46	7.2	60	280	51.1

#### Exemplo 2

10 A dispersão de dióxido de titânio produzida no exemplo 1 foi usada preparar uma composição de mistura base de acetato de vinil etileno (EVA). 308 g de EVA (Evatene 2020, ex Arkema (MFI = 20, teor de acetato de vinila = 20%)) foi combinado com 132 g de dispersão de dióxido de titânio em  
 15 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  
 20 100°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  
 25 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.  
 30 Isso deu uma amostra de mistura base final de composição

70% de EVA e 30% de dispersão de dióxido de titânio (12% TiO<sub>2</sub>).

### 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 à matriz de filme), e três fases de aquecimento de matriz (Matriz 1, Matriz 2 e Matriz 3) com diâmetro exterior de 50 mm de matriz 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 politeno, para evitar a contaminação de poeira estática. As temperaturas de extrusão e velocidade de parafuso foram mantidas constante.

#### Condições de Processamento

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

#### Características físicas de filme

	Único filme	65 microns
	Largura de filme	130 mm
20	<u>Exemplo 5</u>	

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  $\mu\text{m}$  espessura.

#### 25 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  $\mu\text{m}$  espessura.

30 Os filmes foram submetidos aos procedimentos teste

descritos aqui, e exibiram as seguintes propriedades:

	<u>E<sub>524</sub></u>	<u>E<sub>308</sub></u>	<u>E<sub>360</sub></u>	<u>E(max)</u>	<u>λ (max)</u>	<u>E<sub>308</sub>/E<sub>524</sub></u>
Exemplo 4	0.7	32.5	5.7	40.8	278	46.6
Exemplo 5	1.2	37.0	10.2	40.8	284	30.8

	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6 (Comparativo)
Transmitância	92,2	90,5	92,7
Turvação	40,9	42,5	40,2
Transparência	30,8	30,6	32,0

5 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 tendo uma razão  $E_{308}/E_{524}$  maior do que 10 caracterizada pelo fato de compreender uma resina orgânica e partículas de dióxido de titânio.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter um coeficiente de extinção em 524 nm ( $E_{524}$ ) de menos de 2,0 l/g/cm.
3. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de ter um coeficiente de extinção em 308 nm ( $E_{308}$ ) maior do que 20 l/g/cm.
4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizada pelo fato de ter uma razão  $E_{308}/E_{524}$  maior do que 20.
5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizada pelo fato de ter uma razão  $E_{308}/E_{524}$  de pelo menos 55% do valor original para as partículas de dióxido de titânio.
6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizada pelo fato de compreender (i) 60 a 99,9% por peso de resina orgânica; (ii) 0,05 a 20% por peso de meio dispersante orgânico; e (iii) 0,05 a 20% por peso de partículas de dióxido de titânio.
7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que meio dispersante é selecionado do grupo consistindo de ésteres glicerol, éteres de glicerol, ésteres de glicol, éteres de glicerol, alquil amidas, alcanolaminas, e misturas dos mesmos.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizada pelo fato de que as partículas de dióxido de titânio secundárias tem um diâmetro de partícula de volume mediano de 24 a 50  
5 nm.

9. Composição de mistura base caracterizada pelo fato de compreender uma resina orgânica, um meio dispersante orgânico e partículas de dióxido de titânio.

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

11. Composição de mistura base, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizada pelo fato de que o meio dispersante orgânico é selecionado do grupo consistindo de monoestearato de glicerol, monoisoestearato de glicerol, dietanolamina, estearamida, oleamida, erucamida, behenamida, bis-estearamida de etileno, estearato de poliglicerol de bis-isoestearamida de etileno, isoestearato de poliglicerol, éter de poliglicol, triglicerídeo, e misturas dos mesmos.  
15  
20

12. Composição de mistura base, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 10 ou 11, caracterizada pelo fato de que foi formada das partículas de dióxido de titânio tendo uma razão  $E_{308}/E_{524}$  maior do que 20.

13. Composição de mistura base, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 10, 11 ou 12, caracterizada pelo fato de que tem um coeficiente de extinção em 524 nm ( $E_{524}$ ) de menos de 2,0 l/g/cm e/ou um coeficiente de extinção em 308 nm ( $E_{308}$ ) maior do que 20 l/g/cm.  
25

14. Composição de mistura base, de acordo com qualquer  
30

uma das reivindicações 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizada pelo fato de que tem uma razão  $E_{308}/E_{524}$  maior do que 20.

15. Composição de mistura base, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, 5 caracterizada pelo fato de que tem uma razão  $E_{308}/E_{524}$  de pelo menos 55% do valor original para as partículas de dióxido de titânio.

16. Método de produção de uma composição de mistura base de qualquer uma das reivindicações 9, 10, 11, 12, 13, 10 14 ou 15, caracterizado pelo fato de compreender misturar uma dispersão de partículas de dióxido de titânio em um meio dispersante orgânico, com uma resina orgânica.

17. Método de produção de uma composição polimérica absorvente de UV de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 15 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de fornecimento de (i) uma composição de mistura base de qualquer uma das reivindicações 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15 e misturar a composição de mistura base com uma resina orgânica de substrato, ou (ii) uma dispersão de 20 partículas de dióxido de titânio em um meio dispersante orgânico, e incorporando a dispersão diretamente em uma resina orgânica de substrato.

**COMPOSIÇÃO ABSORVENTE DE UV**

Uma composição polimérica absorvente de UV tem uma razão  $E_{308}/E_{524}$  maior do que 10, e contém uma resina orgânica e partículas de dióxido de titânio. 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 dióxido de titânio. A mistura base é preferivelmente preparada misturando uma pré-dispersão de partículas de dióxido de titânio no meio dispersante orgânico, com a resina orgânica.