



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102459471 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201080028584. 3

(22) 申请日 2010. 06. 22

(30) 优先权数据

09163622. 5 2009. 06. 24 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/058798 2010. 06. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/149646 DE 2010. 12. 29

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R·里格斯 A·卡尔波夫

S·尚伯尼 W·贝斯特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C09C 1/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007059841 A1, 2007. 05. 31,

WO 2007059841 A1, 2007. 05. 31,

WO 03104319 A1, 2003. 12. 18,

CN 101134852 A, 2008. 03. 05, 全文.

US 2002041853 A1, 2002. 04. 11, 全文.

WO 0042112 A1, 2000. 07. 20, 全文.

US 2004241189 A1, 2004. 12. 02, 全文.

审查员 范海滨

权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

改性 ZnO 纳米颗粒

(57) 摘要

本发明涉及一种生产改性氧化锌纳米颗粒的方法,其特征在于使溶于溶剂中的氧化锌纳米颗粒在氨或胺存在下与原硅酸四烷基酯和任选有机硅烷反应,条件是该反应在水含量相对于溶剂和水的总量小于 5 重量%下进行。所述生产方法可以用于获得包含 Si-O-烷基且可以溶于有机溶剂中的改性氧化锌纳米颗粒。此外,可以获得包含改性 ZnO 纳米颗粒的液体或固体配制剂。还可以获得包含改性 ZnO 纳米颗粒的无生命有机材料,如塑料或涂料。本发明进一步涉及一种稳定无生命有机材料以防光、自由基或热的影响的方法,其中向该材料中加入任选包含 UV 吸收剂和/或稳定剂作为其他添加剂的改性 ZnO 纳米颗粒。

1. 一种制备改性氧化锌纳米颗粒的方法, 其中
 - a. 使溶于溶剂中的氧化锌纳米颗粒在氨或胺存在下与
 - b. 原硅酸四烷基酯, 和
 - c. 有机硅烷反应,条件是所述反应在水含量基于溶剂和水的总量为小于 0.2 重量%下进行, 其中所述胺为伯胺, 其中在步骤 b. 中的原硅酸四烷基酯选自原硅酸四甲酯、原硅酸四乙酯、原硅酸四丙酯或原硅酸四丁酯, 其中在步骤 c. 中的有机硅烷选自单 -、二 -、三烷基硅烷, 烷氧基硅烷, 氨基烷基硅烷, 含酯的硅烷, 聚烷氧基硅烷。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述反应在排除水下进行。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中步骤 b. 在步骤 c 之前进行。
4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中氧化锌纳米颗粒作为在极性溶剂中的悬浮液存在。
5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中使包含氧化锌纳米颗粒的悬浮液与包含氨或胺的溶液在步骤 a 中混合。
6. 一种取决于所用原硅酸四烷基酯具有 Si-O- 烷基且可溶于有机溶剂中的改性氧化锌纳米颗粒, 其具有由氧化锌构成的核和无定形涂层, 所述无定形涂层包含 SiO_2 和不完全反应或水解的硅酸酯或硅烷结构, 其可以通过使
 - a. 溶于溶剂中的氧化锌纳米颗粒在氨或胺存在下与
 - b. 原硅酸四烷基酯和
 - c. 有机硅烷反应而得到,条件是所述反应在水含量基于溶剂和水的总量为小于 0.2 重量%下进行, 其中所述胺为伯胺, 其中在步骤 b. 中的原硅酸四烷基酯选自原硅酸四甲酯、原硅酸四乙酯、原硅酸四丙酯或原硅酸四丁酯, 其中在步骤 c. 中的有机硅烷选自单 -、二 -、三烷基硅烷, 烷氧基硅烷, 氨基烷基硅烷, 含酯的硅烷, 聚烷氧基硅烷。
7. 根据权利要求 6 的改性氧化锌纳米颗粒, 其中所述反应在排除水下进行。
8. 一种包含根据权利要求 6 的改性 ZnO 纳米颗粒或根据权利要求 1-5 中任一项制备的改性 ZnO 纳米颗粒的液体或固体配制剂。
9. 一种无生命有机材料, 包含根据权利要求 6 的改性 ZnO 纳米颗粒或根据权利要求 1-5 中任一项制备的改性 ZnO 纳米颗粒。
10. 根据权利要求 9 的材料, 其中所述无生命有机材料为塑料或涂料。
11. 根据权利要求 10 的材料, 其中所述塑料以片材或薄膜形式的模制品存在。
12. 根据权利要求 11 的模制品在农业中、作为包装材料或汽车构造中的用途。
13. 根据权利要求 6 或根据权利要求 1-5 中任一项制备的改性氧化锌纳米颗粒在无生命有机材料中作为 UV 吸收剂的用途。
14. 根据权利要求 6 或根据权利要求 1-5 中任一项制备的改性氧化锌纳米颗粒作为无生命有机材料的稳定剂的用途。

15. 根据权利要求 13 或 14 的用途,其中所述无生命有机材料为塑料、涂料或油漆。
16. 根据权利要求 15 的用途,其中所述塑料以片材或薄膜形式存在。
17. 一种稳定无生命有机材料以防光、自由基或热的影响的方法,其中将任选包含 UV 吸收剂和 / 或稳定剂作为其他添加剂的根据权利要求 6 的改性 ZnO 纳米颗粒或根据权利要求 1-5 中任一项制备的改性 ZnO 纳米颗粒加入所述材料中。

改性 ZnO 纳米颗粒

[0001] 本发明涉及一种制备改性氧化锌纳米颗粒的方法。本发明进一步涉及改性氧化锌纳米颗粒。本发明同样提供了改性氧化锌纳米颗粒的用途,尤其是作为 UV 吸收剂的用途,包括在塑料整饰中的用途。本发明的其他主题是包含已经由该方法制备的改性氧化锌纳米颗粒或包含改性氧化锌纳米颗粒的材料以及通过加入改性氧化锌纳米颗粒稳定材料的方法。

[0002] 本发明的其他实施方案可以在权利要求书、说明书和实施例中找到。不用说本发明主题的上述特征和下文仍待解释的特征不仅可以以每种情况下具体描述的组合使用,而且可以以不背离本发明范围的其他组合使用。分别优选或非常优选其中所有特征具有优选或非常优选含义的本发明实施方案。

[0003] 使用金属氧化物如二氧化钛 (TiO_2) 或氧化锌 (ZnO) 来防止 UV 辐射长久以来由现有技术已知。如现有技术中所述,与有机 UV 吸收剂相比,无机 UV 吸收剂具有各种有利的技术特征,例如提高的迁移稳定性、高热稳定性或对光诱发的降解的稳定性。然而,金属氧化物通过其光催化活性提高其周围基体如聚合物基体的降解速度这一性能通常是不利的。此时的补救措施例如可以提供包含硅氧化物或铝氧化物的无定形层,它们被施用于 UV 吸收性金属氧化物颗粒上。

[0004] W090/06874A1 描述了 UV 吸收性化学惰性组合物,该组合物包含由 ZnO 构成的颗粒,所述颗粒具有例如由 SiO_2 和 Al_2O_3 制成的涂层。这些颗粒在含水淤浆中制备。

[0005] W093/22386A1 描述了制备被由无定形二氧化硅 (SiO_2) 制成的致密涂层包围的颗粒的方法。在该方法中,使悬浮于水溶液中的颗粒与碱金属硅酸盐在 7-11 的 pH 下反应。

[0006] EP0998853A1 描述了被 0.1-100nm 的致密二氧化硅涂层包围的金属氧化物粉末。被二氧化硅包围的金属氧化物粉末的制备借助硅酸在水溶液中进行。根据 EP0998853A1,二氧化硅涂敷的 TiO_2 颗粒具有降低的光催化活性。

[0007] EP1167462A1 描述了具有二氧化硅涂层的金属氧化物颗粒,此外还用疏水化剂对该颗粒进行处理。二氧化硅涂层借助四烷氧基硅烷在水溶液中形成。所用疏水化剂是烷基烷氧基硅烷。

[0008] EP1284277A1 描述了涂敷有二氧化硅的金属氧化物颗粒及其制备方法。EP1284277A1 此外描述了这些颗粒在防晒组合物中的用途,其中涂敷的金属氧化物颗粒与不带涂层的金属氧化物颗粒相比具有降低的光催化活性。

[0009] H. Wang 等 (Chemistry Letters, 2002, 630-631) 描述了借助两步程序用二氧化硅涂敷的 ZnO 纳米颗粒。首先制备四乙氧基硅烷、乙醇和氨水溶液的混合物。然后将 ZnO 纳米颗粒加入该溶液中。提供有约 20nm 二氧化硅涂层的 ZnO 颗粒显示出降低的光催化活性。

[0010] W003/104319A1 描述了包含具有二氧化硅涂层的 ZnO 细颗粒的粉末和包含该类颗粒的热塑性树脂。根据 W003/104319A1,涂敷的 ZnO 颗粒具有降低的光催化活性并也具有降低的锌离子逃逸。

[0011] 根据 W02007/134712A1,通过使前体与甲硅烷氧基化合物反应而得到纳米颗粒。该纳米颗粒优选包含 SiO_2 涂层和 / 或其他官能化,包括有机官能的硅烷。根据

WO2007/134712A1,用二氧化硅涂敷的 ZnO 颗粒具有降低的光催化活性。

[0012] 上述用二氧化硅改性氧化锌颗粒通常在水溶液中制备。使用这些方法制备的改性氧化锌颗粒通常在许多有机溶剂或疏水性聚合物中具有不足的溶解度。此外,需要具有与现有技术相比光催化活性进一步降低的改性 ZnO 纳米颗粒。

[0013] 因此,本发明的目的是提供改性氧化锌颗粒,其易溶于有机溶剂和疏水性聚合物中。本发明的另一目的是提供具有降低的光催化活性的改性氧化锌颗粒。

[0014] 由本发明的公开可见,这些和其他目的通过本发明方法和氧化锌纳米颗粒 (ZnO 纳米颗粒) 的各种下文所述实施方案实现。

[0015] 惊人地发现这些目的由一种制备改性 ZnO 纳米颗粒的方法实现,在该方法中

[0016] a. 使溶于溶剂中的氧化锌纳米颗粒在氨或胺存在下与

[0017] b. 原硅酸四烷基酯,和

[0018] c. 任选的有机硅烷反应,

[0019] 条件是该反应在水含量基于溶剂和水的总量为小于 5 重量 % 下进行。

[0020] 在本发明范围内, C_a-C_b 形式的表述是指具有一定数目碳原子的化合物或取代基。碳原子数目可以选自 a 至 b 的整个范围,包括 a 和 b, a 为至少 1 且 b 总是大于 a。化合物或取代基进一步由 C_a-C_b-V 形式的表述说明。V 在这里为化合物类别或取代基类别,例如烷基化合物或烷基取代基。

[0021] 具体而言,对各取代基所述集合性术语具有下列含义:

[0022] C_1-C_{20} 烷基:具有至多 20 个碳原子的直链或支化烃基,例如 C_1-C_{10} 烷基或 $C_{11}-C_{20}$ 烷基,优选 C_1-C_{10} 烷基,例如 C_1-C_3 烷基,如甲基、乙基、丙基、异丙基,或 C_4-C_6 烷基,正丁基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基乙基、戊基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基,或 C_7-C_{10} 烷基,如庚基、辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、1,1,3,3-四甲基丁基、壬基或癸基及其异构体。

[0023] 芳基:包含 6-14 个碳环成员的单核至三核芳族环体系,例如苯基、萘基或蒽基,优选单核至二核芳族环体系,特别优选单核芳族环体系。

[0024] C_1-C_{20} 烷氧基为经由氧原子 (-O-) 连接的具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基(如上所述),例如 C_1-C_{10} 烷氧基或 $C_{11}-C_{20}$ 烷氧基,优选 C_1-C_{10} 烷氧基,特别优选 C_1-C_3 烷氧基,如甲氧基、乙氧基、丙氧基。

[0025] 在本申请范围内,“纳米颗粒”应理解为指粒度为 1-500nm 的颗粒。

[0026] 为了测定纳米颗粒,尤其还有纳米颗粒状的改性 ZnO 的粒度,本领域熟练技术人员可以使用一系列不同的方法,这取决于颗粒组成并且有时可能对粒度产生不同结果。例如,粒度可以通过借助透射电子显微镜 (TEM)、动态光散射 (DLS) 的测量或 UV 吸收波长的测量而测定。在本申请范围内,可能的话借助 TEM 或者通过测量 DLS 而测定粒度。对于纳米颗粒的理想球形,粒度对应于粒径。当然,最初形成的初级颗粒的聚集体(次级颗粒)——可能的话因纳米颗粒并置而形成——也可以大于 500nm。初级和次级颗粒可能具有不同形状,例如球形、针状或不规则形状。

[0027] 术语“氧化锌纳米颗粒”或“ZnO 纳米颗粒”是指基本由氧化锌构成的颗粒,这些颗粒还可以在其表面上具有一定氢氧化物浓度,这取决于特定的环境条件,正如本领域熟练技术人员由现有技术 (Dissertation, B. Rohe, “Characterization and Applications of uncoated, silane-coated and UV-modified nano-zinc oxides”, Duisburg-Essen University, 2005, 第 49 页, 90-Synthesis) 已知的那样。因此, ZnO 纳米颗粒有时为 ZnO/氢氧化锌 / 水合氧化锌颗粒。此外, 例如取决于制备也可以在 ZnO 表面上存在锌盐的阴离子, 例如在使用 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 或 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 二水合物情况下的乙酸根 (参见 Sakohara 等, J. Chem. Eng. Jap. 2001, 34, 15-21 ; Anderson 等, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 10169-10175, Sun 等, J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007, 43, 237-243)。作为初级颗粒, ZnO 纳米颗粒优选具有小于 500nm, 特别优选小于 200nm, 尤其为 10-100nm 的粒径。ZnO 纳米颗粒还可以作为聚集体存在。次级颗粒通常具有 50nm 至 1000 μm , 优选 80nm 至 500 μm , 尤其是 100-1000nm 的粒径。

[0028] 术语“改性氧化锌纳米颗粒”指与包含硅和氧的涂层, 例如包含硅酸盐的涂层相互作用的 ZnO 纳米颗粒。此时相互作用的性质基本是任意的。然而, 优选相互作用经由涂层成分与 ZnO 纳米颗粒的化学键合。此外, 还可以是离子相互作用 (库仑相互作用)、经由氢桥键的相互作用和 / 或偶极 / 偶极相互作用。该相互作用当然还可以是上述可能性的组合。改性 ZnO 纳米颗粒优选具有小于 500nm, 非常优选小于 200nm 的粒径, 改性氧化锌纳米颗粒的粒径尤其为 10-100nm。

[0029] 在本发明范围内, 术语“溶剂”也用于表示稀释剂。溶于溶剂中的化合物以分子溶解形式、悬浮形式、分散形式或乳化形式存在于溶剂中或者与该溶剂接触。溶剂当然也应理解为指溶剂的混合物。

[0030] 在本申请范围内, “溶于”溶剂中的 (改性) ZnO 纳米颗粒应理解为指分散或悬浮于该溶剂中的颗粒。

[0031] 改性 ZnO 纳米颗粒的“液体配制剂”是改性 ZnO 纳米颗粒的溶液、分散体或悬浮液。

[0032] 改性 ZnO 纳米颗粒的“固体配制剂”是包含改性 ZnO 纳米颗粒的固相混合物, 例如改性 ZnO 纳米颗粒在聚合物基体, 例如在聚合物、低聚烯烃、蜡如 **Luwax®** 或母料中的分散体。

[0033] 氧化锌纳米颗粒可以市购或者可以通过本领域熟练技术人员已知的方法, 例如通过所谓的干法或湿法制备。干法涉及燃烧金属锌。主要通过沉淀法由湿化学方法制备细碎氧化锌。

[0034] 氧化锌纳米颗粒用于本发明方法的步骤 a. 中并存在于溶剂中。就此而言, 这优选为氧化锌纳米颗粒在该溶剂中的分散体或悬浮液。非常特别优选氧化锌纳米颗粒以悬浮形式存在于溶剂中。氧化锌纳米颗粒也可以在步骤 a 中就地在溶剂中生产。

[0035] 氧化锌纳米颗粒的溶液通过本领域熟练技术人员已知用于制备氧化锌颗粒在液体中的溶液、分散体或悬浮液的方法制备。

[0036] 氧化锌纳米颗粒在步骤 a. 的溶液中的含量例如可以取决于该分散体或悬浮液的稳定性而在宽范围内变化。通常使用基于溶剂量为 0.1-50 重量 % 的氧化锌纳米颗粒。优选基于溶剂量为 1-30 重量 % 的氧化锌纳米颗粒, 尤其是 10-30 重量 % 的氧化锌纳米颗粒。

[0037] 所用溶剂优选为极性溶剂或其混合物。在本发明方法范围内, 合适的极性溶剂是所有介电常数大于 10, 优选大于 15 的溶剂。所用极性溶剂优选为醇类, 醚类, 酰胺类, 胺类。

胺类可以与本发明方法步骤 a. 中的胺相同或不同。所用溶剂特别优选为甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、THF、DMF、吡啶或乙醇胺。合适的极性溶剂尤其为甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇。

[0038] 在本发明方法范围内的反应中,溶剂中水的含量基于溶剂和水的总量小于 5 重量%。优选该溶剂包含小于 2 重量%的水,特别优选小于 1%的水。具体而言,操作条件基本无水,其中含有小于 0.5 重量%的水,尤其是小于 0.2 重量%的水。

[0039] 用于本发明方法步骤 a. 中的胺优选为伯胺。优选的伯胺是氨基醇,如乙醇胺,丙醇胺,含醚胺如 2-甲氧基乙基胺、3-甲氧基丙基胺、聚乙二醇胺, C_1 - C_{20} 烷基胺如甲胺、丁胺或十八烷基胺。非常优选乙醇胺、甲胺或丁胺。

[0040] 优选在步骤 a 中使用氨。

[0041] 氨或胺在步骤 a. 的溶液中的含量可以在宽范围内变化,例如取决于氨或胺的溶解度。通常基于 ZnO 使用 0.01-10 摩尔当量的氨或胺。优选基于 ZnO 为 0.1-3 摩尔当量的氨或胺,尤其是 0.2-2 摩尔当量的氨或胺。

[0042] 在本发明方法的一个优选实施方案中,为了在步骤 a. 中制备溶液,首先将氧化锌纳米颗粒溶于溶剂中,然后将氨或胺以气体形式引入该溶液中。或者可以将氧化锌纳米颗粒溶于已经引入氨或胺的溶剂中。此外,还可以同时将氧化锌纳米颗粒和气态氨或胺引入溶剂中。

[0043] 在本发明方法的一个优选实施方案中,在步骤 c 中加入有机硅烷。

[0044] 在本发明方法的另一优选实施方案中,将氧化锌纳米颗粒和氨或胺分开独立地溶于溶剂中。优选将氧化锌纳米颗粒和氨或胺溶于相同溶剂中。为了在步骤 a. 中制备溶液,通过本领域熟练技术人员已知用于混合液体的常规方法将氧化锌纳米颗粒的溶液和氨或胺的溶液一起混合。该混合物此时可以在一步中、在单独的步骤中或者连续进行。优选首先引入氧化锌纳米颗粒的溶液,并加入氨或胺的溶液。

[0045] 在本发明方法的范围内,在步骤 b. 和 c. 中将原硅酸四烷基酯和任选有机硅烷加入来自步骤 a. 的溶液中并使溶解的氧化锌纳米颗粒在氨或胺存在下与来自步骤 b. 和 c. 的化合物反应。

[0046] 原硅酸四烷基酯中的烷基相互独立地优选为 C_1 - C_{20} 烷基。在本发明方法的步骤 b. 中,所用原硅酸四烷基酯优选为原硅酸四甲酯、原硅酸四乙酯、原硅酸四丙酯或原硅酸四丁酯,非常优选原硅酸四甲酯或原硅酸四乙酯。

[0047] 在本发明方法中原硅酸四烷基酯的含量可以在宽范围内变化,例如取决于该硅酸酯的反应性或所需涂层厚度或密度。通常基于 ZnO 使用 0.01-1.0 摩尔当量原硅酸四烷基酯。优选基于 ZnO 为 0.05-0.5 摩尔当量原硅酸四烷基酯,尤其是 0.1-0.3 摩尔当量原硅酸四烷基酯。

[0048] 在本发明方法的步骤 c. 中,任选使用的有机硅烷优选为单-、二-、三- C_1 - C_{20} 烷基硅烷, C_1 - C_{20} 烷氧基硅烷,三- C_1 - C_{20} 烷氧基- C_3 - C_{18} 烷基硅烷,氨基烷基硅烷,含酯的硅烷或聚烷氧基硅烷。尤其使用三乙氧基十八烷基硅烷、三乙氧基异辛基硅烷、三乙氧基异丁基硅烷、三乙氧基丙基硅烷、三甲氧基十六烷基硅烷、PEG-硅烷、三乙氧基甲基丙烯酰氧基丙基硅烷、氨基丙基硅烷。非常优选使用三- C_1 - C_{20} 烷氧基- C_3 - C_{18} 烷基硅烷。也使用预缩合的低聚硅烷,例如来自 Evonik 的 **Dynasilan®** 9896。

[0049] 任选的有机硅烷在本发明方法中的含量可以在宽范围内变化,例如取决于该硅烷

的反应性或所需涂层厚度或密度。通常基于 ZnO 使用 1-50mol% 的有机硅烷。优选基于 ZnO 的量为 2-30mol% 的有机硅烷,尤其是 5-20mol% 的有机硅烷。

[0050] 原硅酸四烷基酯和有机硅烷可以在胺或胺存在下直接或作为溶液加入溶于溶剂中的氧化锌纳米颗粒中(步骤 b. 和 c.)。优选所用溶剂,若存在的话,为与用于氧化锌纳米颗粒和 / 或氨和胺的溶剂相同的溶剂。

[0051] 本发明方法步骤 a.、b. 和任选 c. 的顺序通常是任意的。

[0052] 有机硅烷的加入可以在原硅酸四烷基酯的加入之前、之中或之后进行。优选首先加入原硅酸四烷基酯,然后加入有机硅烷。

[0053] 在本发明方法的一个实施方案中,首先将原硅酸四烷基酯和有机硅烷引入溶剂中,然后加入氧化锌纳米颗粒和氨或胺。

[0054] 在本发明方法的另一实施方案中,首先将氧化锌纳米颗粒和氨或胺引入溶剂中,然后加入原硅酸四烷基酯和有机硅烷。

[0055] 在本发明方法的另一实施方案中,首先将氧化锌纳米颗粒、原硅酸四烷基酯和有机硅烷引入溶剂中,然后加入氨或胺。

[0056] 在本发明方法范围内,温度可以在宽范围内变化,例如取决于所用溶剂。在本发明方法的一个优选实施方案中,该反应在 0-200℃ 的温度下进行。该反应优选在 30-150℃,尤其是 50-100℃ 的温度下进行。

[0057] 压力对于实施本发明方法不太重要。通常而言,所有步骤在对应于大气压力(1atm)的外部压力下进行,但也可以在超级大气压力或稍微低于一大气压的压力下进行。

[0058] 在形成改性氧化锌纳米颗粒之后,优选得到尺寸分布根据 DLS 基本为单分散的初级颗粒。然而,还可以存在更大的聚集体,这取决于所用溶剂和浓度。

[0059] 在形成改性氧化锌纳米颗粒之后,在反应在任选的其他步骤 d. 中进行之后除去极性溶剂。极性溶剂的除去可以通过任何所需方法进行,其中得到包含改性氧化锌纳米颗粒的残留物。极性溶剂优选通过蒸馏、过滤、离心、透析或喷雾干燥而部分或完全除去。特别优选蒸馏。

[0060] 在另一任选的步骤 e. 中,使改性氧化锌纳米颗粒经历干燥步骤。干燥通过本领域熟练技术人员已知的方法,例如通过使用干燥箱,需要的话在升高的温度和 / 或低于一大气压力的压力下进行。

[0061] 然而,优选在进行反应之后不在任选的其他步骤 d. 中完全除去极性溶剂,而是将所得浓缩溶液、分散体或悬浮液直接进一步加工,例如通过引入蜡中。该程序的优点是避免了完全分离和 / 或干燥的改性氧化锌纳米颗粒再分散过程中的困难。

[0062] 在本发明方法的另一实施方案中,在步骤 a. 中任选可以存在表面活性物质,其提高 ZnO 纳米颗粒在溶剂中的分散体的稳定性。

[0063] 在本发明方法范围内(步骤 a.),所用任选的表面活性物质优选为 HLB 值(按照 Griffin)为 0-9,尤其是 0.5-5 的物质。所用表面活性物质特别优选为离子性、非离子性、内铵盐型、两性离子性表面活性剂,尤其是阴离子性表面活性剂。表面活性物质通常可市购且当然可以作为混合物使用。

[0064] 表面活性物质的量可以在宽范围内变化,例如取决于特定溶剂。在本发明方法范围内,优选基于氧化锌纳米颗粒的量使用 1-100 重量%,特别优选 5-60 重量%,尤其是 10-30

重量 % 的表面活性物质。

[0065] 在本发明方法的一个实施方案中,所用表面活性物质优选为具有 10-30 个碳原子的羧酸,特别优选不饱和和饱和脂肪酸。非常特别优选油酸、亚油酸、亚麻酸、硬脂酸、蓖麻油酸、月桂酸、棕榈酸、十七烷酸。

[0066] 本发明进一步提供了具有 Si-O- 烷基且可溶于有机溶剂中的改性氧化锌纳米颗粒,其可以通过使

[0067] a. 溶于溶剂中的氧化锌纳米颗粒在氨或胺存在下与

[0068] b. 原硅酸四烷基酯和

[0069] c. 任选的有机硅烷反应而得到,

[0070] 条件是该反应在水含量基于溶剂和水的总量为小于 5 重量 % 下进行。

[0071] 优选其中该反应在水含量小于 2 重量 %,特别优选小于 1% 下进行的那些改性氧化锌纳米颗粒。尤其操作条件基本无水的那些改性 ZnO 纳米颗粒,该无水条件含有小于 0.5 重量 % 的水,尤其小于 0.2 重量 % 的水。

[0072] 例如可以通过本发明的上述方法制备的改性氧化锌纳米颗粒就组成而言明显不同于现有技术的氧化锌纳米颗粒。本发明的改性氧化锌纳米颗粒在其制备之后包含 Si-O- 烷基,这取决于所用原硅酸四烷基酯,例如 Si-OCH₃ 基团。优选本发明颗粒具有 0.1-50% 的原始存在的 Si-O- 烷基含量。本发明颗粒特别优选具有 1-30%,尤其是 5-15% 的原始存在的 Si-O- 烷基含量。

[0073] 此外,本发明颗粒还可溶于(非极性或极性)有机溶剂,优选介电数为 2-50,特别优选 3-40,尤其是 10-40 的溶剂中,而现有技术的颗粒不溶于这些溶剂中。

[0074] 已经如上所述,本发明颗粒的溶解性也应理解为指其颗粒通常仅具有低沉降倾向且通常透明和仅轻微散射可见光的悬浮液。

[0075] 此外,本发明的改性氧化锌纳米颗粒不呈现现有技术,例如 EP1167462A1、EP1284277A1 或 W003/104319A1 中所述的致密或结晶 SiO₂ 涂层。在由氧化锌构成的核周围,本发明的改性氧化锌纳米颗粒具有无定形涂层,该涂层除了 SiO₂ 外还包含其他不完全反应或水解的硅酸酯或硅烷结构。该涂层的准确组成未知。假定该涂层结构的不均匀性归因于四烷基正硅烷和 / 或正硅烷的仅部分水解,因为在反应过程中仅存在少量水。

[0076] 本发明进一步提供了无生命有机材料,尤其是塑料、涂料或油漆,其包含改性 ZnO 纳米颗粒或根据本发明制备的改性 ZnO 纳米颗粒。优选存在 0.001-50 重量 % 氧化锌纳米颗粒,特别优选存在 0.01-10 重量 % 氧化锌纳米颗粒,尤其存在 0.1-5 重量 % 氧化锌纳米颗粒。

[0077] 作为无生命有机材料优选应提到塑料(聚合物)。

[0078] 聚合物预选为聚烯烃,尤其是聚乙烯或聚丙烯,聚酰胺,聚丙烯腈,聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,聚碳酸酯,聚苯乙烯,苯乙烯或甲基苯乙烯与二烯烃和 / 或丙烯酸衍生物的共聚物,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS),聚氯乙烯,聚乙烯醇缩醛,聚氨酯,聚脲,环氧树脂或聚酯。有机聚合物还可以是上述聚合物的共聚物、混合物或共混物。特别优选的聚合物是聚烯烃、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚脲、环氧树脂、聚酰胺,尤其是聚乙烯或聚丙烯。

[0079] 塑料可以作为任何所需模制品存在。优选塑料以片材或薄膜形式存在。模制品优

选为塑料薄膜、片材或袋。

[0080] 本发明进一步提供了包含本发明改性氧化锌纳米颗粒或根据本发明制备的改性氧化锌纳米颗粒的模制品。优选存在 0.001-50 重量 % 氧化锌纳米颗粒, 特别优选存在 0.01-10 重量 % 氧化锌纳米颗粒, 尤其存在 0.1-5 重量 % 氧化锌纳米颗粒。

[0081] 本发明进一步提供了本发明模制品在农业中、作为包装材料、尤其在化妆品或汽车构造中的用途。

[0082] 优选改性 ZnO 纳米颗粒吸收波长范围为 400-200nm, 非常特别的是 370-200nm 的光。该改性 ZnO 纳米颗粒的吸收通常也延伸至 200nm 以下的范围。

[0083] 因此, 本发明进一步提供了改性氧化锌纳米颗粒或根据本发明方法制备的改性氧化锌纳米颗粒在无生命有机材料中作为 UV 吸收剂的用途。

[0084] 本发明进一步提供了改性氧化锌纳米颗粒或根据本发明方法制备的改性氧化锌纳米颗粒作为无生命有机材料的稳定剂的用途。

[0085] 若无生命有机材料为塑料、涂料或油漆, 则该改性氧化锌纳米颗粒或根据本发明方法制备的改性氧化锌纳米颗粒优选用作 UV 吸收剂或稳定剂。特别优选塑料。此外, 塑料在这里优选以片材或薄膜形式存在。

[0086] 在无生命有机材料中掺入改性 ZnO 纳米颗粒有利地类似于对于将 ZnO 纳米颗粒掺入该类材料中已知的方法进行。例如, 这里可以提到在挤出步骤或包含氧化锌的固体或液体化妆品配制剂的制备过程中氧化锌对聚合物(塑料)的整饰。

[0087] 本发明进一步提供了无生命有机材料, 优选塑料、涂料或油漆, 尤其是塑料, 其除了本发明的改性 ZnO 纳米颗粒或者根据本发明制备的改性 ZnO 纳米颗粒外包含其他添加剂。

[0088] 合适的其他添加剂例如为 UV 吸收剂。其他添加剂通常基于无生命有机材料的量以 0.0001-30 重量 % 使用。这些优选基于无生命有机材料的量以 0.1-10 重量 %, 尤其是 0.1-5 重量 % 使用。在塑料、涂料或油漆的情况下, 其他添加剂根据本领域熟练技术人员已知的常规量使用。

[0089] UV 吸收剂通常为市售产品。它们例如以商标名 **Uvinul®** 由 BASF SE 销售或以商标名 **Tinuvin®** 由 Ciba 销售。UV 吸收剂包括下列类别的化合物: 二苯甲酮类, 苯并三唑类, 氰基丙烯酸酯类, 肉桂酸酯类, 对氨基苯甲酸酯类, 萘二甲酰亚胺类。此外, 使用其他已知生色团, 例如羟基苯基三嗪类或草酰苯胺类。该类化合物例如单独或以与其他光保护剂的混合物用于化妆品应用中, 例如用于防晒组合物中或者用于稳定有机聚合物。UV 吸收剂的其他实例是:

[0090] 取代的丙烯酸酯类, 例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙基或异辛基酯(主要是 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯), α -甲氧羰基- β -苯基丙烯酸甲基酯, α -甲氧羰基- β -(对甲氧基苯基)丙烯酸甲基酯, α -氰基- β -甲基- β -(对甲氧基苯基)丙烯酸甲基或丁基酯, N-(β -甲氧羰基- β -氰基乙基)-2-甲基二氢吡啶, 对甲氧基肉桂酸辛基酯, 4-甲氧基肉桂酸异戊基酯, 尿刊酸或其盐或酯;

[0091] 对氨基苯甲酸的衍生物, 尤其是其酯, 例如 4-氨基苯甲酸乙基酯或乙氧基化 4-氨基苯甲酸乙基酯, 水杨酸酯, 取代的肉桂酸酯, 如对甲氧基肉桂酸辛基酯或 4-甲氧基肉桂酸 4-异戊基酯, 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸或其盐, 2-羟基二苯甲酮衍生物, 例如 4-羟基-

4- 甲氧基 -,4- 辛氧基 -,4- 癸氧基 -,4- 十二烷氧基 -,4- 苄氧基 -,4, 2', 4' - 三羟基 -, 2' - 羟基 -4, 4' - 二甲氧基 -2- 羟基二苯甲酮以及 4- 甲氧基 -2- 羟基二苯甲酮磺酸钠盐 ;

[0092] 4, 4- 二苯基丁二烯 -1, 1- 二甲酸的酯, 例如二 (2- 乙基己基) 酯 ;

[0093] 2- 苯基苯并咪唑 -4- 磺酸和 2- 苯基苯并咪唑 -5- 磺酸或其盐 ;

[0094] 苯并唑衍生物 ;

[0095] 苯并三唑衍生物或 2-(2'- 羟基苯基) 苯并三唑类, 例如 2-(2H- 苯并三唑 -2- 基) -4- 甲基 -6-(2- 甲基 -3-((1, 1, 3, 3- 四甲基 -1-(三甲基甲硅烷氧基) 二硅氧烷基) 丙基) 苯酚, 2-(2'- 羟基 -5'- 甲基苯基) 苯并三唑, 2-(3', 5'- 二叔丁基 -2'- 羟基苯基) 苯并三唑, 2-(5'- 叔丁基 -2'- 羟基苯基) 苯并三唑, 2-[2'- 羟基 -5'- (1, 1, 3, 3- 四甲基丁基) 苯基] 苯并三唑, 2-(3', 5'- 二叔丁基 -2'- 羟基苯基) -5- 氯苯并三唑, 2-(3'- 叔丁基 -2'- 羟基 -5'- 甲基苯基) -5- 氯苯并三唑, 2-(3'- 仲丁基 -5'- 叔丁基 -2'- 羟基苯基) 苯并三唑, 2-(2'- 羟基 -4'- 辛氧基苯基) 苯并三唑, 2-(3', 5'- 二叔戊基 -2'- 羟基苯基) 苯并三唑, 2-[3', 5'- 二 (α, α - 二甲基苄基) -2'- 羟基苯基] 苯并三唑, 2-[3'- 叔丁基 -2'- 羟基 -5'- (2- 辛氧羰基乙基) 苯基] -5- 氯苯并三唑, 2-[3'- 叔丁基 -5'- (2-(2- 乙基己氧基) 羰基乙基) -2'- 羟基苯基] -5- 氯苯并三唑, 2[3'- 叔丁基 -2'- 羟基 -5'- (2- 甲氧羰基乙基) 苯基] -5- 氯苯并三唑, 2-[3'- 叔丁基 -2'- 羟基 -5'- (2- 甲氧羰基乙基) 苯基] 苯并三唑, 2-[3'- 叔丁基 -2'- 羟基 -5'- (2- 辛氧羰基乙基) 苯基] 苯并三唑, 2-[3'- 叔丁基 -5'- (2-(2- 乙基己氧基) 羰基乙基) -2'- 羟基苯基] 苯并三唑, 2-(3'- 十二烷基 -2'- 羟基 -5'- 甲基苯基) 苯并三唑, 2-[3'- 叔丁基 -2'- 羟基 -5'- (2- 异辛氧羰基乙基) 苯基] 苯并三唑, 2, 2' - 亚甲基二 [4-(1, 1, 3, 3- 四甲基丁基) -6- 苯并三唑 -2- 基苯酚], 2-[3'- 叔丁基 -5'- (2- 甲氧羰基乙基) -2'- 羟基苯基] -2H- 苯并三唑与聚乙二醇 300 的完全酯化产物, 其中 R 为 3'- 叔丁基 -4- 羟基 -5'- 2H- 苯并三唑 -2- 基苯基的 [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃-] 2, 2-[2'- 羟基 -3'- (α, α - 二甲基苄基) -5'- (1, 1, 3, 3- 四甲基丁基) 苯基] 苯并三唑, 2-[2'- 羟基 -3'- (1, 1, 3, 3- 四甲基丁基) -5'- (α, α - 二甲基苄基) 苯基] 苯并三唑 ;

[0096] 亚苄基樟脑或其衍生物, 例如如 DE-A-3836630 中所述, 例如 3- 亚苄基樟脑、 3-(4'- 甲基亚苄基) -d1- 樟脑 ;

[0097] α - (2- 氧代降冰片 -3- 亚基) 甲苯 -4- 磺酸或其盐, N, N, N- 三甲基 -4- (2- 氧代降冰片 -3- 亚基甲基) 苯铵单硫酸盐 ;

[0098] 二苯甲酰基甲烷, 如 4- 叔丁基 -4'- 甲氧基二苯甲酰基甲烷 ;

[0099] 2, 4, 6- 三芳基三嗪化合物, 如 2, 4, 6- 三 {N-[4-(2- 乙基己 -1- 基) 氧羰基苯基] 氨基} -1, 3, 5- 三嗪, 4, 4'- ((6-(((叔丁基) 氨基羰基) 苯基氨基) -1, 3, 5- 三嗪 -2, 4- 二基) 亚氨基) 二苯甲酸二 (2'- 乙基己基) 酯 ;

[0100] 2-(2- 羟基苯基) -1, 3, 5- 三嗪类, 例如 2, 4, 6- 三 (2- 羟基 -4- 辛氧基苯基) -1, 3, 5- 三嗪, 2-(2- 羟基 -4- 辛氧基苯基) -4, 6- 二 (2, 4- 二甲基苯基) -1, 3, 5- 三嗪, 2-(2, 4- 二羟基苯基) -4, 6- 二 (2, 4- 二甲基苯基) -1, 3, 5- 三嗪, 2, 4- 二 (2- 羟基 -4- 丙氧基苯基) -6-(2, 4- 二甲基苯基) -1, 3, 5- 三嗪, 2-(2- 羟基 -4- 辛氧基苯基) -4, 6- 二 (4- 甲基苯基) -1, 3, 5- 三嗪, 2-(2- 羟基 -4- 十二烷氧基苯基) -4, 6- 二 (2, 4- 二甲基苯基) -1, 3, 5- 三嗪, 2-[2- 羟基 -4- (2- 羟基 -3- 丁氧基丙氧基) 苯基] -4, 6- 二 (2, 4- 二

甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-[2-羟基-4(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-己氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪,2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0101] 其他合适的 UV 吸收剂可以在出版物 *Cosmetic Legislation*, 第 1 卷, *Cosmetic Products*, European Commission 1999, 第 64-66 页中找到, 它们在此作为参考。

[0102] 此外, 合适的 UV 吸收剂描述于 EP1191041A2 第 6 页第 14-30 行 ([0030])。参考其全部内容且该参考形成本发明公开内容的一部分。

[0103] 根据本发明, 包含改性 ZnO 纳米颗粒和 UV 吸收剂作为其他添加剂的无生命有机材料, 尤其是聚合物(塑料)、涂料或油漆因此可以被稳定而防 UV 光的影响。

[0104] 本发明进一步提供了一种稳定无生命有机材料, 尤其是聚合物以防光、自由基或热的影响的方法, 其中向该材料, 尤其是聚合物中加入任选包含光吸收化合物, 例如 UV 吸收剂和 / 或稳定剂, 例如 HALS 化合物作为其他添加剂的改性 ZnO 纳米颗粒。此外, 以此方式还可以稳定涂料或油漆以防光、自由基或热的影响。

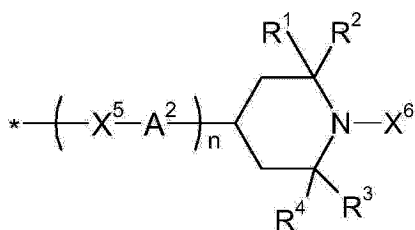
[0105] 合适的其他添加剂, 尤其若无生命有机塑料为聚合物的话, 同样为聚合物的稳定剂。该稳定剂为稳定有机聚合物以防氧气、光(可见光、红外光和 / 或紫外光)或热作用时降解的化合物。它们也称为抗氧化剂、自由基清除剂或光稳定剂, 参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 3 卷, 629-650 (ISBN-3-527-30385-5) 以及 EP-A1110999 第 2 页第 29 行至第 38 页第 29 行。使用该类稳定剂可以稳定基本上所有有机聚合物, 参见 EP-A1110999 第 38 页第 30 行至第 41 页第 35 行。借助参考, 该段落构成本发明公开内容的一部分。该 EP 申请中所述稳定剂属于吡啶啉酮类、有机亚磷酸酯或亚膦酸酯、位阻酚和位阻胺(所谓的 HALS 型稳定剂或 HALS 稳定剂)的化合物类别, 参见 **Römpf**, 第 10 版, 第 5 卷, 第 4206-4207 页。

[0106] 合适的其他添加剂也优选为 HALS 稳定剂。

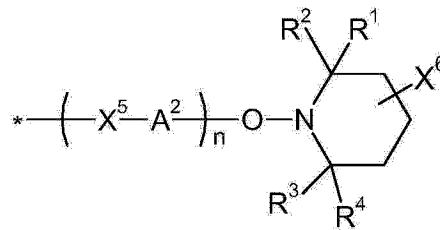
[0107] HALS 稳定剂通常为市售产品。它们例如以商标名 **Uvinul®** 或 **Tinuvin®** 由 BASF SE 销售。例如可以提到 Tinuvin770 (CAS 号 52829-07-9), Uvinul4050H (CAS 号 124172-53-8) 或 Uvinul5050 (CAS 号 93924-10-8)。

[0108] HALS 稳定剂包括包含式 II a 的基团或式 II b 的基团的化合物:

[0109]



II a



II b

[0110] 其中各变量定义如下：

[0111] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同且相互独立地为 C_1 - C_{12} 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基；特别优选 C_1 - C_4 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基，尤其是 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 在每种情况下相同且各自为甲基，

[0112] C_3 - C_{12} 环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基；优选环戊基、环己基和环庚基，

[0113] X^5 为氧原子、硫原子、NH 基团、N- $(C_1$ - C_4 烷基) 基团、羰基，

[0114] A^2 为单键或间隔基。间隔基 A^2 的实例是对亚苯基、间亚苯基，优选支化或未支化的 C_1 - C_{20} 亚烷基，其中合适的话 1-6 个非相邻 CH_2 基团各自可以被硫原子替代，也可以被氧化或者被氧原子替代。例如可以提到下列间隔基： $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_9-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ 、 $-(CH_2)_{12}-$ 、 $-(CH_2)_{14}-$ 、 $-(CH_2)_{16}-$ 、 $-(CH_2)_{18}-$ 、 $-(CH_2)_{20}-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-$ 、 $-CH_2-CH(CH[CH_3]_2)-$ 、 $-CH_2-CH(正-C_3H_7)-$ 、 $-[CH(CH_3)]_2-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(正-C_4H_9)-$ 、 $-CH_2-CH(异-C_3H_7)-$ 、 $-CH_2-CH(叔-C_4H_9)-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-[(CH_2)_2-O]_2-(CH_2)_2-$ 、 $-[(CH_2)_2-O]_3-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2-S-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ 、 $-[(CH_2)_2-S]_2-(CH_2)_2-$ 、 $-[(CH_2)_2-S]_3-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2-SO-CH_2-$ 、 $-CH_2-SO_2-CH_2-$ ，优选的间隔基 A^2 为支化或未支化的 C_2 - C_{10} 亚烷基，如 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_9-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ ，

[0115] n 为 0 或 1，

[0116] X^6 为氢，氧， O - C_1 - C_{19} 烷基，优选 C_1 - C_6 烷氧基，如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基和异己氧基，特别优选甲氧基或乙氧基，

[0117] C_1 - C_{12} 烷基，优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基；特别优选 C_1 - C_4 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基，

[0118] C_2 - C_{18} 酰基，例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、苯甲酰基、硬脂酰基，

[0119] 或具有 7-12 个碳原子的芳氧羰基，例如 C_6H_5-OCO 。

[0120] 特别高度合适的 HALS 实例是 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-羟基-1,2,2,6,6-五

甲基哌啶、4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丁氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-辛氧基(oxytoxy)哌啶、4-氨基-2,2,6,6-四甲基-1-辛氧基(oxytoxy)哌啶、4-丁氨基-2,2,6,6-四甲基-1-辛氧基哌啶、4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-芳酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苄氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和4-(苯基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶。

[0121] 同样优选的HALS为草酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、琥珀酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、丙二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、己二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、对苯二甲酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、1,2-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)乙烷、六亚甲基-1,6-二氨基甲酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、己二酸二(1-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯和苯-1,3,5-三甲酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯。

[0122] 此外,优选较高分子量的哌啶衍生物,例如丁烷二酸二甲酯和4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物或聚-6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基/(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基-1,6-亚己基/(2,2,6,6-四甲基-14-哌啶基)亚氨基,以及琥珀酸二甲酯和1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物,它们特别高度合适,如琥珀酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯。

[0123] 非常特别高度合适的是4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶,4-氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶,4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶,4-羟基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶,4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基和4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基。

[0124] 合适的其他效应物质还有用于聚合物的助剂。助剂应理解为指例如至少部分防止由塑料制成的薄膜或模制品起雾的物质,即所谓的防雾剂。此外,适合作为聚合物添加剂是用于尤其由其制备片材或薄膜的有机聚合物的防雾剂。该类聚合物添加剂例如由F.Wylin描述于Plastics Additives Handbook,第5版,Hanser,ISBN1-56990-295-X,第609-626页中。因此,根据本发明,包含助剂作为其他效应物质的改性ZnO纳米颗粒可以用作防雾剂。

[0125] 其他合适的助剂是润滑剂如氧化聚乙烯蜡和用于有机聚合物的抗静电剂。抗静电剂的实例参考上述文献F.Wylin,Plastics Additives Handbook,第627-645页。

[0126] 合适的其他添加剂是阻燃剂,其例如描述于**Römpp**,第10版,第1352和1353页,以及Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第14卷,53-71中。因此,根据本发明,包含阻燃剂作为其他效应物质的改性ZnO纳米颗粒可以用作聚合物的阻燃剂。

[0127] 标准市售稳定剂和助剂例如以商标名**Uvinul®**、**Tinuvin®**、**Chimassorb®**和**Irganox®**由BASF或Ciba销售,以商标名**Cyasorb®**和**Cyanox®**由Cytec销售,以商标名**Lowilite®**、**Lowinox®**、**Anox®**、

Alkanox®、**Ultranox®**和**Weston®**由 Chemtura 销售以及以商标名**Hostavin®**和**Hostanox®**由 Clariant 销售。稳定剂和助剂例如描述于 *Plastics Additives Handbook*, 第 5 版, Hanser Verlag, ISBN1-56990-295-X 中。

[0128] 其他进一步的添加剂是在可见光区吸收光的有机染料,或荧光增白剂。该类染料和荧光增白剂例如详细描述于 W099/40123 第 10 页第 14 行至第 25 页第 25 行,其在此明确作为参考。有机染料在 400–850nm 的波长范围内具有吸收最大值,荧光增白剂在 250–400nm 的范围内具有一个或多个吸收最大值。正如已知的那样,荧光增白剂在用 UV 光辐照时在可见范围发出荧光辐射。荧光增白剂的实例是选自二苯乙烯基苯类、芪类、苯并噁唑类、香豆素类、芪类和萘类的化合物。标准市售荧光增白剂以名称 **Tinopal®**、**Uvitex®**、**Ultraphor®** (BASF SE) 和 **Blankophor®** (Bayer) 销售。此外,荧光增白剂描述于 **Römpp**, 第 10 版,第 4 卷,3028–3029 (1998) 以及 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 第 24 卷,363–386 (2003) 中。因此,根据本发明,包含有机染料或增白剂作为其他效应物质的改性 ZnO 纳米颗粒可以用于聚合物的着色或增白。

[0129] 合适的其他添加剂是 IR 染料,其例如由 BASF SE 以 **Lumogen®** IR 销售。**Lumogen®** 染料包括芪类、萘二甲酰亚胺类或四萘嵌三苯类 (quaterylene) 的化合物。

[0130] 本发明改性 ZnO 纳米颗粒当然可以随后使用现有技术中的已知方法在其表面进一步改性。

[0131] 本发明进一步提供了包含改性 ZnO 纳米颗粒或根据本发明制备的改性 ZnO 纳米颗粒的液体配制剂。

[0132] 本发明的液体配制剂或根据本发明制备的溶液,尤其是分散体或悬浮液,可以直接使用或者在浓缩或稀释之后使用。此外,本发明液体配制剂还可以包含常规添加剂(添加剂),例如改变粘度的添加剂(增稠剂)、消泡剂、杀菌剂、防冻剂和/或保护性胶体。保护性胶体可以是阴离子性的、非离子性的、阳离子性的或两性离子性的。

[0133] 此外,本发明液体配制剂或根据本发明制备的悬浮液可以使用常规粘合剂,如聚合物水分散体、水溶性树脂或蜡配制。

[0134] 本发明的改性 ZnO 纳米颗粒以液体配制剂存在且还可以通过除去液相的挥发性成分由这些液体配制剂以粉末形式得到。在粉末中,本发明颗粒可以单独存在、以聚集体形式存在或者部分以薄膜形式存在。本发明粉末此时例如可以通过蒸发液相、冻干或喷雾干燥获得。

[0135] 本发明液体配制剂通常可以通过将本发明粉末再分散于例如非极性溶剂中而得到。

[0136] 本发明进一步提供了包含改性 ZnO 纳米颗粒或根据本发明制备的改性 ZnO 纳米颗粒的固体配制剂。

[0137] 本发明固体配制剂取决于应用以不同浓度包含改性 ZnO 纳米颗粒。改性 ZnO 纳米颗粒的比例基于该固体配制剂的总重量通常为 0.1–80 重量%,尤其是 0.5–50 重量%。

[0138] 例如,该固体配制剂为本发明改性 ZnO 纳米颗粒在聚合物载体材料中的混合物,该载体材料例如为聚烯烃(例如低密度或高密度聚乙烯,聚丙烯),苯乙烯均聚物或共聚

物,氯化链烯烃的聚合物(例如聚氯乙烯),聚酰胺,聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯),聚碳酸酯或聚氨酯。

[0139] 本发明的固体配制剂也为改性 ZnO 纳米颗粒与较低分子量基体,例如聚乙烯蜡的混合物。

[0140] 为了制备固体配制剂,例如可以通过在升高的温度下分散而将改性 ZnO 纳米颗粒引入熔融基体中,其中固体配制剂在冷却过程中形成。

[0141] 合适的话,该固体配制剂还可以包含改进改性 ZnO 纳米颗粒在固体基体中的分布的助剂(分散剂)。例如可以将蜡用于该目的。

[0142] 该固体配制剂可以以未稀释形式或者在稀释至使用浓度之后使用。

[0143] 固体配制剂例如为在如上所述除去液体配制剂的挥发性成分之后得到的配制剂。这些通常为改性 ZnO 纳米颗粒与 / 在聚合物或低聚物中(在母料、蜡如来自 BASF SE 的 **Luwax®**)中的混合物 / 分散体,它们作为粉末或蜡存在。

[0144] 呈固体或液体配制剂或粉末形式的本发明改性 ZnO 纳米颗粒优选用于有机聚合物的整饰,例如用于稳定化,尤其防止 UV 辐射。为此,可以通过常规方法将该颗粒作为固体或液体配制剂或者作为粉末掺入有机聚合物中。这里例如应提到该颗粒与有机聚合物在挤出步骤之前或之中的混合。

[0145] 有机聚合物在这里应理解为指任何所需塑料,优选热塑性塑料,尤其是任何所需类型的薄膜、纤维或模制品。在本申请范围内,这些也简称为有机聚合物。用聚合物添加剂整饰或稳定有机聚合物的其他实例可以在 *Plastics Additives Handbook*, 第 5 版, Hanser Verlag, ISBN1-56990-295-X 中找到。有机聚合物优选聚烯烃,尤其是聚乙烯或聚丙烯,聚酰胺,聚丙烯腈,聚丙烯酸酯类,聚甲基丙烯酸酯类,聚碳酸酯类,聚苯乙烯,苯乙烯或甲基苯乙烯与二烯烃和 / 或丙烯酸衍生物的共聚物,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS), 聚氯乙烯,聚乙烯醇缩醛,聚氨酯或聚酯。有机聚合物还可以为上述聚合物的共聚物、混合物或共混物。特别优选的聚合物是聚烯烃,尤其是聚乙烯或聚丙烯。

[0146] 为了稳定热塑性聚合物以防 UV 的影响,例如该程序可以包括首先在挤出机中熔融该聚合物,在例如 180-200°C (聚乙烯) 或例如约 280°C (聚碳酸酯) 的温度下将根据本发明制备并且包含改性 ZnO 纳米颗粒的颗粒粉末掺入聚合物熔体中并由其制备粒料,然后通过已知方法由粒料生产已被稳定而防止 UV 辐射的影响的薄膜、纤维或模制品。

[0147] 改性 ZnO 纳米颗粒在有机聚合物中足以稳定该聚合物的量例如可以取决于意欲的用途在宽范围内变化。优选稳定的聚合物基于该混合物的总重量包含 0.1-10 重量 % 改性 ZnO 纳米颗粒,非常特别优选 0.5-5.0 重量 %。

[0148] 本发明改性 ZnO 纳米颗粒的制备方法允许颗粒的非常有效和受控得到。本发明改性 ZnO 纳米颗粒例如作为液体配制剂或粉末的成分存在且可以容易地掺入有机聚合物中。本发明改性 ZnO 纳米颗粒在有机聚合物中呈现降低的光催化活性且因此避免了聚合物基体的不希望早期降解。

[0149] 本发明的改性 ZnO 纳米颗粒特别适合整饰有机聚合物以防 UV 射线或光的影响。

[0150] 下列实施例用来说明而不限制本发明。

实施例：

[0151] 缩写：

[0152] 1 当量 = 1 摩尔当量

[0153] 制备氧化锌的通用程序 – “10nm 颗粒” (“10nm”)：

[0154] 首先将 78.8g 二水合乙酸锌引入约 2 升异丙醇中。在搅拌下将该悬浮液加热至 75°C。将 30.29g 氢氧化钾溶于 1 升异丙醇中并加热至 75°C。将氢氧化钾溶液加入该悬浮液中。将该悬浮液在 75°C 下搅拌约 1 小时。

[0155] 冷却该悬浮液并将反应产物沉降过夜。

[0156] 吸除上清溶剂并将残余物用 1 升异丙醇洗涤。残余物用异丙醇总共洗涤 3 次。

[0157] 将纳米颗粒状 (10nm 直径) 氧化锌作为在异丙醇中的悬浮液储存。制备氧化锌的通用程序 – “90nm 颗粒” (“90nm”)：

[0158] 首先将 135g 二水合乙酸锌引入约 205ml 甲醇中。在搅拌下将该悬浮液加热至 50°C。将 58.9g 氢氧化钾溶于 205ml 甲醇中并加热至 50°C。将氢氧化钾溶液加入该悬浮液中。将该悬浮液在 50°C 下搅拌约 5 小时。

[0159] 冷却该悬浮液并将反应产物沉降过夜。

[0160] 吸除上清溶剂并将残余物用 1 升甲醇洗涤。残余物用甲醇总共洗涤 3 次。

[0161] 将纳米颗粒状 (约 90nm 直径) 氧化锌作为在甲醇中的悬浮液储存。掺入 **Luwax®** 中的通用程序：

[0162] 将 0.9g **Luwax®** A (乙烯均聚物, BASF SE) 悬浮于 30ml 甲苯中。然后将 (改性) ZnO (在溶液中, 包含 0.1g ZnO) 加入 **Luwax** 溶液中并在旋转蒸发器上于 75°C 下溶解 (无真空) 直到形成均匀分散体。然后在 75°C / 1 毫巴下除去溶剂。这得到均匀的无色蜡。

[0163] 类似地掺入其他蜡中。

[0164] 掺入量：基于 ZnO 纳米颗粒为 10 重量 %。

[0165] 对比例 1：

[0166] 将 1g 氢氧化钾 (1.6 当量, 基于 Zn) 溶于乙醇中, 得到浓度为 6 重量 % 的溶液。然后加入 1g 干燥的氧化锌 (1 当量, “10nm”) 并悬浮于甲苯中。然后加入 5.1g 十八烷基三乙氧基硅烷 (1 当量, 基于 Zn) 并加热至回流。在该温度下 3 小时后形成均匀、轻微浑浊的黄色溶液。在冷却之后, 用甲醇沉淀改性氧化锌。然后通过离心取出沉淀并用甲醇洗涤。在真空干燥箱中干燥残余物。

[0167] 将一些固体掺入 **Luwax®** EVA1 中 (参见掺入 **Luwax®** 中)。

[0168] 对比例 2：

[0169] 首先引入 43.48g 氧化锌悬浮液 (浓度约 2.5 重量 %, 在异丙醇中 ; 1 当量 ZnO, “10nm”) 和 2.52ml 氨水溶液 (3 当量 NH₃, 基于 ZnO ; 使用浓度为 25% 的氨溶液) 并在搅拌下加热至 50°C。然后加入 0.77g 十八烷基三乙氧基硅烷 (0.15 当量, 基于 ZnO)。将该悬浮液在 50°C 下搅拌 5 小时。在反应结束之后将一些悬浮液掺入 **Luwax®** A 中 (参见掺入 **Luwax®** 中)。

[0170] 对比例 3：

[0171] 首先以 35% 的浓度将 21.9g 二水合乙酸锌 (1 当量) 引入甲醇中并加热至 50°C。在 50°C 下以 24% 的浓度将 11.2g 氢氧化钾 (2 当量, 基于 Zn) 溶于甲醇中。将该溶液加入

乙酸锌悬浮液中,然后搅拌 30 分钟。然后加入 0.68g 在甲醇中溶解至浓度为 5% 的原硅酸四甲酯 (0.045 当量,基于 Zn) 并在 50℃ 下搅拌 1 小时。向该悬浮液中加入 6.37g 十八烷基三乙氧基硅烷 (0.15 当量,基于 ZnO) 并将该混合物在该温度下再保持 5 小时。在反应结束时,使沉淀出的沉淀沉降并吸滤上清甲醇。沉降和吸滤操作再重复两次。将残余物溶于二氯甲烷中。这得到稳定的均匀悬浮液。将一些悬浮液掺入 **Luwax® A** 中 (参见掺入 **Luwax®** 中)。

[0172] 分析:元素分析在干燥产物中得到 69 重量 % 的锌含量。这对应于 86 重量 %ZnO。

[0173] 对比试验 4:

[0174] 首先引入 0.718g 悬浮液形式的氧化锌 (浓度约 2.5 重量 %,在异丙醇中;1 当量 ZnO,“10nm”) 和 1.81ml 氨水溶液 (3 当量 NH₃;使用浓度为 25% 的氨溶液) 并在搅拌下加热至 50℃。然后加入 0.27g 原硅酸四甲酯 (0.2 当量,基于 ZnO)。将该悬浮液在 50℃ 下搅拌 1 小时。在反应结束时,将一些悬浮液掺入 **Luwax® A** 中 (参见掺入 **Luwax®** 中)。

[0175] 对于元素分析,将一些悬浮液离心并用异丙醇洗涤 3 次。然后将白色残余物在真空干燥箱中干燥。

[0176] 对比试验 5:

[0177] 在搅拌下将 0.5g 悬浮液形式的氧化锌 (浓度约 2.5 重量 %,在异丙醇中;1 当量 ZnO,“10nm”) 和 2.65ml 氨的甲醇溶液 (3 当量 NH₃;使用 7N 氨溶液) 加热至 50℃,然后在该温度下再保持 15 分钟。这产生浑浊但均匀的溶液。将一些溶液掺入 **Luwax® A** 中 (参见掺入 **Luwax®** 中)。

[0178] 实施例 1:

[0179] 首先引入 1g 悬浮液形式的氧化锌 (浓度约 2.5 重量 %,在异丙醇中;1 当量 ZnO,“10nm”) 和 5.29ml 氨的甲醇溶液 (3 当量 NH₃,基于 ZnO;使用 7N 氨溶液) 并在搅拌下加热至 50° C。然后加入 0.77g 十八烷基三乙氧基硅烷 (0.15 当量,基于 ZnO)。将该透明溶液在 50℃ 下搅拌 5 小时。在反应结束时在旋转蒸发器上除去过量氨和甲醇。将一些悬浮液掺入 **Luwax® A** 中 (参见掺入 **Luwax®** 中)。

[0180] 实施例 2-5:改变原硅酸四烷基酯的量

[0181] 首先引入 1g 悬浮液形式的氧化锌 (浓度约 2.5 重量 %,在异丙醇中;1 当量 ZnO,“10nm”) 和 5.29ml 氨的甲醇溶液 (3 当量 NH₃;使用 7N 氨溶液) 并在搅拌下加热至 50℃。然后加入 xg 原硅酸四甲酯 (y 当量,基于 ZnO),然后加入 0.77g 十八烷基三乙氧基硅烷 (0.15 当量,基于 ZnO)。将该透明溶液在 50℃ 下搅拌 5 小时。在反应结束时在旋转蒸发器上除去过量氨和甲醇。将一些溶液掺入 **Luwax® A** 中 (参见掺入 **Luwax®** 中)。

[0182] 实施例 2 :x=0.094, y=0.05 ;实施例 3 :x=0.188, y=0.1 ;实施例 4 :x=0.376, y=0.2 ;实施例 5 :x=0.94, y=0.5。

[0183] 实施例 6-9:改变有机硅烷

[0184] 首先引入 1g 悬浮液形式的氧化锌 (浓度约 2.5 重量 %,在异丙醇中;1 当量 ZnO,“10nm”) 和 5.29ml 氨的甲醇溶液 (3 当量 NH₃,基于 ZnO;使用 7N 氨溶液) 并在搅拌下加热至 50℃。然后加入 0.188g 原硅酸四甲酯 (0.1 当量,基于 ZnO),然后加入有机硅烷 (0.15

当量,基于 ZnO)。将所得透明溶液在 50℃下搅拌 5 小时。在反应结束时使用旋转蒸发器除去过量氨和甲醇。将一些溶液掺入 **Luwx®** A 中(参见掺入 **Luwx®** 中)。

[0185] 实施例 6:三乙氧基异丁基硅烷;实施例 7:三乙氧基丙基硅烷;实施例 8:三乙氧基十六烷基硅烷;实施例 9:**Dynasilan®** 9896(Evonik)

[0186] 实施例 10 和 11:改变原硅酸四烷基酯的量

[0187] 首先引入 1g 悬浮液形式的氧化锌(浓度约 2.5 重量%,在异丙醇中;1 当量 ZnO,“10nm”)和 5.29ml 氨的甲醇溶液(3 当量 NH₃ 基于 ZnO;使用 7N 氨溶液)并在搅拌下加热至 50℃。然后加入 xg 原硅酸四甲酯(y 当量,基于 ZnO),然后加入 0.972g2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]三甲氧基硅烷(0.15 当量,基于 ZnO)。将该透明溶液在 50℃下搅拌 20 小时。将一些溶液掺入 **Luwx®** A 中(参见掺入 **Luwx®** 中)。

[0188] 实施例 10:x=0.188,y=0.1;实施例 11:x=0.376,y=0.2。

[0189] 实施例 12:乙醇胺

[0190] 首先将 0.375g 乙醇胺(0.5 当量,基于 ZnO)引入异丙醇中并加入 1g ZnO 悬浮液(浓度约 2.5 重量%,在异丙醇中;1 当量 ZnO,“10nm”)。然后将该混合物加热至 50℃并将该温度维持 20 小时。在反应时间结束时将 0.94g 原硅酸四甲酯(0.5 当量,基于 ZnO)加入该透明溶液中并将反应溶液在 50℃下再维持 5 小时。将一些溶液掺入 **Luwx®** A 中(参见掺入 **Luwx®** 中)。

[0191] 实施例 13:

[0192] 根据本发明制备的实施例 1-12 的改性氧化锌纳米颗粒在有机溶剂如二氯甲烷、甲苯、异丙醇或这些的混合物中的溶解性良好,而用氨水溶液类似地制备的非本发明氧化锌纳米颗粒不溶于这些溶剂中。

[0193] 实施例 14:

[0194] **Lupolen®**为来自 Basell 的聚乙烯(LDPE)的商品名。在实施例和对比例中的 **Luwx®**制剂借助微型挤出机掺入 **Lupolen®**中并加工得到厚度为 100 μm 的薄膜。基于蜡和聚乙烯的总量,浓度为 1 重量%ZnO。在掺入之后,照射(人造阳光)该薄膜并测量 UV 吸收光谱。作为薄膜透明度的度量测量透射率。基于 ZnO 的光催化效果发生透明度因照射而降低,随后聚合物基体分解。在照射过程中透射率保持得越高,存在的 ZnO 的光催化活性越低。

[0195] 为了对比,同样测量来自 Croda 的 **Solasorb®** UV200(ZnO,作为塑料的 UV 吸收剂,固体含量为 60 重量%的分散体)和来自 Showa Denko 的 **Maxlight ZS®**(SiO₂ 涂敷的 30nm ZnO 颗粒)。

[0196] 稳定性对比:UV 照射

[0197]

	在 450nm 下照射一定时间后的透射率(%)									
来自如下实施例号的产品	开始 - 无照射	4 天	7 天	10 天	14 天	24 天	28 天	38 天	48 天	63 天
实施对比例 1	89	-	77	-	64	-	-	-	-	-
实施对比例 2	83	50	-	-	-	-	-	-	-	-
实施对比例 3	87	-	43	-	-	-	-	-	-	-
实施对比例 4	91	86	-	-	-	-	-	-	-	-
实施对比例 5	86	-	-	33	-	-	-	-	-	-
Maxlight ZS®	56	-	-	-	66	64	-	63	-	-
Solasorb® UV200	79	-	-	-	33	-	-	-	-	-
1	86	86	-	-	-	49	-	-	-	-
2	86	-	-	-	86	-	-	-	85	-
3	87	-	-	-	87	-	-	-	87	-

[0198]

	在 450nm 下照射一定时间后的透射率(%)									
来自如下实施例号的产品	开始 - 无照射	4 天	7 天	10 天	14 天	24 天	28 天	38 天	48 天	63 天
4	91	-	90	-	90	-	89	89	89	87
5	88	-	-	-	88	-	88	-	87	-
12	82	84	-	-	-	83	-	-	-	-

[0199] 本发明由附图更详细说明,但附图并不限制本发明主题。

[0200] 这些附图说明:

[0201] 图 1:对于对比试验 3 作为 200-800nm 的波长(λ)的函数测量的相对透射率。[0202] 图 2:对于实施例 3 作为 200-800nm 的波长(λ)的函数测量的相对透射率。

[0203] 图 1 和 2 说明对对比试验 3 和实施例 3 所记录的透射光谱。结果表明对于对比试验 3(图 1),在约 350-800nm 波长范围内的透射率与开始状态(曲线:0)相比甚至在 7 天后(曲线:7)显著降低,因为薄膜由于聚合物基体分解而变浑浊,对于实施例 3 中的薄膜(图 2),与开始状态相比在 15 天后(曲线:15)以及 50 天后(曲线:50)均无变化。

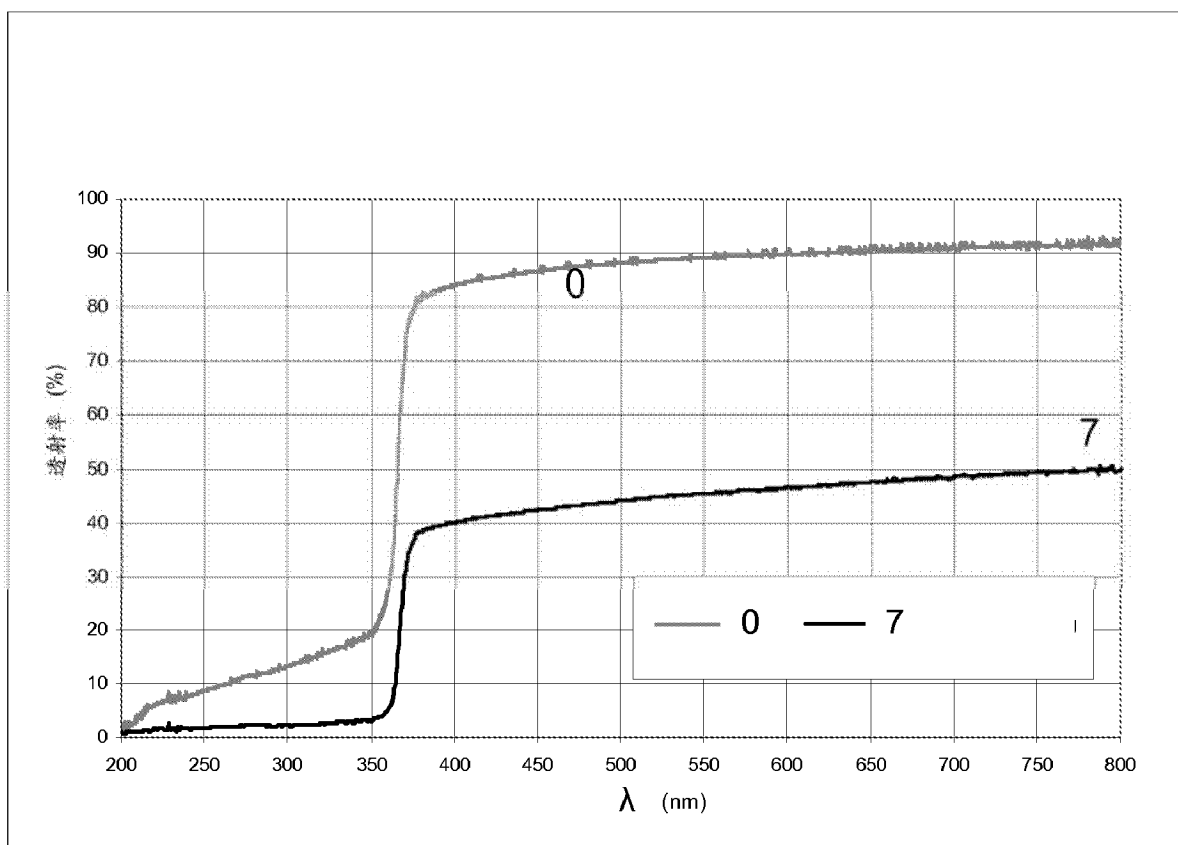


图 1

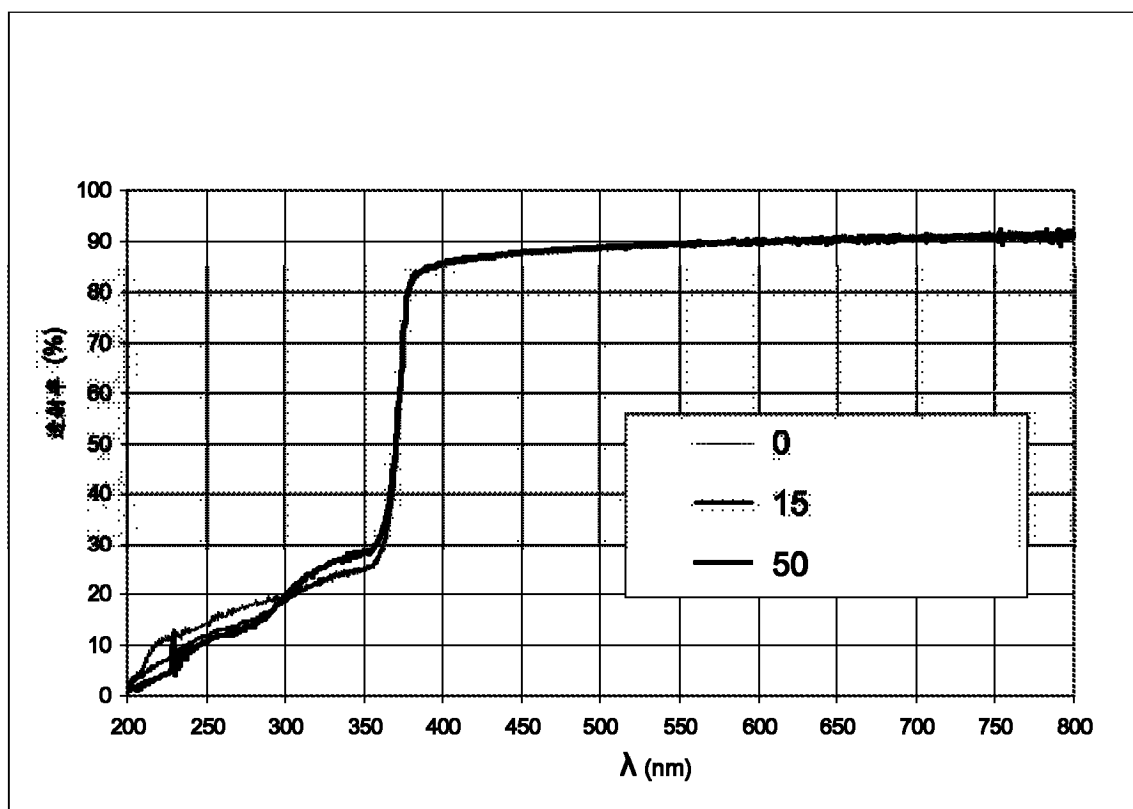


图 2