

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202391052** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.06.06

(22) Дата подачи заявки
2021.10.06

(51) Int. Cl. *C08J 3/20* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/136 (2006.01)
C08K 5/526 (2006.01)

(54) **СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ОПТИЧЕСКОГО ВНЕШНЕГО ВИДА ПОЛИМЕРОВ**

(31) **20200272.1**

(32) **2020.10.06**

(33) **EP**

(86) **PST/EP2021/077618**

(87) **WO 2022/074079 2022.04.14**

(71) Заявитель:

**ЛЮММУС НОВОЛЕН
ТЕКНОЛОДЖИ ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:

Виттнер Манфред, Ренч Фолькер (DE)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу модификации оптического внешнего вида полимера, включающему экструдирование расплавленного содержащего полипропилен полимера и композиции, содержащей поглотители кислоты, состоящие из оксида цинка и карбоната цинка.

A1

202391052

202391052

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-577820EA/025

СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ОПТИЧЕСКОГО ВНЕШНЕГО ВИДА ПОЛИМЕРОВ

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу модификации оптического внешнего вида полимера, содержащего полипропилен, а также к применению композиции, среди прочего, для модификации оптического внешнего вида полимера, содержащего полипропилен, и/или для стабилизации цвета такого полимера во времени.

Уровень техники

Полимеры, такие как, например, полипропилен, производимый с помощью катализаторов Циглера-Натта, могут иметь неудовлетворительный первоначальный цвет во время производства и/или обесцвечиваться со временем. Кроме того, полипропилен, например производимый с помощью катализаторов Циглера-Натта, может иметь недостаточную прозрачность и/или блеск. Плохой оптический внешний вид, обусловленный одним или несколькими из этих свойств при обработке и/или старении, является нежелательным в некоторых приложениях, таких как экструзия, например, растянутых лент (например, рафии или шелевых лент), пленки из двухосно ориентированного полипропилена (BOPP) и термоформованные изделия. Эти приложения обычно необходимы для пищевой упаковки, которая не только чувствительна как к вкусу, так и к запаху, который может быть придан либо самой добавкой, либо продуктами реакции этих добавок с остатками катализатора, но также должна иметь стабильный оптический внешний вид.

Обесцвечивание представляет собой сложное явление, которое, по-видимому, зависит от нескольких факторов, включая уровень остатков катализатора в полимере. Обесцвечивание, по-видимому, усугубляется, в частности, когда остатки катализатора связываются с другими общими добавками, такими как антиоксиданты, которые используются для защиты полимера от разложения при взаимодействии с радикалами. Антиоксиданты могут включать в себя органофосфиты и органофосфониты, стерически затрудненные фенольные антиоксиданты и амины.

Другие распространенные добавки могут включать в себя поглотители кислоты, которые представляют собой химические вещества, предназначенные для нейтрализации кислотных остатков, образующихся во время дезактивации, например, катализаторов Циглера-Натта, например, при производстве полипропилена, внося таким образом вклад в общие характеристики полимера. Поглотители кислот для полипропилена включают в себя стеараты металлов, такие как стеарат натрия, кальция и цинка, цеолитовые структуры, гидроталькит, гидрокалюмит, оксиды металлов, такие как оксид кальция и цинка, а также другие соли, полученные из молочной кислоты и бензойной кислоты.

Как описано в публикации Zweifel, Hans, *Plastics Additives Handbook*, 5th Edition,

Carl Hanser Verlag, Munich 2001, pp. 492-493, в полиолефинах обычный оксид цинка получают по так называемому французскому процессу, основанному на реакции элементарного цинка и кислорода, нейтрализует кислоты и обеспечивает светостабилизацию. Утверждается, что по сравнению со стеаратом кальция оксид цинка нейтрализует больше кислоты при той же массовой концентрации и дает лучший первоначальный цвет, чем стеарат кальция, но не обладает способностью удерживать цвет, как стеарат кальция, который растворяется в полимерной матрице. Соответственно, утверждается, что обычный оксид цинка редко используется в качестве поглотителя кислоты из-за плохой стабильности цвета при многократных стадиях экструзии и чрезмерного снижения прозрачности материала. Это является неприемлемым, в частности для экструзионных применений, таких как двухосно ориентированный полипропилен (BOPP) или литая пленка, натянутая лента или термоформование. Однако оксиды цинка используются в качестве поглотителей кислот в таких применениях, как литые пленки, которые обрабатываются при высоких температурах, при которых органические стеараты металлов имеют тенденцию обесцвечиваться на воздухе.

В свою очередь, способность стеарата кальция удерживать цвет не всегда является удовлетворительной, по меньшей мере не для всех применений. Действительно, несмотря на прозрачность, достижимую со стеаратом кальция, которая желательна, например, в пленочных применениях, как описано в патентном документе WO 2019/057640 A1, известно, что стеараты металлов вызывают проблемы с полипропиленом, используемым в этих применениях, поскольку стеараты металлов являются мигрирующими добавками, которые стремятся мигрировать на поверхность пленки. Это может быть особенно проблематичным, если пленка металлизруется и/или на нее наносится печать. Патентный документ WO 2019/057640 A1 предлагает использовать комбинацию оксида цинка с органофосфитным антиоксидантом, что, как утверждается, приводит к синергетическому эффекту, обеспечивающему повышенную стабильность цвета полипропилена. Считается, что это зависит от того факта, что оксид цинка действует не только как поглотитель кислоты, но и как оптический отбеливатель, т.е. поглощает (ближний) ультрафиолетовый свет и излучает синюю флуоресценцию, что способствует улучшению исходного цвета полипропилена, а также снижению цветообразования при длительном или многократном тепловом воздействии.

В качестве альтернативы стеаратам металлов известно применение гидроталькитов, которые являются немигрирующими, и таким образом не влияют на металлизацию или пригодность пленки для печати. Однако гидроталькиты при применении в сочетании с фенольными антиоксидантами имеют плохую стабильность цвета в том смысле, что они могут вызвать пожелтение полимера, к которому они добавляются. Кроме того, гидроталькиты, которые часто используются для BOPP и натянутых лент, склонны к образованию агломератов, что может привести к неприемлемому внешнему виду после последующей обработки, например, в пленках BOPP. Кроме того, при высоких температурах гидроталькиты выделяют

кристаллизационную воду.

Соответственно, известные способы получения полимерных смол, таких как смолы на основе полиолефинов, содержащие полипропилен, и попытки улучшить их оптический внешний вид предлагают использование добавок, которые все еще являются неудовлетворительными, в частности, но не исключительно, для применений экструзии, где все еще существует необходимость определения добавок, способных обеспечить желаемый баланс между различными свойствами, такими как первоначальный цвет, устойчивость цвета, т.е. цвет после нескольких стадий экструзии, прозрачность и блеск, не ухудшая при этом характеристики полимера.

Следовательно, по-прежнему существует потребность в разработке способов модификации оптического внешнего вида полимеров, содержащих полипропилен, которые способны придать удовлетворительный исходный цвет, стабильность цвета, прозрачность и блеск при сохранении характеристик полимера.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Заявитель неожиданно обнаружил, что при применении композиции, содержащей оксид цинка и карбонат цинка, в качестве исключительных поглотителей кислоты, и при контактировании полимера, содержащего полипропилен, с этой композицией в условиях экструзии достигается неожиданный баланс исходного цвета, способности удерживать цвет, прозрачности и блеска, как в присутствии, так и в отсутствие антиоксидантов, в то время как кислотные остатки нейтрализуются, что обеспечивает достижение общих характеристик полимера. В присутствии одного или нескольких антиоксидантов наблюдался синергетический эффект между оксидом цинка и карбонатом цинка с одной стороны и антиоксидантом (антиоксидантами) с другой стороны.

Действительно, авторы настоящего изобретения проверили композиции, определенные в способах в соответствии с одним или более вариантами осуществления настоящего изобретения, и обнаружили, что содержащие полипропилен полимеры, обработанные такими композициями, демонстрируют прозрачность и блеск, по меньшей мере сравнимые, если не лучше, с прозрачностью и блеском, получаемыми с помощью стеарата кальция. Однако, в отличие от стеаратов металлов, прозрачность не сопровождалась нежелательной миграцией добавок на поверхность пленки и связанными с этим последствиями, от которых обычно страдают стеараты металлов. Действительно, эти композиции также обеспечивают способность удерживать цвет. Кроме того, неожиданно было обнаружено, что полимеры, содержащие полипропилен, обработанные этими композициями, как определено в вариантах осуществления способа по настоящему изобретению, были лучше, чем соответствующие полимеры, обработанные отдельными компонентами композиции, как в отношении исходного цвета, так и в отношении цвета, проявляемого после нескольких стадий экструзии.

В соответствии с первым аспектом настоящее изобретение относится к способу модификации оптического внешнего вида полимера, включающему экструзию расплавленного содержащего полипропилен полимера и композиции, содержащей оксид

цинка и карбонат цинка, например, состоящей из этих компонентов. Оксид цинка и карбонат цинка присутствуют в одной и той же частице.

В настоящем описании и последующей формуле изобретения оптический внешний вид полимера предназначен для обозначения одного или нескольких из следующих свойств:

- начальный цвет или цветообразование после компаундирования и экструзии полимера, что определяется индексом желтизны (YI) гранул полимера в соответствии с ASTM D6290;

- стабильность сохранения цвета или цветообразование после компаундирования и заданного количества стадий экструзии полимера, например по меньшей мере трех, что определяется индексом желтизны (YI) гранул полимера в соответствии с ASTM D6290;

- блеск, определяемый на продуктах из полимеров, полученных литьем под давлением, в соответствии с ISO 2813; и/или

- мутность, определяемая для изделий из полимеров, полученных литьем под давлением, в соответствии с ISO 14782.

Соответственно, модификация оптического внешнего вида полимера используется для обозначения модификации одного или нескольких из вышеупомянутых свойств, в то время как стабилизация цвета полимера с течением времени является синонимом стабильности сохранения цвета или образования цвета после predetermined числа стадий экструзии, например, трех.

В соответствии с настоящим изобретением полимер содержит полипропилен. В соответствии с одним или более вариантами осуществления полипропилен может быть выбран, например, из гомополимеров и сополимеров пропилена, например, включая сополимеры пропилена с другими олефинами, где олефин имеет, например, от двух до восьми атомов углерода.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления полипропилен может быть выбран из группы, содержащей гомополимеры полипропилена, статистические сополимеры, содержащие пропилен, гетерофазные сополимеры, содержащие пропилен, а также их комбинации. Например, полипропилен может быть выбран из группы, состоящей из гомополимеров полипропилена и сополимеров пропилена, пропилен и этилена.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления полипропилен может содержать гомополимеры, статистические сополимеры и гетерофазные сополимеры пропилена. Соплимеры пропилена могут содержать сополимеры пропилена с другими олефинами, такими как этилен, 1-бутен, 2-бутен и изомеры пентена, а также их комбинации. Случайные сополимеры, также известные как статистические сополимеры, представляют собой полимеры, в которых пропилен и сомономер (сомономеры) случайным образом распределены по всей полимерной цепи в соотношениях, соответствующих исходному отношению пропилен к сомономеру (сомономерам). Гетерофазные сополимеры состоят из полукристаллической матрицы, содержащей

гомополимер пропилена или статистический сополимер, и частиц каучука, состоящих, например, из статистического сополимера пропилена и этилена. Гомополимеры, статистические сополимеры и гетерофазные сополимеры могут быть получены любым известным способом.

Например, полимер может быть гомополимером или сополимером пропилена. В соответствии с одним или более вариантами осуществления гомополимер или сополимер пропилена перед экструзией может иметь начальную MFR (массовую скорость течения расплава), измеренную в соответствии с ISO 1133 при нагрузке 2,16 кг и 230°C, от приблизительно 0,2 г/10 мин до приблизительно 200 г/10 мин, например от 1 г/10 мин до 100 г/10 мин, например от 1,5 г/10 мин до 50 г/10 мин, например от 2 г/10 мин до 20 г/10 мин, например от 2,5 г/10 мин до 10 г/10 мин.

В настоящем описании и формуле изобретения, если не указано иное, MFR представляет собой MFR, измеряемую в соответствии с ISO 1133 при нагрузке 2,16 кг и 230°C.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления гомополимер или сополимер пропилена после экструзии в присутствии композиции может иметь конечную MFR от 0,2 г/10 мин до 200 г/10 мин. В соответствии с одним или более вариантами осуществления конечная MFR может составлять от 1 г/10 мин до 100 г/10 мин, например от 1,5 г/10 мин до 50 г/10 мин, например от 2 г/10 мин до 20 г/10 мин, например от 2,5 г/10 мин до 10 г/10 мин.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция содержит, например состоит из оксида цинка и карбоната цинка и, опционально, одной или более полимерных добавок, например любой полимерной добавки, отличающейся от добавок, действующих как поглотители кислоты.

В соответствии с настоящим изобретением оксид цинка и карбонат цинка присутствуют в одной и той же частице. Другими словами, композиция представляет собой не смесь частиц оксида цинка и частиц карбоната цинка, а композицию, каждая частица которой содержит как оксид цинка, так и карбонат цинка.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция также может содержать, в дополнение к оксиду цинка и карбонату цинка, основной карбонат цинка.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления карбонат цинка в композиции, содержащей оксид цинка и карбонат цинка, может содержать основной карбонат цинка.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция может быть приготовлена способом влажного химического осаждения.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция имеет площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (BET) от 10 м²/г до 100 м²/г, например, от 20 м²/г до 90 м²/г, например от 30 м²/г до 60 м²/г, например, от 40 м²/г до 50 м²/г.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция имеет объемную плотность в диапазоне 50-400 г/л, например, 100-300 г/л, например, 150-250 г/л.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция содержит 90-99 мас.% оксида цинка, например, 93-98 мас.% оксида цинка, например, 94-97,5 мас.% оксида цинка, например, 95-97 мас.% оксида цинка, и 1-10 мас.% карбоната цинка, например 2-7 мас.% карбоната цинка, например, 2,5-6 мас.% карбоната цинка, например, 3-5 мас.% карбоната цинка.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция содержит 0,1-1,0 мас.% углерода, например, 0,2-0,6 мас.% углерода, например, 0,3-0,5 мас.% углерода по общей массе композиции.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция содержит оксид цинка и карбонат цинка и готовится способом влажного химического осаждения.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления, когда композиция готовится способом влажного химического осаждения, она может готовиться в распылительной сушилке при predetermined температуре газа, такой как, например, описанная в документе DE 3900243. Например, процесс может содержать, как описано в этом документе, смешивание водного раствора по меньшей мере одного карбоната щелочного металла, гидроксида щелочного металла или их смесей и водного раствора соли цинка, карбоната цинка или основного карбоната цинка для осаждения карбоната цинка или основного карбоната цинка. Получаемая водная суспензия может быть высушена в горячем газе. Температура горячего газа в распылительной сушилке может находиться в диапазоне от 450°C до 900°C.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция может иметь распределение размера частиц, определяемое по меньшей мере одним из следующих средних диаметров.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция имеет значение D_{10} , которое соответствует такому среднему диаметру, что 10% объема частиц в композиции имеют диаметр меньше чем d_{10} , измеренный с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000® при комнатной температуре и давлении воздуха 3,0 бар, составляющее от 0,2 мкм до 3,0 мкм, например, от 0,5 мкм до 2,0 мкм, например, от 0,7 мкм до 1,8 мкм.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция имеет значение D_{50} , которое соответствует такому среднему диаметру, что 50% объема частиц в композиции имеют диаметр меньше чем d_{50} , измеренный с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000® при комнатной температуре и давлении воздуха 3,0 бар, составляющее от 2,0 мкм до 15 мкм, например, от 3,0 мкм до 13 мкм, например, от 3,5 мкм до 12,5 мкм.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция имеет значение D_{90} , которое соответствует такому среднему диаметру, что 90% объема частиц в композиции имеют диаметр меньше чем d_{90} , измеренный с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000® при комнатной температуре и давлении воздуха 3,0 бар, составляющее

от 5,0 мкм до 30 мкм, например, от 8,0 мкм до 28 мкм, например, от 10 мкм до 25 мкм.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция дополнительно содержит по меньшей мере один антиоксидант. Когда композиция содержит по меньшей мере один антиоксидант, оксид цинка и карбонат цинка действуют синергетически с этим по меньшей мере одним антиоксидантом, приводя к неожиданной комбинации хорошего первоначального цвета (низкого индекса желтизны), высокой стабильности удержания цвета при многократных стадиях экструдирования, высокой прозрачности (низкой мутности) и высокого блеска. Кроме того, когда композиция содержит по меньшей мере один антиоксидант, может быть достигнута улучшенная термическая стабилизация, характеризующаяся увеличением времени индукции окисления (ОИТ) в соответствии с ISO 11357-6, что полезно для применения в трубах, таких как горячая и холодная питьевая вода и напорные трубы, системы напольного и настенного отопления и арматура.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления по меньшей мере один антиоксидант выбирается из группы, состоящей из фенольных антиоксидантов, аминовых антиоксидантов, гидроксиламиновых антиоксидантов, фосфитных антиоксидантов, фосфонитных антиоксидантов, бензофураноновых антиоксидантов, тиодипропионатных антиоксидантов, акрилоильных антиоксидантов и их комбинаций.

Например, фенольные антиоксиданты могут содержать одно или более стерически затрудненных фенольных соединений. Примерные соединения могут быть выбраны из группы, содержащей пентаэритриттетраakis(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат), 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)бензол и 1,3,5-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-1,3,5-триазин-2,4,6(1Н,3Н,5Н)-трион. Например, аминовые антиоксиданты могут содержать затрудненные аминовые соединения. Примерные соединения могут быть выбраны из группы, содержащей поли(4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинэтанол-альт-1,4-бутандиовую кислоту), бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат, поли[[6-[(1,1,3,3-тетраметилбутил)амино]-s-триазин-2,4-диил]-[(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино]-гексаметилен-[(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино]]. Например, гидроксиламиновые антиоксиданты могут содержать окисленные бис(гидроталловый алкил)амины. Примерное соединение может представлять собой бис(октадецил)гидроксиламин. Например, фосфитные антиоксиданты могут содержать фосфитные сложные эфиры. Примерные соединения могут быть выбраны из группы, содержащей трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит, 3,9-бис(2,4-дикумилфеноксид)-2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспиро[5,5]ундекан и бис(2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенил)пентаэритрит-дифосфит. Например, фосфонитовые антиоксиданты могут содержать сложные эфиры фосфонита. Примерное соединение может представлять собой тетраakis(2,4-ди-трет-бутилфенил)[1,1'-бифенил]-4,4'-диилбис(фосфонит). Например, бензофураноновые антиоксиданты могут содержать 3-арилбензофураноны. Примерное соединение может представлять собой 5,7-ди-трет-бутил-3-(3,4-диметилфенил)3Н-бензофуран-2-он.

Например, тиодипропионатные антиоксиданты могут содержать сложные алкиловые эфиры тиодипропионовой кислоты. Примерное соединение может представлять собой диоктадециловый эфир 3,3'-тиодипропионовой кислоты. Например, акрилоильные антиоксиданты могут содержать модифицированные акрилоилом фенолы. Примерное соединение может представлять собой 2-(1,1-диметилэтил)-6-[[3-(1,1-диметилэтил)-2-гидрокси-5-метилфенилметил-4-метилфенилакрилат.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления по меньшей мере один антиоксидант содержит по меньшей мере один первичный антиоксидант, подходящий для долговременной стабилизации, и по меньшей мере один вторичный антиоксидант, подходящий для стабилизации процесса, или их комбинации. Например, первичные антиоксиданты могут содержать фенольные антиоксиданты, аминовые антиоксиданты и гидроксиламиновые антиоксиданты. Например, вторичные антиоксиданты могут содержать фосфитные антиоксиданты и фосфонитные антиоксиданты.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция содержит 5-40 мас.% оксида цинка, 0,5-4,0 мас.% карбоната цинка и 10-65 мас.% по меньшей мере одного антиоксиданта, который может быть любым из вышеупомянутых примерных первичных и/или вторичных антиоксидантов, где все количества указаны по общей массе композиции.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция содержит:

от 5 мас.% до 40 мас.%, например от 10 мас.% до 35 мас.%, например от 15 мас.% до 30 мас.% оксида цинка,

от 0,5 мас.% до 4,0 мас.%, например от 1,0 мас.% до 3,5 мас.%, например от 1,5 мас.% до 3,0 мас.% карбоната цинка,

от 10 мас.% до 65 мас.%, например от 15 мас.% до 60 мас.%, например от 20 мас.% до 55 мас.% по меньшей мере одного первичного антиоксиданта, или по меньшей мере одного вторичного антиоксиданта, или их комбинаций,

где все количества указаны по общей массе композиции.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция содержит:

от 5 мас.% до 40 мас.%, например от 10 мас.% до 35 мас.%, например от 15 мас.% до 30 мас.% оксида цинка,

от 0,5 мас.% до 4,0 мас.%, например от 1,0 мас.% до 3,5 мас.%, например от 1,5 мас.% до 3,0 мас.% карбоната цинка,

от 10 мас.% до 65 мас.%, например от 15 мас.% до 60 мас.%, например от 20 мас.% до 55 мас.% по меньшей мере одного первичного антиоксиданта, и

от 10 мас.% до 65 мас.%, например от 15 мас.% до 60 мас.%, например от 20 мас.% до 55 мас.% по меньшей мере одного вторичного антиоксиданта,

где все количества указаны по общей массе композиции.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления первичный антиоксидант может быть выбран из группы, состоящей из стерически затрудненных фенольных соединений, стерически затрудненных аминовых соединений и гидроксиламиновых соединений, а вторичный антиоксидант может быть выбран из группы, состоящей из фосфитных соединений и фосфонитных соединений.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция содержит оксид цинка, карбонат цинка и опционально один или более антиоксидантов, но не содержит дополнительных поглотителей кислоты, то есть никаких поглотителей кислоты, кроме оксида цинка и карбоната цинка в композиции. Например, композиция может не содержать дополнительных солей металлов, таких как натрий, кальций, цинк, или аналогичных кислых солей металлов. Например, композиция может не содержать стеарата цинка или стеаратов других металлов.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления способ дополнительно содержит добавление композиции к полимеру в количестве от 1000 частей на миллион до 5000 частей на миллион, например, от 1200 частей на миллион до 3000 частей на миллион, например от 1500 частей на миллион до 2500 частей на миллион по количеству полимера.

Если не указано иное, в настоящем описании и в последующей формуле изобретения части на миллион означают мг/кг, т.е. массовые части на миллион.

Когда композиция, добавляемая к полимеру, содержит один или более антиоксидантов в дополнение к оксиду цинка и карбонату цинка, количество добавляемой к полимеру композиции составляет от 1000 до 5000 частей на миллион, например, от 1200 частей на миллион до 3000 частей на миллион, например, от 1500 частей на миллион до 2500 частей на миллион по количеству полимера.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления способ содержит множество стадий экструдирования, напримерЮ две, три, четыре или более стадий экструдирования.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления первая стадия экструдирования может содержать экструдирование расплавленного полимера и композиции, содержащей оксид цинка и карбонат цинка, а каждая из последующих стадий экструдирования может содержать экструдирование материала, полученного на первой стадии экструдирования.

Независимо от числа стадий экструдирования, в соответствии с одним или более вариантами осуществления способ может содержать стадию компаундирования композиции и полимера перед стадией экструдирования.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления экструдирование может выполняться в экструдере или в любом другом устройстве обработки расплава. В обоих случаях экструдирование выполняется при условиях экструдирования.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления экструдирование может выполняться в экструдере при определенных условиях экструдирования,

подходящих для экструдирования полимера, например, при predetermined температуре экструдирования и при predetermined давлении экструдирования. Применительно к экструдеру, если не указано иное, в настоящем описании и в последующей формуле изобретения примерные температуры и давления экструдирования означают температуры и давления в цилиндре.

Например, экструдирование может выполняться при температуре экструдирования от 180°C до 270°C, например, от 190°C до 260°C, например, от 200°C до 250°C.

Например, экструдирование может выполняться при давлении экструдирования от 1 бар до 200 бар, например, от 5 бар до 150 бар, например в зависимости от зоны экструдера или устройства обработки расплава.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления экструдер может содержать по порядку зону подачи, зону транспортировки твердого вещества, зону сжатия твердого вещества, зону плавления, зону транспортировки расплава, зону декомпрессии, зону сжатия расплава и зону фильеры. Зона подачи подает порошок полимера в экструдер, и ее можно поддерживать при заданной температуре во избежание того, чтобы порошок полимера стал липким или плавился, и чтобы пероксид не начал реагировать. Зона транспортировки твердого вещества транспортирует полимерный порошок к зоне сжатия. Зона сжатия твердого вещества оказывает давление на полимерный порошок, в то время как большая часть полимера расплавляется в зоне плавления, а зона транспортировки расплава расплавляет последние частицы полимера и смешивает расплав до однородной температуры и состава. Зона декомпрессии позволяет снять давление с расплавленного полимера. Зона сжатия расплава создает давление в расплаве полимера, а зона фильеры формирует расплавленный полимер в желаемую форму для сбора.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления давление экструдирования может изменяться вдоль длины экструдера. Например, условия экструдирования могут содержать давление в зоне подачи 1 бар (атмосферное давление) и давление в зоне сжатия расплава от 5 до 150 бар. В остальных зонах давление может быть промежуточным по отношению к примерному давлению в зоне подачи и в зоне сжатия расплава.

Условия экструдирования могут дополнительно содержать интенсивное смешивание в экструдере. В соответствии с одним или более вариантами осуществления достаточное смешивание может быть получено путем установки скорости вращения шнеков экструдера в диапазоне от 50 об/мин до 200 об/мин.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления экструдирование может выполняться в присутствии одной или более полимерных добавок, например, любой полимерной добавки, отличающейся от поглотителей кислоты. Примерные добавки могут содержать, например, наполнители, антиоксиданты, фунгициды, бактерициды, упрочняющие агенты, антистатики, термостабилизаторы, УФ-стабилизаторы, усилители текучести, красители и другие добавки или вещества для улучшения технологических свойств, известные специалисту в данной области техники.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция может быть добавлена к полимеру перед экструдированием. В соответствии с одним или более вариантами осуществления композиция может быть добавлена к полимеру во время экструдирования.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления способ содержит экструдирование расплавленного полимера в присутствии композиции, как описано в одном или более вариантах осуществления данного способа.

В соответствии со вторым аспектом настоящее изобретение относится к полимерной композиции, содержащей полимер, модифицированный способом любого из вариантов осуществления, описанных в данном описании, в любой их комбинации.

В соответствии с дополнительным аспектом настоящее изобретение относится к применению содержащей оксид цинка и карбонат цинка композиции для модификации оптического внешнего вида полимера, содержащего полипропилен. Для этого может использоваться композиция, определенная в любом из вариантов осуществления данного способа.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления применение предназначено для модификации оптического внешнего вида полимера при условиях экструдирования.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления условия экструдирования могут быть такими, как это определено выше со ссылкой на варианты осуществления способа.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления модификация оптического внешнего вида полимера может быть выбрана из группы, содержащей подавление цвета, сохранение или стабилизацию цвета во времени и/или в зависимости от количества стадий экструдирования, уменьшение мутности (т.е. повышение прозрачности), повышение блеска, а также их комбинации.

Например, эта модификация оптического внешнего вида может содержать одно или более из следующего:

начальный индекс желтизны ниже 5, например, ниже 2,

индекс желтизны ниже 40, например, ниже 25 после трех стадий экструдирования, мутность ниже 60%, например, ниже 45%, и/или

блеск при 20° выше 80, например, выше 85, и/или блеск при 60° выше 90, например, выше 100.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления способ и применения, определенные в любом из описанных в настоящем документе вариантов осуществления, могут применяться для пленки, растянутой ленты и листовых приложений.

Примерные пленочные приложения содержат пленки из двухосно ориентированного полипропилена (BOPP), литые пленки, трубчатые водозакаленные пленки и пленки, получаемые раздувом. Примерные приложения растянутых лент

содержат рафию, ленты с прорезями, полоски и декоративные ленты. Примерные листовые приложения содержат термоформование, формование под давлением в твердой фазе и формование из расплава.

Например, в каждом из вышеупомянутых применений, которые также могут выполняться в комбинации, композиция может быть применена в экструдере при одном или нескольких условиях экструдирования, определенных выше в отношении способа. Композиция и полимер могут быть любыми примерными композициями и полимерами, описанными выше.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг.1 иллюстрирует индекс желтизны полимерной композиции, полученной способом в соответствии с одним вариантом осуществления, раскрытым в настоящем документе, по сравнению со сравнительными примерами.

Фиг.2 иллюстрирует блеск изделия, содержащего полимерную композицию, полученную способом согласно одному варианту осуществления, раскрытому в настоящем документе, по сравнению со сравнительными примерами.

Фиг.3 иллюстрирует мутность изделия, содержащего полимерную композицию, полученную способом согласно одному варианту осуществления, раскрытому в настоящем документе, по сравнению со сравнительными примерами.

На каждом чертеже показаны планки погрешностей, указывающие на эмпирические стандартные отклонения.

ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Следующие примеры способов модификации оптического внешнего вида полимеров, в частности полипропилена, приведены для иллюстрации, но не для ограничения.

Эти примеры показывают свойства полимеров, полученных путем выполнения способов модификации оптического внешнего вида полимеров в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения. В частности, эти примеры показывают улучшенный оптический внешний вид, полученный способами в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, по сравнению с тремя обычными способами с использованием обычного стеарата кальция, обычного оксида цинка и обычного карбоната цинка соответственно. Действительно, примеры способов в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения показывают более низкий индекс желтизны как после компаундирования, так и после нескольких стадий экструдирования полимера, определяемый в соответствии с ASTM D6290, более высокий глянец, определяемый в соответствии с ISO 2813, и более низкую мутность, определяемую в соответствии с ISO 14782, по сравнению с полимерами, обработанными в соответствии с обычными методами.

В следующих примерах будет описан способ модификации оптического внешнего вида гомополимера изотактического полипропилена в условиях экструдирования. Однако способом по настоящему изобретению могут быть обработаны различные полимеры,

содержащие полипропилен. Также будут описаны композиции, содержащие оксид цинка, карбонат цинка и два антиоксиданта. Однако в соответствии с одним или более вариантами осуществления способа по настоящему изобретению могут использоваться различные антиоксиданты и другие распространенные добавки. В качестве примера также могут быть использованы стабилизаторы и/или дополнительные добавки в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления способа по настоящему изобретению.

Каждая примерная композиция подавалась вместе с примерным полимерным порошком через бункер непосредственно в экструдер. Вместе с композицией и полимерным порошком через бункер в экструдер могут подаваться также любые стабилизаторы и/или дополнительные добавки. Примерные полимер и композиции экструдировались в лабораторном двухшнековом экструдере Brabender KEDSE 20/40 D с отношением L/D (длина/наружный диаметр шнека), равным 40, при температуре экструдирования 230°C, скорости вращения шнеков 120 об/мин и давлении экструдирования 10 бар. Полимер и композиция смешивались шнеком экструдера.

Для определения свойств, описанных в примерах, использовались следующие методы.

Скорость течения расплава (MFR) измерялась в соответствии с ISO 1133 при нагрузке 2,16 кг и 230°C.

Содержание углерода определялось путем обнаружения выделения диоксида углерода при обработке соответствующих порошков фосфорной кислотой (25 об.%), промывке/высушивании выделившегося газа серной кислотой/перманганатом калия/нитратом серебра/серебряной ватой при последовательной промывке и сушке в башне, а также с использованием недисперсионного инфракрасного датчика (NDIR). Используемым газом-носителем был азот, а образцы порошка инкапсулировались в желатин перед измерениями.

Теоретическое содержание карбоната цинка оценивалось в предположении, что весь углерод происходит из карбоната цинка (теоретическое содержание карбоната цинка=содержание углерода × молярная масса карбоната цинка/молярная масса углерода).

Площади поверхности по BET определялись с использованием прибора Micromeritics ASAP 2420 в диапазоне давлений p/p_0 от 0,06 до 0,2 путем получения пяти точек и выполнения линейной регрессии в соответствии с теорией Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) (Micromeritics Operator's Manual, Brunauer, S.; Emmett, P. H.; and Teller, E., J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)). Адсорбентом для анализа был газообразный азот, температура аналитической ванны составляла 77,350 К, температура окружающей среды составляла 22,00°C, была включена автоматическая дегазация, отключена термокоррекция и интервал уравнивания составлял 10 с.

Для каждой точки, предназначенной для расчета площади поверхности, измерялось количество адсорбированного газа Q и рассчитывалось значение $f(Q, p_0/p)$:

$$f(Q, p_0/p) = \frac{1}{Q \times (p_0/p - 1)}$$

где $f(Q, p_0/p)$ выражается в единицах $\text{г}/\text{см}^3 \text{ STP}$, а Q - в единицах $\text{см}^3/\text{г STP}$.

Метод наименьших квадратов был выполнен для обозначенных пар $(p/p_0, f(Q, p_0/p))$ где значение p/p_0 было независимой переменной, а значение $f(Q, p_0/p)$ - зависимой переменной. Было определено следующее:

- а) Наклон S в $\text{г}/\text{см}^3 \text{ STP}$,
- б) Y -пересечение Y_{INT} $\text{г}/\text{см}^3 \text{ STP}$,

С использованием результатов вышеописанных вычислений были рассчитаны площади поверхности по BET SA_{BET} :

$$SA_{\text{BET}} = \frac{CSA \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ см}^3 \text{ STP}) \times (10^{18} \text{ nm}^2/\text{m}^2) \times (S + Y_{\text{INT}})}$$

где $CSA=0,1620 \text{ nm}^2$ (площадь молекулярного поперечного сечения (nm^2) азота).

Распределения размера частиц определялись с использованием прибора Malvern Mastersizer 3000 с сухим дисперсионным блоком Malvern Aero S. Давление диспергирующего блока (Вентури) было установлено равным 3,0 бар, а система дозирования была отрегулирована для достижения степени затемнения 0,5-10%. Экспериментальные данные дифракции анализировались в соответствии с теорией Фраунгофера, как описано в ISO 13320. Процентили распределения частиц по размерам D_{10} (эквивалентно $x10$), D_{50} (эквивалентно $x50$), D_{90} (эквивалентно $x90$) рассчитывались в соответствии с ISO 9276.

Цветообразование после компаундирования и экструдирования гранул полимера определялись по индексу желтизны (YI) гранул полимера. Для определения индекса желтизны выполнялось определение цвета в соответствии с ASTM D6290 с помощью спектрофотометра группы I LabScan XE производства компании Hunterlab в диапазоне 400-700 нм с разрешением 10 нм и с расположением источник света/наблюдатель D65/10°. Чашка для образца была заполнена доверху гранулами, помещена на отверстие датчика и покрыта непрозрачным и легким исключаяющим покрытием. В результате измерения были получены значения цветовых координат X, Y и Z. Вычисление индекса желтизны выполнялось в соответствии со стандартом ASTM E313 с помощью следующего уравнения: $YI=100 (C_x X - C_z Z) / Y$, где коэффициенты C_x и C_z выбирались в соответствии с настройкой освещения и наблюдателя, используемых для измерения значений цветовых координат X, Y и Z. Для источника света D65 и наблюдателя 10° C_x составляет 1,3013, а C_z - 1,1498.

Измерения мутности выполнялись на приборе ВУК Haze-gard plus в соответствии со стандартом ISO 14782.

Измерения блеска выполнялись на приборе ВУК micro-TRI-gloss под углами 20° и 60° в соответствии со стандартом ISO 2813.

Для измерений мутности и блеска полученные литьем под давлением пластинки, имеющие толщину 1 мм, были подготовлены в соответствии с ISO 294, и были измерены непосредственно после подготовки.

Сравнительные примеры 1-3 и Пример 4 в соответствии с настоящим изобретением

Различные полимеры были подготовлены путем компаундирования порошка изотактического гомополимера полипропилена (MFR 12 г/10 мин, ISO 1133) с различными композициями, включающими соответствующие добавки, действующие как поглотители кислот, а также добавки, действующие как антиоксиданты. Изотактический гомополимер полипропилена был подготовлен с помощью вертикально перемешиваемого процесса газофазной полимеризации с использованием катализатора Циглера-Натта. Эти композиции показаны в Таблице 1.

Таблица 1

Пример	Полимерная матрица	Состав
Сравнительный пример 1	Изотактический гомополимер полипропилена	Стеарат кальция (500 частей на миллион), Фосфит-168 (500 частей на миллион), Фенольный антиоксидант АО-1010 (1000 частей на миллион)
Сравнительный пример 2	Изотактический гомополимер полипропилена	Оксид цинка (500 частей на миллион), Фосфит-168 (500 частей на миллион), Фенольный антиоксидант АО-1010 (1000 частей на миллион)
Сравнительный пример 3	Изотактический гомополимер полипропилена	Карбонат цинка (500 частей на миллион), Фосфит-168 (500 частей на миллион), Фенольный антиоксидант АО-1010 (1000 частей на миллион)
Пример 4 в соответствии с настоящим изобретением	Изотактический гомополимер полипропилена	Композиция оксида цинка и карбоната цинка (500 частей на миллион), Фосфит-168 (500 частей на миллион), Фенольный антиоксидант АО-1010 (1000 частей на миллион)

Используемые компоненты были следующими коммерчески доступными продуктами:

Фосфит 168: трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит (Irgafos 168®, коммерчески доступный от компании BASF)

Фенольный антиоксидант АО-1010: пентаэритрит-тетраakis(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат) (Irganox 1010®, коммерчески доступный от компании BASF)

Стеарат кальция: Ligastar CA350®, коммерчески доступный от компании Peter Greven

Карбонат цинка: Карбонат цинка RAC®, коммерчески доступный от компании Brüggemann,

Оксид цинка: White Seal S®, коммерчески доступный от компании Brüggemann,

Композиция оксида цинка и карбоната цинка: Оксид цинка AC 45®, коммерчески доступный от компании Brüggemann.

Перед компаундированием компоненты каждой композиции смешивались с полимерным порошком в течение 2 час для того, чтобы гарантировать их хорошую дисперсию. Смесь полипропиленового порошка и композиции каждого примера подавалась в бункер экструдера со скоростью подачи 3 кг/час. Полученные экструдаты

гранулировались (с MFR от 13 г/10 мин до 14 г/10 мин для окончательных гранул), а затем подвергались всем дальнейшим тестам, включая множественные стадии экструдирования, а также измерения индекса желтизны, блеска и мутности.

Содержание углерода, (теоретическое) содержание карбоната цинка, площадь поверхности по BET и параметры распределения размера частиц репрезентативных партий компонентов на основе цинка приведены в Таблице 2.

Таблица 2

Параметр	Оксид цинка	Карбонат цинка	Композиция оксида цинка и карбоната цинка
Содержание углерода [мас. %]	0,0	3,0	0,5
(теоретическое) содержание карбоната цинка [мас. %]	0,1	31,4	4,7
Площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру [м ² /г]	6,1	135,0	49,6
D ₁₀ [мкм]	0,4	1,3	0,8
D ₅₀ [мкм]	6,2	24,1	3,7
D ₉₀ [мкм]	28,1	65,4	11,2

На Фиг.1 и в Таблице 3 показаны результаты измерений индекса желтизны для полимерных композиций Сравнительных примеров 1-3 и Примера 4 после первоначального компаундирования (Y-0) и соответствующее увеличение индекса желтизны после дальнейших стадий экструдирования (YI-1 - YI-5).

Таблица 3

Пример	YI-0 [-]	YI-1 [-]	YI-3 [-]	YI-5 [-]
Сравнительный пример 1	0,3	11,1	24,9	37,9
Сравнительный пример 2	1,9	13,0	21,3	27,0
Сравнительный пример 3	1,8	11,4	19,1	24,2
Пример 4 в соответствии с настоящим изобретением	-0,1	6,4	13,8	20,6

Композиция Примера 4 показывает самый низкий начальный индекс желтизны после компаундирования (Y-0) и самое низкое увеличение индекса желтизны после одной, трех и пяти стадий экструдирования. Например, YI-5 Примера 4 на 45% ниже, чем YI-5 Сравнительного примера 1, и на 24% ниже, чем YI-5 Сравнительного примера 2. Следовательно, Пример 4 показывает лучший первоначальный цвет и стабильность удержания цвета из всех протестированных композиций.

На Фиг.2 и в Таблице 4 показаны результаты измерений блеска и мутности для полимерных композиций Сравнительных примеров 1-3 и Примера 4.

Таблица 4

Пример	Блеск при 20° [-]	Блеск при 60° [-]	Мутность [%]
Сравнительный пример 1	87,0	102,1	41,3
Сравнительный пример 2	82,5	94,0	56,1
Сравнительный пример 3	87,1	99,3	45,0
Пример 4 в соответствии с настоящим	90,6	102,9	41,1

изобретением			
--------------	--	--	--

Как показано, применение композиции Примера 4 привело к значительно более высоким значениям блеска по сравнению как со Сравнительным примером 2, так и по сравнению со Сравнительным примером 3. Соответственно, композиция Примера 4 имеет оптический внешний вид и свойства, которые являются особенно подходящими для производства таких изделий, как ленты с разрезами или пленки ВОРР.

Кроме того, композиция Примера 4 показала значения блеска, сопоставимые со значениями блеска, полученными со стеаратом кальция, но без явлений поверхностной миграции. Соответственно, композиция Примера 4 является особенно подходящей для приложений рафии и печати.

Результаты измерений мутности для полимерных композиций Сравнительных примеров 1-3 и Примера 4 также показаны на Фиг.3. Как показано, применение композиции Примера 4 привело к улучшенным свойствам также с точки зрения значения мутности, которое было на 25% ниже, чем значение, полученное в случае Сравнительного примера 2. Соответственно, композиция Примера 4 является особенно подходящей для приложений с высокой прозрачностью, таких как термоформованные изделия.

С учетом высоких значений блеска и низких значений мутности Примера 4 эти результаты были особенно неожиданными. Действительно, улучшение обоих этих свойств является удивительным, среди прочего, потому, что композиция Примера 4 содержит неорганические добавки, которые нерастворимы в полимерной матрице.

Результаты модификации оптического внешнего вида полипропилена показывают улучшенный оптический внешний вид по сравнению с каждым из обычных способов, использующих обычный стеарат кальция, обычный оксид цинка и обычный карбонат цинка, соответственно, с точки зрения индекса желтизны после компаундирования и после нескольких стадий экструдирования, а также блеска и мутности.

В то время как различные аспекты настоящего раскрытия были описаны в отношении ограниченного числа вариантов осуществления, специалист в данной области техники, пользуясь данным раскрытием, поймет, что могут быть разработаны другие варианты осуществления, которые не выходят из области охвата настоящего изобретения, раскрытой в настоящем документе. Соответственно, область охвата настоящего изобретения должна ограничиваться только приложенной формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ модификации оптического внешнего вида полимера, при этом способ включает экструдирование:

расплавленного полимера, содержащего полипропилен; и композиции, содержащей поглотители кислоты, состоящей из оксида цинка и карбоната цинка,

причем оксид цинка и карбонат цинка присутствуют в одной и той же частице.

2. Способ по п.1, в котором модификация оптического внешнего вида полимера включает подавление цвета, сохранение или стабилизацию цвета во времени и/или в зависимости от количества стадий экструдирования, уменьшение мутности, увеличение блеска, а также их комбинации.

3. Способ по п.1 или 2, в котором композиция имеет площадь поверхности по BET от $10 \text{ м}^2/\text{г}$ до $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором композиция содержит 90-99 мас.% оксида цинка и 1-10 мас.% карбоната цинка.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором композиция содержит от 0,1 до 1,0 мас.% углерода по общей массе композиции, где содержание углерода определяется как описано на странице 13, в строках 12-18 описания.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором композиция дополнительно содержит по меньшей мере один антиоксидант.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором по меньшей мере один антиоксидант выбирают из группы, состоящей из фенольных антиоксидантов, фосфитных антиоксидантов, аминовых антиоксидантов, гидроксиламиновых антиоксидантов, фосфонитных антиоксидантов, бензофураноновых антиоксидантов, тиодипропионатных антиоксидантов, акрилоильных антиоксидантов и их комбинаций.

8. Способ по любому из пп.1-7, дополнительно включающий добавление композиции к полимеру в количестве от 1000 частей на миллион до 5000 частей на миллион по количеству полимера.

9. Способ по любому из пп.1-8, при этом способ включает множество стадий экструдирования.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором полипропилен выбирают из группы, содержащей гомополимеры полипропилена, статистические сополимеры, содержащие пропилен, гетерофазные сополимеры, содержащие пропилен, а также их комбинации.

11. Полимерная композиция, содержащая полимер, модифицированный способом по любому из пп.1-10.

12. Применение композиции, содержащей оксид цинка и карбонат цинка, для модификации оптического внешнего вида полимера, содержащего полипропилен.

13. Применение по п.12, в котором модификация оптического внешнего вида полимера включает подавление цвета, сохранение или стабилизацию цвета во времени и/или в зависимости от количества стадий экструдирования, уменьшение мутности,

увеличение блеска, а также их комбинации.

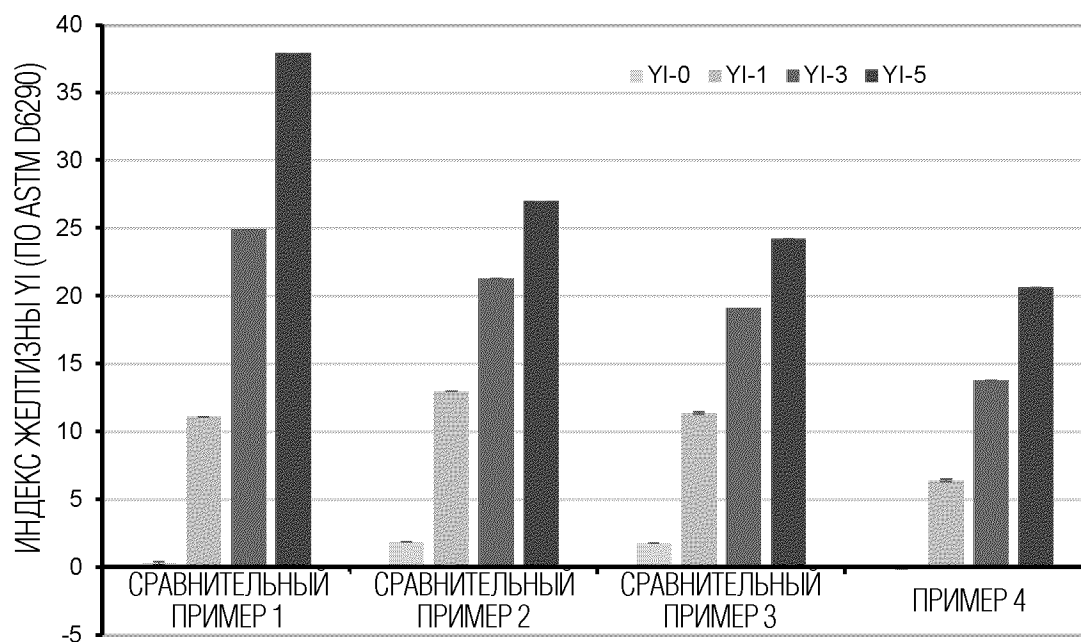
14. Применение по п.13, в котором модификация оптического внешнего вида включает по меньшей мере одно из:

индекса желтизны ниже 40 после трех стадий экструдирования полимера, имеющего начальный индекс желтизны ниже 5,

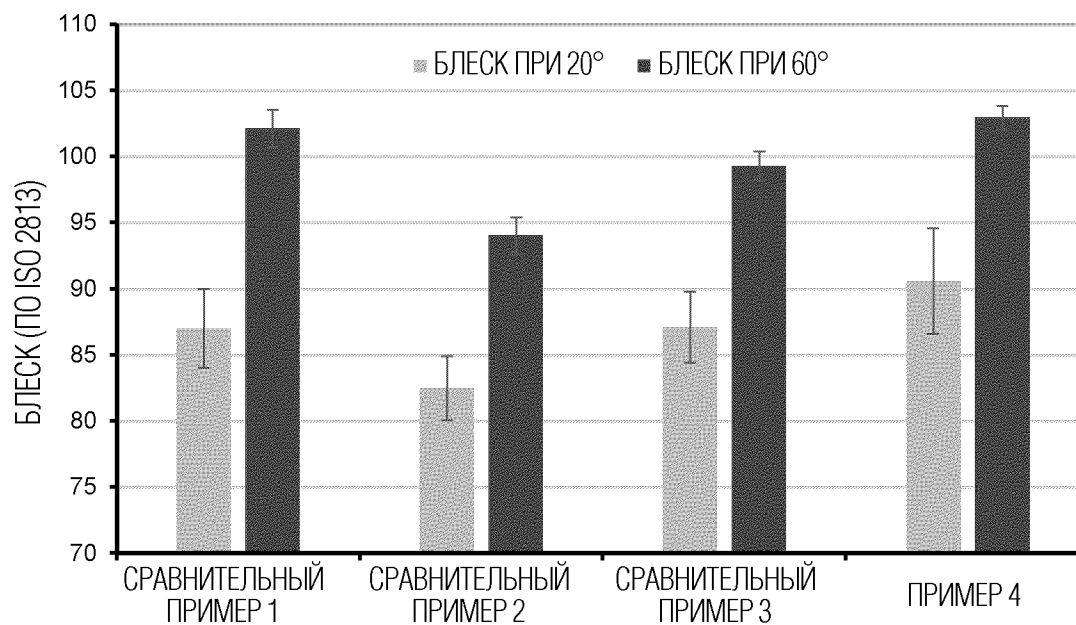
мутности ниже 60%, и

блеска при 20° выше 80 и/или блеска при 60° выше 90.

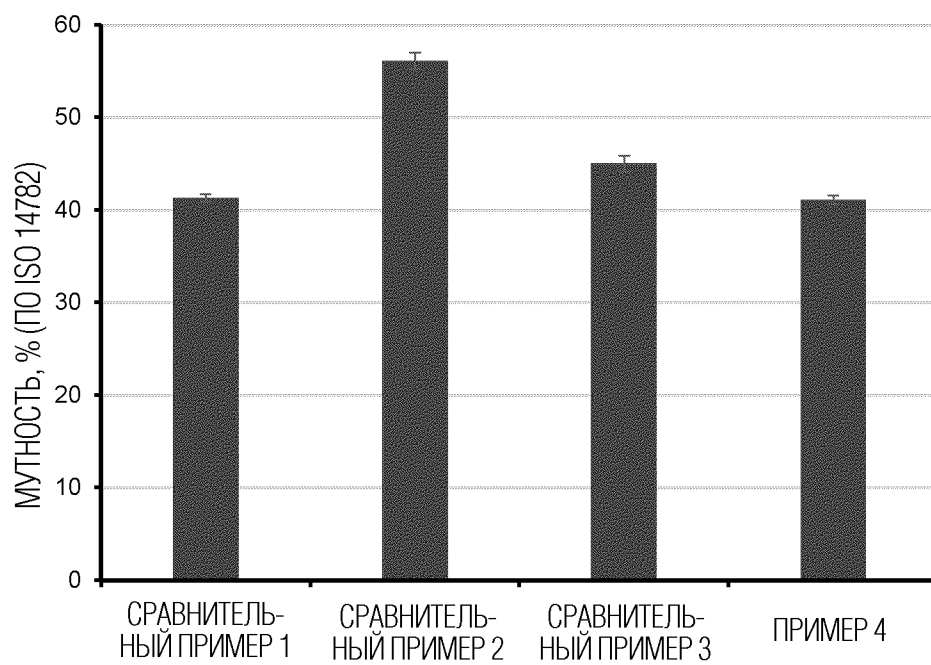
По доверенности



ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3