

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 640**

51 Int. Cl.:  
**C08L 101/00** (2006.01)  
**C08L 23/02** (2006.01)  
**C08L 23/04** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 91/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04727491 .5**  
96 Fecha de presentación: **15.04.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1613700**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.01.2006**

54 Título: **REDES POLIMÉRICAS.**

30 Prioridad:  
**15.04.2003 DE 10317418**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.12.2011**

73 Titular/es:  
**INNOGEL AG  
BOSCH 71  
6331 HUNENBERG, CH**

72 Inventor/es:  
**MÜLLER, Rolf y  
INNEREBNER, Federico**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 370 640 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Redes poliméricas.

5 La presente invención se refiere a mezclas poliméricas que contienen un primer polímero de cadena larga y un segundo polímero de cadena corta, estando adaptados los parámetros estructurales de los dos polímeros entre sí, de tal forma que en caso de condiciones de preparación adecuadas de la mezcla polimérica se obtiene, debido a la formación de redes con heterocristalización, un material polimérico que, con relación a sus propiedades mecánicas y en parte también a sus propiedades térmicas, presenta mejores valores frente al primer polímero y al mismo tiempo una procesabilidad más fácil.

10 El documento EP 0 699 710 A1 describe una estructura constituida por dos fases. La primera fase forma una red microporosa que comprende cavidades y está constituido por un copolímero de etileno/propileno, mientras que la segunda fase está constituida por un material de bajo peso molecular encerrado en las cavidades. El tamaño de las cavidades está comprendido entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ , mientras que el espesor de la pared o el espesor de la cuerda de la red de la primera fase está comprendida entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ . Dicha mezcla no es una mezcla molecular dispersa, sino una mezcla de dos fases en forma de espuma o esponja.

15 El documento GB 849 389 describe una mezcla de un polímero olefínico y una cera microcristalina. Con esto, se consigue rebajar la viscosidad de fusión, lo cual resulta ventajoso para muchas aplicaciones de colada. El tipo de preparación (por ejemplo mezclado en una extrusora de doble husillo) desempeña un papel subordinada para la rebaja de la viscosidad de fusión (o aumento del índice de fusión MFI). Una influencia importante es ejercida, en este caso, por la concentración de la cera adicionada. Aunque se rebaja la viscosidad de fusión en la mezcla descrita, se consigue sólo un pequeño aumento de la resistencia a la tracción de sólo aproximadamente un 4%, como máximo, a una relación de cera/polietileno de 10,0190,0. No tiene lugar una formación de red apreciable entre la cera y el polietileno.

20 La patente US nº 3.522.198 describe una composición de polipropileno modificada, que comprende un polipropileno así como una cera parafínica, una cera microcristalina o un polietileno de bajo peso molecular como parafina. Dicha composición permite aumentar la resistencia a la abrasión del polipropileno sin cambiar la resistencia a la tracción de forma sustancial. En los ejemplos citados, se mezclan siempre componentes incompatibles, es decir, polipropileno (PP) y por lo menos un tipo de polietileno. Este "cruzado" de dos componentes incompatibles (es decir, de monómeros distintos) tampoco permite conseguir aumentos notables de la resistencia a la tracción (y del módulo de elasticidad) de una mezcla de polímeros de este tipo.

25 El documento EP 0 341 188 describe láminas de polietileno con mejores propiedades de barrera. Esto se consigue con una medida similar a la de la memoria de patente estadounidense del párrafo anterior mezclando la poliolefina con una cera (por ejemplo, una parafina) que es incompatible con la poliolefina (por ejemplo polipropileno o polibutileno). Por tanto, en este caso, tampoco es posible conseguir aumentos notables de la resistencia a la tracción (y del módulo de elasticidad).

30 El documento EP 0 385 599 describe una lámina así como una composición polimérica para dicha lámina. Se describen medidas para reducir la pegajosidad de la lámina. A tal respecto, sólo se da la información de que la cera debería ser preferentemente lo suficientemente compatible y mezclarse con la composición hasta obtener una mezcla homogénea y no tender a migrar a la superficie. Sin embargo, tampoco aquí se encuentra una medida específica para la selección de la combinación de cera/polímero o una caracterización de las moléculas de cera.

#### Breve descripción de la invención

35 El primer polímero P(i) es cualquier polímero sintético con un grado de polimerización DP de > 500, que presenta una cristalinidad por lo menos mínima. Puede ser o bien lineal o bien presentar ramificaciones de cadena corta y larga. Puede ser un homopolímero, un copolímero, un terpolímero o un polímero de grado más alto, a menos que por lo menos un tipo de las unidades monoméricas distintas esté dispuesto por lo menos en parte en secuencias. En la presente memoria, se entiende por secuencia una sección del polímero constituida por las mismas unidades monoméricas y por lo menos por 20 unidades monoméricas de este tipo (es decir, el grado de polimerización DP de las unidades recurrentes de las secuencias es aproximadamente de > 20), no presenta ramificaciones ni de cadena corta ni de cadena larga y que para dicha sección están dadas también las precondiciones para la cristalización de secuencias de este tipo respecto a su conformación. Una secuencia puede estar dispuesta en la cadena principal y/o cadena lateral o puede ser también una cadena lateral. Al ser enfriados a partir de la masa fundida, los polímeros de este tipo presentan una cristalinidad por lo menos mínima.

40 El segundo polímero P(j) es o bien lineal o bien casi lineal (P(j)1) y en este caso estará constituido principalmente por una secuencia de las mismas unidades monoméricas que las secuencias del polímero P(i). Por otro lado, el polímero P(j) puede presentar también algunas ramificaciones (P(j)2), cuyas secciones de cadena estarán constituidas en este caso por secuencias que están constituidas por las mismas unidades monoméricas que las secuencias del polímero P(i). Si P(j)1 se enfría a partir de la masa fundida o a partir de una solución, se formarán

5 cristalitas en las que las macromoléculas P(j)1 presentes en una conformación tendida normalmente forman láminas, con lo cual el espesor de las láminas es idéntico a la longitud de las macromoléculas P(j)1. Puesto que entre las láminas apenas existen uniones en forma de macromoléculas incorporadas en por lo menos dos láminas, la cohesión de dichas láminas es mínima, y, a pesar de dicha alta cristalinidad, las propiedades mecánicas de aglomerados cristalinos de este tipo, en particular la resistencia y alargamiento de rotura, son bajas. La situación con relación a las secuencias en P(j)2 es comparable a la de P(j)1, con la excepción de que, debido a la unión covalente de las secuencias de P(j)2, existen uniones entre las láminas. A continuación, para lograr una mayor claridad, la invención se describirá con relación a P(j)1, pero la discusión es aplicable de forma análoga también a P(j)2, en cuyo caso las condiciones de P(j)1 valen para las secuencias de P(j)2. Utilizar segundos polímeros del tipo P(j)2 es una buena idea en el sentido de que permite aumentar el número de uniones entre las heterocristalitas y formar redes, en particular de mallas estrechas. Esto permite afectar, en particular reducir, el grado de hinchamiento en presencia de un agente de hinchamiento.

15 La presente invención describe las precondiciones necesarias con relación al tamaño estructural de P(i) y P(j), así como las condiciones de la preparación de mezclas adecuadas de los mismos para garantizar que los dos polímeros pueden cristalizar juntos con heterocristalización, en la que el P(j) que cristaliza muy bien a consecuencia de la longitud de cadena corta, induce cristalinidad en P(i) formando una red cuyos puntos de unión son heterocristalitas de P(i) y P(j) y cuyos elementos de unión están constituidos por segmentos de cadena de P(i). En condiciones de preparación adecuadas, a partir de la mezcla de P(i) y P(j) puede obtenerse un material que presenta una cristalinidad más alta, un módulo de elasticidad más alto, una tensión de deformación permanente más alta, un alargamiento de rotura más alto e incluso una temperatura de fusión más alta que P(i), mientras que la viscosidad de la masa fundida queda claramente reducida o el MFI claramente aumentado, lo cual facilita el procesamiento de la masa fundida. Si la combinación de P(i) y P(j) se procesa en presencia de un agente de hinchamiento o se hincha posteriormente, pueden obtenerse geles cuya densidad de red o grado de hinchamiento puede ajustarse mediante la proporción de P(j).

20 El principio en el que se basa la presente invención se ilustrará en la presente memoria para poliolefinas, en particular para polietilenos, pero puede aplicarse de forma análoga también a otros polímeros, siendo la relación entre la longitud de secuencia DP y el punto de fusión o el espesor de lámina específicos para los polímeros individuales. Una descripción detallada de sistemas de alcoholes de polivinilo está contenida en una solicitud de patente en trámite.

### Descripción detallada de la invención

#### 35 P(j)

Para que puedan formarse uniones eficaces entre las heterocristalitas, el grado de polimerización DP (P(i)) será aproximadamente > 500, preferentemente > 1000, de forma más preferida > 3000, de forma la más preferida > 5000, entendiéndose por grado de polimerización el número de la unidad más pequeña recurrente, lo que en el caso de PE es la unidad  $-(CH_2)-$ . La calidad de la red, en particular la tensión de deformación permanente y el alargamiento de rotura, aumenta con el grado de polimerización.

45 El grado de polimerización de las secuencias de P(i) cristalizables, DP(P(i)), es > 20, preferentemente > 30, de forma más preferida > 40, de forma la más preferida > 50. A medida que aumenta DP(P(i)), la cristalinidad de P(i) así como el punto de fusión  $T_m$  de dichos cristales aumentan. Para PE, aproximadamente la siguiente correlación es válida. Hasta un DP(P(i)) de alrededor de 150, las secuencias se incorporan en las cristalitas en la conformación tendida, aumentando el punto de fusión con el espesor de lámina L. A DP(P(i)) más altos,  $T_m$  aumenta sólo mínimamente en condiciones de cristalización convencionales, puesto que tiene lugar un repliegue de las secuencias, es decir, la longitud de secuencia puede ser un múltiple del espesor de lámina. Esto quiere decir que con la selección de una longitud de secuencia determinada ya está definida aproximadamente la temperatura de fusión.

50 Con relación a PE, básicamente todos los tipos que cumplen con las condiciones citadas anteriormente pueden utilizarse, es decir, VLDPE, LLDPE, LDPE, HDPE así como copolímeros tales como por ejemplo EVA o terpolímeros y polímeros de grado más alto. Para VLDPE, el DP se sitúa en el intervalo comprendido entre 7 y 25, de modo que sólo tiene sentido utilizar VLDPE con un DP > 20. Para LLDPE, DP está comprendido entre 25 y 100, con lo cual toda la gama puede utilizarse aquí. Esto es el caso también con LDPE y HDPE. No obstante, debido a la proporción muy baja de cadenas laterales (sólo aproximadamente 2 por 1000 átomos de carbono en la cadena), los HDPE típicos presentan una cristalizabilidad muy buena, por lo cual los efectos positivos respecto a las propiedades mecánicas, que se obtienen con los otros PE, están presentes menos en los HDPE. Sin embargo, esta tecnología puede ser también una buena idea para los HDPE para aumentar su MFI y con ello su procesabilidad o para aplicaciones específicas en las que la proporción de P(j) es muy alta, por ejemplo un 50%, con lo cual la masa fundida de la mezcla presenta una viscosidad muy baja y es libremente fundible y dicha mezcla puede utilizarse como resina de moldeo, que endurece al ser enfriada sin que tenga que producirse una reticulación química, tal como es el caso con las resinas de moldeo convencionales (por ejemplo resinas de poliéster, resinas de epoxi).

P(j) y combinaciones de P(j) y P(i) adecuadas

El grado de polimerización  $DP(P(j))$  es  $> 20$ , preferentemente  $> 30$ , de forma más preferida  $> 40$  y de forma la más preferida  $> 50$ , entendiéndose por grado de polimerización aquí también el número de la unidad más pequeña recurrente. El grado de polimerización máximo  $DP(P(j))$  es aproximadamente  $> 500$ . Para  $P(j)$ , la longitud de secuencia a una linealidad total, lo que es preferido, es idéntica al grado de polimerización. Para  $P(j)$ ,  $T_m$  aumenta continuamente con  $DP(P(j))$ , aunque las temperaturas de fusión se sitúan a niveles más bajos que para  $P(i)$  si  $DP(P(i))$  es comparable a  $DP(P(j))$ , en el caso de PE por ejemplo a valores de aproximadamente  $10^\circ\text{C}$  menos. Esto se debe probablemente a las distintas tensiones interfaciales.

Efectos ventajosos sinérgicos como resultado de la heterocristalización de  $P(i)$  y  $P(j)$  se producen en particular cuando  $DP(P(i))$  es aproximadamente comparable a  $DP(P(j))$ , es decir, preferentemente  $0,1 \times DP(P(j)) < DP(P(i)) < 10 \times DP(P(j))$ , de forma más preferida  $0,3 \times DP(P(j)) < DP(P(i)) < 7 \times DP(P(j))$ , de forma la más preferida  $0,5 \times DP(P(j)) < DP(P(i)) < 5 \times DP(P(j))$ . Una excepción son por ejemplo las resinas de moldeo en las que  $DP(P(i))$  puede ser también mucho más alto que  $DP(P(j))$ .

Por un lado, un valor bajo de  $DP(j)$  es ventajoso, puesto que a medida que desciende el peso molecular, la movilidad de las macromoléculas y con ello la velocidad de cristalización así como el grado de cristalización aumentan. En combinación con el  $P(i)$ , que cristaliza más despacio, el comportamiento de cristalización de  $P(j)$  es inducido en  $P(i)$ . Sorprendentemente, se ha hallado que cuando  $T_m(P(i))$  es  $> T_m(P(j))$  las heterocristalitas presentan un punto de fusión alrededor de  $T_m(P(i))$ , es decir, la ventaja de la alta velocidad de cristalización y del alto grado de cristalización se combina en este caso con la ventaja del punto de fusión más alto de  $P(j)$ . Cuando al revés  $T_m(P(i))$  es  $< T_m(P(j))$ , puede obtenerse un punto de fusión de las heterocristalitas alrededor de  $T_m(P(j))$ , es decir, en este caso las heterocristalitas presentan el punto de fusión del componente con el punto de fusión más alto. Por tanto,  $T_m(P(i))$  puede aumentarse adicionando una cantidad de  $P(j)$ .

Relativo a  $P(i)$  y  $P(j)$ ,  $P(j)$  se utiliza en proporciones en % en peso en el intervalo comprendido entre aproximadamente 1 y 50, preferentemente 2 y 40, de forma más preferida 3 y 30, de forma la más preferida 4 y 25. En resinas de moldeo libremente fusibles, dicha proporción se sitúa aproximadamente en el intervalo comprendido entre 10 y 95, preferentemente 15 y 90, de forma más preferida 20 y 85, de forma la más preferida 25 y 80.

Procedimiento de mezclado

Para que  $P(i)$  y  $P(j)$  puedan formar redes ventajosas con heterocristalización, la preparación de una masa fundida en la que los componentes están disponibles en una distribución molecular dispersa es una precondition necesaria. Puesto que  $P(i)$  y  $P(j)$  normalmente presentan viscosidades extremadamente distintas en el estado fundido, formando  $P(i)$  típicamente una masa fundida termoplástica de alta viscosidad y estando  $P(j)$  presente con una viscosidad en el orden de magnitud de agua, la preparación de una mezcla molecular dispersa de dichos componentes es problemática. Si el grado de mezclado es insuficiente, las ventajas de combinar  $P(i)$  y  $P(j)$  se producen sólo en parte o de ninguna manera, formándose en particular fases separadas, lo cual reduce drásticamente por ejemplo el alargamiento de rotura.

Típicamente, los polímeros  $P(i)$  y  $P(j)$  están presentes como polvos o granulados. Cuando dichos componentes están sometidos a un procesamiento termoplástico o por ejemplo, a una extrusión,  $P(j)$  normalmente es fundido formando un líquido poco viscoso comparable a la cera de vela. Por otro lado,  $P(i)$  requiere también fuerzas de cizallamiento para efectuar el proceso de fundición, durante el cual energía mecánica se convierte en energía térmica, produciendo una masa fundida termoplástica de alta viscosidad. Si  $P(i)$  y  $P(j)$  se introducen juntos en el proceso de mezclado, el  $P(j)$  líquido forma una película alrededor de los granos del granulado o de las partículas del polvo de  $P(i)$ , por lo cual se pueden transferir apenas fuerzas de cizallamiento a  $P(i)$ . Dicha problemática es más acusada al utilizar granulado que con polvo y aumenta en ambos casos con la proporción de  $P(j)$ . Para obtener, a pesar de esto, un mezclado suficiente, se necesitan largos tiempos de mezclado y la utilización de configuraciones de extrusoras especiales, por ejemplo extrusoras de doble husillo con bloques de amasado y/o elementos de recirculación. Las extrusoras sencillas monohusillo tales como por ejemplo las extrusoras de moldeo, que son suficientes para los procesos de plastificación convencionales y no están dotadas de piezas de mezclado especiales, apenas son capaces de conseguir una mezcla suficientemente molecular dispersa. Sin embargo, incluso cuando se utilizan extrusoras de diseño especial, el mezclado de  $P(i)$  y  $P(j)$ , en particular a altas proporciones de  $P(j)$ , es problemático. En este caso, es ventajoso plastificar primero el  $P(i)$  por separado por lo menos en parte y después adicionar el  $P(j)$  a la masa fundida de  $P(i)$  ya existente o adicionar  $P(j)$  en etapas, por ejemplo una primera parte junto con  $P(i)$  y después una segunda parte a la primera masa fundida constituida por  $P(i)$  y la primera parte de  $P(j)$ , lo cual ya reduce sustancialmente la viscosidad de la primera masa fundida en comparación con una masa fundida de  $P(i)$ , facilitando la incorporación de la segunda, típicamente mayor parte.

Otra posibilidad de procesamiento consiste en preparar, a partir de  $P(i)$  y  $P(j)$ , una mezcla básica con una alta proporción en  $P(j)$  en una mezcladora equipada específicamente, que a continuación por ejemplo se granula. Dicho granulado (o polvo) puede procesarse a continuación simplemente junto con un granulado o polvo de  $P(i)$ , puesto que la viscosidad del material de la mezcla básica está mucho más cerca de la viscosidad de  $P(i)$  que de la de  $P(j)$ .

La mezcla polimérica según la invención contiene por lo menos un primer polímero sintético P(i) y por lo menos un segundo polímero P(j) y, si se desea, un agente de hinchamiento para P(i) y/o P(j), presentando el primer polímero P(i) un grado de polimerización  $DP(P(i)) > 500$  y por lo menos un tipo de secuencias cristalizables A con un grado de polimerización  $DP(P(i))$  de dichas secuencias  $> 20$  y estando constituido el polímero P(i) por las mismas unidades monoméricas que las secuencias A de P(i) y siendo el grado de polimerización  $DP(P(j))$  de P(j)  $20 < DP(P(j)) < 500$  y presentando la mezcla polimérica una red formada por una mezcla molecular dispersa que contiene P(i) y P(j) con heterocristalización.

La mezcla polimérica según la invención puede presentar por lo menos una de las siguientes propiedades:

1) En condiciones de procesamiento comparables de P(i) y de P(i) + P(j) son válidas las siguientes relaciones:

(a) El cociente del módulo de elasticidad  $E(i,j)$  de P(i)+P(j) y del módulo de elasticidad  $E(i)$  de P(i),  $E(i,j)/E(i)$  es  $> 1,1$ , preferentemente  $> 1,3$ , de forma más preferida  $> 1,5$ , de forma la más preferida  $> 2,0$  y en cada caso  $< 4$ ; y/o

(b) El cociente de la tensión de deformación permanente  $sy(i,j)$  de P(i)+P(j) y de la tensión de deformación permanente  $sy(i)$  de P(i),  $sy(i,j)/sy(i)$  es  $> 1,1$ , preferentemente  $> 1,2$ , de forma más preferida  $> 1,3$ , de forma la más preferida  $> 1,5$  y en cada caso  $< 3,0$  y, si se desea,

(c) A un contenido A(j) de P(j), relativo a P(i)+P(j) en % en peso dentro del intervalo  $1 < A(j) < 15$ , el cociente del alargamiento de rotura  $eb(i,j)$  de P(i)+P(j) y del alargamiento de rotura  $eb(i)$  de P(i),  $eb(i,j)/eb(i)$  es  $> 1,01$ , preferentemente  $> 1,03$ , de forma más preferida  $> 1,05$ , de forma la más preferida  $> 1,10$  y en cada caso  $< 1,5$ .

2) En la mezcla polimérica según la invención, el cociente del MFI(i,j) de la mezcla de P(i)+P(j) y del MFI(i) de P(i) es tal que  $MFI(i,j)/MFI(i)$  es  $> 1,2$ , preferentemente  $> 1,5$ , de forma más preferida  $> 2,0$ , de forma la más preferida  $> 3$  y en cada caso  $< 500$ .

3) En la mezcla polimérica según la invención, en condiciones de procesamiento comparables de P(i) y de P(i)+P(j), el cociente de la cristalinidad  $K(i,j)$  de P(i)+P(j) y de la cristalinidad  $K(i)$  de P(i),  $K(i,j)/K(i)$  es  $> 1,03$ , preferentemente  $> 1,05$ , de forma más preferida  $> 1,1$ , de forma la más preferida  $> 1,2$  y en cada caso  $< 3$ .

4) La proporción A(j) de P(j), relativo a P(i)+P(j) en % en peso, se encuentra en el intervalo  $1 < A(j) < 90$ , preferentemente  $2 < A(j) < 85$ , de forma más preferida  $3 < A(j) < 80$ , de forma la más preferida  $5 < A(j) < 75$ .

5) P(i) presenta un grado de ramificación de  $< 3 \times 10^{-2}$ , preferentemente  $< 1 \times 10^{-2}$ , de forma más preferida  $< 5 \times 10^{-3}$ , de forma la más preferida  $< 1 \times 10^{-3}$  y P(j) presenta un grado de ramificación de  $< 5 \times 10^{-2}$ , preferentemente  $< 1 \times 10^{-3}$ , de forma más preferida  $< 1 \times 10^{-3}$ , de forma la más preferida  $< 1 \times 10^{-4}$ .

6) P(j) presenta una polidispersidad de  $< 30$ , preferentemente  $< 20$ , de forma más preferida  $< 10$ , de forma la más preferida  $< 5$ .

7) P(i) y/o P(j) poseen ramificaciones de cadena larga que presentan un grado de polimerización de  $> 20$ , preferentemente  $> 30$ , de forma más preferida  $> 40$ , de forma la más preferida  $> 50$ .

8) P(i) o las secuencias A de P(i) es una poliolefina, en particular un polipropileno o polietileno tales como VLDPE, LDPE, LLDPE, HDPE, HMWPE, UHMWPE.

9) P(i) es una poliolefina, y P(j) está seleccionado de los siguientes grupos: n-alcanos  $C_nH_{2n+2}$ ; isoalcanos; alcanos cíclicos  $C_nH_{2n}$ ; ceras de polietileno; parafinas y ceras de parafinas de origen mineral tales como parafinas macrocristalinas, intermedias o microcristalinas, parafinas microcristalinas quebradizas, dúctiles, elásticas o plásticas; parafinas y ceras de parafinas de origen sintético; alfa-olefinas hiperramificadas; ceras de polipropileno.

10) P(j) presenta una densidad en  $g/cm^3$  de  $> 0,9$ , preferentemente  $> 0,925$ , de forma más preferida  $> 0,950$ , de forma especial  $> 0,970$ , de forma la más preferida  $> 0,980$  y/o P(j) presenta un punto de fusión o de goteo en  $^{\circ}C$  de  $> 80$ , preferentemente  $> 100$ , de forma más preferida  $> 110$ , en particular  $> 120$ , de forma la más preferida  $> 125$ .

11) La mezcla polimérica según la invención se prepara en forma de una masa fundida termoplástica por medio de un dispositivo de mezclado con acción dispersiva y distributiva, en particular por medio de una extrusora de doble husillo o de una extrusora monohusillo con una parte mezcladora o por medio de una co-amasadora de la marca Buss. Tras su tratamiento, la mezcla puede estar presente en forma de granulado, pellets, polvo,

macro- o microfibras, como lámina, pieza fundida, pieza de colada continua, pieza extruida, pieza termoconformada y similares .

## Ejemplos

5

### Preparación de las mezclas poliméricas

Amasadora de cámara de Brabender

10 A una temperatura de cámara de 170°C, primero se plastificó el polímero P(i) y a la masa fundida de P(i) se adicionó el polímero P(j) durante un periodo de aproximadamente 2 min. La velocidad era de 100 r.p.m, y el tiempo de mezclado total se variaba entre 5 y 10 min. Las temperaturas de masa se encontraban en el intervalo comprendido entre 170 y 195°C, alcanzándose temperaturas de masa cada vez más bajas a medida que aumentaba la proporción de P(j). La mezcla se presionó en una prensa de placas a 180°C para dar láminas de 0,5 mm, se dejó a esta temperatura durante 5 min., y a continuación la prensa se enfrió rápidamente a un caudal de agua de refrigeración máximo.

15

Extrusora de doble husillo

20 Se utilizó una extrusora de doble husillo estrechamente engranado de 30 mm co-rotatoria con 36UD y con una boquilla de extrusión (ver la figura 8). Las temperaturas de carcasa eran G1=60°C (zona de entrada para P(i)), G2=150°C (zona de entrada para P(i)), G3 - G4 = 180°C (zona de fusión), G5 = 180°C (zona de entrada para P(j)), G6 - G7 = 180°C (zona de mezclado), G8 = 180°C (zona de descarga), tobera = 185°C, la velocidad era de 3000 r.p.m. P(i) se dosificó como granulado, a partir de G4 estaba presente una masa fundida homogénea de P(i). En la carcasa 5, se adicionó el polímero P(j) en forma de granulado, que fue fundido rápidamente y mezclado en G6 - G7 para dar una masa fundida homogénea. La adición de P(j) en forma de un polvo ya no dio lugar a un cambio significativo de las propiedades del producto igual que la adición de P(j) en estado ya fundida. Para preparar una mezcla al 7%, las velocidades de dosificación eran de 22 kg/h para P(i) y de 1,655 kg/h para P(j). La masa fundida obtenida se moldeó en placas prensadas, tal como ya se ha descrito en el procedimiento Brabender. Se investigó también la granulación de la cuerda, la cual, a continuación, se podía enfriar a través de un baño María y granular con un dispositivo de granulación para extrusión. A continuación, la masa fundida se moldeó en cintas a través de una tobera ranurada. En total, podían obtenerse mezclas molecular dispersas homogéneas hasta una proporción de P(j) de un 30% de forma relativamente sencilla. A proporciones más altas de P(j), se utilizó una dosificación de P(j) en dos etapas (ver la figura 9). Esto consistió en mezclar una primera parte de P(j) con P(i) hasta obtener una mezcla homogénea y a continuación la segunda parte de P(j) se dosificó a esta mezcla y se mezcló con la misma hasta quedarse homogénea. La reducción de la viscosidad de la masa fundida después del primer proceso de mezclado hizo que la segunda operación de mezclado resultase mucho más fácil. Alternativamente a este proceso, se preparó una primera mezcla en una primera etapa y se granuló para dar un precompuesto o una mezcla básica (ver la figura 10), seguido de una replastificación de dicho precompuesto en una segunda etapa y se adicionó y se mezcló una segunda proporción de P(j). Con esta variante del procedimiento, también era posible obtener altas proporciones de P(j), tales como se necesitan en particular para la preparación de resinas de moldeo (de baja viscosidad).

25

30

35

40

Extrusora monohusillo

45 Se utilizó una extrusora monohusillo de 40 mm (extrusora de moldeo) (ver la figura 11). La zona de entrada se encontraba a temperatura ambiente, las otras zonas a 180°C, y la velocidad era de 250 r.p.m. Los polímeros P(i) y P(j) se mezclaron anteriormente en una mezcladora de tambor, y la mezcla resultante se dosificó a 12,4 kg/h. A través de las zonas de dosificación y mezclado, se fundieron y se mezclaron los componentes. La masa fundida se obtuvo en forma de una cuerda a través de una boquilla de peletización, la cual se pensó en láminas tal como se ha descrito en el proceso Brabender. Las propiedades de los productos en comparación con los productos obtenidos por medio de una extrusora de doble husillo eran claramente peores. Al utilizar una extrusora con piezas de dosificación y mezclado, los resultados eran aproximadamente comparables con los productos obtenidos con el proceso Brabender si se utilizaba un tiempo de mezclado prolongado.

50

55

### Análisis

60 Para el análisis de las propiedades mecánicas, se utilizó un Instron Tensile Tester 4500. Las muestras se troquelaron a partir de las láminas. La longitud de medición era de 13 mm, la anchura de 2 mm y la velocidad de alargamiento de 100 mm/min. Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Perkin-Elmer 7 DSC en muestras de láminas durante el primer proceso de calentamiento como temperaturas de pico a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

Propiedades de las mezclas poliméricas

En la figura 1, se han representado los módulos de elasticidad en función de la proporción de P(j) (cera de PE con un peso molecular de 500 y una polidispersidad P de 1,1) en el caso de LDPE (P(i)) con una densidad de 0,917 g/cm<sup>3</sup> para los distintos procedimientos de mezclado. En todos los casos, se observó un aumento del módulo de elasticidad al aumentar la proporción de P(j), siendo dicho aumento mucho más pronunciado en la preparación de la mezcla polimérica por medio de la extrusora de doble husillo (según la invención) con una pieza de mezclado que en los otros procedimientos de mezclado. Si la mezcla se prepara por medio de una amasadora Brabender (no según la invención), se observa una clara dependencia del tiempo de mezclado. Tras un tiempo de mezclado de 15 min, se obtienen módulos de elasticidad comparativamente altos, mientras que tras un tiempo de mezclado de 5 min, los módulos de elasticidad están mucho más bajos y comparables a los módulos de elasticidad de la extrusión con una extrusora monohusillo. Dichas diferencias en el módulo de elasticidad, así como de las otras propiedades mecánicas tienen por motivo la homogeneidad más o menos pronunciada de la mezcla de P(i) y P(j) y muestran claramente la influencia del procedimiento de mezclado utilizado. Otra ventaja de la utilización de una extrusora de doble husillo radica en que los tiempos de mezclado típicos de 0,5 - 3 min son relativamente cortos, por lo cual la influencia de la degradación térmica es mínima. La diferencia de las propiedades mecánicas a las de las mezclas preparadas por medio de una amasadora Brabender durante un tiempo de mezclado de 15 min debería tener por motivo por lo menos en parte la degradación térmica durante el tiempo de mezclado largo.

En la figura 2, se han indicado las tensiones de deformación permanente para las mezclas preparadas de manera distinta. Aparentemente, este parámetro depende de forma aún más pronunciada del procedimiento de mezclado utilizado. Tras la preparación de la mezcla por medio de una extrusora de doble husillo (según la invención) y, de forma un poco menos pronunciada, también tras la preparación por medio de una amasadora Brabender (no según la invención) a un tiempo de mezclado de 15 min, se observa un aumento pronunciado de la tensión de deformación permanente, mientras que dicho efecto es relativamente pequeño en los otros procedimientos de mezclado.

En la figura 3, se han indicado los alargamientos de rotura de las mezclas preparadas de forma distinta (amasadora Brabender: no según la invención; extrusora monohusillo y extrusora de doble husillo: según la invención). Sorprendentemente, en los mejores procedimientos de mezclado, se obtiene incluso un aumento del alargamiento de rotura con el aumento de la proporción de P(j). Esto es sorprendente, puesto que un aumento del módulo de elasticidad y de la tensión de deformación permanente está asociado a un descenso del alargamiento de rotura. El motivo de dicho efecto es probablemente el hecho de que las heterocristalitas están distribuidas de forma altamente dispersa y se formaron a partir de una mezcla molecular dispersa de P(i) y P(j) y están bien reticulados entre sí, que está presente una estructura de partículas finas respecto a las fases cristalina y amorfa y que no existe una separación de fases entre P(i) y P(j). La ventaja del tratamiento de la mezcla por medio de una extrusora de doble husillo se pone de manifiesto con particular claridad en el comportamiento del alargamiento de rotura de la mezcla.

Otros experimentos análogos se llevaron a cabo con una selección de distintas ceras de PE y parafinas, en los que podía observarse siempre un comportamiento análogo, pero en los que la influencia sobre el MFI y las propiedades mecánicas y térmicas dependían de la cera individual. Se obtuvieron modificaciones análogas de los perfiles de propiedades también con otros PE y PP (utilizándose en este caso ceras de polipropileno).

En la figura 4, se ha representado la influencia de P(j) (cera de PE con un peso molecular de 500 y una polidispersidad P de 1,1) sobre el MFI de P(i) (LDPE). El tipo de preparación de la mezcla polimérica con relación al MFI es de importancia subordinada, obteniéndose en cada caso resultados comparables. Los valores medidos para P(j) de un 30 y 40% se determinaron con un peso de 1 kg y se convirtieron en 3,8 kg, por lo cual representan solamente valores aproximados. En particular para P(j) = 40%, la medición del MFI era muy problemática, puesto que la mezcla de P(i) y P(j) presentaba una viscosidad a 180°C casi cerca de la de agua. Para las mezclas de este tipo, el MFI no es un procedimiento de caracterización adecuado, pero aún así puede demostrarse que el MFI aumenta en ordenes de magnitud, para P(j) = 40% en un factor de aproximadamente 70. Esto permite obtener resinas libremente fundibles. Sin embargo, el aumento del MFI ya es considerable con pequeñas proporciones de P(j). Para P(j) = 3%, el MFI aumenta en un factor de 1,5, para P(j) = 7%, en un factor de aproximadamente 2. Esto permite conseguir otro grado de libertad en el procesamiento de polímeros, en particular de polímeros con un alto peso molecular y conforme a esto una alta viscosidad y conforme a esto un bajo MFI, es decir, una masa fundida P(i) de alto peso molecular puede procesarse adicionando P(j) con la viscosidad de una masa fundida de un peso molecular mucho más bajo, lo cual permite controlar mejor, en particular reducir, por ejemplo las temperaturas de fusión, y hace posible tiempos de proceso más cortos, por ejemplo en el moldeo por inyección, en el que pueden utilizarse también presiones más bajas. Por tanto, un polímero P(i) con un peso molecular alto o muy alto puede procesarse en condiciones que son típicas para un polímero análogo con un peso molecular mucho más bajo, mientras que las propiedades mecánicas ventajosas se mantienen en el producto acabado del polímero de peso molecular alto o muy alto o incluso pueden mejorarse (ver las figuras 1 a 3).

En la figura 5, se ha representado la influencia del peso molecular sobre el incremento del MIF [g/10min], medida a 3,8 kg y 180°C a una proporción de P(j) de un 7%. Los valores medidos se obtuvieron para LDPE (P(i)) y cera de PE (P(j)) con polidispersidades alrededor de 1,1, es decir, para una distribución de pesos moleculares casi monodispersa. A medida que desciende el peso molecular de P(j), puede observarse un fuerte aumento del MFI.

Muchas ceras de PE y parafinas presentan una distribución del peso molecular relativamente ancha con polidispersidades de hasta aproximadamente 20. Su influencia sobre el MFI puede compararse aproximadamente con la relación en la figura 5, si para su peso molecular se utiliza el promedio en peso (idóneamente, el promedio de la viscosidad). Mientras que la influencia del peso molecular de P(j) sobre el MFI es muy pronunciada, las propiedades mecánicas de las ceras de PE con baja polidispersidad que contienen mezclas poliméricas se ven afectadas por el peso molecular de dichas ceras en grado comparablemente menor, no pudiéndose detectar casi ninguna influencia a una proporción de P(j) de un 7% y pesos moleculares de hasta aproximadamente 2000, continuando a aumentar el módulo de elasticidad, la tensión de deformación permanente y el alargamiento de rotura sólo por encima de 2000. A proporciones más altas de las ceras de PE, pesos moleculares más altos son cada vez más ventajosos, lo cual se debe probablemente al hecho de que una separación de fases de P(i) y P(j) al solidificarse la masa fundida se ve dificultada a consecuencia del peso molecular más alto. Esta relación es aplicable también a otras ceras y parafinas.

En la figura 6, se ha representado la influencia de una gama de tipos distintos de ceras de PE y de parafinas sobre el MFI y el módulo de elasticidad de LLDPE de una densidad de  $0,92 \text{ g/cm}^3$ . Las mezclas correspondientes se obtuvieron con P(j) = 7% por medio de una amasadora Brabender a un tiempo de mezclado de 10 min, es decir, los valores absolutos de los módulos de elasticidad son típicamente más altos al extruirse las mezclas, pero una comparación de los efectos de los tipos distintos es también perfectamente posible en estas condiciones.

Los tipos investigados presentaban pesos moleculares en el intervalo comprendido entre 300 y 7000 g/mol a distribuciones del peso molecular en parte muy anchas, densidades en el intervalo comprendido entre 0,89 y  $0,99 \text{ g/cm}^3$ , puntos de fusión en el intervalo comprendido entre 50 y  $132^\circ\text{C}$  (ceras pueden presentar también puntos de fusión distintos) y viscosidades a temperaturas comprendidas entre  $140$  y  $150^\circ\text{C}$  en el intervalo comprendido entre 6 y  $30.000 \text{ cP}$ . La influencia del peso molecular de los polímeros P(j) sobre el MFI ya se ha mencionado, y la influencia de la viscosidad es comparable. Si P(j) se mantiene constante, la influencia sobre el aumento relativo del MFI en distintos P(i), tales como HDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE, EVA, PP, etc., es comparable. Sin embargo, existen diferencias en algunos casos grandes en el efecto de distintos P(j), al mantenerse P(i) constante, con relación a las propiedades mecánicas así como en el efecto de un P(i) individual en combinación con distintos P(i). En la investigación de las regularidades que sirven de base, se encontraron las siguientes tendencias, pudiendo ocurrir, sin embargo, siempre variaciones y excepciones y siendo importantes también las condiciones de procesamiento y cristalización. Una alta densidad de P(j) está relacionada con el punto de fusión, en particular a una distribución del peso molecular estrecha de P(j), y da lugar a una cristalinidad claramente aumentada de la mezcla con P(i), aumentando el módulo de elasticidad y la tensión de deformación permanente, lo cual es el caso también, sorprendentemente, a una distribución del peso molecular ancha, aunque el efecto es normalmente menos pronunciado, por lo cual se prefieren las distribuciones del peso molecular con polidispersidades de  $< 20$ , en particular  $< 15$ , más preferentemente  $< 10$ . Para las ceras, la distribución del peso molecular es a menudo desconocida, pero se refleja en la anchura del intervalo de fusión o reblandecimiento, prefiriéndose los intervalos estrechos. En la combinación de un P(j) con distintos P(i), la relación del grado de polimerización de la longitud de secuencia de P(i), DP(P(i)), al grado de polimerización de P(j), DP(P(j)), o equivalentemente a dicha relación, la relación del peso molecular de la longitud de secuencia de P(i) al peso molecular de P(j) es un parámetro central como lo es también la anchura de las distribuciones de DP(P(i)) y DP(P(j)). Si DP(P(i)) y DP(P(j))s son monodispersos e idénticos, las condiciones para una heterocristalización ventajosa están obviamente presentes, igual que cuando las polidispersidades son similares, mientras la polidispersidad no sea demasiado alta. Si por ejemplo  $1 < Q < 10$ , en el que Q significa DP(P(i))/DP(P(j)), también puede tener lugar una heterocristalización, en la que los puntos de fusión de las heterocristalitas corresponde aproximadamente al punto de fusión de P(i), es decir, las heterocristalitas pueden presentar también un punto de fusión mucho más alto que P(j), en las que la diferencia puede ser en cualquier caso también  $30$  ó  $40^\circ\text{C}$  y más. Cuando Q es  $> 10$ , una heterocristalización sigue siendo posible, pero la tendencia a una separación de fases aumenta, en particular con mayores proporciones de P(j). La separación de fases puede suprimirse por lo menos en parte por medio de una alta velocidad de enfriamiento, pero puede todavía tener lugar posiblemente también a temperatura ambiente, en particular a altas proporciones de P(j) y a bajos pesos moleculares de P(j), por lo cual las parafinas que presentan altas proporciones de cadena muy corta pueden ser desventajosas. De interés particular son valores de Q de  $> 1$ . En este caso, P(j) forma cristalitas de un mayor espesor de lámina que P(i), en las que las secuencias de cadena más larga de la distribución de las longitudes de secuencias de P(i) forman heterocristalitas preferentemente con P(j). Esto aumenta el punto de fusión de P(i), puesto que la temperatura de fusión  $T_m$  aumenta con el espesor de lámina. En la figura 7, se han trazado las temperaturas de fusión de las ceras de PE en función del peso molecular así como las temperaturas de fusión de PE en función del peso molecular de las secuencias de PE. Por dicha figura, puede apreciarse en qué condiciones el punto de fusión de PE puede aumentarse por adición de P(j).

Leyenda:

- 1) Extrusora de tratamiento
- 2) Dispositivo de dosificación de sólidos para P(i)
- 3) Dispositivo de dosificación de sólidos para P(j)
- 4) Boquilla de extrusión
- 5) Segundo dispositivo de dosificación de sólidos para P(j)



## ES 2 370 640 T3

- 6) Precompuesto o mezcla básica de P(i) y P(j)
- 7) Extrusora monohusillo
- 8) Dispositivo de dosificación de sólidos para una mezcla de polvos de P(i) y P(j)

## REIVINDICACIONES

1. Mezcla polimérica, que contiene por lo menos un primer polímero sintético P(i) y por lo menos un segundo polímero P(j) y, si se desea, un agente de hinchamiento para P(i) y/o P(j), caracterizada porque el polímero P(i) presenta un grado de polimerización DP(P(i)) de  $> 500$  y por lo menos un tipo de secuencias cristalizables A con un grado de polimerización DP(P(i)) de dichas secuencias de  $> 20$  y el polímero P(j) está constituido por las mismas unidades monoméricas que las secuencias A de P(i) y el grado de polimerización DP(P(j)) de P(j) es de  $20 < DP(P(j)) < 500$  y la mezcla polimérica presenta una red formada por una mezcla molecular dispersa que contiene P(i) y P(j) con heterocristalización, en la que el grado de polimerización de las secuencias cristalizables se determina midiendo los puntos de fusión con un aparato Perkin-Elmer 7 DSC en muestras de láminas durante el primer proceso de calentamiento como temperaturas de pico a una velocidad de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
2. Mezcla polimérica según la reivindicaciones 1, caracterizada porque en condiciones de procesamiento comparables de P(i) y de P(i) + P(j),
- (a) para el cociente del módulo de elasticidad  $E(i,j)$  de P(i) + P(j) y del módulo de elasticidad  $E(i)$  de P(i), es válida la siguiente relación:  $1,1 < E(i,j)/E(i) < 4$ ; y/o
- (b) para el cociente de la tensión de deformación permanente  $sy(i,j)$  de P(i) + P(j) y de la tensión de deformación permanente de P(i), es válida la siguiente relación:  $1,1 < sy(i,j)/sy(i) < 3,0$ ; y, si se desea,
- (c) a una proporción A(j) de P(j), relativa a P(i)+P(j) en % en peso, dentro del intervalo  $1 < A(j) < 15$ , para el cociente del alargamiento de rotura  $eb(i,j)$  de P(i)+P(j) y del alargamiento de rotura  $eb(i)$  de P(i), es válida la siguiente relación:  $1,01 < eb(i,j)/eb(i) < 1,5$ ,
- utilizándose para el análisis del módulo de elasticidad, de la tensión de deformación permanente y del alargamiento de rotura un Instron Tensile Tester 4500, troquelándose las muestras a partir de láminas, y siendo la longitud de medición de 13 mm, la anchura de 2 mm y la velocidad de alargamiento de 100 mm/min.
3. Mezcla polimérica según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque para el cociente del MFI(i,j) de la mezcla de P(i) + P(j) y del MFI(i) de P(i) es válida la siguiente relación:  $1,2 < \text{MFI}(i,j)/\text{MFI}(i) < 500$ .
4. Mezcla polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque en condiciones de procesamiento comparables de P(i) y de P(i)+P(j), el cociente de la cristalinidad  $K(i,j)$  de P(i)+P(j) y de la cristalinidad  $K(i)$  de P(i) es válida la siguiente relación:  $1,03 < K(i,j)/K(i) < 3$ , siendo determinada la cristalinidad midiendo los puntos de fusión con un aparato Perkin-Elmer 7 DSC en muestras de láminas durante el primer proceso de calentamiento como temperaturas de pico a una velocidad de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
5. Mezcla polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la proporción A(j) de P(j), relativa a P(i) + P(j) en % en peso, se encuentra en el intervalo  $1 < A(j) < 90$ .
6. Mezcla polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque P(i) presenta un grado de ramificación de  $< 3 \times 10^{-2}$  y P(j) un grado de ramificación de  $< 5 \times 10^{-2}$ .
7. Mezcla polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque P(j) presenta una polidispersidad de  $< 30$ .
8. Mezcla polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque P(i) y/o P(j) presentan ramificaciones de cadena larga que presentan un grado de polimerización de  $> 20$ .
9. Mezcla polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque P(i) o las secuencias A de P(i) es una poliolefina.
10. Mezcla polimérica según la reivindicación 9, caracterizada porque P(i) o las secuencias A de P(i) es un polipropileno o polietileno.
11. Mezcla polimérica según la reivindicación 10, caracterizada porque P(i) o las secuencias A de P(i) se seleccionan de entre el grupo constituido por VLDPE, LDPE, LLDPE, HDPE, HMWPE y UHMWPE.
12. Mezcla polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque P(i) es una poliolefina y P(j) se selecciona de entre los siguientes grupos: n-alcános  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ; isoalcános; alcános cíclicos  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ; ceras de polietileno; parafinas y ceras de parafinas de origen mineral, tales como parafinas macrocristalinas, intermedias o microcristalinas, parafinas microcristalinas quebradizas, dúctiles, elásticas o plásticas; parafinas y ceras de parafinas de origen sintético; alfa-olefinas hiperramificadas; ceras de polipropileno.

## ES 2 370 640 T3

13. Mezcla polimérica según una de las reivindicaciones anteriores 9 a 11, caracterizada porque P(j) presenta una densidad en  $\text{g/cm}^3$  de  $> 0,9$  y/o P(j) presenta un punto de fusión o de goteo en  $^{\circ}\text{C}$  de  $> 80$ .
- 5 14. Mezcla polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la mezcla polimérica se prepara en forma de una masa fundida termoplástica por medio de un dispositivo de mezclado con acción dispersiva y distributiva.
- 10 15. Mezcla polimérica según la reivindicación 14, caracterizada porque la mezcla polimérica se prepara por medio de una extrusora de doble husillo o de una extrusora monohusillo con una pieza de mezclado o una co-amasadora de la marca Buss.
16. Mezcla polimérica según la reivindicación 14 ó 15, caracterizada porque la mezcla polimérica está presente, tras su tratamiento, en forma de granulado, pellets, polvo, macrofibras o microfibras, como lámina, pieza fundida, pieza de colada continua, pieza extruida, pieza termoconformada y similares.

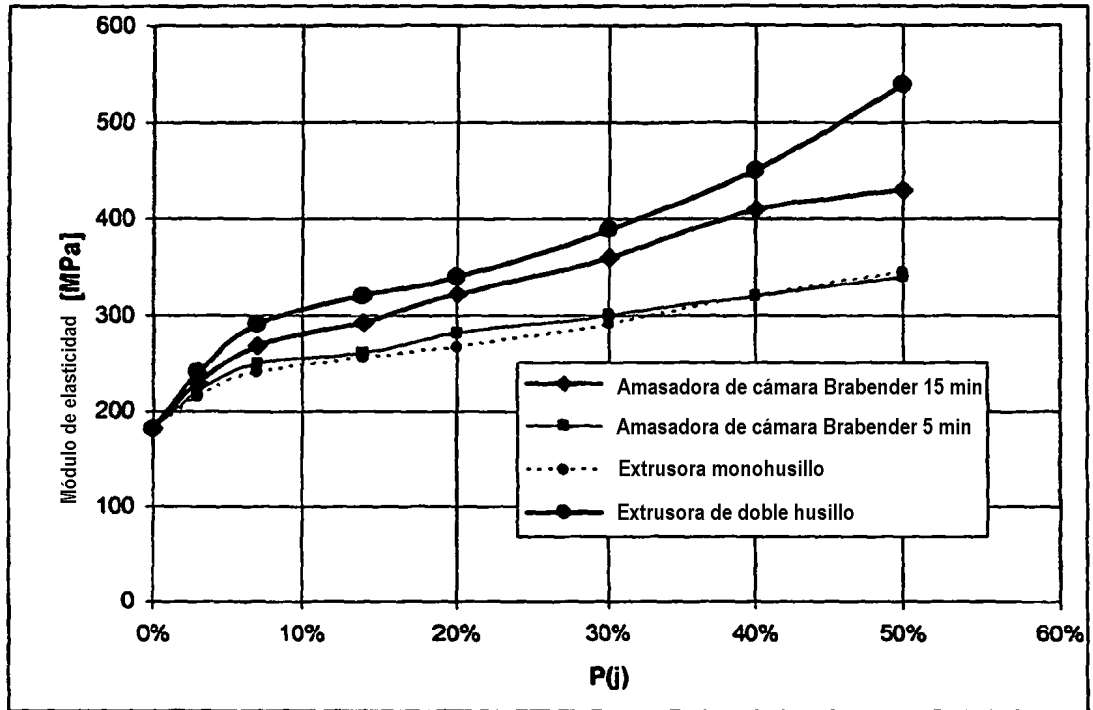


Figura 1

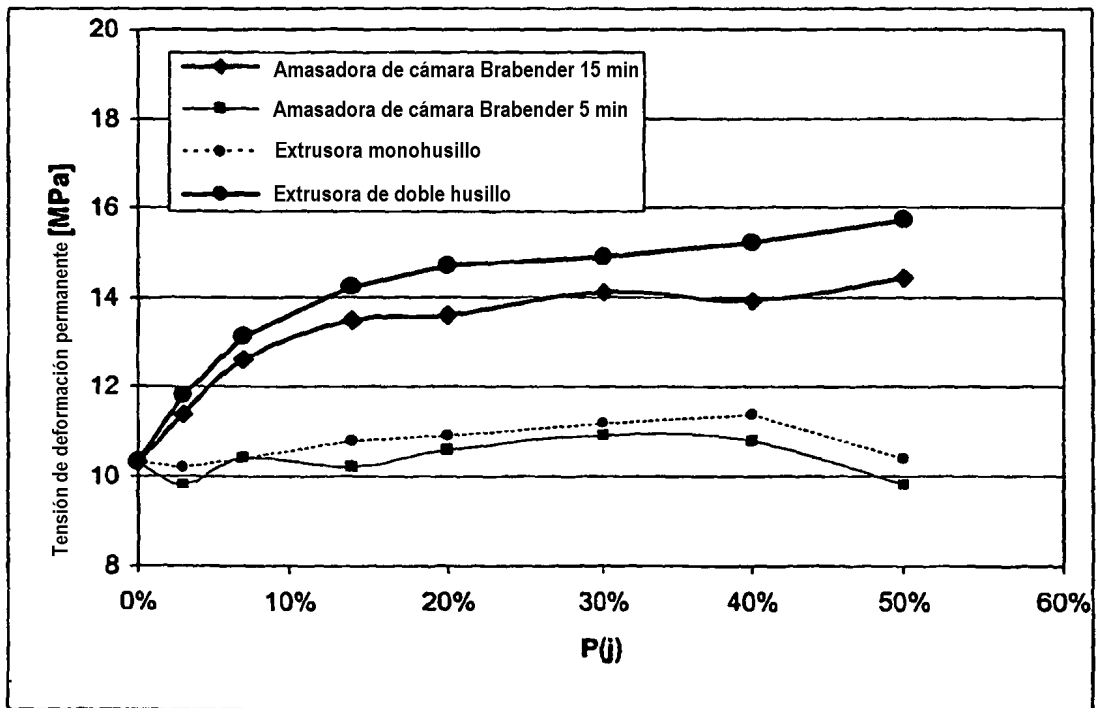


Figura 2

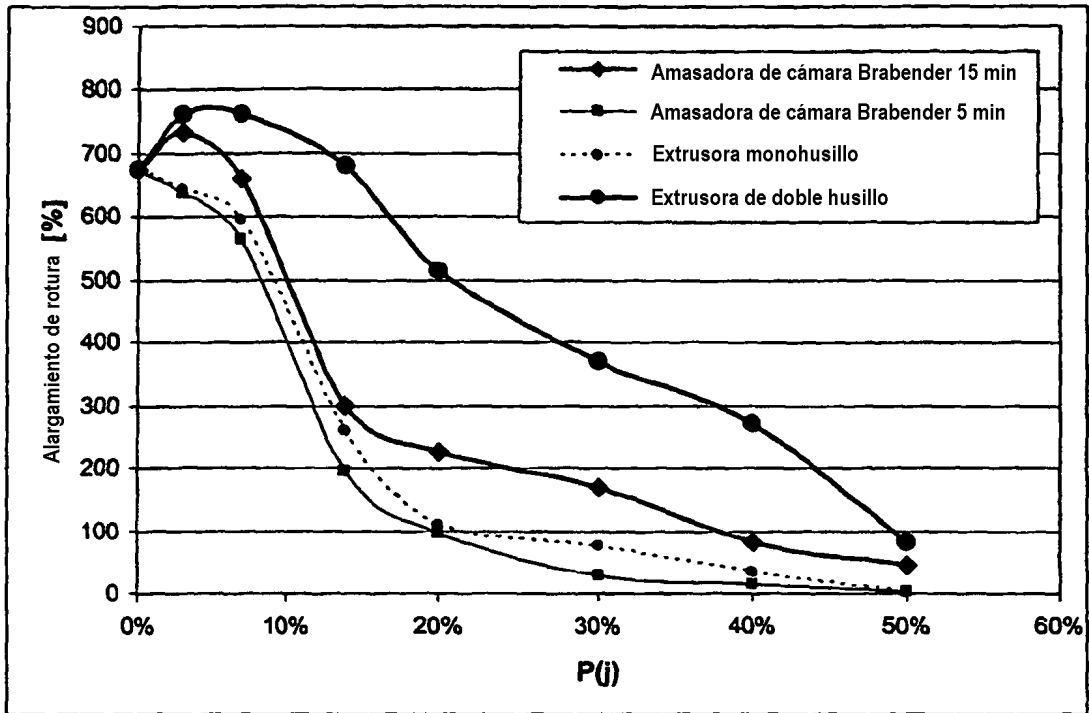


Figura 3

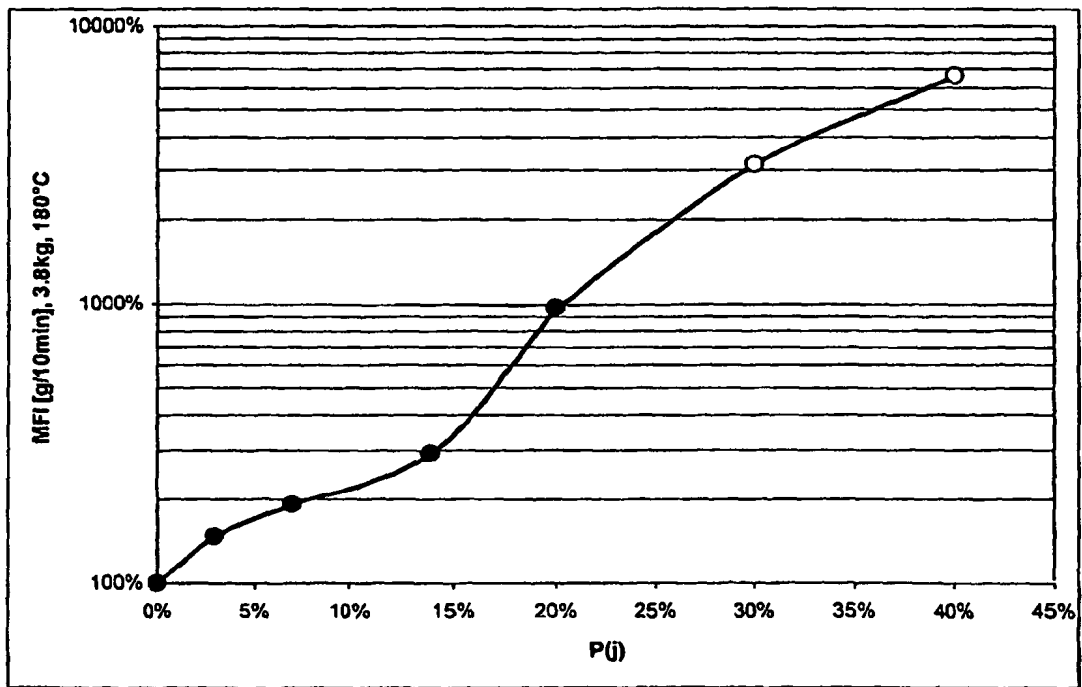


Figura 4

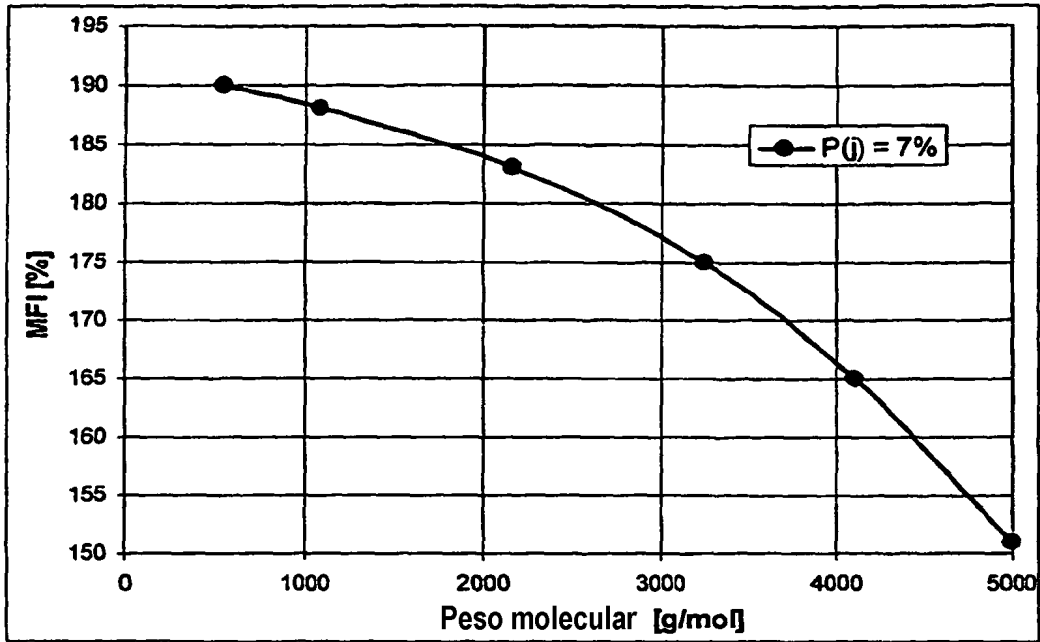


Figura 5

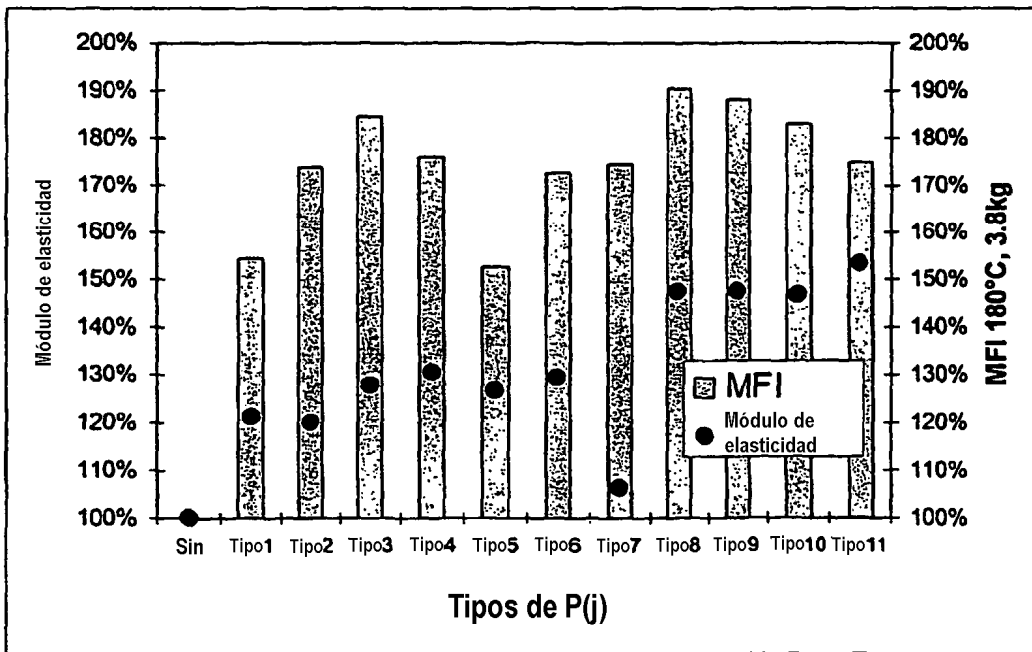


Figura 6

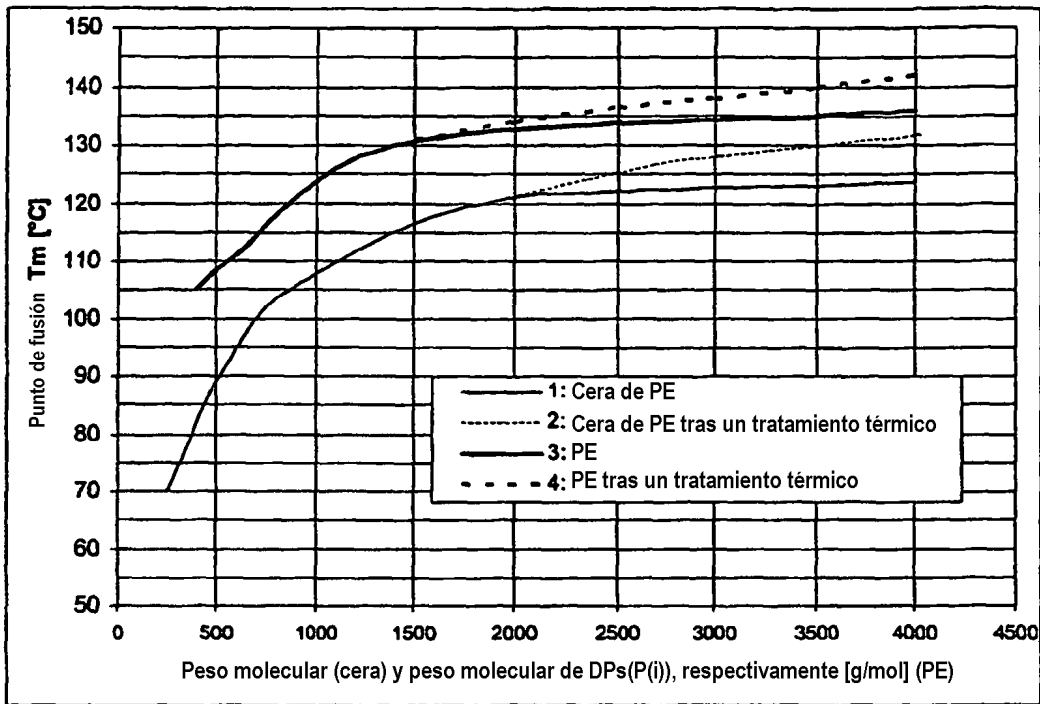


Figura 7

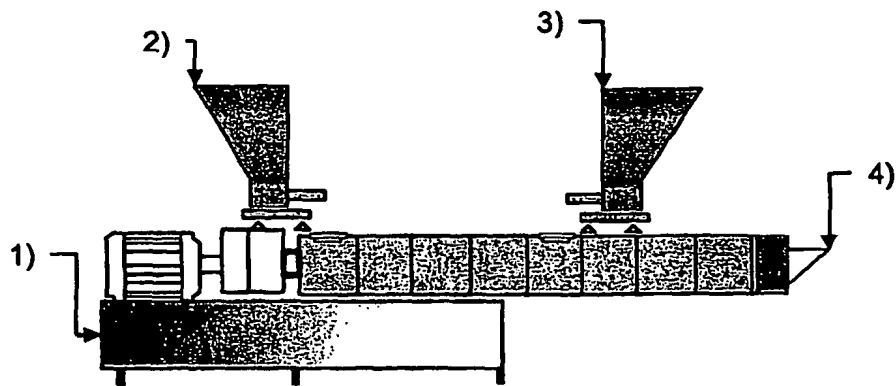


Figura 8

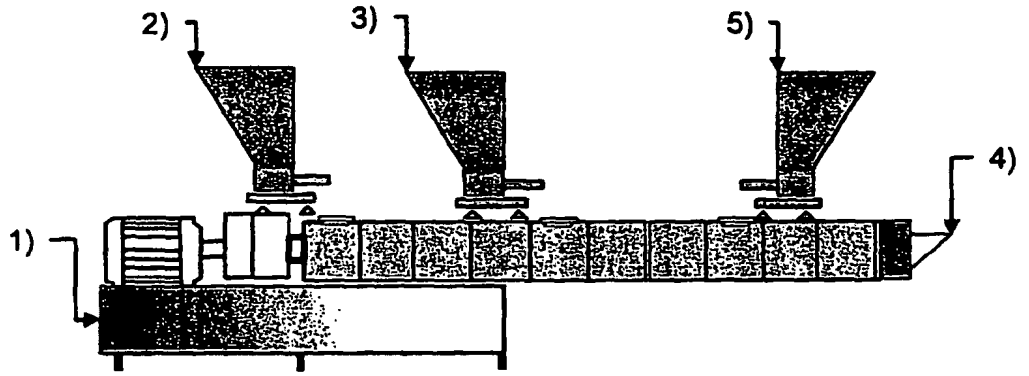


Figura 9

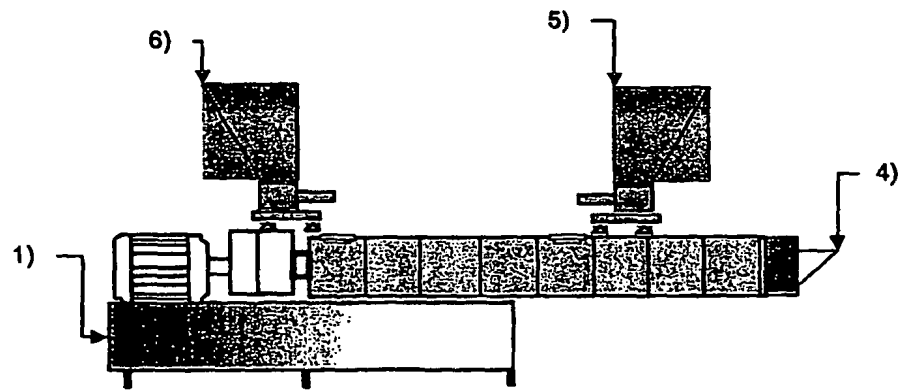


Figura 10



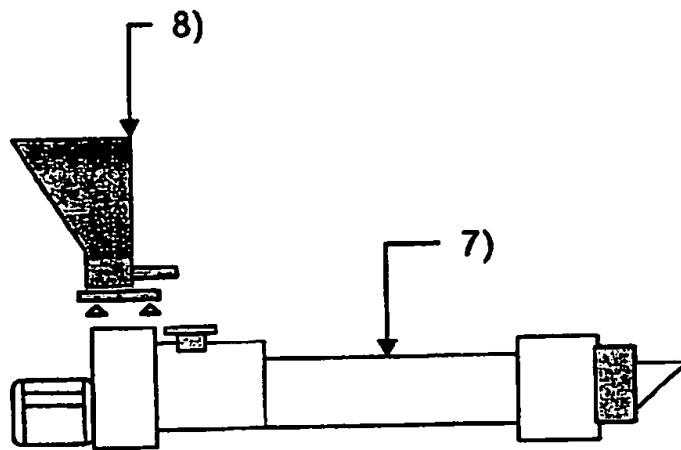


Figura 11