(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 633 308**

(51) Int. CI.:

C08K 3/22 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2012 PCT/GB2012/051758**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13011330**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2012 E 12738169 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2734581**

(54) Título: **Materiales poliméricos**

(30) Prioridad:

21.07.2011 US 201161572292 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.09.2017

(73) Titular/es:

COLORMATRIX HOLDINGS, INC. (100.0%)
Corporation Service Company 2711 Centerville Road Suite 400
Wilmington, DE 19808, US

(72) Inventor/es:

BRANNON, PHILIP;
CARMICHAEL, ADRIAN;
ADOCHIO, WILLIAM;
GAUDET, GREGORY;
RARDON, DANIEL y
STILL, MARK

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Materiales poliméricos.

Esta invención se refiere a materiales poliméricos y, en particular, aunque no exclusivamente, se refiere a poliésteres para uso en la fabricación de lámina o embalaje.

Muchos envases de plástico, tales como los fabricados de poli(tereftalato de etileno) (PTE) y usados en recipientes para bebidas, se conforman por moldeado por soplado y recalentamiento u otras operaciones que requieren ablandamiento por calor del polímero.

En moldeado por soplado y recalentamiento, las preformas de botella, que son moldeadas por inyección con forma de tubo de ensayo, se calientan por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero y se colocan después en un molde de botella para recibir aire presurizado por su extremo abierto. Esta tecnología se conoce en la técnica, como se muestra, por ejemplo, en Patente de EE.UU. Nº 3.733.309, incorporada en la presente memoria como referencia. En una operación de moldeado por soplado, típica, se usa en general energía de radiación de calentadores de infrarrojos de cuarzo para recalentar las preformas.

En la preparación de recipientes de envasado usando operaciones que requieren ablandamiento por calor del polímero, el tiempo de recalentamiento o el tiempo requerido para que la preforma alcance la temperatura apropiada para el moldeado por soplado y estirado (también denominado el tiempo de calentamiento), afecta tanto a la productividad como a la energía requerida. Como el equipo de tratamiento ha mejorado, ha llegado a ser posible producir más unidades por unidad de tiempo. Así, es deseable proporcionar composiciones de poliéster que proporcionen propiedades de recalentamiento mejoradas, por recalentamiento más rápido (velocidad de recalentamiento aumentada) o con menos energía de recalentamiento (eficacia de recalentamiento mejorada) o ambos comparado con las composiciones de poliéster convencionales.

Las propiedades de recalentamiento ya mencionadas varían con las características de absorción del propio polímero. Las lámparas de calor usadas para recalentar las preformas de polímero, tales como lámparas de infrarrojos de cuarzo, presentan un amplio espectro de emisión de luz, con longitudes de onda oscilando de aproximadamente 500 nm a más de 1.500 nm. Sin embargo, los poliésteres, especialmente PTE, absorben radiación electromagnética escasamente en la región de 500 nm a 1.500 nm. Así, para maximizar la absorpción de energía de las lámparas y aumentar la velocidad de recalentamiento de la preforma, a veces se añaden materiales que aumenten la absorción de energía infrarroja a PTE. Desafortunadamente, estos materiales tienden a presentar un efecto negativo sobre el aspecto visual de los recipientes de PTE, por ejemplo, aumentando el nivel de turbidez y/o causando que el artículo presente un aspecto oscuro. Además, puesto que los compuestos con absorbancia en el intervalo de longitud de onda de la luz visible (400 nm a 780 nm) parecen coloreados al ojo humano, los materiales que absorben y/o dispersan la luz visible impartirán color al polímero.

Se ha usado una variedad de compuestos absorbentes de cuerpos negros y grises como agentes de recalentamiento para mejorar las características de recalentamiento de las preformas de poliéster bajo lámparas de recalentamiento. Estos aditivos de recalentamiento convencionales incluyen negro de carbón, grafito, metal antimonio, óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, compuestos de hierro inertes, pigmentos de espinela y tintes que absorben en el infrarrojo. La cantidad de compuesto absorbente que puede añadirse a un polímero está limitada por su impacto sobre las propiedades visuales del polímero, tales como brillo, que puede expresarse como un valor L*, y color, que se mide y expresa por los valores a* y b*.

Para retener un nivel aceptable de brillo y color en la preforma y los artículos soplados resultantes, se puede disminuir la cantidad de aditivo de recalentamiento, que a su vez disminuye las velocidades de recalentamiento. Así, el tipo y la cantidad de aditivo de recalentamiento añadida a una resina de poliéster puede ajustarse para alcanzar el equilibrio deseado entre aumentar la velocidad de recalentamiento y retener niveles de brillo y color aceptables.

La patente de EE.UU. 2010/0184901 (Adochio) incluye una descripción genérica relativa a composiciones que absorben en el infrarrojo incoloras, transparentes, que comprenden nanopartículas. Describe partículas de óxido de tungsteno que pueden incorporar elementos seleccionados de: H, He, metales alcalinos, metales alcalino-térreos, elementos de tierras raras, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi y I. Además, describe intervalos para tamaños de partícula para los materiales descritos y oscilan para niveles de carga. El documento sugiere que las partículas descritas pueden dispersarse en un aglutinante que puede seleccionarse de composiciones termoplásticas, composiciones termoestables, composiciones de curado por radiación, así como composiciones que comprenden un alcóxido de metal. Se dice que las resinas termoplásticas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliolefinas, poliestirenos, polímeros de vinilo, polímeros acrílicos y copolímeros y mezclas de los mismos. Las resinas termoendurecibles adecuadas pueden seleccionarse de, por ejemplo, poliéster, poliuretano o poliéter, saturado o insaturado, acrílico, polímeros a base de polivinilo, celulósicos, de acrilato, a base de silicio, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos y pueden contener grupos reactivos tales como grupos epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, amido, carbamato y carboxilato, entre otros, incluyendo mezclas de los mismos. Se dice que las composiciones curables por radiación adecuadas

incluyen: oligómeros y polímeros curables por radiación, incluyendo uretanos (met)acrilados (es decir, (met)acrilatos de uretano), resinas epoxídicas (met)acriladas (es decir, (met)acrilatos epoxídicos), poliésteres (met)acrilados (es decir, (met)acrilatos de poliéster), melamina (met)acrilada (es decir, (met)acrilatos de melamina), compuestos (met)acrílicos (met)acrilados, siliconas (met)acriladas, poliéteres (met)acrilados (es decir, (met)acrilatos de poliéter), (met)acrilatos de vinilo y aceites (met)acrilados.

La patente de EE.UU. 2010/184901 también defiende el uso de los materiales descritos en la producción de composiciones de recubrimiento y en la producción de artículos, tales como lámina, película, botellas, bandejas, otro embalaje, varillas, tubos, cubiertas, fibras y artículos moldeados por inyección.

La patente de EE.UU. 2010/184901 no incluye ningún ejemplo específico.

Aunque está claro que hay muchos materiales que pueden incorporarse en preformas de poliéster para producir suficiente recalentamiento, es un reto actual conseguir suficiente recalentamiento, mientras se mantienen propiedades ópticas convenientes de las preformas (y botellas sopladas de ahí). En particular, es difícil proporcionar suficiente recalentamiento sin excesivo (e inaceptable) oscurecimiento o coloración del poliéster. Esto es relevante en particular en el caso de que las preformas se tengan que usar para fabricar recipientes de líquidos tales como botellas para bebidas, especialmente para uso para contener agua mineral, donde una alta transparencia y una ausencia de color (o presencia de un color azulado pálido) son consideradas deseables y/o esenciales.

La transparencia se presenta normalmente como L* en el sistema CIELAB, siendo 100 el más claro y siendo 0 el más oscuro. Por lo tanto, es deseable alta L*. Además, es deseable que b* esté próxima a cero o sea ligeramente negativa y que a* esté próxima a cero.

Se vende un aditivo de recalentamiento de carbono activado comercialmente disponible en Polytrade con la referencia U1. Mientras el nivel de recalentamiento conseguido es aceptable, es difícil aumentar el nivel de recalentamiento sin oscurecimiento y/o coloración indeseable del polímero.

Se describen aditivos de recalentamiento de nitruro de titanio, comercialmente disponibles, en la patente internacional WO 2005/095516 (ColorMatrix) y la patente internacional WO 2007/064312 (Eastman). A los niveles propuestos, el recalentamiento es adecuado; sin embargo, si se usa más nitruro de titanio en un intento para potenciar el recalentamiento, se reduce L*, b* llega a ser demasiado negativa (es decir, el azulado del polímero es demasiado intenso) y por consiguiente se requiere añadir tóneres para contrarrestar el efecto. Sin embargo, la adición de tóneres disminuye desventajosamente además L*.

Además, los agentes de recalentamiento se usan en láminas para mejorar el recalentamiento de las láminas durante el termoconformado.

Es un objeto de realizaciones preferidas de la presente invención proporcionar aditivos de recalentamiento ventajosos para preformas, recipientes y/o láminas.

Es un objeto de realizaciones preferidas de la invención, proporcionar un aditivo para preformas de poliéster que presenten un recalentamiento mejorado con un impacto reducido sobre la transparencia y/o L*.

Es un objeto de realizaciones preferidas de la invención, proporcionar un aditivo para preformas de poliéster que presente un recalentamiento mejorado con un impacto reducido sobre la transparencia y/o L* junto con una b* que esté próxima a cero y/o que no sea demasiado positiva como para impartir un color amarillo indeseable y/o que no sea demasiado negativa como para impartir un efecto azulado demasiado intenso.

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un artículo como se describe en la reivindicación 1.

Preferiblemente, dicho artículo es una preforma para un recipiente.

Las partículas de óxido de tungsteno pueden tener la fórmula general WOx donde 2,2<=x<=2,999, tal como 2,65<=x<=2,95. Las partículas de óxido de tungsteno pueden tener la fórmula general MxWyOz donde M es uno o más elementos seleccionados de: H, He, metales alcalinos, metales alcalino-térreos, elementos de tierras raras, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi y I; W es tungsteno; O es oxígeno; 0,001<=x/y<=1, tal como 0,001<=x/y<=0,1 y 2,2<=z/y<=2,999, tal como 2,65<=z/y<=2,95. En algunas realizaciones, donde las partículas de óxido de tungsteno tienen la fórmula general MxWyOz, z/y es 2,72 o 2,9. Una referencia a 2,9 cubre tanto 2,90 como 2,92.

Preferiblemente, dichas partículas de óxido de tungsteno son de fórmula $WO_{2,72}$ o $WO_{2,9}$. Se ha encontrado que dichas partículas de óxido de tungsteno son sorprendentemente ventajosas sobre agentes de recalentamiento a base de nitruro de titanio y de carbono, comercialmente disponibles, en términos de realización de recalentamiento, L* y/o b*. En una realización, dichas partículas de óxido de tungsteno pueden tener la fórmula $WO_{2,90;}$ en otra realización, dichas partículas de óxido de tungsteno pueden tener la fórmula $WO_{2,92.}$

Se prefieren especialmente partículas de óxido de tungsteno de fórmula $WO_{2,72}$. Se ha encontrado que este material presenta propiedades excepcionales de recalentamiento y ópticas cuando se incorpora en las preformas, como se

describe además en los ejemplos específicos que siguen.

Dichas partículas de óxido de tungsteno comprenden preferiblemente al menos 70% en peso, al menos 80% en peso, al menos 90% en peso, al menos 95% en peso, al menos 99% en peso o, especialmente, aproximadamente 100% en peso de $WO_{2,72}$.

Una referencia a "ppm" en la presente memoria se refiere a “partes por millón en peso”.

Dicha composición polimérica (especialmente dicha composición de poliéster) puede incluir 12 a 150 ppm, preferiblemente 12 a 100 ppm, más preferiblemente 12 a 50 ppm, especialmente 20 a 50 ppm de partículas de óxido de tungsteno, especialmente $WO_{2,72}$.

Dicho óxido de tungsteno se dispersa de manera homogénea sustancialmente preferiblemente en toda la composición de polímero (especialmente dicha composición de poliéster) y/o por un polímero de poliéster como se describe de ahora en adelante.

Se conforma convenientemente al menos 80% en peso, al menos 90% en peso, al menos 95% en peso o al menos 99% en peso de dicho artículo (especialmente dicha preforma) de dicha composición de polímero (especialmente dicha composición de poliéster). Dicho artículo (especialmente dicha preforma) consiste preferiblemente esencialmente en dicha composición de poliéster.

Dicho artículo (especialmente dicha preforma) puede incluir 5 a 150 ppm, convenientemente 12 a 150 ppm, convenientemente 12 a 150 ppm, preferiblemente 12 a 100 ppm, más preferiblemente 12 a 50 ppm, especialmente 20 a 50 ppm de partículas de óxido de tungsteno, especialmente $WO_{2,72}$.

Dicha preforma presenta convenientemente un peso en el intervalo 12 g a 1.200 g, preferiblemente en el intervalo 15 a 40 g, más preferiblemente en el intervalo 18 a 40 g. Dicha preforma puede incluir 0,00009 g a 0,006 g de partículas de óxido de tungsteno, especialmente $WO_{2,72}$.

Dicha composición de polímero es preferiblemente dicha composición de poliéster. Dicha composición de poliéster incluye preferiblemente al menos 70% en peso, al menos 80% en peso, al menos 90% en peso, al menos 95% en peso, al menos 98% en peso o al menos 99% en peso de un polímero de poliéster. Dicha composición de poliéster puede incluir menos de 99,99% en peso o menos de 99,95% en peso de polímero de poliéster.

Ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen uno o más de: PTE, poli(naftalato de etileno) (PNE), poli[tereftalato de (1,4-ciclohexilenodimetileno)] (PTC), poli(etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexilenodimetileno) (PETG), copoli(1,4-ciclohexilenodimetileno/tereftalato de etileno) (PCTG), poli(tereftalato-co-isoftalato de 1,4-ciclohexilenodimetileno) (PCTA), poli(tereftalato-co-isoftalato de etileno) (PETA) y sus mezclas o sus copolímeros. Ejemplos de poliésteres adecuados incluyen los descritos en la Patente de EE.UU. Nº 4.359.570, incorporada en la presente memoria como referencia en su totalidad.

El término poliéster también está destinado a incluir derivados de poliéster, incluyendo, pero no limitándose a, poliéter-ésteres, poliéster-amidas y polieteréster-amidas. Por lo tanto, por simplicidad, en toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los términos poliéster, poliéter-éster, poliéster-amida y polieteréster-amida se pueden usar de manera indistinta y se refieren típicamente como poliéster.

Preferiblemente, dicho polímero de poliéster comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, PTE, PNE y copolímeros o mezclas de los mismos. Dicho polímero de poliéster preferiblemente comprende, más preferiblemente consiste esencialmente en, poli(tereftalato de etileno) (PTE).

Convenientemente, polímero de poli(tereftalato de alquileno) o polímero de poli(naftalato de alquileno) significa un polímero con unidades de poli(tereftalato de alquileno) o unidades de poli(naftalato de alquileno) en una cantidad de al menos 60 % en moles basado en los moles totales de unidades en el polímero, respectivamente. Así, el polímero puede contener unidades tereftalato o naftalato de etileno en una cantidad de al menos 85 % en moles o al menos 90 % en moles o al menos 92 % en moles o al menos 96 % en moles, cuando se mide por el % en moles de ingredientes en el polímero acabado. Así, un polímero de poli(tereftalato de etileno) puede comprender un copoliéster de unidades de tereftalato de etileno y otras unidades derivadas de un alquilenglicol o arilglicol con un ácido dicarboxílico alifático o arildicarboxílico.

El poli(tereftalato de etileno) puede fabricarse haciendo reaccionar un componente de diácido o diéster que comprende al menos 60 % en moles de ácido tereftálico o tereftalato de dialquilo C1 - C4 o al menos 70 % en moles o al menos 85 % en moles o al menos 90 % en moles y para muchas aplicaciones al menos 95 % en moles y un componente diol que comprende al menos 60 % en moles de etilenglicol o al menos 70 % en moles o al menos 85 % en moles o al menos 90 % en moles y para muchas aplicaciones, al menos 95 % en moles. Es preferible que el componente diácido sea ácido tereftálico y el componente diol sea etilenglicol. El porcentaje en moles para todos los componentes diácidos totales 100 % en moles y el porcentaje en moles para todos los componentes dioles totales 100 % en moles.

Como se usa en la presente memoria, un "tamaño de partícula d_{50}" es el diámetro medio, donde el 50% del volumen está constituido por partículas más grandes que el valor d_{50} indicado y el 50% del volumen está constituido por partículas más pequeñas que el valor d_{50} indicado. Como se usa en la presente memoria, el tamaño medio de partícula es el mismo que el tamaño de partícula d_{50}.

Dichas partículas de óxido de tungsteno presentan convenientemente un d_{50} menor que 50 µm, preferiblemente menor que 25 µm, más preferiblemente menor que 10 µm y, especialmente, 5 µm o menos. En algunas realizaciones, dichas partículas pueden presentar un d_{50} menor que 2 µm, menor que 1 µm, menor que 0,1 µm o menor que 0,05 µm. El d_{50} de dichas partículas puede ser mayor que 0,001 µm o mayor que 0,010 µm. El d_{50} puede medirse como se describe en la presente memoria.

Menos de 5% en peso, menos de 3% en peso o menos de 1% en peso de dichas partículas de óxido de tungsteno presentan un tamaño de partícula medido como se describe en la presente memoria de más de 100 µm. Preferiblemente, al menos 99% en peso, más preferiblemente aproximadamente 100% en peso de dichas partículas de óxido de tungsteno presenta un tamaño menor que 20 µm, preferiblemente menor que 10 µm, más preferiblemente menor que 5 µm.

La distribución de tamaño de partícula puede expresarse por "intervalo (S)," donde S se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S = (d_{90}-d_{10})/d_{50}$$

donde d_{90} representa un tamaño de partícula en el que el 90% del volumen está constituido por partículas con un diámetro más pequeño que el d_{90} indicado y d_{10} representa un tamaño de partícula en el que el 10% del volumen está constituido por partículas con un diámetro más pequeño que el d_{10} indicado y d_{50} representa un tamaño de partícula en el que el 50% del volumen está constituido por partículas con un diámetro mayor que el valor d_{50} indicado y el 50% del volumen está constituido por partículas con un diámetro menor que el valor d_{50} indicado.

Pueden preferirse las distribuciones de tamaño de partícula de partículas de óxido de tungsteno en las que el intervalo (S) es de 0 a 10 o de 0 a 5 o de 0,01 a 2, por ejemplo.

El impacto de las partículas de óxido de tungsteno sobre el color de una composición de polímero, por ejemplo, poliéster, puede valorarse usando la escala CIE L*a*b* donde L* oscila de 0 a 100 y mide oscuro a claro. El color puede valorarse como se describe en la presente memoria. Dicho artículo (especialmente dicha preforma) presenta convenientemente L* de al menos 55, preferiblemente al menos 63, más preferiblemente al menos 70. Presenta convenientemente una b* menor que 2,0, preferiblemente menor que 1,0, más preferiblemente menor que 0,5. La b* puede ser mayor que -0,28. La a* puede estar en el intervalo -1 a 0.

Dicho artículo (especialmente, dicha preforma) puede incluir al menos 10 ppm, al menos 15 ppm o al menos 20 ppm (y convenientemente menos de 100 ppm o menos de 50 ppm) de óxido de tungsteno y la L* puede ser al menos 70 o al menos 75 o al menos 77 y puede ser menor que 85 u 82.

Dicha composición de polímero, por ejemplo, poliéster, (y por consiguiente el artículo (especialmente, dicha preforma)) presenta convenientemente propiedades de recalentamiento mejoradas - puede recalentarse más rápidamente y/o con aplicación de menos energía de recalentamiento y así puede presentar una eficacia de recalentamiento mejorada. Ventajosamente, la mejora en las propiedades de recalentamiento puede conseguirse mientras se mantienen propiedades ópticas apropiadas, por ejemplo, L*.

En una realización especialmente preferida, dicho artículo (especialmente, dicha preforma) comprende, (preferiblemente consiste esencialmente) en dicha composición de poliéster y dicha composición de poliéster comprende más de 98% en peso (especialmente más de 99% en peso) de un polímero de poliéster y 5 a 150 ppm (especialmente, 20 a 50 ppm) de dichas partículas de óxido de tungsteno, en las que preferiblemente dicho polímero de poliéster consiste esencialmente en PTE y en el que preferiblemente dichas partículas de óxido de tungsteno consisten esencialmente en $WO_{2,72}$. El equilibrio de material en dicha composición de poliéster puede estar constituido por otros aditivos, por ejemplo tóneres, eliminadores de acetaldehído, agentes auxiliares de elaboración, agentes auxiliares de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes de superficie, estabilizantes, agentes antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta y desactivadores de catalizador. Además, cuando se añade una dispersión que comprende un vehículo compatible con poliéster y partículas de óxido de tungsteno, a polímero de poliéster para preparar la composición de poliéster de dicha preforma, dicha composición de poliéster también puede incluir vehículo residual.

Cuando dicho artículo es una lámina, dicha composición polimérica puede comprender partículas de óxido de tungsteno y un policarbonato, una poliolefina o un poliéster. Las partículas de óxido de tungsteno pueden ser como se describió anteriormente.

En una realización, se proporciona un recipiente de envasado o un artículo termoconformado que comprende una composición de polímero (especialmente, una composición de poliéster) que incluye partículas de óxido de

tungsteno, en el que la composición de polímero (por ej., poliéster) y las partículas de óxido de tungsteno son como se describe según el primer aspecto. El recipiente de envasado o artículo termoconformado puede ser fabricado de un artículo del primer aspecto y/o como se describe según el tercer aspecto.

Cuando, como se prefiere, la invención se refiere a un recipiente de envasado, dicho recipiente de envasado es convenientemente una botella, por ejemplo, una botella para bebida tal como una adecuada para alojar bebidas carbonatadas y/o bebidas alcohólicas. La botella puede ser una botella sustancialmente clara convenientemente para contener agua.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para fabricar un artículo seleccionado de un recipiente de envasado y una lámina termoconformada que comprende:

(i) seleccionar un artículo según el primer aspecto;

(ii) calentar el artículo y someterlo a moldeado por soplado, para fabricar de ese modo dicho recipiente de envasado o someterlo a termoconformado para fabricar un artículo termoconformado.

El método comprende convenientemente calentar usando calentadores de infrarrojos, convenientemente con longitudes de onda en el intervalo 500 nm a 1.500 nm. El método comprende preferiblemente calentar el artículo (especialmente, preforma) por encima de la temperatura de transición vítrea de un polímero (por ejemplo, poliéster) incluido en la composición. En el caso de una preforma, el método puede incluir colocar la preforma en un molde y permitir gas presurizado (por ejemplo, aire) por el extremo abierto del molde.

Dicho recipiente de envasado puede definir un volumen en el intervalo de 100 ml a 1.500 ml.

En una realización, un método para fabricar un artículo seleccionado de una preforma para un recipiente o lámina según el primer aspecto comprende tratar de manera térmica una composición de polímero (especialmente, una composición de poliéster) que incluye partículas de óxido de tungsteno, para definir el artículo.

La composición de poliéster y/o las partículas de óxido de tungsteno pueden ser como se describe según el primer aspecto.

El método es preferiblemente para fabricar una preforma para un recipiente de envasado que comprende moldear por inyección una composición de poliéster incluyendo partículas de óxido de tungsteno para definir la preforma.

El método puede comprender alimentar un poliéster volumétrico fundido o sólido y una composición de concentrado de poliéster líquido, fundido o sólido a una máquina para manufacturar la preforma, comprendiendo la composición de concentrado partículas que óxido de tungsteno para obtener una preforma que tiene de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 150 ppm de partículas de óxido de tungsteno, basado en el peso de la preforma de poliéster.

Alternativamente, la preforma puede fabricarse seleccionando una composición de poliéster, por ejemplo, en forma de bolita o gránulo, que incluye partículas de óxido de tungsteno dispersadas en un polímero de poliéster y moldeando por inyección la composición de poliéster.

La invención se extiende al uso de partículas de óxido de tungsteno para mejorar las características de recalentamiento de una composición de polímero (especialmente, un polímero de poliéster) y/o una preforma o lámina que comprende una composición de polímero (especialmente, una composición de poliéster).

Recalentamiento mejorado puede significar que la inclusión de dichas partículas de óxido de tungsteno conduce a velocidad de recalentamiento aumentada o con menos energía de recalentamiento (eficacia de recalentamiento aumentada) o ambos, comparado con el mismo polímero y/o composición de polímero en ausencia de dicho óxido de tungsteno.

En una realización, se proporciona una composición de polímero (especialmente, una composición de poliéster) que incluye partículas de óxido de tungsteno, en la que el polímero y/o la composición de poliéster son como se describe según el primer aspecto.

Un método para fabricar una composición de poliéster comprende convenientemente:

una etapa de esterificación que comprende transesterificar un diéster de ácido dicarboxílico con un diol o esterificar directamente un ácido dicarboxílico con un diol, para obtener uno o más de un monómero de poliéster o un oligómero de poliéster;

una etapa de policondensación que comprende hacer reaccionar uno o más de un monómero de poliéster o un oligómero de poliéster en una reacción de policondensación en presencia de un catalizador de policondensación para producir un polímero de poliéster convenientemente con una V. It. de aproximadamente 0,50 dL/g a aproximadamente 1,1 dL/g;

una etapa de particulación en la que el polímero de poliéster fundido solidifica en partículas;

una etapa de estado sólido opcional en la que el polímero sólido es polimerizado, convenientemente a una V. It. de aproximadamente 0,55 dL/g aproximadamente 1,2 dL/g y

una etapa de adición de partículas que comprende añadir y dispersar partículas de óxido de tungsteno para proporcionar una dispersión de óxido de tungsteno en el polímero de poliéster, en la que la etapa de adición de partículas tiene lugar antes, durante o después de cualquiera de las etapas precedentes.

V It. puede medirse como se describe en la patente internacional WO 2007/064312 desde la página 23, línea 8 a la página 24, línea 15 y el contenido de la anterior se incorpora como referencia.

El procedimiento puede comprender además una etapa de formación, después de la etapa de estado sólido, la etapa de formación que comprende fusión y extrusión del polímero sólido resultante para obtener una preforma con las partículas de óxido de tungsteno dispersadas en la misma. La etapa de adición de partículas puede tener lugar durante, o después de, la etapa de estado sólido y previamente a la etapa de formación. La etapa de adición de partículas puede comprender añadir las partículas de óxido de tungsteno como un concentrado termoplástico previamente a, o durante, la etapa de formación, comprendiendo el concentrado termoplástico las partículas de óxido de tungsteno en una cantidad de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 5.000 ppm, con respecto al peso de concentrado termoplástico. Los tamaños de partícula de las partículas de óxido de tungsteno pueden ser como se describió anteriormente para dicha preforma.

La etapa de adición de partículas puede llevarse a cabo previamente a, o durante, la etapa de policondensación o previamente a, o durante, la etapa de particulación o previamente a, o durante, la etapa de estado sólido o previamente a, o durante, la etapa de formación.

Dicho ácido dicarboxílico puede comprender ácido tereftálico. Dicho diéster de ácido dicarboxílico puede comprender tereftalato de dimetilo. Dicho diol puede comprender etilenglicol. Alternativamente, dicho ácido dicarboxílico puede comprender ácido naftalenodicarboxílico.

Un concentrado termoplástico puede comprender: partículas de óxido de tungsteno, en una cantidad que oscila de aproximadamente 0,01% en peso hasta aproximadamente 35% en peso basado en el peso del concentrado termoplástico y un polímero termoplástico (convenientemente un poliéster), en una cantidad de al menos 65% en peso basado en el peso del concentrado termoplástico.

En una realización preferida, se pueden dispersar partículas de óxido de tungsteno en uno de los monómeros usados en el método. Preferiblemente, en este caso, las partículas de óxido de tungsteno se dispersan en el ácido tereftálico que se hace reaccionar en una reacción de esterificación.

En una realización, se proporciona una formulación líquida que comprende un portador que es compatible con un polímero (por ej., poliéster) y partículas de óxido de tungsteno dispersadas en el portador, en la que las partículas de óxido de tungsteno son como se describe según los aspectos precedentes.

Dicho portador puede ser un líquido y puede ser un aceite vegetal o mineral o un glicol. Un glicol preferido en particular es etilenglicol, especialmente si las partículas de óxido de tungsteno se tienen que añadir a materiales usados en polimerización de PTE. El óxido de tungsteno puede ser molido en el portador, convenientemente para descomponer cualquier aglomerado en partículas primarias.

Cualquier característica de cualquier realización o invención descrita en la presente memoria puede combinarse con cualquier otra invención descrita en la presente memoria *mutatis mutandis*.

Se describirán ahora realizaciones específicas de las invenciones, como ejemplo, con referencia a las figuras adjuntas en las que:

La Figura 1 es una representación gráfica de la transmisión de la luz frente al recalentamiento de la preforma máxima para preformas seleccionadas;

La Figura 2 es una representación gráfica de la temperatura de recalentamiento de la preforma máxima frente a la carga (ppm) de varios aditivos de óxido de tungsteno (WO);

Las Figuras 3 y 4 incluyen representaciones gráficas de recalentamiento de preforma máxima frente a carga activa y representaciones gráficas de recalentamiento de preforma frente a preforma L* para diferentes aditivos de recalentamiento;

La Figura 5 incluye representaciones gráficas de recalentamiento de preforma máxima frente a carga activa y representaciones gráficas de recalentamiento de preforma frente a preforma L* para dos muestras diferentes de óxido de tungsteno y

La Figura 6 es una representación gráfica de b* frente a la carga (ppm) para aditivos de recalentamiento.

Los siguientes materiales se refieren de ahora en adelante:

C93 – se refiere a C93 Lighter™ que es un polímero de calidad para botellas de PTE (no recalentado) clásico de Equipolymers. Presenta una VI de 0,08. Esto se usó como control.

WO2,72 no molido - se refiere a $WO_{2,72}$.

WO2,72 molido - se refiere un $WO_{2,72}$ molido.

WO2,9 no molido - se refiere a $WO_{2,9}$.

WO2,9 molido – se refiere a $WO_{2,9}$ molido.

Se examinaron los tamaños de partícula de las muestras de óxido de tungsteno (WO) ya mencionadas. Se usó un analizador de tamaño de partícula de difracción láser Beckman Coulter LS230, provisto de módulo de microvolumen relleno con diclorometano. Las muestras fueron diluidas previamente en aceite mineral antes de la adición al módulo. Se barrieron las muestras muchas veces y se promediaron los datos.

Los resultados fueron como sigue:

Muestra	Media µm	Mediana µm
WO2,72 no molido	5,98	4,04
WO2,72 molido	1,22	0,97
WO2,9 no molido	9,91	7,23
WO2,9 molido	2,40	1,89

Nitruro de titanio – aditivo de recalentamiento de nitruro de titanio comercialmente disponible.

U1 – aditivo de recalentamiento de carbón activado vendido por Polytrade, con D50 =< 0,5 µm y un tamaño máximo de partícula de 2 µm.

Se midieron en transmitancia datos ópticos, por ejemplo, L*a*b*, para preformas usando un espectrofotómetro Minolta CM-3700d (observador a 10° de iluminación de D65, incluido especular, incluida UV) ligado a un PC compatible de IBM. Los ensayos se llevan a cabo usando un soporte de preformas clásico suministrado por Minolta.

Ejemplo 1 – Preparación de preformas.

Se formularon dispersiones líquidas comprendiendo los aditivos de recalentamiento en un medio portador y se añadieron a la garganta de una máquina de moldeo por inyección sobre polímero C93 seco. Se fabricaron después preformas a partir del polímero, usando una máquina de moldeado por inyección HUSKY de 160 toneladas que hizo dos preformas por inyección. El moldeo por inyección se realizó a 270°C. Cada preforma pesó aproximadamente 35 gramos y era cilíndrica, aproximadamente 130 mm de longitud con una base superior del tornillo. Las preformas podían ser sopladas en botellas de un litro con una base petaloide.

Ejemplo 2 - Método para valorar el recalentamiento.

Se almacenaron las preformas para todas las muestras/lotes en el mismo área y se permitió que se acondicionaran durante al menos 24 horas para asegurar que todas las preformas que se estaban ensayando estuvieran a la misma temperatura de partida.

Los ajustes clásicos se introdujeron en una máquina de moldeo por soplado y estirado Sidel SB-01. La máquina alojó dos paneles para hornos, conteniendo cada panel lámparas de calentamiento de infrarrojos de 9 x 1.500 vatios + 1 x 2.000 vatios. 10 lámparas por horno 20 lámparas en total.

Se introdujo una tasa de rendimiento del conjunto que es 1.000 b/p/h (botellas por hora). A esta tasa de producción a las preformas les lleva aproximadamente 45 segundos pasar por los hornos. A medida que las preformas pasan por los hornos rotan de manera automática a una velocidad constante a fin de que la superficie exterior completa de las preformas se expongan por igual a las lámparas del horno.

Se desconectó el coeficiente de calentamiento de la máquina (esto es una función que cuando se activa controla de manera automática la energía suministrada a las lámparas del horno en un intento para guiar la temperatura de recalentamiento de la preforma para un punto de ajuste predeterminado) ya que se suministra una cantidad

determinada de energía de I. R. a cada preforma de manera que no haya sesgo.

Cada lámpara se fija a potencia del 60% y también se fija un ajuste de energía maestro que controla la potencia para cada lámpara a 60%. En estas condiciones, las lámparas del horno funcionan todas a 60% de 60% de su capacidad de operación máxima.

Después de que las preformas pasen por los hornos hay un periodo de acondicionamiento de aproximadamente 3 segundos (no hay exposición de energía I. R.) antes de que pasen una cámara de infrarrojos que mide la temperatura de la superficie de la preforma. La cámara se conecta a una estación de captura de datos que registra todas las temperaturas de la superficie de las preformas a medida que pasan.

Se ensaya un mínimo de cinco preformas de un lote y se logra una cifra de recalentamiento promedio. Las preformas que representan cada lote son introducidas en la máquina en una formación gradual a fin de que ningún lote logre sesgo. Como ejemplo, si se tiene que extraer una comparación del comportamiento de recalentamiento de tres resinas diferentes (A, B y C), se seleccionaría un mínimo de 5 preformas producidas de cada resina para ensayar el recalentamiento y las preformas entrarían en la máquina en un orden aleatorio (por ej., A-C-B-B-C-C-A-C-B-A-C-A-A-B-B, no todas A, después B después C). Después se lograría una cifra de recalentamiento promedio para cada serie de preformas.

Se calculó la mejora del recalentamiento (definido como una temperatura alcanzada por la preforma de ensayo menos la temperatura alcanzada por un control C93 (es decir, que no contiene aditivo de recalentamiento)).

Ejemplo 3 – Valoración de LAB y de recalentamiento de preformas.

Se fabricaron preformas como se describe en el Ejemplo 1 usando niveles seleccionados de aditivos y se valoraron las preformas por medición de L*, a* y b* y se recalentaron como se describe en el Ejemplo 2. Los resultados se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1

	L*	a*	b*	Mejora del recalentamiento	Reducción de L*
CONTROL C93	**81,57**	**-0,17**	**1,70**	**N/A**	**N/A**
25 ppm WO2,72 No molido	**78,81**	**-1,51**	**1,81**	**9,36**	**2,75**
25 ppm WO2,9 No molido	**80,25**	**-0,61**	**2,28**	**5,56**	**1,31**
25 ppm WO2,72 molido	**78,02**	**-1,76**	**0,26**	**15,76**	**3,55**
25 ppm WO2,9 molido	**80,66**	**-0,63**	**2,09**	**4,48**	**0,91**
6 ppm U1	**74,73**	**0,16**	**3,05**	**7,7**	**6,83**
6 ppm TiN	**73,51**	**-0,70**	**-0,28**	**10,16**	**8,06**

La Tabla 1 muestra que el material $WO_{2,72}$ molido es ligeramente más oscuro (menor L*) que el $WO_{2,72}$ no molido pero hay una mejora de recalentamiento sustancial. Por el contrario, hay poca diferencia entre la mejora de recalentamiento para el $WO_{2,9}$ no molido y molido. Los materiales comerciales comparativos U1 y TiN en cargas típicas usadas (6 ppm) son más oscuros que cada una de las muestras de WO (a pesar del hecho de que se usa WO más significativamente en cada caso) y se pueden obtener niveles de recalentamiento aún similares. Este efecto es explorado además en los siguientes ejemplos.

También se observará a partir de la Tabla 1 que cada una de las muestras de óxido de tungsteno es menos amarilla comparado con la muestra de U1. También, inesperadamente, la muestra de $WO_{2,72}$ molido presenta una b* que es más próxima a cero, que es ventajoso en particular para uso en botellas claras. Mientras el TiN presenta una b* negativa, que implica un tinte azul, cualquier aumento del nivel de TiN en un intento por aumentar el nivel de recalentamiento (por ejemplo, al nivel observado en las muestras de WO) aumentará el nivel de tinte azul (aumento en b*) a niveles perjudiciales y/o inaceptables.

Ejemplo 4 – Valoración de transmisión de la luz (%) frente a recalentamiento de la preforma máximo.

Se fabricó una variedad de preformas como se describe en el Ejemplo 1 incluyendo diferentes niveles de agentes de

recalentamiento ($WO_{2,72}$ molido, U1 y TiN) y se obtuvieron datos ópticos y de recalentamiento. Los resultados se indican en la Figura 1 a partir de la que se observará que para todos los valores de recalentamiento de la preforma máximos (°C) el $WO_{2,72}$ molido presenta una mayor transmisión de la luz (%) que los materiales comercialmente disponibles de U1 y TiN.

Ejemplo 5 – Comparación de recalentamiento que se puede obtener usando varios aditivos de WO.

Por procedimientos análogos a los descritos en los Ejemplos 1 a 3, se valoró la temperatura de recalentamiento de la preforma máximo para una variedad de cargas de aditivos. Los resultados se presentan en forma gráfica en la Figura 2.

Es evidente a partir de la Figura 2 que para todas las cargas el material $WO_{2,72}$ molido proporciona una mejora significativa en la eficacia de recalentamiento. Adicionalmente, es evidente que para el material $WO_{2,72}$ la reducción del tamaño de partícula ha mejorado la realización del material $WO_{2,72}$. Esto contrasta con el material de $WO_{2,9}$ en el que las diferencias entre los materiales molidos y no molidos son relativamente pequeñas. Ventajosamente, se puede conseguir un nivel reducido de material de $WO_{2,72}$ para conseguir el mismo nivel de recalentamiento que otros aditivos de WO.

Ejemplo 6

Para una serie de cargas de $WO_{2,72}$, U1 y TiN, se valoraron el recalentamiento de la preforma y la preforma L* y los resultados se presentan gráficamente en la Figura 3. Si se toma un color de la preforma aceptable (L*) que sea L* =79, las líneas verticales A, B, C, D muestran la carga usada para conseguirlo y el nivel de recalentamiento alcanzado. Se apreciará que la línea D que intersecta la L* para el $WO_{2,72}$ molido produce un recalentamiento de aproximadamente 109°C mientras que en todos los otros casos (por ej., para U1 y TiN) el recalentamiento que se puede conseguir es inferior - para U1 el recalentamiento que se puede conseguir a L* =79 se asocia con la línea B que conduce a un recalentamiento de aproximadamente 99°C; como los ejemplos de TiN ilustrados por la línea A. La línea C (el $WO_{2,72}$ no molido) es inferior al $WO_{2,72}$ molido, pero es incluso muy superior a U1 y TiN puesto que proporciona un recalentamiento de aproximadamente 107°C.

Ejemplo 7

Este es similar al Ejemplo 6 excepto que se comparan materiales _$WO_{2,9}$ con U1 y TiN. Para una L* de 81, las líneas E y F, ilustran el recalentamiento alcanzado para $WO_{2,9}$ molido y $WO_{2,9}$ no molido, respectivamente (ambos presentan recalentamientos mayores que 99°C) mientras que las líneas G y H (para una menor L* de 79) producen un menor recalentamiento.

Ejemplo 8

Este es similar a los Ejemplos 6 y 7 excepto que se comparan muestras de $WO_{2,72}$ y $WO_{2,9}$ molido y no molido. Para un valor de L* seleccionado de más de 76% ilustrado por la línea H, se consigue una temperatura de recalentamiento máxima de más de 115°C para la muestra de $WO_{2,72}$, a adición menor que 40 ppm (véase la línea I); mientras se requiere más de 130 ppm de $WO_{2,9}$ para conseguir el mismo efecto (véase la línea J).

Los resultados ilustran las ventajas que resultan del uso de materiales de óxido de tungsteno y, en particular, los valores inesperadamente superiores de L* y b* asociados a usar materiales de $WO_{2,72}$.

Ejemplo 9

Para una serie de cargas de $WO_{2,72}$, $WO_{2,9}$, U1 y TiN, se valoró b* de la preforma y los resultados se presentan de manera gráfica en la Figura 6. La figura ilustra ahora, para TiN, que b* desventajosamente se hace rápidamente más negativo a medida que aumenta el nivel en ppm, que significa que no sólo se pueden conseguir recalentamientos mayores junto con un azulado inaceptablemente alto de la preforma; mientras que $WO_{2,72}$ molido está dentro de 1 unidad de b* para un amplio intervalo de niveles de ppm. Así, el recalentamiento puede aumentarse como un menor efecto perjudicial sobre b*.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende una composición de polímero que incluye partículas de óxido de tungsteno, en el que dicho artículo es una preforma para un recipiente o una lámina y en el que dicha composición de polímero incluye 5 ppm a 150 ppm de partículas de óxido de tungsteno.

2. Un artículo según la reivindicación 1, en el que dicha composición de polímero es una composición de poliéster y dicho artículo es una preforma para un recipiente.

3. Un artículo según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las partículas de óxido de tungsteno tienen la fórmula general MxWyOz donde M es uno o más metales, W es tungsteno; O es oxígeno; 0,001<=x/y<=0,1, z/y es 2,72 o 2,9.

4. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que las partículas de óxido de tungsteno son de fórmula $WO_{2,72}$ o $WO_{2,9}$.

5. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que las partículas de óxido de tungsteno son de fórmula $WO_{2,72}$.

6. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que dicha composición0 de polímero (por ejemplo, poliéster) incluye 20 ppm a 50 ppm de partículas de óxido de tungsteno.

7. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que dicha composición de polímero comprende (preferiblemente consiste esencialmente en) poli(tereftalato de etileno) (PTE).

8. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un d_{50} menor que 50 µm.

9. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un d_{50} menor que 0,05 µm.

10. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, siendo dicho artículo una preforma y teniendo L* al menos 63.

11. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, siendo dicho artículo una preforma y teniendo una b* menor que 2,0 y a* en el intervalo -1 a 0.

12. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que aproximadamente 100% en peso de dicha preforma está constituido por una composición de poliéster (preferiblemente de poli(tereftalato de etileno)), comprendiendo dicha composición de poliéster más de 98% en peso de un polímero de poliéster y 5 a 100 ppm de dichas partículas de óxido de tungsteno que consisten esencialmente en $WO_{2,72}$.

13. Uso de partículas de óxido de tungsteno para mejorar las características de recalentamiento de un polímero y/o una preforma para un recipiente o una lámina.

14. Uso según la reivindicación 13, en el que dicho polímero y/o preforma y/o lámina comprende una composición de poliéster que comprende poli(tereftalato de etileno).

15. Un método para fabricar un artículo seleccionado de un recipiente de envasado y una lámina termoconformada que comprende:

(i) seleccionar un artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12;

(ii) calentar el artículo y someterlo a moldeado por soplado, para fabricar de ese modo dicho recipiente de envasado o someterlo a termoconformado para fabricar un artículo termoconformado.

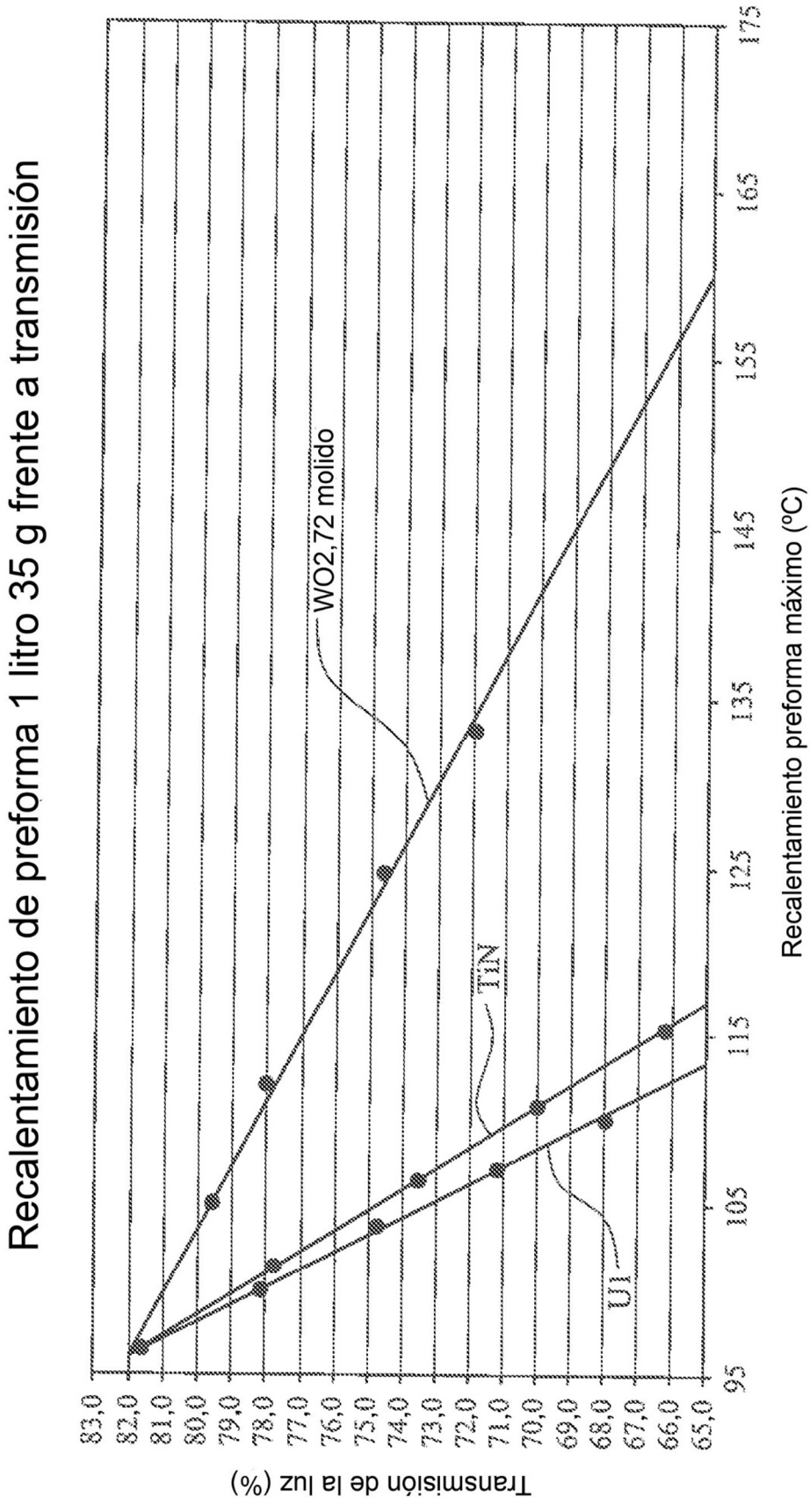
Recalentamiento de preforma 1 litro 35 g frente a transmisión
Transmisión de la luz (%)
83,0
82,0
81,0
80,0
79,0
78,0
77,0
76,0
75,0
74,0
73,0
72,0
71,0
70,0
69,0
68,0
67,0
66,0
65,0
95
105
115
125
135
145
155
165
175
Recalentamiento preforma máximo (ºC)
WO2,72 molido
TiN
U1

FIG. 1

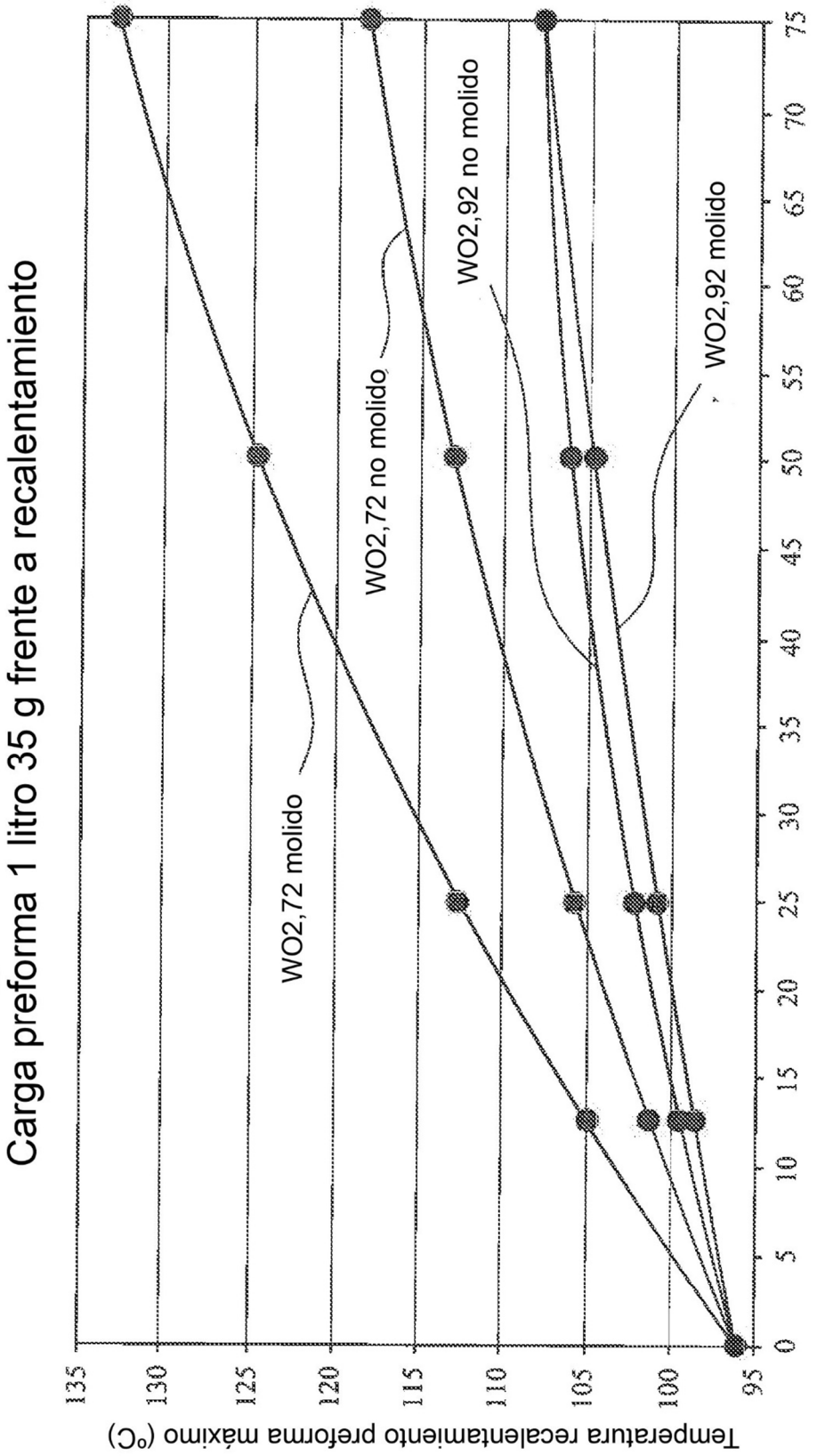
Carga preforma 1 litro 35 g frente a recalentamiento
Temperatura recalentamiento preforma máximo (ºC)
Carga activa (ppm)
WO2,72 molido
WO2,72 no molido
WO2,92 no molido
WO2,92 molido
135
130
125
120
115
110
105
100
95
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75

FIG. 2

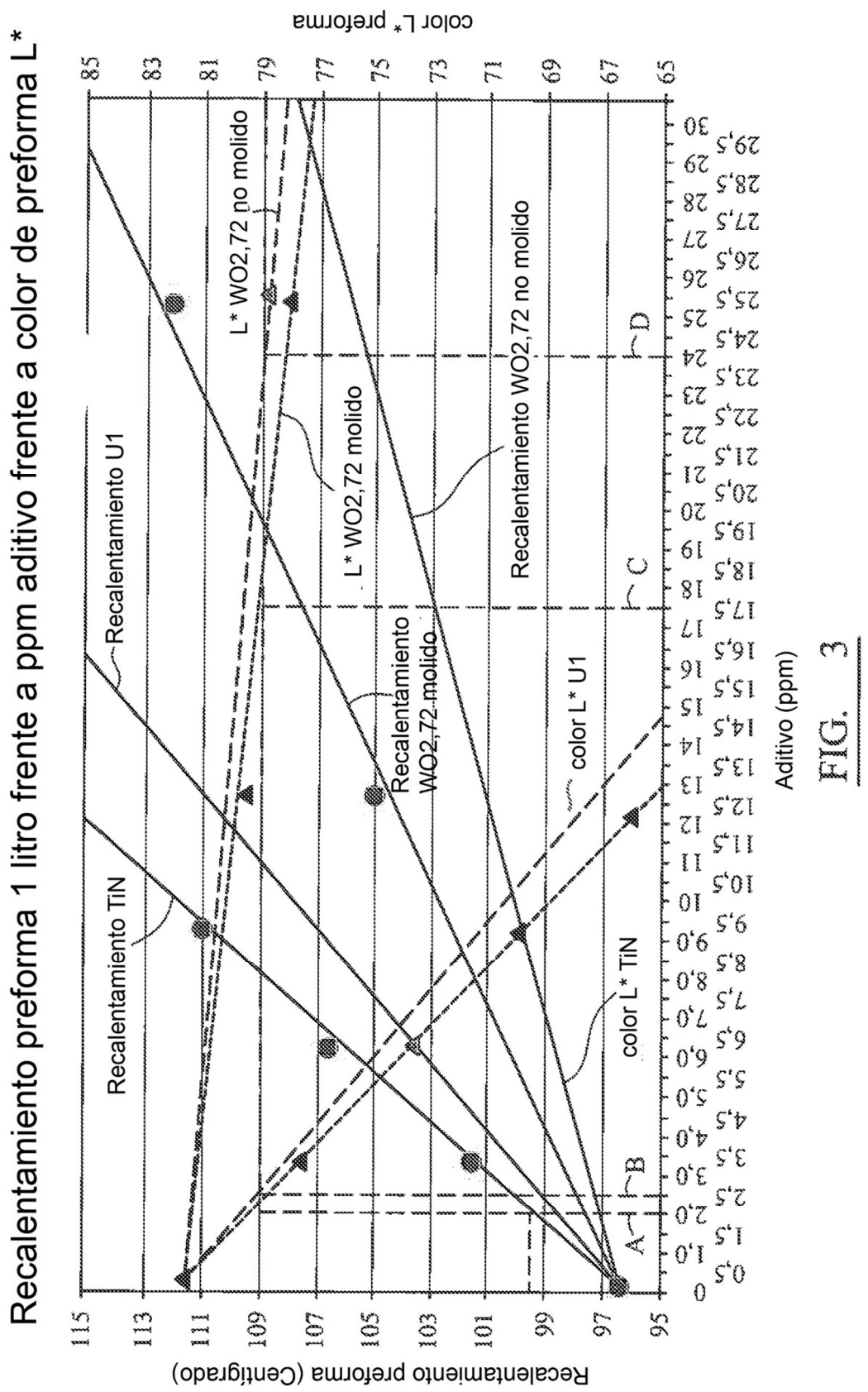
Recalentamiento preforma 1 litro frente a ppm aditivo frente a color de preforma L*
Recalentamiento preforma (Centígrado)
color L* preforma
Aditivo (ppm)
Recalentamiento TiN
Recalentamiento U1
L* WO2,72 no molido
L* WO2,72 molido
Recalentamiento WO2,72 molido
Recalentamiento WO2,72 no molido
color L* TiN
color L* U1
A
B
C
D

FIG. 3

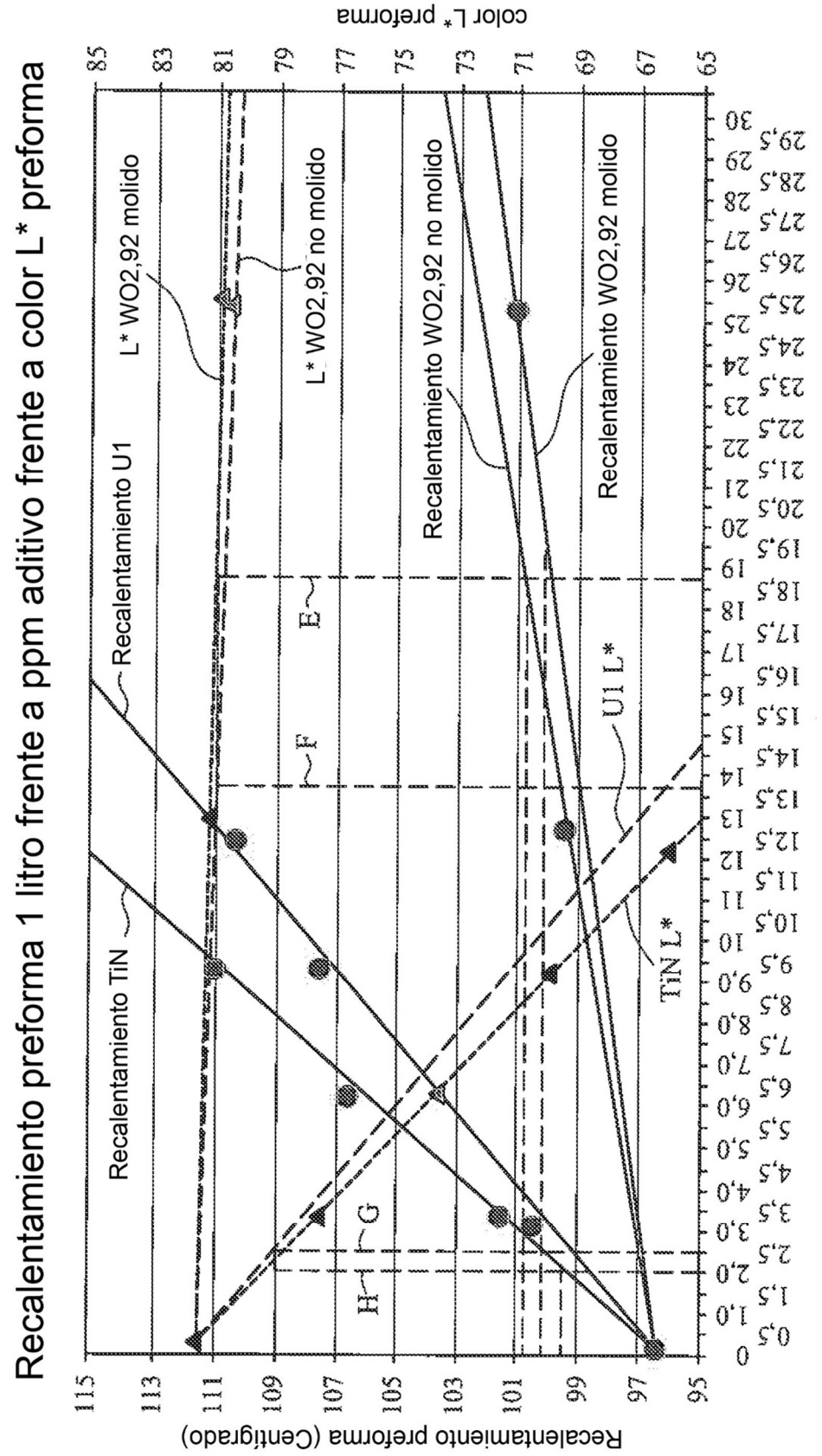
Recalentamiento preforma 1 litro frente a ppm aditivo frente a color L* preforma
Recalentamiento preforma (Centígrado)
color L* preforma
Aditivo (ppm)
Recalentamiento TiN
Recalentamiento U1
L* WO2,92 molido
L* WO2,92 no molido
Recalentamiento WO2,92 no molido
Recalentamiento WO2,92 molido
U1 L*
TiN L*
E
F
G
H

FIG. 4

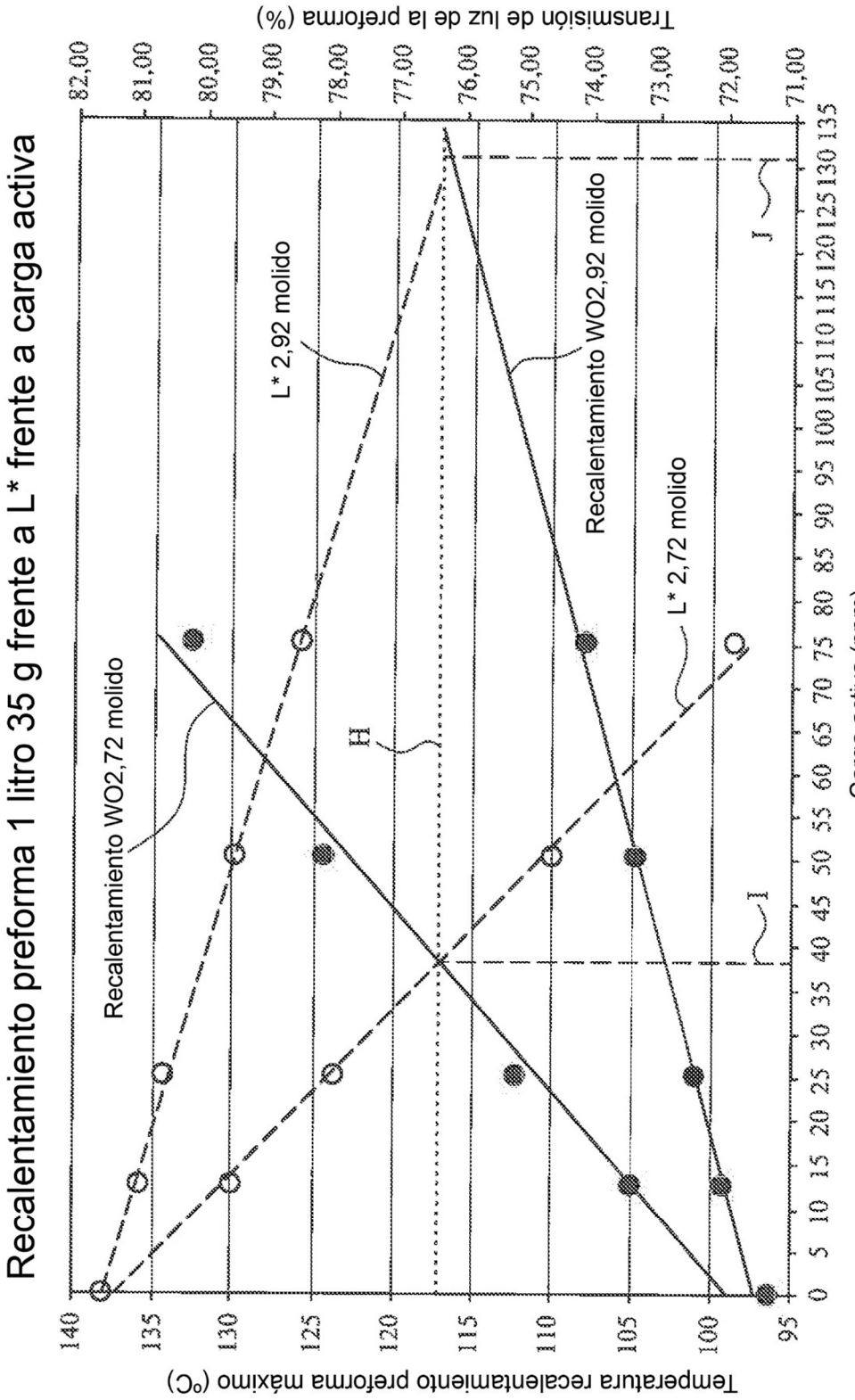
Recalentamiento preforma 1 litro 35 g frente a L* frente a carga activa
Temperatura recalentamiento preforma máximo (ºC)
Transmisión de luz de la preforma (%)
Carga activa (ppm)
Recalentamiento WO2,72 molido
L* 2,92 molido
Recalentamiento WO2,92 molido
L* 2,72 molido
H
I
J

FIG. 5

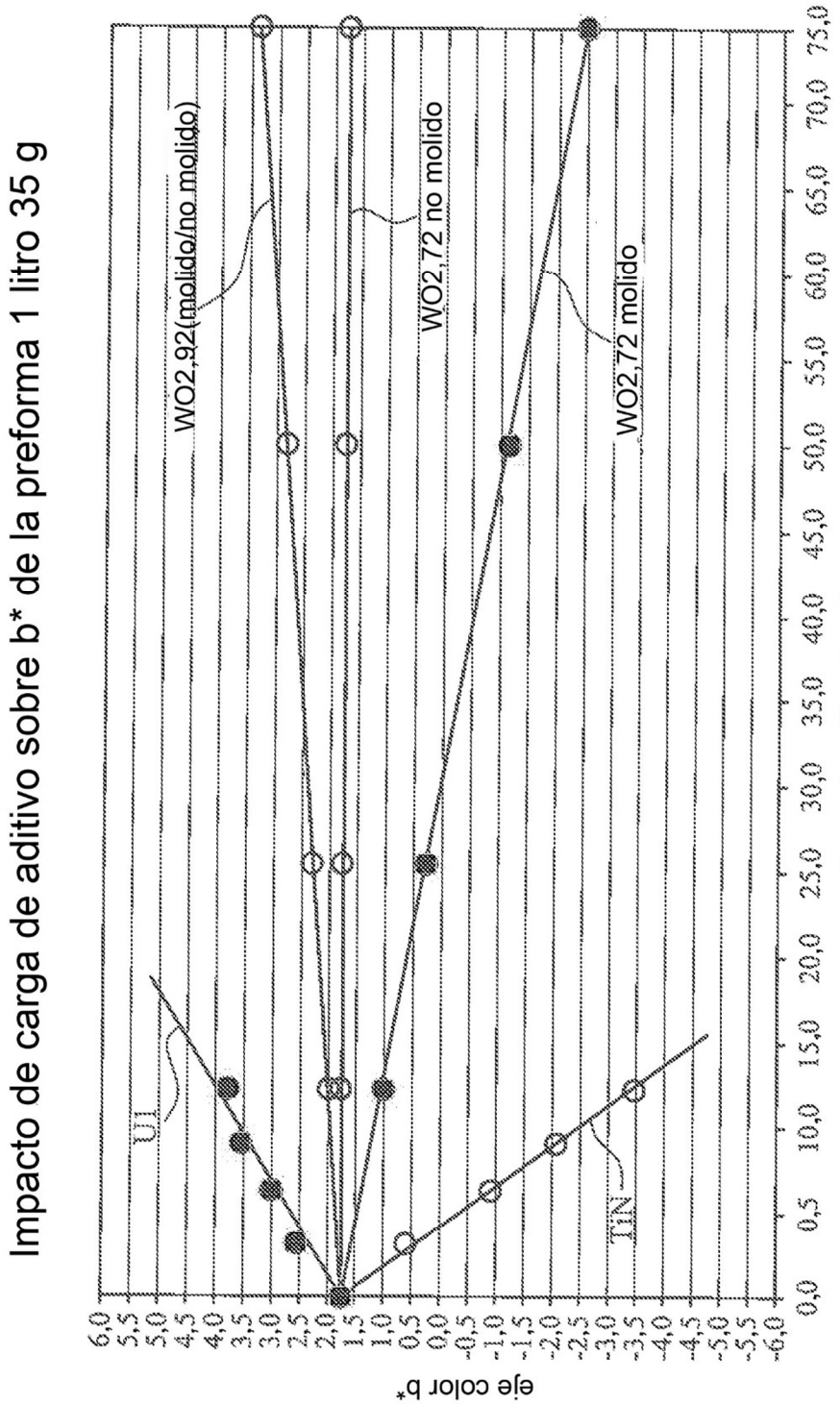
Impacto de carga de aditivo sobre b* de la preforma 1 litro 35 g
eje color b*
Carga de aditivo (ppm)
UI
WO2,92(molido/no molido)
WO2,72 no molido
WO2,72 molido
TiN
6,0
5,5
5,0
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
-3,0
-3,5
-4,0
-4,5
-5,0
-5,5
-6,0
0,0
0,5
10,0
15,0
20,0
25,0
30,0
35,0
40,0
45,0
50,0
55,0
60,0
65,0
70,0
75,0

FIG. 6