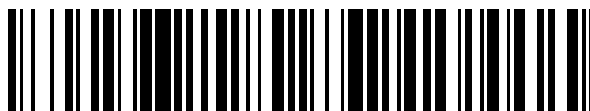


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 393**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.01.2014 PCT/GB2014/050087**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14114912**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2014 E 14701822 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2948504**

54 Título: **Materiales poliméricos**

30 Prioridad:

23.01.2013 US 201361755673 P

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

10.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BRANNON, PHILIP

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 747 393 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

Materiales poliméricos

La presente invención se refiere a materiales poliméricos y particularmente, aunque no exclusivamente, se refiere a poliésteres para su uso en la fabricación de lámina o embalaje.

- 5 Muchos envases de plástico, tales como los hechos de poli(tereftalato de etileno) (PET) y usados en recipientes para bebidas, se forman por moldeo por soplado con recalentamiento, u otras operaciones que requieren reblandecimiento térmico del polímero.

10 En el moldeo por soplado con recalentamiento, preformas de botella, que son molduras de inyección con forma de tubo de ensayo, se calientan por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero, y luego se sitúan en un molde para botellas para recibir aire presurizado a través de su extremo abierto. Esta tecnología se conoce bien en la técnica como se muestra, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 3.733.309, incorporada en el presente documento como referencia. En un proceso de moldeo por soplado típico, generalmente se usa energía de radiación de calentadores de infrarrojos de cuarzo para recalentar las preformas.

15 En la preparación de recipientes de embalaje usando operaciones que requieren el reblandecimiento térmico del polímero, el tiempo de recalentamiento, o el tiempo requerido para que la preforma alcance la temperatura apropiada para el moldeo por soplado y estirado (también denominado el tiempo de calentamiento), afecta tanto la productividad como la energía requerida. Como ha mejorado el equipo de procesamiento, ha llegado a ser posible producir más unidades por unidad de tiempo. Así, se desea proporcionar composiciones de poliéster que proporcionen propiedades de recalentamiento mejoradas, recalentando más rápido (velocidad de recalentamiento incrementada), o con menos energía de recalentamiento (eficiencia de recalentamiento incrementada), o ambas, en comparación con las composiciones de poliéster convencionales.

25 Las propiedades de recalentamiento anteriormente 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, tienen un amplio espectro de emisión de luz, con longitudes de onda que varían desde aproximadamente 500 nm hasta más de 1.500 nm. Sin embargo, los poliésteres, especialmente PET, absorben malamente la radiación electromagnética en la región desde 500 nm hasta 1.500 nm. Así, para maximizar la absorción de energía de las lámparas y aumentar la velocidad de recalentamiento de las preformas, algunas veces se añaden materiales que aumentarán la absorción de energía de infrarrojos al PET. Desafortunadamente, estos materiales tienden a tener un efecto negativo sobre el aspecto visual de los recipientes de PET, por ejemplo aumentando el nivel de turbidez y/o provocando que el artículo tenga un aspecto oscuro. Además, puesto que los compuestos con absorbancia en el intervalo de luz visible de longitud de onda (400 nm a 780 nm) parecen coloreados para el ojo humano, los materiales que absorben y/o dispersan luz visible conferirán color al polímero.

35 Se han 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, antimonio metal, óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, compuestos de hierro inertes, pigmentos de espinela y colorantes absorbentes de infrarrojos. La cantidad de compuesto absorbente que se puede añadir a un polímero está limitada por su impacto sobre las propiedades visuales del polímero, tales como el brillo, que se puede expresar como un valor L^* , y el color, que se mide y se expresa por valores a^* y b^* .

40 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 los tiempos de recalentamiento. Así, se puede ajustar el tipo y la cantidad de aditivo de recalentamiento añadido a una resina de poliéster para llegar al equilibrio deseado entre aumentar la velocidad de recalentamiento y retener niveles de brillo y color aceptables.

45 El documento de patente US2010/0184901 (Adochio) incluye una divulgación genérica referente a composiciones transparentes incoloras que absorben en el infrarrojo que comprenden nanopartículas. Desvela partículas de óxido de tungsteno que pueden incorporar elementos seleccionados de H, He, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, elementos de las 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, desvela intervalos para los tamaños de partículas para los materiales descritos e intervalos para los niveles de carga. El documento sugiere que las partículas descritas se pueden dispersar en un aglutinante que se puede seleccionar de composiciones termoplásticas, composiciones termoestables, composiciones de curado por radiación, así como composiciones que comprenden un alcóxido metálico. Se dice que las resinas termoplásticas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliolefinas, poliestirenos, polímeros de vinilo, polímeros y copolímeros acrílicos, y mezclas de los mismos. Se pueden seleccionar resinas termoestables adecuadas de, por ejemplo, 50 acrílicas, poliéster saturado o insaturado, poliuretano o poliéter, polivinilo, celulósicas, acrilato, polímeros basados en silicio, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos, y pueden contener grupos reactivos tales como grupos epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, amida, carbamato y carboxilato, entre otros, que incluyen mezclas de los mismos. Se dice que las composiciones curables por radiación adecuadas incluyen: oligómeros y polímeros

- curables por radiación que incluyen uretanos (met)acrilatados (es decir, (met)acrilatos de uretano), epoxis (met)acrilatados (es decir, (met)acrilatos de epoxi), poliésteres (met)acrilatados (es decir, (met)acrilatos de poliéster), melamina (met)acrilatada (es decir, (met)acrilatos de melamina), (met)acrílicos (met)acrilatados, siliconas (met)acrilatadas, poliésteres (met)acrilatados (es decir, (met)acrilatos de poliéster), (met)acrilatos de vinilo y aceites (met)acrilatados.
- El documento de patente US2010/184901 también afirma 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, tapas, fibras y artículos moldeados por inyección.
- El documento de patente US2010/184901 no incluye ningún ejemplo específico. Sin embargo, es esencial (véase la reivindicación 1 y [0005]) según el documento que las partículas de óxido tungsteno genéricamente descritas tengan "tamaño promedio de partículas primarias no superior a 300 nm" y se prefiere que las partículas sean incluso más pequeñas. Sin embargo, es caro de producir dicha partícula y dichas partículas pueden conducir desventajosamente a demasiado tono (azul) de polímeros en los que se introducen.
- Aunque es evidente que existen muchos materiales que se podrían incorporar en las preformas de poliéster para producir recalentamiento suficiente, es un reto continuo lograr recalentamiento suficiente, mientras se mantienen propiedades ópticas adecuadas de las preformas (y botellas sopladas a partir de las mismas). En particular, es desafiante proporcionar recalentamiento suficiente sin oscurecimiento excesivo (e inaceptable) o coloración del poliéster. Esto es particularmente relevante donde las preformas se vayan a usar para fabricar recipientes para líquidos tales como botellas para bebidas, especialmente para su uso en contener agua mineral, donde se consideran deseables y/o esenciales alta transparencia y una ausencia de color (o presencia de un ligero color azulado).
- La transparencia se presenta normalmente como L^* en el sistema CIELAB, siendo 100 la más clara y siendo 0 la más oscura. Por tanto, se desea L^* alta. Además, se desea que b^* esté próximo a cero o sea ligeramente negativo y que a^* esté próximo a 0.
- Se comercializa un aditivo de recalentamiento de carbono activo comercialmente disponible por Polytrade con la referencia U1. Aunque el nivel de recalentamiento logrado es aceptable, es difícil aumentar el nivel de recalentamiento sin oscurecimiento y/o coloración no deseables del polímero
- Se describen aditivos de recalentamiento de nitruro de titanio comercialmente disponibles en los documentos de patente WO2005/095516 (ColorMatrix) y WO2007/064312 (Eastman). A los niveles propuestos, el recalentamiento es adecuado; sin embargo, si se usa más nitruro de titanio en un intento por reforzar el recalentamiento, se reduce L^* , b^* llega a ser demasiado negativo (es decir, el azulado del polímero es demasiado grande) y, por consiguiente, se necesitan añadir tonificadores para contrarrestar el efecto. Sin embargo, la adición de tonificadores reduce más desventajosamente L^* .
- Además, los agentes de recalentamiento se usan en las láminas para mejorar el recalentamiento de las láminas durante el termoconformado. Sin embargo, es exigente, especialmente para láminas gruesas, incorporar suficiente material para producir un nivel deseado de recalentamiento, mientras se mantiene un color de lámina neutro.
- Es un objeto de las realizaciones preferidas de la presente invención proporcionar aditivos de recalentamiento ventajosos para preformas, recipientes y/o láminas.
- Es un objeto de las realizaciones preferidas de la invención proporcionar un aditivo para preformas de poliéster que tenga un recalentamiento mejorado con un reducido impacto sobre la transparencia y/o L^* .
- Es un objeto de las realizaciones preferidas de la invención proporcionar un aditivo para preformas de poliéster que tenga un recalentamiento mejorado con un reducido impacto sobre la transparencia y/o L^* junto con un b^* que es próximo a cero y/o que no es demasiado positivo como para conferir un color amarillo no deseable y/o que no es demasiado negativo como para conferir un efecto de azulado demasiado grande.
- Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un artículo como se describe en la reivindicación 1.
- Adecuadamente, en ambos párrafos (A) y (B), dicho compuesto de tungsteno y oxígeno incluye 15,00 a 20,64 % en peso de oxígeno, más preferentemente 18,86 a 20,64 % en peso de oxígeno, especialmente 19,4 a 19,9 % en peso de oxígeno. El resto puede consistir en tungsteno y hasta 1,0 % en peso, especialmente hasta 0,5 % en peso, de impurezas. Así, la suma del % en peso de tungsteno y oxígeno en dicho compuesto de tungsteno y oxígeno es preferentemente al menos 99 % en peso, especialmente al menos 99,95 % en peso.
- Se ha encontrado que dicho compuesto de tungsteno y oxígeno es sorprendentemente ventajoso con respecto al nitruro de titanio y los agentes de recalentamiento basados en carbono comercialmente disponibles en términos de rendimiento del recalentamiento, L^* y/o b^* , al menos.

Dicho compuesto de tungsteno y oxígeno (por ejemplo, dichas partículas de óxido de tungsteno) comprenden preferentemente al menos 95 % en peso, al menos 99 % en peso o, especialmente, al menos 99,5 % en peso de restos de tungsteno y oxígeno. Así, preferentemente es un óxido de tungsteno.

Una referencia a "ppm" en el presente documento se refiere a "partes por millón en peso".

- 5 Dicha composición de polímero (especialmente dicha composición de poliéster) puede incluir 12 a 100 ppm, más preferentemente 12 a 50 ppm, especialmente 20 a 50 ppm de dicho compuesto de tungsteno y oxígeno, preferentemente partículas de óxido de tungsteno, especialmente un óxido de tungsteno que incluye 18,86 a 20,64 % en peso de oxígeno.

- 10 Dicho compuesto de tungsteno y oxígeno se dispersa preferentemente sustancialmente homogéneamente a través de la composición de polímero (especialmente dicha composición de poliéster).

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) está adecuadamente constituido de dicha composición de polímero (especialmente dicha composición de poliéster). Dicho artículo (especialmente dicha preforma) consiste preferentemente esencialmente en dicha composición de poliéster.

- 15 Dicho artículo (especialmente dicha preforma) puede incluir 12 a 100 ppm, más preferentemente 12 a 50 ppm, especialmente 20 a 50 ppm de dicho compuesto de tungsteno y oxígeno, especialmente un óxido de tungsteno que incluye 18,86 a 20,64 % en peso de oxígeno.

- 20 Dicha preforma tiene adecuadamente un peso en el intervalo 12 g a 1200 g, preferentemente en el intervalo 15 a 40 g, más preferentemente en el intervalo 18 a 40 g. Dicha preforma puede incluir 0,00009 g a 0,006 g de dicho compuesto de tungsteno y oxígeno, especialmente un óxido de tungsteno que incluye 18,86 a 20,64 % en peso de oxígeno.

Dicha lámina puede tener un peso de al menos 1 g, por ejemplo al menos 100 g. El peso puede ser inferior a 5 kg.

- 25 Dicha composición de polímero es preferentemente dicha composición de poliéster. Dicha composición de poliéster incluye preferentemente 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.

- 30 Los ejemplos de polímeros de poliéster adecuados incluyen uno o más de: PET, poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de 1,4-ciclo-hexilendimetileno) (PCT), poli(etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno) (PETG), copoli(tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno/etileno) (PCTG), poli(tereftalato de 1,4-ciclohexilendimetileno-co-isoftalato) (PCTA), poli(tereftalato de etileno-co-isoftalato) (PETA) y sus mezclas o sus copolímeros. Los ejemplos de poliésteres adecuados incluyen los descritos en la patente de EE.UU. Nº 4.359.570, incorporado en el presente documento como referencia en su totalidad.

- 35 El término poliéster también pretende incluir derivados de poliéster, que incluyen, pero no se limitan a, poliéster-ésteres, poliésteramidas y poliéster-éster-amidas. Por tanto, por simplicidad, en toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los términos poliéster, poliéster-éster, poliésteramida y poliéster-éster-amida se pueden usar indistintamente y normalmente se denominan poliéster.

Preferentemente, dicho polímero de poliéster comprende, preferentemente consiste esencialmente en, PET, PEN y copolímeros o mezclas de los mismos. Dicho polímero de poliéster comprende preferentemente, más preferentemente consiste esencialmente en, poli(tereftalato de etileno) (PET).

- 40 Adecuadamente, polímero de poli(tereftalato de alquileno) o polímero de poli(naftalato de alquileno) significa un polímero que tiene 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 de 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, como se mide por el % en moles de componentes 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.

- 50 Se puede fabricar poli(tereftalato de etileno) 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 de 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 de diácido sea ácido tereftálico y el componente de diol sea etilenglicol. El porcentaje en moles para el (los) componente(s) de diácido asciende a 100 % en moles, y el porcentaje en moles para el (los) componente(s) de diol asciende a 100 % en moles.

Como se usa en el presente documento, un "tamaño de partículas d_{50} " es la mediana del diámetro, donde el 50 % del volumen está compuesto por partículas mayores del valor d_{50} establecido, y el 50 % del volumen está compuesto por partículas más pequeñas que el valor d_{50} establecido. Como se usa en el presente documento, la mediana del tamaño de partículas es la misma que el tamaño de partículas d_{50} .

- 5 Como se estableció, dicho compuesto de tungsteno y oxígeno comprende partículas de tungsteno y oxígeno, denominadas en el presente documento como partículas de óxido de tungsteno.

Dichas partículas de óxido de tungsteno tienen adecuadamente un d_{50} inferior a 50 μm , preferentemente inferior a 25 μm , más preferentemente inferior a 10 μm y, especialmente, 5 μm o menos. En algunas realizaciones, dichas partículas pueden tener un d_{50} inferior a 2 μm . El d_{50} de dichas partículas puede ser superior a 0,5 μm . El d_{50} se puede medir como se describe en el presente documento.

Preferentemente, menos de 5 % en volumen, menos de 3 % en volumen o menos de 1 % en volumen de dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un tamaño de partículas medido como se describe en el presente documento superior a 100 μm . Adecuadamente, menos de 5 % en volumen de dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un tamaño de partículas superior a 10 μm . Adecuadamente, más de 5 % en volumen, preferentemente más de 25 % en volumen, más preferentemente más de 50 % en volumen, especialmente más de 75 % en volumen de dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un tamaño de partículas superior a 0,40 μm , preferentemente superior a 0,30 μm .

La distribución del tamaño de partículas se puede expresar por la "extensión (S)," donde S se calcula por la siguiente ecuación:

$$20 \quad S = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

donde d_{90} representa un tamaño de partículas en el que 90 % del volumen está compuesto por partículas que tienen un diámetro más pequeño que el d_{90} establecido; y d_{10} representa un tamaño de partículas en el que 10 % del volumen está compuesto por partículas que tienen un diámetro más pequeño que el d_{10} establecido; y d_{50} representa un tamaño de partículas en el que 50 % del volumen está compuesto por partículas que tienen un diámetro superior al valor d_{50} establecido, y 50 % del volumen está compuesto por partículas que tienen un diámetro inferior al valor d_{50} establecido.

Se pueden preferir distribuciones del tamaño de partículas de partículas de óxido de tungsteno en las que la extensión (S) es, por ejemplo, desde 0,01 hasta 10, o desde 0,01 hasta 5, o desde 0,1 hasta 3.

Se puede evaluar el impacto de las partículas de óxido de tungsteno sobre el color de una composición de polímero, por ejemplo poliéster, usando la escala CIE $L^*a^*b^*$, donde L^* varía desde 0 hasta 100 y mide de oscuro a claro. El color se puede evaluar como se describe en el presente documento. Dicho artículo (especialmente dicha preforma) tiene adecuadamente L^* de al menos 65, preferentemente al menos 70, más preferentemente al menos 75. Tiene adecuadamente b^* inferior a 2,0, preferentemente inferior a 1,0, más preferentemente inferior a 0,5. b^* puede ser superior a -1,0, preferentemente superior a -0,75. b^* puede estar en el intervalo 1,0 a -1,0. a^* puede estar en el intervalo -1 a 0.

Dicho artículo (especialmente dicha preforma) puede incluir al menos 5 ppm, al menos 10 ppm o al menos 20 ppm (y adecuadamente menos de 100 ppm o menos de 50 ppm) de partículas de óxido de tungsteno y L^* puede ser al menos 70 o al menos 75; y puede ser inferior a 85 o 82.

Dicha composición de polímero, por ejemplo poliéster, (y por consiguiente el artículo (especialmente dicha preforma)) tiene adecuadamente propiedades de recalentamiento mejoradas – se puede recalentar más rápido y/o con aplicación de menos energía de recalentamiento y así puede tener eficiencia de recalentamiento incrementada. Ventajosamente, se puede lograr la mejora en las propiedades de recalentamiento mientras se mantienen propiedades ópticas apropiadas, por ejemplo L^* .

En una realización especialmente preferida, dicho artículo (especialmente dicha preforma) comprende, (preferentemente 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 especialmente 10 a 50 ppm de dichas partículas de óxido de tungsteno, en donde preferentemente dicho polímero de poliéster consiste esencialmente en PET y en donde preferentemente la suma del % en peso de los restos de tungsteno y oxígeno en dichas partículas de óxido de tungsteno es al menos 99,5 % en peso y las partículas incluyen 18,86 a 20,64 % en peso de oxígeno. El resto del material en dicha composición de poliéster puede estar constituido por otros aditivos, por ejemplo, tonificadores, secuestrantes de acetaldehído, adyuvantes de procesamiento, adyuvantes de cristalización, modificadores de impacto, lubricantes superficiales, estabilizadores, antioxidantes, agentes absorbentes de luz ultravioleta y desactivadores de catalizadores. Además, cuando una dispersión que comprende un vehículo compatible con poliéster y partículas de óxido de tungsteno se añade al polímero de poliéster para preparar la composición de poliéster de dicha preforma, dicha composición de poliéster también puede incluir vehículo residual.

Dicho aditivo adicional en dicha composición de polímero del párrafo (A) se puede seleccionar de 10 a 1000 ppm (por ejemplo 50 a 500 ppm) de dichos secuestrantes de acetaldehído y 50 a 4000 ppm (por ejemplo 100 a 4000 ppm) de colorantes. Dicho aditivo adicional puede incluir más de un secuestrante de acetaldehído o colorante en cuyo caso las cantidades se refieren a la cantidad total de secuestrantes de acetaldehído y colorantes.

- 5 Los secuestrantes de acetaldehído preferidos incluyen uno o más átomos de nitrógeno. Preferentemente, los átomos de nitrógeno no se unen a otros átomos por dobles o triples enlaces, sino que preferentemente se unen a tres otros átomos por enlaces sencillos. Los secuestrantes preferidos incluyen restos de amina. Los restos de amina preferidos son restos de amina primaria y secundaria. Se prefieren especialmente secuestrantes que incluyen un resto $-NH_2$.

- 10 En una realización, los secuestrantes de acetaldehído preferidos incluyen tanto restos de amina como se describen como restos de amida. En una realización, los secuestrantes de acetaldehído preferidos incluyen un resto de fenilo sustituido. En una realización preferida, dicho secuestrante de acetaldehído puede incluir un resto de amina (especialmente $-NH_2$), un resto de amida (especialmente $-CONH_2$) y un restos de fenilo sustituido. En este caso, se prefiere que tanto el resto de amina como el resto de amida se unan directamente al resto de fenilo. Preferentemente, el resto de amina y resto de amida se unen en orto entre sí.

- 15 Una clase de secuestrantes de acetaldehído puede ser como se describe en el documento de patente US 5340884 (Eastman), cuyo contenido en lo que respecta a los secuestrantes se incorpora en el presente documento como referencia. En este caso, el secuestrante puede ser una poliamida. Dicha poliamida se puede seleccionar del grupo que consiste en poliamidas parcialmente aromáticas de bajo peso molecular que tienen un peso molecular medio numérico inferior a 15.000, poliamidas alifáticas de bajo peso molecular que tienen un peso molecular medio numérico inferior a 7.000, y combinaciones de las mismas. Las poliamidas parcialmente aromáticas de bajo peso molecular preferidas incluyen: poli(m-xililenadipamida), poli(hexametilenisofotalamida), poli(hexametilenadipamida-co-isofotalamida), poli(hexametilenadipamida-co-tereftalamida) y poli(hexametilenisofotalamida-co-tereftalamida). La poliamida parcialmente aromática de bajo peso molecular más preferida es poli(m-xililenadipamida) que tiene un peso molecular medio numérico de 4.000 a 7.000 y una viscosidad inherente de 0,3 a 0,6 dL/g. Las poliamidas alifáticas de bajo peso molecular preferidas incluyen poli(hexametilenadipamida) y poli(caprolactama). La poliamida alifática de bajo peso molecular más preferida es poli(hexametilenadipamida) que tiene un peso molecular medio numérico de 3.000 a 6.000 y una viscosidad inherente de 0,4 a 0,9 dL/g.

- 30 Otra clase de secuestrantes de acetaldehído puede ser como se describe en el documento de patente US 6762275 (Coca-Cola), cuyo contenido en lo que respecta al secuestrante se incorpora en el presente documento como referencia. En este caso, el secuestrante puede incluir al menos dos fragmentos moleculares de componente, comprendiendo cada fragmento molecular de componente al menos dos heteroátomos sustituidos con hidrógeno unidos a carbonos del fragmento molecular de componente respectivo. Los fragmentos moleculares de componente del compuesto de aditivo orgánico son cada uno reactivos con el acetaldehído en un poliéster para formar agua y un fragmento molecular orgánico resultante que comprende un anillo de cinco o seis miembros no unidos que incluye los al menos dos heteroátomos. Preferentemente, los compuestos de aditivo orgánico tienen al menos dos veces el peso molecular de los fragmentos moleculares de componente solos. Los heteroátomos presentes en cada fragmento molecular capaz de reaccionar con acetaldehído incluyen oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S). Los heteroátomos de los fragmentos moleculares de componente tienen adecuadamente al menos un enlace con un hidrógeno activo (H), y en el transcurso de la condensación con acetaldehído deben escindir agua. Los grupos funcionales preferidos que contienen estos heteroátomos incluyen amina (NH_2 y NHR), hidroxilo (OH), carboxilo (CO_2H), amida ($CONH_2$ y $CONHR$), sulfonamida (SO_2NH_2) y tiol (SH). Es necesario que estos grupos funcionales estén estéricamente dispuestos tal que tras la condensación con AA se pueda formar un anillo 5 o 6 miembros no unido. Se prefiere que la disposición estructural permita la formación de un anillo de seis miembros. Se prefiere especialmente que los heteroátomos del aditivo orgánico se unan a un anillo o anillos previamente formados. Es más preferido que el (los) anillo(s) preformado(s) sean aromáticos tal que el anillo de 5 o 6 miembros no unido del compuesto orgánico resultante se una al anillo aromático. Los compuestos de aditivo orgánico adecuados pueden ser sustancialmente térmicamente estables a las temperaturas requeridas para el procesamiento del fundido del poliéster. También se prefiere que los grupos funcionales presentes en el aditivo orgánico sean relativamente no reactivos hacia los enlaces éster presentes en los poliésteres. Los ejemplos de secuestrantes preferidos incluyen 1,2-bis(2-aminobenzamidoil)etano; 1,2-bis(2-aminobenzamidoil)propano; 1,3-bis(2-aminobenzamidoil)propano; 1,3-bis(2-aminobenzamidoil)pentano; 1,5-bis(2-aminobenzamidoil)hexano; 1,6-bis(2-aminobenzamidoil)hexano; y 1,2-bis(2-aminobenzamidoil)ciclohexano. Son más preferidos los secuestrantes donde los fragmentos moleculares de componente derivan de antranilamida, debido a su bajo coste, eficacia y facilidad de incorporación en PET.

Un secuestrante especialmente preferido de dicha clase es 1,6-bis(2-aminobenzamidoil)hexano).

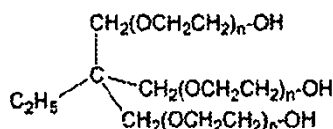
- 55 Otro grupo de secuestrantes de acetaldehído adecuados para su uso en la presente invención incluyen antranilamida, 1,8-diaminonaftaleno, alantoína, ácido 3,4-diaminobenzoico, malonamida, salicilanilida, 6-amino-1,3-dimetiluracilo (DMU), 6-aminoisocitosina, 6-aminouracilo, 6-amino-1-metiluracilo, α -tocoferol, triglicerina, trimetilolpropano, dipentaeritritol, tripentaeritritol, D-manitol, D-sorbitol y xilitol. Del grupo anteriormente mencionado, se prefieren antranilamida, 1,8-diaminonaftaleno, alantoína, ácido 3,4-diaminobenzoico, malonamida, salicilanilida, 6-amino-1,3-dimetiluracilo (DMU), 6-aminoisocitosina, 6-aminouracilo, 6-amino-1-metiluracilo.

En otra realización, dicho secuestrante de acetaldehído puede comprender un compuesto hidroxílico seleccionado de compuestos hidroxílicos alifáticos que contienen al menos dos grupos hidroxilo, compuestos alifáticos-cicloalifáticos que contienen al menos dos grupos hidroxilo, y compuestos hidroxílicos cicloalifáticos que contienen al menos dos grupos hidroxilo.

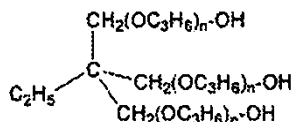
- 5 Los compuestos hidroxílicos contienen preferentemente desde 3 hasta aproximadamente 8 grupos hidroxilo. Pueden contener uno o más sustituyentes, tales como grupos éter, ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico o éster de ácido carboxílico.

Los compuestos hidroxílicos preferidos incluyen aquellos que tienen un par de grupos hidroxilo que se unen a átomos de carbono respectivos que se separan entre sí por al menos un átomo. Los compuestos hidroxílicos especialmente preferidos son aquellos en los que un par de grupos hidroxilo se unen a átomos de carbono respectivos que se separan entre sí por un único átomo de carbono.

Como ejemplos de compuestos hidroxílicos adecuados se pueden mencionar dioles tales como etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,2-diol, 2-metilpentano-2,4-diol, 2,5-dimetilhexano-2,5-diol, ciclohexano-1,2-diol, ciclohexano-1,1-dimetanol, dietilenglicol, trietilenglicol, y polietilenglicoles que tienen, por ejemplo, un peso molecular desde aproximadamente 800 hasta aproximadamente 2000, tales como Carbowax™ 1000 que tiene un peso molecular de aproximadamente 950 a aproximadamente 1050 y contiene desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 24 grupos etileno por molécula, trioles, tales como glicerol, trimetilolpropano, 2,3-di-(2'-hidroxietil)-ciclohexano-1-ol, hexano-1,2,6-triol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)etano, 3-(2'-hidroxietoxi)-propano-1,2-diol, 3-(2'-hidroxipropoxi)-propano-1,2-diol, 2-(2'-hidroxietoxi)-hexano-1,2-diol, 6-(2'-hidroxipropoxi)-hexano-1,2-diol, 1,1,1-tris-[(2'-hidroxietoxi)-metil]-etano, 1,1,1-tris-[(2'-hidroxipropoxi)-metil]-propano, 1,1,1-tris-(4'-hidroxifenil)-etano, 1,1,1-tris-(hidroxifenil)-propano, 1,1,3-tris-(dihidroxil-3-metilfenil)-propano, 1,1,4-tris-(dihidroxifenil)-butano, 1,1,5-tris-(hidroxifenil)-3-metilpentano, etoxilatos de trimetilolpropano de fórmula:



en la que n es un número entero, o propoxilatos de trimetilolpropano de fórmula:



en la que n es un número entero, por ejemplo un propoxilato de trimetilolpropano que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000; polioles tales como pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol; y sacáridos tales como ciclodextrina, D-manosa, glucosa, galactosa, sacarosa, fructosa, xilosa, arabinosa, D-manitol, D-sorbitol, D- o L-arabitol, xilitol, iditol, talitol, alitol, altritol, guilitol, eritritol, treitol y Y-lactona D-glucónica; y similares. Se pueden usar mezclas de dos o más de dichos compuestos. Se prefieren especialmente alifático compuestos hidroxílicos que contienen desde 3 hasta aproximadamente 8 grupos hidroxilo.

Cuando dicha composición de polímero incluye un colorante, dicho colorante puede ser azul o verde. Dicho colorante se puede seleccionar de ftalocianinas, antraquinonas y pigmentos inorgánicos.

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 han descrito anteriormente.

Cuando dicho artículo es una lámina, dicha lámina puede tener una anchura en el intervalo 0,3 m a 2 m. El espesor de la lámina puede estar en el intervalo 50 μm a 10 mm.

Dicho artículo puede ser parte de una colección que comprende al menos diez, preferentemente al menos veinte, más preferentemente al menos cincuenta de dicho artículos, en donde, preferentemente, todos los artículos en dicha colección son sustancialmente idénticos. Dicha colección puede comprender un receptáculo de transporte en el que los artículos se pueden envasar para el transporte. Cuando dicho artículo es una preforma para un recipiente, al menos diez, preferentemente al menos veinte, de dichas preformas se pueden disponer dentro de dicho receptáculo de transporte, en donde adecuadamente todas las preformas en dicho receptáculo tienen sustancialmente las mismas dimensiones. Cuando dicho artículo es una lámina, dicha colección puede comprender al menos cinco láminas (preferentemente al menos diez láminas) en una pila, adecuadamente en donde láminas hacen contacto cara a cara y adecuadamente dichas láminas tienen sustancialmente las mismas dimensiones. La invención se extiende a un vehículo motorizado que lleva dicha colección de preformas o láminas a las que se hace referencia.

En una realización, se proporciona un artículo acabado seleccionado de un recipiente de envasado y un artículo termoconformado, comprendiendo dicho artículo acabado una composición de polímero (especialmente una composición de poliéster) que incluye un compuesto de tungsteno y oxígeno (especialmente partículas de óxido de tungsteno) y un aditivo adicional, en donde dicho aditivo adicional se selecciona de un secuestrante de acetaldehído y un colorante, en donde cuando dicha composición de polímero incluye un secuestrante de acetaldehído, dicha composición de polímero incluye al menos 10 ppm (adecuadamente al menos 25 ppm, preferentemente al menos 50 ppm) de dicho secuestrante de acetaldehído y cuando dicha composición de polímero incluye un colorante, dicha composición de polímero incluye al menos 50 ppm (adecuadamente al menos 75 ppm, preferentemente al menos 100 ppm) de dicho colorante, en donde cuando dicho artículo acabado es un artículo termoconformado, dicho artículo termoconformado comprende un material que tiene un espesor de 50 µm a 10mm que comprende dicha composición de polímero.

La composición de polímero (por ejemplo, poliéster) y las partículas de óxido de tungsteno pueden ser como se describe según el primer aspecto. El recipiente de envasado o artículo termoconformado se puede hacer de un artículo del primer aspecto y/o como se describe según el segundo aspecto.

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

Dicho artículo acabado puede ser parte de una colección que comprende al menos diez, preferentemente al menos veinte, más preferentemente al menos cincuenta de dichos artículos acabados en donde, preferentemente, todos los artículos acabados en dicha colección son sustancialmente idénticos. Dicha colección puede comprender un receptáculo de transporte en el que los artículos acabados se embalan para el transporte. Dicho receptáculo de transporte puede contener al menos seis, preferentemente al menos diez, de dichos artículos acabados. Cuando dicho receptáculo de transporte incluye artículos acabados en forma de recipientes de envasado, se proporcionan adecuadamente al menos diez de dichos artículos acabados que tiene dimensiones sustancialmente idénticas; y cuando dicho receptáculo de transporte incluye artículos acabados en forma de artículos termoconformados, se proporcionan adecuadamente al menos diez de dichos artículos acabados que tienen dimensiones sustancialmente idénticas.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo acabado según la reivindicación 12.

El método puede comprender fabricar al menos cincuenta de dichos artículos acabados.

El método comprende adecuadamente calentar usando calentadores de infrarrojos, que tienen adecuadamente longitudes de onda en el intervalo 500 nm a 1500 nm. El método comprende preferentemente 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 situar la preforma en un molde, y permitir gas presurizado (por ejemplo, aire) a través del extremo abierto del molde.

Dicho recipiente de envasado puede definir un volumen en el intervalo 100 mL a 1500 mL.

En una realización, se proporciona un método de fabricación de un artículo seleccionado de una preforma para un recipiente o una lámina según el primer aspecto, comprendiendo el método tratar térmicamente una composición de polímero (especialmente una composición de poliéster) que incluye un compuesto de tungsteno y oxígeno (especialmente partículas de óxido de tungsteno) y un aditivo adicional, en donde dicho aditivo adicional se selecciona de un secuestrante de acetaldehído y un colorante, en donde cuando dicha composición de polímero incluye un secuestrante de acetaldehído, dicha composición de polímero incluye al menos 10 ppm (adecuadamente al menos 25 ppm, preferentemente al menos 50 ppm) de dicho secuestrante de acetaldehído y cuando dicha composición de polímero incluye un colorante, dicha composición de polímero incluye al menos 50 ppm (adecuadamente al menos 75 ppm, preferentemente al menos 100 ppm) de dicho colorante.

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

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

El método puede comprender alimentar un poliéster fundido o a granel sólido y una composición de concentrado de poliéster líquido, fundido o sólido a una máquina para la fabricación de la preforma, comprendiendo la composición de concentrado partículas de óxido de tungsteno para obtener una preforma que tiene desde aproximadamente 5 ppm hasta aproximadamente 100 ppm partículas de óxido de tungsteno, basado en el peso de la preforma de poliéster.

Alternativamente, la preforma se puede fabricar seleccionando una composición de poliéster, por ejemplo en forma de pella o gránulo, que incluye partículas de óxido de tungsteno dispersadas en un polímero de poliéster; y moldear por inyección la composición de poliéster.

Según un tercer aspecto, se proporciona el uso como se describe en la reivindicación 13.

5 El polímero y/o composición de poliéster pueden ser como se describe según el primer aspecto.

Recalentamiento mejorado puede significar que la inclusión de dichas partículas de óxido de tungsteno conduce al aumento de la velocidad de recalentamiento o con menos energía de recalentamiento (eficiencia de recalentamiento incrementada) o ambas en comparación con el mismo polímero y/o composición de polímero en ausencia de dicho óxido de tungsteno.

10 Según un cuarto aspecto, se proporciona una composición de polímero como se describe en la reivindicación 14.

El polímero y/o composición de poliéster pueden ser como se describe según el primer aspecto.

Preferentemente, se proporciona al menos 1 kg, adecuadamente al menos 10 kg de dicha composición de polímero. Se pueden proporcionar menos de 10000 kg de dicha composición de polímero.

15 En una realización, se proporciona un método de preparación de una composición de poliéster según el cuarto aspecto, comprendiendo el método:

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

20 una etapa de policondensación que comprende hacer reaccionar el 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 que tiene adecuadamente una V.I. desde aproximadamente 0,50 dL/g hasta aproximadamente 1,1 dL/g;

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

25 una etapa de solidificación opcional en la que el polímero sólido se polimeriza, adecuadamente hasta una V.I. desde aproximadamente 0,55 dL/g hasta aproximadamente 1,2 dL/g; y

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

30 Preferentemente, en el método, se prepara al menos 1 kg, adecuadamente al menos 10 kg, preferentemente al menos 100 kg de dicha composición de poliéster. Se pueden preparar al menos 500 partículas (por ejemplo, al menos 10.000 partículas) en dicha etapa de particulación.

El método puede incluir incorporar dicho aditivo adicional del primer aspecto antes, durante o después de la adición de dichas partículas de óxido de tungsteno.

35 La V.I. se puede medir como se describe en el documento de patente WO2007/064312 desde la página 23, línea 8, hasta la página 24, línea 15, y el contenido del anteriormente mencionado se incorpora como referencia.

40 El proceso puede comprender además una etapa de formación, siguiendo la etapa de solidificación, la etapa de formación que comprende fundir y extruir el polímero sólido resultante para obtener una preforma que tiene las partículas de óxido de tungsteno dispersadas en su interior. La etapa de adición de partículas puede ocurrir durante o después de la etapa de solidificación y antes de la etapa de formación. La etapa de adición de partículas puede comprender añadir las partículas de óxido de tungsteno como concentrado termoplástico antes o durante la etapa de formación, comprendiendo el concentrado termoplástico las partículas de óxido de tungsteno en una cantidad desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 5.000 ppm, con respecto al peso del concentrado termoplástico. Los tamaños de partículas de las partículas de óxido de tungsteno pueden ser como se ha descrito anteriormente para dicha preforma.

45 La etapa de adición de partículas se puede llevar a cabo antes o durante la etapa de policondensación; o antes o durante la etapa de particulación; o antes o durante la etapa de solidificación; o antes o durante la etapa de formación.

50 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 varía desde aproximadamente 0,01 % en peso hasta aproximadamente 35 % en peso basado en el peso del concentrado termoplástico; y un polímero termoplástico (adecuadamente un poliéster), en una cantidad de al menos 65 % en peso basado en el peso del concentrado termoplástico.

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

Según un quinto aspecto, se proporciona una formulación líquida como se describe en la reivindicación 15.

- 10 Dicho recipiente puede incluir al menos 5 litros de dicha formulación líquida. Dicho recipiente puede incluir menos de 100 litros de dicha formulación líquida.

El compuesto de tungsteno y oxígeno (especialmente partículas de óxido de tungsteno) puede ser como se describe según cualquiera de los aspectos precedentes.

- 15 Dicho vehículo puede ser un líquido y puede ser un aceite vegetal o mineral o un glicol. Un glicol particularmente preferido es etilenglicol, especialmente si las partículas de óxido de tungsteno se van a añadir a materiales usados en la polimerización de PET. El óxido de tungsteno se puede moler en el vehículo, adecuadamente para romper cualquier aglomerado en partículas primarias.

- 20 Dichas partículas de óxido de tungsteno tienen adecuadamente un d_{50} inferior a 50 μm , preferentemente inferior a 25 μm , más preferentemente inferior a 10 μm y, especialmente, 5 μm o menos. En algunas realizaciones, dichas partículas pueden tener un d_{50} inferior a 2 μm . El d_{50} de dichas partículas puede ser superior a 0,1 μm o superior a 0,5 μm . El d_{50} se puede medir como se describe en el presente documento.

- 25 Preferentemente, menos de 5 % en volumen, menos de 3 % en volumen o menos de 1 % en volumen de dichas partículas de óxido de tungsteno en dicho vehículo tienen un tamaño de partículas medido como se describe en el presente documento de más de 100 μm . Adecuadamente, menos de 5 % en volumen de dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un tamaño de partículas superior a 10 μm . Adecuadamente, más de 5 % en volumen, preferentemente, más de 25 % en volumen, más preferentemente, más de 50 % en volumen, especialmente, más de 75 % en volumen de dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un tamaño de partículas superior a 0,40 μm , preferentemente superior a 0,30 μm .

- 30 Al menos 90 % en peso, preferentemente al menos 95 % en peso de dichas partículas de óxido de tungsteno en la formulación, están en forma de partículas primarias dispersadas. Adecuadamente, menos de 10 % en peso, más preferentemente menos de 5 % en peso de dichas partículas de óxido de tungsteno son componentes de aglomerados. Preferentemente, dicha formulación líquida está sustancialmente libre de aglomerados de partículas de óxido de tungsteno.

Un método de preparación de una formulación líquida del quinto aspecto puede comprender:

- 35 (i) poner en contacto un vehículo según el quinto aspecto con un compuesto de tungsteno y oxígeno (especialmente partículas de óxido de tungsteno) para formar una mezcla;
- (ii) tratar la mezcla para romper agregados de dichas partículas de óxido de tungsteno y así producir dicha formulación líquida.

Adecuadamente, el tratamiento no reduce significativamente el tamaño de las partículas primarias de dichas partículas de óxido de tungsteno. Dicho tratamiento puede comprender moler la mezcla.

- 40 Las realizaciones específicas de la invención se describirán ahora, a modo de ejemplo, con referencia a las figuras adjuntas en las que:

La Figura 1 es un gráfico de la temperatura de recalentamiento de la preforma frente a la carga activa para una serie de aditivos;

La Figura 2 es un gráfico de transmisión de luz frente a la carga activa para una serie de aditivos;

- 45 La Figura 3 es un gráfico de a^* de la preforma frente a la carga activa para una serie de aditivos;

La Figura 4 es un gráfico de b^* de la preforma frente a la carga activa para una serie de aditivos;

La Figura 5 es un gráfico de transmisión de luz de la preforma (%) frente a la temperatura pico de recalentamiento de la preforma ($^{\circ}\text{C}$);

La Figura 6 es un gráfico que proporciona datos del tamaño de partículas para las dispersiones A, B y C;

La Figura 7 es un gráfico de L^* de la preforma frente a la temperatura de recalentamiento de la preforma para una serie de aditivos; y

La Figura 8 es un gráfico de b^* de la preforma frente a la carga activa para una serie de aditivos.

En lo sucesivo se hace referencia a los siguientes materiales:

- 5 WO-A - óxido de tungsteno (contenido de oxígeno 20,70 %)
- WO-B - óxido de tungsteno (contenido de oxígeno 20,64 %)
- WO-C - óxido de tungsteno (contenido de oxígeno 19,71 %)
- WO-D - óxido de tungsteno (contenido de oxígeno 10,32 %)
- Contenido de material de tungsteno (W) - oxígeno inferior a 500 ppm
- 10 WO-E - óxido de tungsteno (contenido de oxígeno 18,86 %)

Los materiales anteriormente mencionados están comercialmente disponibles. A menos que se establezca de otro modo, se evalúan el estado reductor y los niveles de oxígeno descritos en el presente documento aplicando ASTM E159-10 Standard Test Method for Loss Mass in Hydrogen for Cobalt, Copper, Tungsten and Iron Powders.

- 15 A menos que se establezca de otro modo, se examinaron los tamaños de partículas descritos en el presente documento usando un analizador del tamaño de partículas por difracción láser Beckman Coulter LS230, provisto de un módulo de microvolumen lleno de diclorometano. Las muestras se diluyeron previamente en aceite mineral antes de la adición al módulo.

Nitruro de titanio - aditivo de recalentamiento de nitruro de titanio comercialmente disponible

C93 - un material de control de poliéster que no incluye aditivo de recalentamiento.

- 20 U1 - aditivo de recalentamiento de carbono activo comercializado por Polytrade, que tiene D50 \leq 0,5 μ m y un tamaño de partículas máximo de 2 μ m.

Se midieron los datos ópticos, por ejemplo $L^*a^*b^*$, para preformas en transmitancia usando un espectrofotómetro Minolta CM-3700d (observador a 10° de iluminación D65, especular incluido, UV incluido) asociado a un PC compatible IBM. Las pruebas se realizaron usando un soporte de preformas estándar suministrado por Minolta.

- 25 Todos los polvos de tungstato evaluados se prepararon en dispersiones de polvo activo en un sistema de vehículo compatible con el hospedador polimérico. El vehículo no tiene influencia sobre los valores de color, transmisión o turbidez del polímero hospedador a los niveles usados cuando partes moldeadas se midieron por transmisión en su estado amorfo. El vehículo tampoco tiene impacto sobre el comportamiento de recalentamiento de preformas moldeadas.

30 **Ejemplo 1 - Preparación de preformas**

- Se formularon dispersiones líquidas que comprendían los aditivos de recalentamiento en un medio de vehículo y se añadieron a la garganta de una máquina de moldeo por inyección sobre polímero C93 seco. Entonces se fabricaron las preformas a partir del polímero, usando una máquina de moldeo por inyección HUSKY de 160 toneladas que fabricó dos preformas por carga de inyección. El moldeo por inyección se realizó a 285 °C. Cada preforma pesó aproximadamente 35 gramos y fue cilíndrica, aproximadamente 105 mm de longitud con una base superior roscada y 3,7 mm de espesor de pared lateral. La preformas podrían ser sopladas en botellas de un litro con una base petaloide.
- 35

Ejemplo 2 - Método de evaluación del recalentamiento

- Se almacenan preformas para todas las muestras/lotos en la misma área y se deja que se acondicionen durante al menos 24 horas para garantizar que todas las preformas que se prueben están a la misma temperatura inicial.
- 40

Se entran los parámetros convencionales en una máquina de estirado y soplado Sidel SB-01. La máquina aloja dos bancos de hornos, conteniendo cada banco 9 x lámparas de calentamiento de infrarrojos de 1500 W + 1 x 2000 vatios. 10 lámparas por horno, 20 lámparas en total.

- Se entra una velocidad de rendimiento fija que es 1000 b/p/h (botellas por hora). A esta velocidad de producción las preformas necesitan aproximadamente 45 segundos para pasar a través de los hornos. A medida que las preformas pasan a través de los hornos, son automáticamente giradas a una velocidad constante de manera que toda la superficie externa de las preformas se exponga igualmente a las lámparas del horno.
- 45

Se apaga el coeficiente de calentamiento de la máquina (esto es una función que cuando está activa controla automáticamente la energía suministrada a las lámparas del horno en un intento por guiar la temperatura de recalentamiento de la preforma hasta un valor consigna predeterminado) ya que se suministra una cantidad fija de energía de IR a cada preforma, de manera que no existe sesgo.

- 5 Cada lámpara se establece a 60 % de potencia y una configuración de energía maestra que controla la potencia de cada lámpara también se establece a 60 %. A estas condiciones, las lámparas del horno están todas operando al 60 % del 60 % de su máxima capacidad de operación.

Después de que las preformas pasen a través de los hornos, existe aproximadamente un periodo de acondicionamiento de 3 segundos (sin exposición a energía de IR) antes de que pasen a una cámara de infrarrojos que mide la temperatura de la superficie de la preforma. La cámara está conectada a una estación de captura de datos que registra todas las temperaturas de la superficie de la preforma a medida que pasan por ella.

Se prueba un mínimo de cinco preformas de un lote y se obtiene una cifra promedio de recalentamiento. Las preformas que representan cada lote se entran en la máquina en una formación escalonada de manera que ningún lote obtenga sesgo. A modo de ejemplo, si se va a extraer una comparación del comportamiento de recalentamiento de tres resinas diferentes (A, B y C), se seleccionaría un mínimo de 5 preformas producidas a partir de cada resina para el ensayo de recalentamiento y las preformas se entrarían en la máquina en un orden al azar (por ejemplo, A-C-B-B-C-C-A-C-B-A-C-A-A-B-B, no todas A, luego B, luego C). Entonces se obtendría una cifra promedio de recalentamiento para cada conjunto de preformas.

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

Se realizaron diversas evaluaciones en los materiales referidos como se describe en los siguientes ejemplos para establecer el material de recalentamiento con la mejor combinación de propiedades.

Ejemplo 3 - Comparación de recalentamiento frente a carga activa

Se evaluó la temperatura de recalentamiento de la preforma frente a la carga activa para diversos óxidos de tungsteno de diferentes estequiometrías y para materiales de nitruro de titanio y carbono activo (U1) comercialmente disponibles. Los resultados se proporcionan en la Figura 1.

Con referencia a la Figura 1, los resultados muestran que, de las muestras de tungsteno evaluadas, WO-C devolvió el mejor recalentamiento frente a carga activa. TiN devolvió el mejor rendimiento de recalentamiento por ppm de carga activa, con U1 entre TiN y los mejores óxidos de tungsteno.

Ejemplo 4 - Comparación de transmisión de la luz frente a carga activa

Se evaluó la transmisión de la luz de la preforma frente a la carga activa para diversos materiales y los resultados se proporcionan en la Figura 2.

Aunque, como se hace referencia en el Ejemplo 3, el TiN tiene el mejor rendimiento de recalentamiento por ppm de carga activa, es evidente de la Figura 2 que tiene el mayor impacto sobre la transmisión de la luz de la preforma. Se apreciará que la cantidad de un aditivo de recalentamiento que se puede usar en una preforma depende de cómo el aditivo afecte la estética del polímero. De la Figura 2, es evidente que WO-C tiene el mejor recalentamiento por ppm de aditivo (Figura 1) y no bloquea tanta luz transmitida como WO-E o WO-D (Figura 2).

Ejemplo 5 - Comparación de a* de la preforma y b* frente a carga activa

Además de los factores evaluados como se describe en los Ejemplos 3 y 4, también se desea que un aditivo de recalentamiento no afecte adversamente el color a* y b* del polímero. También puede ser deseable que el aditivo confiera un efecto neutro o ligeramente positivo (es decir, rojo) sobre a*; y un efecto ligeramente negativo (es decir, azul) sobre b*. Dichos atributos darían las propiedades de tono activo.

Las Figuras 3 y 4 proporciona los resultados para a* de la preforma frente a la carga activa y b* de la preforma frente a la carga activa, respectivamente. A partir de las figuras, se observa que de los materiales basados en tungsteno, es el tungsteno metal, WO-A y WO-B los que proporcionan la mejor influencia sobre a*; sin embargo, estos materiales devuelven el peor rendimiento de recalentamiento. Los resultados de b* muestran que, aunque WO-E y WO-D dan el efecto de tono azul preferido, su impacto perjudicial sobre la transmisión de luz general es mayor que para la muestra de WO-C. Se observará que WO-C tiene un efecto relativamente neutro sobre b*, tiene una influencia muy similar sobre a* y tiene el mejor rendimiento de captación por recalentamiento en comparación con los materiales WO-D y WO-E. Por tanto, parece que WO-C es el mejor entre todos los presentes.

Los resultados usados para compilar las Figuras 1 a 4 se resumen en la Tabla 1. D65 es una fuente de luz convencional.

ES 2 747 393 T3

Tabla 1

	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	Recalentamiento	Eficacia	Eficacia promedio
Control C93	84,78	-0,28	1,71	94,33	N/A	N/A
WO-A-12,5 ppm	81,96	-0,09	2,23	94,64	0,11	0,11
WO-A-25 ppm	78,97	0,03	2,87	95,07	0,13	
WO-A-50 ppm	73,35	0,32	4,07	96,69	0,12	
WO-A-75 ppm	68,36	0,53	5,06	95,90	0,10	
WO-B-12,5 ppm	82,80	-0,56	3,01	97,00	1,35	1,21
WO-B-25 ppm	80,93	-0,91	4,39	98,97	1,20	
WO-B-50 ppm	77,11	-1,49	6,76	103,39	1,18	
WO-B-75 ppm	73,36	-1,94	9,00	106,99	1,11	
WO-C-12,5 ppm	82,29	-1,44	1,72	99,77	2,19	1,81
WO-C-25 ppm	79,74	-2,55	1,84	103,74	1,87	
WO-C-50 ppm	74,72	-4,66	2,15	111,50	1,71	
WO-C-75 ppm	70,17	-6,32	2,47	116,83	1,47	
WO-E-12,5 ppm	81,71	-1,38	0,56	99,27	1,61	1,44
WO-E-25 ppm	79,17	-2,55	0,12	102,99	1,54	
WO-E-50 ppm	73,73	-4,61	-0,79	109,64	1,39	
WO-E-75 ppm	68,74	-6,33	-1,54	114,04	1,23	
WO-D-12,5 ppm	81,85	-1,44	0,77	99,46	1,75	1,52
WO-D-25 ppm	78,35	-2,30	0,01	103,77	1,74	
WO-D-50 ppm	73,89	-4,13	-1,14	109,40	1,38	
WO-D-75 ppm	68,76	-5,72	-1,91	113,54	1,20	
W-12,5 ppm	83,61	-0,38	1,08	95,49	0,99	0,92
W-25 ppm	82,84	-0,27	0,96	96,36	1,04	
W-50 ppm	80,55	0,31	0,85	97,86	0,83	
W-75 ppm	78,34	-0,33	0,73	99,64	0,83	
U1-2 ppm	81,37	-0,22	1,69	95,01	0,20	0,48
U1-4 ppm	78,21	-0,13	2,05	97,64	0,50	
U1-6 ppm	75,06	-0,04	2,28	99,71	0,55	
U1-8 ppm	72,07	0,01	2,51	101,07	0,53	
U1-10 ppm	69,10	0,11	2,72	102,41	0,62	
TIN-2 ppm	81,34	-0,74	0,66	96,54	0,64	0,71
TIN-4 ppm	77,89	-1,15	-0,26	99,37	0,73	
TIN-6 ppm	74,89	-1,53	-1,02	101,86	0,76	

	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	Recalentamiento	Eficacia	Eficacia promedio
TiN-8 ppm	71,26	-1,92	-2,02	103,84	0,70	
TiN-10 ppm	68,41	-2,23	-2,95	106,23	0,73	

Ejemplo 6

Una indicación relevante de la influencia que tiene un aditivo de recalentamiento sobre un polímero base es evaluar cómo se ha afectado L* del polímero hospedador frente a la eficacia de recalentamiento. Los valores de eficacia (que comparan el efecto de un aditivo sobre el recalentamiento de polímero frente a su impacto sobre L*) se indican en la Tabla 1.

Los valores se calculan del siguiente modo:

$$\text{Eficacia del polímero} = \frac{(\text{valor de recalentamiento de la preforma que contiene aditivo} - \text{valor de control de la preforma sin recalentamiento})}{(L^* \text{ de preforma sin recalentamiento} - L^* \text{ de preforma que contiene aditivo})}$$

Los datos muestran que añadir U1 líder del mercado a un poliéster para mejorar su rendimiento de recalentamiento en realidad empeora mucho el polímero - su impacto sobre la estética del polímero pesa mucho más que cualquier beneficio que se proporcione mediante el recalentamiento. En comparación, a carga óptima (12,5 ppm de activo), el aditivo WO-C más que duplica el rendimiento de eficacia del polímero de control sin recalentamiento.

Ejemplo 7

Un beneficio significativo para un polímero que tiene rendimiento de eficacia muy mejorado se ilustra por el gráfico de la Figura 5. La eficacia trae la flexibilidad a los fabricantes de polímero. Por ejemplo, con referencia a la Figura 5, el ejemplo resalta una carga de 6 ppm de U1 y su impacto sobre el recalentamiento de la preforma y L*. Esta carga se consideraría la parte superior del intervalo de producto de recalentamiento para una tecnología de recalentamiento basada en carbono. Este gráfico indica que una preforma de L* similar que incorpora TiN devolvería rendimiento de recalentamiento significativamente mejorado. Una preforma producida otra vez de L* similar que contiene material WO-C produciría lo que se podría considerar un polímero de super-recalentamiento. Alternativamente, el fabricante de polímeros tiene la opción de producir un producto que incorpora WO-C con comportamiento de recalentamiento similar a uno que contiene 6 ppm de U1 que todavía tiene L* muy superior.

Los siguientes ejemplos informan de experimentos realizados para producir dispersiones mejoradas (por ejemplo, más rentables) para su uso en la fabricación de preformas en los procesos descritos.

25 Ejemplo 8 - Preparación y evaluación de dispersiones

Se prepararon tres dispersiones diferentes de WO-C y se evaluaron del siguiente modo:

Dispersión A - WO-C preparada dispersando 7,5 g de óxido de tungsteno en 92,5 g de vehículo usando un dispensador Hamilton Beach durante 5 minutos;

30 Dispersión B - WO-C preparada usando molienda "óptima". Esto implica 200 g de óxido de tungsteno que se mezclan con 200 g de vehículo para formar una suspensión que se añadió a un molino de perlas horizontal de Eiger Terence de 250 mL que contiene perlas de cerio de 0,7-1 mm. La mezcla se molió por recirculación durante 1 hora.

35 La Figura 6 incluye información del tamaño de partículas de partículas en las dispersiones A y B. Se entiende que la molienda no ha reducido los tamaños de partículas adicionalmente, sino que ha roto las grandes aglomeraciones por encima de 4 µm de tamaño de partículas. Se encuentra que todas las partículas son superiores a 0,375 µm pero, para la dispersión B, se han reducido los tamaños medios de partículas. Los valores se proporcionan en la Tabla 2.

Tabla 2

Referencia de dispersión	Tamaño de partículas D ₅₀ de WO-C (µm)
A	13,2
B	0,946

Se evaluó L* de la preforma frente a la temperatura de recalentamiento de la preforma para las dispersiones A y B. U1 y TiN y los resultados se proporcionan en la Figura 7.

La Figura 7 resalta que la dispersión B (que tiene tamaño medio de partículas más pequeño y una distribución más estrecha del tamaño de partículas) produce preformas con mejor eficacia, cuyos beneficios son que se requiere menos material para lograr un intervalo de recalentamiento seleccionado: se puede lograr el mismo comportamiento de recalentamiento con mejor transmisión de la luz; y se puede ofrecer un producto más barato a los clientes.

- 5 Se evaluó b^* de la preforma frente a la carga activa para las dispersiones A y B. Se proporcionan U1 y TiN y los resultados en la Figura 8. La figura muestra que la reducción del tamaño de partículas de las partículas de aditivo en la dispersión ha provocado un tono azul deseado. Sin embargo, ventajosamente, en comparación con TiN, para el material WO-C, el efecto no es tan grave y, por consiguiente, se pueden incorporar cargas mayores de material WO-C en los polímeros antes de que la preforma parezca demasiado azul. Se encuentra que la reducción significativa
- 10 adicional en el tamaño de partículas de WO-C aumenta el azulado y hace el material más similar a TiN; por lo que reducir los tamaños de partículas mucho más es desventajoso, debido a demasiado tono.

- 15 Cuando se añade, la neutralidad de TiN del eje b^* se logra en el ejemplo mostrado en aproximadamente 3,75 ppm de adición activa. En este momento, la preforma empezaría a obtener un matiz azul/verde. En comparación, se podrían hacer adiciones mucho mayores de WO-C antes de que apareciera este matiz azul/verde. La adición de U1 hace el polímero más amarillo, que indica que el fabricante puede necesitar añadir tonificadores azules adicionales para neutralizar este efecto. El tonificador adicional daría como resultado pérdida adicional en L^* del polímero.

- 20 Se ha observado que las preformas que contienen dispersión A devuelven un rendimiento tres veces mejor a aquél de las que contienen U1. Por tanto, la dispersión B muestra que reducir el tamaño de partículas al intervalo indicado da como resultado más aumento del recalentamiento a través del intervalo de carga en comparación con el impacto que tiene sobre la transmisión de preforma o pérdida de L^* . Esta influencia ha provocado una eficacia del polímero incrementada.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende:

5 (A) una composición de polímero que incluye un compuesto de tungsteno y oxígeno y un aditivo adicional, en donde dicho aditivo adicional se selecciona de un secuestrante de acetaldehído y un colorante, en donde cuando dicha composición de polímero incluye un secuestrante de acetaldehído, dicha composición de polímero incluye al menos 10 ppm de dicho secuestrante de acetaldehído y cuando dicha composición de polímero incluye un colorante, dicha composición de polímero incluye al menos 50 ppm de dicho colorante, en donde dicho artículo es una preforma para un recipiente; o

10 (B) una lámina que comprende una composición de polímero que incluye un compuesto de tungsteno y oxígeno en donde dicha lámina tiene una anchura de al menos 0,3 m;

en donde en ambos párrafos (A) y (B) dicho compuesto de tungsteno y oxígeno incluye 10,30 a 20,65 % en peso de oxígeno y dicho compuesto incluye al menos 90 % en peso de restos de tungsteno y oxígeno; en donde dicho compuesto de tungsteno y oxígeno comprende partículas de óxido de tungsteno que tienen un d_{50} superior a 0,1 μm ; y en donde dicha composición de polímero incluye 5 a 100 ppm de dichas partículas de tungsteno y oxígeno.

15 2. Un artículo según la reivindicación 1, en donde en ambos párrafos (A) y (B), dicho compuesto de tungsteno y oxígeno incluye 19,4 a 19,9 % en peso de oxígeno y en donde la suma del % en peso de tungsteno y el % en peso de oxígeno en dicho compuesto de tungsteno y oxígeno es al menos 97 % en peso, preferentemente al menos 99 % en peso.

20 3. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en donde al menos 95 % en peso de dicho artículo está constituido por dicha composición de polímero.

4. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho artículo es una preforma y dicha composición de polímero es una composición de poliéster.

5. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en donde dicha composición de polímero es una composición de poliéster que incluye al menos 90 % en peso de un polímero de poliéster.

25 6. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en donde dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un d_{50} superior a 0,5 μm ; o en donde menos de 5 % en volumen de dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un tamaño de partículas superior a 100 μm y más de 75 % en volumen de dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un tamaño de partículas superior a 0,40 μm .

30 7. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho artículo incluye al menos 10 ppm y menos de 100 ppm de partículas de óxido de tungsteno y L^* es al menos 70.

8. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho artículo comprende una composición de poliéster y dicha composición de poliéster comprende más de 98 % en peso de un polímero de poliéster, en donde preferentemente dicho polímero de poliéster consiste esencialmente en PET y en donde preferentemente dichas partículas de óxido de tungsteno incluyen 19,4 a 19,9 % en peso de oxígeno.

35 9. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho aditivo adicional en dicha composición de polímero del párrafo (A) se selecciona de 10 a 1000 ppm de secuestrante de acetaldehído y 50 a 4000 ppm de colorante.

10. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho colorante se selecciona de colorantes azules y verdes; o ftalocianinas, antraquinonas y pigmentos inorgánicos.

40 11. Un artículo según cualquier reivindicación precedente, siendo dicho artículo una preforma y siendo dicha composición de polímero una composición de poliéster, en donde dicha composición de poliéster comprende más de 98 % en peso de un polímero de poliéster, en donde dichas partículas de óxido de tungsteno incluyen 19,4 a 19,9 % en peso de oxígeno.

45 12. Un método de fabricación de un artículo acabado seleccionado de un recipiente de envasado y un artículo termoconformado, comprendiendo el método:

(i) seleccionar un artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;

(ii) calentar el artículo y someterlo a moldeo por soplado, para fabricar así un recipiente de envasado; o someterlo a termoconformado para fabricar un artículo termoconformado, en donde preferentemente el método comprende fabricar al menos cincuenta de dichos artículos acabados.

13. El uso de un compuesto de tungsteno y oxígeno en forma de partículas de óxido de tungsteno para mejorar las características de recalentamiento de una preforma o lámina que comprende una composición de polímero (especialmente una composición de poliéster), en donde:

5 (I) dicho compuesto de tungsteno y oxígeno incluye 19,4 a 19,9 % en peso de oxígeno y la suma del % en peso de tungsteno y el % en peso de oxígeno en dicho compuesto es al menos 95 % en peso y dichas partículas de óxido de tungsteno tienen un d_{50} superior a 0,1 μm ; y

10 (II) dicha composición de polímero incluye un aditivo adicional, en donde dicho aditivo adicional se selecciona de un secuestrante de acetaldehído y un colorante, en donde cuando dicha composición de polímero incluye un secuestrante de acetaldehído, dicha composición de polímero incluye al menos 10 ppm (adecuadamente al menos 25 ppm, preferentemente al menos 50 ppm) de dicho secuestrante de acetaldehído y cuando dicha composición de polímero incluye un colorante, dicha composición de polímero incluye al menos 50 ppm (adecuadamente al menos 75 ppm, preferentemente al menos 100 ppm) de dicho colorante; o

(III) dicho compuesto es como se describe en (I) y dicha composición de polímero está en forma de una lámina que tiene una anchura de al menos 0,3 m.

15 14. Una composición de polímero (especialmente una composición de poliéster) que incluye un compuesto de tungsteno y oxígeno y un aditivo adicional, en donde dicho aditivo adicional se selecciona de un secuestrante de acetaldehído y un colorante, en donde cuando dicha composición de polímero incluye un secuestrante de acetaldehído, dicha composición de polímero incluye al menos 10 ppm de dicho secuestrante de acetaldehído y cuando dicha composición de polímero incluye un colorante, dicha composición de polímero incluye al menos 50 ppm de dicho colorante, en donde dicho compuesto de tungsteno y oxígeno incluye 19,4 a 19,9 % en peso de oxígeno y la suma del % en peso de tungsteno y el % en peso de oxígeno en dicho compuesto es al menos 95 % en peso, preferentemente al menos 99 % en peso.

20 15. Una formulación líquida que comprende un vehículo que es compatible con un poliéster y un compuesto de tungsteno y oxígeno dispersado en el vehículo, proporcionándose al menos 1 litro de dicha formulación líquida en un recipiente, en donde dicho compuesto de tungsteno y oxígeno incluye 19,4 a 19,9 % en peso de oxígeno y la suma del % en peso de tungsteno y el % en peso de oxígeno en dicho compuesto es al menos 95 % en peso, preferentemente al menos 99 % en peso.

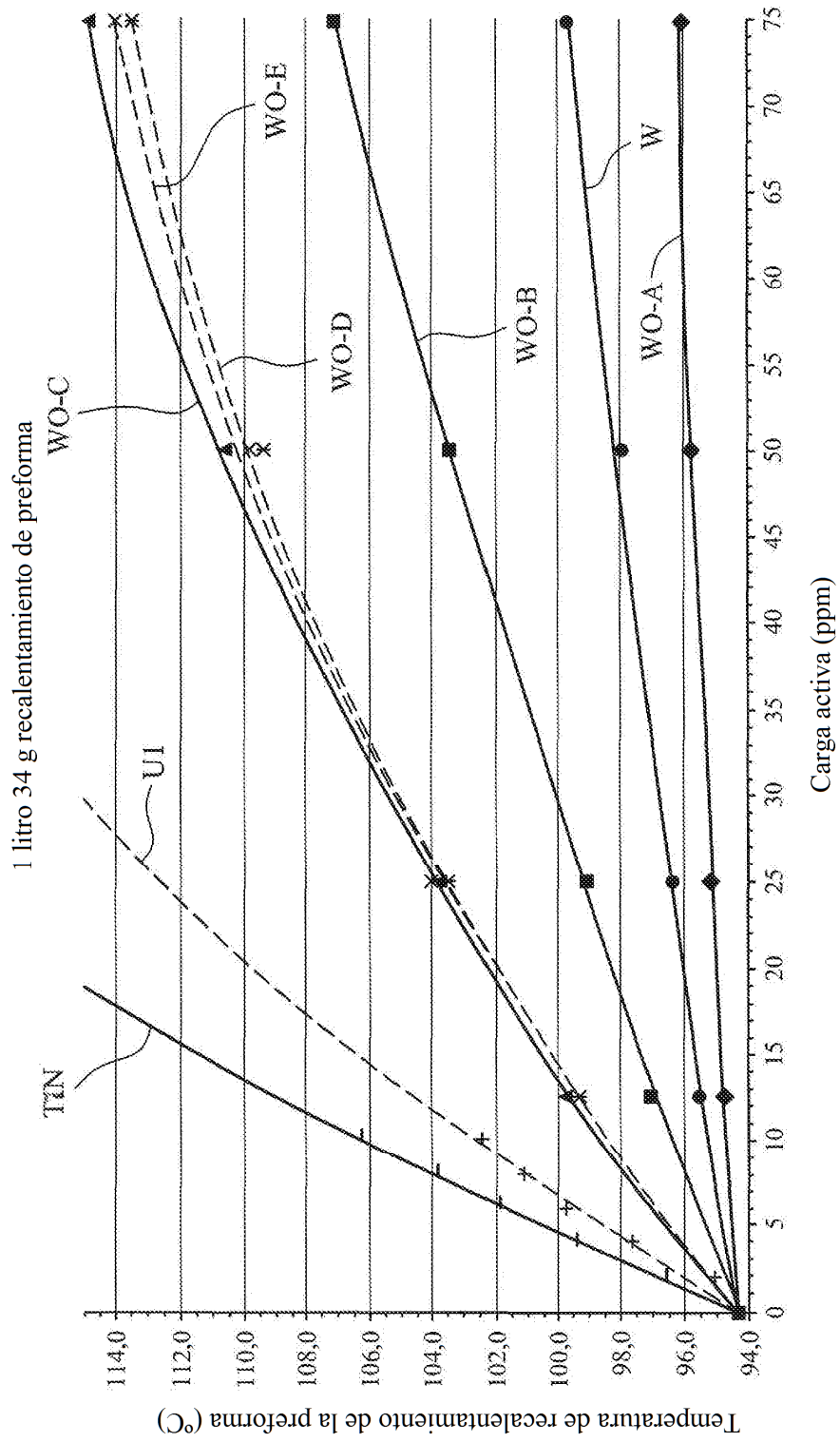


Figura 1

1 litro 34 g L* de preforma

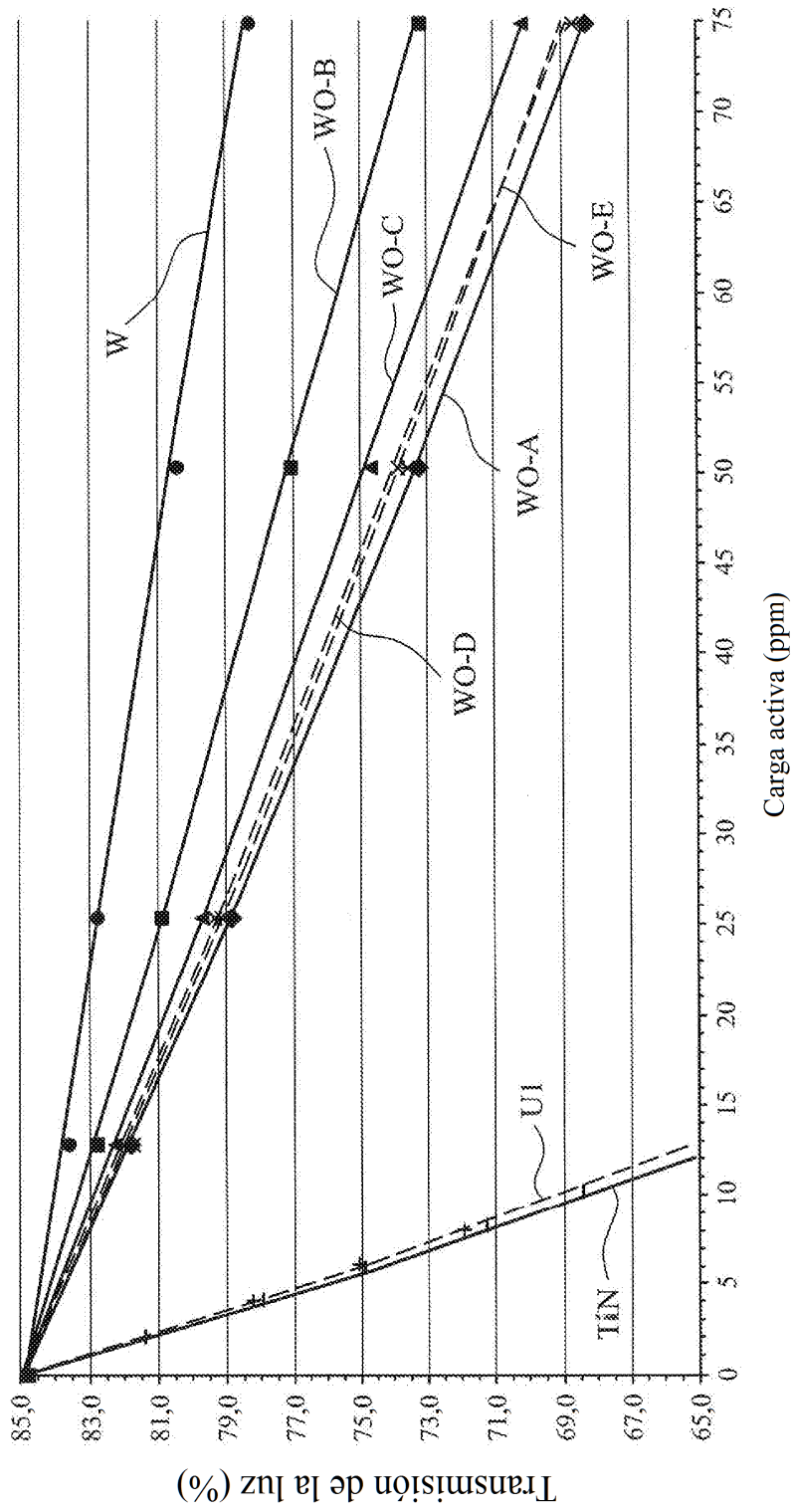
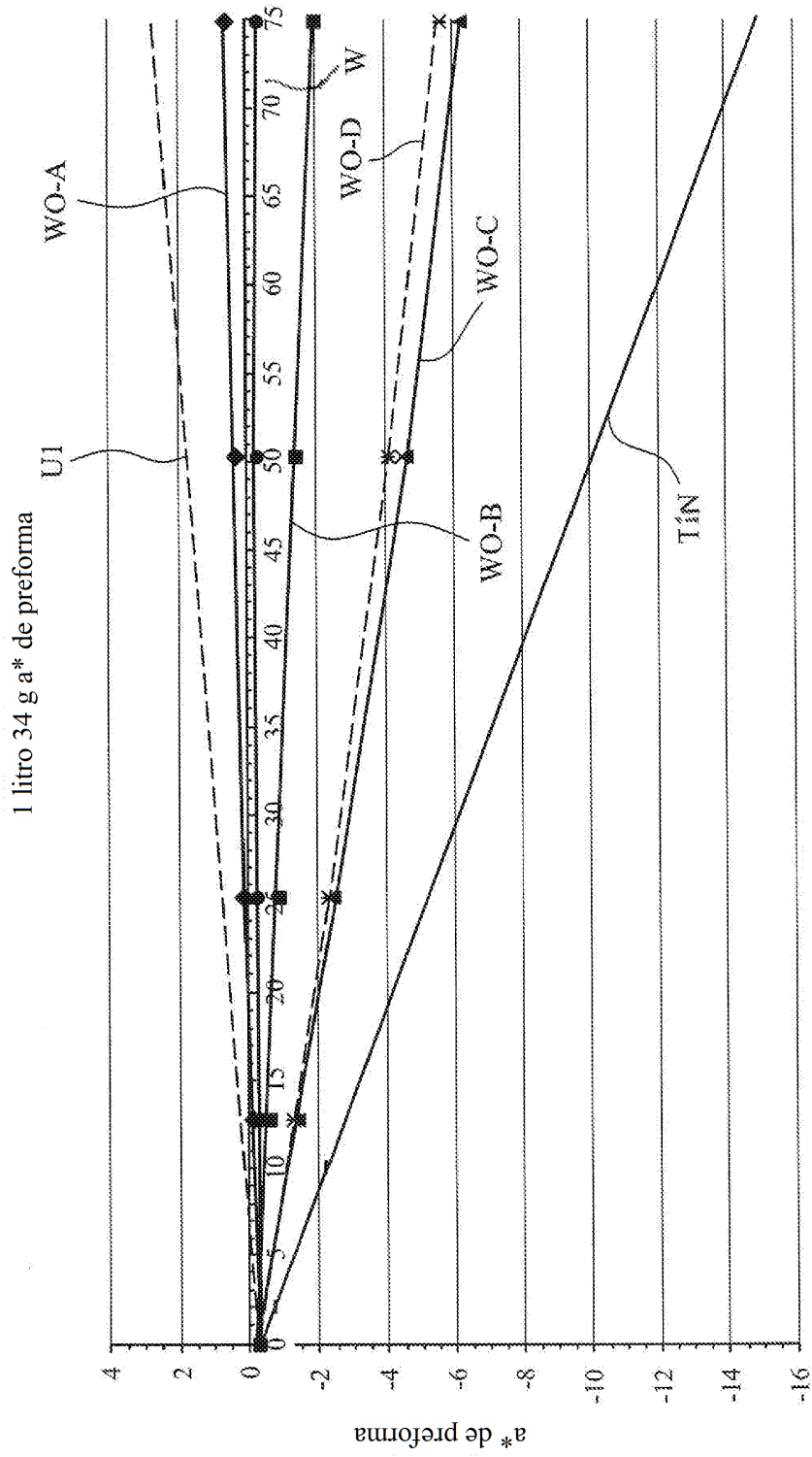
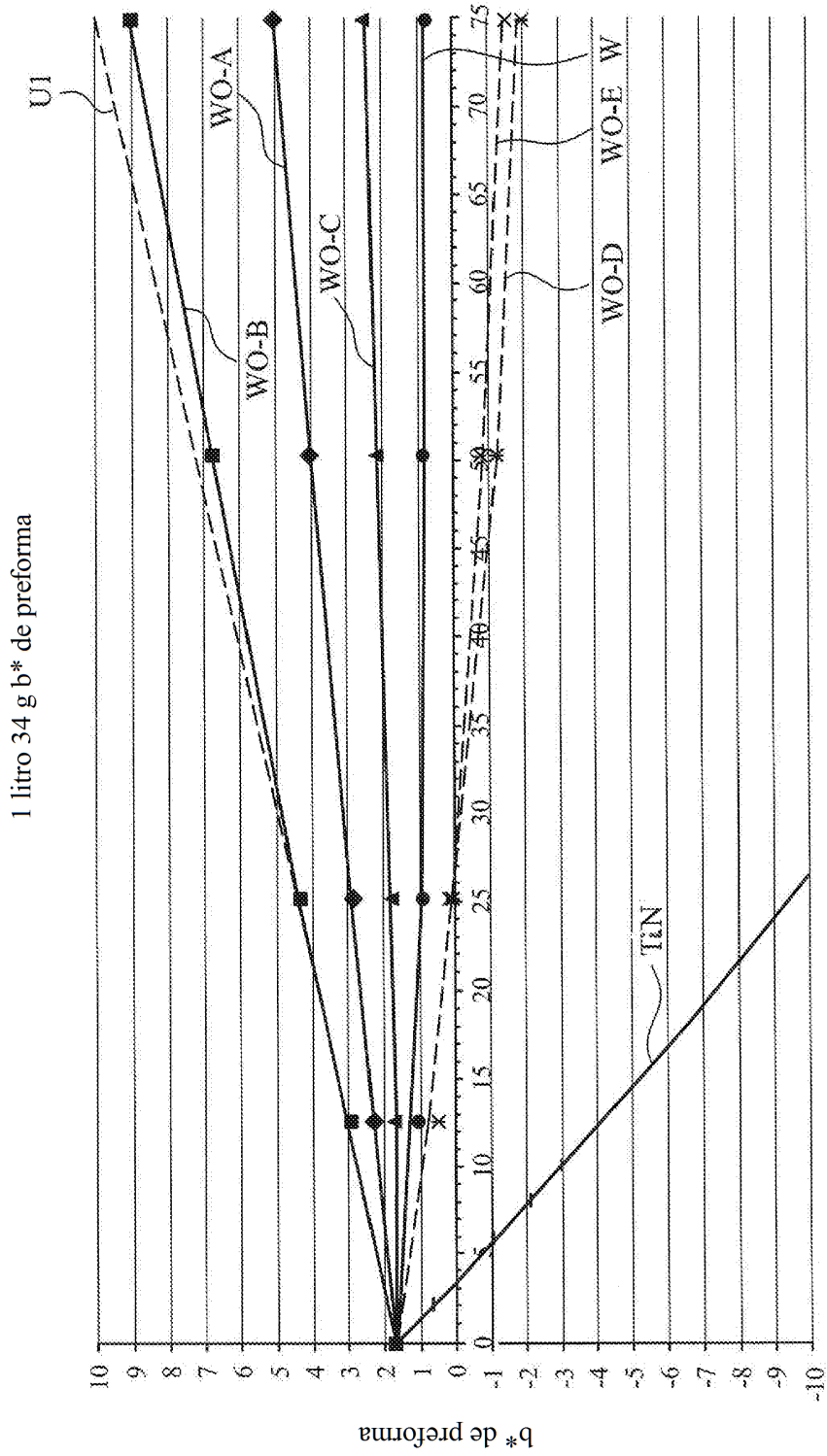


Figura 2



Carga activa (ppm)

Figura 3



Carga activa (ppm)

Figura 4

1 litro 34 g L* de preforma frente a tendencias de recalentamiento

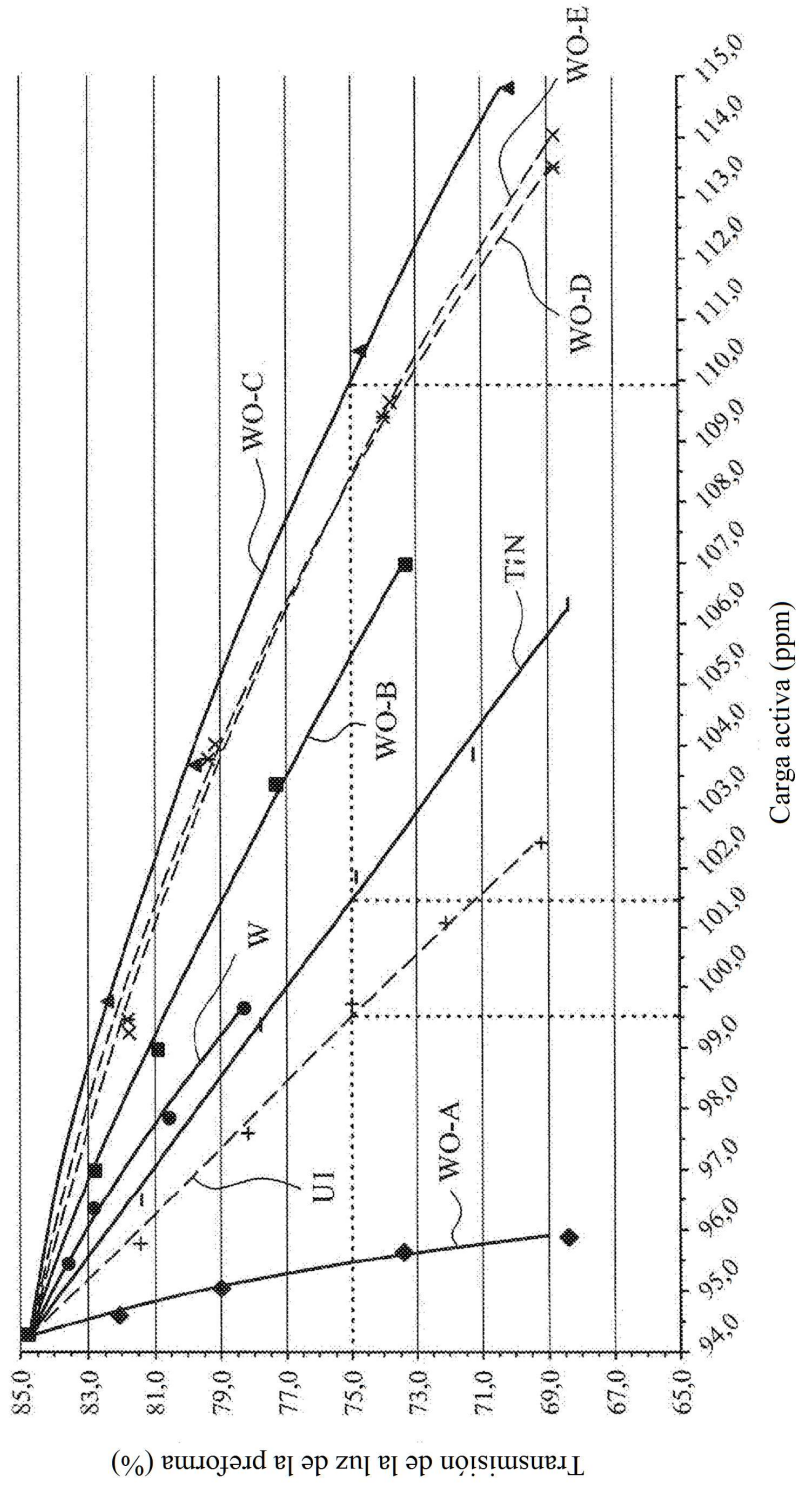


Figura 5

Óxido de tungsteno en aceite

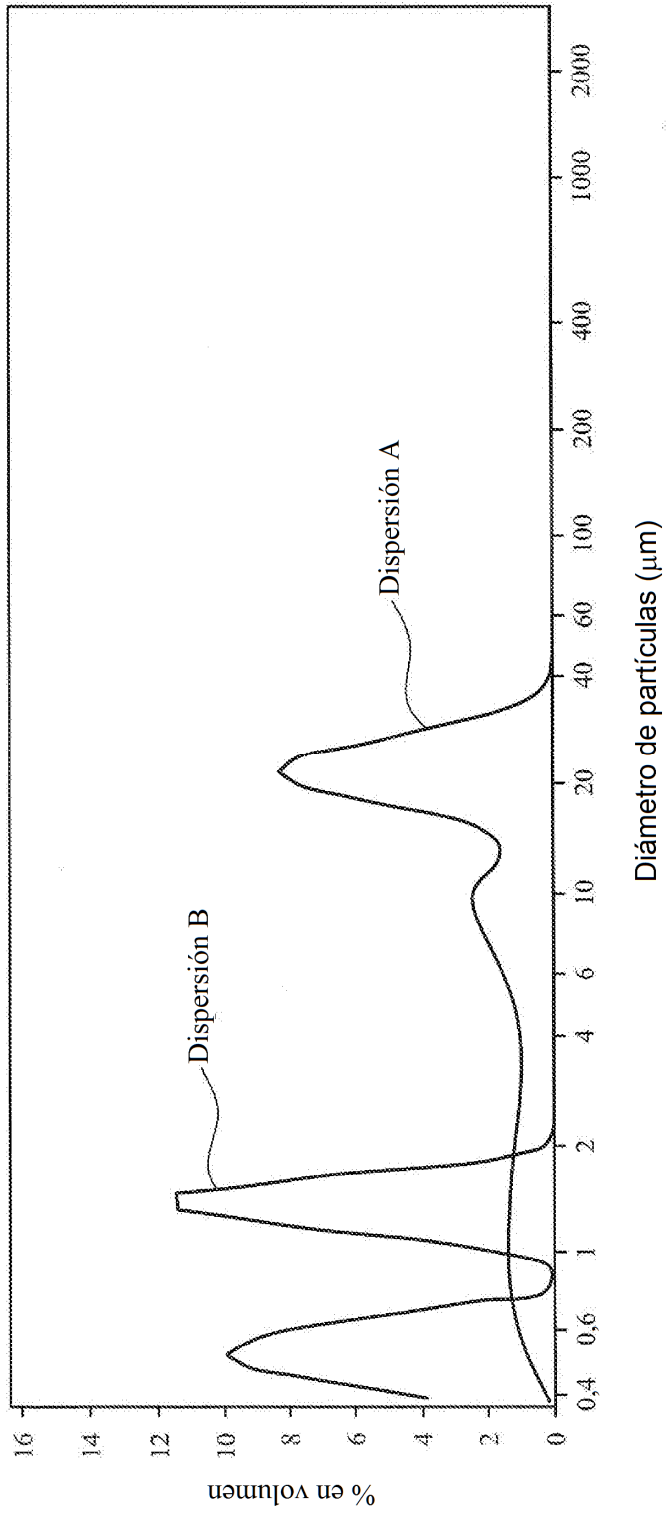


Figura 6

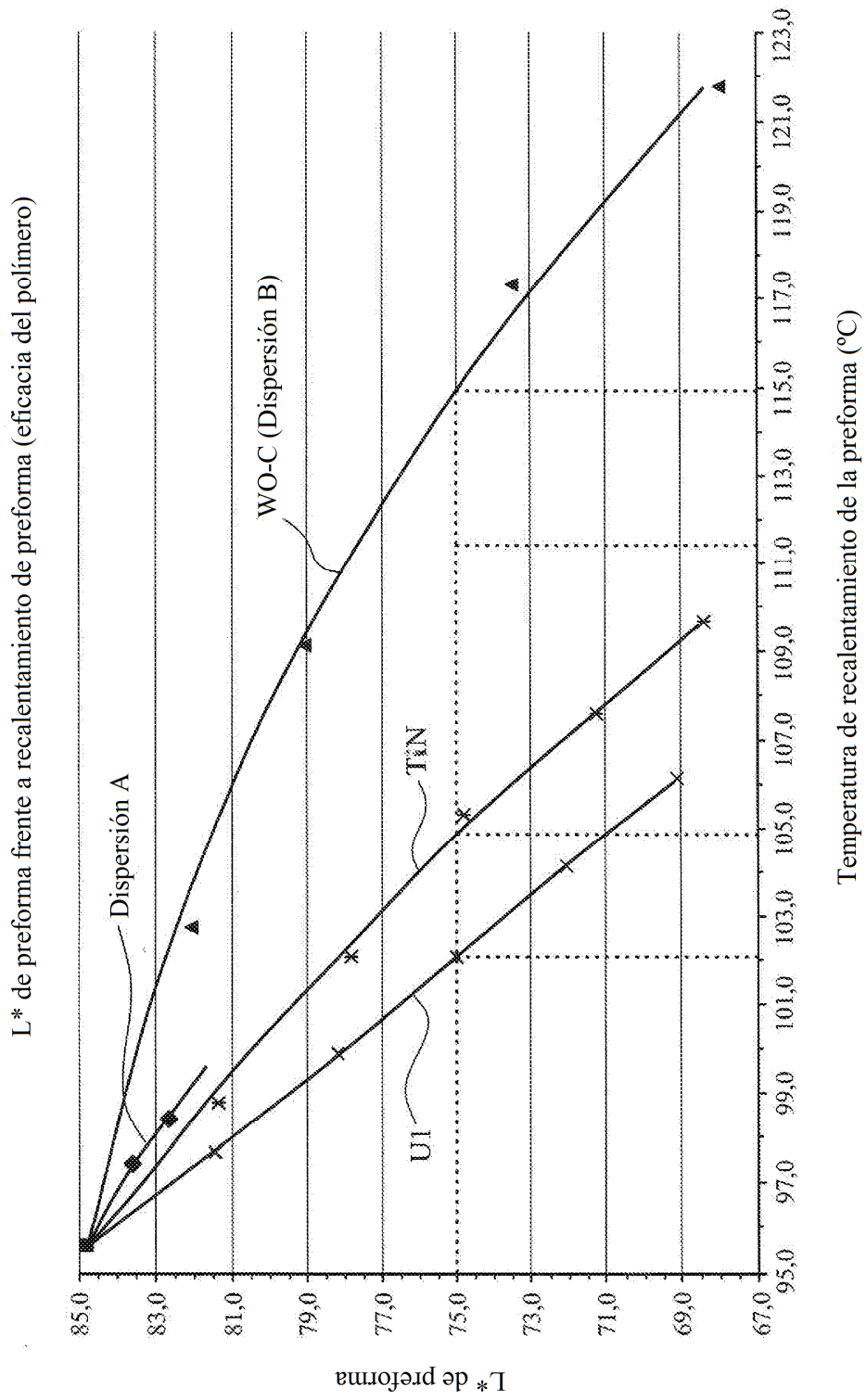
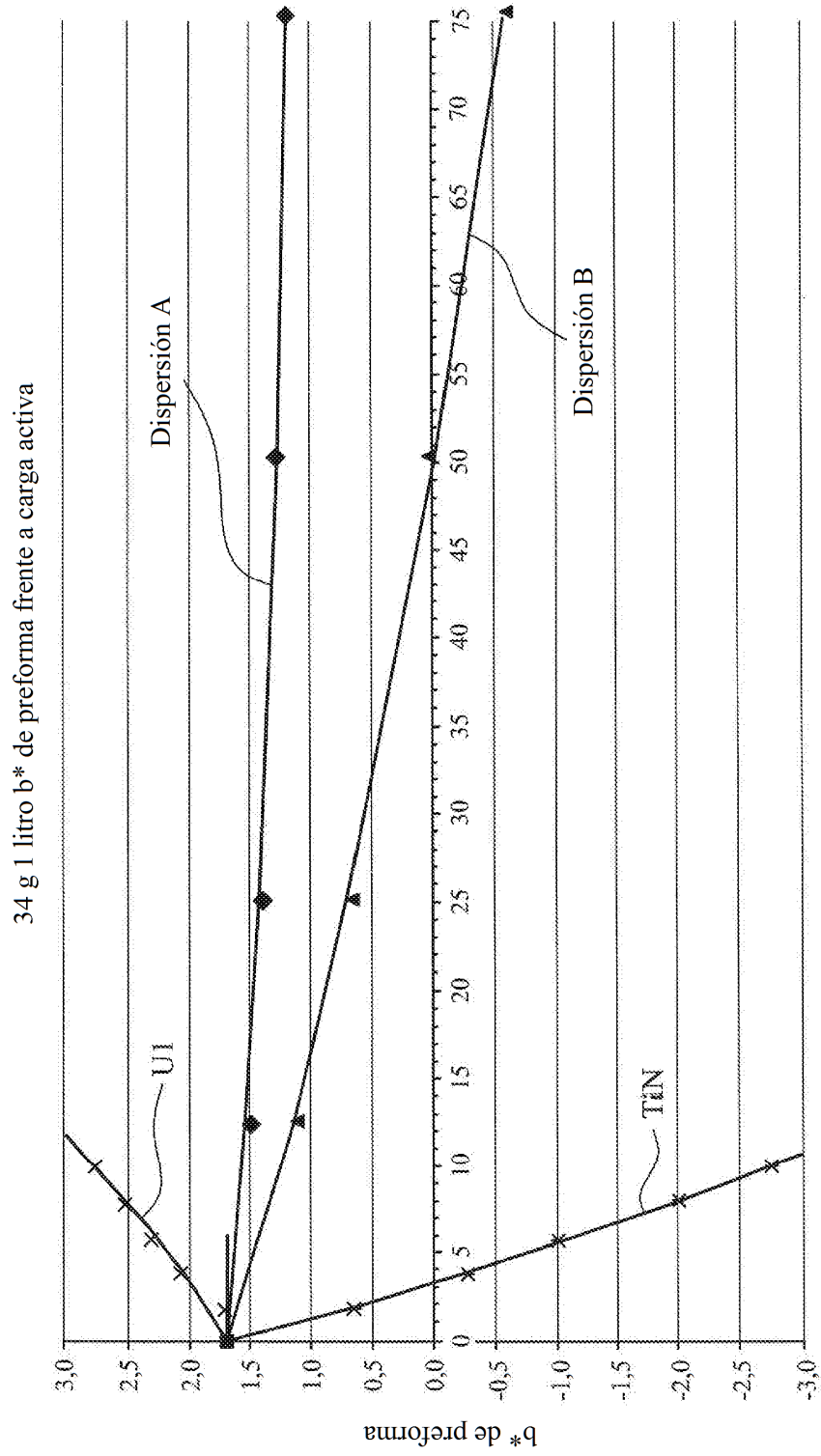


Figura 7



Carga activa (ppm)

Figura 8