



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900500768
Data Deposito	28/02/1996
Data Pubblicazione	28/08/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	B		

Titolo

ETERI DELLA CARBOSSIMETILCELLULOSA AVENTI, COME SOSTITUENTI, GRUPPI A CATENA LUNGA

LAM.010

Notarbartolo & Gervasi s.r.l.

Domanda di brevetto per invenzione industriale dal titolo:

Eteri della carbossimetilcellulosa aventi, come sostituenti, gruppi a catena lunga.

a nome: LAMBERTI S.p.A.

con sede in ALBIZZATE (VA)

Inventori designati: MOLTENI Giuseppe, PFEIFFER Ugo, KHAN Riaz Ahmed

Depositata il

con il N.

28 FEB. 1996

* * * * *

MI 96 A 03 75

Tecnica anteriore

Sono noti derivati della idrossietilcellulosa idrofobicamente modificati atti all'impiego come addensanti di composizioni acquose.

Ad esempio nel brevetto US 4.228.277 vengono descritti eteri di derivati non-ionici della cellulosa con gruppi alchilici da C₁₀ a C₂₄. Vengono citati come esempi i derivati della idrossietilcellulosa, idrossipropil cellulosa, metil cellulosa, idrossipropil metil cellulosa, etil idrossietil cellulosa e metil idrossietil cellulosa.

Nella domanda di brevetto europeo 0 307 915 è descritta una idrossietil cellulosa modificata contenente gruppi carbossimetile, gruppi carbossietile e lunghe catene idrofobiche. I relativi substrati possono essere preparati mediante trattamento di materiale cellulosico con un alchilene ossido in un mezzo alcalino. A detti substrati vengono poi legate le catene

idrofobiche.

Per conferire alla struttura solubilità in acqua e quindi sfruttarne le caratteristiche tecnologiche in soluzione acquosa, è necessario legare alla catena polisaccaridica delle unità idrofile, rappresentate nei casi citati dai gruppi idrossietilici, ottenuti per reazione con ossido di etilene.

In un esempio specifico, cotone chimico viene fatto reagire con ossido di etilene in un mezzo contenente sodio idrossido e costituito da acqua, tert-butanolo ed acetone. Il prodotto ottenuto mediante questo trattamento viene poi trattato con cetil bromuro per legare le catene idrofobiche.

Il processo descritto risulta piuttosto complesso, costoso e pericoloso in quanto l'ossido di etilene presenta marcate caratteristiche di infiammabilità, esplosività e tossicità.

E' sentita perciò l'esigenza di avere a disposizione un processo più semplice, economico e privo di pericolosità.

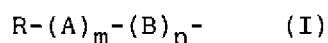
Inoltre è sentita l'esigenza di avere a disposizione derivati della cellulosa aventi catene idrofobiche, diversi dalla idrossietilcellulosa e possibilmente aventi caratteristiche applicative migliorate.

Sommario

La presente invenzione si riferisce a derivati ionici della cellulosa aventi gruppi idrofobici a catena lunga, i quali presentano caratteristiche di addensanti migliorate rispetto alla tecnica nota e sono preparati mediante un processo più

semplice e più economico rispetto ai derivati idrofobici della cellulosa noti.

I derivati secondo la presente invenzione sono costituiti da eteri della carbossimetilcellulosa aventi sostituenti a catena lunga di formula (I)



dove:

R = gruppo alchilico C1-C30, lineare o ramificato, saturo o etilenicamente insaturo,

A = gruppo ossialchilenico $O-C_pH_{2p}$, lineare o ramificato con $p = 2 - 4$,

B = $-CH(OH)-CH_2-$ solo quando $m = 0$, oppure B = $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$,
 $m = 0-20$,

$n = 0-1$

ed aventi un grado di sostituzione (alchil DS) compreso fra $0,01 \cdot 10^{-2}$ e $2 \cdot 10^{-1}$, dove con grado di sostituzione si intende il numero di moli di sostituenti a catena lunga presenti mediamente su ogni unità anidroglicosidica.

Detti derivati risultano atti all'impiego come additivi addensanti per composizioni acquose, particolarmente per pitture, intonaci e cosmetici.

Detti derivati sono preparati preferibilmente mediante reazione diretta della carbossimetilcellulosa con un opportuno agente atto ad introdurre il gruppo a catena lunga rappresentato nella formula (I), in un ambiente costituito da acqua ed un solvente

organico, in presenza di una base ed eventualmente di un catalizzatore di trasferimento di fase, in atmosfera di azoto. Condizioni esemplificative di questo processo di preparazione sono riportate nella seguente descrizione.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

Le caratteristiche ed i vantaggi degli eteri della carbossimetilcellulosa con gruppi a catena lunga secondo la presente invenzione, del processo per la loro preparazione e del loro impiego, saranno maggiormente evidenziati nel corso della seguente descrizione dettagliata.

Gli eteri secondo la presente invenzione sono preparati mediante reazione della carbossimetilcellulosa, anche non isolata dalla miscela di preparazione della carbossimetilcellulosa stessa, con un agente a catena lunga avente un gruppo uscente efficiente, ad esempio un alogeno, un ossigeno di un gruppo ossirânico o un gruppo alchilsolfonilossi o arilsolfonilossi, operando secondo le condizioni descritte più avanti oppure sono preparati mediante reazione con agenti carbossimetilanti su una cellulosa preventivamente sostituita con gruppi di formula (I) oppure sono preparati aggiungendo contemporaneamente agenti carbossimetilanti e agenti di formula (II) in analoghe condizioni di reazione.

Secondo un metodo preferito la carbossimetilcellulosa è fatta reagire con un agente scelto nel gruppo di composti aventi la seguente formula generale (II)



dove

$m = 0-20$

$X = Cl, Br, OSO_2R^1, \begin{array}{c} O \\ | \\ OCH_2CHCH_2 \end{array}$, oppure $\begin{array}{c} O \\ | \\ CHCH_2 \end{array}$ solo quanto $m = 0$,

$R =$ gruppo alchilico $C1-C30$, lineare o ramificato, saturo o etilenicamente insaturo,

$A =$ gruppo ossialchilenico $O-C_pH_{2p}$, lineare o ramificato con $p = 2-4$,

$R^1 =$ gruppo alchilico $C1-C3$, arilico $C6-C12$ o arilalchilico $C7$.

Vari tipi di carbossimetilcellulosa possono essere impiegati e preferibilmente è impiegata carbossimetilcellulosa avente un grado di sostituzione con gruppi carbossimetile (D.S.) compreso fra 0,5 e 1,2, determinato secondo il metodo ASTM D1439.

La reazione è condotta in un ambiente costituito da acqua e da un solvente organico scelto dal gruppo costituito da un alcool da C_1 a C_4 , in particolare da etanolo, isopropanolo e tert-BuOH oppure da toluene o da acetone.

La carbossimetilcellulosa è fatta reagire con detto agente in presenza di una base ed eventualmente di un catalizzatore di trasferimento di fase ad una temperatura compresa fra 20 e 100°C in atmosfera di azoto.

La miscela di reazione viene neutralizzata con un acido inorganico o organico ed il prodotto viene separato mediante filtrazione, eventualmente preceduta da precipitazione per

trattamento con un solvente in cui il prodotto è insolubile, ad esempio con acetone. Il prodotto ottenuto viene lavato con solvente organico ad esempio etanolo, essiccato sotto vuoto ed eventualmente sottoposto a purificazione mediante estrazione con solventi organici o organici acquosi.

La base impiegata nella reazione è scelta dal gruppo costituito da NaOH, LiOH, K_2CO_3 e N-etil-diisopropilammina mentre il catalizzatore di trasferimento di fase è un sale di ammonio o di fosfonio quaternario o un composto contenente gruppi poliossietilenici o poliossipropilenici e preferibilmente è il tetrametilammonio cloruro (TMACl).

Il rapporto in peso fra carbossimetilcellulosa ed agente di formula (II) è compreso fra 0,5:1 e 350:1 ed il rapporto in peso fra carbossimetilcellulosa e detta base è compreso fra 0,5:1 e 3500:1.

I prodotti secondo la presente invenzione hanno un grado di sostituzione (alchil D.S.) compreso fra $0,01 \cdot 10^{-1}$ e $2 \cdot 10^{-1}$, dove con alchil D.S. si intende il numero di moli di sostituenti a catena lunga presenti mediamente su ogni unità anidroglucosidica, determinato mediante NMR calcolando il rapporto degli integrali dei picchi attribuiti agli idrogeni dei gruppi alchilici R rispetto a quelli degli idrogeni della catena glucosidica.

Detti prodotti hanno elevate proprietà associative come dimostrato dalle prove tecnologiche riportate più avanti.

Grazie alle loro caratteristiche, i prodotti secondo la presente

invenzione possono essere impiegati vantaggiosamente come additivi per composizioni acquose con la funzione di addensanti particolarmente nei campi delle pitture, degli intonaci e dei cosmetici.

La quantità di prodotto impiegato a questo scopo varia da 0,5 a 5% in peso rispetto alla composizione acquosa.

A scopo illustrativo e non limitativo dell'invenzione vengono riportati i seguenti esempi sperimentali. Il titolo della carbossimetilcellulosa utilizzata è stato determinato secondo il metodo ASTM D1439.

Esempio 1

Alchilazione di carbossimetilcellulosa (D.S. 0,55) con 1-epossiottadecano.

Carbossimetilcellulosa (5,0 g, titolo 99%), acqua (25,0 g) e tert-butanolo (43,3 g), sono stati caricati in un reattore a tre colli, a fondo rotondo, munito di agitatore meccanico e condensatore.

L'ossigeno è stato rimosso mediante passaggio di un flusso di azoto attraverso il sistema per 5 minuti e poi è stato aggiunto litio idrossido monoidrato (2,0 g) ed 1-epossiottadecano (3,7 g). La miscela di reazione è stata riscaldata a 90°C e agitata per 4 ore sotto pressione di azoto (circa 2 bar). La miscela è stata quindi lasciata raffreddare a temperatura ambiente nel periodo di un'ora, è stata poi neutralizzata con acido cloridrico 14% p/p (circa 13,3 g) e purificata mediante estrazione con diclorometano

(2 x 100 ml).

Il prodotto è stato precipitato dallo strato acquoso mediante versamento in acetone (300 ml) con agitazione vigorosa, filtrato, lavato con etanolo (3 x 50 ml) ed essiccato in stufa sotto vuoto a 50°C per 15 ore su P₂O₅. Sono stati ottenuti 4,2 g di prodotto essiccato.

Un campione del prodotto essiccato (3,8 g) è stato purificato mediante estrazione con diclorometano (400 ml) per 4 ore impiegando un apparecchio di estrazione Soxhlet. Il prodotto risultante è stato essiccato in una stufa sotto vuoto a 50°C su P₂O₅ per 15 ore e sono stati ottenuti 3,7 g di un prodotto avente alchil D.S. pari a $0,016 \cdot 10^{-2}$, determinato mediante NMR.

Esempio 2

Alchilazione di carbossimetilcellulosa (D.S. 0,55) con 1-mesildocosano.

Carbossimetilcellulosa (5,0 g titolo 99%), acqua (25,0 g) e toluene (14,9 g) sono stati caricati in un reattore a fondo rotondo munito di agitatore meccanico. L'ossigeno è stato rimosso mediante passaggio di un flusso di azoto attraverso il sistema, è stata aggiunta una soluzione di tetrametilammonio cloruro (190 mg) in acqua (1,0 g), la miscela è stata riscaldata a 90°C ed è stata aggiunta una soluzione di sodio idrossido al 50% in peso (15,3 g). Dopo 30 minuti è stata aggiunta una soluzione di 1-mesildocosano (5,0 g) in toluene (22,4 g).

La miscela è stata agitata per 3 ore a 90°C sotto un flusso di

azoto e poi è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente in un periodo di un'ora, neutralizzata con acido cloridrico 14% p/p (circa 33 g) e purificata mediante estrazione con diclorometano (2 x 100 ml).

Il prodotto è stato precipitato dallo strato acquoso mediante versamento in acetone (300 ml) con agitazione vigorosa, filtrato, lavato con etanolo (3 x 50 ml) ed essiccato in stufa sotto vuoto a 50°C per 15 ore su P₂O₅. Sono stati ottenuti 4,0 g di prodotto avente alchil D.S. pari a $0,31 \cdot 10^{-2}$.

Esempio 3

Alchilazione di carbossimetilcellulosa (D.S. 0,55) con 1-bromodocosano.

Carbossimetilcellulosa (10,0 g, titolo 99%), acqua (20 g) e tert-butanolo (4,0 g) sono stati caricati in un reattore di acciaio inossidabile incamiciato previamente riscaldato a 90°C. L'ossigeno è stato rimosso mediante passaggio di un flusso di azoto attraverso il sistema per 5 minuti. Dopo 15 minuti è stata aggiunta una soluzione di litio idrossido monoidrato (4,0 g) in acqua (5,0 g) e dopo 10 minuti è stata aggiunta una soluzione di 1-bromodocosano (4,8 g) in tert-butanolo (15,8 g). La miscela di reazione è stata agitata per 3 ore a 90°C sotto pressione di azoto (2 bar) e quindi è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente per un periodo di un'ora, neutralizzata con acido cloridrico 14% p/p (circa 13,3 g) e purificata mediante estrazione con diclorometano (2 x 100 ml). Il prodotto è stato

precipitato dallo strato acquoso mediante versamento in acetone (300 ml) con vigorosa agitazione, filtrato, lavato con etanolo (3 x 50 ml) ed essiccato in stufa sotto vuoto a 50°C per 15 ore su P_2O_5 . Sono stati ottenuti 8,6 g di prodotto.

Il prodotto è stato purificato mediante estrazione con diclorometano (400) ml per 4 ore impiegando un apparecchio di estrazione Soxhlet. Il prodotto è stato essiccato in una stufa sotto vuoto a 50°C su P_2O_5 per 15 ore e sono stati ottenuti 7,9 g di prodotto avente alchil D.S. pari a $0,98 \cdot 10^{-2}$.

Esempi da 4 a 18

Gli esempi da 4 a 18 sono stati eseguiti secondo il processo descritto nell'esempio 3.

Le sostanze impiegate per la reazione, le condizioni operative, le quantità di prodotto ottenute e le relative caratteristiche (alchil D.S.) sono riportate nella tabella 1.

TABELLA 1
 REAZIONE DI CARBOSSIMETILCELLULOSA (CMC) CON 1-BROMODOCOSANO (BrD)

Es. N.	DS CMC	CMC (g)	BrD (g)	LiOH (g)	NaOH (g)	Resa (g)	Alchil DS 10^{-2}
4	0,55	10	9,6	4		8/7,2	1,2
5	0,55	10	1,2	4		7,7/5	0,33
6	0,55	10	2,4	4		8,4/5,6	0,09
7	0,55	10	4,8	4		8,6/7,9	0,98
8	0,55	5	9,6	4		4,8/4,8	2,7
9	0,55	10	4,8		6,6	8,8/4,6	1,13
10	0,55	5	4,8		7	4,3	0,79
11	0,85	5	4,6	1,8		4,4/2,9	0,16
12	0,75	10	8,6	3,7		4,4/3,6	1,3
13	1,0	10	8,1		6,3	8,8/4,8	1,7
14	1,0	15	12,2		9,5	/21,2	0,88
15	1,0	15	3		9,5	/14,1	2,1
16	1,0	15	1,5		9,5	/16,0	2,2
17	1,0	10	0,5		0,08		0,65
18	1,0	10	0,03		0,005		0,095

Tutte le reazioni sono condotte a 90°C per tre ore in 50 ml di una soluzione 1:1 in peso di ter-BuOH e acqua.

LiOH = Litio idrossido monoidrato; NaOH = Sodio idrossido 98%.
 LiOH e NaOH sono aggiunti come soluzioni acquose al 45% peso/volume. CMC = CMC commerciale di titolo 99%.

La reazione dell'esempio 11 è condotta in miscela 1:1 in peso di acqua e toluene, con l'aggiunta di 0,13 g di tetrametilammonio cloruro.

Nella colonna della resa la prima cifra indica il prodotto grezzo. la seconda cifra indica il prodotto purificato per estrazione con CH₂Cl₂ in Soxhlet.

Esempio 19

Alchilazione di carbossimetilcellulosa (D.S. 0,75) con dodecil glicidil etere.

Carbossimetilcellulosa (10,0 g, titolo 99%), acqua (20,0 g) e tert-butanolo (4,0 g) sono stati caricati in un reattore di acciaio inossidabile munito di agitatore meccanico e previamente riscaldato a 90°C.

L'ossigeno è stato rimosso mediante un flusso continuo di azoto attraverso il sistema per 5 minuti. Dopo 15 minuti è stata aggiunta una soluzione di sodio idrossido (6,6 g) in acqua (5,0 g) e dopo 10 minuti è stata aggiunta una soluzione di dodecil glicidil etere (5,3 g) in tert-butanolo (15,8 g). La miscela di reazione è stata agitata per 3 ore a 90°C sotto pressione di azoto (circa 2 bar). La miscela è stata quindi raffreddata a temperatura ambiente in un periodo di 1 ora, neutralizzata con HCl 14% p/p (circa 26,6 g) e purificata mediante estrazione con diclorometano (2 x 100 ml). Il prodotto è stato precipitato dallo strato acquoso mediante versamento in acetone (300 ml) con energica agitazione, filtrato, lavato con etanolo (3 x 50 ml) ed essiccato in una stufa sotto vuoto a 50°C per 15 ore su P₂O₅ per dare 10,1 g di prodotto.

Un campione di questo prodotto (8,0 g) è stato purificato mediante estrazione con diclorometano (400 ml) per 4 ore in un apparecchio di Soxhlet. Il prodotto risultante è stato essiccato in una stufa sotto vuoto a 50°C per 15 ore su P₂O₅ per dare 7,3 g

di composto avente alchil D.S. di $5,6 \cdot 10^{-2}$.

Prove tecnologiche

Allo scopo di valutare le caratteristiche applicative dei prodotti secondo la presente invenzione è stato studiato il comportamento reologico di soluzioni acquose contenenti i prodotti ottenuti come descritto negli esempi 2, 5 e 6. Sono state preparate soluzioni acquose contenenti il 4% in peso di detti prodotti e soluzioni acquose contenenti il 4% in peso di detti prodotti e sodio dodecilsolfato (Fluka, 98%) in quantità tale da raggiungere una concentrazione $1 \cdot 10^{-5} M$ ($2,8 \cdot 10^{-2}\%$ in peso).

Su dette soluzioni è stata determinata la viscosità dinamica secondo il seguente metodo.

E' stato impiegato un viscosimetro rotazionale controllato da un elaboratore elettronico (Rheometrics RFS 8500) e la viscosità delle soluzioni è stata misurata nell'intervallo di rotazione tra $0,05$ e 100 s^{-1} , facendo variare la velocità di rotazione in modo continuo ed uniforme nel tempo di 4 minuti e misurando in maniera continua la variazione di viscosità.

La temperatura della soluzione era mantenuta costante a $20^\circ C$.

Le curve reologiche di dette soluzioni sono riportate nelle figure 1, 2 e 3, rispettivamente per i prodotti degli esempi 2, 5 e 6.

In ogni figura è riportata la curva reologica della soluzione acquosa del prodotto (indicata con H_2O) e la curva reologica

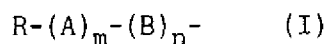
della soluzione acquosa del prodotto contenente sodio dodecilsolfato (indicata con SDS).

Nelle figure è rappresentata la viscosità η (o) (espressa in Pa.s) in funzione della velocità di scorrimento $\dot{\gamma}$ (espressa in s^{-1}).

Come si può osservare dalle figure la presenza di sodio dodecilsolfato con le sue proprietà di tensioattivo comporta un marcato aumento della viscosità della soluzione dimostrando così le proprietà associative dei prodotti secondo la presente invenzione, determinate dai gruppi idrofobici legati con legami di etere alla carbossimetilcellulosa. L'utilità di questo comportamento, come la sua dipendenza dalla presenza di catene alchiliche lunghe su una struttura polimerica idrosolubile, è citata anche in Polymers, ACS Symposium Series 467, Cap. 14, Ed. by S. W. Shalaby, C. L. McCormick and G. B. Butler, ed in EP 281360 (1988). Grazie a queste caratteristiche, gli eteri della carbossimetilcellulosa secondo la presente invenzione possono essere impiegati con successo come additivi addensanti per composizioni acquose, alle quali vengono addizionati in quantità da 0,5 a 5% in peso.

RIVENDICAZIONI

Eteri della carbossimetilcellulosa aventi, come sostituenti, gruppi di formula generale (I)



dove:

R = gruppo alchilico C1-C30, lineare o ramificato, saturo o etilenicamente insaturo, A = gruppo ossialchilenico $O-C_pH_{2p}$, lineare o ramificato con $p = 2 - 4$, B = $-CH(OH)-CH_2-$ solo quando $m = 0$, oppure B = $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $m = 0-20$, $n = 0-1$ ed aventi un grado di sostituzione (alchil D.S.) compreso fra $0,01 \cdot 10^{-2}$ e $2 \cdot 10^{-1}$, in cui con alchil D.S. si intende il numero di moli di sostituenti a catena lunga presenti mediamente su ogni unità anidroglucosidica.

2. Procedimento per la preparazione di eteri della carbossimetilcellulosa come definiti nella rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si fa reagire direttamente la carbossimetilcellulosa con un agente avente formula generale (II)



dove

$m = 0-20$

$X = Cl, Br, OSO_2R^1, OCH_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{CH}CH_2$, oppure $\overset{\overset{O}{\parallel}}{CH}CH_2$ solo quando $m = 0$,

R = gruppo alchilico C1-C30, lineare o ramificato, saturo o etilenicamente insaturo,

A = gruppo ossialchilenico $O-C_pH_{2p}$, lineare o ramificato con $p =$

2-4.

R1 = gruppo alchilico C1-C3, arilico C6-C12 o arilalchilico C7 in un ambiente costituito da acqua e da un solvente organico in presenza di una base ed eventualmente di un catalizzatore di trasferimento di fase in atmosfera di azoto.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detta carbossimetilcellulosa è scelta nel gruppo avente un grado di sostituzione dei gruppi carbossimetile compreso fra 0,5 e 1,2.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detto solvente organico è scelto nel gruppo costituito da etanolo, isopropanolo, t-BuOH, toluene e acetone.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detta base è scelta nel gruppo costituito da NaOH, LiOH, K_2CO_3 e N-etil-diisopropilammina.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detto catalizzatore di trasferimento di fase è un sale di ammonio o fosfonio quaternario o un composto contenente gruppi poliossietilenici o poliossipropilenici.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il rapporto in peso fra carbossimetilcellulosa e detto agente avente formula generale (II) è compreso fra 0,5:1 e 350:1.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il rapporto in peso fra carbossimetilcellulosa e detta base è compreso fra 0,5:1 e 3500:1.

LAM.010

Notarbartolo & Gervasi s.r.l.

9. Impiego di eteri della carbossimetilcellulosa come definiti nella rivendicazione 1, come additivi per composizioni acquose con la funzione di addensanti.


10. Impiego secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che detti additivi vengono aggiunti alle composizioni acquose in quantità compresa fra 0,5 e 5% in peso.

(PIC/ub)

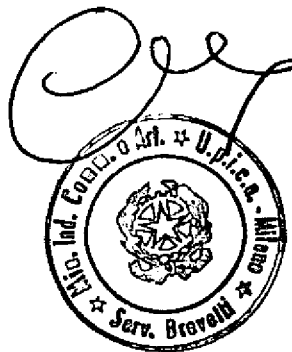
Milano, li **20 FEB. 1996**

p. LAMBERTI S.p.A.

il Mandatario

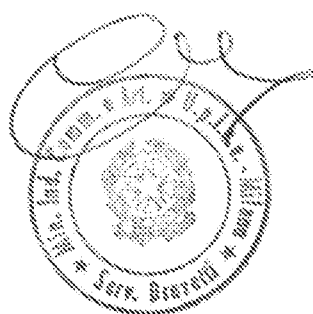
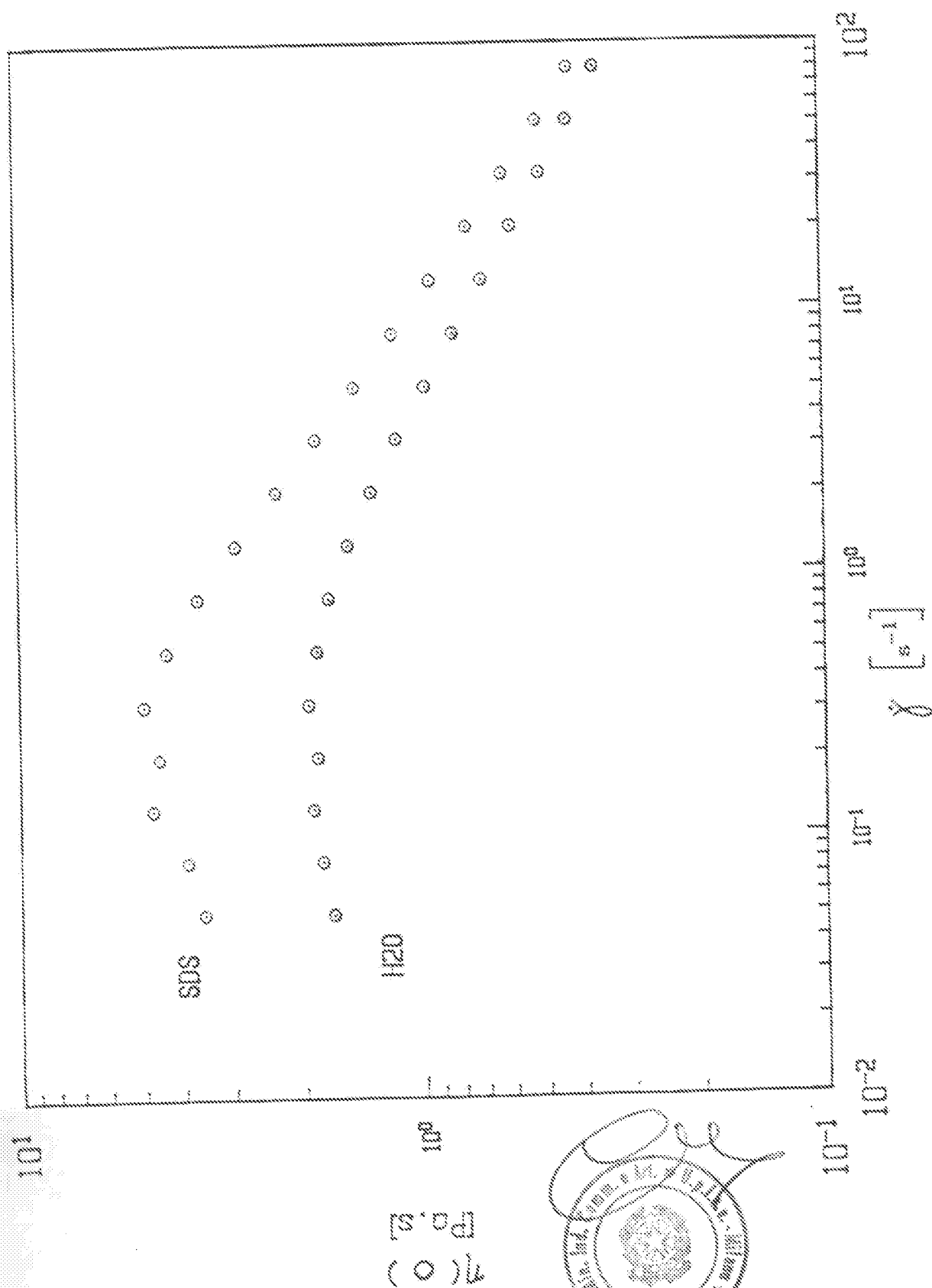

Dr.ssa Gemma Gervasi

NOTARBARTOLO & GERVASI s.r.l.



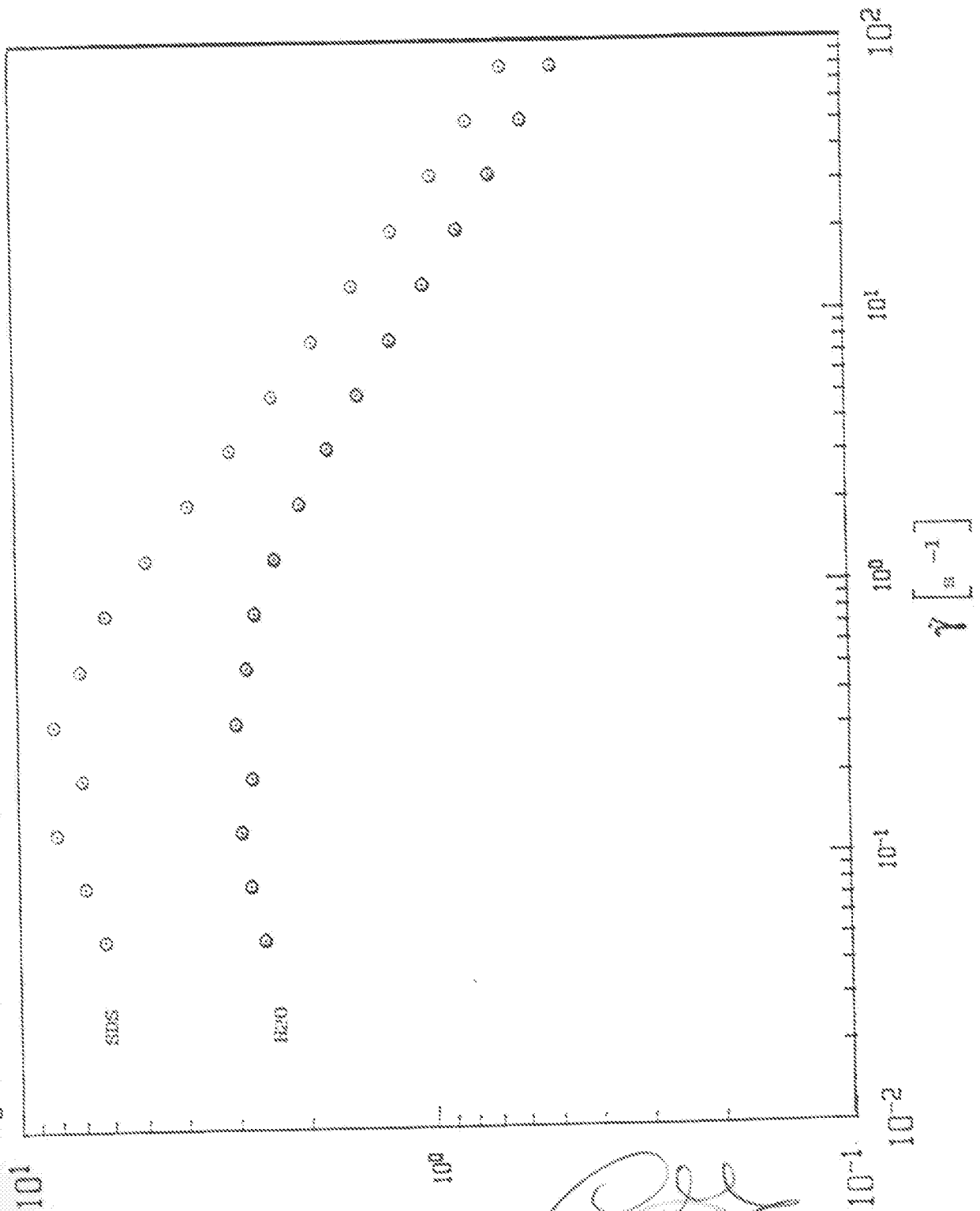
MI 96 A 03 75

Fig. 1 - Prodotto dell'esempio 2

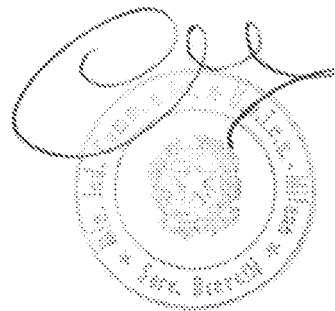


MI 96 A 03 75

Fig. 2 - Prodotto dell'esempio 5

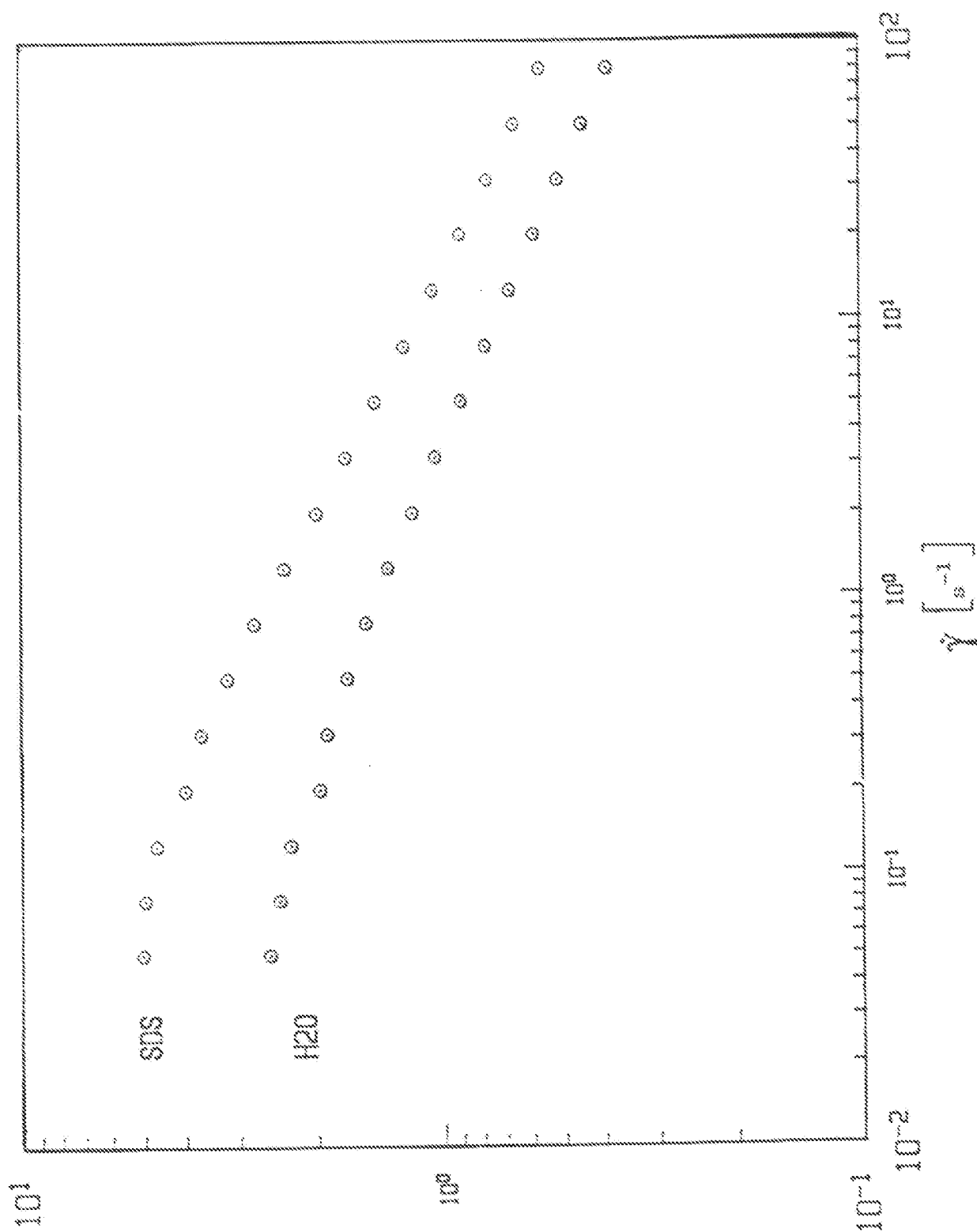


$\eta(\omega)$
[P.O.S.]



MI 96 A 03 75

Fig. 3 - Prodotto dell'esempio 6



$\eta(\dot{\gamma})$
[Pa.s]

