



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 452**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/06** (2006.01)  
**C08F 8/50** (2006.01)  
**C08J 3/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01967095 .9**  
86 Fecha de presentación : **27.06.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1297031**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2003**

54 Título: **Producción de poliolefinas con propiedades mejoradas.**

30 Prioridad: **05.07.2000 EP 00202345**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2007**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY**  
**Zone Industrielle C**  
**7181 Seneffe (Feluy), BE**

72 Inventor/es: **Debras, Guy;**  
**Dupire, Marc y**  
**Michel, Jacques**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 269 452 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).

# ES 2 269 452 T3

## DESCRIPCIÓN

Producción de poliolefinas con propiedades mejoradas.

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de poliolefinas, en particular polipropileno, con mejores propiedades, en particular una alta resistencia de la masa fundida. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polipropileno con propiedades perfeccionadas mediante la irradiación del polipropileno con un haz de electrones de alta energía.

10 La resina de polipropileno se emplea en una gran variedad de diferentes aplicaciones. Sin embargo, la resina de polipropileno tiene el problema de tener una baja resistencia de la masa fundida a un alto índice de fusión, lo cual restringe el empleo de polipropileno en un cierto número de aplicaciones debido a que el polipropileno es difícil de procesar. Es conocido en la técnica el método de aumentar la resistencia de la masa fundida del polipropileno, por ejemplo irradiando el polipropileno con un haz de electrones. Es conocido que la irradiación con un haz de electrones  
15 modifica substancialmente la estructura de la molécula de polipropileno. La irradiación del polipropileno da como resultado la escisión de la cadena y el injerto (o ramificación) que puede tener lugar simultáneamente. Hasta cierto nivel de dosis de irradiación, es posible producir a partir de una molécula lineal de polipropileno que ha sido producida empleando un catalizador Ziegler-Natta, una molécula polimérica modificada que tiene largas ramas con extremos libres, conocida también como ramificación de cadena larga.

20 Es conocido que dicha ramificación de cadena larga modifica drásticamente el comportamiento reológico del polipropileno, por ejemplo su viscosidad de alargamiento y de cizallamiento.

25 La patente EP-A-0678527 describe un procedimiento para la producción de un polipropileno modificado, en el cual se irradia una mezcla de polipropileno y un agente de reticulación con una radiación ionizante de forma que se obtiene una dosis absorbida de 1 a 20 kGy, con el subsiguiente tratamiento térmico del material resultante. En el ejemplo 1 se describe que las condiciones de irradiación tienen un voltaje acelerado de 2 MW y una corriente eléctrica de 1,0 mA.

30 La patente WO-A-97/08216 describe un método para la producción de polímeros de propileno modificado con dieno, que son irradiados. Se describe que la irradiación se efectúa de preferencia empleando haces de electrones ó radiación  $\gamma$  a una dosis de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 Mrad durante unos pocos segundos. Se describe que el polipropileno se modifica con un dieno y a continuación se irradia para ocasionar la extensión de la cadena.

35 La patente EP-A-0634441 describe un procedimiento para la obtención de un polímero de propileno de alta resistencia de la masa fundida mediante una radiación de alta energía. Se describe que el margen de la dosis es de 1 a 10.000 Mrads por minuto y se describe que la radiación de ionización debe tener la suficiente energía para penetrar en la extensión deseada en la masa de material polimérico de propileno lineal que se está irradiando. También se describe el empleo de un potencial de aceleración (para un generador de electrones) de 500 a 4000 kV. Después del paso de  
40 irradiación, se calienta el material irradiado.

La patente EP-A-0190889 describe un procedimiento similar al de la EP-A-0634441 en que se describe que el potencial de aceleración de un generador de electrones puede ser de 500 a 4000 kV.

45 La patente EP-A-0799839 tiene una especificación similar a la de EP-A-0634441 y describe el empleo de un generador de electrones con un potencial de aceleración de 500 a 4000 kV.

50 La patente EP-A-0451804 describe un método para aumentar el peso molecular del polipropileno sindiotáctico mediante irradiación en ausencia de oxígeno. Esta especificación no describe ninguna energía para la irradiación. La dosis de irradiación puede ser de 0,1 a 50 Mrad. Después de la irradiación, el polipropileno puede ser calentado.

La patente EP-A-0351866 tiene todavía una descripción similar a la patente EP-A-0634441 y describe el empleo de un generador de electrones que tiene un potencial de aceleración de 500 a 4000 kV.

55 La patente US-A-5554668 describe un procedimiento para la irradiación de polipropileno para aumentar la resistencia de la masa fundida del mismo. Un aumento de la resistencia de la masa fundida se logra disminuyendo la velocidad del flujo de fusión conocido de otra forma como índice de fusión. Se describe que un material polimérico de propileno lineal se irradia con una radiación ionizante de alta energía, de preferencia un haz de electrones, con una velocidad de dosificación en el margen desde aproximadamente 1 hasta  $1 \times 10^4$  Mrads por minuto durante un período de  
60 tiempo suficiente para que tenga lugar una substancial cantidad de escisión de la cadena de la molécula del polímero de propileno lineal, pero insuficiente para causar la gelación del material. A continuación, el material se mantiene durante un período de tiempo suficiente para formar una cantidad significativa de ramificaciones de cadena larga. Finalmente el material es tratado para desactivar substancialmente todos los radicales libres presentes en el material irradiado. Se describe que para tener un haz de electrones, los electrones se reúnen formando un haz a partir del generador de electrones con un potencial de aceleración (es decir, una energía) de 500 a 4000 kV. Típicamente el material de  
65 polipropileno que va a irradiarse está en forma de partículas y es transportado sobre una cinta transportadora debajo de un generador de un haz de electrones el cual irradia continuamente las partículas de polipropileno a medida que son transportadas debajo del mismo por la cinta transportadora. El polietileno resultante ha aumentado la resistencia

## ES 2 269 452 T3

de la masa fundida como está representado por la disminución de la velocidad del flujo fundido. Una desventaja del procedimiento descrito en la patente US-A-5554668 es que la tasa de producción del polipropileno irradiado es relativamente baja debido a que la velocidad de la cinta transportadora es baja y solamente se procesa un pequeño volumen del material. Esto da por resultado ciertas dificultades en la aplicación comercial del proceso. Adicionalmente, la especificación describe el empleo de un muy amplio margen de velocidades de dosificación, es decir, de 1 a  $1 \times 10^4$  Mrads por minuto. Altas velocidades de dosificación mayores de aproximadamente 40 Mrads pueden dar como resultado una estructura de polipropileno substancialmente completamente reticulada. Esta estructura reticulada es difícil de procesar.

La patente EP-A-0520773 describe una composición de resinas de poliolefina expandible incluyendo un polipropileno opcionalmente mezclado con polietileno. Con el fin de preparar una espuma reticulada, se irradia una hoja de composición de resina expandible con una radiación ionizante para reticular la resina. La radiación ionizante puede incluir rayos de electrones a una dosificación de 1 a 20 Mrads. Se describe que pueden emplearse agentes reticulantes auxiliares los cuales incluyen un monómero bifuncional, como por ejemplo, el dimetilacrilato de 1,9-nonanodiol.

Las patentes US-A-2948666 y US-A-5605936 describen un procedimiento para producir polipropileno irradiado. La última especificación describe la producción de un material polimérico de propileno no lineal, de alto peso molecular, caracterizado por una alta resistencia de la masa fundida mediante una irradiación de alta energía de un polímero de propileno lineal de alto peso molecular. Se describe que la radiación de ionización para emplear en el paso de irradiación puede comprender electrones en forma de haz a partir de un generador de electrones que tiene un potencial de aceleración de 500 a 4000 kV. Para un material polimérico de propileno sin un contenido de dieno polimerizado, la dosis de radiación ionizante es de 0,5 a 7 Mrads. Para el material polimérico de propileno que tiene un contenido de dieno polimerizado, la dosis es de 0,2 a 2 Mrads.

La patente EP-A-0821018 describe la preparación de polímeros olefinicos reticulables que han sido sometidos a radiación ionizante. La especificación ejemplifica haces de electrones de relativamente baja energía y bajas dosis para separar cadenas poliméricas con el fin de injertar derivados de silano en una cadena polimérica. La especificación no soluciona el problema de lograr una resistencia de la masa fundida elevada de los polímeros.

La EP-A-0519341 describe el injerto de monómeros de vinilo en polímeros de olefina en partículas mediante la irradiación del polímero y tratamiento con un monómero de injerto. En un ejemplo, el polipropileno se irradia con un haz de electrones que tienen una energía de 2 MeV y seguidamente se trata con anhídrido maleico como un monómero de injerto.

La patente US-A-5411994 describe la producción de copolímeros de injerto de poliolefinas, en donde se irradia una masa de partículas de polímero de olefina y a continuación se trata la masa con un monómero de vinilo en forma líquida. La dosis de radiación de ionización es aproximadamente de 1 a 12 Mrads y la radiación de ionización comprende de preferencia electrones en forma de un haz a partir de un generador de electrones que tiene un potencial de aceleración de 500 a 4000 kV. El polímero se irradia en primer lugar y a continuación se trata con un agente de injerto.

La patente EP-A-0792905 describe la producción continua de mezclas de polipropileno de una mayor resistencia a las fisuras de tensión y resistencia de la masa fundida por la acción de la radiación ionizante. La energía de la radiación ionizante es de 150 a 300 keV y los márgenes de dosificación de la radiación, de 0,05 a 12 Mrads.

Es conocido además que cuando el polipropileno isotáctico irradiante ha sido producido empleando catalizadores Ziegler-Natta convencionales, la irradiación del polipropileno con un haz de electrones produce radicales libres y se produce una competición entre la escisión de la cadena y la ramificación de la misma, la cual se inclina a favor de la escisión de la cadena. Es conocido el empleo de agentes de ramificación, por ejemplo compuestos multivinílicos, para desplazar el equilibrio hacia la formación de ramificación. Por ejemplo la patente CA-A-2198651 describe que monómeros bifuncionales no saturados pueden añadirse antes y/o durante la irradiación. Dichos compuestos pueden incluir compuestos divinílicos, compuestos alquílicos, dienos o mezclas de los mismos. Estos monómeros bifuncionales no saturados pueden polimerizarse con la ayuda de radicales libres durante la irradiación. El butadieno es particularmente preferido. La patente CA-A-2198651 describe también un método continuo para la producción de mezclas de polipropileno de una mayor resistencia a las fisuras de tensión y resistencia de la masa fundida en la cual se emplea un acelerador de haz de electrones de baja energía, con una energía de 150 a 300 keV a una dosis de radiación de 0,05 a 12 Mrads. Este procedimiento tiene también la desventaja de que la velocidad de producción del polvo irradiado puede ser algo baja para una aceptación comercial. Además, el polvo de polipropileno que va a irradiarse debe estar en forma de partículas muy finas.

El empleo de dichos agentes de ramificación (o injerto) conduce a las desventajas de un mayor coste y una mayor posibilidad de problemas del medio ambiente, en particular problemas de toxicidad, como resultado de la adición de un agente de ramificación o injerto al polipropileno.

También es conocido el método de irradiar copolímeros de polipropileno de propileno y dienos, por ejemplo 1,5-hexadieno. El empleo de dicho copolímero complica substancialmente el procedimiento de polimerización.

## ES 2 269 452 T3

La presente invención tiene por finalidad el proporcionar un procedimiento para la producción de resinas de poliolefina en particular resinas de polipropileno, que tienen mejores propiedades, en particular una mayor resistencia de la masa fundida y también opcionalmente, que pueden fabricarse con una alta velocidad de producción. Otra finalidad de la presente invención es la de proporcionar un procedimiento para la producción de poliolefinas el cual evita la necesidad de un reactivo de ramificación o injerto durante o después de un paso de irradiación. Es también un objetivo de la invención el proporcionar dicho procedimiento el cual proporciona substancialmente una mayor ramificación de cadena larga en las moléculas de polipropileno después de la irradiación. Otra reivindicación es la de producir polipropileno con una mayor resistencia de la masa fundida.

En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de polipropileno con una mayor resistencia de la masa fundida, el cual procedimiento comprende (i) homopolimerización del propileno o la copolimerización del propileno con uno o más comonomeros seleccionados entre etileno y 1-olefinas de 4 a 10 átomos de carbono, para producir un homopolímero o copolímero de polipropileno teniendo una concentración de dobles enlaces de por lo menos 0,1 por 10.000 átomos de carbono, (ii) irradiación del polipropileno con un haz de electrones que tiene una energía de por lo menos 5 MeV y a una dosificación de radiación de por lo menos 5 KGy, y (iii) fusión y procesamiento mecánico de la masa fundida de polipropileno para formar ramificaciones de cadena larga en las moléculas de polipropileno.

La concentración de dobles enlaces puede, para el polipropileno, comprender hasta 140.000/Mn dobles enlaces por 10.000 átomos de carbono, estando dichos dobles enlaces en el extremo de la estructura del polímero y estando constituidos por grupos vinilo o vinilideno. Además, pueden haber algunas insaturaciones más (p. ej., dobles enlaces internos de vinilideno) internamente a lo largo de la estructura del polímero, pero dado que estos están presentes en bajas concentraciones es difícil detectarlos por métodos convencionales de RMN.

La presente invención tiene su base en el descubrimiento por el presente inventor de que los haces de electrones de alta energía de irradiación permiten un alto rendimiento de poliolefinas, en particular de polipropileno, permitiendo que sea irradiado sin necesidad de un agente de ramificación o de injerto, haciendo con ello la irradiación más útil comercialmente y con reducidos problemas de medio ambiente o toxicidad, cuando la poliolefina tiene una alta concentración de cadenas con insaturaciones olefínicas, por ejemplo grupos vinilo en los extremos (es decir, grupos vinilideno), los cuales están particularmente presentes cuando la poliolefina, en particular el polipropileno se polimeriza con un catalizador de metaloceno en ausencia de hidrógeno. El empleo de un catalizador de metaloceno promueve la  $\beta$ -eliminación de hidrógeno para formar grupos finales no saturados p. ej., vinilideno. La irradiación ocasiona la formación de radicales libres en las cadenas de poliolefina. Cuando el polímero irradiado se procesa a continuación mecánicamente o se trabaja en la masa fundida, por ejemplo por extrusión, en ausencia de un agente de injerto o ramificación, se produce una recombinación entre los radicales libres y los enlaces dobles terminales disponibles, creando una ramificación de cadena larga sin necesidad de un agente de injerto o de ramificación.

Además, sin estar unido por la teoría, el solicitante cree que la presencia de algunos regiodefectos que tienen lugar en la estructura del polipropileno catalizado por metaloceno pueden permitir una más fácil formación de una ramificación de cadena larga como resultado de la subsiguiente irradiación de acuerdo con la invención. Las moléculas de polipropileno isotáctico catalizado con metaloceno (miPP) tienen muy pocos defectos intermoleculares (similarmente a los materiales atácticos). A lo largo de la cadena de iPP macromolecular, existen regiodefectos (y estéreodefectos). Los regiodefectos son estructuras cabeza contra cabeza de una inserción 2,1 en la cadena y, más o menos frecuentemente, una secuencia de etileno de una inserción 3,1 en la cadena. Estos defectos actúan como unidades no cristalizables y tienden a disminuir la temperatura de fusión del iPP.

El polipropileno se produce empleando un catalizador de metaloceno, que de preferencia tiene la siguiente fórmula general



en donde Cp es un grupo ciclopentadienilo substituido o sin substituir; M es un metal de transición del grupo IVB de la Tabla Periódica o vanadio; X es un halógeno o un grupo hidrocarbilo de 1-10 átomos de carbono; y n es la valencia del metal M menos 2: Un catalizador metaloceno típico es el (n-butyl Cp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> sobre un soporte de sílice con metil aluminio oxano como cocatalizador.

De preferencia, el polipropileno se irradia a una energía de por lo menos 10 MeV.

El polipropileno puede ser un polipropileno isotáctico, un polipropileno sindiotáctico o una mezcla de polipropileno isotáctico y sindiotáctico. Más particularmente, la poliolefina comprende polipropileno el cual ha sido polimerizado empleando un catalizador metaloceno, en particular, un polipropileno isotáctico polimerizado empleando un catalizador metaloceno (de aquí en adelante llamado "miPP"). El polipropileno o mezcla de polipropilenos puede tener una distribución de pesos moleculares monomodal o una distribución de pesos moleculares multimodal, por ejemplo una distribución de pesos moleculares bimodal. Cuando la poliolefina comprende polipropileno, el aumento de resistencia de la masa fundida como resultado del proceso de irradiación puede proporcionar una resistencia de la masa fundida para el polipropileno, similar a la del polietileno con un índice de flujo de fusión similar. Esta producción de un polipropileno con una mayor resistencia de la masa fundida permite que el polipropileno se emplee en una gran variedad

## ES 2 269 452 T3

de diferentes aplicaciones en donde la resistencia de la masa fundida se necesita cuando el polímero se procesa a partir de la masa fundida, por ejemplo, en el moldeo por soplado, soplado de films, termoformado por extrusión y en la producción de espumas.

5 El polipropileno puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio o de bloque de propileno y una o más olefinas seleccionadas de etileno y 1-olefinas de 4 a 10 átomos de carbono, las cuales pueden ser lineales o ramificadas. Por ejemplo, el polipropileno puede ser un copolímero aleatorio de etileno-propileno que contiene hasta el 10% en peso de etileno. El homopolímero de polipropileno puede emplearse como una fase matriz endurecida con partículas de caucho, por ejemplo partículas de caucho etileno-propileno, típicamente en una cantidad de hasta el 30%  
10 en peso.

En el procedimiento de irradiación, la poliolefina como p. ej. el polipropileno, se deposita típicamente sobre un transportador continuamente en movimiento tal como una cinta transportadora sin fin. La poliolefina sobre el transportador pasa debajo de un generador de un haz de electrones el cual irradia la poliolefina. De preferencia, el potencial de  
15 aceleración o energía del haz de electrones es de 5 a 100 MeV, con más preferencia por lo menos 10 MeV, y todavía con más preferencia de 10 a 25 MeV. La potencia del generador del haz de electrones es de preferencia de 50 a 500 kW con mayor preferencia de 120 a 250 kW. La dosis de radiación a la cual la poliolefina está sometida es de preferencia de 5 a 100 KGy, con más preferencia de 10 a 60 KGy, y todavía con mayor preferencia de 20 a 40 KGy (10 KGy es equivalente a 1 Mrad). La velocidad de la cinta transportadora se regula con el fin de lograr la dosis deseada. Típicamente,  
20 la velocidad de la cinta transportadora es de 0,5 a 20 metros/minuto, de preferencia de 1 a 10 metros/minuto, con más preferencia de 2,25 a 8,5 metros/minuto.

Como resultado del alto potencial de irradiación del haz de electrones, no solamente la velocidad de la cinta transportadora puede ser significativamente más alta que en la técnica anterior, sino que también el grueso del lecho de  
25 poliolefina en contínuo movimiento sobre la cinta transportadora puede ser relativamente alto. Típicamente, el lecho de poliolefina tiene un grueso de hasta 20 cm, más particularmente de 5 a 10 cm. El lecho de poliolefina sobre la cinta transportadora tiene típicamente un ancho de hasta aproximadamente 1 metro. De preferencia, la irradiación se efectúa en atmósfera inerte, tal como nitrógeno.

30 Después de la irradiación por el haz de electrones, el polvo de poliolefina puede ser recocido y a continuación puede tratarse con por lo menos un aditivo antioxidante conocido. La temperatura de recocido puede oscilar de 50 a 150°C con mayor preferencia de 80 a 120°C y el tiempo de recocido puede oscilar de 1 a 60 minutos, con mayor preferencia de 5 a 30 minutos. A continuación, la poliolefina se procesa mecánicamente, p. ej., por extrusión, y granulado.

35 De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el polipropileno irradiado tiene una mayor resistencia de la masa fundida. Esta particular propiedad reológica proporciona un magnífico comportamiento al procesado el cual permite que los polímeros basados en polipropileno producidos de acuerdo con la invención son adecuados particularmente para la producción de films, hojas, fibras, tuberías, espumas, artículos huecos, paneles y recubrimientos. El polipropileno irradiado tiene también mejores propiedades mecánicas tales como p. ej., el módulo de flexión y la  
40 resistencia al impacto, y mejores propiedades reológicas tales como elasticidad de recuperación y tiempo de relajación.

La invención se describe a continuación con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y a los dibujos que acompañan, en los cuales:

45 La figura 1 es una gráfica que muestra la relación entre el índice del flujo de fusión (MFI) y la dosis de irradiación para los polipropilenos producidos de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 del proceso de la invención y ejemplos comparativos 1 a 5;

50 La figura 2 es una gráfica que muestra la distribución molecular de los polipropilenos de los ejemplos 1 a 3 y ejemplo comparativo 1;

55 La figura 3 es una gráfica que muestra para el ejemplo comparativo 1, la distribución de peso molecular del polímero, y para los ejemplos 1 a 3, las fracciones de alto y bajo peso molecular de la distribución de pesos moleculares del polímero producido como resultado de la irradiación de los polímeros;

La figura 4 es una gráfica que muestra la relación entre la resistencia de la masa fundida y la dosis de irradiación para los polipropilenos producidos de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 a 5;

60 La figura 5 muestra la relación entre la resistencia de la masa fundida y el MFI para los polipropilenos de los ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 y 3 y también los miPPs lineales y el iPP Ziegler-Natta con las mismas características moleculares, en particular MFI;

65 La figura 6 es una gráfica que muestra la relación entre el factor de ramificación g y la dosis de irradiación para los polipropilenos de los ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 a 5;

La figura 7 es una gráfica que muestra la relación entre la energía de activación y la dosis de irradiación para los polipropilenos de los ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 a 5; y

## ES 2 269 452 T3

La figura 8 es una gráfica que muestra la distribución de pesos moleculares de los polipropilenos de los ejemplos comparativos 2 a 5.

Ejemplos 1 a 3 y Ejemplo comparativo 1

5

En estos ejemplos y en el ejemplo comparativo, se produjo un polipropileno isotáctico empleando un catalizador metaloceno (obteniéndose con ello un miPP que representa un polipropileno isotáctico sintetizado con metaloceno) el cual comprende dicloruro de metil bencil indenil zirconio, habiendo sido efectuada la polimerización sin adición de hidrógeno gas durante el proceso de polimerización. La temperatura de reacción fue de 65°C, el rendimiento en propileno fue aproximadamente de 60 kg/horas, no se alimentó ningún hidrógeno o comonomero y la alimentación de isobutano fue de 4 kg/hora. El homopolímero polipropileno resultante tiene una concentración de dobles enlaces (o instauración) de aproximadamente 1,4 por 10.000 átomos de carbono, el cual se determinó mediante análisis RMN de protón, una técnica que ya es conocida por los expertos en la especialidad. El miPP resultante tiene un índice de flujo de fusión (MFI) de aproximadamente 6 dg/min. En esta especificación, el índice de flujo de fusión (MFI) se mide por el procedimiento de ASTM D 1238 empleando una carga de 2,16 kg a una temperatura de 230°C para el polipropileno.

10

15

El polipropileno se somete a continuación a la irradiación con un haz de electrones. Antes de la irradiación el polvo de polipropileno se estabilizó con 200 ppm de Irganox 1076. En particular, el polipropileno se depositó en una cinta transportadora sin fin con una velocidad variando alrededor de 8,8 metros/minuto para una dosis de irradiación de 15 kGray y 2,2 m/minuto para una dosis de irradiación de 60 KGy. El polvo de polipropileno se depositó sobre la cinta transportadora como un lecho con un grueso de 7 cm. La cinta transportadora conduce el lecho debajo de un acelerador de electrones de alto potencial de alta energía. Estos aceleradores están disponibles en el comercio. El acelerador tiene una energía de 10 MeV y una potencia de 120 kW. El polvo de polipropileno se dividió en tres muestras para los ejemplos 1 a 3 respectivamente y se irradiaron durante un período de tiempo (determinado por la velocidad de la cinta transportadora) suficiente para proporcionar dosis de radiación respectivamente variables de 15, 30 y 60 KGy para los ejemplos 1 a 3. Durante la irradiación, el polvo se mantuvo en atmósfera de argón (o nitrógeno) para excluir el oxígeno.

20

25

Después de la irradiación, el polvo se mantuvo en atmósfera de nitrógeno y se mezcló con aditivos antioxidantes convencionales que comprenden 500 ppm de Irganox 3114, 1000 ppm de Irgafos 168 y 400 ppm de estearato de calcio.

30

Después de la adición de los aditivos antioxidantes, el polvo se extrusionó y se granuló a 220°C en atmósfera de argón.

35

Las propiedades del polipropileno de los ejemplos 1 y 3 y el ejemplo comparativo 1 están mostradas en la tabla 1.

Se midieron el MFI de una muestra del miPP no irradiado inicial del ejemplo comparativo 1 y de las tres muestras del miPP de los ejemplos 1 a 3 que han sido irradiadas en las tres diferentes dosis de radiación de 15, 30 y 60 KGy, y los resultados se mostraron en la figura 1. Para el ejemplo comparativo 1 no hubo ninguna irradiación (es decir una dosis cero de irradiación). Los valores de MFI para las dosis de irradiación de 0, 15, 30 y 60 KGy fueron respectivamente 5,8, 7,9, 9 y 17,9 g/10 minutos. Para el miPP puede verse que la dosis de irradiación no aumentó fuertemente el MFI.

40

45

Además, para las cuatro muestras, a saber la muestra no irradiada del ejemplo comparativo 1 y las tres muestras irradiadas de los ejemplos 1 a 3, la distribución de pesos moleculares se determinó por cromatografía de permeación sobre gel y las curvas de distribución de los pesos moleculares resultantes están mostradas en la figura 2.

A partir de la figura 2 puede verse que la irradiación causa un desplazamiento del número medio de los pesos moleculares ( $M_n$ ) hacia el lado del peso molecular más pequeño con un aumento de la dosis de irradiación, lo cual conduce a una disminución del  $M_n$  con una dosis creciente de irradiación. Además, un segundo pico en la distribución de pesos moleculares sobre el lado del peso molecular alto, aparece progresivamente en la región de pesos moleculares altos con un aumento de la dosis de irradiación, conduciendo a una distribución bimodal de pesos moleculares para el miPP irradiado con altas dosis de irradiación. Esto aumenta el peso molecular medio ( $M_w$ ) y el peso molecular medio de tercer orden ( $M_z$ ) con una dosis creciente de irradiación. Así las dosis de irradiación mayores causan la formación de moléculas grandes que dan un segundo pico en el extremo de peso molecular alto de la distribución de pesos moleculares.

50

55

Se cree que tienen lugar simultáneamente dos acciones como resultado de la irradiación. La escisión de la cadena, lo cual está representado por el pico de bajo peso molecular, ocasiona el desplazamiento del pico hacia el peso molecular más bajo cuando la dosis de irradiación aumenta. El ancho del pico de peso molecular bajo disminuye ligeramente mediante la irradiación. Además, la formación de una ramificación de cadena larga conduce a la aparición de un pico de peso molecular alto el cual se extiende hacia el lado de peso molecular más bajo. Para las cuatro curvas mostradas en la figura 2, el índice de dispersión  $D$  aumenta de 2,7 para el polipropileno no irradiado del ejemplo comparativo 1 para índices de dispersión de 3,4, 4,2 y 5,2 para las dosis de radiación respectivas de 15, 30 y 60 KGy para los ejemplos 1 a 3. Así, para el miPP, la irradiación corta la cadena del polímero pero al mismo tiempo permite más recombinación para formar polímeros ramificados con un alto peso molecular con dosis crecientes de irradiación.

60

65

## ES 2 269 452 T3

La figura 3 muestra la variación de distribución de pesos moleculares para el aumento de las dosis de radiación para las cuatro curvas de distribución de pesos moleculares mostradas en la figura 2 mostrando las contribuciones separadas a la distribución de pesos moleculares como resultado de la escisión de la cadena y de la ramificación de cadena larga. Así, para el miPP puede verse que la irradiación ocasiona la escisión del polímero pero permite la recombinación de los polímeros ramificados para proporcionar un peso molecular más alto.

La diferencia entre los materiales no irradiados y los irradiados puede expresarse como el % del área por encima del valor del pico máximo ( $M_p$ ) en las curvas de distribución de pesos moleculares. A partir de la tabla 1 puede verse que para los ejemplos 1 a 3 la proporción de material con un peso molecular mayor de  $M_p$  es del 52,6%, 61,0% y 61,0% respectivamente, mucho más alto que para el material no irradiado del ejemplo comparativo 1 con el 47,3%. Esto muestra que la irradiación aumenta la ramificación de cadena larga. Para la cromatografía de permeación sobre gel de moléculas ramificadas, el peso molecular medido tiende a ser subestimado comparado con las moléculas lineales.

A continuación, se midió a 210°C la resistencia de la masa fundida del polipropileno sin irradiar del ejemplo comparativo 1 y del polipropileno irradiado de los ejemplos 1 a 3, con tres diferentes dosis de irradiación. La resistencia de la masa fundida se midió empleando un reómetro CEAST (Rheoscope 1000) equipado con una tobera capilar y una rueda giratoria como dispositivo para el arrollado. El polímero fundido se extrusionó a través de la tobera capilar por aplicación de la presión resultante del desplazamiento de un pistón. El extrusionado fundido se estiró uniaxialmente antes de la cristalización enrollando la fibra alrededor de la rueda giratoria. En el ensayo, se fija la velocidad de desplazamiento del pistón y se cambia linealmente la velocidad de la rueda giratoria de arrollado con una aceleración constante hasta que la fibra que ha ido volviéndose muy delgada, se rompe. La fuerza de tracción se registra durante el ensayo. El ensayo se efectuó con una tobera cilíndrica con un ratio longitud/diámetro de 5 mm/1 mm. El diámetro de la rueda giratoria fue de 120 mm y la velocidad de desplazamiento del pistón fue de 2 mm/minuto dando un rendimiento de extrusionado de 2,36 mm<sup>3</sup>/minuto. La aceleración de la rueda giratoria fue constante a 10 rpm/100 segundos, ó 0,000628 m/s<sup>2</sup>. La temperatura de extrusión fue de 210°C. Durante los experimentos de resistencia de la masa fundida, la resistencia registrada obtuvo rápidamente un valor constante que permaneció independiente de las rpm de la rueda hasta la ruptura.

La resistencia de la masa fundida se definió como la máxima fuerza de tracción registrada durante el experimento. Los valores de la resistencia de la masa fundida para cada una de las cuatro muestras de polipropileno, se muestran con respecto a las dosis de irradiación en la tabla 1 y figura 4. Puede verse que la resistencia de la masa fundida aumenta con la irradiación para el miPP. A partir del análisis GPC, el peso molecular del miPP aumenta con la dosis de irradiación y el aumento de ramificación de cadena larga aumentó correspondientemente la resistencia de la masa fundida.

La resistencia de la masa fundida se midió correspondientemente a 250°C tanto por el miPP lineal (no irradiado) y el ZniPP con valores variables de MFI, como para miPP irradiado producido de acuerdo con los ejemplos 1 a 3, teniendo la invención los mismos valores variables de MFI. Los resultados se muestran en la figura 5. Puede verse que la resistencia de la masa fundida del miPP irradiado aumenta con bajos valores de MFI hasta un valor de la resistencia de la masa fundida substancialmente constante para MFI creciente.

La resistencia de la masa fundida se midió también a 185°C con un diámetro de la rueda giratoria de 19 cm y una velocidad de desplazamiento variable del pistón desde 1 a 12 mm/minutos. La velocidad de la rueda giratoria se ajustó para mantener constante el título de la fibra (10 deniers ó 11,1 dTex). La fuerza de tracción correspondiente a una velocidad de estiramiento de 3,3 m/s (330 rpm) se definió como la resistencia de la masa fundida. Los valores de la resistencia de la masa fundida se muestran en la tabla 1 para el ejemplo comparativo 1 y los ejemplos 1 a 3. La resistencia de la masa fundida para los ejemplos 1 a 3 es significativamente mayor que la del ejemplo comparativo 1.

Para el miPP lineal no irradiado, la resistencia de la masa fundida es significativamente menor que la del miPP irradiado y disminuye ligeramente al aumentar el MFI.

Es sabido que un fuerte aumento de la viscosidad de fusión ( $\eta$ ) a baja frecuencia se observa para el polipropileno que contiene estructuras de ramificación de cadena larga. La relación entre la viscosidad de cizallamiento de la masa fundida de polipropileno y la frecuencia circular es dependiente del grado de ramificación de cadena larga.

Con el fin de cuantificar la cantidad de ramificación de cadena larga en el polipropileno isotáctico, el solicitante ha formulado un parámetro llamado en adelante factor de ramificación  $g$ , el cual se determina a partir de las propiedades reológicas del polímero. El factor  $g$  de ramificación de cadena larga se estableció mediante el ratio  $M_w(COP)/M_w(\eta_0)$  en donde  $M_w(COP)$  es el peso molecular medio en el punto de intersección de las coordenadas ( $W_c$  y  $G_c$ ) (como se describe en adelante) y  $M_w(\eta_0)$  es el peso molecular medio a una viscosidad de cizallamiento cero. El factor de ramificación es igual a  $1 \pm 0,05$  para el polipropileno lineal isotáctico y es menor de 1 para el polipropileno isotáctico con ramificación de cadena larga. El factor de ramificación  $g$  se determina a partir del ratio de dos valores de pesos moleculares medios ( $M_w$ ) estimados de un barrido de frecuencias dinámicas en un viscoelastómetro tal como los modelos disponibles en el comercio bajo los nombres registrados de RDA 700 y ARES 700 de la compañía Rheometrics Scientifics.

## ES 2 269 452 T3

El factor de ramificación se determina como sigue. Para el viscoelastómetro disponible de Rheometrics Scientifics con el nombre registrado de ARES, las condiciones de operación fueron ajustadas como sigue: el alargamiento se ajustó del 10 al 20%, es decir, en el margen viscoelástico lineal; el barrido de frecuencia fue de 0,1 a 500 radianes/segundo; la geometría placa-placa fue de 25 mm de diámetro, con un grueso del polímero típicamente alrededor de 2 mm. En algunos casos, el mismo experimento de ensayo se efectuó a diferentes temperaturas de fusión, por ejemplo a 190°C y 210°C, y las respuestas viscoelásticas expresadas a la temperatura de referencia de 230°C empleando el método de la curva maestra, el cual se describe en el documento titulado "Temperature dependence of polyolefin melt rheology" ("Dependencia de la temperatura, de la reología de la masa fundida de poliolefina"), H. Mavridis and R.N. Schroff, Polymer Eng. Sci. 32, 1778 (1992).

A partir de los datos obtenidos, el almacenamiento ( $G'$ ) y la pérdida ( $G''$ ) de módulo de cizallamiento, así como el complejo cizallamiento viscosidad de fusión ( $\eta^*$ ), se registraron en un gráfico como función de la frecuencia circular a la temperatura de referencia de 230°C. Se observó un punto de intersección (COP) para el almacenamiento y pérdida de módulo de cizallamiento, para todos los polipropilenos isotácticos investigados. El punto de intersección (COP) de las coordenadas  $G' = G'' = G_c$  y la correspondiente frecuencia circular  $W_c$  pueden emplearse para deducir información referente al peso medio de pesos moleculares  $M_w$  y su polidispersibilidad como se propuso primeramente en el documento por G.R. Zeichner y D.P. Patel, Proc. 2<sup>nd</sup> World Cong. Chem, Eng. 6, 333 (1981).

Los solicitantes ensayaron 33 polipropilenos isotácticos lineales con valores  $M_w$  oscilando de 70 kDa a 1200 kDa y valores del índice de polidispersibilidad ( $D = M_w/M_n$ ) de 2 a 25, y encontraron la siguiente ecuación para el peso molecular para aplicar en el punto de intersección:

$$M_w(\text{COP}) = \exp(6,767 - 0,187 * (\text{Ln}W_c) - 0,0129 * (\text{Ln}W_c)^2)$$

El peso molecular medio  $M_w$  está expresado en kDa y se calcula con una desviación estándar estimada alrededor del 5%.

Para el valor  $M_w(\eta_0)$  el cual es el peso molecular medio a una viscosidad de cizallamiento cero, éste se calcula como sigue. A partir de la curva de viscosidad de cizallamiento, es posible extrapolar la viscosidad a la viscosidad de la velocidad de cizallamiento cero, empleando una ecuación conocida como la ecuación de Carreau-Yasuda la cual está descrita en el documento titulado "Correlation Between Molecular Structure and Rheological Behaviour of Polypropylene" ("Correlación entre la estructura molecular y el comportamiento reológico del polipropileno"), K. Bernreitner, W. Neissl and M. Gahleitner, Polymer Testing, 11, 89 (1992). Como es bien conocido por la literatura, existe una relación de ley de potencia entre  $\eta_0$  y  $M_w$ . En consecuencia, empleando los mismos datos descritos para el punto de intersección, se ha determinado la siguiente ecuación para el peso molecular medio a una viscosidad de cizallamiento cero:

$$M_w(\eta_0) = \exp(3,5897 + 0,267 * \text{Ln}(\eta_0))$$

El peso molecular medio  $M_w$  se expresa en kDa con una desviación estándar alrededor del 6%. La viscosidad se expresa en pascales.segundos.

El factor de ramificación  $g$  para cualquier polipropileno isotáctico dado es el ratio entre el valor calculado y  $M_w(\text{COP})/M_w(\eta_0)$ .

Para las cuatro muestras, la relación entre el factor de ramificación y la dosis de irradiación se muestra en la figura 6. Puede verse que el grado de ramificación de cadena larga aumenta como está representado por la disminución del factor de ramificación  $g$ , con un aumento de la dosis de irradiación.

La figura 7 muestra la relación entre la energía de activación y la dosis de irradiación para el ejemplo comparativo 1 y los ejemplos 1 al 3. La energía de activación representa la energía necesaria para activar la molécula para que se mueva en la masa fundida. Puede verse que al aumentar la dosis de irradiación, la energía de activación aumenta. Esto indica que la ramificación de cadena larga aumenta con el aumento de la dosis de irradiación, puesto que esto se manifiesta en un aumento de la energía de activación.

El polipropileno fue moldeado por inyección a 210°C en un molde mantenido a 40°C para formar barras alargadas para el ensayo del módulo de Young de flexión de acuerdo con estándares ISO (8 cm x 1 cm x 0,4 cm). La tabla 1 muestra que para el miPP el módulo de flexión de Young aumenta con la irradiación. La irradiación tiene el mismo efecto que un agente nucleante de cristalización. El módulo de flexión de Young (entre una deformación de 0,05 y 0,25%) del ejemplo 3 fue mayor que el de un miPP nucleado con el mismo MFI pero no irradiado (1490 Ma).

Se encontró que la irradiación no aumentaba la resistencia al impacto IZOD del miPP.

## ES 2 269 452 T3

### Ejemplos comparativos 2 a 5

En estos ejemplos comparativos un polipropileno isotáctico producido empleando un catalizador Ziegler-Natta (de aquí en adelante "ZNiPP"), por oposición al catalizador metaloceno, y con un MFI de aproximadamente 7 dg/minuto se dividió en cuatro muestras, una de las cuales no fue irradiada (ejemplo comparativo 2) y tres de las cuales fueron irradiadas de una manera similar a la de los ejemplos 1 a 3 (ejemplos comparativos 3 a 5). Las propiedades de los polipropilenos de los ejemplos comparativos 2 a 5 se muestran en la tabla 2. La relación entre el MFI y la dosis de irradiación para los ejemplos comparativos 2 a 5 se muestra también en la figura 1. Se ve que para el ZNiPP, contrariamente al miPP, el índice de flujo de fusión aumenta grandemente al aumentar la dosis de irradiación.

Además, se midieron las distribuciones de pesos moleculares para el ZNiPP de los ejemplos comparativos 2 a 5, y los resultados se muestran en la figura 8 y la tabla 2. Puede verse para el ZNiPP, en contraste con el miPP, que la irradiación del ZNiPP no produce un segundo pico en la distribución de pesos moleculares con un aumento de la dosis de irradiación. Con una dosis creciente de irradiación, las curvas de distribución de pesos moleculares se desplazan hacia el lado del peso molecular más bajo y las curvas se vuelven más estrechas, es decir, con una reducción en el índice de dispersión D. Por lo que se refiere a la proporción de la distribución de pesos moleculares que tienen un peso molecular mayor de  $M_p$ , puede verse que ésta disminuye ligeramente cuando la irradiación va del ejemplo comparativo 2 a los ejemplos comparativos 3 a 5, siendo también los valores significativamente menores que los de los ejemplos 1 a 3. Esto significa que para el ZNiPP, la irradiación con el haz de electrones tiende a causar más escisión de las cadenas del polímero que la recombinación para formar polímeros ramificados de larga cadena. La cinética de la recombinación en cadenas ramificadas largas es menos importante que la escisión de las cadenas.

Para los polipropilenos de los ejemplos comparativos 2 a 5, se midió también la resistencia de la masa fundida, y la relación entre la resistencia de la masa fundida y la dosis de irradiación se muestra también en la figura 4 y la tabla 2. Se ve que la resistencia de la masa fundida del ZNiPP disminuye al aumentar la dosis de radiación. Dado que el peso molecular del ZNiPP disminuye al aumentar la irradiación, esto causa una disminución de la resistencia de la masa fundida a pesar de que no hay ningún aumento en la presencia de ramificación de cadena larga lo cual a su vez está indicado por un aumento en la energía de activación con irradiación.

La figura 7 muestra también la relación entre la energía de activación y la dosis de irradiación para los polipropilenos de los ejemplos comparativos 2 a 5. Puede verse que la energía de activación para los polipropilenos ZNiPP de los ejemplos comparativos 2 a 5 aumenta con una dosis creciente de irradiación, lo cual produce un aumento en la ramificación de cadena larga.

Para el ZNiPP, se cortan una gran cantidad de cadenas por la irradiación, con lo cual aumenta el MFI. Esto aumenta la cristalinidad pero el módulo de Young no aumenta como resultado de la irradiación. Como para el miPP, se encontró que la irradiación no aumenta la resistencia al impacto IZOD del ZNiPP.

### Ejemplo comparativo 6

Para el ejemplo comparativo 6 el ZNiPP de los ejemplos comparativos 2 a 5 se trató a una dosis de irradiación de 15 KGy pero los aditivos antioxidantes se modificaron en comparación con los ejemplos comparativos 2 a 5 mediante la adición de 700 ppm de Irganox 1010 en lugar de 500 ppm de Irganox 3114 y 1100 ppm de Irgafos 168 en lugar de 1000 ppm de Irgafos 168, y además, se añadió un agente de injerto conteniendo 2500 ppm de tetravinil silano antes de la irradiación. Se ensayó el valor de la resistencia de la masa fundida a 210°C para el polímero resultante del ejemplo comparativo 6, y los resultados están mostrados en la tabla 2 y la figura 4. Puede verse que incluso con la adición de un agente de ramificación o injerto al ZNiPP de acuerdo con el ejemplo comparativo 6, la resistencia de la masa fundida es significativamente menor que la del miPP irradiado de acuerdo con el ejemplo 3, que tiene substancialmente el mismo MFI de aproximadamente 18 g/10 minutos. De la tabla 2 se deduce que hay un aumento en la energía de activación después de la irradiación en combinación con el empleo de un agente de ramificación o injerto, en comparación con el polímero sin irradiar sin agente de ramificación o injerto.

ES 2 269 452 T3

TABLA 1

Polímero	miPP			
	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Dosis de irradiación (KGy)	0	15	30	60
MFI (dg/min)	5.8	7.9	9	17.9
Mn (kDa)	82.8	71.8	69.3	57.3
Mw (kDa)	227	246	289	299
Mz (kDa)	426	695	989	1160
D	2.7	3.4	4.2	5.2
D'	1.9	2.8	3.4	3.9
Factor de ramificación g	1.04	0.8	0.72	0.64
Resistencia de la masa fundida 185°C (mN)	6	20	>50	>50
Resistencia de la masa fundida 210°C (mN)	3	11	22	23
Resistencia de la masa fundida 250°C (mN)	1.8	6.5	9.5	9.5
Ea (KJ/moles)	36	55.2	56.3	72.9
Módulo de Young (MPa)	1363	-	-	1713
% > M <sub>p</sub>	47.3	52.6	61.0	61.0

TABLA 2

Polímero	ZNIIPP				
	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Dosis de irradiación (kGy)	0	15	30	60	15
MFI (dg/min)	6.9	19.1	51.3	220	30.4
Mn (kDa)	48.2	45.8	37	29.5	43.1
Mw (kDa)	297	211	176	122	207
Mz (kDa)	1347	687	628	423	884
D	6.2	4.6	4.8	4.1	4.8
D'	4.5	3.2	3.6	3.5	4.3
Factor de ramificación g	0.97	0.81	0.72	0.6	-
Resistencia de la masa fundida 185°C (mN)	8.6	8.6	8.3	3.3	14
Resistencia de la masa fundida 210°C (mN)	5	4.5	3.5	1.5	8
Resistencia de la masa fundida 250°C (mN)	3.5	2.5	2	0	4.5
Ea (kJ/moles)	40.7	63.6	71.3	67.6	68
Módulo de Young (MPa)	1370	1404	1427	1371	-
% > M <sub>p</sub>	52.4	51.5	50.1	50.1	-

**REIVINDICACIONES**

5 1. Un procedimiento para la producción de polipropileno con una resistencia de la masa fundida aumentada; el cual procedimiento comprende (i) homopolimerización del polipropileno o copolimerización del propileno con uno o más comonómeros seleccionados de etileno y 1-olefinas de 4 a 10 átomos de carbono, empleando un sistema catalizador selectivo, para producir un homopolímero de polipropileno o un copolímero respectivamente, teniendo una concentración de enlaces dobles de por lo menos 0,1 por 10.000 átomos de carbono, (ii) irradiación del polipropileno con un haz de electrones con una energía de por lo menos 5 MeV y a una dosis de radiación de por lo menos 5 KGy, y  
10 (iii) fusión y procesado mecánico de la masa fundida de polipropileno para formar ramificaciones de cadena larga en las moléculas de polipropileno.

15 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó reivindicación 2, en donde el haz de electrones tiene una energía de por lo menos 10 MeV.

3. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la potencia del haz de electrones es de 50 a 500 kW.

20 4. Empleo, para aumentar la resistencia de la masa fundida de un polipropileno que ha sido polimerizado empleando un catalizador metaloceno y el cual tiene una concentración de dobles enlaces de por lo menos 0,1 por 10.000 átomos de carbono, de un paso de irradiación con un haz de electrones que tiene una energía de por lo menos 5 MeV y una dosis de radiación de por lo menos 5 KGy, seguido por la fusión y procesado mecánico en la masa fundida, del polipropileno irradiado para formar ramificaciones de cadena larga en las moléculas de polipropileno.

25 5. Empleo de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el haz de electrones tiene una energía de por lo menos 10 MeV.

30 6. Empleo de acuerdo con la reivindicación 4 ó reivindicación 5, en donde la potencia del haz de electrones es de 50 a 500 kW.

35

40

45

50

55

60

65

70

FIGURA 1

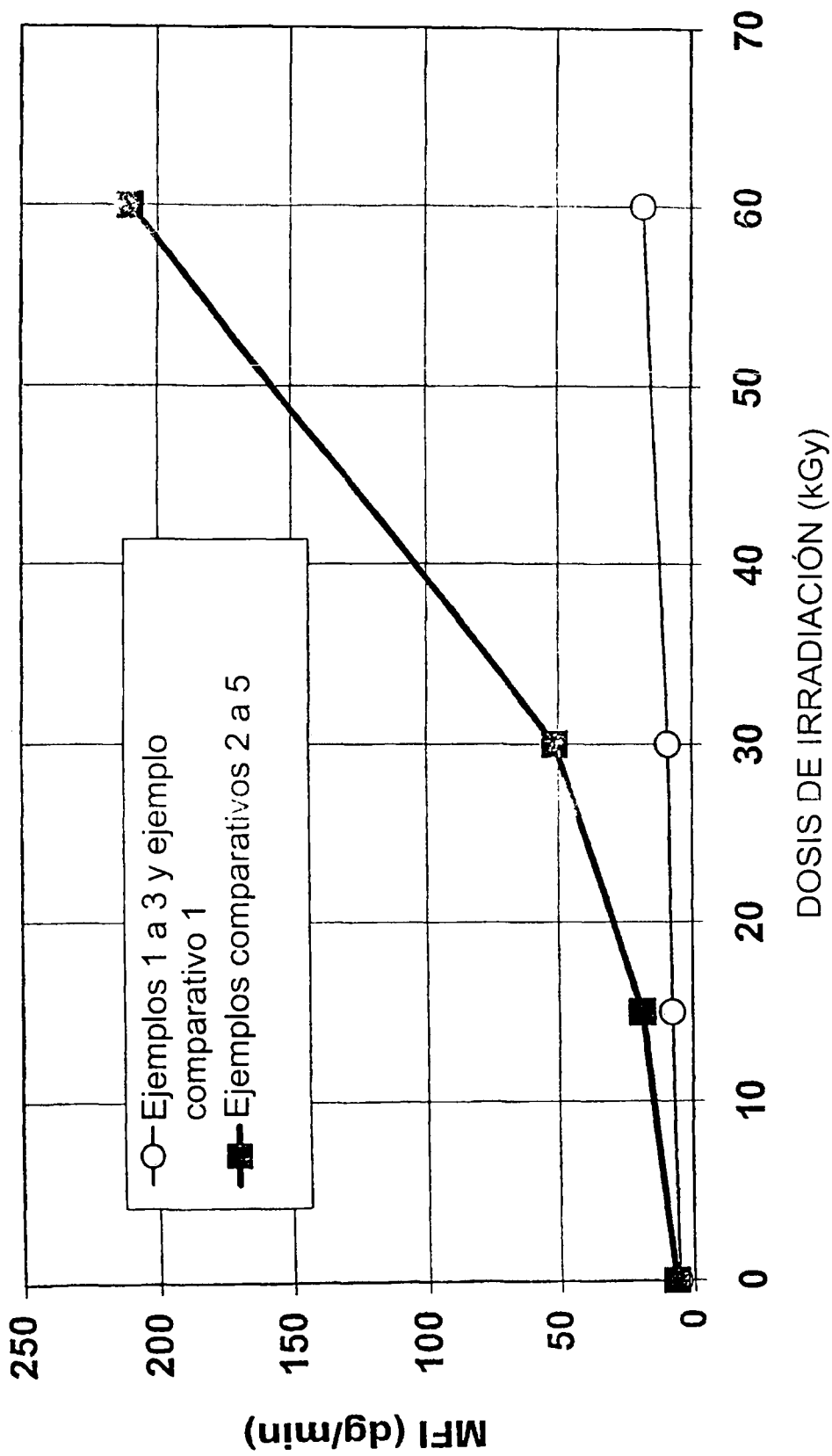


FIGURA 2

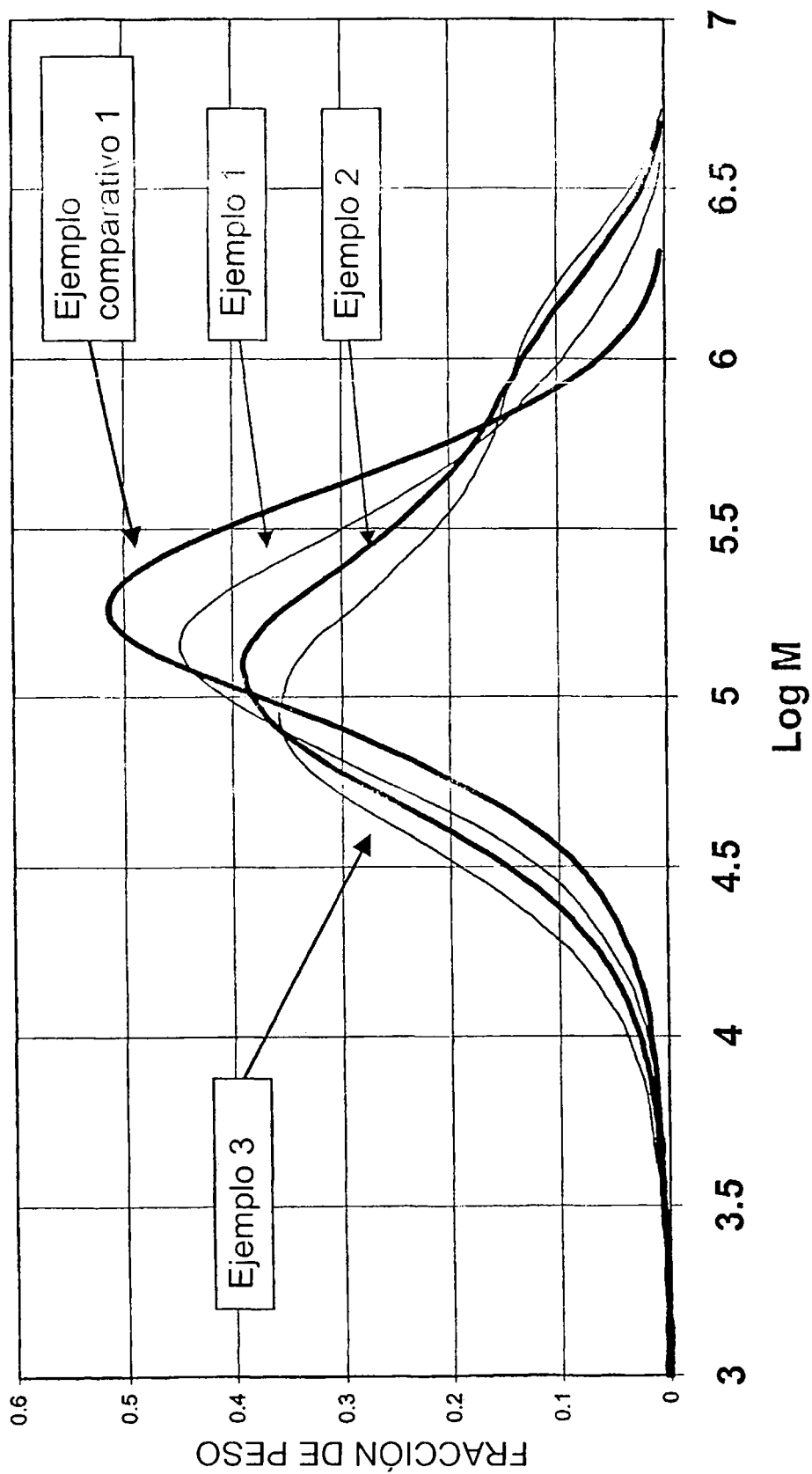
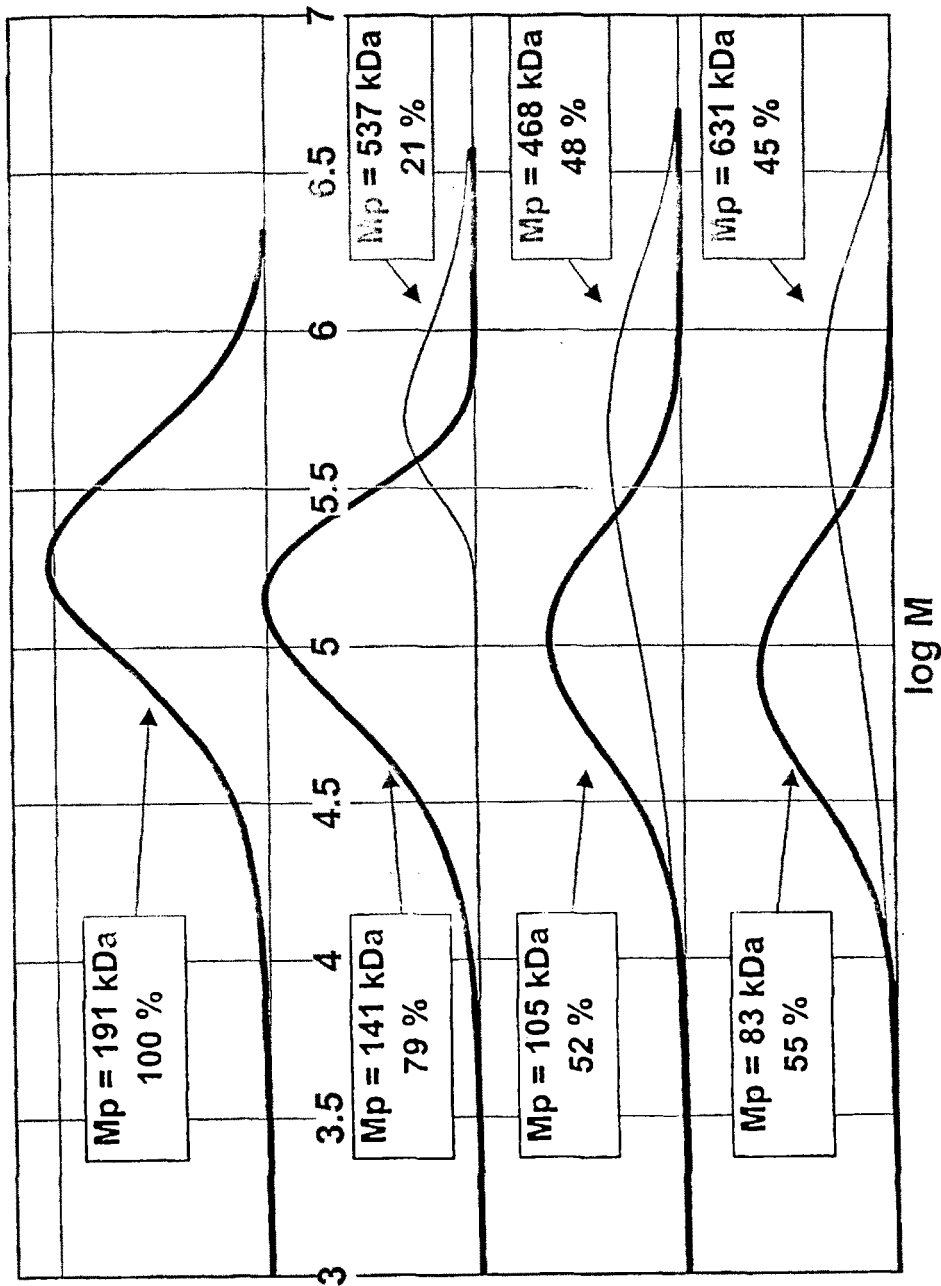


FIGURA 3



Ejemplo comparativo 1

Ejemplo 1

Ejemplo 2

Ejemplo 3

FIGURA 4

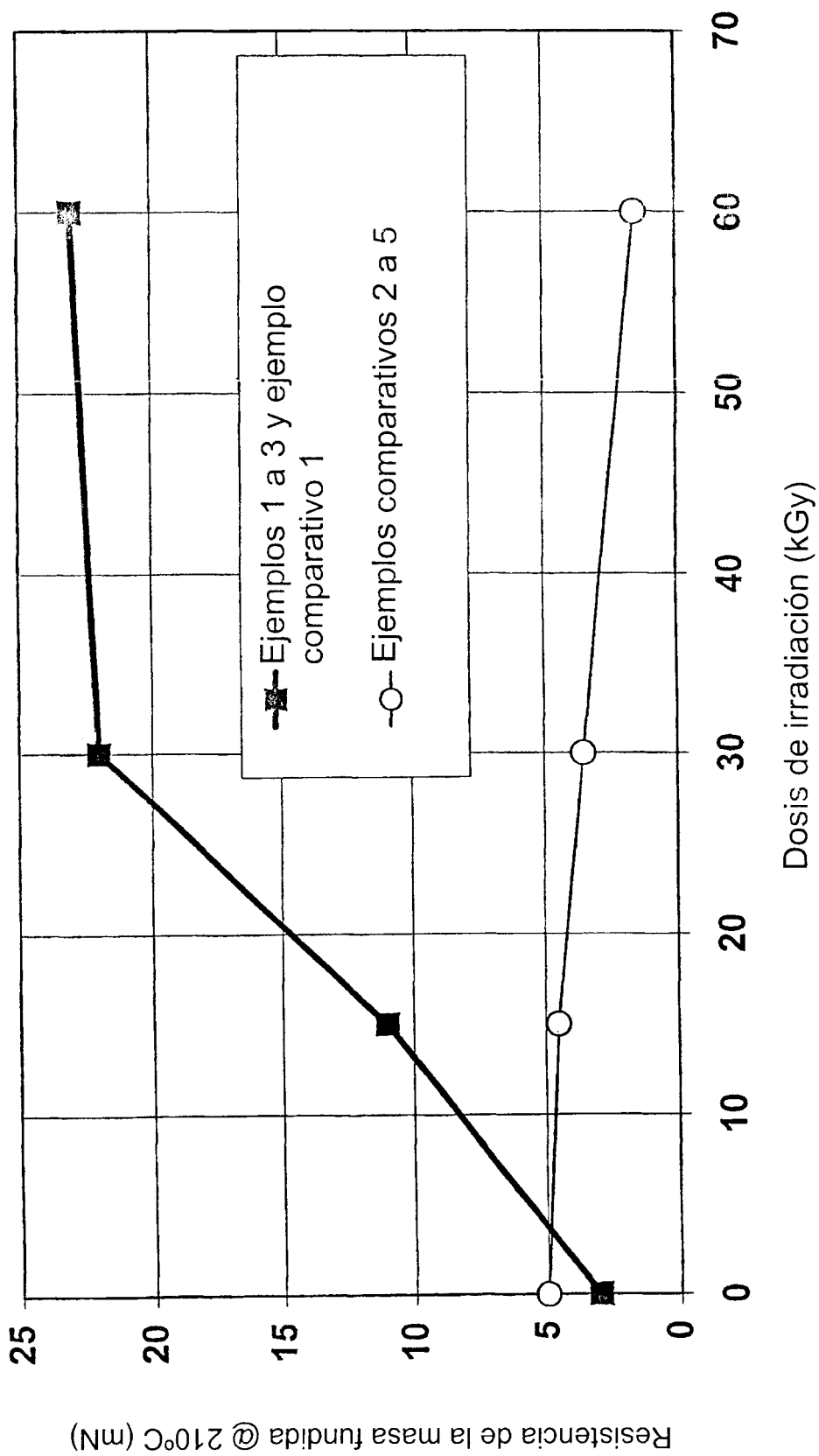


FIGURA 5

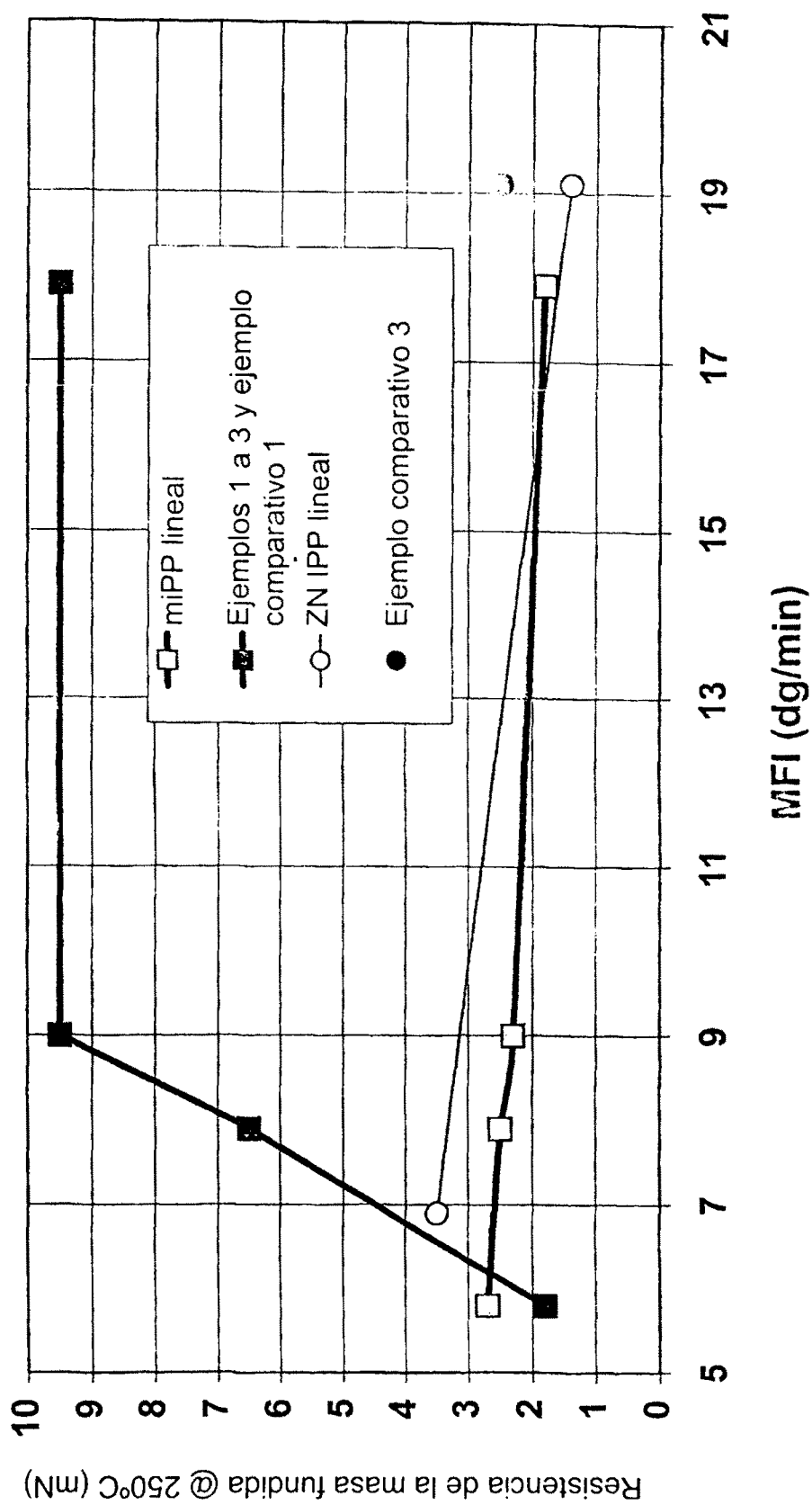


FIGURA 6

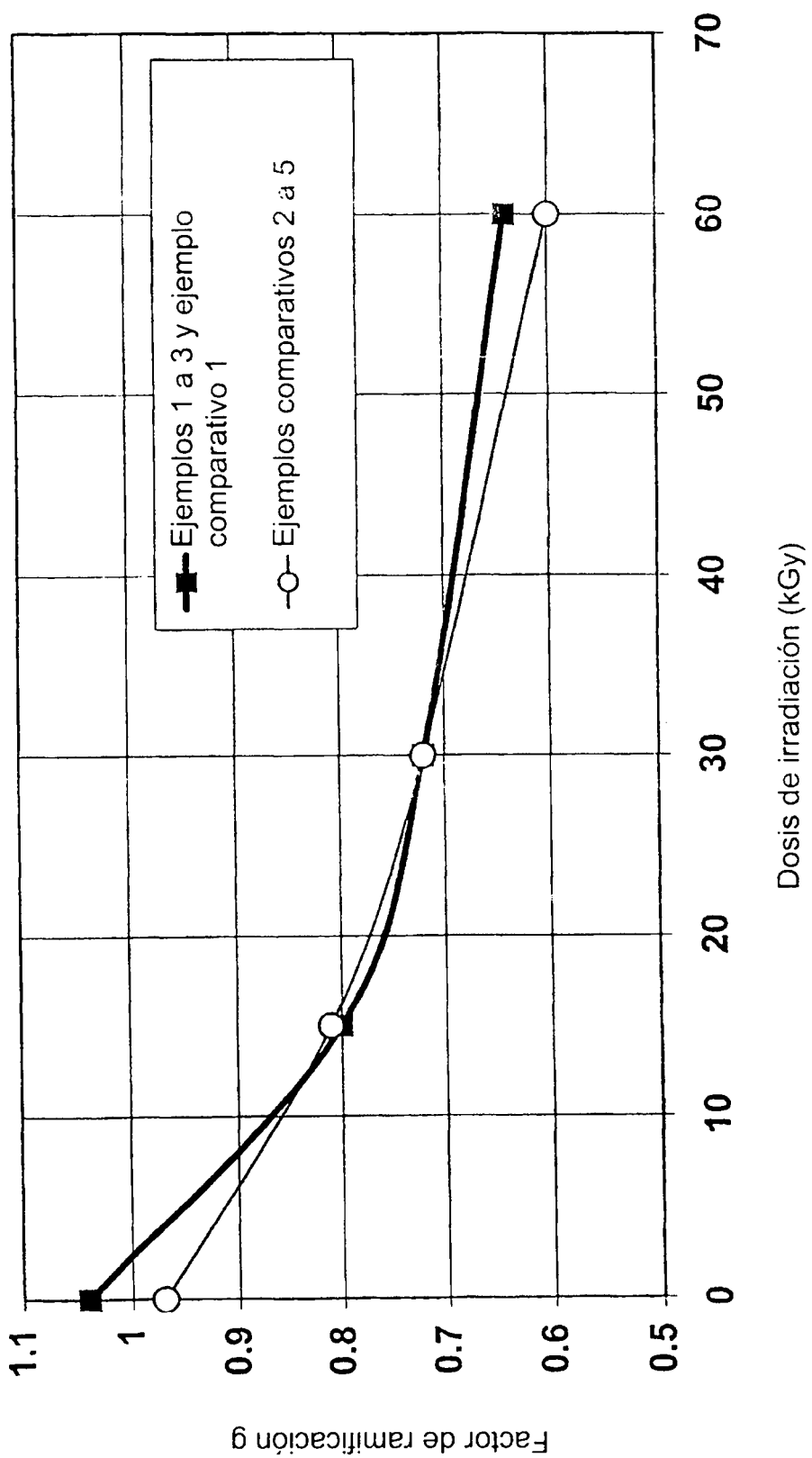


FIGURA 7

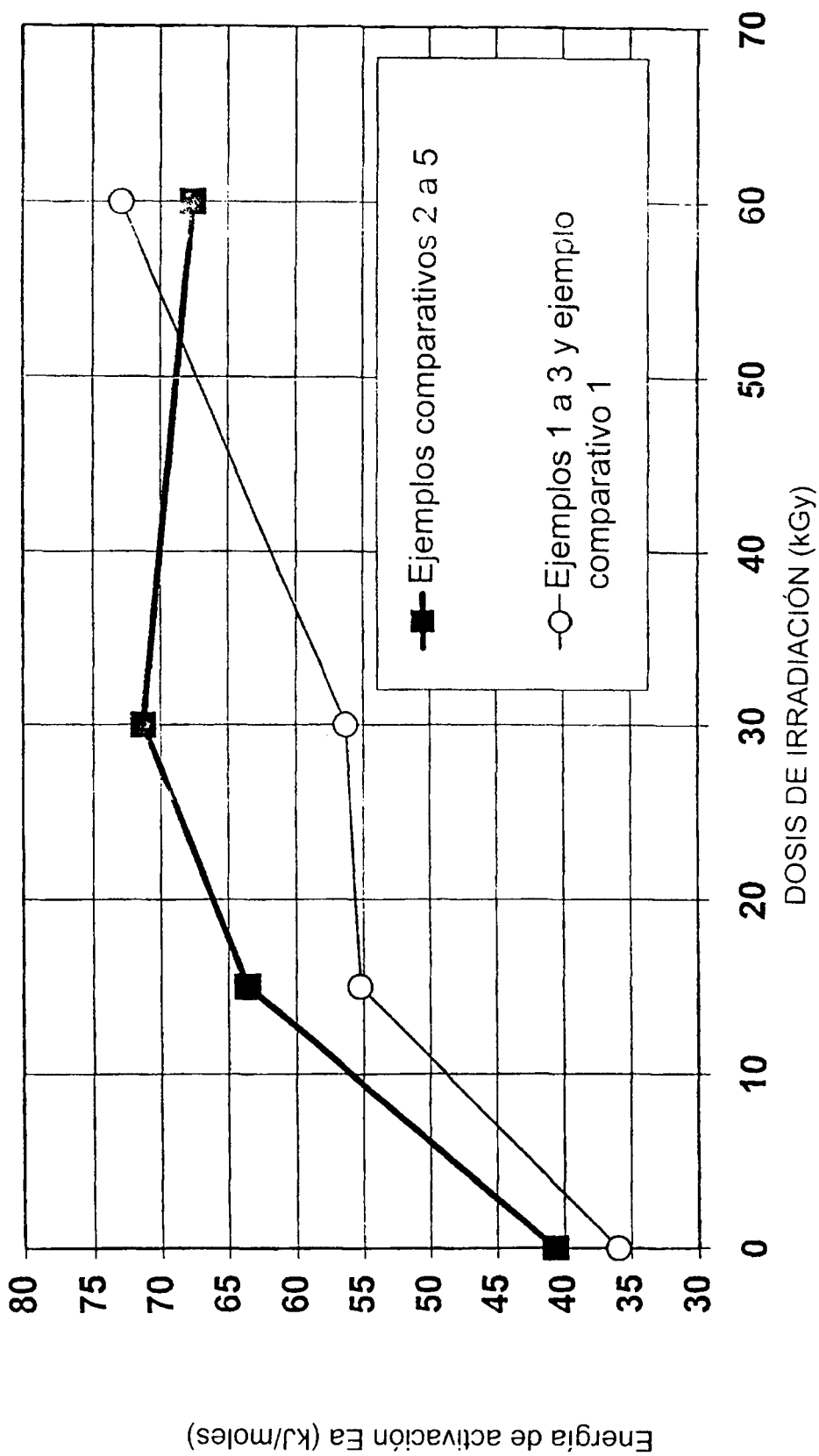


FIGURA 8

