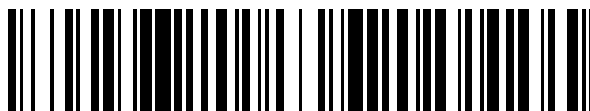


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 732**

51 Int. Cl.:

B41M 5/50 (2006.01)

B41M 5/52 (2006.01)

B41M 5/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2011** **E 11168651 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016** **EP 2529942**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de sustratos estucados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.03.2016

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

GANE, PATRICK A. C.;
RIDGWAY, CATHERINE JEAN y
SCHENKER, MICHEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 563 732 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

Procedimiento para la fabricación de sustratos estucados

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de sustratos estucados así como a los sustratos estucados obtenidos mediante este procedimiento y a su uso.

- 5 Es un objetivo continuo mejorar las propiedades de determinados sustratos, por ejemplo en la fabricación de papel para proporcionar papeles que tienen propiedades de superficie mejoradas, por ejemplo en cuanto a la lisura y uniformidad de superficie, así como a la estabilidad estructural.

- 10 Puede lograrse una ventaja de rigidez significativa, por ejemplo, mediante el uso de polisacáridos, ya sea como cargas o estucados. Por ejemplo, se conoce bien la celulosa nano o microfibrilar en la fabricación de papel como material de estucado así como en la sección húmeda, pero está dificultada por el alto coste y el uso potencialmente derrochador en aplicaciones típicas en sección húmeda.

El uso de celulosa nano o microfibrilar en la sección húmeda de la producción de papel/cartón dificulta fuertemente el desgote de la banda, lo que añade un coste adicional o bien en el secado o bien en la ralentización de la máquina de papel, y si se usa como agente de tratamiento de superficie muestra una escasa retención de estucado.

- 15 La solubilidad y naturaleza fina del material lo hace ineficaz para retener, y cuando está retenido se aplica generalmente de manera ineficaz dentro de la distribución espacial de la matriz de fibra de papel.

Por tanto, es necesario evitar la pérdida de material caro tal como celulosa nano o microfibrilar en la matriz de vacíos de fibra de un papel o cartón, y es necesario mantener la integridad estructural máxima de la superficie.

- 20 El documento EP 1 211 086 A1 da a conocer un procedimiento para la fabricación de sustratos estucados según el preámbulo de la reivindicación 1. A partir de estos documentos, se conocen también sustratos estucados y el uso de tales sustratos como medios de registro por chorro de tinta.

Por tanto, el objeto de la presente invención es un método para producir sustratos estucados que tienen buenas propiedades de superficie, por ejemplo en cuanto a la lisura y uniformidad de superficie, así como a la estabilidad estructural, evitando cualquier pérdida de material no deseada durante la producción.

- 25 Se encontró de manera sorprendente que los sustratos estucados con material de polisacárido en combinación con un estuco previo de material mineral, que puede absorber tal material de polisacárido, mejora significativamente la eficacia del uso de tal material así como la calidad del sustrato, por ejemplo en cuanto a la lisura y uniformidad de superficie, resistencia de la superficie y rigidez a la flexión, en los que la permeabilidad puede controlarse fácilmente mediante la razón de estuco y material de polisacárido.

- 30 Se conocen generalmente estucos previos de material mineral, por ejemplo a partir de la solicitud de patente europea no publicada n.º 10 168 352.2, pero no puede encontrarse ninguna indicación en la técnica anterior para combinar tales estucos previos de material mineral con capas de material de polisacárido proporcionando las propiedades mejoradas mencionadas anteriormente del papel resultante.

- 35 Se encontró que usando un estuco previo de material mineral, los polisacáridos del material de polisacárido no pasan a través de la superficie del sustrato y pueden integrarse ellos mismos dentro de la estructura porosa del estuco previo de material mineral proporcionando una retención y continuidad de capa delgada excelentes, lo que es esencial en el desarrollo de una concentración eficaz del polisacárido en la superficie del sustrato, lo que puede ser especialmente ventajoso, por ejemplo en el caso de celulosa nanofibrilar, cuando se retiene el material celulósico sobre la superficie del sustrato absorbiendo la fracción de nanofinos de la celulosa nanofibrilar, lo que forma una
40 capa de material compuesto *in situ*.

Por tanto, el problema anterior se soluciona mediante un procedimiento para la fabricación de sustratos estucados, que comprende las siguientes etapas:

- proporcionar un sustrato,

- proporcionar al menos un material mineral,

- 45 - proporcionar un material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos,

- estucar el sustrato con el al menos un material mineral para obtener una capa de estuco previo de material mineral,

- estucar la capa de estuco previo de material mineral con el material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos, caracterizado porque el material de polisacárido está en forma de un nanogel.

Los efectos observados parecen estar vinculados con el concepto de viga I bien conocido, en el que la viga en este caso consiste en un sustrato, tal como una hoja de papel o cartón, que experimenta altas tensiones a lo largo de las fibras axiales que son las más alejadas del eje neutro (sin tensión) bajo flexión.

Según el concepto de viga I, que se usa habitualmente en construcción, es necesario comparativamente poco material en el área próxima al eje neutro para determinar la rigidez a la flexión, aunque por supuesto es necesario tener suficiente resistencia en la dirección z para resistir la deslaminación en procedimientos de impresión, plegado y pegado.

En lugar de ser este concepto de un material homogéneo, puede preverse la viga I como que representa la distribución de densidad de hoja; el eje neutro discurre a lo largo del centro de la banda, que puede ser de densidad relativamente baja, y la mayor parte del material de alta densidad se concentra en las superficies planas exteriores.

El concepto de viga I se aplica para material celulósico nano y microfibrilar así como para otros polisacáridos tales como almidón, etc., usados en la presente invención, es decir, cuanto más estructuralmente denso es el material, mayor es la diferenciación de densidad que tiene que haber entre las capas exteriores que proporcionan resistencia y las capa interiores de estructura volumétrica para que se maximice el efecto de rigidización, mientras que cuando la densidad global es baja (por ejemplo, en el papel sin calandrar), la construcción de tipo larguero de papel puede usarse para un máximo beneficio, y las capas exteriores pueden mantenerse a baja densidad.

Sustratos adecuados según la presente invención pueden ser papeles o cartones, por ejemplo papeles o cartones calandrados o sin calandrar, y pueden seleccionarse del grupo que comprende papel convencional estucado y sin estucar, que puede ser sin pasta mecánica o que comprende madera (por ejemplo PlanoJet; Papyrus AB, Suecia).

Sustratos que pueden usarse preferiblemente en la presente invención se seleccionan del grupo que comprende papeles para impresión, papeles de escritura, papeles para copias, papeles para publicación, papeles sintéticos, productos no tejidos, materiales de envasado y cartón, materiales de construcción tales como cartulina y papeles decorativos y acabados de superficie.

El material mineral que se usa como estuco previo sobre el sustrato se selecciona preferiblemente del grupo que comprende cargas y pigmentos minerales.

De manera especialmente preferible, el material mineral se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC, *precipitated calcium carbonate*), que puede tener estructura cristalina de tipo vaterita, calcita o aragonito; carbonato de calcio triturado (GCC, *ground calcium carbonate*) natural, que puede seleccionarse de mármol, caliza y/o creta; carbonato de calcio modificado en superficie; dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; dióxido de titanio; y mezclas de los mismos.

En una realización especialmente preferida, dicho material mineral se selecciona del grupo que comprende carbonatos de calcio modificados en superficie, más preferiblemente carbonatos de calcio hechos reaccionar en superficie que son un producto de reacción de carbonato de calcio natural con dióxido de carbono y uno o más ácidos, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra desde una fuente externa.

Preferiblemente, el carbonato de calcio natural usado para esta reacción se selecciona del grupo que comprende mármol, creta, calcita, dolomía, caliza y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el carbonato de calcio natural se tritura antes del tratamiento con un ácido y dióxido de carbono. La etapa de trituración puede llevar a cabo con cualquier dispositivo de trituración convencional tal como un molino de trituración, conocido por el experto en la técnica.

Preferiblemente, el carbonato de calcio natural hecho reaccionar en superficie que va a usarse en la presente invención se prepara como una suspensión acuosa que tiene un pH medido a 20°C, mayor de 6,0, preferiblemente mayor de 6,5, más preferiblemente mayor de 7,0, incluso más preferiblemente mayor de 7,5.

En un procedimiento preferido para la preparación de la suspensión acuosa, se suspende en agua el carbonato de calcio natural, o bien finamente dividido, tal como mediante trituración, o bien no. Preferiblemente, la suspensión espesa tiene un contenido de carbonato de calcio natural dentro del intervalo del 1% en peso al 80% en peso, más preferiblemente del 3% en peso al 60% en peso, y incluso más preferiblemente del 5% en peso al 40% en peso, basándose en el peso de la suspensión espesa.

En una etapa siguiente, se añade un ácido a la suspensión acuosa que contiene el carbonato de calcio natural.

- Preferiblemente, el ácido tiene un pK_a a 25°C de 2,5 o menos. Si el pK_a a 25°C es de 0 o menos, el ácido se selecciona preferiblemente de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, o mezclas de los mismos. Si el pK_a a 25°C es de desde 0 hasta 2,5, el ácido se selecciona preferiblemente de H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , ácido oxálico o mezclas de los mismos. El uno o más ácidos pueden añadirse a la suspensión como una disolución concentrada o una disolución más diluida. Preferiblemente, la razón molar del ácido con respecto al carbonato de calcio natural es de desde 0,05 hasta 4, más preferiblemente desde 0,1 hasta 2.
- Como alternativa, es también posible añadir el ácido al agua antes de que se suspenda el carbonato de calcio natural.
- En una siguiente etapa, se trata el carbonato de calcio natural con dióxido de carbono. Si se usa un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico para el tratamiento con ácido del carbonato de calcio natural, el dióxido de carbono se forma automáticamente. Alternativa o adicionalmente, el dióxido de carbono puede suministrarse desde una fuente externa.
- Pueden llevarse a cabo simultáneamente el tratamiento con ácido y el tratamiento con dióxido de carbono, lo que es el caso cuando se usa un ácido fuerte. También es posible llevar a cabo el tratamiento con ácido en primer lugar, por ejemplo con un ácido de fuerza media que tiene un pK_a en el intervalo de 0 a 2,5, seguido por el tratamiento con dióxido de carbono suministrado desde una fuente externa.
- Preferiblemente, la concentración de dióxido de carbono gaseoso en la suspensión es, en cuanto al volumen, tal que la razón (volumen de suspensión):(volumen de CO_2 gaseoso) es de desde 1:0,05 hasta 1:20, incluso más preferiblemente de 1:0,05 a 1:5.
- En una realización preferida, la etapa de tratamiento con ácido y/o la etapa de tratamiento con dióxido de carbono se repiten al menos una vez, más preferiblemente varias veces.
- De manera posterior al tratamiento con ácido y al tratamiento con dióxido de carbono, el pH de la suspensión acuosa, medido a 20°C, alcanza naturalmente un valor mayor de 6,0, preferiblemente mayor de 6,5, más preferiblemente mayor de 7,0, incluso más preferiblemente mayor de 7,5, preparando de ese modo el carbonato de calcio natural hecho reaccionar en superficie como una suspensión acuosa que tiene un pH mayor de 6,0, preferiblemente mayor de 6,5, más preferiblemente mayor de 7,0, incluso más preferiblemente mayor de 7,5. Si se permite que la suspensión acuosa alcance el equilibrio, el pH es mayor de 7. Un pH mayor de 6,0 puede ajustarse sin la adición de una base cuando se continúa con la agitación de la suspensión acuosa durante un periodo de tiempo suficiente, preferiblemente de 1 hora a 10 horas, más preferiblemente de 1 a 5 horas.
- Alternativamente, antes de alcanzar el equilibrio, que se produce a un pH mayor de 7, el pH de la suspensión acuosa puede aumentarse hasta un valor mayor de 6 añadiendo una base de manera posterior al tratamiento con dióxido de carbono. Puede usarse cualquier base convencional tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
- En los documentos WO 00/39222 y US 2004/0020410 A1, se dan a conocer detalles adicionales sobre la preparación del carbonato de calcio natural hecho reaccionar en superficie.
- En una realización preferida de la preparación del carbonato de calcio natural hecho reaccionar en superficie, el carbonato de calcio natural se hace reaccionar con el ácido y/o el dióxido de carbono en presencia de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en silicato, sílice, hidróxido de aluminio, aluminato alcalinotérreo tal como aluminato de sodio o potasio, óxido de magnesio, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el al menos un silicato se selecciona de un silicato de aluminio, un silicato de calcio o un silicato de metal alcalinotérreo. Estos componentes pueden añadirse a una suspensión acuosa que comprende el carbonato de calcio natural antes de añadir el ácido y/o dióxido de carbono.
- Alternativamente, el/los componente(s) de silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o aluminato alcalinotérreo y/u óxido de magnesio, puede(n) añadirse a la suspensión acuosa de carbonato de calcio natural cuando ya se ha iniciado la reacción del carbonato de calcio natural con un ácido y dióxido de carbono. En el documento WO 2004/083316, se dan a conocer detalles adicionales sobre la preparación del carbonato de calcio natural hecho reaccionar en superficie en presencia de al menos un(os) componente(s) de silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o aluminato alcalinotérreo.
- También es posible usar carbonato de calcio precipitado hecho reaccionar en superficie, que se produce preferiblemente según un procedimiento descrito en la solicitud de patente EP n.º 2 070 991, concretamente poniendo en contacto un pigmento que comprende PCC con iones H_3O^+ y con al menos un anión que puede formar sales de calcio insolubles en agua, solubilizándose dicho anión en un medio acuoso para formar una suspensión espesa de pigmento que comprende PCC hecho reaccionar en superficie, en el que dicho PCC hecho reaccionar en superficie comprende una sal de calcio insoluble, al menos parcialmente cristalina de dicho anión formado sobre la

superficie de al menos parte del PCC, y se proporciona un exceso de iones de calcio solubilizados.

En una realización preferida, el material mineral tiene un área de superficie específica de desde 1 m²/g hasta 200 m²/g, más preferiblemente de 20 m²/g a 120 m²/g e incluso más preferiblemente de 30 m²/g a 115 m²/g, de manera especialmente preferible de 46 m²/g a 100 m²/g, lo más preferiblemente de 50 m²/g a 80 m²/g, por ejemplo de 55 m²/g medido usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277.

Además, se prefiere que el material mineral tenga una mediana de tamaño de partícula (d_{50}) de desde 0,01 hasta 50 μm , más preferiblemente desde 0,05 hasta 25 μm , incluso más preferiblemente de 0,1 a 10 μm , de manera especialmente preferible desde 0,2 hasta 5 μm , por ejemplo de 2,7 μm , particularmente desde 0,5 hasta 1,5 μm , por ejemplo de 0,8 μm medido según el método mencionado a continuación.

Para partículas que tienen una d_{50} mayor de 0,5 μm , se determinó la mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} usando un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, EE.UU. Se llevó a cabo la medición en una disolución acuosa de Na₄P₂O₇ al 0,1% en peso. Se dispersaron las muestras usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos. Para partículas que tienen una $d_{50} \leq 500$ nm, se determinó la mediana de tamaño de partícula en volumen usando un aparato Malvern Zetasizer Nano ZS de la empresa Malvern, R.U. Se llevó a cabo la medición en una disolución acuosa de Na₄P₂O₇ al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

En una realización preferida, el material mineral es un carbonato de calcio natural hecho reaccionar en superficie que tiene un área de superficie específica dentro del intervalo de 15 a 200 m²/g y una mediana de tamaño de partícula en peso dentro del intervalo de 0,1 a 50 μm . Más preferiblemente, el área de superficie específica está dentro del intervalo de 20 a 80 m²/g y la mediana de tamaño de partícula en peso está dentro del intervalo de 0,5 a 25 μm . Incluso más preferiblemente, el área de superficie específica está dentro del intervalo de 30 a 60 m²/g y la mediana de tamaño de partícula en peso está dentro del intervalo de 0,7 a 7 μm .

El material mineral puede proporcionarse en forma de un polvo, aunque se aplica preferiblemente en forma de una suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido en sólidos de material mineral de la suspensión es preferiblemente de desde el 10 hasta el 80% en peso, más preferiblemente es desde el 20 hasta el 75% en peso, incluso más preferiblemente es desde el 30 hasta el 60% en peso, lo más preferiblemente es desde el 40 hasta el 55% en peso, por ejemplo del 50% en peso.

Es posible combinar el material mineral con aglutinantes tales como, por ejemplo, aglutinantes de látex de estireno-acrilato, tales como Acronal S360D (BASF, Ludwigshafen, Alemania) con el fin de mejorar la unión del estuco previo de material mineral sobre el sustrato.

Aglutinantes adicionales, que pueden usarse ventajosamente en combinación con el material mineral se seleccionan, por ejemplo, del grupo que comprende almidón, proteínas, látex de estireno-butadieno, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), y mezclas de los mismos.

Los aglutinantes pueden usarse en una cantidad de desde el 1 hasta el 30% en peso, preferiblemente del 4 al 20% en peso, más preferiblemente del 5 al 15% en peso, lo más preferiblemente del 7 al 10% en peso basándose en el peso del material mineral seco.

El material de polisacárido usado en la presente invención comprende uno o más polisacáridos, que se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende polisacáridos lineales y ramificados tales como celulosa, almidón, quitina, quitosano, pectina, goma xantana y dextrano, y derivados de los mismos.

Los materiales de polisacárido que comprenden uno o más polisacáridos según la presente invención se usan como nanogeles.

Tienen preferiblemente un contenido en sólidos de desde el 0,01% en peso hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 15% en peso, más preferiblemente desde el 3 hasta el 12% en peso, lo más preferiblemente desde el 4 hasta el 10% en peso. Generalmente, el contenido en sólidos puede ser tan alto como hasta la concentración de saturación dependiendo de la viscosidad del polisacárido.

En la presente invención, las partículas de polisacárido comprendidas en el gel tienen un diámetro en el rango nanométrico, es decir por debajo o igual a 1 μm , por ejemplo desde 1 hasta 200 nm, preferiblemente desde 10 hasta 100 nm, más preferiblemente desde 15 hasta 80 nm, incluso más preferiblemente desde 20 hasta 50 nm, lo más preferiblemente desde 25 hasta 40 nm, por ejemplo de 30 nm.

Ha resultado que la combinación de tales materiales de polisacárido como aplicación de capa de acabado dentro de

un estuco previo de material mineral absorbente tiene varios efectos positivos. Por ejemplo, se aumenta considerablemente la retención de tales capas sobre los sustratos, y se dotan los sustratos de una superficie más lisa así como de una mayor rigidez a la flexión en comparación con sustratos sin estucar, o sustratos estucados directamente con tal material de polisacárido sin un estuco previo de material mineral.

- 5 Incluso materiales, tales como almidón, que se conocen bien y se usan comúnmente como agente de refuerzo, por ejemplo en la fabricación de papel, o bien aplicados directamente en la sección húmeda o bien como agente de encolado sobre la superficie del sustrato, puede usarse de manera mucho más eficaz mediante la combinación con el estuco previo de material mineral absorbente, por ejemplo en cuanto a la rigidización de la hoja, que no está
10 relacionado generalmente con la resistencia interna o de la superficie *per se*, que es la propiedad principal conferida normalmente por el almidón, lo que se debe al hecho de que el material de polisacárido se absorbe al menos parcialmente en la capa de estuco previo de material mineral.

- A este respecto, los almidones, que pueden usarse según la presente invención, pueden ser uno cualquiera conocido comúnmente en aplicaciones de estucado, tales como almidón de maíz, almidón de tapioca, trigo y patata en su forma nativa o modificada química o térmicamente, así como almidones catiónicos. Ejemplos de almidones
15 que son útiles en la presente invención son almidones modificados tales como aquéllos disponibles de Cerestar Cargill (Krefeld, Alemania) con los nombres comerciales C Film TCF 07302, C Film TCF 07311, C Film TCF 07312, C Film TCF 07324, así como almidones catiónicos tales como C Film HS 05978, pudiendo transformarse uno cualquiera de ellos en disoluciones coloidales de almidón, que son especialmente útiles en la presente invención, mediante la dispersión del polvo de almidón en agua a unos determinados contenidos de sólidos de, por ejemplo,
20 hasta el 45% en peso y el calentamiento de la dispersión, tal como conoce el experto en la técnica. Según la presente invención, los almidones también pueden usarse generalmente en forma de disoluciones y dispersiones.

- El efecto mencionado anteriormente de combinación del material de polisacárido con un estuco previo de material mineral puede aumentarse incluso mediante el uso de geles de celulosa nanofibrilares, formándose un material compuesto de superficie *in situ*. Este aumento se debe a las propiedades de mejora estructural nanofibrilar en
25 cuanto al desarrollo de integridad de resistencia a mayor distancia en comparación con agentes de unión solubles.

Por tanto, en una realización especialmente preferida el material de polisacárido es un gel de celulosa nanofibrilar.

La celulosa es el componente estructural de la pared celular primaria de las plantas verdes y es el compuesto orgánico más común en la Tierra. Es de gran interés en muchas aplicaciones e industrias.

- La pasta de celulosa como materia prima se procesa mediante extracción de madera o tallos de plantas tales como
30 cáñamo, lino y cáñamo de Manila. Las fibras de la pasta están constituidas principalmente por celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por moléculas de β -D-Glucosa con enlaces 1-4 glicosídicos) se unen entre sí mediante enlaces de hidrógeno para formar una denominada fibrilla primaria (micela) que tiene dominios amorfos y cristalinos. Varias fibrillas primarias (alrededor de 55) forman una denominada microfibrilla. Alrededor de 250 de esas microfibrillas forman una fibrilla.

- 35 Las fibrillas están dispuestas en diferentes capas (que pueden contener lignina y/o hemicelulosa) para formar una fibra. Las fibras individuales también se unen entre sí mediante lignina.

- Cuando las fibras se refinan con energía aplicada, se fibrilan cuando se rompen las paredes celulares y se desgarran para dar tiras unidas, es decir, para dar fibrillas. Si se continúa con esta rotura para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, se liberan las fibrillas. La descomposición de fibras en microfibrillas se denomina "microfibrilación".
40 Este procedimiento puede continuarse hasta que no queden fibras y solo permanezcan fibras de tamaño (grosor) nanométrico.

- Si el procedimiento va más allá y rompe estas fibrillas en fibrillas cada vez más pequeñas, finalmente se convierten en fragmentos de celulosa o geles nanofibrilares. Dependiendo de cómo de lejos se lleve esta última etapa, algunas nanofibrillas pueden permanecer en los geles nanofibrilares. La descomposición en fibrillas primarias puede
45 denominarse "nanofibrilación", en la que puede haber una transición suave entre los dos regímenes. Las fibrillas primarias forman, en un entorno acuoso, un gel (red metaestable de fibrillas primarias) que pueden denominarse "gel nanofibrilar". Puede considerarse que el gel formado a partir de las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

- Por tanto, celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras que se descomponen al menos parcialmente en fibrillas primarias, y gel nanofibrilar significa un gel, que se forma a partir de estas fibrillas primarias
50 en un entorno acuoso (red metaestable de fibrillas primarias consideradas en el límite de finura que son esencialmente nanocelulosa), en las que hay una transición suave entre nanofibras y gel nanofibrilar, comprendiendo geles nanofibrilares que contienen un grado variable de nanofibrillas, todas las cuales están comprendidas en el término geles de celulosa nanofibrilares según la presente invención.

Son deseables los geles nanofibrilares porque contienen habitualmente fibrillas muy finas, consideradas que están constituidas en parte por nanocelulosa, mostrando un potencial de unión más fuerte entre ellas, o con cualquier otro material presente, que el que tienen las fibrillas que no son tan finas o que no presentan estructura nanocelulósica.

5 Tales geles nanofibrilares están comercialmente disponibles, por ejemplo, con el nombre comercial AVOCEL® MF 40-10 (J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co KG, Rosenberg, Alemania).

Generalmente, los geles nanofibrilares útiles en la presente invención pueden producirse mediante fibrilación. A este respecto, fibrilación significa cualquier procedimiento que descompone predominantemente las fibras y fibrillas a lo largo de su eje longitudinal dando como resultado la disminución del diámetro de las fibras y fibrillas, respectivamente.

10 En principio, el tamaño de las fibras de celulosa antes de la fibrilación no es crítico. Generalmente es útil cualquier fibra comercialmente disponible y procesable en el dispositivo usado para su fibrilación. Dependiendo de su origen, las fibras de celulosa pueden tener una longitud de desde 50 mm hasta 0,1 μm . Tales fibras, así como las que tienen una longitud de preferiblemente 20 mm a 0,5 μm , más preferiblemente desde 10 mm hasta 1 mm, y normalmente desde 2 hasta 5 mm, pueden usarse ventajosamente, en las que también pueden ser útiles fibras más largas y más cortas.

Resulta ventajoso que las fibras de celulosa se proporcionen en forma de una suspensión, especialmente una suspensión acuosa. Preferiblemente, tales suspensiones tienen un contenido en sólidos de desde el 0,2 hasta el 35% en peso, más preferiblemente del 0,25 al 10% en peso, incluso más preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, especialmente del 1 al 4% en peso, lo más preferiblemente del 1,3 al 3% en peso, por ejemplo del 1,5% en peso.

20 Fibras de celulosa, que pueden usarse en la producción de tales geles, pueden ser las contenidas en pastas naturales, químicas, mecánicas, químico-mecánicas, termomecánicas. Especialmente útiles son las pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de picea, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, pasta de bambú, bagazo y mezclas de los mismos. En una realización, toda o parte de esta fibra de celulosa puede proceder de una etapa de reciclado de un material que comprende fibras de celulosa.

25 Por tanto, la pasta también puede ser pasta reciclada y/o destinada.

En una realización especial, las fibras de celulosa pueden fibrilarse en presencia de al menos una carga y/o un pigmento, proporcionando un gel de celulosa nanofibrilar preferido. La fibrilación se realiza hasta que se forma el gel, en la que la formación del gel se verifica mediante la monitorización de la viscosidad en dependencia de la velocidad de cizallamiento. Tras el aumento gradual de la velocidad de cizallamiento, se obtiene una determinada curva que refleja una disminución de la viscosidad. Si, posteriormente se reduce gradualmente la velocidad de cizallamiento, la viscosidad aumenta de nuevo, pero los valores correspondientes sobre al menos parte del intervalo de velocidad de cizallamiento a medida que el cizallamiento se aproxima a cero son menores que cuando se aumenta la velocidad de cizallamiento, expresado gráficamente mediante una manifestación de histéresis cuando se representa gráficamente la viscosidad frente a la velocidad de cizallamiento. Tan pronto como se observa este comportamiento,

30 se forma un gel de celulosa nanofibrilar útil en la presente invención.

35

La al menos una carga y/o un pigmento usado en la fibrilación de fibras de celulosa se selecciona preferiblemente del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio triturado (GCC) natural; carbonato de calcio modificado en superficie; dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente el carbonato de calcio precipitado,

40 que puede tener una estructura cristalina de tipo vaterita, calcita o aragonito y/o el carbonato de calcio triturado natural, que puede seleccionarse de mármol, caliza y/o creta.

En una realización especial, puede resultar ventajoso el uso de carbonato de calcio precipitado romboédrico, escalenoédrico o prismático diferenciado ultrafino.

45 La(s) carga(s) y/o el/los pigmento(s) puede(n) proporcionarse en forma de un polvo, aunque se añaden preferiblemente en forma de una suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido en sólidos de la suspensión no es crítico mientras que sea un líquido bombeable.

En una realización preferida, las partículas de carga y/o pigmento usadas en la fibrilación de las fibras de celulosa tienen una mediana de tamaño de partícula de desde 0,01 hasta 15 μm , preferiblemente de 0,1 a 10 μm , más preferiblemente de 0,3 a 5 μm , especialmente desde 0,5 hasta 4 μm y lo más preferiblemente de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo de 2 μm , en las que, tal como se mencionó anteriormente, para partículas que tienen una mediana de tamaño de partícula d_{50} mayor de 0,5 μm , se determinó la mediana de tamaño de partícula en peso usando un dispositivo Sedigraph 5100, y para partículas que tienen una mediana de tamaño de partícula $d_{50} \leq 500$ nm, se determinó la mediana de tamaño de partícula en volumen usando un aparato Malvern Zetasizer Nano ZS.

50

Durante el procedimiento de fibrilación, puede cambiarse el tamaño de la(s) carga(s) y/o el/los pigmento(s) así como el tamaño de las fibras.

5 Por tanto, las fibras fibriladas, también denominadas fibrillas, que incluyen agregados de moléculas de celulosa, pueden tener un diámetro de desde 1 hasta 200 nm, preferiblemente desde 10 hasta 100 nm, más preferiblemente desde 15 hasta 80 nm, incluso más preferiblemente desde 20 hasta 50 nm, lo más preferiblemente desde 25 hasta 40 nm, por ejemplo de 30 nm determinado como la mediana de tamaño de partícula en volumen usando un aparato Malvern Zetasizer Nano ZS.

10 La longitud de tales fibrillas, que puede variar extremadamente dependiendo de la fuente de la pasta y del método de producción, puede ser normalmente de desde 1 hasta 5000 μm , preferiblemente desde 10 hasta 2000 μm , más preferiblemente desde 50 hasta 1000 μm , lo más preferiblemente desde 100 hasta 500 μm y se determinó mediante fotografías de SEM, en las que se midió la longitud a través de la comparación con la barra de escala.

15 La combinación de fibras y al menos una carga y/o un pigmento puede llevarse a cabo mediante la adición de la carga y/o el pigmento a las fibras en una o varias etapas. Además, pueden añadirse las fibras a la carga y/o el pigmento en una o varias etapas. La(s) carga(s) y/o el/los pigmento(s) así como las fibras pueden añadirse de forma completa o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.

Preferiblemente, la razón en peso de fibras con respecto a carga(s) y/o pigmento(s) en una base en peso seco es de desde 1:33 hasta 10:1, más preferiblemente de 1:10 a 7:1, incluso más preferiblemente de 1:5 a 5:1, normalmente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y lo más preferiblemente de 1:1.5 a 1.5:1, por ejemplo de 1:1.

20 La dosificación de carga y/o pigmento puede ser crítica. Si hay demasiada cantidad de la carga y/o el pigmento, esto puede influir en la formación del gel. Por tanto, si no se observa formación de gel en combinación específica, podría ser necesario para reducir la cantidad de carga y/o pigmento.

25 Además, en una realización, la combinación se almacena durante de 2 a 12 horas, preferiblemente de 3 a 10 horas, más preferiblemente de 4 a 8 horas, por ejemplo durante 6 horas, antes de fibrilarse, ya que esto da como resultado de manera ideal el hinchamiento de las fibras que facilita la fibrilación.

30 El hinchamiento de las fibras puede facilitarse mediante el almacenamiento a pH aumentado, así como mediante la adición de disolventes de celulosa como, por ejemplo, etilendiamina-cobre (II), tartrato de hierro y sodio o litio-cloro/dimetilacetamina, o mediante cualquier otro método conocido en la técnica. La fibrilación se lleva a cabo por medio de cualquier dispositivo útil para la misma. Preferiblemente, el dispositivo es un homogeneizador. También puede ser una trituradora de fricción ultrafina tal como un aparato Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón o uno descrito en los documentos US 6.214.163 o US 6.183.596.

35 Es adecuado para la fibrilación cualquier homogeneizador comercialmente disponible, especialmente homogeneizadores de alta presión, en los que las suspensiones se presan a alta presión a través de una abertura restringida, que puede comprender una válvula, y se descargan de la abertura restringida a alta presión contra una superficie de impacto dura directamente delante de la abertura restringida, reduciéndose así el tamaño de partícula. La presión puede generarse mediante una bomba tal como una bomba de pistón, y la superficie de impacto puede comprender un anillo de impacto que se extiende alrededor de la abertura de válvula anular. Un ejemplo de un homogeneizador, que puede usarse en la presente invención es Ariete NS2006L de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, también pueden usarse homogeneizadores tales como de la serie APV Gaulin, HST HL o la serie Alfa Laval SHL.

Además, pueden usarse ventajosamente en la presente invención dispositivos tales como trituradoras de fricción ultrafinas, por ejemplo un aparato Supermasscolloider.

Pueden tomarse a partir de la solicitud patente europea n.º 2 236 545 detalles adicionales con respecto a la producción del gel de celulosa nanofibrilar en presencia de al menos una carga y/o un pigmento.

45 Además resulta ventajoso combinar tales geles que se producen en presencia de cargas y/o pigmentos con otras fibras no fibriladas adicionales y/o al menos una carga y/o un pigmento adicional después de la formación del gel.

A este respecto, las fibras no fibriladas adicionales se seleccionan preferiblemente de fibras de celulosa tal como se definieron anteriormente. Sin embargo, también puede usarse ventajosamente otro material de fibra como fibras no fibriladas adicionales en el procedimiento del procedimiento de la presente invención.

50 La al menos una carga y/o un pigmento adicional puede seleccionarse del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio triturado (GCC) natural; carbonato de calcio modificado en superficie;

dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente el carbonato de calcio precipitado, que puede tener una estructura cristalina de tipo vaterita, calcita o aragonito, y/o el carbonato de calcio triturado natural, que puede seleccionarse de mármol, caliza y/o creta.

- 5 En una realización especial, puede resultar ventajoso el uso de carbonato de calcio precipitado romboédrico, escalenoédrico o prismático diferenciado ultrafino.

Además, esta(s) carga(s) y/o pigmento(s) adicional(es) puede(n) proporcionarse en forma de polvo, aunque se añaden preferiblemente en forma de una suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido en sólidos de la suspensión no es crítico siempre que sea un líquido bombeable.

- 10 Sin embargo ha resultado especialmente ventajoso, si la al menos una carga y/o un pigmento adicional es un producto bastante fino en cuanto al tamaño de partícula, y comprende de manera especialmente preferible al menos una fracción de partículas que tienen una mediana de diámetro d_{50} en el rango nanométrico, al contrario que el/los pigmento(s) y/o la(s) carga(s) usado(s) en la formación de gel, que son bastante gruesos.

- 15 Por tanto, se prefiere además que la al menos una partícula de carga y/o pigmento adicional tengan una mediana de tamaño de partícula de desde 0,01 hasta 5 μm , preferiblemente de 0,05 a 1,5 μm , más preferiblemente de 0,1 a 0,8 μm y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo de 0,3 μm , en las que, tal como se mencionó anteriormente, para partículas que tienen una mediana de tamaño de partícula d_{50} mayor de 0,5 μm , se determinó la mediana de tamaño de partícula en peso usando un dispositivo Sedigraph 5100, y para partículas que tienen una mediana de tamaño de partícula $d_{50} \leq 500$ nm, se determinó la mediana de tamaño de partícula en volumen usando un aparato Malvern Zetasizer Nano ZS.

Pueden tomarse a partir de las solicitudes de patente europea no publicadas n.º 10 161 166.3 y 10 161 173.9 detalles adicionales con respecto al gel de celulosa nanofibrilar combinado con fibras no fibriladas adicionales y/o cargas y/o pigmentos adicionales después de la formación de tal gel.

- 25 El material mineral así como una cualquiera de las cargas y/o los pigmentos usados en los geles de celulosa nanofibrilares pueden asociarse con agentes dispersantes tales como aquéllos seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos y/o sus sales o derivados tales como ésteres basados en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, por ejemplo acrilamida o ésteres acrílicos tales como metacrilato de metilo, o mezclas de los mismos; polifosfatos de álcali, ácidos fosfónicos, cítricos y tartáricos y las sales o los ésteres de los mismos; o mezclas de los mismos.

- 30 El material mineral así como el material de polisacárido pueden estucarse sobre el sustrato, o el estuco previo de material mineral, respectivamente, por medio de cualquier equipo bien conocido para sustratos de estucado, por ejemplo, mediante estucado en banco, estucado de cortina, estucado con lámina, estucado con cuchilla y similares conocidos en la técnica.

- 35 Se prefieren especialmente estucadoras de mesa, especialmente a escala de laboratorio, tales como aquéllas disponibles de Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Alemania, en las que pueden usarse diferentes varillas, tales como diferentes varillas de alambre enrollado, dependiendo de los pesos de estuco deseados.

Para lograr la cobertura de estucado óptima, puede resultar ventajoso cargar una gran cantidad del producto delante de la varilla antes de estirarse. Esto garantiza que hay una cantidad suficiente del producto que va a estucarse, y en el caso del producto restante, tal como fibras, si se usan los geles nanofibrilares, pueden estirarse con la varilla.

- 40 Esta última característica también puede servir como medio de reciclado de la fracción de material retenido de fibra mientras se suministra la fracción soluble y de nanofinos a la estructura de estucado. Un procedimiento de filtración de este tipo puede usarse para reducir la energía de fabricación, si se usan los geles de celulosa nanofibrilares adoptando la filtración selectiva y la reutilización de la fracción de fibra para la producción de gel de celulosa adicional, evitando así el aumento de viscosidad adicional en la producción y su pérdida de energía asociada, así
- 45 como su procesamiento eficaz si es necesario, y proporcionando por tanto una reducción de coste potencial en la producción global de celulosa micro y nanofibrilar.

Por tanto, la aplicación del estuco previo de material mineral absorbente también puede usarse para promover un procedimiento de filtración para absorber la fase líquida de refuerzo de material celulósico fibrilar menos refinado.

- 50 Un procedimiento de este tipo también puede proporcionar una mejor eficacia en un procedimiento de producción nanofibrilar *in situ*, y por tanto prevé una extracción semicontinua del nanogel importante en un procedimiento de circuito eficaz, devolviendo el material retenido microfibroso en exceso generado durante el procedimiento de estucado.

Las oportunidades para ahorrar material de sustrato pueden identificarse claramente: por ejemplo en la fabricación de papel, los costes de refinado pueden reducirse y/o aplicarse una mayor carga de material de carga, o puede emplearse más fibra reciclada. Las propiedades de superficie mejoradas también potencian el control de la permeabilidad tanto para una impresión mejorada como para la producción de capas de barrera rentables.

5 Si la fracción más gruesa también se aplica como tratamiento de superficie, sin embargo, la aplicación prevista requeriría o bien un método sin contacto, o bien una aplicación de tipo prensa de encolado evitando la exclusión de tamaño en elementos de cizalladura. Además, el uso de elementos de cuchilla de aire puede ser útil al eliminar por soplado el estucado en exceso.

10 Material de polisacárido no celulósico tal como, por ejemplo, material de polisacárido basado en almidón no tendrá estos problemas, y puede aplicarse directamente usando una varilla de estirado.

El material mineral así como el material de polisacárido puede estucarse independientemente entre sí sobre el sustrato y/o el estuco previo de material mineral, respectivamente, en una o varias capas.

15 El peso de estuco total del estuco previo de material mineral puede ser de desde 2 gm^{-2} hasta 50 gm^{-2} , preferiblemente desde 5 gm^{-2} hasta 40 gm^{-2} , más preferiblemente desde 7 gm^{-2} hasta 30 gm^{-2} , lo más preferiblemente desde 8 gm^{-2} hasta 25 gm^{-2} .

El peso de estuco total de material de polisacárido puede ser de desde $0,5 \text{ gm}^{-2}$ hasta 20 gm^{-2} , preferiblemente desde 1 gm^{-2} hasta 15 gm^{-2} , más preferiblemente desde 2 gm^{-2} hasta 11 gm^{-2} , lo más preferiblemente desde 3 gm^{-2} hasta 5 gm^{-2} .

20 Es un aspecto adicional de la presente invención proporcionar un sustrato estucado para obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente en detalle.

25 Por tanto, un aspecto adicional de la presente invención es un sustrato estucado que comprende un estuco previo de material mineral, y un estucado que comprende un material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos, en el que dependiendo del polisacárido usado, el material de polisacárido puede absorberse parcial o completamente por el estuco previo de material mineral. También es posible que una parte del material de polisacárido, tal como por ejemplo fibras de celulosa, estén cubriendo el material mineral mientras que el resto del material de polisacárido se absorbe en el estuco previo de material mineral.

En una realización preferida, el sustrato estucado es un papel estucado tal como se definió anteriormente.

30 Otro aspecto de la presente invención es finalmente el uso de los sustratos estucados según la invención como material de envasado, materiales compuestos, capas de barrera, superficies de impresión, adyuvantes de refuerzo y/o aglutinantes.

Las figuras descritas a continuación, y los ejemplos y experimentos, sirven para ilustrar la presente invención y no debe restringirse de ningún modo.

Descripción de las figuras:

35 Las imágenes de SEM descritas a continuación se obtuvieron fijando la muestra sobre un portasondas, estucando esta muestra con oro con el fin de hacer que sea eléctricamente conductora, poniendo posteriormente la muestra en la cámara de alto vacío del aparato de SEM (microscopio electrónico de barrido, "Scanning electron microscope") (vacío: aproximadamente $2 - 3 \times 10^{-5}$ mbar, temperatura ambiente, tensión: 30 kV, distancia de trabajo: 10 mm) y empezando a obtener imágenes. Se indica cuando se llevó a cabo una preparación de muestra previa.

40 La figura 1 muestra una imagen de SEM de carbonato de calcio triturado natural hecho reaccionar en superficie. La muestra se preparó pulverizándola con un pulverizador sobre un papel de filtro. Luego, se secó el papel de filtro con la capa de muestra a temperatura ambiente.

45 Las figuras 2 (a) y (b) muestran imágenes de SEM de gel de celulosa nanodisperso comercial a diferentes aumentos después de liofilización. Las muestras que tenían un contenido en sólidos del 10% en peso del material en agua, se congelaron bruscamente con nitrógeno líquido, seguido por liofilización de la muestra congelada bruscamente a vacío (aproximadamente 0,080 mbar, temp. aproximada de -55°C).

La figura 3 muestra imágenes de SEM de gel de celulosa nanofibrilado formado en presencia de carbonato de calcio (a) después de liofilización, (b) como una suspensión pulverizada sobre un papel de filtro y luego secada. Se congeló bruscamente la muestra (a) que tenía un contenido en sólidos del 0,5% en peso del material en agua con

nitrógeno líquido, seguido por liofilización de la muestra congelada bruscamente a vacío (aproximadamente 0,080 mbar, temp. aproximada de -55°C). Se pulverizó la muestra (b) que tenía un contenido en sólidos del 0,5% en peso del material en agua con un pulverizador sobre papel de filtro. Se secó el papel de filtro con la capa de muestra a temperatura ambiente.

- 5 La figura 4 muestra los pesos de estuco (captación) de diferentes materiales de polisacárido sobre sustratos sin estucar y de material mineral, respectivamente, en función del volumen aplicado dosificado.

La figura 5 muestra imágenes de SEM de un papel de base sin calandrar solo (figura 5a) y estucado con un gel de celulosa comercial (aplicado tres veces) (figura 5b).

- 10 La figura 6 muestra imágenes de SEM de un papel de base sin calandrar estucado con un material mineral sólo (figura 6a) y estucado con una capa triple de un gel de celulosa comercial encima de la capa de material mineral (figura 6b).

La figura 7 muestra imágenes de SEM de papel de base estucado previamente con material mineral y estucado posteriormente con un gel de celulosa nanofibrilado formado en presencia de carbonato de calcio (figura 7a) y un material de almidón (figura 7b).

- 15 La figura 8 es una imagen de SEM en sección transversal de la sujeción fibra de de un gel de celulosa comercial sobre una capa de estuco previo de material mineral absorbente sobre un papel de base sin calandrar.

La figura 9 es una imagen de SEM en sección transversal de un material de almidón absorbido en la superficie de la capa de estuco previo de material mineral sobre un papel de base sin calandrar.

La figura 10 es una ilustración de los valores de rugosidad de muestras estucadas seleccionadas.

- 20 La figura 11 es una ilustración de la rigidez a la flexión de papeles sin calandrar y calandrados estucados previamente con cantidades crecientes de material mineral y estucados con cantidades crecientes de gel de celulosa comercial, gel de celulosa que comprende carga y material de almidón.

- 25 Las figuras 12 a) a e) son ilustraciones más detalladas de la rigidez a la flexión de papeles sin calandrar y calandrados estucados con cantidades crecientes de material mineral y estucados con cantidades crecientes de gel de celulosa comercial, gel de celulosa que comprende carga y material de almidón, que muestran los beneficios de la presente invención.

La figura 13 es una ilustración de la permeabilidad de papeles sin calandrar y calandrados estucados con cantidades crecientes de material mineral y estucados con cantidades crecientes de gel de celulosa comercial, gel de celulosa que comprende carga y material de almidón.

30 Ejemplos

1. Materiales

Sustrato: Papel para copias sin pasta mecánica de 80 gm⁻² convencional (PlanoJet; Papyrus AB, Suecia).

- 35 Material mineral: Carbonato de calcio triturado natural hecho reaccionar en superficie (Omyajet B6606; Omya AG, Oftringen, Suiza; remítase a la figura 1); mediana de diámetro de partícula en peso $d_{50} = 2,70 \mu\text{m}$ (Sedigraph 5100); área de superficie específica = 56 m²/g; en forma de una suspensión acuosa que tiene un contenido en sólidos del 50% en peso con respecto al material mineral; se mezcló el material mineral con el 10% en peso basándose en la cantidad de material mineral de un aglutinante de látex de estireno-acrilato (Acronal S360D; BASF, Ludwigshafen, Alemania) y se diluyó para obtener un contenido en sólidos total del 40% en peso.

Material de polisacárido:

- 40 PM 1: ARBOCEL MF 40-10 (J. Rettenmeyer und Söhne GmbH & Co. KG, Rosenberg, Alemania), una celulosa nanodispersa que tiene un contenido en sólidos del 10% en peso, una mediana de diámetro de partícula (fibrosa) < 1 μm , y un residuo de tamiz húmedo a 25 μm < el 0,2% en peso (remítase a la figura 2).

- 45 PM 2: Gel de celulosa nanofibrilar formado en presencia de carbonato de calcio usando un disco de aparato de disolución y luego sometiendo a fibrilación usando un aparato Supermasscolloider (remítase a la figura 3). Se mezclaron 180 g de pasta de eucalipto seca, 5820 g de agua del grifo y 18 g de Omyacarb 1 AV (disponible de Omya AG; polvo fino de carbonato de calcio, fabricado a partir de un mármol blanco de alta pureza; la mediana de

tamaño de partícula en peso d_{50} es de 1,7 μm medido mediante un aparato Malvern Mastersizer X) (pasta con respecto a carga 10:1, seco/seco) usando un agitador Pendraulik a 2000 rpm con un disco de aparato de disolución montado ($d = 70 \text{ mm}$) durante al menos 10 minutos. Se procesó esta mezcla con el aparato Supermasscolloider tal como se describió anteriormente. Se procesó la composición anterior con una trituradora de fricción ultrafina (aparato Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (modelo MKCA 6-2) con piedras de carburo de silicio montadas que tiene una clase de gravilla de 46 (tamaño de gravilla de 297 - 420 μm). Se ajustó la separación entre las piedras a "-50" μm (punto 0 dinámico, tal como se describe en el manual suministrado por el proveedor). Se fijó la velocidad de la trituradora rotatoria a 2500 rpm para las pasadas 1-5, a 2000 rpm para las pasadas 6 y 7, a 1500 rpm para las pasadas 8 y 9, a 1000 rpm para las pasadas 10 y 11, a 750 rpm para las pasadas 12 y 13 y a 500 rpm para las pasadas 14 y 15.

PM 3 (ejemplo de referencia): disolución de almidón catiónico (C-FILM 05978; Cargill International S.A, 1206 Ginebra, Suiza), preparada a una concentración de sólidos del 12% en peso.

Ejemplos comparativos:

Con fines comparativos, se estucaron los materiales de polisacárido anteriormente mencionados directamente sobre el sustrato, es decir sin un estuco previo de material mineral usando el equipo descrito anteriormente.

Ejemplos de la invención:

Para ilustrar los beneficios de combinar el material de polisacárido con un estuco previo de material mineral según la invención y, por tanto, hacer que los polisacáridos, especialmente el material de fibra de celulosa, no pase a través de la superficie, se aplicó en primer lugar una capa de estucado poroso bimodal de manera diferenciada (es decir, que tenía poros intraparticulares y poros interparticulares) que consistía en el material mineral, sobre el papel de base.

Se aplicó la formulación de estucado de material mineral al papel de base usando una variedad de diferentes varillas de alambre enrollado en una estucadora de mesa (Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Alemania) para lograr un intervalo de diferentes pesos de estuco (remítase a la tabla a continuación).

Entonces se estucaron estas hojas con los materiales de polisacárido anteriormente descritos PM 1, PM 2 y PM 3 (ejemplo de referencia), respectivamente, que también se estucaron cada uno a tres pesos de estuco diferentes.

2. Métodos

Se usó la varilla más fina disponible para la estucadora de mesa ya que sólo se requería un ligero estucado.

Debido al alto contenido en agua de los materiales de polisacárido, fue un problema la ondulación resultante del papel, especialmente si se aplicaban mayores cantidades. Se abordó este problema manteniendo el papel tan plano como fuera posible durante el secado, y, en el caso de mayores pesos de aplicación, entre múltiples capas de aplicación.

También se encontró que para lograr la cobertura de estucado óptima, debe cargarse una gran cantidad del producto delante de la varilla antes de estirarse. Esto garantiza que existe suficiente gel fibrilar fino que va a estucarse, y pueden estirarse las fibras restantes con la varilla.

A partir de la tabla a continuación, pueden tomarse los pesos de estuco logrados cuando se usan las diferentes varillas para los estucos previos de material mineral-látex y también para las capas de gel estucadas sobre o bien el propio papel de base o bien sobre el estuco previo de material mineral-látex.

Estuco previo de material mineral	Peso de estuco / gm^{-2}				
	aplicado directamente sobre el papel de base				
	varilla 1*	varilla 2*	varilla 3*	varilla 4*	
	9,99	11,13	18,21	28,46	
aplicado sobre el estuco previo de material mineral					
	varilla 0*				
PM 1 x1 (estuco simple)	4,10	2,92	4,02	2,97	2,52
PM 1 x2 (estuco doble)	8,31	7,49	5,17	5,50	4,16
PM 1 x3 (estuco triple)	11,14	11,93	6,26	8,89	6,06
PM 2 x1 (estuco simple)	2,60	2,10	2,26	3,54	2,06
PM 2 x2 (estuco doble)	3,34	2,96	2,21	3,92	2,26

	Peso de estuco / gm ⁻²				
PM 2 x3 (estuco triple)	3,96	2,92	2,44	5,60	4,19
PM 3 x1 (estuco simple)**	2,23	2,76	2,37	3,60	1,07
PM 3 x2 (estuco doble)**	5,39	4,14	4,45	5,33	4,65
PM 3 x3 (estuco triple)**	7,57	5,59	6,62	6,85	5,36
*varilla 0 (blanca): grosor de película húmeda: 4 µm varilla 1 (amarilla): grosor de película húmeda: 6 µm varilla 2 (roja): grosor de película húmeda: 12 µm varilla 3 (verde): grosor de película húmeda: 24 µm varilla 4 (negra): grosor de película húmeda: 40 µm ** PM 3: ejemplo de referencia					

Para cada sustrato estucado previamente, existe generalmente una disminución de la captación de material de polisacárido a medida que aumenta el peso de estuco en las capas con estucado previo aplicadas. Esto es una clara indicación de que la captación de material de polisacárido sobre un papel sin estucar está definida por la porosidad de la matriz de fibra de papel, es decir la retención sobre el papel sin estucar es muy escasa, y sólo cuando se aplica una capa de estucado con pigmento, la captura del material de polisacárido en la superficie mejora la retención. La captación del material está relacionada por tanto con la rugosidad de permeación o, cuando está estucado, con la inversa de la cobertura de estucado.

Posteriormente se calandraron los papeles a 90°C a una carga de 40 bar adoptando 4 pasadas a través de una única línea de contacto usando una calandria Voith - HB THERM serie 3.

3. Características

3.1. Retención

Se evaluó la retención esencialmente de manera visual por medio de imágenes de SEM usando un detector de electrones secundarios LEO 435 VPi SEM.

Para este fin, se montaron las muestras con cinta adhesiva sobre un portamuestras de aluminio convencional y se estucaron previamente con 50 nm de oro.

La figura 5 muestra imágenes de SEM de un papel de base sin calandrar solo (figura 5a) y estucado con PM 1, es decir el gel de celulosa comercial (aplicado tres veces), sin un estuco previo de material mineral (figura 5b).

Tal como puede tomarse a partir de la figura 5b, aunque existe una cobertura relativamente buena por PM 1 (x3), todavía existe la clara definición de fibras subyacentes y cierta penetración en la hoja por el gel.

Tal como puede tomarse a partir de la figura 6 que muestra imágenes de SEM de un papel de base sin calandrar estucado con el material mineral (varilla 4) sólo (figura 6a) y estucado con una capa triple de PM 1 encima de la capa de material mineral (varilla 4) (figura 6b), ya no pueden identificarse las fibras del papel de base, aunque se observan claramente residuos de fibrillas de celulosa.

Una vez que se estuca el papel de base con el material mineral, ya no es posible ver las fibras individuales del papel de base y el estucado de este con PM 1 muestra una retención completa.

Esto muestra claramente que el estuco previo de material mineral proporciona una cobertura mejorada con el gel de celulosa.

Las muestras estucadas previamente con la capa de material mineral (varilla 4) y estucadas posteriormente con PM 2 (x3) muestran ciertos parches claros y oscuros en la imagen de SEM (figura 7a). Las muestras estucadas posteriormente con PM 3 (x3) (ejemplo de referencia) muestran un resultado comparable, pero un estucado más uniforme (figura 7b). Además, se obtuvieron imágenes en sección transversal (remítase a la figura 8), que mostraron que parte de la porción fibrilar de PM 1 (3x) se retiene encima de la capa de estuco previo (varilla 4).

La fracción mayor de las fibras se retienen sobre la superficie mientras que los componentes de nanogel se habrán filtrado a su través y se retendrán dentro de la estructura de estucado del material mineral, formando así un material compuesto estratificado que proporciona una resistencia especialmente buena según el principio de viga en I.

Tal como puede tomarse a partir de la figura 9, por otro lado, PM 3 (3x) (ejemplo de referencia) se absorbe directamente en la capa absorbente, formando así también un material compuesto *in situ*.

3.2. Rugosidad

Se determinó la rugosidad de las superficies estucadas mediante perfilometría de superficie por medio de microscopía confocal de barrido láser (CLSM o LSCM) usando un aparato Zeiss LSM 5 PASCAL, que es una técnica para adquirir imágenes ópticas enfocadas de alta resolución a diferentes profundidades. Estas profundidades en diferentes posiciones medidas definidas pueden convertirse en un valor de rugosidad. El análisis por CLSM permite una comparación de la rugosidad de superficie de las muestras que van a prepararse.

En la figura 10, se muestran los valores de rugosidad de CLSM. Cada punto es un promedio de 10 mediciones 3D calculadas a partir de la fórmula (se mide el perfil de profundidad en 10 lugares diferentes de la hoja, luego se calcula el promedio de estos 10 puntos):

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} [z(x_i, y_j) - \langle z \rangle]^2}$$

donde R_q es la desviación cuadrática media. El doble sumatorio sobre N_x y N_y describe el número de píxeles en la dirección x o y , z es el valor de altura de superficie y $\langle z \rangle$ es el valor medio de altura de superficie.

Puede tomarse a partir de la figura 10 que las muestras de papel de base tienen las superficies más rugosas, que el calandrado proporciona un efecto de alisado, en el que los valores para las aplicaciones de estuco previo de material mineral se observan todos a la izquierda de la figura 10, por encima de la etiqueta "base". El estucado de la base con material mineral proporciona un menor valor de rugosidad, y, de nuevo, el calandrado disminuye este valor significativamente.

El estucado con una capa de PM 1 reduce la rugosidad cuando se estuca sobre el propio papel así como sobre la capa de estuco previo de material mineral más ligera. La aplicación de tres capas de PM 1 (PM 1 x3) tiene un mayor efecto, pero también se observa en este caso el mayor efecto de un estuco previo de material mineral más pesado (puntos triangulares).

3.3. Rigidez a la flexión

Se midieron las muestras para determinar la rigidez a la flexión usando el método de viga (máquina de ensayos de flexión Lorentzen & Wettre) tanto en muestras sin calandrar como calandradas. Se midieron ocho muestras por hoja. Éstas se cortaron en la dirección de la máquina y se midieron cuatro desde el lado superior y cuatro desde el lado trasero. Se notifica el promedio de estas ocho mediciones.

Se midió la rigidez a la flexión de las muestras de papeles sin calandrar y calandrados estucados previamente con cantidades crecientes de material mineral y estucados con cantidades crecientes de PM 1, PM 2 y PM 3 (ejemplo de referencia), cuyos resultados se muestran en la figura 11.

Los valores de rigidez a la flexión muestran una tendencia con los pesos de estucado medidos para las muestras. Los valores también disminuyen con el calandrado, tal como se esperaría. Para la mayor mejora en la rigidez, fue necesario un mayor peso de estuco previo. Esto respalda la necesidad de una retención mejorada del agente de rigidización.

Las figuras 12 a) a e) muestran muy claramente los beneficios de la presente invención. Las líneas discontinuas forman una referencia en relación con el sustrato que indica los beneficios de la aplicación de estucos previos de material de polisacárido. El papel y la varilla 1 de estuco previo muestran el mayor beneficio para las muestras sin calandrar. La varilla 2 y la varilla 3 de estuco previo muestran el mayor beneficio para las muestras calandradas.

3.4. Permeabilidad

Se coloca una pila de muestras de papel (aproximadamente 70 hojas cortadas a $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) bajo una ligera sobrepresión, aplicada mediante un peso ligero adecuado para garantizar que las hojas se disponen planas, en un molde de PTFE que tiene un diámetro interno de 30 mm (disponible de Prüfmaschinen AG, Dietikon, Suiza) y se usa para formar las incrustaciones cilíndricas. Posteriormente, se vierte resina (Technovit 4000; Heraeus Kulzer GmbH, Wehrheim/Ts, Alemania) alrededor del mismo para incrustar el papel.

La viscosidad rápidamente creciente de la resina de curado elegida da como resultado una penetración de aproximadamente 1 mm de manera local en los límites exteriores de la muestra. Esta profundidad de penetración es claramente visible debido al cambio de opacidad en el borde de la muestra y, por tanto, puede calibrarse. Se evalúa el área abierta de la muestra porosa, es decir la que está libre de resina, de modo que pueda establecerse el área

en sección transversal permeable. Se colocan los discos de muestra en una placa que contiene el líquido de exploración para saturar la red de vacíos de la muestra antes de colocarla en el aparato. Se usa hexadecano en los experimentos con densidad, $\rho = 773 \text{ kgm}^{-3}$ y viscosidad, $\eta = 0,0034 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$. Entonces se coloca el disco de muestra en una célula de presión construida especialmente. El uso de la resina para incrustar las muestras permite una sujeción rígida y un sellado de la muestra en la cámara de la célula de presión. Se suministra sobrepresión de gas desde un cilindro de nitrógeno. Se fija la célula de presión sobre una microbalanza y un PC toma muestras del flujo continuo sobre los datos de balance usando software desarrollado especialmente (que puede obtenerse del Dr. C. J. Ridgway, Omya Development AG, CH 4665 Oftringen, Suiza). Pueden encontrarse detalles de esta técnica de medición en Ridgway *et al.* [Ridgway *et al.*, 2003].

10 Puede expresarse el flujo continuo en cuanto a la constante de permeabilidad de Darcy, k , como

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{-kA\Delta P}{\eta l}$$

donde $dV(t)/dt$ se define como la velocidad de flujo volumétrico o flujo por área unitaria de la sección transversal, A , ΔP es la diferencia de presión aplicada a través de la muestra, η es la viscosidad del líquido y l es la longitud de la muestra, calculada en este caso como el número de hojas multiplicado por el calibre de hoja.

15 Se ha medido la permeabilidad de las muestras calandradas con los pesos de estuco previo mayores y los geles 1 a 3 estucados una vez o tres veces. En la figura 13, se muestran los resultados y puede observarse que el estucado con PM 1 ha reducido la permeabilidad considerablemente mediante el cierre de la superficie de la capa de estuco previo absorbente, formando una capa de barrera a los líquidos (aceites). PM 2 también ha reducido la permeabilidad. La aplicación de PM 3 (ejemplo de referencia) proporciona un efecto casi de sellado a la capa
20 estucada previamente dando como resultado un valor de permeabilidad muy bajo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de sustratos estucados, que comprende las etapas de:
 - proporcionar un sustrato,
 - proporcionar al menos un material mineral,
 - 5 - proporcionar un material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos,
 - estucar el sustrato con el al menos un material mineral para obtener una capa de estuco previo de material mineral,
 - estucar la capa de estuco previo de material mineral con el material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos, caracterizado porque el material de polisacárido está en forma de un nanogel.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se selecciona el sustrato del grupo que comprende papeles y cartones, tales como papeles y cartones, calandrados y sin calandrar, estucados y sin estucar; papeles sintéticos; productos no tejidos; material de envasado; materiales de construcción tales como cartulina y papeles decorativos; y acabados de superficie.
- 15 3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque dicho material mineral se selecciona del grupo que comprende cargas y/o pigmentos minerales, preferiblemente del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio triturado (GCC) natural; carbonato de calcio modificado en superficie; dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; dióxido de titanio; y mezclas de los mismos.
- 20 4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho material mineral se selecciona de los carbonatos de calcio modificados en superficie que son un producto de reacción de carbonato de calcio natural con dióxido de carbono y uno o más ácidos, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra desde una fuente externa.
- 25 5. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho material mineral se selecciona de los carbonatos de calcio modificados en superficie que son un producto de reacción de un pigmento que comprende PCC con iones H_3O^+ y pudiendo al menos un anión formar sales de calcio insolubles en agua, solubilizándose dicho anión en un medio acuoso para formar una suspensión de pigmento que comprende PCC hecho reaccionar en superficie, en el que dicho PCC hecho reaccionar en superficie comprende una sal de calcio insoluble, al menos parcialmente cristalina de dicho anión formado sobre la superficie de al menos parte del PCC, y se proporciona un exceso de iones de calcio solubilizados.
- 30 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material mineral tiene una mediana de tamaño de partícula de desde 0,01 hasta 50 μm , más preferiblemente desde 0,05 hasta 25 μm , incluso más preferiblemente de 0,1 a 10 μm , de manera especialmente preferible desde 0,2 hasta 5 μm , por ejemplo de 2,7 μm , particularmente desde 0,5 hasta 1,5 μm , por ejemplo de 0,8 μm .
- 35 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material mineral se proporciona en forma de una suspensión acuosa que tiene un contenido en sólidos de desde el 10 hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 75% en peso, incluso más preferiblemente desde el 30 hasta el 60% en peso, lo más preferiblemente desde el 40 hasta el 55% en peso, por ejemplo del 50% en peso.
- 40 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material mineral se proporciona en combinación con un aglutinante, que se selecciona preferiblemente del grupo que comprende látex de estireno-acrilato, almidón, proteínas, látex de estireno-butadieno, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) y mezclas de los mismos.
- 45 9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho uno o más polisacáridos comprendidos en dicho material de polisacárido se seleccionan del grupo que comprende polisacáridos lineales y ramificados tales como celulosa, almidón, quitina, quitosano, pectina, goma xantana y dextrano, y derivados de los mismos.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos es un gel de celulosa nanofibrilar.

11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho gel de celulosa nanofibrilar se produce mediante la fibrilación de fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o un pigmento mineral hasta que se forma un gel.
- 5 12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado porque dichas fibras de celulosa se seleccionan de tales contenidas en pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de píce, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáamo, pasta de algodón, pasta de bambú, bagazo, así como pasta reciclada y/o destinada, y mezclas de los mismos.
- 10 13. Método según las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizado porque dicha carga y/o pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC), carbonato de calcio triturado (GCC) natural, carbonato de calcio modificado en superficie; dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos; y preferiblemente se selecciona del grupo de carbonato de calcio precipitado que tiene estructura cristalina de tipo vaterita, calcita o aragonito, especialmente carbonato de calcio precipitado romboédrico, escalenoédrico o prismático diferenciado ultrafino; carbonato de calcio triturado natural que se selecciona de mármol, caliza y/o creta; y mezclas de los mismos, y preferiblemente tienen una mediana de tamaño de partícula de desde 0,01 hasta 15 μm , preferiblemente de 0,1 a 10 μm , más preferiblemente de 0,3 a 5 μm , especialmente desde 0,5 hasta 4 μm y lo más preferiblemente de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo de 2 μm .
- 15 14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque dichos geles de celulosa nanofibrilares se combinan con fibras no fibriladas adicionales y/o al menos una carga y/o un pigmento adicional.
- 20 15. Método según la reivindicación 14, caracterizado porque dicha al menos una carga y/o un pigmento adicional tiene una mediana de tamaño de partícula de desde 0,01 hasta 5 μm , preferiblemente de 0,05 a 1,5 μm , más preferiblemente de 0,1 a 0,8 μm y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo de 0,3 μm .
- 25 16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material mineral así como el material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos se estucan independientemente entre sí sobre el sustrato y/o el estuco previo de material mineral, respectivamente, en una o varias capas.
- 30 17. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso de estuco total del estuco previo de material mineral es de desde 2 gm^{-2} hasta 50 gm^{-2} , preferiblemente desde 5 gm^{-2} hasta 40 gm^{-2} , más preferiblemente desde 7 gm^{-2} hasta 30 gm^{-2} , lo más preferiblemente desde 8 gm^{-2} hasta 25 gm^{-2} .
- 30 18. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso de estuco total del material de polisacárido es de desde 0,5 gm^{-2} hasta 20 gm^{-2} , preferiblemente desde 1 gm^{-2} hasta 15 gm^{-2} , más preferiblemente desde 2 gm^{-2} hasta 11 gm^{-2} , lo más preferiblemente desde 3 gm^{-2} hasta 5 gm^{-2} .
19. Sustrato estucado obtenido mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
20. Sustrato estucado según la reivindicación 19, caracterizado porque el material de polisacárido puede absorberse parcial o completamente por el estuco previo de material mineral.
- 35 21. Sustrato estucado según las reivindicaciones 19 ó 20, caracterizado porque una parte del material de polisacárido cubre el material mineral, mientras el resto del material de polisacárido se absorbe en el estuco previo de material mineral.
22. Sustrato estucado según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizado porque es papel estucado.
- 40 23. Uso de un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, como material de envasado, materiales compuestos, capas de barrera, superficies de impresión, adyuvante de refuerzo y/o aglutinantes.

Fig. 1

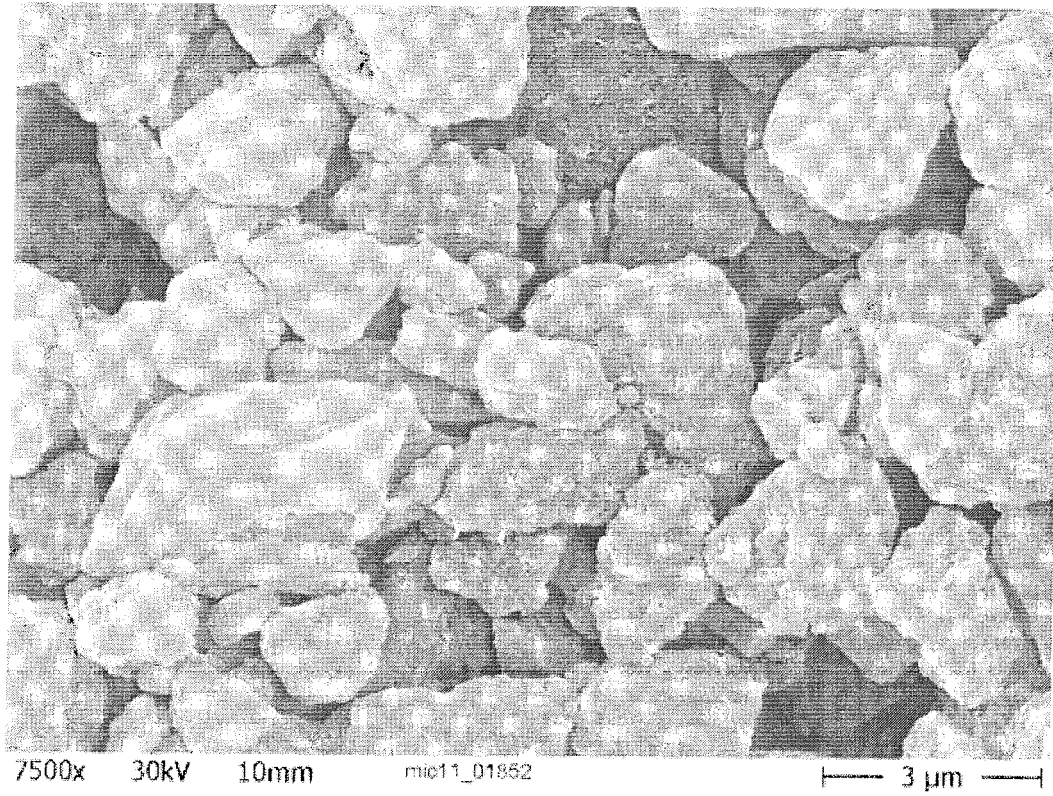
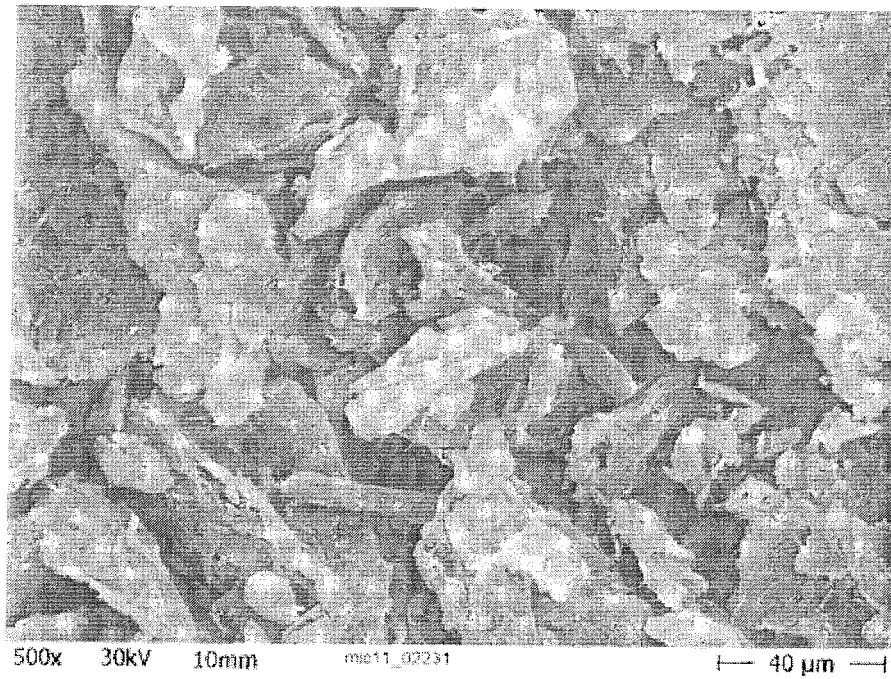


Fig. 2

(a)



(b)

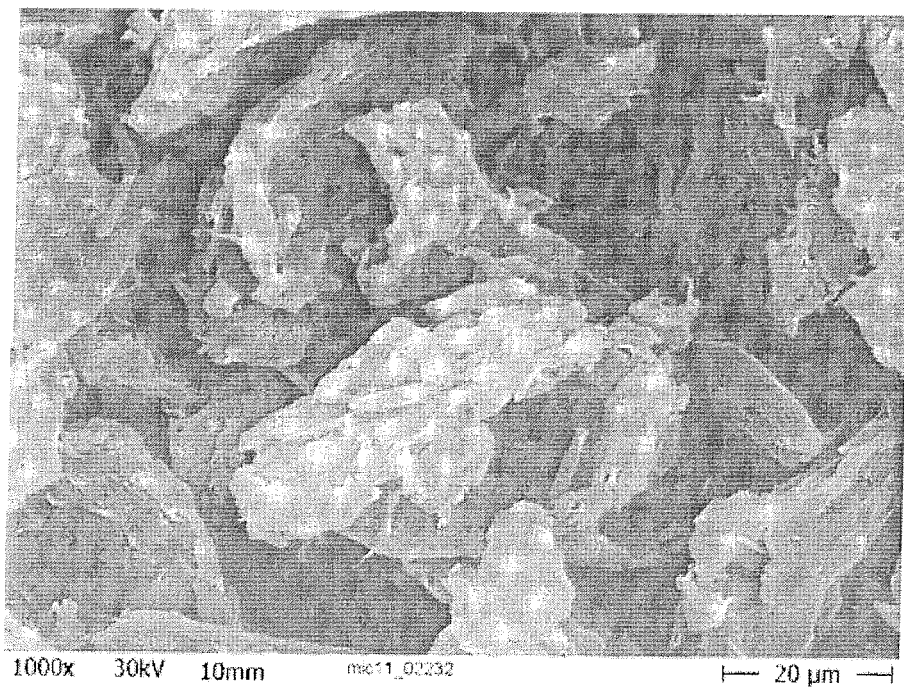
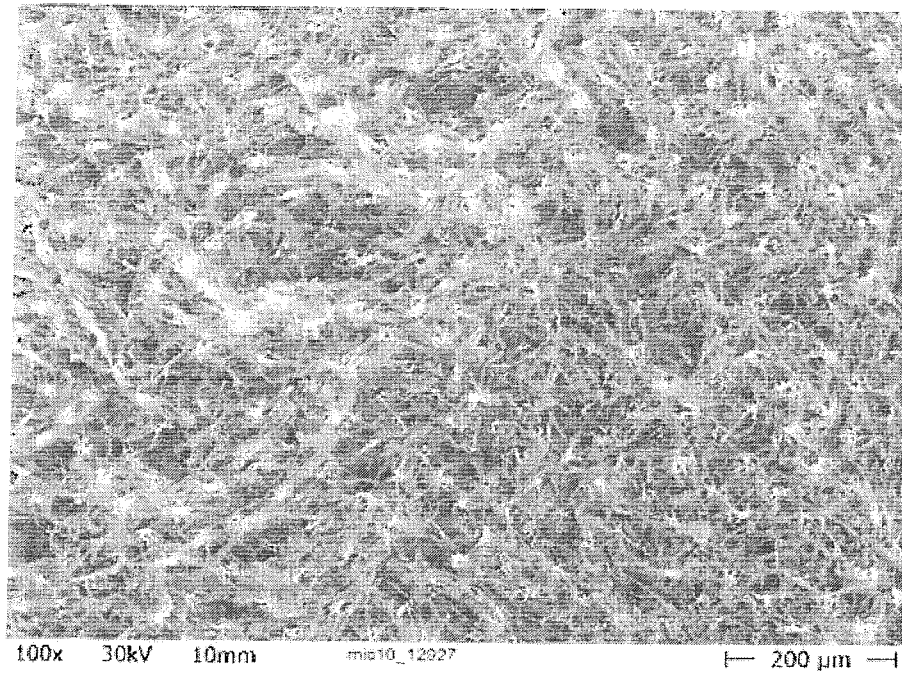


Fig. 3

(a)



(b)

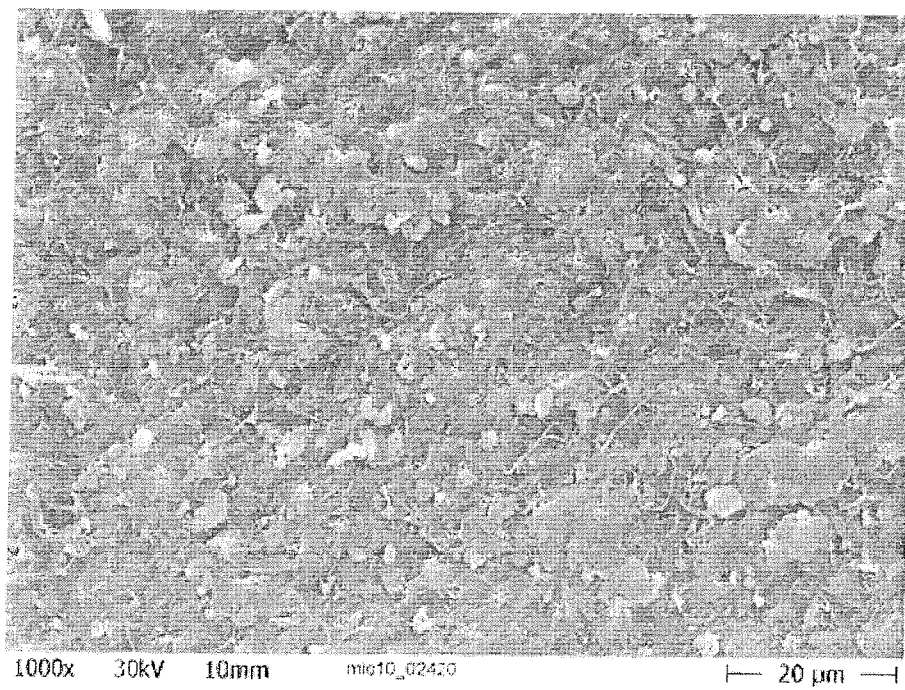
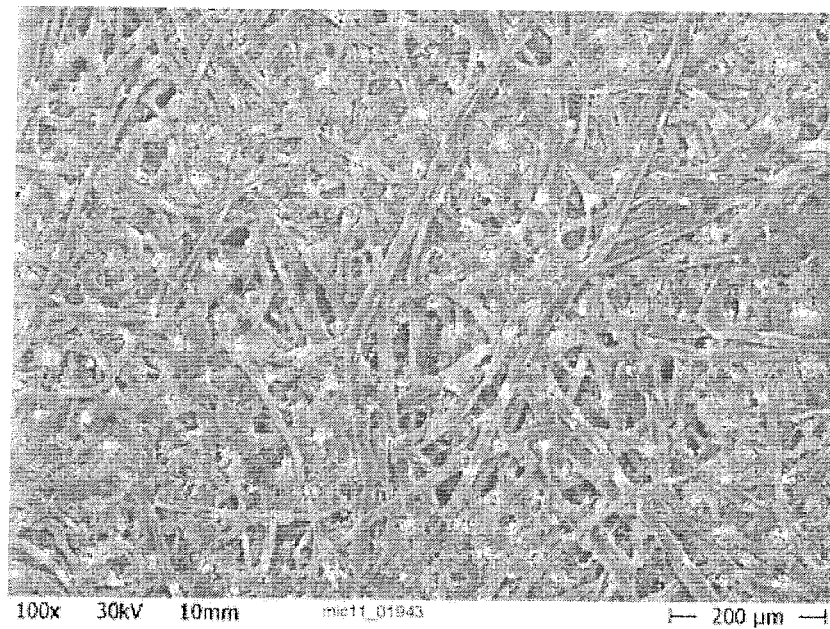


Fig. 4

(a)



(b)

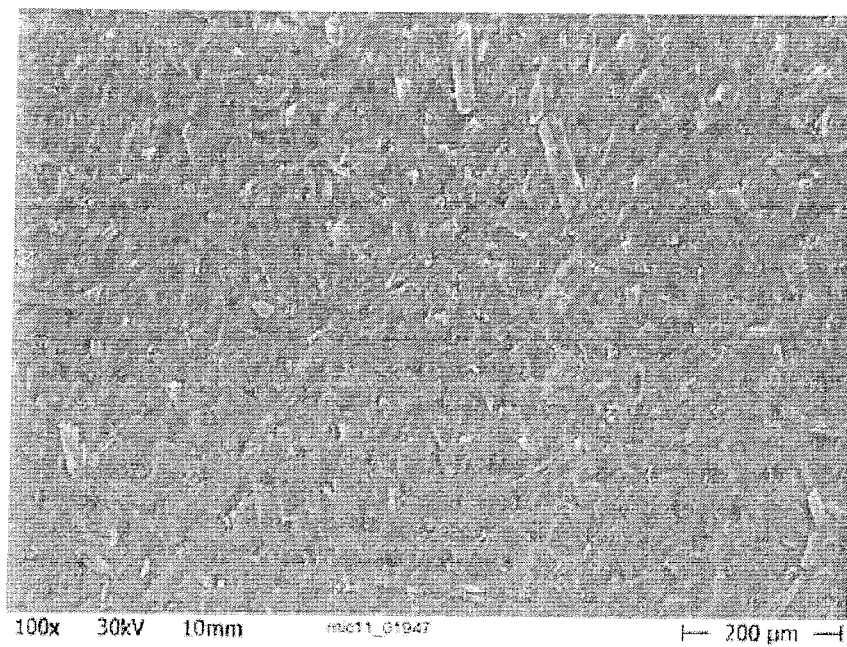
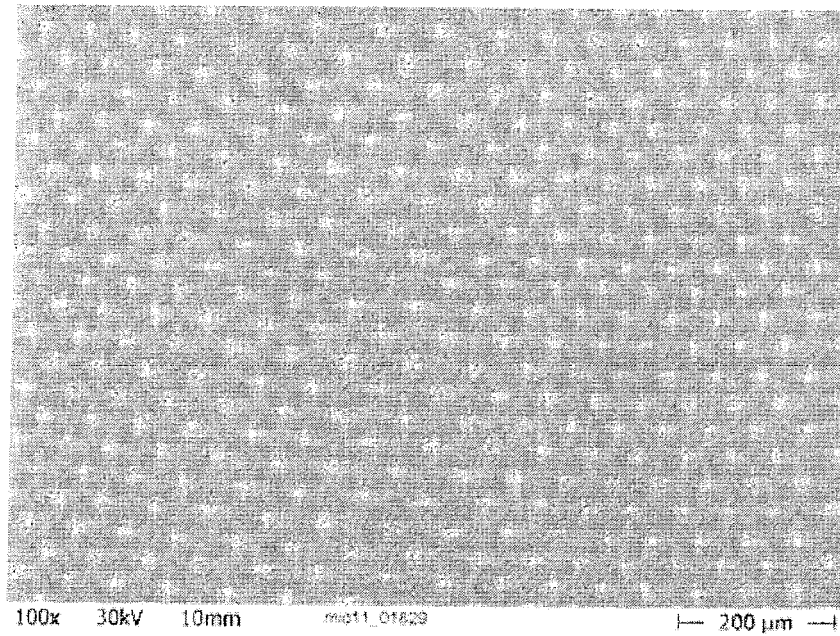


Fig. 5

(a)



(b)

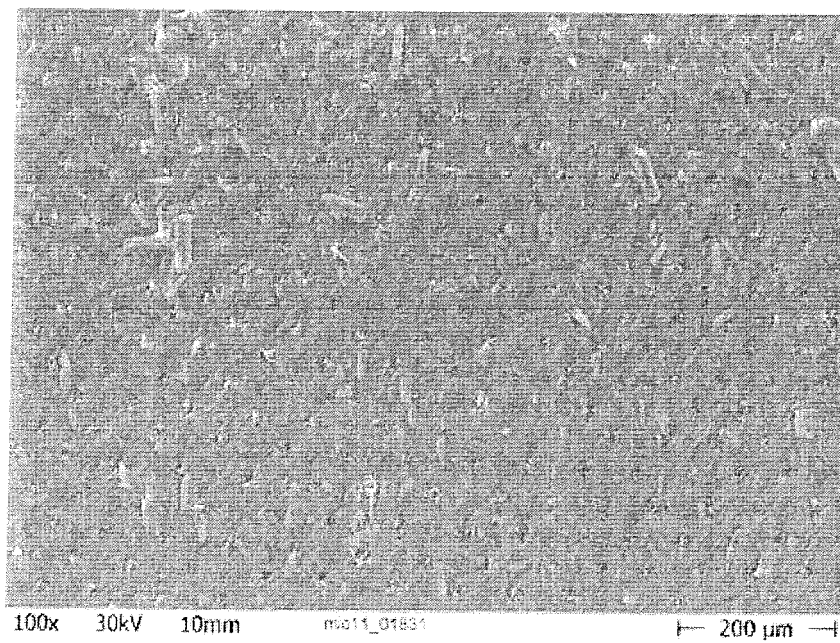
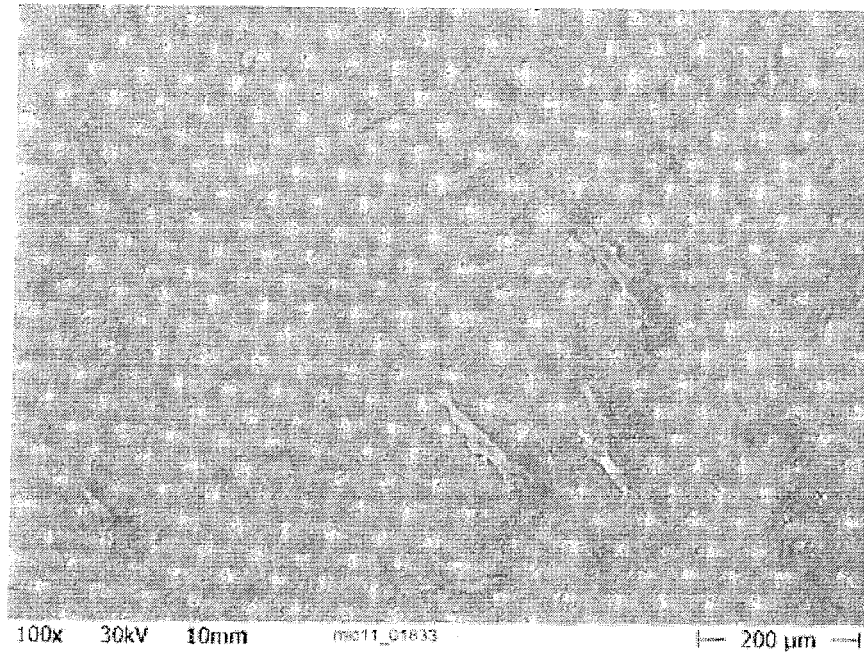


Fig. 6

(a)



(b)

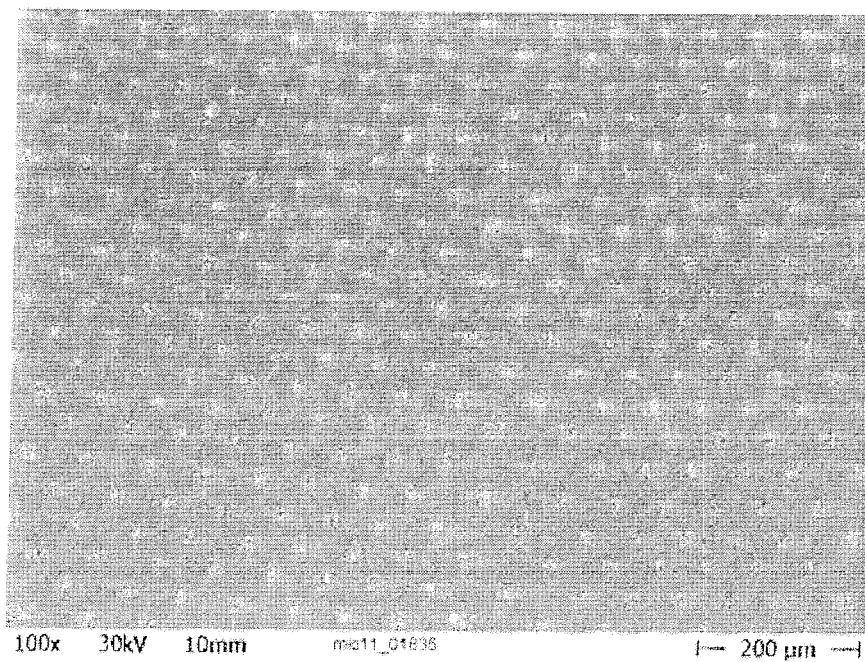
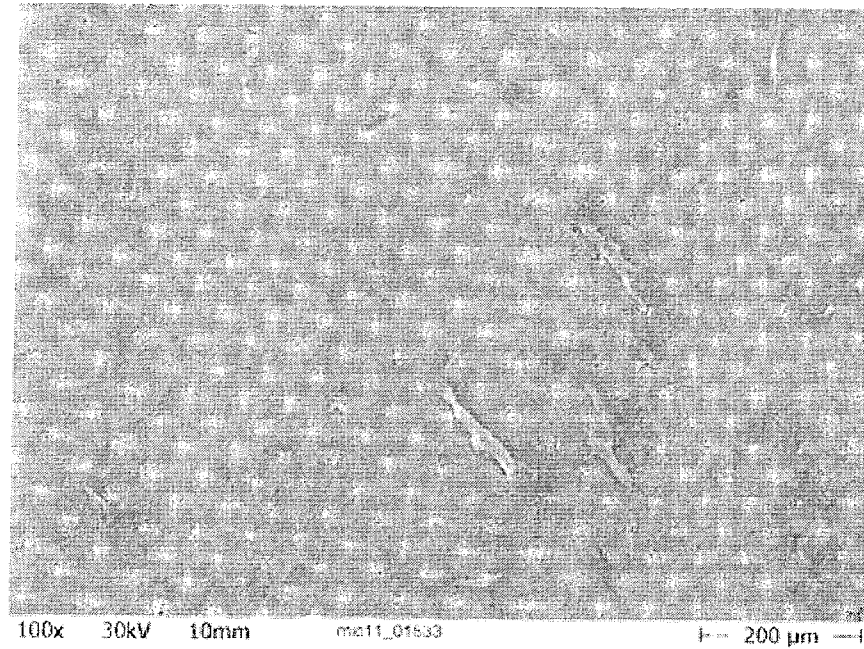


Fig. 7

(a)



(b)

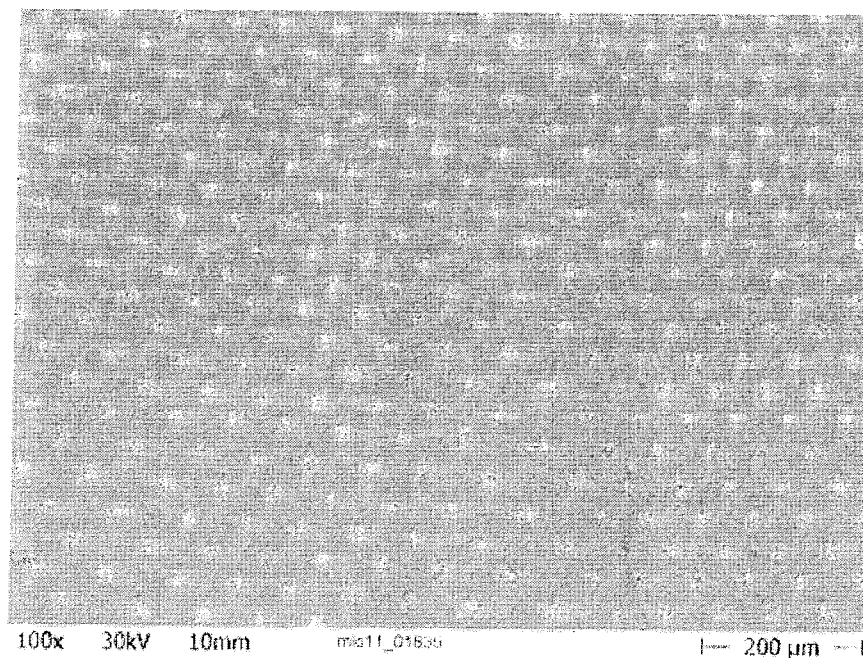


Fig. 8

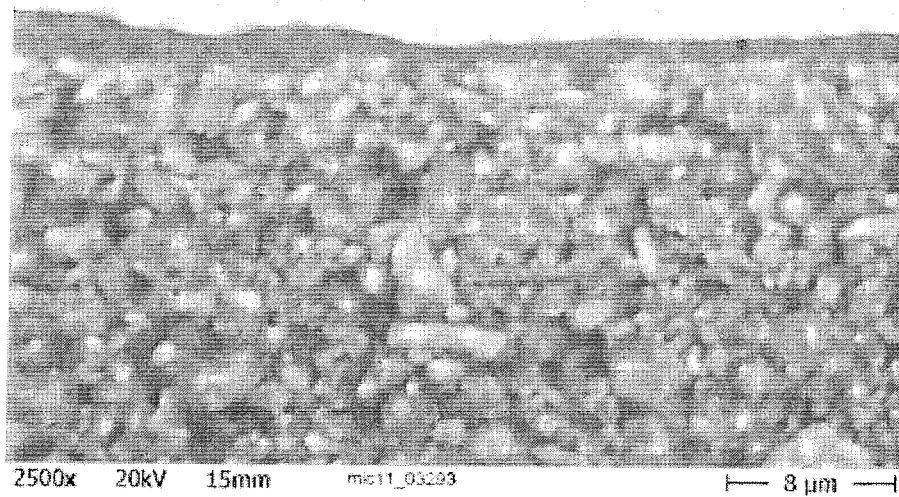


Fig. 9

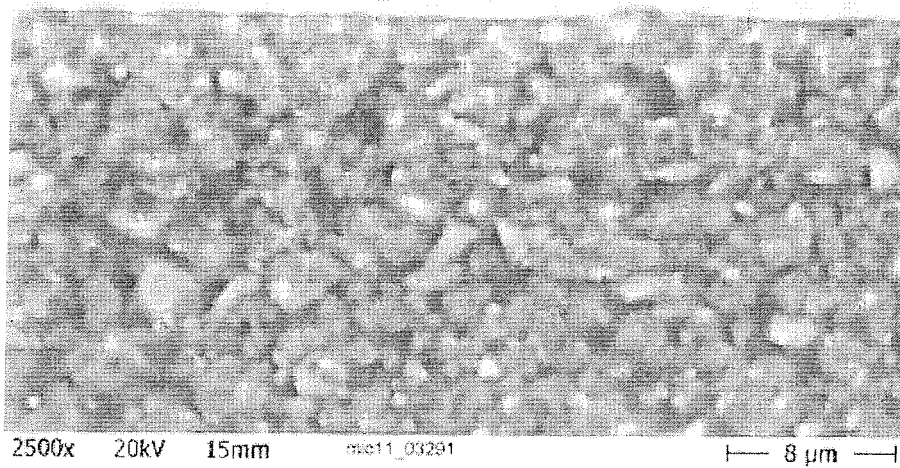


Fig. 10

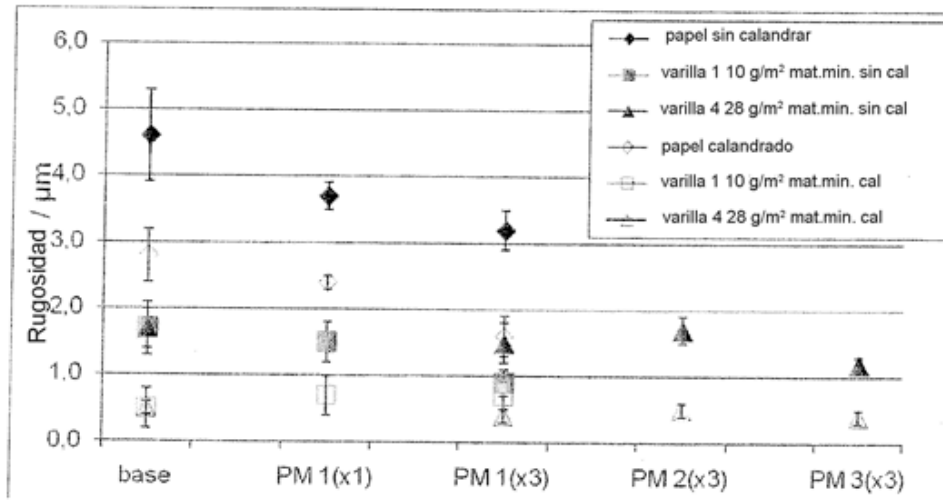


Fig. 11

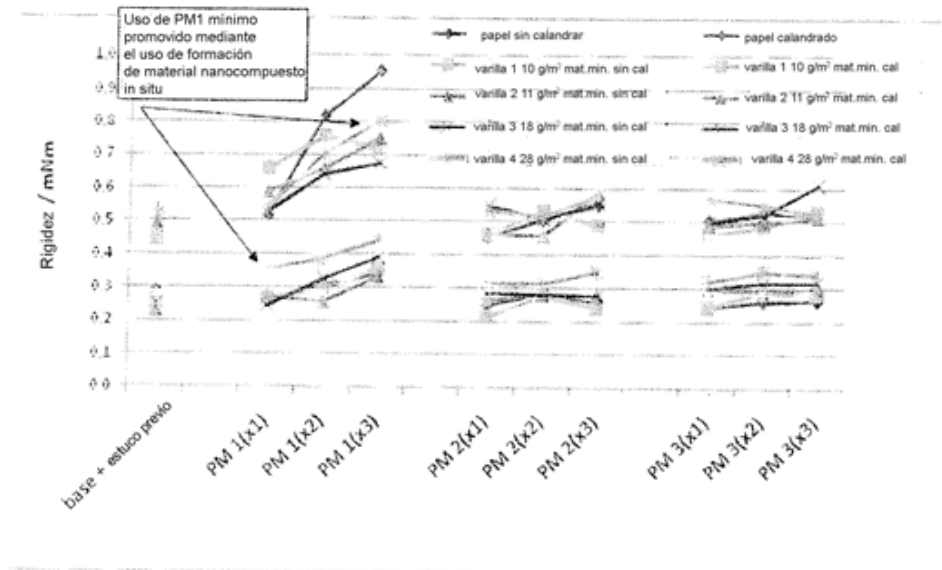


Fig. 12a

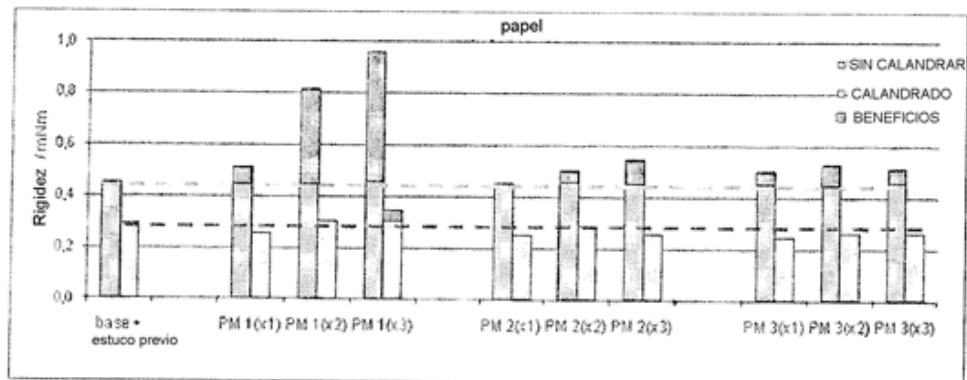


Fig. 12b

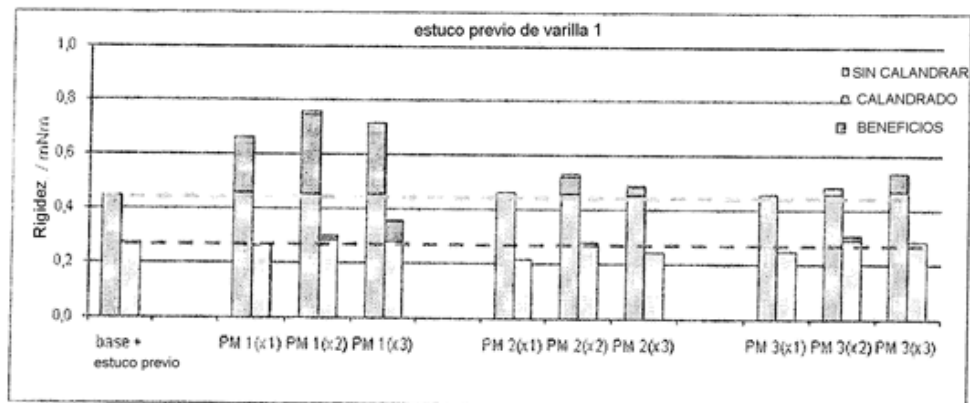


Fig. 12c

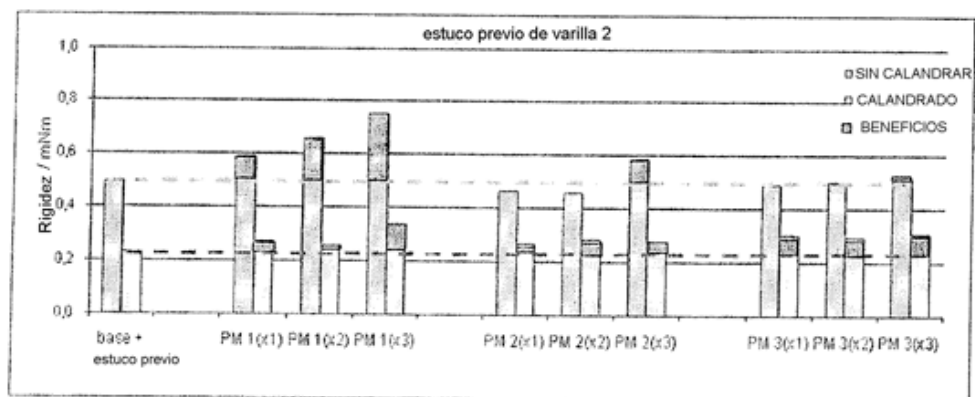


Fig. 12d

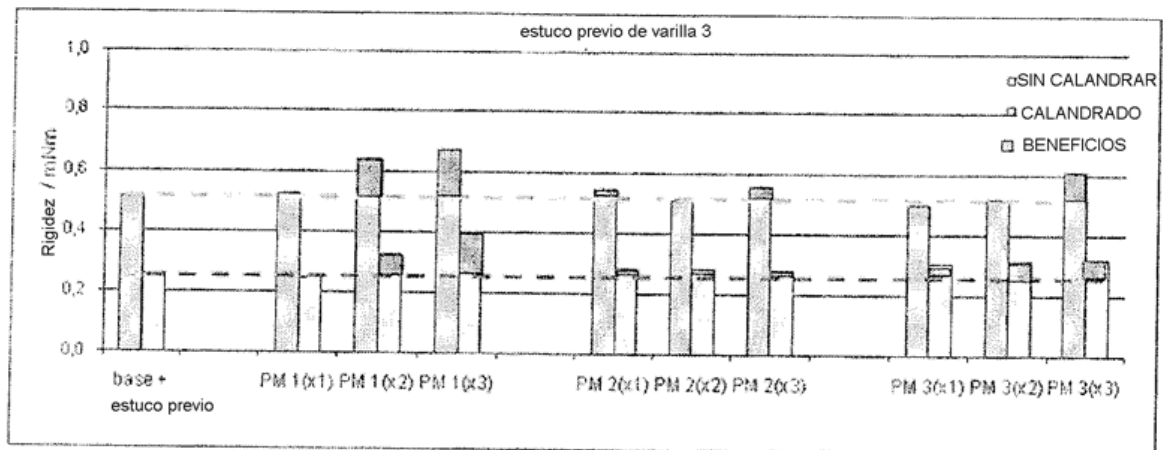


Fig. 12e

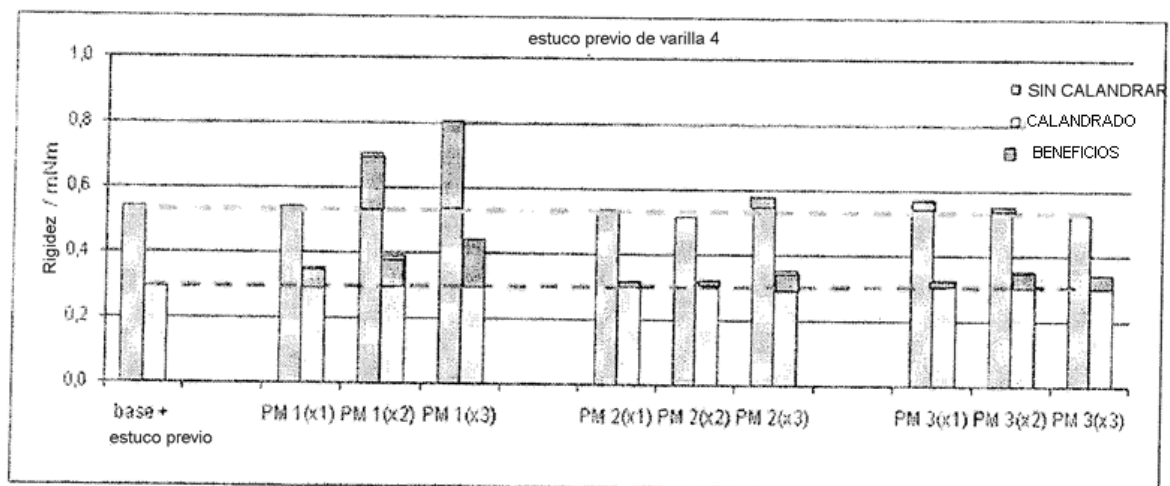


Fig. 13

