

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 791**

51 Int. Cl.:

**D21H 21/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2010 PCT/FI2010/050288**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2010 WO10116044**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2010 E 10717671 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 2417297**

54 Título: **Producto para aprestar papel**

30 Prioridad:

**09.04.2009 EP 09157679**  
**12.08.2009 US 233164 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.03.2020**

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)**  
**Energiakatu 4**  
**00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**LACKINGER, ELISABETH;**  
**MÖLLER, KLAUS;**  
**SARTORI, JÜRGEN y**  
**SCHMID, LEO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 747 791 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

Producto para aprestar papel

**Campo de la invención**

5 La presente invención está relacionada con una emulsión de apresto de papel que comprende un apresto de aceite vegetal maleado, y con un proceso para la preparación de dicho apresto de aceite vegetal maleado.

**Antecedentes de la invención**

Para poder producir papel de cierta calidad, durante el proceso de producción se pueden usar diferentes aditivos químicos. Generalmente, se distingue entre sustancias químicas de proceso usadas para mejorar la capacidad de ejecución del proceso, y sustancias químicas funcionales que proporcionan ciertas propiedades al papel acabado.

10 El apresto de papel se usa para dificultar la penetración de agua en la hoja. Esta repelencia se necesita por durabilidad y otras características deseadas del papel como la capacidad de impresión. Así, los agentes de apresto pertenecen al grupo químico funcional. La hidrofobización de la fibra se puede lograr mediante una modificación de la constitución de fibra en el papel. Durante el proceso fabricación de papel a la materia prima se añaden moléculas que pueden conectarse a la fibra con un lado y dificultar la penetración de agua con el otro lado. Cuando se apresta papel de esta  
15 manera se llama apresto interno.

Otra manera de aprestar es aplicar el agente de apresto únicamente en la superficie de hojas de papel ya acabadas. Por lo tanto el papel se recubre con una película que consiste en un agente de apresto, solución de polímero y aditivos. Esto se llama apresto de superficie.

20 Debido al creciente uso de carbonato cálcico como relleno, las máquinas de papel modernas funcionan en un pH neutro o ligeramente alcalino. Esto limita la aplicación de colofonia o jabones de colofonia, que son agentes de apresto clásicos en condiciones ácidas.

25 Como se cree que los agentes de apresto comunes para apresto neutro y alcalino reaccionan con los grupos hidroxilos de la celulosa, también se llaman aprestos reactivos. Los aprestos reactivos usados más comunes son dímeros de alquilquetano (AKD, del inglés *alkyl ketene dimers*) y anhídridos succínicos de alqueno (ASA, del inglés *alkenyl succinic anhydrides*). Si bien el primero mencionado muestra una estabilidad hidrolítica razonable lo opuesto es verdadero para el ASA. El consumo de agentes de apresto reactivos es significativamente menor que para los aprestos de colofonia.

30 Para producción de ASA las  $\alpha$ -olefinas se tienen que isomerizar para formar olefinas internas. Esto significa que el enlace doble se desplaza alejándose una posición hacia fuera de la molécula. En una segunda etapa la olefina reacciona con anhídrido de ácido maleico (MAA) a alta temperatura. La producción previa de la olefina interna se necesita debido al punto de fusión más alto de un ASA producido de  $\alpha$ -olefina, lo que significa que la  $\alpha$ -ASA sería sólida a temperatura ambiente y esto haría bastante difícil la aplicación en máquinas de papel.

35 Recientemente es observable un interés por sustituir materias primas basadas en petroquímica por recursos renovables no únicamente en la industria papelera. Por lo que posiblemente se puede usar un nuevo agente de apresto basado en fuentes ecológicas para obtener potencial de mercado. La producción de ASA es dependiente de sustancias petroquímicas (olefina) y por lo tanto su coste de producción está fuertemente influenciado por la fuerte fluctuación del precio del petróleo crudo.

El documento WO 03/000992 describe un producto derivado de soja (apresto de PDS) que comprende ácidos grasos puros extraídos directamente de aceite de soja.

40 El documento WO 2007/070912 describe el uso de anhídridos de ácido graso (FAA, del inglés *fatty acid anhydrides*) líquidos derivados de mezclas de ácidos grasos saturados e insaturados con una longitud de cadena de C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>. El anhídrido de ácido graso consiste en dos ácidos grasos, de un ácido graso y un ácido acético, de un ácido graso y un ácido de colofonia, o una mezcla de los mismos. El ácido graso puede ser derivado de talloil, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de soja, aceite de linaza o aceite animal.

45 El documento WO 2006/002867 describe incluso otro agente de apresto alternativo en forma de dispersión que comprende, dispersado en agua, un agente de apresto compuesto de un producto de reacción de anhídrido de ácido maleico (MAA) y un éster de alquilo de ácido graso insaturado, la dispersión de apresto comprende adicionalmente un compuesto de aluminio tal como sulfato de aluminio, poli(sulfato de aluminio) o poli(cloruro de aluminio).

50 El documento CA 1.069.410 describe el uso de un agente emulsionante que comprende una trialkilamina o hidróxido de amonio en combinación con un agente de apresto. El agente de apresto puede ser un aceite vegetal maleado,  $\alpha$ -olefina maleada, éster graso maleado o AKD.

El documento US 4 721 655 A está relacionado con un agente de apresto hidrófobo que puede comprender, p. ej., triglicéridos maleados o ácidos grasos maleados en donde los triglicéridos son aceites vegetales y los ácidos grasos

se derivan de aceites vegetales. Además del agente de apresto, la emulsión de apresto también contiene almidón o goma, o derivados de los mismos.

5 El documento FR 2.396.120 A1 describe una emulsión de apresto acuosa que comprende un derivado de anhídrido maleico y un ácido carboxílico de cadena larga en donde el ácido carboxílico de cadena larga puede ser un ácido graso derivado de aceites vegetales.

10 Los aceites maleados se conocen bien en la bibliografía para diversas finalidades. Según el documento US 3 855 163 los aceites modificados se usan como aditivos para electrodeposición, mientras que los documentos CA 1.230.558 y DE 198 35 330 sugieren añadir los mismos a productos de cuidados del cabello. Según los documentos WO 2005/077996 y WO 2005/071050 se usan aceites vegetales maleados como emulsionantes. El documento WO 2005/071050 A está relacionado con un emulsionante que comprende un producto de reacción de anhídrido maleico y un aceite triglicérido cuyo producto de reacción se hace reaccionar además con diversos reactantes para formar, p. ej., ácidos carboxílicos, ésteres, ácidos amídicos, imidas o polieteraminas. Adicionalmente, el documento US 2006/0236467 enseña que los aceites maleados son útiles en formar látex, recubrimientos y acabados textiles.

### Compendio de la invención

15 Hay una clara demanda de agentes de apresto alternativos que usen recursos renovables, y que den como resultado un buen resultado de apresto. La presente invención proporciona este tipo de agente de apresto que se basa en un aceite vegetal maleado que tiene una composición específica. El agente de apresto se usa como emulsión y es adecuado para apresto interno y apresto de superficie.

### Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1 muestra la eficiencia de apresto del apresto de aceite de girasol alto oleico maleado (MSOHO, del inglés *maleated high oleic sunflower oil*) y del apresto de aceite de colza maleado (MRSO, del inglés *maleated rapeseed oil*),

La figura 2 muestra la eficiencia de apresto de combinaciones con diferentes cantidades de MSOHO y ASA,

La figura 3 muestra la eficiencia de apresto de combinaciones de ASA y MSOHO con FAA,

La figura 4 muestra la eficiencia de apresto de combinaciones de MSOHO con 25% de FAA, y

25 La figura 5 muestra la eficiencia de apresto de combinaciones de MSOHO con 25% de FAA con y sin aluminio comparado con ASA puro.

La figura 6 muestra eficiencia de apresto (los valores de Cobb<sub>60</sub>) y las viscosidades de diversas relaciones de FAA añadido a MSOHO.

### Descripción detallada de la invención

30 Según un aspecto de la presente descripción se proporciona un agente de apresto de papel que comprende, como primer componente, un aceite vegetal maleado en donde al menos el 50% en peso de los ácidos grasos totales de los triglicéridos son monoinsaturados, y, como segundo componente, un anhídrido succínico de alquenilo (ASA) y/o un anhídrido de ácido graso (FAA). El agente de apresto de la presente invención se ha definido en la reivindicación 1.

35 Procesos de la presente invención para la preparación de un agente de apresto de papel se han definido en las reivindicaciones 16 y 17.

El uso de un agente de apresto de papel de la presente invención se ha definido en la reivindicación 19.

Por el término "apresto" o "agente de apresto" se entiende un compuesto activo o una mezcla de compuestos activos adecuados para uso en apresto de papel.

40 El apresto de aceite vegetal de la presente invención se emulsiona en una solución acuosa. De ese modo se forma una emulsión de apresto de papel que es una emulsión acuosa.

Según un aspecto adicional de la presente invención se proporciona una emulsión de apresto de papel que comprende un apresto de aceite vegetal maleado en donde al menos el 50% en peso de los ácidos grasos totales de los triglicéridos son monoinsaturados.

El principal constituyente de un aceite vegetal es triglicérido en el que se esterifica glicerol con tres ácidos grasos.

45 Preferiblemente al menos el 60% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso y lo más preferiblemente al menos 80% en peso de los ácidos grasos totales de los triglicéridos son monoinsaturados.

Según la presente invención el aceite vegetal del aceite vegetal maleado preferiblemente se origina de aceite vegetal que comprende aceite de colza (incluido aceite Canola), aceite de girasol alto oleico, o aceite de avellana o una mezcla de los mismos. Especialmente se prefiere el aceite de girasol alto oleico. Según la presente descripción el aceite

vegetal del aceite vegetal maleado preferiblemente se origina de aceite vegetal que comprende aceite de cártamo alto oleico o aceite de oliva.

El contenido típico de ácido oleico de algunos aceites vegetales adecuados es de la siguiente manera.

Aceite de girasol alto oleico 70-85%, aceite de colza 51-67%, aceite de oliva 58-83% y aceite de avellana 77-84%.

- 5 La emulsión de apresto de papel según la presente invención comprende adicionalmente un segundo apresto que comprende un apresto de anhídrido succínico de alquenilo (ASA) o un apresto de anhídrido de ácido graso (FAA) o una mezcla de los mismos.

10 El apresto de FAA en el agente de apresto de papel y en la emulsión de apresto de papel preferiblemente consiste en dos ácidos grasos, de un ácido graso y un ácido acético, de un ácido graso y un ácido de colofonia, o una mezcla de los mismos.

El ácido graso del apresto de FAA se deriva preferiblemente de talloil, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de soja, aceite de linaza o aceite animal o una mezcla de dos o más de estos aceites.

15 En las realizaciones en donde la emulsión de apresto de papel comprende un segundo apresto la relación de peso del apresto de aceite vegetal maleado al segundo apresto es preferiblemente de 1:9 a 9:1, más preferiblemente de 3:7 a 7:3.

En una realización preferida del agente de apresto de papel la relación de peso del primer componente del aceite vegetal maleado al segundo componente del anhídrido succínico de alquenilo (ASA) y/o el anhídrido de ácido graso (FAA) es de 1:9 a 9:1, preferiblemente de 3:7 a 7:3.

20 En una realización preferida adicional, la cantidad del aceite vegetal maleado junto con FAA es del 10% al 90% en peso del agente de apresto de papel. Preferiblemente, esta cantidad es del 30% al 50% en peso.

25 Se encontró un efecto sinérgico cuando se estudió la influencia del ASA, aceite vegetal maleado, preferiblemente MSOHO (aceite de girasol alto oleico maleado), y una mezcla de aceite vegetal maleado y FAA en el apresto. Un inconveniente de usar MSOHO es su alta viscosidad. El aumento de viscosidad del agente de apresto aumenta el valor de Cobb<sub>60</sub> (DIN 53 132). Por otro lado, el FAA tiene una viscosidad muy baja pero es un agente de apresto más débil. En la presente invención se ha encontrado que pequeñas cantidades de FAA añadido ayuda a recortar las viscosidades de las combinaciones considerablemente sin sacrificar el efecto de apresto de la combinación. Además, el efecto de apresto de la combinación del aceite vegetal maleado y el FAA puede incluso ser mejor que el efecto de apresto de cada uno de estos componentes como tal.

30 En una realización preferida del agente de apresto de papel la relación de peso del primer componente, el aceite vegetal maleado en donde al menos el 50% en peso de los ácidos grasos totales de los triglicéridos son monoinsaturados, al segundo componente del anhídrido de ácido graso (FAA) es de 9,5:0,5 a 6,5:3,5 preferiblemente de 9:1 a 7:3.

35 En una realización incluso aún más preferida el agente de apresto de papel comprende un aceite vegetal maleado en donde al menos el 50% en peso de los ácidos grasos totales de los triglicéridos son monoinsaturados, un anhídrido de ácido graso (FAA), un antioxidante tal como vitamina E o un compuesto fenólico, preferiblemente di-tert-butilhidroxitolueno (BHT) o tert-butilhidroxianisol (BHA) o una mezcla de los mismos y un emulsionante aniónico o no iónico, preferiblemente un sulfosuccinato, tal como sal sódica de di-octil-sulfosuccinato (Na-DOSS), o un alcohol graso etoxilado, tal como alcohol de tridecilo etoxilado, y opcionalmente un anhídrido succínico de alquenilo (ASA). La cantidad de la emulsionante es preferiblemente del 0,5 al 2% en peso activo de la agente(s) de apresto.

40 Preferiblemente, este agente de apresto es esencialmente no acuoso.

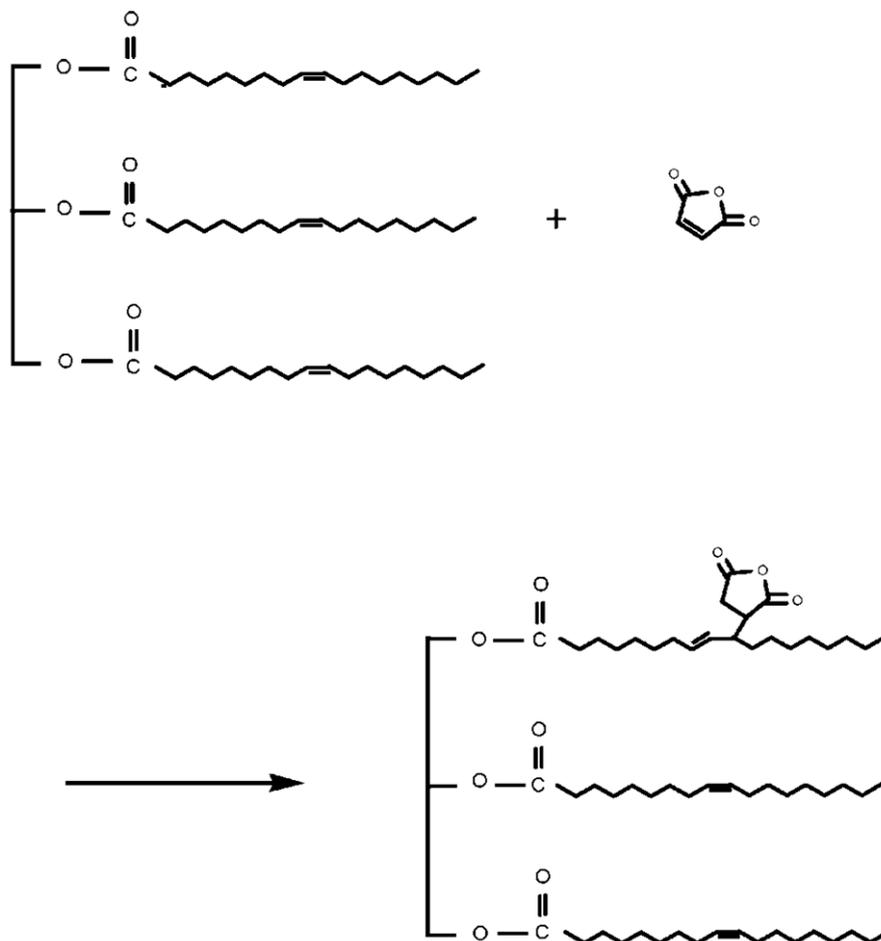
En una realización adicional de la emulsión de apresto de papel el segundo apresto comprende una mezcla del apresto de anhídrido succínico de alquenilo (ASA) y el apresto de anhídrido de ácido graso (FAA).

45 La emulsión de apresto de papel según la presente invención puede comprender adicionalmente un emulsionante aniónico o no iónico, tal como un sulfosuccinato, p. ej. sal sódica de di-octil-sulfosuccinato (Na-DOSS), o un alcohol graso etoxilado, p. ej. alcohol de tridecilo etoxilado. La cantidad de la emulsionante es preferiblemente del 0,5 al 2% en peso activo de la agente(s) de apresto. La emulsión de apresto de papel según la presente invención puede comprender adicionalmente un coloide protector tal como polímero, almidón u otro polisacárido. El almidón puede ser almidón modificado por ejemplo almidón catiónico. Además puede ser almidón aniónico o anfotérico.

50 La emulsión de apresto de papel según la presente invención puede comprender adicionalmente una sal de aluminio tal como sulfato de aluminio o poli(cloruro de aluminio). Sin embargo, más preferiblemente la sal de aluminio tal como sulfato de aluminio o poli(cloruro de aluminio) se añade por separado a la materia prima de fibra tras la adición de la emulsión de apresto de papel.

La formación de los aceites vegetales maleados de la presente invención se muestra en el siguiente esquema de reacción en donde un mol de un triglicérido que tiene cadenas C<sub>18:1</sub> se hace reaccionar con un mol de anhídrido de

ácido maleico.



5 Según la invención la relación molar de anhídrido de ácido maleico a triglicérido en el aceite vegetal maleado es preferiblemente al menos 0,8:1, más preferiblemente al menos 1:1, y lo más preferiblemente al menos 1,2:1. La relación molar de anhídrido de ácido maleico a triglicérido en el aceite vegetal maleado es como mucho 2:1, preferiblemente como mucho 1,8:1, más preferiblemente como mucho 1,6:1.

10 El aceite vegetal maleado se obtiene al hacer reaccionar anhídrido de ácido maleico con el aceite vegetal en una relación molar de anhídrido de ácido maleico al triglicérido de preferiblemente al menos 1:1, más preferiblemente al menos 2:1, y lo más preferiblemente al menos 3:1. Con relaciones más altas el tiempo de reacción se acorta y el contenido de aceite residual disminuye. Un beneficio del tiempo de reacción más corto es que se producen menos polímeros ya que el tiempo que se mantiene la mezcla de reacción a alta temperatura se reduce. La temperatura de reacción es típicamente 190-250°C y el tiempo de reacción típicamente 2-8½ h, preferiblemente 3½-8½ h, y más preferiblemente 5-7 h. Tiempos de reacción demasiado largos llevan al aumento de la viscosidad del producto. El exceso de MAA se destila tras la reacción típicamente a una temperatura de 120-140°C y en presión reducida por ejemplo a 10 mbar durante 1 hora. Se puede añadir MAA en una o varias porciones.

Se prefiere llevar a cabo la reacción entre aceite vegetal y MAA en una atmósfera inerte tal como atmósfera de nitrógeno o argón que también suprime la formación de material de polímero no deseado.

20 La reacción entre MAA y el aceite vegetal se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un antioxidante tal como vitamina E o un compuesto fenólico, preferiblemente di-tert-butil-hidroxitolueno (BHT) o tert-butil-hidroxianisol (BHA) o una mezcla de los mismos. La cantidad típica de antioxidante o su mezcla es aproximadamente el 0,02% de vitamina E, BHT, BHA. La mezcla típica es una mezcla 1:1 de BHT y BHA. El antioxidante inhibe la formación de subproductos no deseados, especialmente subproductos poliméricos. El material polimérico formado tiene un efecto negativo en las prestaciones del apresto y adicionalmente provoca problemas de capacidad de ejecución en el proceso de producción. Inconvenientes adicionales del material polimérico son un color oscuro y un aumento en la viscosidad del apresto.

25 Otros antioxidantes útiles son derivados de benzoquinona, derivados de hidroquinona, dialquilsulfóxido, acetilacetona de un metal de transición o acetilacetona de un óxido de metal de transición. Adicionalmente, se puede usar ácido bórico o mezclas de ácido bórico y BHT.

En una realización preferida el agente de apresto de papel se prepara mezclando aceite vegetal maleado en donde al

menos el 50% en peso de los ácidos grasos totales de los triglicéridos son monoinsaturados con un anhídrido succínico de alqueno (ASA) y/o un anhídrido de ácido graso (FAA). El aceite vegetal maleado se prepara mediante la reacción descrita anteriormente, preferiblemente en una atmósfera inerte, a una temperatura de 190°C a 250°C y en un tiempo de reacción de 2 h a 8,5 h, más preferiblemente 3,5-8,5 h, y lo más preferiblemente 5-7 h, y a una presión elevada, preferiblemente de 1 bar a 5 bar, más preferiblemente de 2,5 bar a 4,5 bar. El exceso de anhídrido de ácido maleico preferiblemente se destila tras la reacción. Incluso preferiblemente, el aceite vegetal maleado se produce al hacer reaccionar anhídrido de ácido maleico con el aceite vegetal en presencia de un antioxidante tal como vitamina E o un compuesto fenólico, preferiblemente di-tert-butil-hidroxitolueno o tert-butil-hidroxianisol o una mezcla de los mismos.

Según la presente invención adicionalmente se proporciona un proceso para la preparación de una emulsión de apresto de papel que comprende emulsionar un apresto de aceite vegetal maleado en donde al menos el 50% en peso de los ácidos grasos totales del triglicérido son monoinsaturados en una fase acuosa por medio de un emulsionante, y opcionalmente un coloide protector, y/o por medio de mezcla vigorosa. La emulsión de apresto de papel y los componentes de la misma son como se definió anteriormente.

La concentración del apresto(s) en la emulsión acuosa está preferible entre el 10% y el 0,1%, más preferiblemente entre el 5% y el 0,5%. Antes de la adición de la emulsión de apresto, y opcionalmente el coloide protector, de la invención a la materia prima de fibra la emulsión se puede diluir por ejemplo en la proporción de 1 parte de emulsión a 10 partes de agua. Preferiblemente el emulsionante se disuelve en el apresto antes de la emulsificación. Agentes adicionales usados convencionalmente en la fabricación de papel, que incluyen sales de aluminio tales como sulfato de aluminio o poli(cloruro de aluminio) y ayudas a la retención tales como un polímero catiónico, se pueden añadir a la materia prima de fibra.

En una realización la emulsión comprende del 0,1% en peso al 10% en peso de agente de apresto, preferiblemente del 0,5% en peso al 5% en peso.

Para la preparación de la emulsión de apresto con el aceite vegetal maleado se pueden usar los mismos dispositivos estándar que son comunes con ASA. Los emulsionantes no son necesarios para estos procesos, pero su adición lleva a partículas más pequeñas y por lo tanto es beneficioso. Un emulsionante especialmente preferido es el di-octil-sulfosuccinato sódico, debido a su estabilidad en aceites vegetales maleados fríos.

Según la presente invención es posible emulsionar el apresto de aceite vegetal maleado en el emplazamiento en la papelera. Esto se puede hacer sin o con emulsionantes de la misma manera y con los mismos dispositivos de alta cizalladura que para apresto de ASA.

La presente invención también está relacionada con el uso de una emulsión de apresto de papel definida anteriormente o preparada por el proceso anterior, para apresto de superficie o apresto interno de papeles, tales como diversos papeles de impresión, papeles de revistas, papeles de periódicos y papeles de copias, y cartones, tales como cartones de paquetes y cartones de envasado de líquidos. Una cantidad típica de apresto para papeles, especialmente papel de impresión, y para cartones es aproximadamente 0,2 - 3 kg/t, preferiblemente aproximadamente 0,4 - 2,5 kg/t (contenido activo/tonelada de papel).

Mediante el término usado anhídrido de ácido maleico (MAA) también se entiende anhídrido maleico.

Todos los porcentajes se expresan como % en peso a menos que se declare de otro modo.

### Ejemplo 1

Se hicieron reaccionar 73,7 kg de aceite de colza (contenido de ácido oleico 53,9%) con 16,3 kg de anhídrido de ácido maleico (MAA) con la adición de 0,0122% del antioxidante Anox 330 (1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-4-hidroxibenzil)benzeno) en atmósfera de nitrógeno a ~215°C. MAA:triglicérido fue 2:1. Se añadió MAA en 16 porciones. Las primeras 8 porciones de 407,5g de MAA se añadieron cada 15 minutos, mientras que las últimas 8 porciones de 1,63 kg se añadieron cada 30 minutos. Tras un tiempo de reacción adicional de 2,5 h el reactor se enfrió, tras la producción se destiló el MAA residual y se añadió el 1,0% en peso de Na-dioctilsulfosuccinato (Na-DOSS) al producto de MRSO. R fue 1,11 (R significa la relación molar de MAA a triglicérido en el producto maleado). El tiempo de reacción total fue aproximadamente de 8 horas.

### Ejemplo 2

Se hicieron reaccionar 73,7 kg de aceite de girasol alto oleico (contenido de ácido oleico 79,5%) con 16,3 kg de anhídrido de ácido maleico (MAA) con la adición de 0,0122% de Anox 330 en atmósfera de nitrógeno a ~215°C. MAA:triglicérido fue 2:1. Se añadió MAA en 16 porciones. Las primeras 8 porciones de 407,5g de MAA se añadieron cada 15 minutos, mientras que las últimas 8 porciones de 1,63 kg se añadieron cada 30 minutos. Tras un tiempo de reacción adicional de 2,5 h el reactor se enfrió, tras la producción se destiló el MAA residual y se añadió un 1,0% en peso de Na-DOSS al producto de MRSO. R fue 1,05. El tiempo de reacción total fue aproximadamente de 8 horas.

**Ejemplo 3**

Se probaron papeles aprestados haciendo pruebas Cobb; se produjeron hojas de papel con el uso de los nuevos agentes de apresto del Ejemplo 1 o 2. Se formaron hojas en un formador de hojas Rapid-Koethen con celulosa molida (30°SR, 2% de contenido seco, 30% de fibra corta y 70% de fibra largo de pulpa kraft blanqueada). En una primera etapa 1% del agente de apresto probado fue emulsionado en una solución de polímero (4% HI-CAT 5103A almidón catiónico en agua) - con un Ultra Turrax durante 2 minutos a 10 000 rpm a 70°C. Esta emulsión se diluyó a 1:10 con agua desionizada y se añadieron 3-4,7 ml (≈1,3-2,0 kg/t) de esta dilución a aprox. 190 g respectivamente 240 g de materia prima de papel (diluida de 2% de solución de materia prima, que contenía 1% de fibras y 0,25% carbonato cálcico molido (GCC) a temperatura ambiente. Después se añadieron las siguientes sustancias químicas a la lechada para ayudar en el apresto: 1 ml de aluminio (1%) y 4,6 ml de Fennopol (0,01%, polímero catiónico, K 3400R de Kemira Oyj). Luego se formó la hoja a temperatura ambiente. La hoja recién preparada se secó en una secadora de tambor a ~115°C durante 40 s, y a 125°C durante 10 min en un horno. Posteriormente, se determinó la captura de agua en 60 segundos según la prueba Cobb, Norma Industrial Alemana DIN 53132. Los resultados se presentan en la figura 1.

**Ejemplo 4 (según la invención)**

Se hicieron reaccionar 73,7 kg de aceite de girasol alto oleico (contenido de ácido oleico 81,2%) con 16,3 kg de anhídrido de ácido maleico (MAA) con la adición de 18 g (0,02%) del antioxidante BHT (di-tert-butil-hidroxitolueno) en atmósfera de nitrógeno (p: 1,3-1,5 bar) a ~215°C. MAA:triglicérido fue 2:1. Se añadió MAA en 1 porción. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 7½ horas. Tras la producción se destiló el MAA residual. Finalmente se añadió el 1,0% en peso de Na-DOSS. R fue 1,26. Se hicieron combinaciones con ASA (Hydrores AS 2100, que contenía la misma cantidad de emulsionante): 25% en peso, 30% en peso y 50% en peso de MSOHO en ASA.

**Ejemplo 5 (según la invención)**

Se emulsionó 1 g de apresto según el ejemplo 4 en 99 g de solución de almidón (4% Alto Cat 5103A) a 70°C, 10 000 rpm, durante 2 min. Esta emulsión se diluyó a 1:10, se añadieron 1,5-3 ml (≈0,6-1,2 kg de apresto/t de papel) de ella a aprox. 190 g de la materia prima de papel (que contenía 1% de fibras y 0,25% de GCC) a 45°C, 1,5 ml de aluminio (1%) y se añadieron 4,6 ml de Fennopol K3400 R (0,01%) después de la emulsión de apresto. Luego se preparó la hoja y se secó en una secadora de tambor una vez. De los valores medidos de Cobb presentados en la figura 2 se puede ver que las combinaciones tienen una eficiencia de apresto tan buena como el ASA solo.

**Ejemplo 6 (según la invención)**

Parte del producto de MSOHO del ejemplo 2 que contenía un 1,0% de Na-DOSS se combinó con FAA (Sacacid FAA 1000). Por comparación, se hicieron combinaciones también combinando ASA (Hydrores AS 1000) con FAA (Sacacid FAA 1000). Se hicieron las siguientes composiciones: FAA - ASA: 0% de FAA, 50% de FAA, 75% de FAA, 100% de FAA, FAA - MSOHO: 0% de FAA, 25% de FAA, 50% de FAA, 75% de FAA, 100% de FAA. Se emulsionó 1 g de cada combinación en 99 g de solución de almidón (4% HiCat 5103A) a 70°C, 10 000 rpm, durante 2 min. Se diluyeron emulsiones al 1:10 y se añadieron 2,5 ml (≈1,1 kg/t) a aprox. 165 g de materia prima de papel (que contenía 1% de fibras y 0,25% de GCC) a temperatura ambiente, se añadieron 1,7 ml de aluminio (1%) y 4,6 ml de Fennopol K3400 R (0,01%). Luego se prepararon las hojas y se secaron en una secadora de tambor una vez y durante 10 min a 125°C en un horno. De los valores medidos de Cobb presentados en la figura 3 se puede ver que las combinaciones de FAA y SOHO tienen mejor eficiencia de apresto que ambos agentes de apresto puros. Esto prueba claramente la sinergia entre FAA y SOHO, que no se puede ver en las combinaciones de ASA - FAA.

**Ejemplo 7 (según la invención)**

Parte del producto de MSOHO del ejemplo 2 que contenía un 1,0% de Na-DOSS se combinó con un 25% de FAA (Sacacid FAA 1000). La eficiencia de esa combinación se comparó con el 100% de ASA (Hydrores AS 1000). Se emulsionó 1 g de cada combinación en 99 g de solución de almidón (4% HiCat 5103A) a 70°C, 10 000 rpm, durante 2 min. Esta emulsión se diluyó a 1:10 y se añadieron 1,5-3 ml (≈0,6-1,3 kg/t) en aprox. 186 g de materia prima de papel (que contenía 1% de fibras y 0,25% de GCC) a 45°C. Se añadieron 1,5 ml de aluminio (1%) y 4,6 ml Fennopol K3400 R (0,01%). Luego se preparó la hoja y se secó en una secadora de tambor una vez. De los valores medidos de Cobb presentados en la figura 4 se puede ver que únicamente hay una pequeña diferencia entre el ASA puro y la combinación MSOHO - FAA.

**Ejemplo 8 (según la invención)**

Parte del producto de MSOHO del ejemplo 2 que contenía un 1,0% de Na-DOSS se combinó con un 25% de FAA (Sacacid FAA 1000). La eficiencia de esa combinación se comparó con una combinación que contenía un 25% de FAA en ASA y con 100% de ASA (Hydrores AS 1000). La comparación se hizo con y sin 1,5 ml de aluminio (1%). Se emulsionó 1 g de cada combinación en 99 g de solución de almidón (4% HiCat 5103A) a 70°C, 10 000 rpm, durante 2 min. Esta emulsión se diluyó a 1:10 y se añadieron 2 ml (≈0,9 kg/t) a aprox. 186 g de la materia prima de papel (que contenía 1% de fibras y 0,25% de GCC) a 45°C. Se añadió 1,5 ml de aluminio a parte de las hojas y se añadieron 4,6 ml de Fennopol K3400 R (0,01%) a cada hoja. Luego se prepararon las hojas y se secaron en una secadora de tambor una vez. De los valores medidos de Cobb presentados en la figura 5 se puede ver que la adición de aluminio tiene una gran influencia en la eficiencia de apresto y combinaciones de FAA con MSOHO tienen la misma eficiencia de apresto que las combinaciones de FAA con ASA.

**Ejemplo 9**

Se pusieron 885,5 g (~1 mol) de aceite vegetal (aceite de colza o aceite de girasol alto oleico) en el reactor y se chorrearon con nitrógeno. Luego el aceite se calentó a ~215°C removiendo y se añadieron 8 x 4,9 g (= 0,05 mol) de MAA cada 15 minutos, después se añadieron 8 x 19,6 g (= 0,2 mol) de MAA cada 30 minutos. Tras 1,5 horas se permitió que el producto de reacción se enfriara. En una última etapa el MAA residual se destiló en un vacío a p < 10 mbar a 120-140°C.

Esta receta (MAA:Triglicérido = 2:1) fue alterada usando diferentes relaciones de MAA por triglicérido (p. ej. 1:1 - 4:1).

La relación MAA por Triglicérido (R) en el apresto de aceite vegetal maleado tras la reacción y destilación de exceso de MAA se calculó con la siguiente fórmula:

$$R = \frac{MW_{(Oil)}}{\left[ \frac{2000 * MW_{(KOH)}}{SN_{(Producto)} - SN_{(Aceite)}} - MW_{(MAA)} \right]} \quad (2)$$

MW<sub>(Oil)</sub> = 885,5 g/mol suponiendo que únicamente consiste en trioleato de glicerol

MW<sub>(KOH)</sub> = 56,1 g/mol y MW<sub>(MAA)</sub> = 98,1 g/mol y SN = número de saponificación

Las relaciones se presentan en la tabla 1.

Tabla 1.

Aceite	Relación molar MAA:Aceite en síntesis	R
Aceite de colza	2:1	1,2
Aceite de colza	3:1	1,5
Aceite de colza	4:1	1,7
Aceite de girasol alto oleico	3:1	1,2
Aceite de girasol alto oleico	4:1	1,3

**Ejemplo 10**

Se hicieron reaccionar 73,7 kg de aceite de girasol alto oleico con 16,3 kg de anhídrido de ácido maleico (MAA) con la adición de 18 g de BHT (0,02% en peso, antioxidante) en atmósfera de nitrógeno (p: 1,3-1,5 bar) a ~215°C. Se añadió MAA en 1 porción. El tiempo de reacción fue de ~7,5 horas. Tras la producción se destiló el MAA residual. Finalmente se añadió el 1,0% en peso de Na-DOSS al MSHO.

**Ejemplo 11 (según la invención)**

En la papelera para emulsionar también las combinaciones de aceite vegetal maleado se usó el mismo dispositivo de alta cizalladura que se usa convencionalmente para la emulsificación en el emplazamiento de ASA. Aquí el almidón tenía una temperatura de aproximadamente 70°C.

En Ensayos en fábrica, con los dispositivos existentes se emulsionaron apropiadamente combinaciones con el 30% de aceites vegetales maleados (aceite de colza o aceite de girasol alto oleico) y 70% de ASA (Hydrores AS 2100). Esto se demostró midiendo la distribución de tamaño de partícula de las emulsiones de producido usando un analizador de distribución de tamaño de partículas en dispersión por (luz) láser, Horiba LA-300 (Horiba Ltd., Kyoto, Japón).

Se hicieron las siguientes combinaciones:

Se combinó el 30% de aprestos de aceite vegetal maleado según la ejemplos 1 o 2 con 70% de ASA (Hydrores AS 2100) y se usó durante un ensayo en molino 1. Los tamaños de partícula tras la emulsificación con el equipamiento en el emplazamiento del molino en comparación al apresto de ASA estándar (Hydrores AS 2100) se dan en la Tabla 2.

Se combinó el 30% de apresto de aceite vegetal maleado según el ejemplo 10 con el 70% de ASA (Hydrores AS 2100) y se usó durante un ensayo en molino 2. Los tamaños de partícula tras la emulsificación con el equipamiento en el emplazamiento del molino en comparación al apresto de ASA estándar (Hydrores AS 2100) se dan en la Tabla 3.

De los resultados presentados en las Tablas 2 y 3 no se puede ver diferencia significativa entre ASA puro y las combinaciones ASA - aceite maleado.

Tabla 2

	D50 [ $\mu\text{m}$ ]
ASA	1,16
Combinación ASA MSOHO	1,10
Combinación ASA MRSO	1,27

Tabla 3

	D50 [ $\mu\text{m}$ ]	D90 [ $\mu\text{m}$ ]
ASA	0,82	2,07
ASA +30% MSOHO	0,82	1,93

**Ejemplo 12**

5 Se pusieron 150 g de aceite de girasol alto oleico (contenido de ácido oleico 81,2%) en el reactor y se chorrearon con argón. Luego el aceite se calentó a 215°C removiendo, se añadieron 33,2 g de MAA, y la presión se ajustó a ~3,3 bar. MAA:triglicérido fue 2:1.

10 La temperatura se mantuvo durante 8 horas. En una última etapa el MAA residual se destiló en un vacío de  $p < 10$  mbar a 120-140°C. Se añadieron diferentes antioxidantes al aceite antes de rellenar con él el reactor para impedir la producción de subproductos no deseados. El contenido de polímero de los productos de reacción que se hicieron con diferentes antioxidantes se analizó con GPC.

En la Tabla 4 se presentan los resultados de estos análisis. Se puede ver que el uso de antioxidante en la síntesis disminuye la cantidad de subproductos poliméricos no deseados en el aceite vegetal maleado. Además se ha mostrado que un aumento de pliegue a10 en la concentración de BHT no mejora los resultados concernientes a la concentración de polímero, y así es suficiente usar un 0,02% de antioxidante.

15

Tabla 4

Ensayo	Polímeros [%]
sin	15,2
0,02% de Vitamina E	13,0
0,2% de BHT	13,6
0,02% de BHT	12,9
0,01% de BHT + 0,01% de BHA	10,3

**Ejemplo 13**

20 Se produjo aceite de girasol alto oleico maleado (MSOHO) según el ejemplo 12 con la excepción de que la relación de MAA:Triglicérido fue alterada de 2:1 - 4:1 (33,2 g - 66,4 g) pero el antioxidante fue mantenido constante. El aceite de girasol alto oleico usado tenía un contenido del 81,2% de ácido oleico. Se añadió un 0,02% de BHT al aceite de girasol alto oleico antes de llenar con él el reactor. Conforme la reacción se acelera con relaciones más altas de MAA por triglicérido, se ajustaba el tiempo para la reacciones. La R calculada varió de 1,12 para 2:1 a 1,41 para 4:1.

El contenido de polímero fue medido con GPC y el contenido aceite residual con HPLC en los tiempos dados; los resultados se presentan en la tabla 5.

Tabla 5

Relación molar	Tiempo de reacción (min)	Polímeros [%]	Aceite residual [%]
2:1	480	12,6	15,5
3:1	300	6,0	13,3
4:1	200	5,9	5,7

**Ejemplo 14**

25 Se pusieron 130 g de aceite de girasol alto oleico (contenido de ácido oleico 81,2%) con 19 mg de BHT (0,01% en peso) y 19 mg de BHA (0,01% en peso) en el reactor y se chorrearon con argón. Luego el aceite se calentó a 200°C removiendo, se añadieron 57,8 g MAA, y se ajustó la presión a ~3,3 bar. MAA:triglicérido fue 4:1. La temperatura se mantuvo durante 5-6,5 horas. En una última etapa se destiló el MAA residual en un vacío a  $p < 10$  mbar a 120-140°C

durante 40 - 60 minutos.

**Ejemplo 15**

5 La reacción según el ejemplo 14 se hizo alterando el tiempo de reacción. Después de la reacción y la destilación se midieron viscosidad, contenido de polímero, aceite residual y relación MAA:triglicérido (R) en el aceite vegetal maleado.

Se calculó R usando el método de número de saponificación. La viscosidad se midió con un viscosímetro rotacional (Anton Paar GmbH, Austria, RHEOLAB MC1) a 20°C y una tasa de cizalladura de 50s<sup>-1</sup> de la Tabla 6 se puede ver que la viscosidad aumenta con el aumento de tiempo de reacción.

Tabla 6

Tiempo [min]	R	Viscosidad [mPas]	Polímeros [%]	Aceite residual [%]
360	1,22	2751	4,3	13,0
400	1,36	4055	7,5	8,8
430	1,40	5775	8,8	6,8

10 **Ejemplo 16**

Muestras de papel aprestadas en superficie aprestadas con aceite de colza maleado (MRSO) que se prepararon según el ejemplo 9 y Polygraphix 2500 (PLG 2500) se compararon según su eficiencia de apresto. El Polygraphix 2500 (PLG 2500) es un apresto de superficie aniónico establecido en el mercado con base de copolímero de acrilato de estireno. El papel usado era papel de copia no aprestado (Gramaje 135 g/m<sup>2</sup>).

15 Se mezclaron bien 496 g de una solución de almidón degradada oxidativamente y 4 g de solución de aluminio al 50%. Luego se añadió agente de apresto al 0,25% en peso, 0,1% en peso y 0,05% en peso (calculado sobre su contenido activo)

Para esta prueba se usó Polygraphix 2500, aceite de colza maleado (MRSO) - el último con un contenido del 1% de emulsionante (Ethylan TD3070).

20 a) La MRSO se emulsionó en la combinación de solución de almidón mencionada anteriormente con un Ultra Turrax durante dos minutos en 10 000 rpm.

b) Se añadió Polygraphix 2500 a la combinación de solución de almidón y se mezcló bien.

25 Ambas emulsiones se aplicaron en una prensa de apresto de laboratorio (Einlehner, Augsburg, Alemania). Todas las hojas de papel tratadas en superficie se secaron en una secadora de tambor de laboratorio (Mathis Typ.-Nr. FKD-0583) a 120°C. La Velocidad del rollo fue de 20 m/min y la presión de rollo fue 5 kg/cm.

En una comparación se probó el Polygraphix 2500 como apresto de superficie establecido en el mercado y el aceite de colza modificado en relación con la eficiencia de apresto. En la Tabla 7 se puede ver que la eficiencia de apresto del aceite de colza modificado es mejor comparada con un Polygraphix 2500 de apresto de superficie estándar.

Tabla 7

PLG 2500		
	Apresto en flotación [% en peso]	Cobb [g/m <sup>2</sup> ]
	0,05	188
	0,10	171
	0,25	39
MRSO		
	Apresto en flotación [% en peso]	Cobb [g/m <sup>2</sup> ]
	0,05	113
	0,10	100
	0,25	25

30 **Ejemplo 17 (según la invención)**

Parte del producto de MSOHO del ejemplo 10, que tenía un valor R de 1,26 y que contenía el 1% de Na-DOSS, se combinó con diversas relaciones de FAA (Sacacid FAA 1000) del 0 al 100%.

Se hicieron las siguientes composiciones: 0% de FAA, 10% de FAA, 20% de FAA, 30% de FAA, 40% de FAA, 50%

- de FAA, 60% de FAA, 80% de FAA, y 100% de FAA. Se emulsionó 1 g de cada combinación en 99 g de solución de almidón (4% HiCat 5103A) a 70°C, 10 000 rpm, durante 2 min. Esta emulsión se diluyó a 1:10 y se añadieron 2,5 ml (correspondientes a 1,0 kg/t) en aprox. 190 g de materia prima de papel (que contenía 1% de fibras y 0,25% de GCC) a 45°C. Se añadieron 1,5 ml de aluminio (1%) y 4,6 ml Fennopol K3400 R (0,01%). Posteriormente se prepararon las
- 5 hojas, se secaron en una secadora de tambor a ~115°C durante 40 s, y se almacenaron en una sala de acondicionamiento a 21°C y 60% de humedad relativa durante 30 min. Tras esto se midieron valores de tratamiento Cobb<sub>60</sub>. Aparte de medir la eficiencia de apresto se midió la viscosidad de cada composición en un viscosímetro rotatorio (Rheometer MC1, Anton Paar GmbH, Austria) a 25°C y 500 s<sup>-1</sup>.
- 10 Los resultados de apresto y viscosidad están combinados en la figura 6. Los resultados de apresto son los valores medios de dos mediciones excepto por FAA puro, donde únicamente se produjo 1 hoja. Para combinaciones con hasta el 30% de FAA los valores de Cobb<sub>60</sub> (curva) junto con las viscosidades (barras) disminuyen con la relación FAA añadida a MSOHO que una clara prueba de un inesperado efecto sinérgico en esta combinación. Para niveles de
- 15 adición del 40-100% de FAA los valores de Cobb<sub>60</sub> aumentan, aunque la viscosidad se reduce aún más. Esto se explica con la eficiencia de apresto más débil de FAA puro en comparación con MSOHO. Hay un óptimo para combinaciones de FAA-MSOHO según su eficiencia de apresto alrededor del 10-30% de FAA en MSOHO.

## REIVINDICACIONES

1. Un agente de apresto de papel que comprende un apresto de aceite vegetal maleado en donde al menos el 50% en peso de los ácidos grasos totales de los triglicéridos son monoinsaturados y en donde dicho aceite vegetal maleado es un producto de reacción de anhídrido maleico y un aceite vegetal seleccionados del grupo que comprende aceite de colza, aceite de girasol alto oleico, o aceite de avellana o una mezcla de los mismos, y que comprende adicionalmente un segundo apresto que comprende un apresto de anhídrido succínico de alquenilo (ASA) o un apresto de anhídrido de ácido graso (FAA) o una mezcla de los mismos.
2. El agente de apresto de papel según la reivindicación 1 en donde al menos el 60% en peso, preferiblemente al menos el 70% en peso, y más preferiblemente al menos el 80% en peso de los ácidos grasos totales de los triglicéridos son monoinsaturados.
3. El agente de apresto de papel según la reivindicación 1 o 2 en donde el anhídrido de ácido graso consiste en dos ácidos grasos, en un ácido graso y un ácido acético, en un ácido graso y un ácido de colofonia, o una mezcla de los mismos.
4. El agente de apresto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el ácido graso del apresto de anhídrido de ácido graso se deriva de talloil, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de soja, aceite de linaza o aceite animal.
5. El agente de apresto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde la relación de peso del apresto de aceite vegetal maleado al segundo apresto es de 1:9 a 9:1, preferiblemente de 3:7 a 7:3.
6. El agente de apresto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende adicionalmente un emulsionante aniónico o no iónico, tal como un sulfosuccinato o alcohol graso etoxilado.
7. El agente de apresto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende adicionalmente una sal de aluminio tal como sulfato de aluminio o poli(cloruro de aluminio).
8. El agente de apresto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende adicionalmente un coloide protector tal como polímero, almidón u otro polisacárido.
9. El agente de apresto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde la relación molar de anhídrido de ácido maleico a triglicérido en el aceite vegetal maleado es al menos 0,8:1, preferiblemente al menos 1:1, y más preferiblemente al menos 1,2:1.
10. El agente de apresto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde la relación molar de anhídrido de ácido maleico a triglicérido en el aceite vegetal maleado es como mucho 2:1, preferiblemente como mucho 1,8:1, y más preferiblemente como mucho 1,6:1.
11. El agente de apresto de papel según la reivindicación 10 en donde el aceite vegetal maleado se produce al hacer reaccionar anhídrido de ácido maleico con el aceite vegetal en presencia de un antioxidante tal como vitamina E o un compuesto fenólico, preferiblemente di-tert-butil-hidroxitolueno o tert-butil-hidroxianisol o una mezcla de los mismos.
12. El agente de apresto de papel de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el agente de apresto es en forma de emulsión.
13. El agente de apresto de papel según la reivindicación 12 en donde la cantidad del aceite vegetal maleado junto con FAA es del 10% al 90%, preferiblemente del 30% al 50%, en peso.
14. El agente de apresto de papel según la reivindicación 12 o 13 en donde dicha emulsión comprende del 0,1% en peso al 10% en peso de agente de apresto, preferiblemente del 0,5% en peso al 5% en peso.
15. El agente de apresto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 que comprende adicionalmente un antioxidante.
16. Un proceso para la preparación de un agente de apresto de papel de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15 que comprende emulsionar un apresto de aceite vegetal maleado en donde al menos el 50% en peso de los ácidos grasos totales de los triglicéridos son monoinsaturados en una fase acuosa por medio de un emulsionante y/o por medio de mezcla vigorosa.
17. Un proceso para la preparación de un agente de apresto de papel de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 que comprende mezclar un aceite vegetal maleado en donde al menos el 50% en peso de los ácidos grasos totales de los triglicéridos son monoinsaturados con un anhídrido succínico de alquenilo (ASA) y/o un anhídrido de ácido graso (FAA).

18. El proceso según la reivindicación 17 en donde el aceite vegetal maleado se produce al hacer reaccionar anhídrido de ácido maleico con el aceite vegetal en presencia de un antioxidante tal como vitamina E o un compuesto fenólico, preferiblemente di-tert-butil-hidroxitolueno o tert-butil-hidroxianisol o una mezcla de los mismos.
19. Uso de un agente de apresto de papel definido en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15 o preparado según la reivindicación 16 para apresto de superficie o apresto interno de papel o cartón.
20. El uso según la reivindicación 19 en donde una sal de aluminio tal como sulfato de aluminio o poli(cloruro de aluminio) se añade por separado al apresto tras la adición de la emulsión de apresto de papel.

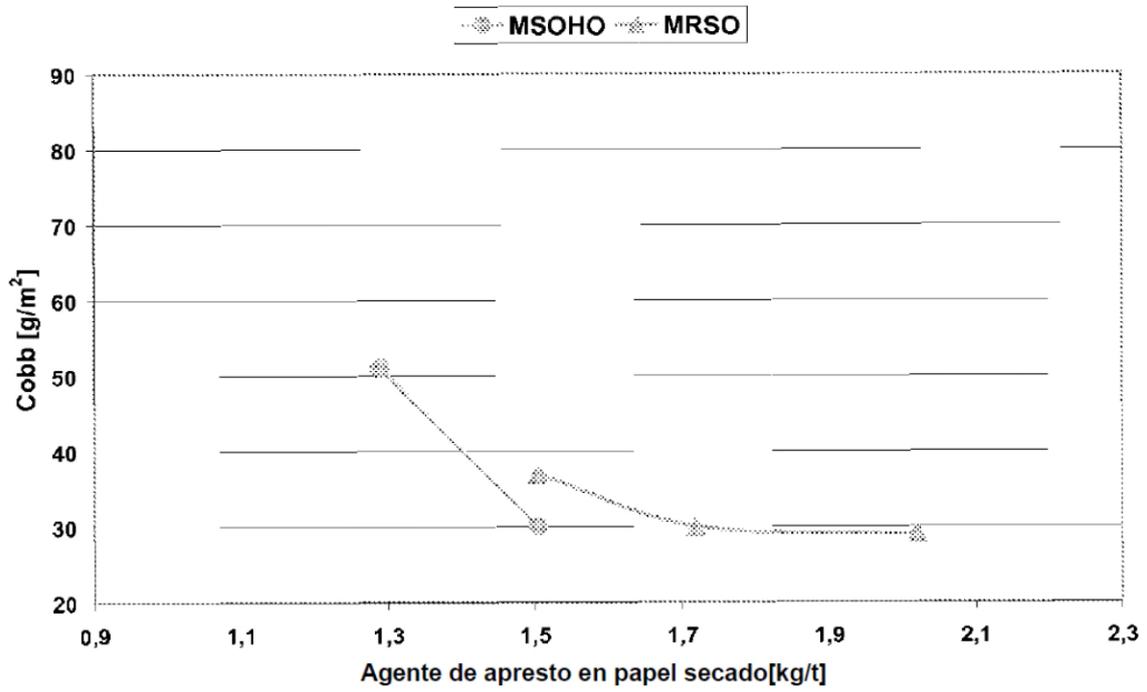


Figura 1

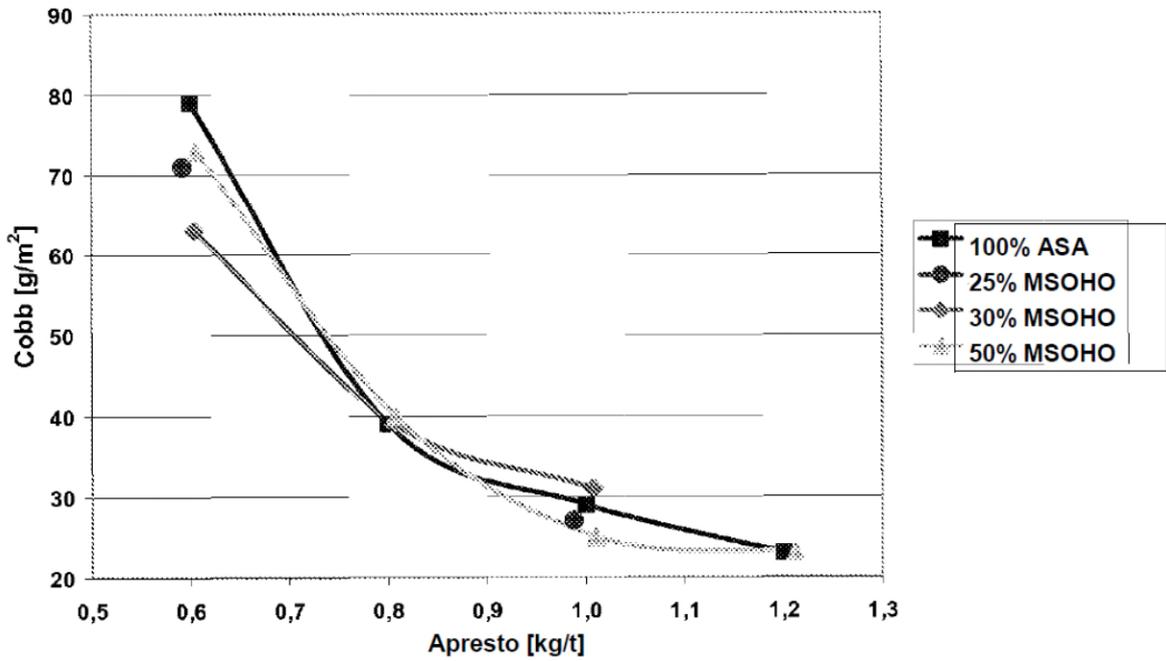


Figura 2

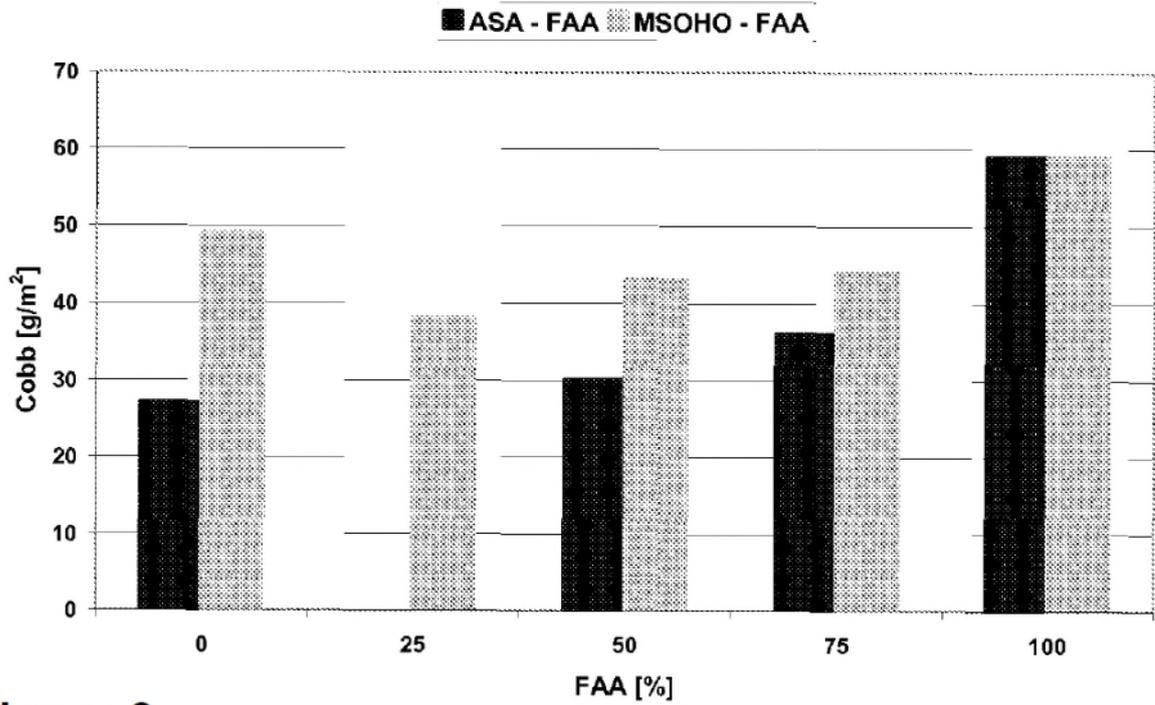


Figura 3

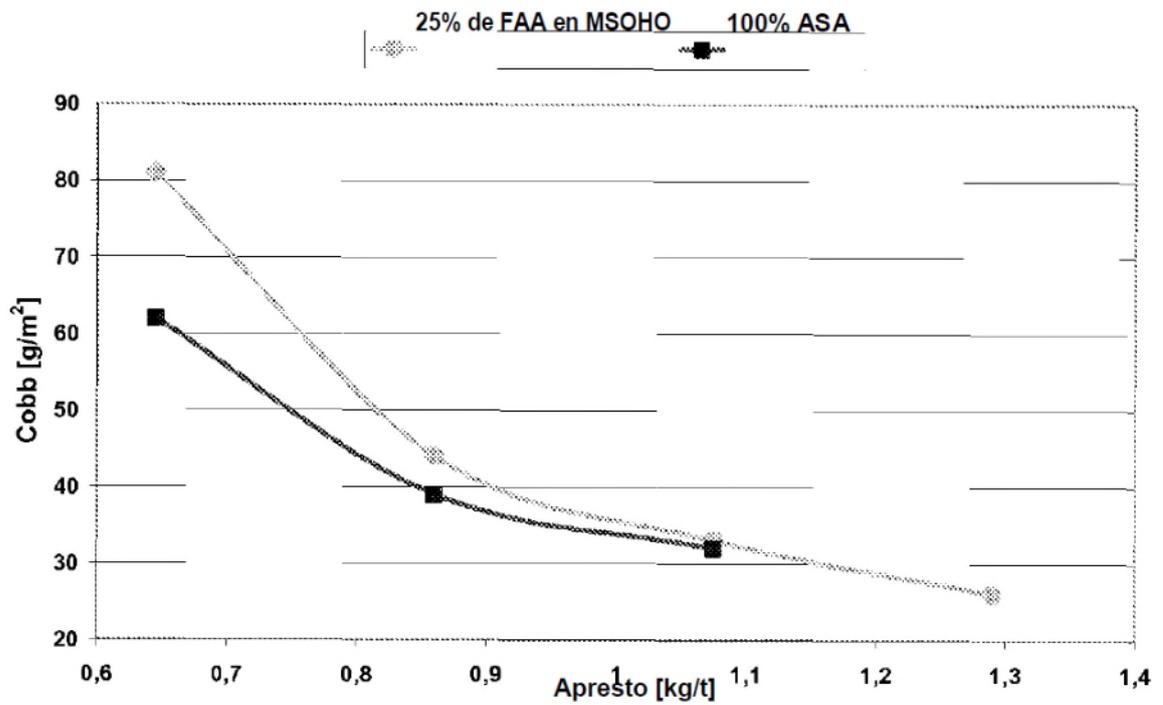


Figura 4

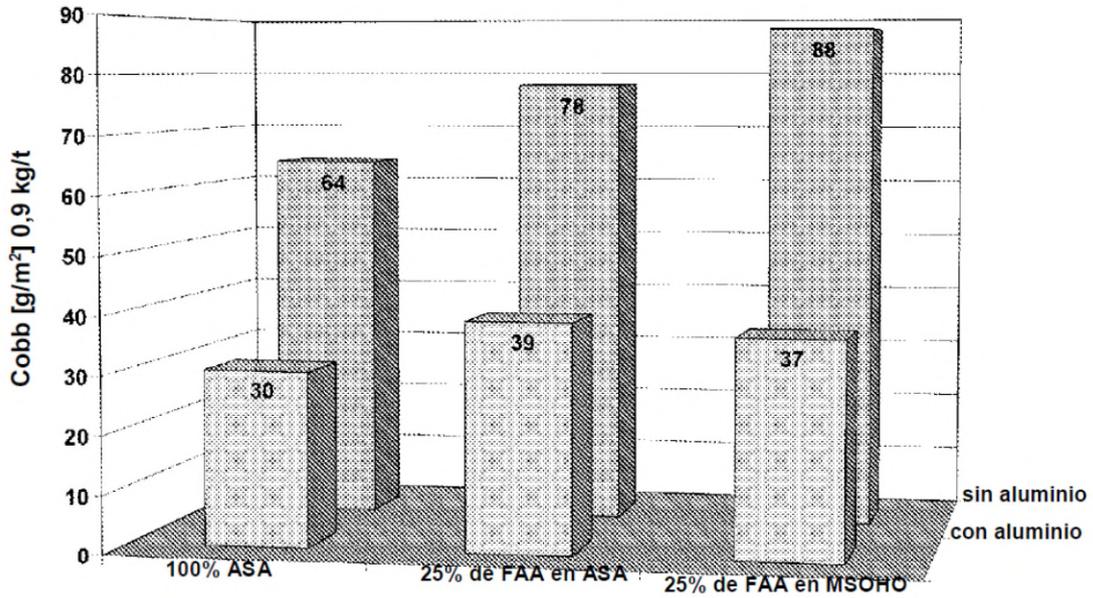


Figura 5

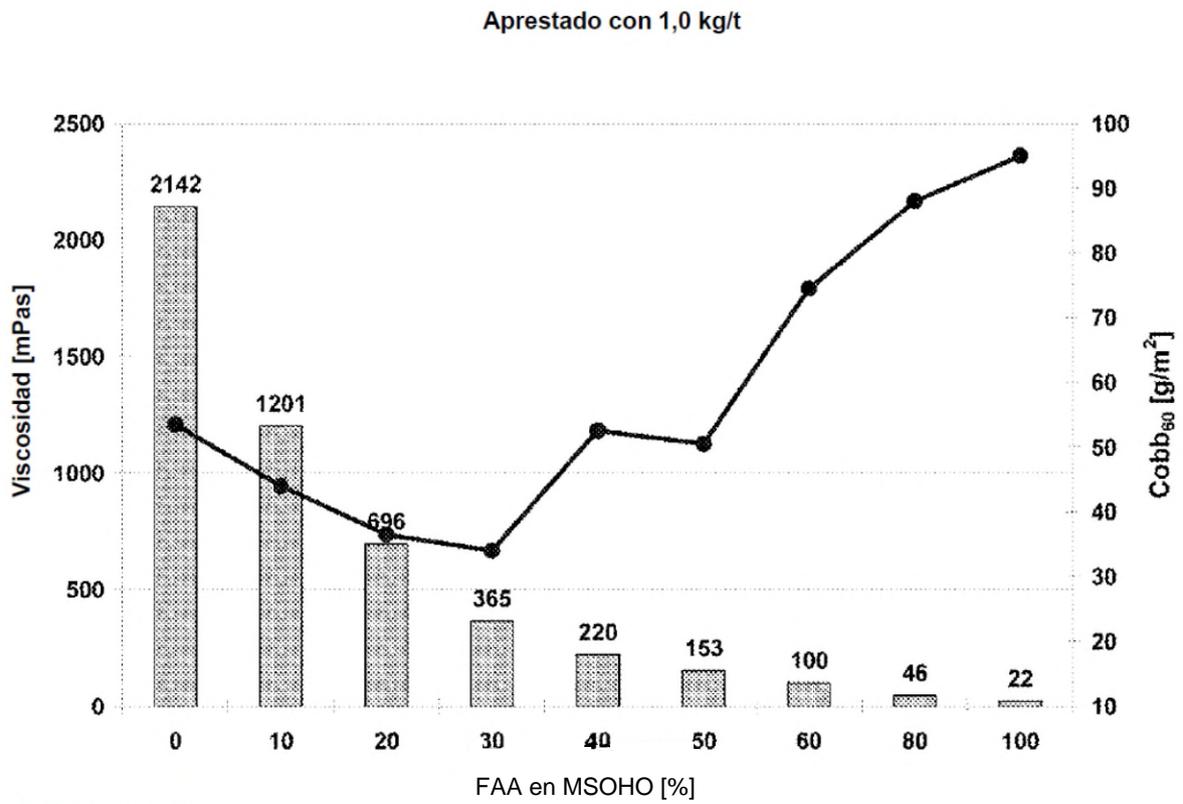


Figura 6