(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 421**

(51) Int. Cl.:

D21H 27/00 (2006.01)
D21H 17/28 (2006.01)
D21H 17/25 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2013** **PCT/US2013/045832**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2013** **WO13188739**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2013** **E 13804538 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017** **EP 2861800**

(54) Título: **Papel antiadherente y método de elaboración**

(30) Prioridad:

15.06.2012 US 201261660378 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2017

(73) Titular/es:

UNIVERSITY OF MAINE SYSTEM BOARD OF TRUSTEES (50.0%)
16 Central Street
Bangor, ME 04401, US y
STIRLING CONSULTING INC. (50.0%)

(72) Inventor/es:

BILODEAU, MICHAEL, A. y
HAMILTON, ROBERT, H.

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 625 421 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

Papel antiadherente y método de elaboración.

Antecedentes de la invención

La presente invención se relaciona de manera general con el campo de la fabricación de papel y, en particular, con la fabricación de papeles base antiadherente. Más específicamente, la invención se relaciona con un proceso para incorporar fibras de celulosa nanofibriladas, también conocidas como nanofibrilas de celulosa (CNF), en papeles base antiadherentes y papeles antiadherentes hechos mediante este proceso.

Los papeles base antiadherentes son el más grande mercado de papel de especialidad real, con un tamaño de Mercado Global de aproximadamente 34 mil millones de metros cuadrados, igualando a aproximadamente 2,700,000 toneladas (2,449,400 toneladas) de materiales base. Esto incluye tanto papeles antiadherentes como papeles de moldeo y sustratos fílmicos. Norteamérica sola, utiliza más de 750,000 toneladas (680400 toneladas) de papel y 120,000 toneladas (108,900 toneladas) de película para base antiadherente en todas las aplicaciones.

Los “papeles antiadherentes” son conocidos en la técnica como un papel base que tiene una silicona u otro agente de liberación inerte recubierto sobre la superficie del papel base. En muchas aplicaciones, el papel antiadherente puede servir como un sustrato para una capa secundaria. Ejemplos de sustratos con capas secundarias incluyen, por ejemplo, etiquetas adhesivas sensibles a la presión, y “sustratos de moldeo” para películas poliméricas o termoplásticas industriales. En otras aplicaciones, el papel antiadherente se puede utilizar sin una capa secundaria, por ejemplo con ciertos procesos para alimentos, tales como copas para horneado y láminas o intercapas entre alimentos tajados.

Los papeles base antiadherentes requieren resistencia, un acabado muy liso, baja permeabilidad al aire, y un alto grado de resistencia al recubrimiento. Algunas aplicaciones también requieren que el papel base antiadherente tenga un alto grado de traslucidez o transparencia. Otras aplicaciones requieren que un sustrato de moldeo permanezca dimensionalmente estable en un amplio rango de temperaturas y humedades con el fin de soportar la exposición a alta temperatura para curar un recubrimiento antiadherente de silicona de los materiales moldeados sobre la lámina y permanecer planos mientras que el material sensible a la presión (usualmente una etiqueta o señalización) es impresa y aplicada al objeto a ser etiquetado o decorado.

Los papeles base antiadherentes con baja permeabilidad al aire pueden ser producidos al utilizar pulpas con libertad muy baja como parte del suministro para elaboración de papel. Las pulpas con liberación baja son fuertemente refinadas que retardan la productividad de la máquina de papel al hacer más lento el drenaje durante el proceso de formación de lámina, disminuye la estabilidad dimensional del producto final e incrementan los costes de elaboración, incluyendo mayor energía de refinación y uso de energía de secado. Así, generando las anteriores propiedades mencionadas en los papeles convencionalmente suministrados se requieren altos niveles del uso de energía, proporciones operativas de máquinas reducidas, y/o el uso de recubrimientos de contenido de base petroquímica, que incluyen recubrimientos de extrusión de polietileno, o polipropileno, o películas de base 100% petroquímica- usualmente un poliéster.

Las películas plásticas o los recubrimientos con contenido de base petroquímica utilizados en la técnica anterior están directamente afectados por el precio del petróleo, y como resultado, sus costes están sujetos a la fluctuación del precio. Las películas plásticas o los recubrimientos con contenido de base petroquímica tampoco son fácilmente reciclados, ni se pueden desechar con los materiales biodegradables; lo que incrementa adicionalmente los desechos y los costes totales de uso.

Por lo tanto, subsiste la necesidad en la técnica de un proceso más eficiente en energía y costes que suministre la fabricación de papeles base antiadherentes y sustratos de moldeo, y materiales para facilitar tal proceso.

El documento US5308441 divulga papel que es únicamente adecuado para uso en empaques asépticos para alimentos, bebidas, y similares y es producido por vía de un proceso de encolado de dos etapas que comprende una etapa de encolado interno y una etapa de encolado superficial. El encolado interno incluye aproximadamente 1.0% de colofonia aniónica y aproximadamente 1.3 a 2.6% de alumbre (basado en el peso de pulpa seca) mezclado con un suministro de almacenamiento de caja de llegada de la máquina de papel controlada con un pH de 4.0 a 4.5. Luego de la formación de la red y el secado, el tamaño superficial se aplica con una composición que incluye aproximadamente 0.025 a 0.050% de dímero de alquil ceteno (con base en el peso de la pulpa seca) mezclado con una formulación de almidón tradicional y suficiente bicarbonato de sodio para tanto neutralizar cualquier alumbre que no haya reaccionado presente cerca de la superficie de la red internamente encolada como para producir un papel que tenga un nivel de pH extraíble con agua de aproximadamente 4.0 a por debajo de 6.0.

El Documento US 2012/094953 divulga un proceso para la producción de suspensiones de celulosa nanofibrilar a suministrar fibras de celulosa y al menos un relleno y/o pigmento, combinar las fibras de celulosa y al menos un relleno y/o pigmento; y fibrilar las fibras de celulosa en la presencia de al menos un relleno y/o un pigmento, así como también las suspensiones de la celulosa nanofibrilar obtenida mediante este proceso y sus usos.

Resumen de la invención

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se suministra un método para producir un papel base antiadherente como se establece en la reivindicación 1 adelante

cuando la celulosa nanofibrilada se agrega al papel base antiadherente por medio de recubrimiento sobre una red parcialmente seca de papel, este se puede recubrir a una proporción de recubrimiento de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5 g/m^2. En cualquier caso, el resto de la fibra de pulpa es fibra menos refinada y puede tener una libertad (CSF) de 200 ml o más, 250 ml o más, o aun 300 ml o más.

En algunas realizaciones, la celulosa nanofibrilada se puede mezclar con un carbohidrato tal como un almidón. El carbohidrato puede ser almidón seleccionado de papa no modificada, maíz, almidones de perla o tapioca, o almidones modificados.

El almidón puede ser primero reticulado para formar un hidrogel antes de agregarse al suministro o recubrimiento.

En algunas realizaciones, el método puede incluir una etapa de encolado opcional, pero preferiblemente esta se puede omitir. En algunas realizaciones, el método puede incluir una etapa de prerecubrimiento o recubrimiento opcional, pero preferiblemente estas se pueden omitir. El método puede además recubrir el papel base antiadherente con un agente antiadherente para formar un papel antiadherente. Los agentes antiadherentes típicos incluyen una amplia variedad de siliconas como se describe aquí.

Una realización de la invención puede proveer un suministro para producir un papel base antiadherente, el suministro comprende:

a. una pulpa para elaborar papel que tiene una libertad de fibra inicial (CSF) de 180 ml o mayor; y

b. celulosa nanofibrilada a una concentración de carga de desde 10 a aproximadamente 400 lbs/ton.

Sobre una base porcentual de peso seco, las 10 a 400 lbs/ton (5 a 200 g/kg) de celulosa nanofibrilada representan 0.5% a 20%. El resto de la fibra de pulpa es fibra menos refinada y puede tener una libertad (CSF) de 200 ml o más, 250 ml o más, o aun 300 ml o más. El suministro puede además comprender un carbohidrato, tal como un almidón seleccionado de almidones no modificados o modificados. Los almidones no modificados pueden incluir, por ejemplo, papa, maíz, almidones de perla o tapioca. El carbohidrato puede ser una mezcla de almidones (modificados o no modificados) o una mezcla de fuentes. El suministro puede también incluir al menos un ingrediente adicional seleccionado de: materiales orgánicos que incluyen pero no están limitados a carbohidratos y almidones; y materiales inorgánicos que incluyen pero no están limitados a arcillas y pigmentos.

En otro aspecto, la invención se relaciona con papeles base antiadherentes novedosos, por ejemplo, la invención se relaciona con papel base antiadherente elaborado mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5 de adelante. Un papel antiadherente fabricado mediante cualquiera de estos métodos puede ser además recubierto con un agente antiadherente. Un papel antiadherente se puede fabricar utilizando el suministro de cualquiera de las reivindicaciones 6-9 de adelante, y además recubierto con un agente antiadherente. En cada caso, el agente antiadherente incluye un recubrimiento a base de silicona.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se suministra un papel base antiadherente como se establece en la reivindicación 13 de adelante.

a. Micrómetros

Características opcionales adicionales del papel base antiadherente se establecen en la reivindicación 14 independiente de adelante.

En una realización de la presente invención, la celulosa nanofibrilada se puede modificar químicamente, o mezclar con otros materiales de energía superficial baja que incluyen materiales inorgánicos, producir papeles base antiadherentes que son completamente funcionales sin el subsecuente recubrimiento de silicona.

Es un objetivo de la presente invención suministrar un recubrimiento antiadherente a base de papel que pueda reemplazar efectivamente papeles base antiadherentes altamente densificados y/o revestimientos polirecubiertos en etiquetado de alta proporción (que incluye etiquetas de película clara “sin apariencia de etiqueta”), cintas, aplicaciones médicas tales como parches médicos transdérmicos, aplicaciones para la higiene tales como la higiene femenina y bandas, aplicaciones industriales tales como usos en moldeo de película y artes gráficas tales como la señalización de camión/bus

Otro objetivo de la presente invención es reducir los requisitos de peso base para aplicaciones donde se utilizan papeles base antiadherentes, que resultan en mejores rendimientos de material, eficiencias de procesamiento corriente abajo mejoradas y menos material que requiera desecho o reciclado a través de resistencia de tensión mejorada.

Un objeto adicional de la presente invención es reducir la demanda de recubrimiento de silicona al mejorar la resistencia del papel antiadherente y suministrar superficies de recubrimiento aún más homogéneas (lisas) y planas (con más pocos fosos o vacíos) reducir el uso de material de recubrimiento, los costes y disminuir el consumo de energía para curado. Esto es significativo ya que los recubrimientos de silicona y los costes de energía asociados para curarlos representan un gran valor del coste final del papel antiadherente de silicona

Aún otro objetivo de la presente invención es suministrar mayor estabilidad térmica y dimensional comparado con las películas y papeles actualmente utilizados, especialmente importantes en las artes gráficas y en las aplicaciones de moldeo

Aún otro objetivo de la invención actual es suministrar un suministro de drenaje libre que requiera menos energía, reduzca la necesidad de calandrado, e incremente la productividad en los procesos de elaboración de papel

Otras ventajas y características son evidentes de la siguiente descripción detallada

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos que acompañan, incorporados aquí que forman parte de la especificación, ilustran la presente invención en varios aspectos y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención. En los dibujos, el grosor de las líneas, capas y regiones se puede exagerar por claridad.

Las Figuras 1 a 4 son gráficas de datos, descritos adicionalmente en los ejemplos;

La Figura 5 es una imagen que compara las propiedades de resistencia de un papel de control y experimental;

Las Figuras 6 y 7 son realizaciones alternativas de etapas generalizadas del método de elaboración

Varios aspectos de esta invención serán evidentes para aquellos expertos en la técnica de la siguiente descripción detallada de la modalidad preferida, cuando se lee a la luz de los dibujos que la acompañan.

Descripción detallada

Al menos que se defina de otra manera, todos los términos técnicos y científicos utilizados aquí tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por aquel experto en la técnica al cual pertenece la invención. Aunque cualquier método y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos aquí se pueden utilizar en la práctica o ensayo de la presente invención, los métodos y materiales preferidos se describen aquí

Los rangos numéricos, medidas y parámetros utilizados para caracterizar la invención – por ejemplo, grados angulares, cantidades de ingredientes, pesos moleculares de polímero, condiciones de reacción (pH, temperaturas, niveles de carga, etc.), dimensiones físicas y así sucesivamente – son necesariamente aproximaciones; y aunque se reportaron tan precisamente como fue posible, ellos contienen inherentemente imprecisión derivada de sus mediciones respectivas. Consecuentemente, todos los números que expresan rangos de magnitudes como se utilizan en la especificación y las reivindicaciones se deben entender como siendo modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. Todos los rangos numéricos se entienden por incluir todos los posibles subrangos de incremento dentro de los límites exteriores del rango. Así, un rango de 30 a 90 grados divulga, por ejemplo, 35 a 50 grados, 45 a 85 grados, y 40 a 80 grados, etc.

Materiales Celulósicos

La celulosa, el principal constituyente de “los materiales celulósicos” es el compuesto orgánico más común en el planeta. El contenido de celulosa en algodón es de aproximadamente el 90%; el contenido de celulosa de la madera es de aproximadamente 40-50%, dependiendo del tipo de madera. Los “materiales celulósicos” incluyen fuentes de celulosa nativas, así como también fuentes deslignificadas parcial o completamente. Las pulpas de madera son una fuente común, pero no exclusiva de materiales celulósicos. Las pulpas de madera se pueden derivar de maderas duras o coníferas.

La celulosa es un polímero derivado de unidades de D-glucosa, que se condensan a través de enlaces de beta (1-4)-glicosídicos. Este motivo de enlace contrasta con aquellos de los enlaces alfa (1-4)-glicosidicos presentes en el almidón, glicógeno y otros carbohidratos. La celulosa es un polímero de cadena recta: a diferencia del almidón, no ocurre embobinado o ramificación, y la molécula adopta una conformación extendida muy similar a una varilla rígida, ayudada por la conformación ecuatorial de los residuos de glucosa. Los múltiples grupos hidroxilo sobre una molécula de glucosa sobre una cadena forman enlaces de hidrogeno con átomos de oxigeno sobre la misma o una cadena vecina, que mantiene las cadenas de celulosa firmemente juntas lado a lado y forman nanofibrilas. Las nanofibrilas son mantenidas similarmente juntas en fibrilas mayores conocidas como microfibrilas; y las microfibrilas son similarmente mantenidas juntas en manojos o agregados.

Procesos generales de pulpeo y refinación

La madera es convertida a pulpa para uso en la fabricación de papel. La pulpa comprende fibras de madera capaces de ser convertidas en lechada o suspendidas y luego depositadas sobre un tamiz o una superficie porosa para formar una red o lamina de papel. Existen dos tipos principales de técnicas de pulpeo. El pulpeo mecánico y el pulpeo químico. En el pulpeo mecánico la madera es físicamente separada en fibras individuales. En el pulpeo químico, los pedazos de madera son digeridos con soluciones químicas para solubilizar una porción de la lignina y permitir así su remoción. Los procesos de pulpeo químico comúnmente utilizados incluyen: (a) el proceso kraft, (b) el proceso de sulfito, (c) el proceso de soda. Estos procesos no requieren ser descritos aquí ya que ellos están bien descritos en la literatura, incluyendo Smook, Gary A., Handbook for Pulp & Paper Technologists, TAPPI Press, 1992 (especialmente capítulo 4), y el artículo: “Overview of the Wood Pulp Industry,” Market Pulp Association, 2007. El proceso kraft es el más comúnmente utilizado e involucra digerir los pedazos de madera en una solución acuosa de hidróxido de sodio y de sulfuro de sodio. La pulpa de madera producida en el proceso de pulpeo se separa usualmente en una masa fibrosa y se lava. Ella es blanqueada para hacerla blanca y remover la lignina.

Dependiendo del grado de papel deseado, las fibras se pueden además moler, macerar, homogenizar o refinar mediante un proceso de triturado mecánico que descompone adicionalmente las fibras. Tales aparatos de molienda son bien conocidos en la industria e incluyen, sin limitación, batidoras Valley, refinadoras de disco único, refinadoras de disco doble, refinadoras cónicas que incluyen tanto de ángulo amplio como de ángulo estrecho, refinadoras cilíndricas, homogenizadores, microfluidizadores, y otros dispositivos de molienda similares. Estos dispositivos de molienda mecánica no requieren ser descritos en detalle, aquí, ya que ellos están bien descritos en la literatura, por ejemplo Smook, Gary A., Handbook for Pulp & Paper Technologists, TAPPI Press, 1992 (especialmente Capítulo 13). La naturaleza del aparato de molido no es crítica, aunque los resultados producidos por cada uno pueden no ser idénticos. El TAPPI Estándar T200 describe un procedimiento para procesamiento mecánico de pulpa utilizando una batidora. El proceso de descomposición mecánica, sin importar el tipo de instrumento, es algunas veces denominado en la literatura como “refinación”, que se utiliza aquí intercambialmente con molienda

Un “suministro” es la lechada de pulpa que se agrega a la caja de llegada para la elaboración del papel. El suministro contiene la pulpa celulósica y agua, y se puede combinar con arcilla, pimientos, tintes, ligadores, u otros compuestos orgánicos o inorgánicos o rellenos adecuados para el papel deseado. De acuerdo con una realización de la presente invención, el CNF se puede agregar como parte del suministro.

La libertad es una medición estándar en la industria del papel y mide la capacidad de las fibras a embeber agua, embeber agua como la drenabilidad del agua desde la pulpa. Mientras que existen múltiples métodos para medir la libertad, una medida frecuentemente utilizada es la Libertad Estándar Canadiense o CSF (Método de Estándar TAPPI T-227), que es el volumen (en ml) de agua que permanece o es drenable después de que 3 gramos de pulpa secada al horno se sumergen en un litro de agua a 20 ºC. Un mayor CSF significa que menos agua es absorbida y mantenida por la fibra. Las pulpas de maderas duras no refinadas tienen un CSF en el rango de 600 a 500 ml; mientras que las pulpas no refinadas de coníferas mantienen menos agua y tienen un CSF en el rango de 760 a 700 ml. En la medida en que las fibras sean refinadas ellas tienden a mantener más agua y el CSF disminuye. Por ejemplo, como se muestra en el Ejemplo 1, el papel grado hoja suelta no recubierta (UFS) (típicamente utilizados para papel de copia) tiene un CSF de aproximadamente 300. En contraste, los papeles más altamente refinados o densificados como el Kraft SuperCalandrado (SCK) y los papeles grado Glassine corrientemente utilizados como papeles base antiadherentes tienen una libertad CFS inferior en el rango de aproximadamente 170 a 100.

Como se utiliza aquí, el término “libertad de fibra” se refiere a la libertad inicial de las fibras de pulpa antes de la adición de cualquiera de las nanofibras de celulosa (CNF). Típicamente, la libertad de cada tipo de fibra de pulpa es medida antes de que las fibras sean mezcladas con la pulpa. En contraste, la “libertad de caja de llegada” se refiere a la libertad de todas las fibras de pulpa, que incluyen el CNF, y cualquiera de los pigmentos, ligadores, rellenos de arcilla, y almidones y otros ingredientes mezclados. Entre mayor sea la libertad de la caja de llegada, más rápido y más fácilmente se podrá remover el agua de la red que se forma. Esto, a su vez, ofrece la oportunidad de incrementar las tasas de producción, reducir el uso de energía, o la combinación de ambos, mejorando de esta manera la eficiencia en el proceso. Mientras que la adición de CNF a menos pulpas refinadas puede disminuir la libertad de la caja de llegada de alguna manera, una ventaja clave del uso de pulpas menos refinada, de alta libertad, es la estabilidad dimensional y otras propiedades físicas de los papeles base antiadherentes hechos. Además de la estabilidad dimensional mejorada, los papeles base antiadherentes exhiben buena resistencia a la tensión y resistencia al corte, y más baja opacidad.

Propiedades de los papeles base antiadherentes

Los papeles base antiadherentes deben tener ciertas propiedades deseadas. Ellos deben ser dimensionalmente estables y no estar sujetos a encogimiento. Ellos deben ser muy lisos con una superficie homogénea y ellos deben ser muy impermeables al aire. Entre más densos y menos porosos sean, mayor probabilidad de que ellos sean impermeables y no encontrarán transferencia de los recubrimientos secundarios tales como los agentes de liberación. Las propiedades deseadas, sino están presentes en el papel “no recubierto” tal como se elaboró, puede algunas veces ser impartida por varias etapas de calandrado, supercalandrado, y/o encolado o recubrimiento. Pero los recubrimientos (incluyendo los encolados) le agregan peso al papel; y las etapas de recubrimiento y calandrado

pueden agregar coste y/o demora al proceso de elaboración y son menos que deseables. Sería preferible si los papeles base que tengan estas propiedades deseables se puedan hacer sin un encolado o recubrimiento significativo, y sin etapas de calandrado o supercalandrado significativas.

Como se utiliza aquí un papel base “no encolado y no recubierto” se refiere al papel base como se hizo sin encolados o prerecubrimientos químicos o segundos recubrimientos. Sin embargo, “no encolado y no recubierto” no excluye recubrir con CNF como la realización mostrada en la etapa 1.5 de la Fig. 7; ni “no encolado y no recubierto” excluye recubrir el agente de liberación aplicado en la etapa 1.9 que cambia el “papel base antiadherente” a un “papel antiadherente”

La estabilidad dimensional se refiere a la capacidad de la lámina de papel a mantener sus dimensiones durante el tiempo. Como asunto práctico esto se puede medir como encogimiento en longitud o dimensiones a lo ancho expresadas como un porcentaje del valor inicial. La humedad (humedad ambiente) es un contribuyente significativo a la inestabilidad dimensional, y los papeles hechos de pulpas más altamente refinadas, tales como los papeles antiadherentes SCK y Glassine, tienden a ser más sensibles a recoger humedad y el consecuente encogimiento y entorchamiento. Idealmente, el encogimiento debe ser menor de aproximadamente 15%, pero objetivos realistas para encogimiento varían con el nivel de pulpa que se refine como se muestra mediante los datos corridos de producción en la tabla de adelante. Esta tabla ilustra como los papeles más altamente refinados son más sensibles a encogimiento.

Tabla A: Encogimiento Real por el Tipo de Pulpa (Extensión de Refinamiento)		
Refinamiento o Grado de Pulpa	Encogimiento Promedio %	Rango de Encogimiento %
Menos refinado, USF	8.6	5-11
Moderadamente refinado, SCK	10.6	7-14
Altamente refinado, Glassine	13.3	11-15

La suavidad es una medida de la homogeneidad o rugosidad de la superficie de la lámina fibrosa. La medición estándar de esta propiedad es el Parker Print Surf (PPS) que mide la variabilidad superficial (por ejemplo de picos a valles) en micrómetros (µm). Las superficies más suaves tienen variabilidad más pequeña y menores valores PPS. El estándar TAPPI T-555 explica esta medida en más detalle. Como se anotó anteriormente, el supercalandrado o calandrado bajo condiciones extremas puede mejorar la densidad y la suavidad, pero es deseable para que un papel no recubierto tenga un valor PPS de menos de aproximadamente 2.0 micrómetros o menos de aproximadamente 1.9 micrómetros, o menos de aproximadamente 1.8 micrómetros, o menos de aproximadamente 1.7 micrómetros, o menos de aproximadamente 1.6 micrómetros.

La Porosidad Gurley (densidad Gurley) es una medida de la permeabilidad del papel al aire y se refiere al tiempo (en segundos) que requiere un volumen dado de aire (100 cc) para pasar a través de un área unitaria (1 pulg^2 = 6.4 cm^2) de una lámina de papel bajo condiciones de presión estándar. Entre mayor el número, más baja la porosidad, y mejor el papel para uso de base antiadherente. Como se anotó anteriormente, los recubrimientos pueden mejorar la permeabilidad y la porosidad, pero es deseable para un papel no encolado y no recubierto tener un valor de Porosidad Gurley de al menos aproximadamente 300, o al menos aproximadamente 400, o al menos aproximadamente 500, o al menos aproximadamente 600, o al menos aproximadamente 800, o al menos aproximadamente 1000 segundos.

La densidad aparente a menudo se correlaciona con la porosidad, pero se mide como masa por volumen unitario. En términos prácticos se determina al dividir el peso base (usualmente expresado en lbs/3000 pie^2) por el grosor (calibres en milésimas de pulgadas o “mils”) y típicamente expresado en lbs. (para 3,000 pie^2) por mil para grados de base antiadherente en Norteamérica. Mayor densidad aparente significa menos lámina porosa con mejor control de calibre y una superficie más dura (importante en cortes de boquilla de etiqueta). Como se anotó anteriormente, el supercalandrado o el calandrado bajo condiciones extremas puede mejorar la densidad y la suavidad, pero es deseable para un papel no recubierto por tener una densidad aparente de al menos aproximadamente 17.8 (1.141×10^3 kg/m^3), o al menos aproximadamente 17.9 (1.147×10^3 kg/m^3)” o al menos aproximadamente 18.0 (1.153×10^3 kg/m^3)” o al menos aproximadamente 18.1 lbs/mil (1.160×10^3 kg/m^3).

La transferencia (y “resistencia”) están relacionadas con la porosidad (al menos en ausencia de encolados u otros recubrimientos) y se refieren a la resistencia del papel al flujo de un líquido desde la superficie y a través de la lámina. Un líquido oscuro como un tinte rojo neocarmín o una mancha de tinta se pueden aplicar y después de unos pocos minutos retirar. La proporción en que el tinte oscuro penetre el papel se puede estimar sobre el anverso como una medida de la resistencia. Una primera estimación de la penetración de resistencia es el cambio relativo en brillo del anverso de la lámina. Esto se puede medir con reflectancia óptica como se muestra en el Método de Ensayo Estándar TAPPI T-452 (las unidades están en % relativas a un control blanco) o se pueden estimar como una reducción % de la reflectancia comparada con un papel no teñido. Una resistencia aceptable para un papel no

encolado y no recubierto se indica si la pérdida de reducción en reflectancia es menor de aproximadamente 25%, es menor de aproximadamente 20%, menor de aproximadamente 15%, o menor de aproximadamente 10%. Alternativamente, la resistencia se puede estimar como el área % sobre el anverso que es oscurecido por el tinte. La "Gráfica de Estimación de Suciedad" del Método de Ensayo TAPPI T-437 es útil para este propósito. Las resistencias aceptables para un papel no encolado y no recubierto se muestran mediante la penetración de menos de aproximadamente 3%, o menos de aproximadamente 2.5%, o menos de aproximadamente 2%, o menos de aproximadamente 1.5% del área opuesta.

La opacidad es una propiedad óptica fundamental del papel y se determina por la proporción de las dos mediciones de reflectancia: La Muestra de Ensayo y el Estándar de reflectancia conocido (por ejemplo, usualmente 89%, Estándar TAPPI T-425). La opacidad se expresa, así como un valor porcentual. La opacidad de la lámina está influenciada por el grosor, la cantidad y clase del relleno, grado, blanqueamiento de las fibras y recubrimientos. De nuevo para comparaciones correctas, los ensayos efectuados aquí se refieren a papeles bases antiadherentes no encolados y no recubiertos ya que el calandrado y los recubrimientos pueden impactar fácil la opacidad. La opacidad generalmente no es una preocupación para los papeles comerciales de 50 (22.68 kg) o 60 lbs (27.22 kg) de peso base o más. Sin embargo, para los papeles que son de 45 lb/3,000 pie^2 (73 g/m^2) y más ligeros que son utilizados en aplicaciones de etiquetado, se desea la baja opacidad. La baja opacidad ayuda en la monitorización óptica cuando una etiqueta ha sido removida (intencionalmente o de otra manera) de su respaldo de papel antiadherente. La opacidad máxima típica para papeles de peso más ligero es de aproximadamente 60%, con opacidades típicas que corren en el rango de 55 a 58% para SCK y ligeramente más bajo para Glassines.

La presente invención contempla papeles base antiadherentes novedosos que tienen, en el estado no encolado y no recubierto, dos o más de las propiedades descritas anteriormente, y aun tienen una composición fibrosa que incluye desde aproximadamente 0.5% a 20% de CNF con base en el peso de la fibra de pulpa total, el resto de la composición fibrosa es menos refinada. La pulpa menos refinada se refiere aquí no solo a la pulpa UFS, sino a otras pulpas refinadas a no más de 60% de finos. Por ejemplo, como se muestra en los ejemplos, pulpas UFS menos refinadas mezcladas con 5 a 10% de CNF han producido papeles base antiadherentes no encolados sino recubiertos con unos valores de porosidad Gurley altamente deseables (baja permeabilidad al aire) de 700 o más y también valores de suavidad PPS (S-10) por debajo de 1.7 micrómetros y que poseen buena estabilidad dimensional (bajo encogimiento) también.

Agentes antiadherentes

La presencia o naturaleza del agente antiadherente no es crítica para la presente invención, pero se describirá brevemente. Los agentes antiadherentes se aplican a los papeles base antiadherentes para formar papeles antiadherentes. Los agentes antiadherentes son generalmente recubrimientos inertes que le permiten a una capa secundaria ser fácilmente retirada. Las etiquetas adhesivas sensibles a la presión, tales como las etiquetas para nombres de las etiquetas bien conocidas Avery™ o Dennison™ utilizadas en muchas oficinas de negocio suministran un buen ejemplo de una capa secundaria aplicada a un papel antiadherente. La capa secundaria es la capa misma que, junto con su capa adhesiva, se debe retirar fácilmente del respaldo del papel antiadherente.

Mientras que complejos de cromo trivalente con ácidos grasos (por ejemplo, Quilon®, desarrollado por DuPont y ahora producido por Zaclon), ciertos fluorocarbonos, y ciertos acrilatos se pueden utilizar como agentes de liberación, más de 95% del papel antiadherente actualmente producido utiliza una silicona como agente antiadherente. Las siliconas son los únicos materiales de recubrimiento antiadherente que pueden lograr el muy alto grado de anti adherencia necesaria para, la mayoría de las aplicaciones sensibles a la presión que cuentan con más del 93% del mercado del papel antiadherente. También ellas son las mejores con relación a temas de salud y ambientales.

Los sistemas de recubrimiento de silicona generalmente involucran al menos dos componentes: el material de estructura de silicona y el catalizador. Los materiales de estructura de silicona incluyen acrilatos de silicona (generalmente para cura UV), organopolisiloxanos (Si-O-Si) (el más común es el polidimetilsiloxano (PDMS)), y los compuestos de silano- vinilo y Si-hexenilo. Los catalizadores generalmente son compuestos organometálicos, y ellos catalizan una reacción de adición (utilizando catalizadores a base de platino o rodio) o una reacción de condensación (que utiliza catalizadores a base de estaño). Las reacciones de adición de platino son más comunes. Otros ingredientes comúnmente encontrados en los sistemas de recubrimiento de silicona incluyen:

• un modificador antiadherente, usualmente un material de silicona diferente utilizado para cambiar las características antiadherentes;

• un material "inhibidor" para retrasar la cura de la silicona (por ejemplo, al incrementar la temperatura de cura) y extender la vida útil del recubrimiento a una extensión practica;

• un promotor de adhesión para mejorar la unión entre el recubrimiento y el sustrato (especialmente importante en películas de recubrimiento); y

• para recubrimientos curados con UV, un foto iniciador para iniciar el proceso de curado

La silicona se puede categorizar con base en su método de curado y su vehículo de suministro. Así, los agentes de liberación de silicona pueden ser térmicamente curados o curados con radiación; ellos se pueden suministrar en un solvente orgánico, una emulsión acuosa o por vía de un sistema “sin solvente”. Los sistemas sin solvente ya dominan la mayoría del mercado de papel antiadherente y están creciendo en popularidad, ya que son el único vehículo de suministro que puede evitar el mecanismo de curado térmico. Los recubrimientos sin solventes son también más difíciles desde el punto de vista del sustrato base antiadherente. Con el fin de conseguir viscosidades de recubrimiento adecuadamente bajas, el tamaño de la molécula es muy pequeño, incrementando el grado de penetración en los poros del papel. Así, la capacidad de la presente invención a producir más bajas porosidades es particularmente importante cuando tales materiales de recubrimiento están involucrados.

Algunos recubrimientos de silicona de ejemplo y fabricantes incluyen Syl-off® (Dow-Corning, Midland, MI), Silcolease® (Bluestar Silicones, East Brunswick, NJ), Tego® (Evonik Goldschmidt Corp., Hopewell, VA) and Dehesive® (Wacker Chemical Corp., Adrian, MI). Cuando se utiliza, el agente de liberación es generalmente la porción más costosa de la estructura, de tal manera que esta se utiliza tan moderadamente como sea posible. Con las innovaciones del papel y encolado, las tasas de recubrimientos de silicona han disminuido gradualmente durante la pasada década de más de 1 libra por 3000 pie^2 (1.63 g/m^2) a menos de esta cantidad. Un rango típico ahora es de aproximadamente 0.5 (0.73 g/m^2) a aproximadamente 0.9 lbs/3000 pie^2(1.46 g/m^2) aunque son deseables cantidades inferiores, por ejemplo, de aproximadamente 0.2 (0.32 g/m^2) a aproximadamente 0.7 lbs/3000 pie^2 (1.14 g/m^2).

Nanofibras de celulosa (CNF)

Ya que los materiales celulósicos tales como las pulpas de madera son refinados y molidos, el tamaño de las fibras disminuye. Esto se describió anteriormente y se mostró en los ejemplo, en donde el papel UFS menos refinado (por ejemplo 4000 revoluciones de molienda PFI) es contrastado con los papeles SCK y Glassine que son más altamente refinados (por ejemplo 7000 y 10,000 revoluciones de molino PFI, respectivamente). Cuando se gasta suficiente energía en el proceso de molienda, el WO2012/098296A1 resultante entre otros. Tal CNF tiene propiedades únicas, aunque la manera en la cual se hace el CNF no se critica para la presente invención. La celulosa nanofibrilada es un sinónimo para CNF.

La proporción de molido se puede monitorizar durante el proceso mediante cualquiera de varios medios. Ciertos instrumentos ópticos pueden suministrar datos continuos que se relacionan con las distribuciones de la longitud de fibra y el porcentaje de finos, o de cuales se pueden utilizar para definir puntos finales de la etapa de molido. Tales instrumentos se emplean como probadores estándar en la industria, tales como el Analizador de Longitud de Fibra TechPap Morphi™ en la medida en que la longitud de fibra se disminuye, el porcentaje de finos se incrementa. Como se utiliza aquí “finos” se refiere a fibrilas de 0.2 mm o menos de longitud. Cualquier valor adecuado se puede seleccionar como un punto final para la producción CNF, por ejemplo, al menos 80 % de finos. Los puntos finales alternativos pueden incluir, por ejemplo 70% de finos, 75% de finos, 85% de finos, 90% de finos, etc. De manera similar, las longitudes de punto final de menos de 1.0 mm o menos de 0.5 mm o menos de 0.1 mm se pueden utilizar, como pueden los rangos utilizar cualquiera de estos valores o los intermedios. Las distribuciones de longitud se pueden examinar como longitud promedio o porcentaje menor que una longitud blanco particular, por ejemplo, una longitud media (50% menor) o cualquier otro decil tal como 90%, 80%, 70%, etc. para cualquier longitud de blanco dada.

La libertad de fibra y la viscosidad de la lechada también se pueden utilizar como punto final para monitorizar la efectividad del tratamiento mecánico para reducir el tamaño de las fibras de celulosa. Como se anotó, la libertad disminuye con una refinación creciente. La viscosidad de la lechada se puede medir de cualquier manera conveniente, tal como mediante un viscómetro Brookfield en unidades de centipoises o segundos inversos (sec $^{-1}$).

Variaciones del proceso

En una realización de la invención el CNF se agrega al suministro para elaborar papel y se introduce en la caja de llegada. En referencia ahora a la Figura 6, se agrega celulosa nanofibrilada a un suministro 1.1. que consiste pero no se limita a fibras, minerales, químicos, tintes y agua. El suministro junto con la celulosa nanofibrilada es luego extruido como una lechada acuosa sobre un tamiz de malla de alambre 1.2 que rota, utilizando succión desde la parte de abajo con el finde desaguar el suministro 1.1. El suministro 1.1 de celulosa nanofibrilada aun contiene aproximadamente 80% de su agua es luego presurizado 1.3 con el fin de extraer más agua. El suministro y la celulosa nanofibrilada 1.1 es entonces secada con vapor 1.4 para retirar el resto desaguado del suministro 1.1. El suministro y la celulosa nanofibrilada 1.1. que contiene aun aproximadamente 80% de su agua es luego presionada 1.3 con el fin de extraer más agua. El suministro y la celulosa nanofibrilada 1.1. son luego secados con vapor 1.4 para retirar el agua restante que aún está contenida dentro del suministro. El suministro y la celulosa nanofibrilada 1.1. Pueden ser posteriormente encoladas, prerecubiertas o recubiertas 1.5 con el fin, pero no limitadas a almidón, para agregar resistencia al producto de papel final. El suministro y la celulosa nanofibrilada 1.1. es luego suavizada y densificada en la pila 1.6 de la calandria que produce un producto 1.7 de papel. El producto 1.7 de papel base se puede encolar, para recubrirlo o recubrir 1.8 en un segundo momento con materiales inorgánicos o de petróleo antes de la aplicación al recubrimiento 1.9 de silicona

Cuando se utiliza en el suministro, la dosis de carga o la concentración del CNF es de aproximadamente 0.5% a aproximadamente 20% con base en el peso seco de la fibra de pulpa. En términos de la industria papelera, esto es igual a desde aproximadamente 10 lbs/ton (5 g/kg) a aproximadamente 400 lbs/ton (200 g/kg). En otras realizaciones, la concentración de carga es de aproximadamente 50 lbs/ton (2.5%) aproximadamente 200 lbs/ton (10%) (100 g/kg)., o desde aproximadamente 75 lbs/ton (3.75 %) (37.5 g/kg) a aproximadamente 150 lbs/ton (7.5 %) (75 g/kg), con base en el peso seco de la fibra de pulpa.

En una realización alternativa de la presente invención mostrada en la Figura 7, la celulosa nanofibrilada no se agrega al suministro 1.1., sino que se agrega como un recubrimiento durante el encolado, prerecubrimiento, o etapa de recubrimiento 1.5. Las etapas restantes de la Figura 7 son esencialmente las mismas que aquellas descritas anteriormente en relación con la Figura 6.

Cuando se utilizan como un encolado, prerecubrimiento o recubrimiento, la concentración de CNF o la carga se expresa como peso “agregado” con base en el área de la lámina. La concentración del recubrimiento CNF es así de aproximadamente 0.2 g/m^2 a aproximadamente 15 g/m^2. En otras realizaciones, la concentración CNF o carga es de aproximadamente 0.5 g/m^2 a aproximadamente 10 g/m^2 o de aproximadamente 1.0 g/m^2 a aproximadamente 5 g/m^2.

En una realización adicional las nanofibrilas de celulosa (CNF) se pueden utilizar tanto en el suministro como en el encolado, prerecubrimiento o recubrimiento. Esto puede tener el beneficio agregado de reducir la carga o concentración de CNF a la mitad o más en cada etapa.

En cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas, el uso de celulosa nanofibrilada (CNF) permite la elaboración de papeles base antiadherentes con grados ligeramente refinados de pulpa, tales como las pulpas de fibras con una libertad CSF de más de 180, o más de 200. Ya que se requiere menos molienda de las pulpas de fibra. Segundo, el uso de pulpas de fibras menos refinadas puede mejorar la eficiencia del procesamiento. Aun cuando se agrega CNF al suministro, reduciendo de esta manera la libertad de la caja de llegada, la mayor libertad de partida permite la remoción más rápida y más fácil del agua y ahorra energía en las etapas de secado. Tercero, el uso de pulpas de fibra menos refinadas mejora la estabilidad dimensional y evita el desajuste por encogimiento entre los papeles antiadherentes y las capas secundarias aplicadas a esta.

Ventajas adiciónale pueden surgir porque las características superficiales más lisas y la porosidad inferior (permeabilidad al aire) del papel base permiten condiciones de calandrado medias y reducen o eliminan los tamaños superficiales y/o los prerecubrimientos logrando aun un desempeño de recubrimiento de silicona aceptable. También es probable que el uso de silicona reducido sea posibilitado por superficies más lisas. Una más baja opacidad del papel antiadherente también puede ser ventajosa en la medida en que este permite la detección mejorada de cuando se retira la etiqueta durante operaciones de aplicación de etiquetas de alta proporción.

Almidones y reticuladores

En algunas realizaciones, el almidón es agregado opcionalmente al suministro o recubrimiento de encolado junto con el CNF. La naturaleza del almidón no es crítica. El almidón, de maíz, papa, tapioca, y almidón de perla son todos almidones adecuados. El almidón puede ser no modificado o modificado y se puede utilizar de manera sencilla o en mezclas o dos o más de los mismos o diferentes tipos. Ejemplos no limitantes de almidones modificados o derivados incluyen almidón oxidado, tostado, catiónico, hidroxietilado, hidroxipropoxilado, carboximetilado, anhídrido octenil-succinico (OSA). Si una mezcla comprende dos almidones no modificados de diferentes fuentes o dos diferentes tipos de almidón modificado, o un almidón no modificado y uno modificado, la mezcla puede ser variada y virtualmente cualquier proporción, por ejemplo, proporciones que varían de 95: 5 a 5: 95.

El almidón, si se utiliza, se puede agregar al CNF en cantidades de aproximadamente 10% a aproximadamente 300% (3X) sobre una base de peso relativa al CNF. En algunas realizaciones, se puede utilizar almidón en cantidades de aproximadamente 50% a aproximadamente 150% con relación al peso del CNF. En otras realizaciones, el almidón se puede utilizar en cantidades en peso aproximadamente iguales como el CNF.

Si se utilizó almidón, también se puede utilizar un reticulador que ayude a enlazar los grupos hidroxilo del almidón con los grupos hidroxilo de las nanofibrilas de celulosa y puede así formar geles. Tales reticuladores son bien conocidos y no requieren ser descritos en detalle. Muchos reticuladores útiles son térmicamente curados y se benefician de una breve etapa de calentamiento (consistente con las recomendaciones del fabricante) que ayuda a la reticulacion. Uno de tales reticuladores es el CereGel™ A, Cerealus, LLC, Waterville, ME. El reticulador, cuando se utiliza puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 3% a aproximadamente 10%; o de aproximadamente 4% a aproximadamente 9%; o de aproximadamente 5% a aproximadamente 8%, en cada caso con base en el peso del almidón. Los almidones y los reticuladores son ingredientes opcionales en la mezcla de CNF si se agregan como un suministro o como un recubrimiento, como se describe con más detalle aquí.

Usos industriales de los papeles base antiadherentes

Los papeles base antiadherentes, como su nombre lo implica, sirven como una base para la cual se agrega un recubrimiento de un agente de liberación para formar un “papel antiadherente”. Los papeles antiadherentes, a su vez, sirven como un sustrato para una capa secundaria en muchas aplicaciones. Ejemplos de sustratos con capas

secundarias incluyen, por ejemplo, las etiquetas adhesivas sensibles a la presión, tales como las etiquetas para nombres de las bien conocidas etiquetas Avery™ o Dennison™ utilizadas en muchas oficinas de negocios, así como también los “sustratos de moldeo” para películas poliméricas o termoplásticas industriales. En otras aplicaciones, el papel antiadherente se puede utilizar sin una capa secundaria, por ejemplo con ciertos procesos de alimentos, tales como copas de horneado y láminas o intercapas entre los alimentos tajados.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la invención. A lo largo de todos los ejemplos y en esta solicitud, los estándares TAPPI se refieren al estándar publicado por la asociación técnica de la industria de pulpa y papel, y a las versiones corrientes al momento de la presentación

Ejemplo 1: Papeles base antiadherentes hechos con nanofibrilas de celulosa

Este ejemplo demuestra el método mejorado de producir papeles base antiadherentes de acuerdo a los métodos de la invención.

El grado de sinergia de la pulpa del norte kraft blanqueada, producida por Sappi Fine Papers Norte América es una mezcla de 85% kraft de madera dura y 15% de pulpa kraft de madera blanda, se refinó en un refinador de laboratorio PFI. El grado de refinación es un parámetro clave para producir los mayores grados de papel. Los papeles antiadherentes, tales como la base antiadherente Kraft Supercalandrada (SCK) y la base Glassine típicamente utilizan suministros que contienen fibras altamente refinadas comparadas con las refinadas en un refinador de laboratorio PFI. El grado de refinación es un parámetro clave para producir los mayores grados de papel. Los papeles antiadherentes, tales como la base antiadherente Kraft Supercalandrada (SCK) y la base Glassine típicamente utilizan suministros que contienen fibras altamente refinadas comparadas con los papeles de publicación, tales como el de Lámina Libre no Recubierta (UFS). Los niveles de refinación relativos típicamente utilizados para estos grados de papel se anotan en la Tabla 1. Las muestras de fibras se recolectaron después de 4,000, 7,000 y 10,000 revoluciones en el refinador PFI, que corresponde respectivamente a los papeles grado UFS, SCK y Glassine. Estas muestras de fibra produjeron pulpas con libertades de fibra de 295 ml, 165 ml y 105 ml, respectivamente, medidas mediante el Método Estándar TAPPI T-227 de la medición de la libertad Estándar Canadiense de la pulpa. Muestras de las láminas manuales A, B y C se produjeron de estas muestras de pulpa de acuerdo con el Método de TAPPI T-205, pero es un peso base de 60lbs/3000 pies^2 (97.6 g/m^2).

Las fibras refinadas a 4000 revoluciones en el refinador PFI (grado UFS) también fueron mezcladas con nanofibrilas (CNF) de celulosa de acuerdo con una realización de la invención. El CNF se produjo en la planta piloto de nanofibrila de celulosa en la universidad de Maine. La pulpa de sinergia se procesó hasta que el contenido de finos fue de 90% sobre la base de longitud- peso medida por el analizador de fibra Morphi TechPap.

Para la muestra D, se agregó CNF a la pulpa refinada a una concentración de carga de 100 lbs/ton (ppt) (50 g/kg) de fibra seca. Para las muestras CNF se mezcló en CNF con una cantidad igual en peso de almidón. El almidón fue una mezcla de 80% de almidón de maíz de perla no modificado y 20% de almidón de maíz catiónico, ambos fabricados por Tate & Lyle, Decatur IL. El CNF y la mezcla de almidón, el 3% de los sólidos, se calentó a aproximadamente 200º F (93.3 grados Celcius) durante 30 minutos, cocinando completamente el almidón. Un agente de reticulación, el CereGel A, Cerealus, LLC, Waterville, ME, se agrega a la mezcla bajo agitación moderada a una proporción de 7% en peso con base en la masa del almidón en la mezcla. Esta mezcla final fue entonces utilizada como un aditivo de suministro a 100 (Muestra E) (50 g/kg) o 200 (Muestra F) lbs/ton (100 g/kg) de fibra.

[0068]Las láminas manuales A a F se produjeron de seis conjuntos de suministros como se listó en la Tabla 1. No se aplicaron encolados o prerecubrimientos de superficie. Una lista de las propiedades determinada para cada conjunto de ensayo, y una referencia a los métodos de ensayo específicos utilizados, se lista en la Tabla 2.

Tabla 1: Lista de láminas Manuales Producidas

Id de la Muestra	Descripción de la Muestra	Nivel de Refinación PFI revs	Carga CNF, ppt	Carga de almidón, CNF, ppt	Comentario
A	refinación UFS	4000	0	0	Nivel de refinación UFS típico
B	Refinación SCK	7000	0	0	Nivel de refinación SCK típico

Id de la Muestra	Descripción de la Muestra	Nivel de Refinación PFI revs	Carga CNF, ppt	Carga de almidón, CNF, ppt	Comentario
C	Refinación Glassine	10000	0	0	Nivel de refinación Gassine típico
D	UFS 100 ppt CNF	4000	100	0	
E	UFS 100 PPT CNF-almidón	4000	0	100	
F	UFS 200 ppt CNF-almidón	4000	0	200	

Tabla 2: Propiedades ensayadas

Propiedad	Unidades	Método de Ensayo Estándar TAPPI
Densidad Aparente	Lbs/0.001 pulgadas	T-220
Porosidad Gurley	Segundos/100 cc de aire	T-460
Suavidad	Micrómetros, 10 kg de presión de fijación, respaldo suave	T-555
Encogimiento	%	T-476
Opacidad	%	T-425

Los datos del Ejemplo 1 se presentan en las Figuras 1 a 4 y la Tabla 3 adelante. Los primeros tres puntos de datos en la Figura 1 muestran que en la medida en que la refinación se incrementa 4,000 a 10,000 revoluciones PFI la porosidad del papel disminuye significativamente, tal como se representa al incrementar la Porosidad Gurley. Cuando se agregan nanofibrilas de celulosa a las fibras ligeramente refinadas (4,000 revoluciones PFI) a 100 ppt (50 g/kg) (Muestra D), la porosidad del papel disminuye a un nivel en el rango SCK y los papeles antiadherentes de Glassine. En otra realización de la invención, el CNF tratado con almidón agregado entonces al suministro disminuyó adicionalmente la porosidad del (es decir, más alta Porosidad Gurley) y, a la carga de 200 ppt (100 g/kg) (Muestra F), está más allá del nivel logrado por los niveles de refinación Glassine (10,000 revoluciones PFI). Nótese que debido a la combinación de peso igual, 200 ppt (100 g/kg) de CNF- almidón (Muestra F) contiene la misma cantidad de CNF como 100 ppt (50 g/kg) de CNF solo (Muestra D).

La densidad de la lámina es también una propiedad importante para los papeles base antiadherentes. La pulpa altamente refinada ha sido tradicionalmente utilizada para lograr densidades de láminas altas requeridas para los papeles base antiadherentes. La Figura 2 muestra el impacto que la refinación tiene sobre la densidad de la lámina, medida mediante la densidad aparente, y como la adición de CNF a papel menos refinado puede desarrollar densidades de lámina comparables con las refinaciones SCK (7,000 revoluciones PFI), aun con pulpa ligeramente refinada. La Figura 2 también muestra que la adición del almidón CNF a pulpa ligeramente refinada puede incrementar la densidad de la lámina más allá de aquella lograda con niveles muy altos de refinación (10,000 revoluciones PFI).

Otra ventaja de esta invención es la estabilidad dimensional mejorada, medida mediante encogimiento de lámina que está inversamente relacionada con la estabilidad dimensional. Las pulpas altamente refinadas como la SCK y la Glassine generalmente tienen más pobre estabilidad dimensional que las pulpas menos refinadas como la UFS. Esto es importante en aplicaciones de etiquetas donde la lámina de cara es generalmente producida con fibras ligeramente refinadas, similares a aquella de la UFS, mientras que la base antiadherente se produce con pulpa altamente refinada para generar la densidad de lámina de alta y baja porosidad, creando un desfase de encogimiento potencial. La Figura 3 muestra como se incrementa el encogimiento de la lámina rápidamente con la refinación creciente. La adición de CNF con o sin adición de almidón, para pulpa ligeramente refinada incrementa el encogimiento de lámina, pero menor de refinarla sola, resulta en un papel base antiadherente que contiene CNF que es más estable dimensionalmente que la técnica anterior. Este hecho se demuestra mediante los datos. Aunque los

valores % de encogimiento difieren un poco de aquellos de la Tabla A, se cree que esto se debe a la naturaleza de lámina manual de estas muestras preparadas en líneas piloto más lentas en lugar de los productos comercialmente producidos.

La suavidad de la superficie del papel es otra propiedad importante de los papeles antiadherentes. Una superficie suave generalmente requiere que sea aplicada menos silicona para impartir las características necesarias antiadherentes y el desempeño de uso final. La silicona es el componente más costoso en los papeles antiadherentes y por lo tanto su uso eficiente es crítico para controlar los costes de elaboración. La refinación no es solo muy efectiva para controlar la suavidad del papel en un rango bajo de libertad corrientemente utilizado en la elaboración de papeles base antiadherentes, como se evidencia mediante la Figura 4. Sin embargo, la adición de nanofibrilas de celulosa, con y sin adición de almidón, se encontró que mejora significativamente la suavidad (es decir, la Suavidad de la Superficie de Impresión Parker Inferior del papel base antiadherente.)

La opacidad de los papeles también se reduce utilizando el CNF y las formulaciones de almidón de CNF de la presente invención.

Este efecto es modesto, sin embargo, en los pesos de base mayor de estas láminas manuales.

Los datos seleccionados de varios de los papeles de ensayo no recubiertos del Ejemplo 1 se recolectan en la Tabla 3.

Tabla 3: Datos Seleccionados del Ejemplo 1

ID de Muestra	Descripción de la Muestra	Densidad Aparente (lbs/mil) (kg/m)	Porosidad de Gurley (seg)	Suavidad PPS-10 (micrómetros)	Encogimiento (%)	Opacidad (%)
A	Refinación UFS	17.6 (314300)	120	1.89	4.26	-
B	Refinación SCK	18.0 (321443)	438	1.90	5.61	73.40
C	Refinación Glassine	18.3 (326800)	1262	2.00	6.30	-
D	UFS 100 ppt CNF	18.0 (321443)	739	1.63	5.12	73.18
E	UFS 100 PPT CNF-almidón	18.0 (321443)	531	1.68	4.94	72.28
F	UFS 200 ppt CNF-almidón	18.5 (330372)	1580	1.60	5.12	72.02

Ejemplo 2: Desempeño de los papeles antiadherentes

Este ejemplo demuestra el desempeño mejorado de los papeles de base antiadherente producidos de acuerdo con la invención.

Dos papeles de base antiadherentes se produjeron en la máquina de papel piloto en la Universidad de Maine. Ambos papeles se produjeron de una mezcla de 30% de pulpa kraft de madera suave blanqueada del norte y 70% de pulpa kraft de madera dura blanqueada del norte y a un peso básico nominal de 50 lbs/3000 pie^2 (81.4 g/m^2). El primer papel, Control Marcado en la Tabla 3, se hizo de un suministro de fibra que estaba fuertemente refinado dando como resultado una libertad de caja de llegada de 95 ml (Método Estándar TAPPI T-227 Libertad Estándar Canadiense). El segundo papel, marcado CN200 en la Tabla 3, se hizo de acuerdo a una realización de la invención en la cual la mezcla CNF-almidón, (como se describió en el Ejemplo 1 anterior) se agregó al suministro de fibra en la proporción de carga de 200 lbs/ton (100 g/kg) de fibra. La pulpa kraft fue mucho menos refinada que aquella utilizada para la elaboración del papel de control, que dio como resultado una libertad de caja de llegada de 200 ml. La libertad de caja de llegada superior le permite al agua ser retirada de la red formadora más fácilmente y ofrece la oportunidad de incrementar la proporción de producción, reducir el uso de energía o la combinación de ambas. Estos dos papeles, a los cuales no se le aplicó encolado de superficie o prerecubrimientos, fueron entonces calandrados con línea de unión suave caliente con una línea de unión única por lado a 180 grados Fahrenheit (82.2 grados Celcius) y 500 (87.6 N/mm), 1,500 (262.69 N/mm) y 3,000 libras/pulgada lineal (pli) (525.38 N/mm).

Los resultados de ensayo de los dos papeles base antiadherentes no recubiertos se dan en la Tabla 3. Todos los ensayos se efectuaron de acuerdo con los Métodos de Ensayo Estándar TAPPI referenciados en el Ejemplo 1. El modo de liberación hecho de acuerdo con la invención mostró una densidad de lámina mejorada, porosidad uy estabilidad dimensional sobre el papel de control aún con menos refinación de la pulpa Kraft que resulta en mayor libertad de caja de llegada.

Tabla 3: Resultados de Ensayo de Los Papeles Base

Propiedad	Control	CN 200
Densidad Aparente (lb/0.001 pulgadas) (kg/m^3)	14.0 (8.97x10^2)	14.2 (9.10x10^2)
Propiedad	Control	CN 200
Porosidad Gurley (Segundos/100 cc de aire)	300	700
Encogimiento (%)	7.5	7.2

Ambos papeles de base antiadherente fueron entonces recubiertos superficialmente con silicona de cura térmica a un peso de recubrimiento de 0.71 lbs/3000 pie^2 (1.16 g/m^2) y curados. Una mancha de tinte neocarmín se aplicó entonces a la superficie de silicona durante aproximadamente 2 minutos y luego se retiró. La cantidad de mancha que se muestra a través del anverso del papel es una indicación de la capacidad de evitar que el adhesivo traspase “el papel antiadherente”. El recubrimiento de silicona y/o la transferencia de adhesivo es la principal fuente de los problemas de uso finales, particularmente en aplicaciones de etiqueta sensibles a la presión.

El papel base de antiadherente que contiene CNF- almidón producido de acuerdo con la invención demostró una capacidad notoria y no esperaba para evitar que el teñido de ensayo penetre el papel antiadherente recubierto con silicona comparado con el papel de control. (Ver Figura 5). El brillo del papel de control como se midió utilizando El Método de Ensayo Estándar TAPPI T-452, fue solamente de 29.7% comparado con 77.5% para el papel CN200 indicando que mucho más del Método de Ensayo TAPPI T-437. Se determinó que el área penetrada fue 2.7 veces mayor para la lámina de control comparado con la muestra que contiene CNF- almidón (3.2% de penetración vs. 1.2% de penetración).

REIVINDICACIONES

1. Un método parta producir un papel base antiadherente, el método comprende,

a. Elaborar un papel base antiadherente con un suministro elaborador de papel que tiene una libertad de fibra (CSF) de 180 ml o mayor;

b. Presionar el suministro en una red de papel.

c. Secar la red presionada; y

d. Calandrar la red para formar un papel base antiadherente

e. En donde el papel base antiadherente se elabora con celulosa nanofibrilada agregada al papel base antiadherente por medio de al menos uno de: (i) la incorporación del suministro a una concentración de carga de aproximadamente 50 (25 g/kg) a aproximadamente 150 lbs/ton (75 g/kg), y (ii) recubrir sobre la red de papel a una proporción de recubrimiento de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 12 g/m^2.

2, El método de la reivindicación 1, en donde dichas celulosa nanofibrilada se mezcla con un carbohidrato tal como almidón para ayudar en la dispersión dentro del suministro.

3. El método de la reivindicación 1, en donde dichas celulosa nanofibrilada es primero reticulada para formar un hidrogel antes de ser agregada al suministro.

4. El método de la reivindicación 1, que comprende además recubrir el papel base antiadherente con el agente antiadherente para formar un papel antiadherente.

5. El método de la reivindicación 1, en donde la celulosa nanofibrilada se agrega al papel base antiadherente por medio de recubrirlo sobre una red parcialmente secada de papel a una proporción de recubrimiento de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5 g/m^2.

6. Un suministro para producir un papel base antiadherente, el suministro comprende:

a. Una pulpa elaboradora de papel que tiene una libertad de fibra inicial (CSF) de 180 ml o mayor; y

b. Celulosa nanofibrilada a una concentración de carga de desde 10 (5 g/kg) a aproximadamente 400 lbs/ton (200 g/kg)

7. El suministro de la reivindicación 6, en donde dichas celulosa nanofibrilada se pre mezcla con un carbohidrato tal como almidón para ayudar en la dispersión dentro del suministro.

8. El suministro de la reivindicación 7, en donde el almidón se selecciona de papa no modificada, maíz, almidones de perla o tapioca, o almidones modificados.

9. El suministro de la reivindicación 7, en donde dicha celulosa nanofibrilada se retícula primero para formar un hidrogel antes de ser agregada al suministro.

10. Un papel base antiadherente elaborado mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

11. Un papel antiadherente fabricado mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, recubierto además con un agente antiadherente.

12. Un papel antiadherente fabricado utilizando el suministro de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, y además recubierto con un agente antiadherente.

13. Una base de papel antiadherente que comprende una composición fibrosa que incluye desde aproximadamente 0.5% a 20% de nanofibrilas de celulosa (CNF) con base en el peso seco de la composición fibrosa, el resto de la composición fibrosa es papel de pulpa menos refinado, caracterizado porque, cuando no se encola ni se recubre, este tiene al menos dos de las siguientes propiedades:

a. una Porosidad Gurley de al menos 300 segundos;

b. una estabilidad dimensional caracterizada por el encogimiento menor de 10%;

c. una suavidad PPS (S-10) menor de aproximadamente 2 micrómetros;

d. una densidad aparente de al menos aproximadamente 18.0; y

e. una resistencia caracterizada por una penetración de tinte oscuro de (i) no más de aproximadamente 3% del área lateral del anverso teñida mediante tinte en un ensayo de estimación de suciedad; o (ii) una reducción en la reflactancia o brillo de no mas de aproximadamente 20%

14. Un papel base antiadherente de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por tener

a. las propiedades de porosidad y de suavidad;

b. Las propiedades de porosidad y estabilidad dimensional;

c. las propiedades de resistencia y suavidad; o

d. la porosidad de al menos 400 segundos.

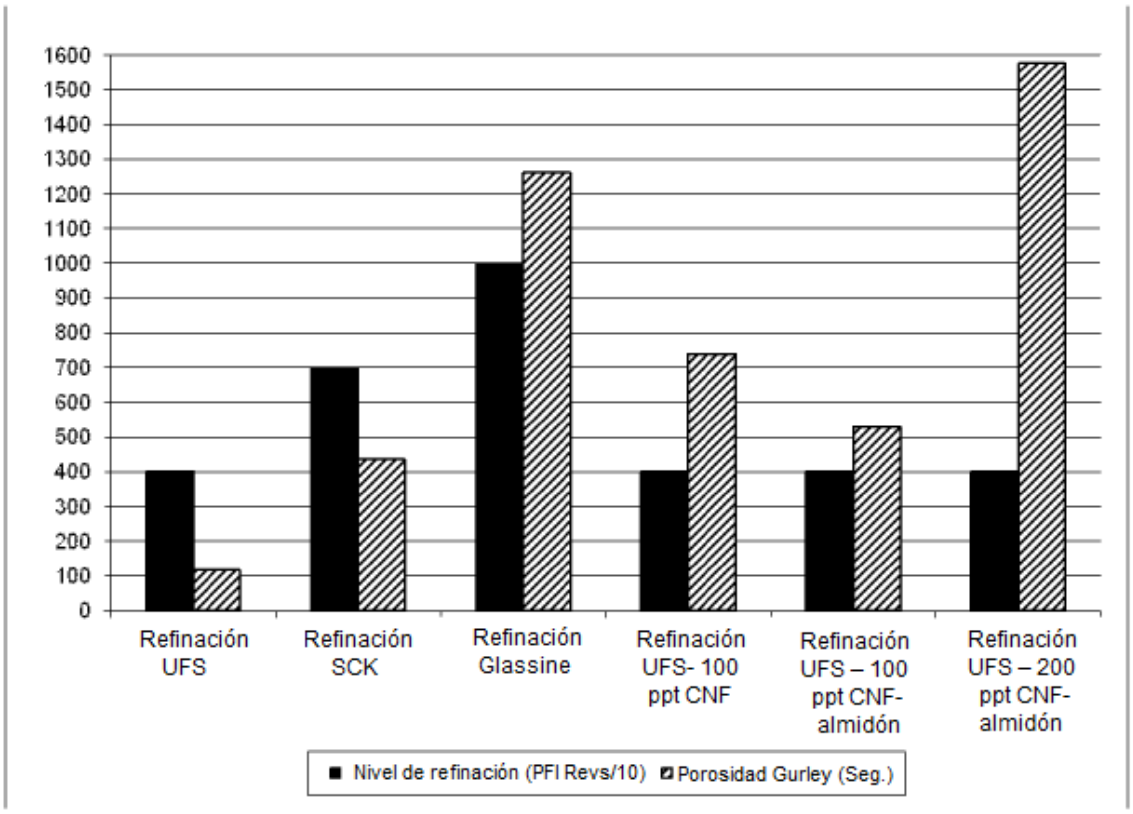

1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Refinación UFS
Refinación SCK
Refinación Glassine
Refinación UFS- 100 ppt CNF
Refinación UFS – 100 ppt CNF-almidón
Refinación UFS – 200 ppt CNF-almidón
Nivel de refinación (PFI Revs/10)
Porosidad Gurley (Seg.)

Figura 1

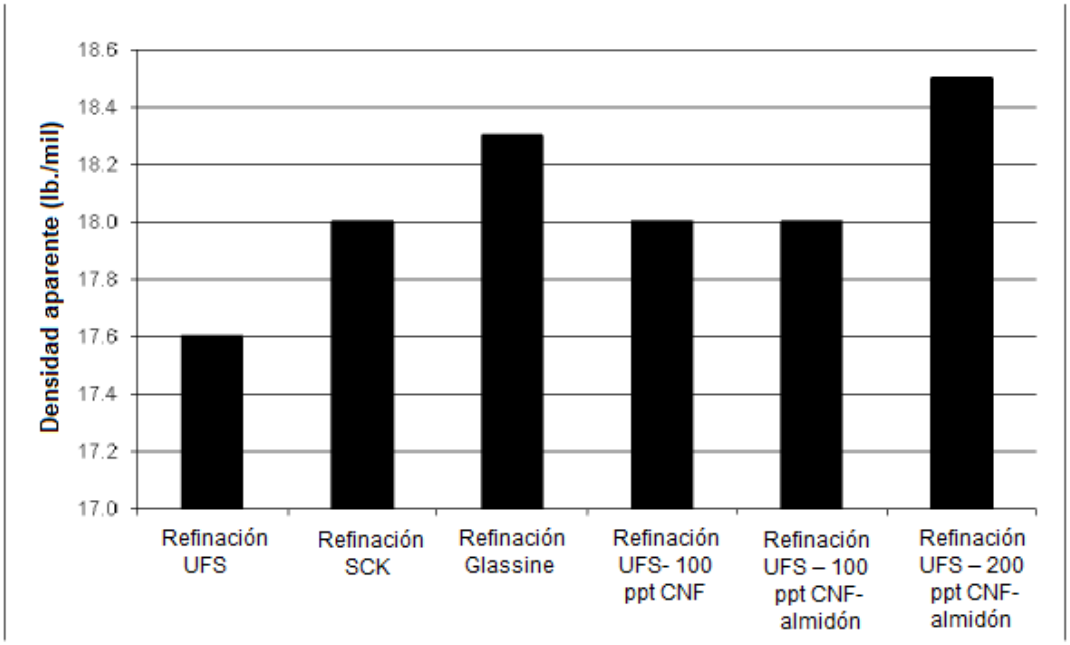


Figura 2

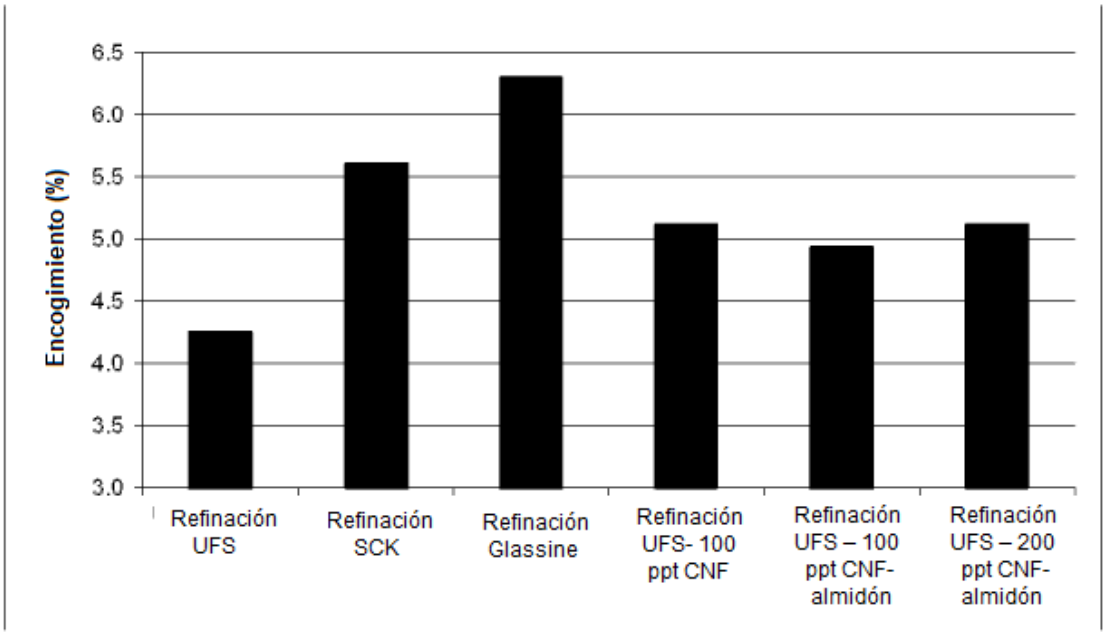


Figura 3

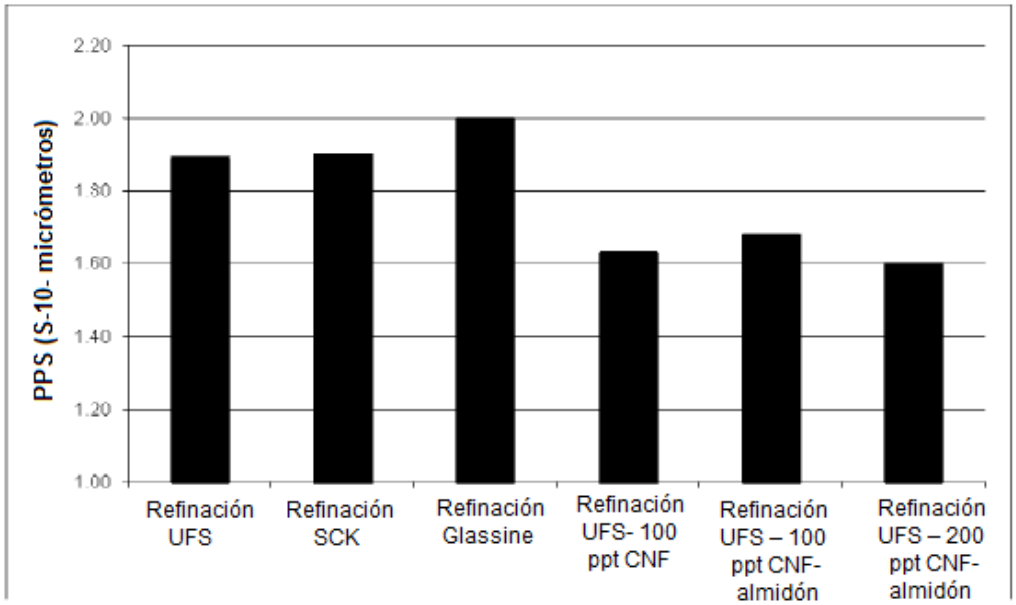
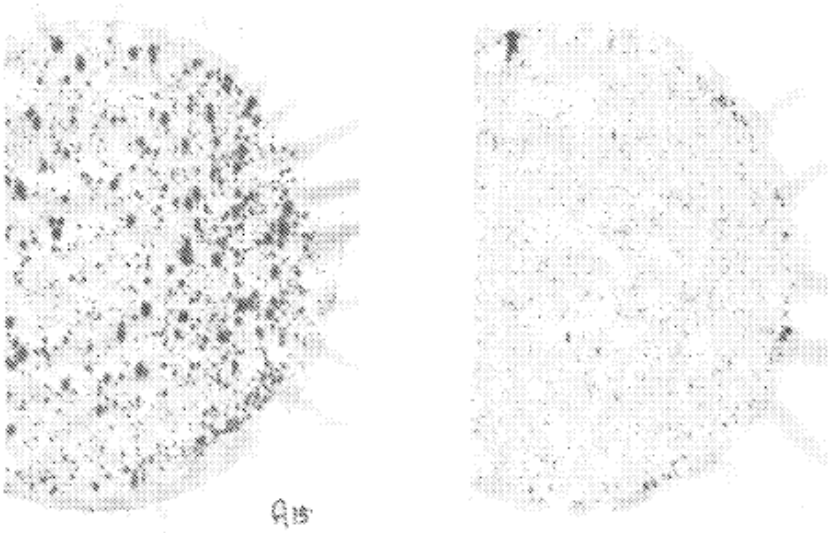


Figura 4



Base de control antiadherente Base antiadherente con CNF- almidón

Figura 5

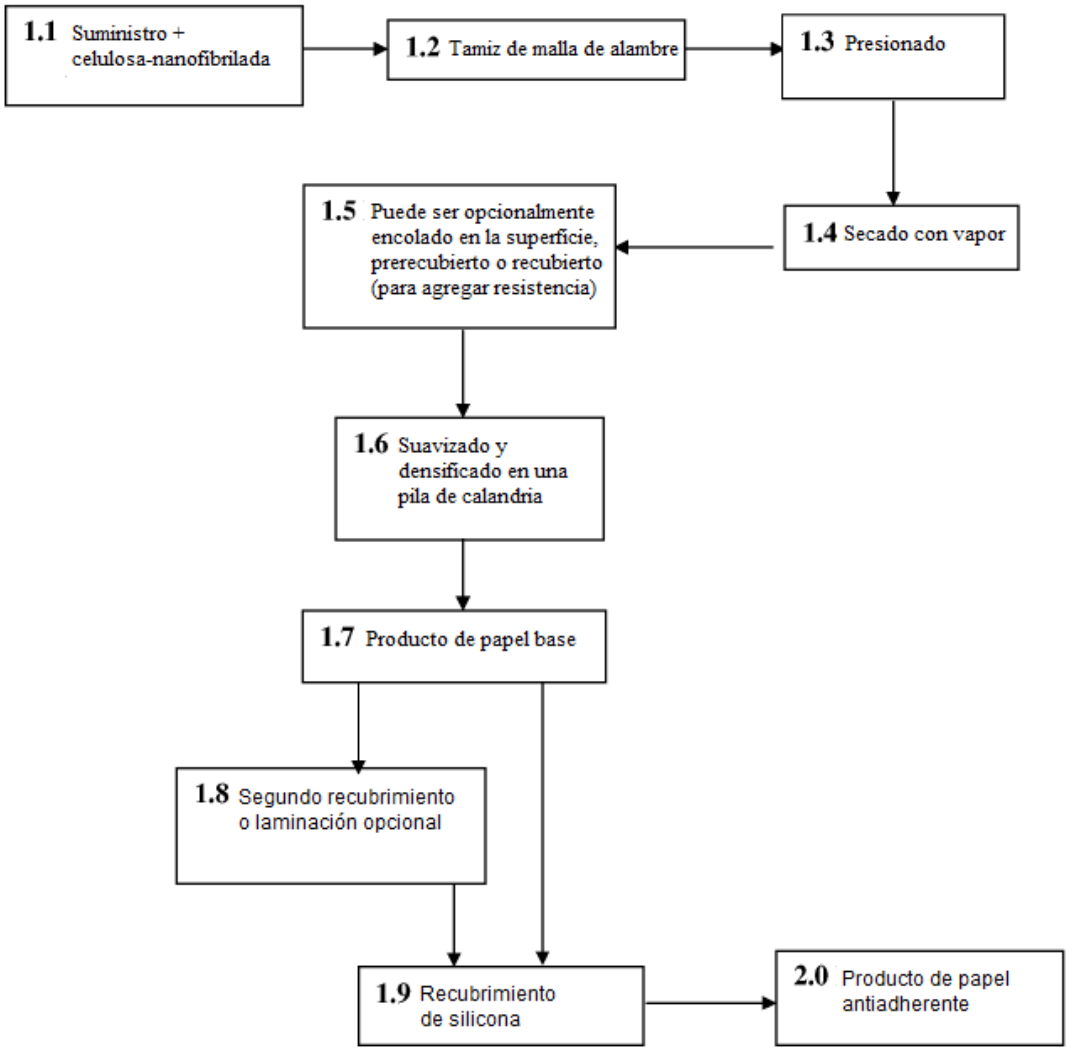

1.1 Suministro + celulosa-nanofibrilada
1.2 Tamiz de malla de alambre
1.3 Presionado
1.4 Secado con vapor
1.5 Puede ser opcionalmente encolado en la superficie, prerecubierto o recubierto (para agregar resistencia)
1.6 Suavizado y densificado en una pila de calandria
1.7 Producto de papel base
1.8 Segundo recubrimiento o laminación opcional
1.9 Recubrimiento de silicona
2.0 Producto de papel antiadherente

Figura 6

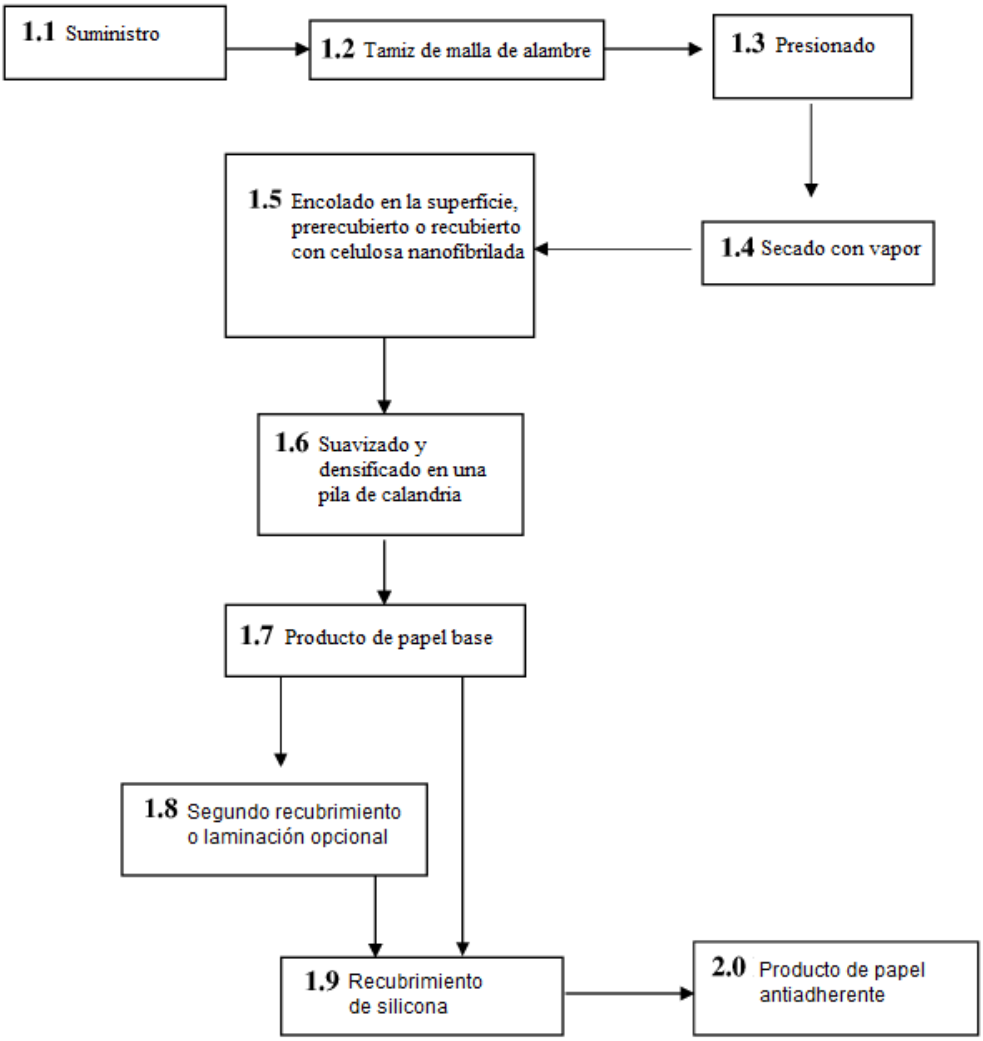

1.1 Suministro
1.2 Tamiz de malla de alambre
1.3 Presionado
1.4 Secado con vapor
1.5 Encolado en la superficie, prerecubierto o recubierto con celulosa nanofibrilada
1.6 Suavizado y densificado en una pila de calandria
1.7 Producto de papel base
1.8 Segundo recubrimiento o laminación opcional
1.9 Recubrimiento de silicona
2.0 Producto de papel antiadherente

Figura 7