

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 173**

51 Int. Cl.:

D21H 17/69 (2006.01)

D21H 27/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2012** **E 12722954 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016** **EP 2702205**

54 Título: **Pigmentos inorgánicos tratados que tienen flujo en masa mejorado, y su uso en suspensiones de papel**

30 Prioridad:

28.04.2011 US 201161480108 P

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

17.05.2016

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US**

72 Inventor/es:

**KRAITER, DANIEL, C.;
DIEBOLD, MICHAEL, P. y
BELL, TIMOTHY, A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 570 173 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

Pigmentos inorgánicos tratados que tienen flujo en masa mejorado, y su uso en suspensiones de papel

Antecedentes de la descripción

Campo de la descripción

- 5 La presente descripción se refiere a pigmentos inorgánicos tratados, más particularmente dióxido de titanio tratado, que tiene un flujo en masa mejorado; un procedimiento para su preparación; y su uso en suspensiones de papel.

Descripción de la técnica relacionada

Los pigmentos de dióxido de titanio se usan en muchas aplicaciones. Una aplicación particular que exige resistencia a la luz es el uso en el papel incorporado en laminados de papel para aplicaciones decorativas.

- 10 Los laminados de papel son en general bien conocidos en la técnica, siendo adecuados para diversos usos que incluyen mesas y escritorios, encimeras, paneles de pared, revestimientos de suelos, vajillas, aplicaciones para exteriores y similares. Los laminados de papel tienen tal amplia variedad de usos porque puede hacerse que sean extremadamente duraderos, y también puede hacerse que se asemejen (tanto en apariencia como en textura) a una amplia variedad de materiales de construcción, incluyendo madera, piedra, mármol y baldosa, y pueden ser
15 decorados para llevar imágenes y colores.

Típicamente, los laminados de papel se preparan a partir de papeles impregnando los papeles con resinas de diversas clases, ensamblando varias capas de uno o más tipos de papeles de laminado, y consolidando el ensamblaje en una estructura central unitaria mientras se convierte la resina en un estado curado. El tipo de resina y papel de laminado usados, y la composición del ensamblaje final, son dictados generalmente por el uso final del
20 laminado.

Los laminados de papel decorativo se pueden preparar utilizando una capa de papel decorado como capa de papel superior en la estructura central unitaria. El resto de la estructura central comprende típicamente diversas capas de papel de soporte, y puede incluir una o más capas intermedias altamente opacas entre las capas decorativa y de soporte para que la apariencia de las capas de soporte no impacte de manera adversa en la apariencia de la capa
25 decorativa.

Los laminados de papel se pueden producir por procedimientos de laminación tanto de baja como de alta presión.

Se pueden emplear diversos métodos para proporcionar laminados de papel por laminación a baja presión. Por ejemplo, se puede usar una prensa de ciclo rápido, de abertura simple, donde una o más láminas de papel saturadas de resina son laminadas a una lámina de contrachapado, aglomerado de partículas o aglomerado de
30 fibras. Se puede usar un "laminador continuo", donde una o más capas del papel saturado con resina son prensadas en una estructura unitaria según se mueven las capas a través de un equipo de laminación continua entre placas, rodillos o correas. Alternativamente, se puede prensar una lámina laminada (hoja continua o cortada a tamaño) sobre un aglomerado de partículas o de fibras, etc., y usarse una "línea de cola" para unir la lámina laminada al aglomerado. También se pueden emplear prensas de abertura simple o múltiple que contengan varios laminados.

35 En la preparación de laminados de papel por laminación a alta presión, una pluralidad de láminas son impregnadas con una resina termoendurecible y apiladas en relación superpuesta, opcionalmente con una lámina decorativa colocada por encima. Este ensamblaje es consolidado después por calor y presión a presiones de al menos aproximadamente 3.447 kPa (500 psi). De manera general, se forma a un tiempo más que un laminado insertando una pluralidad de ensamblajes de láminas en una pila, estando cada ensamblaje separado por un medio liberable que permite separar los laminados individuales después de la consolidación por calor y presión. Los laminados así
40 formados son unidos después a un sustrato, tal como contrachapado, aglomerado duro, aglomerado de partículas, aglomerado de fibras, materiales compuestos y similares, mediante el uso de adhesivos tales como adhesivos de contacto, urea-formaldehído, colas blancas (emulsiones de poli(acetato de vinilo)), pegamentos termofusibles, formaldehído fenólico o de resorcinol, epoxi, alquitrán de hulla, colas animales y similares.

45 Se ha encontrado deseable durante la producción de tales laminados, bien por procedimientos de laminación de baja o bien de alta presión, comunicar características resistentes a la abrasión a la parte de la superficie decorativa del laminado para aumentar la utilidad de tales laminados en aplicaciones de uso final tales como mesas y encimeras, paneles de pared y revestimientos de suelos. Tal resistencia a la abrasión puede ser comunicada, por ejemplo, a laminados de papel por medio de una lámina superpuesta aplicada que proporciona una barrera sobre la
50 lámina impresa. Si la lámina impresa es decorativa, la capa superpuesta debe ser sustancialmente transparente. También se han aplicado revestimientos de resinas resistentes a la abrasión a la superficie del laminado.

También se ha encontrado deseable comunicar propiedades de barrera contra la humedad a la base de tales laminados de papel, lo que puede hacerse uniendo una capa de barrera contra la humedad a la base del laminado.

Se pueden encontrar ejemplos de tales laminados de papel, por ejemplo, en los documentos USRE30233,

US4239548, US4599124, US4689102, US5425986, US5679219, US6287681, US6290815, US6413618, US6551455, US6706372, US6709764, US6761979, US6783631 y US2003/0138600.

5 Los papeles en tales laminados de papel comprende generalmente una lámina basada en pulpa de celulosa, impregnada con resina, estando la pulpa basada predominantemente en maderas duras tales como eucalipto, a veces en combinación con pequeñas cantidades de pulpas de madera blanda. Se añaden pigmentos (tales como dióxido de titanio) y cargas en cantidades generalmente hasta, e incluyendo, aproximadamente 45% en peso (basado en el peso seco total antes de la impregnación con la resina) para obtener la opacidad requerida. También se pueden añadir otros aditivos tales como agentes de resistencia a la humedad, de retención, de apresto (interno y superficial) y de fijado según se requiera para conseguir las propiedades finales deseadas del papel. Las resinas usadas para impregnar los papeles incluyen, por ejemplo, ftalatos de dialilo, resinas de epóxido, resinas de urea formaldehído, copoliésteres de urea-ésteres de ácido acrílico, resinas de melamina formaldehído, resinas de melamina fenol formaldehído, resinas de fenol formaldehído, poli(met)acrilatos y/o resinas de poliésteres insaturados.

10 Se pueden encontrar ejemplos de papeles usados en laminados de papel en los documentos US6599592, US5679219, US6706372 y US6783631.

15 Como se indicó anteriormente, el papel comprende típicamente varios componentes que incluyen, por ejemplo, diversos pigmentos, agentes de retención y agentes de resistencia a la humedad. Los pigmentos, por ejemplo, comunican propiedades deseadas tales como opacidad y blancura al papel final, y un pigmento usado habitualmente es el dióxido de titanio, que es, en un sentido relativo, caro por naturaleza. Se añaden auxiliares de retención a fin de minimizar las pérdidas de dióxido de titanio y otros componentes finos durante el procedimiento de fabricación del papel, lo que añade coste, como lo hace el uso de otros aditivos tales como agentes de resistencia a la humedad.

20 Existe una necesidad de un pigmento inorgánico tal como dióxido de titanio que tenga mayor densidad aparente, características de flujo mejoradas y que sea más fácil de manipular en la preparación de suspensiones de papel.

Compendio de la descripción

25 En un primer aspecto, la descripción proporciona una suspensión de papel que comprende pulpa de papel y un pigmento inorgánico tratado, en donde el pigmento inorgánico tratado comprende un pigmento inorgánico, y en particular un pigmento de dióxido de titanio, en donde el pigmento inorgánico, y en particular un pigmento de dióxido de titanio, comprende un área de superficie del pigmento de aproximadamente 30 a aproximadamente 75 m²/g; más típicamente aproximadamente 40 a aproximadamente 70 m²/g; y aún más típicamente aproximadamente 45 a aproximadamente 65 m²/g, y lo más típicamente aproximadamente 50 a aproximadamente 60 m²/g, en donde la superficie del pigmento se trata con un agente de tratamiento orgánico que comprende un polialcanol-alcano o una polialcanol-amina, presente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,5%, más típicamente al menos aproximadamente 1,8% y aún más típicamente al menos aproximadamente 2%; en donde el pigmento inorgánico tratado, y en particular pigmento de dióxido de titanio, tiene un RHI (índice de agujero de rata) de aproximadamente 7 a aproximadamente 11, más típicamente aproximadamente 7 a aproximadamente 10, y aún más típicamente aproximadamente 7 a aproximadamente 9.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de función de flujo que representa la resistencia cohesiva (fc) desarrollada en respuesta a la tensión de compactación (Sigma1).

Descripción detallada de la descripción

45 La descripción se refiere a un procedimiento para tratar un pigmento inorgánico, típicamente un pigmento de dióxido de titanio, para formar un pigmento capaz de ser dispersado en un fundido polimérico, una suspensión de papel o una composición de revestimiento que se puede usar como pintura o como tinta. El tratamiento orgánico en el pigmento tratado puede estar presente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,5% en peso, más típicamente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,8% en peso, y lo más típicamente en la cantidad de al menos aproximadamente 2% en peso, en base al peso total del pigmento tratado. Además, estos pigmentos tratados muestran características de flujo mejoradas, generalmente menos grumos y tienen un RHI, índice de agujero de rata, de aproximadamente 8 a aproximadamente 11, más típicamente aproximadamente 8 a aproximadamente 10, y aún más típicamente aproximadamente 7 a aproximadamente 9.

50 Pigmento tratado:

Se contempla que cualquier pigmento inorgánico se beneficiará del tratamiento de superficie de esta descripción. Por pigmento inorgánico se pretende describir un material en partículas inorgánico que llega a dispersarse uniformemente en todo un fundido polimérico, una suspensión de papel o resina de revestimiento, y comunica color y opacidad al fundido polimérico, suspensión de papel o resina de revestimiento. Algunos ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, ZnS, TiO₂, CaCO₃, BaSO₄, ZnO, MoS₂, sílice, talco o arcilla.

En particular, el dióxido de titanio es un pigmento especialmente útil en los procedimientos y productos de esta descripción. El pigmento de dióxido de titanio (TiO₂) útil en la presente descripción puede estar en la forma cristalina de rutilo o de anatasa. Se prepara habitualmente mediante un procedimiento con cloruro o bien un procedimiento con sulfato. En el procedimiento con cloruro, se oxida TiCl₄ a pigmentos de TiO₂. En el procedimiento con sulfato, se disuelven ácido sulfúrico y mena que contiene titanio, y la disolución resultante va a través de una serie de etapas para dar TiO₂. Tanto el procedimiento con sulfato como con cloruro se describen en mayor detalle en "The Pigment Handbook", Vol. 1, 2ª Ed., John Wiley & Sons, NY (1988). El pigmento puede ser un pigmento o nanopartícula.

Por "pigmento" se pretende describir que los pigmentos de dióxido de titanio tienen un tamaño medio menor que 1 µm. Típicamente, los pigmentos tienen un tamaño medio de aproximadamente 0,020 a aproximadamente 0,95 µm, más típicamente, aproximadamente 0,050 a aproximadamente 0,75 µm y lo más típicamente aproximadamente 0,075 a aproximadamente 0,60 µm, medido mediante un analizador de tamaños de partícula Horiba LA300.

El pigmento de dióxido de titanio puede ser dióxido de titanio sustancialmente puro o puede contener otros óxidos metálicos, tales como sílice, alúmina, circonia. Otros óxidos metálicos pueden llegar a incorporarse en los pigmentos, por ejemplo, co-oxidando o co-precipitando compuestos de titanio con otros compuestos metálicos. Si se co-oxida o co-precipita, puede estar presente hasta aproximadamente 20% en peso del otro óxido metálico, más típicamente, 0,5 a 5% en peso, lo más típicamente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5% en peso, en base al peso total del pigmento.

El pigmento de dióxido de titanio también puede soportar tratamientos de superficie con uno o más óxidos metálicos. Estos tratamientos se pueden aplicar usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Ejemplos de tratamientos con óxidos metálicos incluyen sílice, alúmina y circonia, entre otros. Tales tratamientos pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso, en base al peso total del pigmento, típicamente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12% en peso, más típicamente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso.

El pigmento inorgánico puede tener un área de superficie de aproximadamente 30 a aproximadamente 75 m²/g; más típicamente aproximadamente 40 a aproximadamente 70 m²/g; y aún más típicamente aproximadamente 45 a aproximadamente 65 m²/g, y aún más típicamente aproximadamente 50 a aproximadamente 60 m²/g.

Los pigmentos de esta descripción pueden ser tratados con tratamientos orgánicos de superficie tales como un polialcanol-alcano o una polialcanol-amina. Algunos ejemplos de polialcanol-alcanos incluyen trimetilol-propano, trimetilol-etano, glicerol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, pentaeritrol, etc. Algunos ejemplos de polialcanol-amina incluyen 2-amino-2-metil-1-propanol, trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, 1-amino-2-propanol o 2-aminoetanol. El tratamiento orgánico de superficie está presente en las cantidades de al menos aproximadamente 1,5% en peso, más típicamente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,8% en peso, y lo más típicamente en la cantidad de al menos aproximadamente 2% en peso, en base al peso total del pigmento tratado. Cantidades de tratamiento orgánico de superficie que son más que 10% pueden causar formación de polvo excesiva, cambio de color y dilución innecesaria del TiO₂.

Opcionalmente, se precipitan óxidos hidratados sobre las partículas base de TiO₂ o partículas de TiO₂ que han sido revestidas con partículas inorgánicas. Tales óxidos hidratados son sílice, alúmina, circonia o similares. Estos se pueden añadir antes o bien después de la adición de partículas inorgánicas. Si los óxidos hidratados se añaden antes de la adición de partículas inorgánicas, entonces se puede usar una etapa de filtración y lavado antes de la adición de partículas inorgánicas para suspensiones coloidales que pueden ser sensibles a floculación. Es típico que las partículas inorgánicas se añadan antes de que los óxidos hidratados sean precipitados para anclar más las partículas inorgánicas a la superficie del TiO₂. Por ejemplo, el método para precipitar el óxido hidratado se describe en la patente de EE.UU. N° Re 27.818 y la patente de EE.UU. N° 4.125.412. Al precipitar los óxidos hidratados, se añade silicato de sodio y se neutraliza con un ácido tal como HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ o similares y después se añade aluminato de sodio y se neutraliza con ácido. Son adecuados otros medios de alúmina hidratada precipitada, tales como neutralización de sulfato de aluminio o cloruro de aluminio usando una base tal como NaOH. La cantidad de óxido hidratado puede variar de aproximadamente 0 a aproximadamente 16%, en base al peso total del pigmento de TiO₂ revestido. Son cantidades típicas aproximadamente 0 a aproximadamente 8% en peso de sílice, más típicamente aproximadamente 0 a aproximadamente 4% en peso de sílice, y aproximadamente 0 a aproximadamente 8% en peso de alúmina, más típicamente aproximadamente 0 a aproximadamente 3% en peso de alúmina. El orden de adición no es particularmente crítico, sin embargo la precipitación de alúmina, si se añade, es la última adición preferida. Las etapas de acabado convencionales tales como filtración, lavado, secado y molienda son conocidas, y se llevan a cabo posteriormente. El producto resultante es pigmento acabado, seco, que es útil para aplicaciones de uso final y/o se pueden usar para preparar una suspensión que es útil para aplicaciones de uso final.

Después del tratamiento húmedo inorgánico, el pigmento se lava y se filtra para retirar sales. El procedimiento se hace en un filtro rotatorio o una prensa de filtro. La pasta del filtro se seca después en un secador de pulverización o instantáneo y la descarga del secador se desaglomera en un molino de martillos. El pigmento se transporta neumáticamente a un molino de energía fluida, p.ej., micronizador, donde se hace la etapa de desaglomeración final. El tratamiento orgánico se puede hacer pulverizando alcanol-alcano o alcanol-amina (puro o como una disolución

acuosa) en varias ubicaciones: sobre la pasta del filtro antes del molino de martillos, en el micronizador (entrada principal, tobera de chorro y/o salida principal). La adición puede tener lugar exclusivamente en una ubicación o en más que una ubicación, simultáneamente.

Propiedades de la partícula de TiO₂ tratada

- 5 Aunque los pigmentos se utilizan en última instancia por su capacidad para proporcionar color u opacidad a revestimientos o bienes manufacturados tales como papel o piezas de plástico, las propiedades de manipulación en masa del pigmento seco antes de su incorporación en un procedimiento son importantes.

10 La densidad aparente suelta determina el tamaño del envase necesario para contener una masa especificada de pigmento, y pigmentos con densidades aparentes excesivamente bajas pueden no llenar contenedores de envío (tales como camiones) hasta sus límites de peso especificados, dando como resultado costes de transporte. En el sitio de consumición, los pigmentos de baja densidad aparente requieren recipientes de almacenamiento más grandes para la misma masa, aumentando los costes de capital. Se usan habitualmente alimentadores de husillo en el procesamiento de pigmentos, y su rendimiento es determinado por la densidad del pigmento. Un alimentador existente apropiado para un pigmento puede no ser capaz de alimentar un segundo pigmento con densidad
15 aparente excesivamente baja a la velocidad requerida. Ciertos procedimientos para la incorporación de pigmento a sistemas poliméricos altamente cargados (mezclas maestras) utilizan extrusores o mezcladores discontinuos (tales como mezcladores Banbury) cuya capacidad de rendimiento está limitada por el desplazamiento volumétrico de la máquina. Un pigmento con baja densidad aparente no llena tales máquinas eficazmente, dando como resultado una reducción de la capacidad de procesamiento del pigmento.

20 La resistencia de un pigmento seco a fluir por gravedad determinará el tipo de equipo (silos, transportadores y alimentadores) necesario para un almacenamiento y recuperación fiable. Pigmentos con propiedades de flujo excepcionalmente deficientes pueden causar bloqueos en silos y sistemas de manipulación destinados a polvos de mejor fluidez. Se puede esperar que un pigmento con propiedades de flujo superiores fluya de manera más fiable a través de un equipo existente, y pueda reducir la inversión necesaria para nuevos equipos limitando la necesidad de rasgos especiales para promover el flujo. La exactitud de la dispensación (dosificación) del pigmento por
25 alimentadores "de pérdida de peso" será aumentada por una capacidad de fluir mejorada, dado que el pigmento fluiría de manera más uniforme a través del equipo. De manera similar, algunos procedimientos de mezcla tienen lugar más fácilmente si el pigmento se dispersa fácilmente (es decir, tiene poca cohesión) cuando se mezcla entre otros ingredientes.

30 La capacidad de fluir se determina en la práctica por el cociente de la resistencia cohesiva del pigmento, que une las partículas entre sí e impide el flujo, y la densidad aparente, que promueve el flujo bajo fuerzas gravitacionales. Las propiedades de resistencia cohesiva y densidad aparente compactada deben ser medidas bajo condiciones de carga apropiadas. Usando teoría de diseño de silos (véase *Powders and Bulk Solids: Behavior, Characterization, Storage and Flow*, por Dietmar Schulze, 2007 (versión inglesa), Springer, ISBN 978-3-540-73767-4) se puede calcular el
35 tamaño de la salida del silo necesario para descarga fiable por gravedad. Este tamaño de la salida podría ser el requerido para impedir formación de puentes (también conocido como formación de arcos o de domos) o formación de agujeros de rata (también conocido como formación de tubos). Debido a la naturaleza de los patrones de flujo que se encuentran en la manipulación de pigmentos, los problemas de formación de agujeros de rata son dominantes, con lo que los métodos para predecir el tamaño requerido de la salida para impedir la formación de
40 agujeros de rata son muy útiles. La propensión a la formación de agujeros de rata, conocido también como índice de agujero de rata (RHI) puede ser medida directamente con el indexador Johanson Hang-Up (Johanson Innovations, San Luis Obispo, CA). El pigmento inorgánico tratado, y en particular pigmento de dióxido de titanio, tiene un RHI (índice de agujero de rata) de aproximadamente 7 a aproximadamente 11, más típicamente aproximadamente 7 a aproximadamente 10, y aún más típicamente aproximadamente 7 a aproximadamente 9. La propensión a la
45 formación de agujeros de rata también se puede calcular a partir de medidas de resistencia cohesiva hechas con dispositivos celulares de cizallamiento, tales como la Celda de Cizallamiento Jenike o el medidor de Cizallamiento en Anillo Schulze (ambos disponibles en Jenike and Johanson, Inc, Tyngsboro, MA).

50 El tratamiento del pigmento inorgánico de esta descripción no sólo ayuda a la procesabilidad de sólidos en partículas disminuyendo la energía superficial de las partículas, sino también puede aumentar la densidad aparente, lo que es beneficioso para la manipulación y envasado del pigmento. El nivel de tratamiento orgánico para conseguir una cobertura sustancialmente uniforme de al menos una monocapa alrededor de cada partícula de pigmento debe ser proporcional al área de superficie del pigmento. Cuanto más alta es el área de superficie, más alta es la demanda del tratamiento orgánico.

55 El RHI para el pigmento tratado de esta descripción es notablemente bajo. La densidad aparente es ligeramente más alta que la del pigmento no tratado. El RHI es proporcional al cociente de la resistencia cohesiva dividida por la densidad aparente, con tanto la fuerza como la densidad medidas bajo niveles especificados de tensión de compactación:

$$\text{RHI} = \frac{\text{resistencia cohesiva}}{\text{densidad aparente}} \times \text{constante}$$

5 Dado que para el pigmento tratado de esta descripción el RHI es apreciablemente más bajo, y la densidad aparente es sólo ligeramente mayor que las cantidades correspondientes para el pigmento no tratado, la resistencia cohesiva debe ser considerablemente baja. La medida de la resistencia cohesiva independiente de la medida del RHI mostró una diferencia importante entre el pigmento tratado de esta descripción y el pigmento estándar (no tratado). Polvos con valores bajos de resistencia cohesiva son a menudo más fáciles de alimentar de manera precisa con alimentadores de husillo y también más fáciles de mezclar en estado seco con otros polvos.

Suspensiones de papel

10 La presente descripción proporciona un pigmento de dióxido de titanio para uso en la preparación de laminados de papel. En el procedimiento de preparación de laminados de papel, se preparan laminados de papel que contienen usualmente dióxido de titanio como agente para potenciar la opacidad y el brillo del papel. El dióxido de titanio puede ser mezclado primero con agua y se controla el pH para formar una suspensión. Esta suspensión puede ser añadida después a la mezcla de agua y materias primas (pulpa, pigmentos, compuestos químicos, cargas, etc.) en la máquina de papel que es convertida al final en papel seco.

15 En esta descripción, el pigmento de dióxido de titanio puede ser tratado con óxidos de metales tales como fósforo o aluminio, etc. Una fuente de fósforo es típicamente ácido fosfórico. Sin embargo, el pigmento puede ser tratado con cualquier fuente adecuada de fósforo, tal como sales de tetrapirofosfato, sales de hexametáfosfato, y sales de tripolifosfato. Una fuente de aluminio es típicamente aluminato de sodio. Sin embargo, el pigmento puede ser tratado con cualquier fuente adecuada de aluminio alternativa. El tratamiento superficial del pigmento de la presente descripción puede oscilar en composición de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4% en peso de P, reportado como P₂O₅ y aproximadamente 4 a aproximadamente 6% en peso de Al, reportado como Al₂O₃. Más típica es una composición de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,2% en peso de P, reportado como P₂O₅ y aproximadamente 4,6 a aproximadamente 5,4% en peso de Al, reportado como Al₂O₃.

25 El pigmento de esta descripción puede comprender un punto isoelectrónico de pH aproximadamente 5,4 a aproximadamente 6,7, y un potencial zeta a pH = 9,0 menor que aproximadamente 40 mV negativos, típicamente de aproximadamente 40 mV negativos a aproximadamente 50 mV negativos.

El pigmento de esta descripción puede estar caracterizado por su resistencia a la luz en una estructura laminada. La resistencia a la luz es la capacidad del pigmento, incorporado en un laminado, de resistir un cambio de color significativo tras una exposición prolongada a la luz ultravioleta.

30 El pigmento según la presente descripción se puede preparar como sigue:

a. Se prepara una suspensión de dióxido de titanio en agua mezclando 4 partes de dióxido de titanio en peso en una base seca, y el pH de esta suspensión se ajusta a 7 usando una base. Una base adecuada es hidróxido de sodio. La cantidad de agua en la suspensión no es crítica, siempre y cuando sea lo suficientemente fluida para proporcionar una buena mezcla mientras se añaden los agentes de tratamiento. Por ejemplo, en un procedimiento de fabricación de dióxido de titanio de cloruro, se puede usar la suspensión de descarga del reactor de oxidación como suspensión para el tratamiento.

b. La suspensión de la etapa a. se calienta a aproximadamente 40°C.

40 c. Se añaden al menos una fuente de fósforo y al menos una fuente de aluminio a la suspensión calentada. Típicamente se añaden ácido fosfórico y aluminato de sodio. La fuente de fósforo y la fuente de aluminio pueden ser añadidas simultáneamente. Por ejemplo, materiales para el tratamiento pueden ser 2,05 partes de 85% en peso de ácido fosfórico, 6,66 partes de disolución de aluminato de sodio a una concentración de 400 g por litro, y ácido. Un ácido adecuado es ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico se puede usar en una concentración de 10-40% en peso de HCl. En una realización, el ácido fosfórico y el aluminato de sodio se añaden simultáneamente y a una velocidad para mantener el pH de la suspensión a aproximadamente 7 hasta que las 2,05 partes del ácido fosfórico han sido añadidas a la suspensión. También se añaden aquí los tratamientos superficiales orgánicos de esta descripción. En otra realización, al menos una parte de la fuente de aluminio para reacción con la fuente de fósforo se añade primero, y la fuente restante de aluminio y el ácido se añaden a velocidades tales que el pH de la suspensión es mantenido en 7. Por ejemplo, al menos una parte de la disolución acuosa de aluminato de sodio para reacción con el ácido fosfórico para formar fosfato de aluminio se añade primero, y la disolución de aluminato de sodio restante (el resto de las 6,66 partes) y el ácido se añaden a velocidades tales que el pH de la suspensión es mantenido en 7. Se continúa esta adición hasta que as las 6,66 partes del aluminato de sodio han sido añadidas, y la mezcla se agita durante 10 a 30 minutos.

Después la mezcla se seca y se trata térmicamente como conoce un experto en la técnica.

La resistencia a la luz de un panel laminado construido a partir de papel de decoración es una propiedad sumamente

- deseada, compartida ampliamente entre los productores de paneles laminados. Dicho en forma simple, la resistencia a la luz se refiere a la resistencia de un panel laminado a cambiar de color, o “fotoagrisarse”, tras una exposición prolongada a la luz. Los métodos usados para comunicar resistencia a la luz a un pigmento de dióxido de titanio incluyen tratamientos tanto térmicos como químicos. Un pigmento estable a la luz puede exhibir una resistencia a la luz mejorada correspondiente a una disminución en ΔE^* (cambio de color) de al menos aproximadamente 40% en comparación con calidades de pigmento no tratadas.
- Usando una estrategia térmica para la resistencia a la luz, es crítico mantener un tiempo a una temperatura específica mínima para obtener el nivel deseado de resistencia a la luz. El tratamiento térmico puede ser controlado así por equipos tales como un transportador neumático calentado, horno rotatorio o cualquier entorno tal que consiga el mismo efecto conocido por un experto en la técnica. En el contexto de la invención descrita, usar una vía térmica para la resistencia a la luz precedería necesariamente a la aplicación del tratamiento orgánico, a fin de evitar las temperaturas y condiciones que promoverían probablemente la combustión/oxidación indeseada del tratamiento orgánico, dando como resultado propiedades perjudiciales como el amarilleo del pigmento, en combinación con la destrucción del agente de tratamiento orgánico.
- Además de la resistencia a la luz, se ha encontrado también que los pigmentos tratados térmicamente de esta descripción retienen en gran medida su brillo, que se determina comparando L^* (un componente del sistema de medida del color CIE $L^* a^* b^*$, ampliamente usado) de laminados blancos preparados con el pigmento tratado y el no tratado.
- La vía química para la resistencia a la luz ha demostrado ser más económica en comparación con el procedimiento térmico descrito. Usando esta estrategia, la pasta del filtro húmeda puede ser tratada por diversas sales inorgánicas que contienen nitrato, tales como nitrato de aluminio, sodio o amonio. Así, se puede comunicar resistencia a la luz en un punto en el procedimiento de producción que precede a o es concurrente con la aplicación del tratamiento orgánico, evitando la penalización de tiempo necesario y los costes energéticos asociados con los ciclos de calentamiento y enfriamiento de la estrategia del tratamiento térmico.
- El pigmento de este procedimiento puede ser típicamente dispersable en agua, no requiriendo ninguna adición aparte del ajuste del pH para formar suspensiones estables que comprenden hasta 80% de sólidos y que exhiben excelente resistencia a la luz según los métodos usados en la evaluación de las propiedades de papeles de decoración y laminados de papel. El método para preparar los papeles de decoración o laminados de papel no es crítico en el rendimiento del pigmento de la presente descripción.
- En los laminados de alta presión típicos de la descripción, los laminados son producidos prensando varios papeles impregnados dispuestos en capas. La estructura de estos materiales laminados moldeados consiste en general en una capa transparente (capa superpuesta) que produce una estabilidad superficial extremadamente alta, un papel decorativo impregnado con una resina sintética y uno o más papeles kraft impregnados con una resina fenólica. Se puede usar aglomerado de fibras y aglomerado de partículas moldeados o contrachapado como sustrato.
- El papel decorativo base contiene una mezcla de pigmentos del pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción. La cantidad de dióxido de titanio en la mezcla de pigmentos puede ser hasta 55% en peso, en particular de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso o de 20 a aproximadamente 45% en peso, en base al peso del papel. La mezcla de pigmentos puede contener cargas tales como sulfuro de cinc, carbonato de calcio, caolín o mezclas de los mismos.
- Se puede usar pulpa de madera blanda (pulpa de fibras largas) o pulpa de madera dura (pulpa de fibras cortas) o una combinación de las mismas como pulpa de celulosa para producir el papel decorativo en masa.
- También se pueden usar resinas de resistencia a la humedad bien conocidas en la técnica de la fabricación de papel laminado.
- El papel decorativo en masa se puede producir en equipos típicos bien conocidos en la técnica de la fabricación de papel laminado por el procedimiento de alta presión.
- El papel decorativo base puede ser impregnado con la dispersión de resina sintética convencional, típicamente una dispersión acuosa de resina de melamina-formaldehído. La cantidad de resina introducida en el papel decorativo base por impregnación puede oscilar de 25 a 30% en base al peso del papel.
- Después de secar, el papel impregnado puede ser también revestido e impreso, y ser aplicado después a un sustrato tal como un tablero de madera.
- En los ejemplos que siguen, las descripciones de realizaciones ilustrativas y típicas de la presente descripción no pretenden limitar el alcance de la descripción. Se pueden emplear diversas modificaciones, construcciones alternativas y equivalentes sin apartarse del espíritu real y alcance de las reivindicaciones adjuntas. En una realización, las películas de revestimiento pueden estar sustancialmente exentas de otros colorantes convencionales y contener únicamente los pigmentos de dióxido de titanio tratados de esta descripción.

Métodos de ensayo

Medida de la densidad aparente (BD) suelta:

5 La densidad aparente (BD) suelta se midió como la densidad aparente de llenado más suelto cuando se dejó sedimentar un material sólo por gravedad. La densidad aparente suelta utilizada en estos ejemplos se midió usando un cazo tamizador Gilson Company que tenía un volumen de 150,58 cm³. El material fue tamizado a mano a través de un tamiz de malla 10 (2 mm) sobre el cazo tarado hasta que se sobrellenó. Después el exceso de producto por encima del borde del cazo se retiró cuidadosamente usando la cuchilla de una espátula grande a un ángulo de 45° de la horizontal, teniendo cuidado de no empujar el contenido del cazo. Después se pesó el cazo y la densidad aparente suelta se calculó entonces dividiendo el peso del pigmento en el cazo por el volumen del cazo. Cada medida se repitió 3 veces y se reportó la media.

Medida del índice de agujero de rata (RHI):

15 Usando un indexador Johanson Hang-Up (Indexador) de Johanson Innovations, Inc, el parámetro medido conocido como índice de agujero de rata (RHI) describe el grado de dificultad que se puede esperar al manipular un pigmento seco en situaciones de flujo gravitatorio, tal como contenedores, tolvas y alimentadores. El Indexador comprime una masa conocida de pigmento en una celda cerrada hasta que la tensión de compactación corresponde a la esperada en un contenedor o silo de 3,05 m (10 pies) de diámetro. Después mide el volumen del pigmento compactado y la fuerza necesaria para presionar un punzón a través del pigmento compactado. A partir de estos datos, el ordenador interno del Indexador calcula la densidad aparente compactada y la tensión necesaria para cizallar el pigmento a la tensión de compactación especificada. A partir de estos parámetros, se genera el índice RHI. El RHI es un predictor del tamaño de la salida del contenedor necesario para impedir la formación de agujeros de rata, una obstrucción típica del flujo que se produce en la manipulación de pigmentos. Valores más grandes del RHI implican peores propiedades de flujo del pigmento. Las unidades son lineales, con lo que un pigmento con un RHI 50% más alto puede requerir una salida del silo 50% más grande para fluir de manera fiable por gravedad.

Ensayo de resistencia cohesiva (Cizallamiento en Anillo de Schulze)

25 El medidor del cizallamiento en anillo de Schulze, descrito en el estándar ASTM D 6773, es un dispositivo para medir la resistencia de un polvo al cizallamiento mientras está confinado bajo un nivel especificado de tensión de compactación. También puede medir el volumen (e inferir la densidad aparente) de la muestra mientras realiza el ensayo. Se cargan muestras de pigmento en una celda de ensayo, que se pesa después y se coloca en el medidor. El medidor controlado por ordenador (Schulze RST-01-pc) procede después, mediante una serie de cargas y acciones de cizallamiento, a crear una colección de puntos de datos de cizallamiento. Estos puntos forman un lugar de fluencia que es interpretado posteriormente por medio de círculos de Mohr para generar la resistencia a la fluencia (fc) no confinada correspondiente a un nivel particular de tensión de compactación, conocida como tensión principal mayor. La resistencia a la fluencia no confinada es un descriptor de la capacidad de un polvo cohesivo, comprimido, de resistir el flujo. Se pueden realizar ensayos adicionales bajo otros niveles de tensión para crear lugares de fluencia adicionales, dando como resultado un gráfico (conocido como función de flujo) de resistencia a la fluencia no confinada en función de la tensión principal mayor. A partir de tales datos, es posible comparar la cohesividad de dos polvos si fueran a ser sometidos a condiciones de carga prescritas, o comparar sus propensiones a la formación de agujeros de rata.

Medida del área de superficie

40 El área de superficie del pigmento se midió usando el método BET de nitrógeno de 5 puntos usando el instrumento Micrometrics Tristar* 3000 Gas Adsorption y una unidad de secado de muestras Vac-Prep (Micrometrics Instrument Corp., Norcross, GA).

Medida del contenido de carbono

45 Se realizó un análisis de carbono en cada muestra de partícula seca usando el Analizador LECO CS 632 (LECO Corp. St. Joseph, MI).

Ejemplos

Ejemplo 1:

50 Se trató una muestra de TiO₂ de rutilo con 10,2% de sílice y 6,4% de alúmina según el procedimiento descrito anteriormente. El pigmento tratado se filtró, se lavó y se secó, y se añadieron 1.500 g a un cazo metálico revestido de papel de aluminio, limpio y seco. Se pulverizó sobre el pigmento una disolución de trimetilolpropano (TMP) al 50% en peso en alcohol etílico desde una botella pulverizadora limpia, pequeña. A fin de asegurar que la superficie del pigmento se cubrió tan uniformemente como era posible, la masa del pigmento se mezcló y se volteó con una cuchara metálica limpia y seca. Después, se repitió varias veces la adición de la disolución de TMP/alcohol etílico hasta que se añadieron un total de 60 gramos de disolución. El cazo se colocó en una campana ventilada y se dejó secar el pigmento al aire durante 48 horas. Se usó un mezclador V-cone para romper cualesquiera trozos del

pigmento tratado con TMP como sigue: volteo en V-cone + barra intensificadora durante 10 minutos seguido de volteo en V-cone durante sólo 5 minutos.

5 La muestra se molió en seco en un micronizador de 20,3 cm (8 pulgadas) a una relación vapor a pigmento (S/P) de 4 y una temperatura de vapor de 300°C. El producto se ensayó en cuanto a área de superficie, contenido de carbono, índice de agujero de rata, % de residuo en criba de malla 10 (2 mm) y densidad aparente, con los resultados mostrados en la Tabla 1. El producto también se ensayó en cuanto a resistencia cohesiva, con los resultados mostrados en la Figura 1.

Ejemplo 2:

10 Se repitió el Ejemplo 1, con las siguientes excepciones: se añadieron 2.000 g de este pigmento a un cazo metálico revestido de papel de aluminio, limpio y seco, en lugar de 1.500 g, y se trató con un total de 40 gramos de la disolución de TMP/alcohol etílico en lugar de 60 gramos. El producto se ensayó en cuanto a área de superficie, contenido de carbono, índice de agujero de rata, % de residuo en criba de malla 10 (2 mm) y densidad aparente, con los resultados mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1:

15 Se repitió el Ejemplo 2, con las siguientes excepciones: no se añadió disolución de TMP/alcohol etílico al pigmento tratado y no se requirió por tanto secado. El producto se ensayó en cuanto a área de superficie, contenido de carbono, índice de agujero de rata, % de residuo en criba de malla 10 (2 mm) y densidad aparente, con los resultados mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2:

20 Una muestra de TiO₂ de rutilo comercial que tenía el siguiente tratamiento con óxidos, 10,2% de sílice y 6,4% de alúmina y sin tratamiento orgánico, se ensayó en cuanto a área de superficie, contenido de carbono, índice de agujero de rata, % de residuo en criba de malla 10 (2 mm) y densidad aparente. Los resultados se muestran en la Tabla 1. El producto también se ensayó en cuanto a resistencia cohesiva, con los resultados mostrados en la Figura 1.

25 Ejemplo 3:

Se repitió el Ejemplo 2, con las siguientes excepciones: se añadieron un total de 64 gramos de disolución de TMP/alcohol etílico. El producto se ensayó en cuanto a área de superficie, contenido de carbono, índice de agujero de rata, % de residuo en criba de malla 10 (2 mm) y densidad aparente, con los resultados mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1:

Muestra	% de TMP*	Área de superficie BET (m ² /g)	RHI a partir del Indexador Johanson**	Criba en malla 10 (2 mm), % de nódulos blandos	Densidad aparente suelta (g/cc)
E1	1,90	56,4	8,35	1,0	0,3686
E2	0,94	52,9	8,59	1,0	0,4088
EC1	0,0	56,39	12,20	1,3	0,3084
EC2	0,0	54,99	12,88	1,4	0,4051
E3	1,58	59,1	7,18	4,2	0,3899
* calculado a partir del contenido de carbono					
** media de dos medidas independientes					

30 Las muestras E1, E2 y E3 muestran valores sustancialmente mejorados (es decir, reducidos) de RHI frente a los ejemplos comparativos EC1 y EC2. Las densidades aparentes sueltas producidas por los ejemplos generalmente igualan o superan a las medidas para los ejemplos comparativos. Debe apuntarse que la muestra EC2 experimentó una manipulación mínima en el ensayo, y se podía esperar que conservara alguna consolidación (agrupación) y densificación previas asociadas con su manipulación anterior. La proporción del pigmento que eran nódulos blandos
35 no es digna de atención para ensayos realizados a esta escala.

Se usó un medidor de cizallamiento en anillo Schulze para medir la resistencia cohesiva de dos muestras de pigmento, la primera ensayada como se describe en esta descripción (E1) y la segunda sin el tratamiento adicional (EC2). Los resultados se muestran en la Figura 1. En todos los niveles de tensión de consolidación (Sigma 1), el pigmento tratado exhibió valores más bajos de resistencia a la fluencia no confinada, fc.

40

Ejemplo 4:

Se prepara una suspensión de los pigmentos tratados descritos en el Ejemplo 1 mezclando los pigmentos con agua y ajustando el pH a 9,0-9,2. Se preparan cupones laminados a alta presión a partir de esta suspensión de pigmentos tratados. Los cupones laminados se preparan sumergiendo tiras de 5,08 x 17,8 cm (2 x 7 pulgadas) de papel de filtro
5 Whatman #1 en un baño de resina que contiene una disolución acuosa al 50% de una resina de melamina-formaldehído estándar y la cantidad apropiada de suspensión de pigmentos. Esta mezcla puede contener 9% de pigmento de TiO₂ en peso, 45% de agua, y 45% de melamina formaldehído. El exceso de suspensión en la superficie del papel sumergido se retira con una varilla de plástico. El papel impregnado se seca al aire durante un mínimo de 10 min y se calienta después en una estufa durante 7 minutos a 110°C. El laminado se construye
10 colocando los siguientes sustratos, enumerados de abajo a arriba, entre dos placas de prensado de acero:

A) LÁMINA SUPERPUESTA SIMPLE

B) LÁMINA DE SOPORTE BLANCA SIMPLE

C) TRES LÁMINAS DE PAPEL KRAFT

D) LÁMINA DE SOPORTE BLANCA SIMPLE

15 E) SEIS PARES DE TIRAS DE 5,08 X 7,62 CM (2 X 3 PULGADAS) IMPREGNADAS CON SUSPENSIÓN DE TIO₂ (CADA PAR APILADO UNO SOBRE EL OTRO), DISPUESTAS LADO CON LADO EN REJILLA 2X3.

F) LÁMINA SUPERPUESTA SIMPLE

El "sandwich" anterior se coloca en una prensa calentada a 149°C (300°F) y se aplican 248 MPa (36.000 psi) de presión durante 6 min. Después de este periodo la prensa se enfría hasta por debajo de 46,1°C (115°F), la presión se descarga, y el sandwich de papel laminado se retira. Este sandwich se corta en cupones de 15,2 x 5,08 x 7,62 cm
20 (6 x 2 x 3 pulgadas), cuyos colores L* a* b* iniciales individuales se registran. Después los cupones se exponen a una cámara de luz de temperatura y humedad controladas, como la producida por un fadeómetro Atlas modelo ci3000, Atlas Material Testing Company, Chicago, IL, durante 72 h. Se registra el color L* a* b* para cada cupón después de su retirada, y se calcula el valor ΔE^* a partir de las medidas de color iniciales y finales.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una suspensión de papel que comprende pulpa de papel y un pigmento inorgánico tratado, en donde el pigmento inorgánico tratado comprende un pigmento inorgánico que tiene un área de superficie de pigmento de aproximadamente 30 a aproximadamente 75 m²/g; en donde la superficie del pigmento se trata con un agente de tratamiento orgánico que comprende un polialcanol-alcano o una polialcanol-amina, presente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,5%, en base al peso total del pigmento inorgánico tratado, y en donde el pigmento inorgánico tratado tiene un RHI (índice de agujero de rata) de aproximadamente 7 a aproximadamente 11.
2. La suspensión de papel de la reivindicación 1, en donde el pigmento inorgánico es ZnS, TiO₂, CaCO₃, BaSO₄, ZnO, MoS₂, sílice, talco o arcilla, preferiblemente en donde el pigmento inorgánico es dióxido de titanio.
- 10 3. La suspensión de papel de la reivindicación 1, en donde el área de superficie del pigmento es aproximadamente 40 a aproximadamente 70 m²/g, preferiblemente aproximadamente 45 a aproximadamente 65 m²/g.
- 15 4. La suspensión de papel de la reivindicación 1, en donde el agente de tratamiento orgánico es un polialcanol-alcano, preferiblemente en donde el polialcanol-alcano es trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol o pentaeritritol, más preferiblemente en donde el polialcanol-alcano es trimetilolpropano o trimetiloletano.
5. La suspensión de papel de la reivindicación 1, en donde el agente de tratamiento orgánico es una polialcanol-amina, preferiblemente en donde la polialcanol-amina es 2-amino-2-metil-1-propanol, trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, 1-amino-2-propanol o 2-aminoetanol, más preferiblemente en donde la polialcanol-amina es 2-amino-2-metil-1-propanol o trietanolamina.
- 20 6. La suspensión de papel de la reivindicación 1, en donde el agente de tratamiento orgánico está presente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,8%, en base al peso total del pigmento tratado, preferiblemente en donde el agente de tratamiento orgánico está presente en la cantidad de al menos aproximadamente 2%, en base al peso total del pigmento inorgánico tratado.
- 25 7. La suspensión de papel de la reivindicación 1, en donde el pigmento inorgánico se trata adicionalmente con óxidos metálicos.
8. La suspensión de papel de la reivindicación 7, en donde el tratamiento con óxidos metálicos comprende fósforo, alúmina, o mezclas de los mismos.
9. La suspensión de papel de la reivindicación 8, en donde los óxidos metálicos están presentes en la cantidad de 0,1 a aproximadamente 20% en peso, en base al peso total del pigmento inorgánico tratado.
- 30 10. Un papel de decoración preparado a partir de una suspensión de papel que comprende pulpa de papel y un pigmento inorgánico tratado, en donde el pigmento inorgánico tratado comprende un pigmento inorgánico que tiene un área de superficie de pigmento de aproximadamente 30 a aproximadamente 75 m²/g; en donde la superficie del pigmento se trata con un agente de tratamiento orgánico que comprende un polialcanol-alcano o una polialcanol-amina, presente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,5%, en base al peso total del pigmento inorgánico tratado, y en donde el pigmento inorgánico tratado tiene un RHI (índice de agujero de rata) de aproximadamente 7 a aproximadamente 11.
- 35 11. El papel de decoración de la reivindicación 10, que comprende además una resina de melamina formaldehído.
12. Un laminado que comprende el papel de decoración de la reivindicación 10.
- 40 13. El laminado de la reivindicación 12, que comprende además una capa central de papel Kraft, una capa de soporte, y una capa superpuesta superficial de melamina formaldehído.
14. El laminado de la reivindicación 13, que comprende un valor ΔE* de 2,4 o menos después de 72 horas de exposición en una cámara de luz de temperatura y humedad controladas.

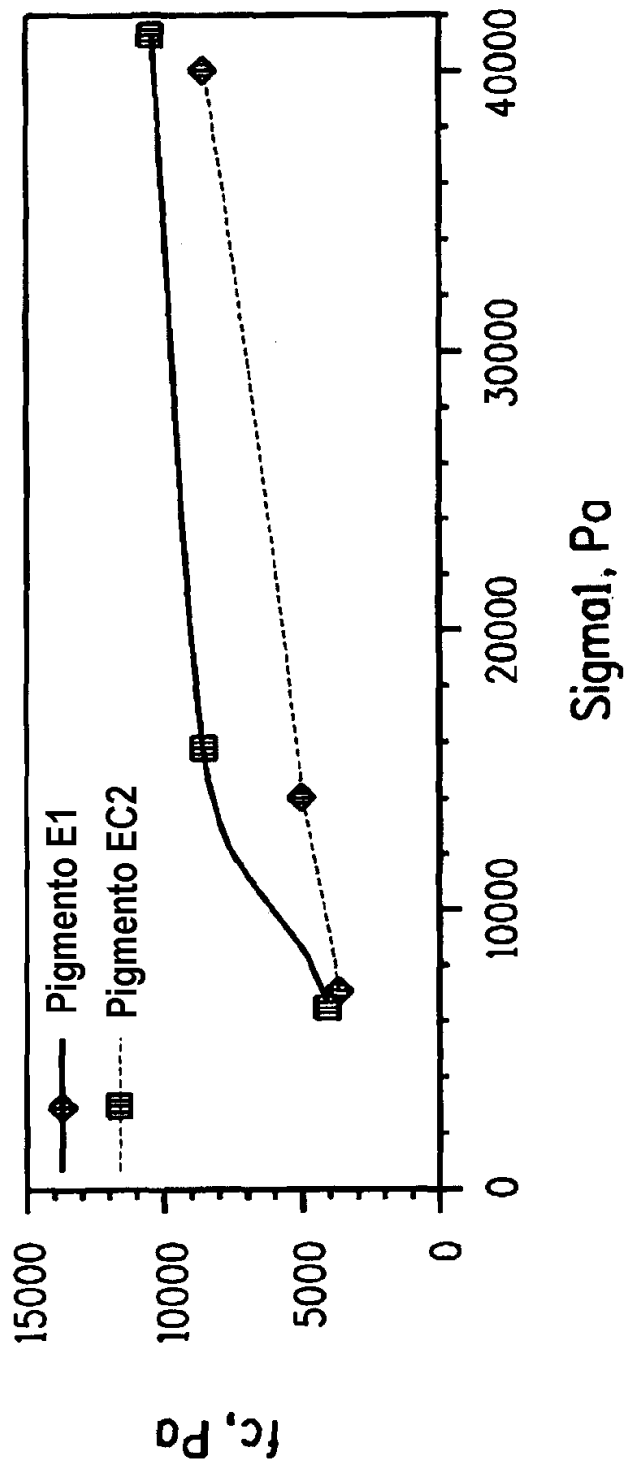


FIG. 1