

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 453**

51 Int. Cl.:

D21H 27/26 (2006.01)
D21H 27/30 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)
D21H 17/69 (2006.01)
B32B 29/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2013 E 13701313 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2804981**

54 Título: **Laminados de papel fabricados a partir de papel decorativo que tiene un rendimiento óptico mejorado que comprende partículas inorgánicas tratadas**

30 Prioridad:

16.01.2012 US 201261586940 P

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

25.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHINN, MITCHELL SCOTT y
VANHECKE, FRANCK ANDRE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 571 453 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

Laminados de papel fabricados a partir de papel decorativo que tiene un rendimiento óptico mejorado que comprende partículas inorgánicas tratadas

Antecedentes de la descripción

5 La presente descripción se refiere a un papel decorativo y laminados de papel fabricados a partir de dicho papel. Más específicamente, el papel decorativo comprende una partícula de núcleo inorgánica tratada, en particular una partícula de dióxido de titanio tratada, que tiene opacidad mejorada en sistemas de papel altamente cargado.

10 Los laminados de papel, en general, se conocen bien en la técnica, y son adecuados para una diversidad de usos, incluyendo mesas y escritorios, encimeras, paneles de pared, superficies de suelo, y similares. Los laminados de papel tienen una diversidad de usos tan grande porque puede hacerse que estos sean extremadamente duraderos, y puede hacerse también que se parezcan (tanto en aspecto como en textura) a una gran diversidad de materiales de construcción, incluyendo madera, piedra, mármol y azulejo, y pueden decorarse para que lleven imágenes y colores.

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

20 Los laminados de papel decorativos pueden fabricarse utilizando una capa de papel decorado como la capa de papel visible en la estructura de núcleo unitaria. El resto de la estructura de núcleo típicamente comprende diversas capas de papel de soporte, y puede incluir una o más capas intermedias altamente opacas entre las capas decorativa y de soporte, de manera que el aspecto de las capas de soporte no afecta negativamente al aspecto de la capa decorativa.

Los laminados de papel pueden producirse por procesos de laminación tanto a baja como a alta presión.

25 Los papeles decorativos típicamente comprenden cargas tales como dióxido de titanio para aumentar el brillo y la opacidad del papel. Típicamente, estas cargas se incorporan en la banda de papel fibroso por adición en el extremo húmedo.

30 En aplicaciones de papel decorativo de color claro y blanco brillante, son necesarias concentraciones de TiO_2 de 30 - 45% en peso de pigmento para proporcionar el color y / u opacidad deseados. Sin embargo, a estos alto niveles de carga, la eficiencia a la que el TiO_2 funciona como un agente opacificante se deteriora debido al "efecto aglomerante" del pigmento. Es decir, usar dos veces la cantidad de pigmento basándose en un sistema de papel menos concentrado (es decir, uno que comprende 20% TiO_2 en peso), no doblará la opacidad en un papel altamente cargado. De hecho, no se logra opacidad debido al efecto aglomerante. Por lo tanto, los fabricantes de papel decorativo incurrir en un sobrecoste para alcanzar la opacidad deseada en papeles blancos altamente cargados.

35 De esta manera, existe la necesidad de un pigmento de TiO_2 que puede mantener su eficiencia opacificante incluso en sistemas de papel altamente cargados.

Sumario de la descripción

En un primer aspecto, la descripción proporciona una dispersión para fabricar papel decorativo que tiene un rendimiento óptico mejorado, sin afectar negativamente a la resistencia mecánica del papel, que comprende:

40 (a) una suspensión de pigmento de TiO_2 que comprende un pigmento de TiO_2 tratado que tiene un área superficial de al menos aproximadamente $30 \text{ m}^2/\text{g}$, y un polímero catiónico; en el que el tratamiento comprende un óxido de silicio, aluminio, fósforo o mezclas de los mismos; y el tratamiento está presente en la cantidad de al menos 15% basado en el peso total del pigmento de dióxido de titanio tratado;

(b) pasta de papel; y

45 (c) un polímero catiónico; en el que el polímero catiónico en la suspensión y el polímero catiónico en la dispersión son compatibles; en el que, para un rendimiento óptico equivalente, la cantidad de pigmento de TiO_2 tratado en la dispersión se reduce en aproximadamente un 10% cuando se compara con una dispersión que no comprende el pigmento de TiO_2 tratado de (a).

50 En el primer aspecto, el polímero catiónico en la suspensión es una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina-formaldehído, un polímero de poli(acrilamida) catiónica, un polímero de polidialquilamonio, un copolímero de poli(acrilamida)-polidialquilamonio, o una resina de poliamida-poli(amina)-epiclorhidrina.

En el primer aspecto, el polímero catiónico en la dispersión (c) es una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina-formaldehído o una resina de poliamida-poli(amina)-epiclorhidrina.

En un segundo aspecto, la descripción se refiere a un laminado de papel que comprende un papel decorativo en el que el papel decorativo comprende una dispersión que tiene un rendimiento óptico mejorado, sin afectar negativamente a la resistencia mecánica del papel, que comprende:

- 5 (a) una suspensión de pigmento de TiO_2 que comprende un pigmento de TiO_2 tratado que tiene un área superficial de al menos aproximadamente $30 \text{ m}^2/\text{g}$, y un polímero catiónico; en el que el tratamiento comprende un óxido de silicio, aluminio, fósforo o mezclas de los mismos; y el tratamiento está presente en la cantidad de al menos 15% basado en el peso total del pigmento de dióxido de titanio tratado;
- (b) pasta de papel; y
- 10 (c) un polímero catiónico; en el que el polímero catiónico en la suspensión y el polímero catiónico en la dispersión son compatibles; en el que para un rendimiento óptico equivalente, la cantidad de pigmento de TiO_2 tratado en la dispersión se reduce en aproximadamente un 10% cuando se compara con una dispersión que no comprende el pigmento de TiO_2 tratado de (a).

En el segundo aspecto, la descripción proporciona un papel laminado que comprende además papel kraft.

Descripción detallada de la descripción

- 15 En esta descripción, la expresión "que comprende" debe interpretarse como que especifica la presencia de las características, enteros, etapas o componentes indicados tal y como se menciona, pero no impide la presencia o adición de una o más características, enteros, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Además, la expresión "que comprende" pretende incluir ejemplos abarcados por la expresión "que consiste esencialmente en" y "que consiste en". Análogamente, la expresión "que consiste esencialmente en" pretende incluir los ejemplos abarcados por la expresión "que consiste en".
- 20

- En esta descripción, cuando se da una cantidad, concentración u otro valor o parámetro como un intervalo, un intervalo típico o una lista de valores típicos superiores y valores típicos inferiores, debe entenderse que esto describe específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite superior del intervalo o valor típico y cualquier límite inferior del intervalo o valor típico, independientemente de que los intervalos se describan por separado o no. Donde se cita un intervalo de valores numéricos en la presente memoria, a menos que se indique otra cosa, el intervalo pretende incluir los puntos finales del mismo, y todos los enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la descripción se limite a los valores específicos citados cuando se define un intervalo.
- 25

- En esta descripción, los términos en singular y las formas singulares "un", "una" y "el", "la", por ejemplo, incluyen los referentes plurales a menos que el contenido claramente dicte otra cosa. Por lo tanto, por ejemplo, una referencia a "partícula de TiO_2 ", "la partícula de TiO_2 ", o "una partícula de TiO_2 " también incluye una pluralidad de partículas de TiO_2 .
- 30

- Esta descripción se refiere a una partícula de núcleo inorgánica, típicamente partículas de pigmento de óxido metálico inorgánico u óxido metálico mixto, más típicamente una partícula de dióxido de titanio que puede ser un pigmento o una nanopartícula, en el que las partículas de núcleo inorgánicas, típicamente partículas de óxido metálico inorgánico u óxido metálico mixto, más típicamente partículas de dióxido de titanio tienen una opacidad mejorada en sistemas de papel altamente cargados.
- 35

Partícula de dióxido de titanio:

- Se contempla que la partícula de dióxido de titanio y, en particular, las partículas de pigmento de dióxido de titanio se tratan como para esta descripción. La cantidad total del tratamiento que puede ser un óxido de silicio, aluminio, o mezclas de los mismos, es al menos aproximadamente 15%, basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada. Típicamente, el nivel de tratamiento con sílice es al menos aproximadamente 6%, más típicamente aproximadamente 6 - aproximadamente 14%, y aún más típicamente de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 12%. El nivel de tratamiento con alúmina es de aproximadamente 4 - aproximadamente 8%, más típicamente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6%, basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada. Por partícula de dióxido de titanio se entiende un material en forma de partículas que se dispersa por todo el producto final, tal como una composición de papel laminado, y confiere color y opacidad al mismo. Más típicamente, la partícula de dióxido de titanio (TiO_2) es pigmentaria.
- 40
- 45

- Las partículas de dióxido de titanio (TiO_2) útiles en la presente descripción pueden estar en la forma cristalina rutilo o anatasa. Se preparan comúnmente mediante un proceso con cloruro o un proceso con sulfato. En el proceso con cloruro, se oxida TiCl_4 a partículas de TiO_2 . En el proceso con sulfato se disuelven ácido sulfúrico y un mineral que contiene titanio, y la solución resultante hace pasar a través de una serie de etapas para producir TiO_2 . Los procesos tanto con sulfato como con cloruro se describen con mayor detalle en "The Pigment Handbook", Vol. 1, 2ª Ed., John Wiley & Sons, NY (1988). La partícula puede ser un pigmento o una nanopartícula, más típicamente un pigmento.
- 50

- Por "pigmento" se entiende que las partículas de dióxido de titanio tienen un tamaño medio de menos de 1 micra.
- 55

Típicamente, las partículas tienen un tamaño medio de aproximadamente 0,020 a aproximadamente 0,95 micrómetros, más típicamente, de aproximadamente 0,050 a aproximadamente 0,75 micrómetro y, lo más típicamente, de aproximadamente 0,075 a aproximadamente 0,50 micrómetros. Por "nanopartícula" se entiende que las partículas primarias de dióxido de titanio tienen un tamaño medio de partícula primaria mayor que

5 aproximadamente 70 nm, más típicamente de aproximadamente 70 nm a aproximadamente 135 nm y aún más típicamente, de aproximadamente 90 nm a aproximadamente 120 nm. La dispersión dinámica de luz, una técnica óptica que mide la distribución del tamaño de partícula en suspensión líquida, muestra que típicamente un 80% de las partículas producidas tienen diámetros menores que 164 nm.

Proceso para preparar partículas de dióxido de titanio tratadas

10 En una realización, el proceso para preparar una partícula de dióxido de titanio (TiO₂) tratada que tiene opacidad mejorada comprende calentar una suspensión que comprende partícula de dióxido de titanio tratada con sílice porosa y agua a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C, más típicamente aproximadamente de 93 a aproximadamente 97°C, aún más típicamente de aproximadamente 95 a aproximadamente 97°C. La aplicación de la sílice puede ser por deposición de sílice pirógena sobre una partícula de dióxido de titanio pirógena, o por co-

15 oxigenación de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio, o por deposición mediante óxido acuoso en fase condensada.

En una realización específica, la suspensión que comprende partículas de dióxido de titanio tratadas con sílice y agua se prepara mediante un proceso que comprende las siguientes etapas, que incluyen proporcionar una suspensión de partículas de dióxido de titanio en agua; en la que típicamente el TiO₂ está presente en la cantidad de

20 25 a aproximadamente 35% en peso, más típicamente aproximadamente 30% en peso, basado en el peso total de la suspensión. Esto va seguido del calentamiento de la suspensión de aproximadamente 30 a aproximadamente 40°C, más típicamente 33 - 37°C, y el ajuste del pH de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 7,5, más típicamente de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 6,5. Se añaden entonces silicatos solubles tales como silicato de sodio o potasio a la suspensión mientras se mantiene el pH entre aproximadamente 3,5 y

25 aproximadamente 7,5, más típicamente de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 6,5; seguido de agitación durante al menos aproximadamente 5 minutos y típicamente al menos aproximadamente 10 minutos, pero no más de 15 minutos, para facilitar la precipitación de la sílice sobre la partícula de dióxido de titanio. Los silicatos de sodio solubles en agua disponibles en el mercado con relaciones en peso SiO₂/Na₂O de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 3,75 y que varían del 32 al 54% en peso de sólidos, con o sin dilución adicional, son los más

30 prácticos. Para aplicar una sílice porosa a la partícula de dióxido de titanio, la suspensión típicamente debería ser ácida durante la adición de la parte eficaz del silicato soluble. El ácido usado puede ser cualquier ácido, tal como HCl, H₂SO₄, HNO₃ o H₃PO₄ que tiene una constante de disociación suficientemente alta para precipitar la sílice y que se usa en una cantidad suficiente para mantener una condición ácida en la suspensión. Pueden usarse también compuestos tales como TiOSO₄ o TiCl₄ que se hidrolizan para formar ácido. Alternativamente a la adición de todo el

35 ácido en primer lugar, el silicato soluble y el ácido pueden añadirse simultáneamente siempre y cuando la acidez de la suspensión típicamente se mantenga a un pH por debajo de aproximadamente 7,5. Después de la adición del ácido, la suspensión debería mantenerse a una temperatura no mayor que 50°C durante al menos 30 minutos antes de proceder con más adiciones.

El tratamiento corresponde de aproximadamente 6 a aproximadamente 14% en peso de sílice, más típicamente de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 12,0%, y aún más típicamente 10,5% basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio, y en particular la partícula de dióxido de titanio de núcleo. Las cantidades de óxidos depositados (metálicos y no metálicos) permiten controlar el punto isoeléctrico entre 5,0 y 7,0, lo que puede ser beneficioso para facilitar la dispersión y/o la floculación de las composiciones en forma de partículas durante el procesamiento de la planta y la producción del papel decorativo.

45 Un método alternativo de adición de un tratamiento de sílice a la partícula de TiO₂ es por deposición de sílice pirógena sobre una partícula de dióxido de titanio pirógeno, como se describe en el documento US 5.992.120 o por co-oxigenación de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio, como se describe en el documento US 5.562.764, y la patente de Estados Unidos 7.029.648.

La suspensión que comprende partículas de dióxido de titanio tratadas con sílice densa y agua se calientan a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C, más típicamente de aproximadamente 93 a aproximadamente 97°C, aún más típicamente de aproximadamente 95 a aproximadamente 97°C. El segundo tratamiento comprende óxido de aluminio o alúmina precipitada. Este tratamiento es poroso, y típicamente se aplica desde una solución de una fuente de alúmina soluble, tal como un aluminato soluble, usando técnicas conocidas por un experto en la materia. En una realización específica, se añade una fuente de alúmina soluble, tal como un aluminato soluble, a la

55 suspensión que comprende dióxido de titanio tratado con sílice mientras se mantiene el pH de aproximadamente 7,0 a 10,0, más típicamente de 8,5 a aproximadamente 9,5 para formar un tratamiento de alúmina sobre la partícula de dióxido de titanio tratada con sílice porosa. Por "fuente de alúmina soluble" se entienden sales de metal alcalino de aniones aluminato, por ejemplo, aluminato de sodio o potasio. Alternativamente, la fuente de alúmina soluble puede ser ácida tal como, por ejemplo, cloruro de aluminio o sulfato de aluminio, en cuyo caso el pH se controla usando una base en lugar de un ácido. La partícula de dióxido de titanio tratada no comprende tratamientos con sílice o alúmina densa.

60

El tratamiento con alúmina porosa está presente en la cantidad de aproximadamente 4,0% a aproximadamente 8,0%; más típicamente de aproximadamente 5,0% a aproximadamente 7,5%, aún más típicamente 5,8%, basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio. Debido a que sustancialmente toda la alúmina que se precipita encuentra su camino hacia un tratamiento sobre las partículas de dióxido de titanio, típicamente solo es necesario proporcionar esa cantidad de fuente de alúmina soluble, tal como un aluminato soluble, a la suspensión líquida que se obtendrá como resultado, después de la precipitación, en el grado de tratamiento apropiado.

Típicamente, los tratamientos superficiales partícula a partícula son sustancialmente homogéneos. Por esto se entiende que cada partícula de núcleo tiene fijada a su superficie una cantidad de alúmina y sílice tal que la variabilidad en los niveles de alúmina y sílice entre partículas es tan baja que hace que todas las partículas interactúen con agua, disolvente orgánico o moléculas dispersantes de la misma manera (es decir, todas las partículas interactúan con su entorno químico de una manera común y en una extensión común). Típicamente, las partículas de dióxido de titanio tratadas se dispersan completamente en el agua para formar una suspensión en menos de 10 minutos, más típicamente menos de aproximadamente 5 minutos. Por "completamente dispersado" se entiende que la dispersión está compuesta de partículas individuales o pequeños grupos de partículas creados durante la etapa de formación de partículas (agregados duros) y que todos los aglomerados blandos se han reducido a partículas individuales.

Después del tratamiento de acuerdo con este proceso el pigmento se recupera por procedimientos conocidos incluyendo neutralización de la suspensión y, si fuera necesario, filtración, lavado, secado y, frecuentemente, una etapa de molienda en seco tal como un micronizado. El secado no es necesario, sin embargo, puesto que puede usarse una suspensión espesa del producto directamente en la preparación de dispersiones de papel donde el agua es la fase líquida.

Aplicaciones

Las partículas de dióxido de titanio tratadas pueden usarse en laminados de papel. Los laminados de papel de esta descripción son útiles como suelos, muebles, encimeras, superficies de madera artificial y superficies de piedra artificial.

Papel decorativo

El papel decorativo puede contener cargas tales como dióxido de titanio preparado como se ha descrito anteriormente y también cargas adicionales. Algunos ejemplos de otras cargas incluyen talco, óxido de zinc, caolín, carbonato de calcio y mezclas de los mismos.

El componente de carga del papel decorativo puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 65% en peso, en particular de 30 a 45% en peso, basado en el peso total del papel decorativo. El gramaje del papel decorativo base puede estar en el intervalo de 30 a aproximadamente 300 g/m², y en particular de 90 a 110 g/m². Los gramajes se seleccionan en función de la aplicación particular.

Las pastas de madera de conífera (pastas de fibra larga) o pastas de madera dura tales como eucalipto (pastas de fibra corta) y mezclas de los mismos son útiles como pastas en la fabricación de papel decorativo base. También es posible usar fibras de algodón o mezclas de todos estos tipos de pastas. Puede ser útil una mezcla de pastas de madera de conífera y madera dura en una relación de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10, y en particular aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30. La pasta puede tener un grado de batido de 20° a aproximadamente 60° SR de acuerdo con Schopper-Riegler.

El papel decorativo puede contener también un polímero catiónico que puede comprender una epiclorhidrina y amina terciaria o un compuesto de amonio cuaternario tal como cloruro de clorhidroxipropil trimetil amonio o cloruro de glicidil trimetil amonio. Lo más típicamente, el polímero catiónico es un compuesto de amonio cuaternario. Son útiles también los polímeros catiónicos tales como agentes para potenciar la resistencia en húmedo que incluyen resinas de epiclorhidrina poliamida/poliamina, otros derivados de poliamina o derivados de poliamida, poliacrilatos catiónicos, resinas de melamina formaldehído modificadas o almidones cationizados y pueden añadirse para formar la dispersión. Otras resinas incluyen, por ejemplo, dialil ftalatos, resinas de epóxido, resinas de urea formaldehído, copoliésteres de urea-éster de ácido acrílico, resinas de melamina formaldehído, resinas de melamina fenol formaldehído, resinas de fenol formaldehído, poli(met)acrilatos y/o resinas de poliéster insaturado. El polímero catiónico está presente en la cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5%, basado en el peso de polímero seco al peso seco total de las fibras de pasta usadas en el papel.

Pueden ser útiles también adyuvantes de retención, resistencia en húmedo, retención, encolados (internos y en superficie) y agentes de fijación y otras sustancias tales como pigmentos coloreados orgánicos e inorgánicos, colorantes, abrillantadores ópticos y dispersantes en la formación de las dispersiones y pueden añadirse también según se requiera para conseguir las propiedades finales deseadas del papel. Los adyuvantes de retención se añaden para minimizar las pérdidas de dióxido de titanio y otros componentes finos durante el proceso de fabricación de papel, que se añadirían al coste, como lo hace el uso de otros aditivos tales como agentes de resistencia en húmedo.

Pueden encontrarse ejemplos de papeles usados en laminados de papel en el documento US6599592 y las referencias anteriores, incluyendo los documentos US5679219, US6706372 y US6783631.

5 Como se ha indicado anteriormente, el papel típicamente comprende un número de componentes que incluyen, por ejemplo, diversos pigmentos, agentes de retención y agentes de resistencia en húmedo. Los pigmentos, por ejemplo, confieren las propiedades deseadas tales como opacidad y blancura al papel final, y un pigmento usado comúnmente es dióxido de titanio, es decir, en un sentido relativo, de naturaleza cara.

La partícula de dióxido de titanio tratada puede usarse para preparar el papel decorativo de cualquier manera habitual, en la que al menos una porción del pigmento de dióxido de titanio típicamente usado en tal fabricación de papel se reemplaza con el pigmento de dióxido de titanio tratado.

10 Como se ha indicado anteriormente, el papel decorativo de acuerdo con la presente descripción es una hoja basada en pasta de celulosa, opaca, que contiene un componente de pigmento de dióxido de titanio en una cantidad de aproximadamente 45% en peso o menos, más típicamente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 45% en peso, y aún más típicamente de aproximadamente 25% en peso a aproximadamente 42% en peso, en el que el componente de pigmento de dióxido de titanio comprende la partícula de dióxido de titanio tratada de esta descripción. En una realización típica, el componente de pigmento de dióxido de titanio comprende al menos 15 aproximadamente 25% en peso y, más típicamente, al menos aproximadamente 40% en peso (basado en el peso del componente de pigmento de dióxido de titanio) del pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción. En otra realización típica, el componente de pigmento de dióxido de titanio consiste esencialmente en el pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción. En otra realización típica más, el componente de pigmento de dióxido de titanio comprende sustancialmente solo el pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción.

Laminados de papel

Los laminados de papel de acuerdo con la presente descripción pueden prepararse por cualquiera de los procesos convencionales bien conocidos por los expertos habituales en la técnica pertinente, como se describe en muchas de las referencias incorporadas previamente.

25 Típicamente, el proceso de fabricación de laminados de papel comienza con las materias primas - resinas de impregnación tales como resinas fenólicas y de melamina, papel marrón (tal como papel kraft) y papel de impresión de alta calidad (un papel laminado de acuerdo con la presente descripción).

30 El papel marrón sirve como un soporte para las resinas de impregnación, y confiere un refuerzo de resistencia y espesor al laminado acabado. El papel de alta calidad es una hoja decorativa, por ejemplo, un color sólido, un patrón impreso o un grano de madera impreso.

35 En un proceso a escala industrial, típicamente se cargan rollos de papel en un husillo en el "extremo húmedo" de un equipo de tratamiento con resina para impregnación con una resina. Los papeles para superficie (decorativos) de alta calidad se tratan con una resina transparente, tal como una resina de melamina, para no afectar al aspecto de la superficie (decorativa) del papel. Puesto que el aspecto no es crítico para el papel marrón, este puede tratarse con una resina coloreada, tal como una resina fenólica.

40 Comúnmente se usan dos métodos para impregnar el papel con resina. La manera habitual (y la más rápida y eficiente) es lo que se denomina "revestimiento por rodillo en sentido inverso". En este proceso, el papel se conduce entre dos grandes rodillos, uno de los cuales aplica un revestimiento fino de resina a un lado del papel. Se da tiempo a este revestimiento fino para que se empape a través del papel, según pasa a través de un horno de secado. Casi todo el papel marrón se trata mediante el proceso con rodillo en sentido inverso, porque es más eficiente y permite un revestimiento complete con menos resina y residuos.

45 Otra manera es un proceso de "mojar y escurrir", en el que el papel se conduce a través de una cuba de resina y, después, se le hace pasar a través de rodillos que escurren el exceso de resina. Los papeles de superficie (decorativos) normalmente se impregnan con resina por el proceso de mojar y escurrir porque, aunque es más lento, permite un revestimiento más pesado de la resina de impregnación para mejorar las propiedades superficiales en el laminado final, tal como la durabilidad y la resistencia a las manchas y el calor.

Después de impregnarlo con resina, el papel (como una hoja continua) se hace pasar a través de un horno de secado (equipo de tratamiento) hasta el "extremo seco", donde este se corta en hojas.

50 El papel impregnado con resina debería tener un espesor consistente para evitar irregularidades en el laminado acabado.

En el montaje de los componentes del laminado, la parte superior generalmente es el papel de superficie, puesto que el aspecto del laminado acabado depende del papel de superficie. Sin embargo, puede colocarse una hoja de "cubierta" más superior, que es sustancialmente transparente cuando se cura, sobre la hoja decorativa, por ejemplo, para dar profundidad de aspecto y resistencia al desgaste a los laminados acabados.

En un laminado donde el papel de superficie tiene colores sólidos de tonalidades claras, puede ponerse una hoja extra de papel blanco, fina, por debajo de la hoja de superficie impresa, para evitar que la hoja con carga fenólica de color ámbar interfiera con el color más claro de la superficie.

5 La textura de la superficie de los laminados se determina mediante papel con textura y/o una placa que se inserta con la acumulación en la prensa. Típicamente, se usan placas de acero, produciendo una placa muy pulida un acabado brillante, y produciendo una placa grabada con textura un acabado mate.

10 Las acumulaciones de acabado se envían a una prensa, separando cada acumulación (un par de laminados) de la siguiente por la placa de acero mencionada anteriormente. En la prensa, se aplica presión a las acumulaciones mediante arietes hidráulicos o similares. Se usan métodos de baja y alta presión para fabricar laminados de papel. Típicamente, se aplica una presión de al menos 55 bar (800 psi), y en ocasiones tan grande como 105 bar (1.500 psi), mientras la temperatura se eleva a más de 121°C (250°F) haciendo pasar agua supercalentada o vapor a través de un encamisado construido en la prensa. La acumulación se mantiene en estas condiciones de temperatura y presión durante un tiempo (típicamente aproximadamente una hora) necesario para que las resinas en el papel impregnado con resinas se vuelvan a licuar, fluyan y se curen, uniendo la pila entre sí en un laminado decorativo
15 acabado de una sola hoja.

20 Una vez retiradas de la prensa, las hojas del laminado se separan y se recortan al tamaño de acabado deseado. Típicamente, el lado inverso del laminado también es rugoso (tal como por lijado) para proporcionar una buena superficie adhesiva para unión a uno o más sustratos tales como madera contrachapada, aglomerado, tableros de partículas, materiales compuestos y similares. La necesidad de y la elección de un sustrato y un adhesivo dependerá del uso final deseado del laminado, como reconocerá un experto en la materia.

Los siguientes ejemplos, descripción de realizaciones ilustrativas y típicas de la presente descripción, no pretenden limitar el alcance de la descripción. Pueden emplearse diversas modificaciones, construcciones alternativas y equivalentes sin alejarse del espíritu y alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

25 Ejemplo 1:

Proceso de fabricación de una suspensión de dióxido de titanio cationizado.

30 Se preparó una suspensión acuosa al 35% en peso cargando un vaso de precipitados de acero inoxidable de 500 ml con 156,6 g de agua desmineralizada, 5,9 g de una solución al 38% de policloruro de aluminio, y 4,28 g de Kymene 617, una resina de resistencia en húmedo disponible en el mercado (WSR). El pH de esta solución era de 3,28. Se añadieron 45 g de pigmento de TiO₂ (la mitad de la adición total de pigmento), con agitación, para preparar una suspensión de pigmento. El pH se ajustó a 3,5 con HCl al 10%. Los 45 g restantes de pigmento de TiO₂ se añadieron con agitación. El pH se ajustó al alza a 5,0 mediante la adición de una solución de NaOH al 10%. Se midió un punto isoeléctrico (IEP) de 8,4 para el pigmento contenido en su interior.

Incorporación de la suspensión de TiO₂ en una composición de papel decorativo.

35 Se preparó una mezcla madre de suspensión de pasta de papel combinando 45 g de pasta de eucalipto seca en 1455 g de agua desmineralizada (es decir, con un 3% de sólidos). La mezcla se homogeneizó adicionalmente en un disgregador de pasta y la suspensión resultante se diluyó al 0,625% de sólidos con la adición de 7,2 l de agua desmineralizada en un recipiente ecualizador. El pH medido de la suspensión de pasta fue de 5,7.

Formación de hojas manuales.

40 Las hojas manuales se formularon para gramajes de 100 -115 g/m² correspondientes a una graduación del contenido de TiO₂ que variaba de 22 - 41%. El contenido real de TiO₂ de las hojas manuales se determinó a partir del contenido de ceniza del papel. En una preparación típica, se fabricaron hojas manuales que contenían un 40% de TiO₂ combinando 339 g de suspensión de pasta con 5,7 g de dispersión de TiO₂ cationizado (del punto anterior) usando agitación con baja cizalla. El pH de esta mezcla se ajustó al alza a un pH de 7,4 con NaOH al 10% para inducir la floculación del pigmento. Se añadió una alícuota adicional de Kymene WSR a la pasta de papel para compensar el mayor contenido de fibra en papeles que contienen menos TiO₂ (es decir, gramaje equivalente). De esta manera, la cantidad total de WSR se mantuvo constante al 0,75% en peso de sólidos de polímero seco respecto al peso de fibra seca. Se formaron hojas manuales a partir de una unidad comercial a escala de laboratorio.

Propiedades de las hojas manuales:

50 Medición de la resistencia a la tracción en húmedo.

Las tiras cortadas de hojas manuales (contenido de TiO₂ del 40%) se montaron y humedecieron en una máquina de ensayo de tracción horizontal TT-2703 y la fuerza aplicada para romperlas se midió para cada tira según la norma ISO 1924-2. La Tabla 1 muestra la resistencia a la tracción media de 5 tiras. Para una carga de pigmento equivalente, los papeles decorativos formados con la dispersión de pigmento de TiO₂ cationizado tenían una

resistencia a la tracción en húmedo no peor que la del papel formado con una dispersión de pigmento comparativa.

Tabla 1

	Hoja manual	Gramaje seco (gsm)	Cenizas (% TiO ₂)	Resistencia a la tracción en húmedo media de 5 tiras (Newton) (SD)	
Control	A	102	40,3	2,58	0,54
Ejemplo 1	A	111,2	40,5	2,92	0,46
	B	112,7	41	3,11	0,22

Proceso de laminado y propiedades:

Creación de un panel laminado de papel decorativo que tiene aspecto mejorado.

5 Etapa 1: Usando un impregnador de laboratorio, se impregnaron hojas de papel decorativo del punto anterior con una solución acuosa al 50% de resina termoestable de melamina-formaldehído. Las hojas de papel se secaron y se caracterizaron por un contenido de volatilidad del 6,5% en peso. El contenido de volatilidad se determinó calentando la hoja impregnada con resina a 160°C durante cinco minutos.

10 Etapa 2: Se preparó una placa de hojas laminadas a presión en el laboratorio apilando cinco hojas de papel kraft ya impregnado con una resina fenólica termoestable, junto con la hoja saturada de resina de la Etapa 1, que se pone encima de la pila. El conjunto se puso en una prensa calentada y se sometió a una temperatura de 150°C durante 40 minutos a una presión de 10 MPa.

Aspecto mejorado de acuerdo con el Analizador de Aspecto DuPont (DAA).

15 El aspecto de los paneles laminados resultantes se midió usando la unidad DAA disponible en el mercado. La unidad de medida, el valor de aspecto DuPont (DAV2), cuantifica la amplitud de la capa superficial (rugosidad) y, de esta manera, un valor más bajo corresponde a una superficie más suave. Los resultados de la tabla muestran que a niveles de carga más altos (es decir > 36 g/m² TiO₂) hay una tendencia hacia un aspecto mejorado en los paneles laminados fabricado a partir de papel decorativo que contiene una dispersión de TiO₂ cationizado. Sin embargo, a niveles de carga más bajos, el aspecto se deteriora cuando se compara con el laminado de control.

20 Ejemplo Comparativo:

Proceso de preparación de una suspensión de dióxido de titanio.

25 Se preparó una suspensión acuosa al 36,5% en peso cargando un vaso de precipitados de acero inoxidable de 500 ml con 148 g de agua desmineralizada y el pH se ajustó a 9,2 - 9,4 con la adición de NaOH al 10%. Se añadieron 85 g de TiO₂ mezclando con una paleta Cowles a 1000 rpm. La suspensión se dispersó después a 5000 rpm durante 5 minutos usando una mezcladora Dispermat. La agitación se detuvo mientras se realizaba la medición del pH. De nuevo, el pH se ajustó a 9,2 - 9,4 con la adición de NaOH al 10% con agitación moderada y el pH se mantuvo durante al menos 1 minuto. La agitación se continuó durante 10 minutos más a 5000 rpm. Se midió un punto isoeléctrico de 6,5 para el contenido de pigmento en su interior.

30 Se prepararon hojas manuales combinando pasta que contiene papel reciclado (mezcla que contiene un 0,625% de sólidos en la pasta), un 0,75% de Kymene 617 (cantidad total determinada en una basa de sólidos secos / fibra seca), y ajustando el pH a 6,0 con H₂SO₄ al 10%. Para producir una hoja con un gramaje de 100 g/m² que contiene 40% de TiO₂, se añadieron 312 g de suspensión de pasta a 4,3 g de suspensión de TiO₂. Se añadió una alícuota adicional de Kymene WSR en este punto para compensar el mayor contenido de fibra en papeles que contienen menos TiO₂ (es decir, un gramaje equivalente). Después de mezclar durante 1 minuto en condiciones de baja cizalla, se fabricaron hojas manuales usando un formador de hojas automático.

35 Se produjo un panel laminado a partir de una hoja manual de acuerdo con la Etapa 1 y la Etapa 2 anteriores. Cuando el control se comparó con la invención, la opacidad de un panel laminado fabricado con una dispersión de TiO₂ comparativa que contiene 39,7 g /m² de TiO₂ en peso demostró una opacidad equivalente cuando se comparó con un panel laminado fabricado con una dispersión de TiO₂ cationizado. En este caso, 36 g/m² proporcionaron la misma opacidad (93 para ocultación en blanco y negro) y un contenido de pigmento del 10% en peso o menor (véase la Tabla 2).

Tabla 2.

		gramaje seco de base	cantidad de TiO ₂	Aspecto	Opacidad del laminado Ynegro/Yblanco
TiO ₂ Rutilo con contenido añadido de óxido de metal		(gsm)	(gsm)	DAV2 / negro	(%)
Control Comparativo	8%	101,6	39,7	77	92,61
	8%	101,6	39,6	80	92,18
	8%	102,4	36,6	87	92,83
	8%	102,7	37,0	79	91,89
	8%	102,9	33,3	88	90,73
	8%	100,5	30,7	100	89,57
	8%	103,2	29,3	88	89,05
	8%	102,7	28,3	90	88,89
	8%	103,2	25,0	108	87,46
	8%	100,9	22,6	108	85,53
Ejemplo 1	16%	109,8	40,4	73	95,23
	16%	110,3	36,7	81	93,19
	16%	110,8	37,7	82	93,72
	16%	110,6	32,8	104	92,47
	16%	112,4	34,1	101	92,24
	16%	104,6	23,5	164	85,68
	16%	105,5	23,4	139	86,98

REIVINDICACIONES

1. Un laminado de papel que comprende un papel decorativo preparado a partir de una dispersión que tiene un rendimiento óptico mejorado sin afectar negativamente a la resistencia mecánica, en donde la dispersión comprende:
 - 5 (a) una suspensión de partículas de TiO_2 que comprende una partícula de TiO_2 tratada que tiene un área superficial de al menos aproximadamente $30 \text{ m}^2/\text{g}$, y un polímero catiónico; en donde el tratamiento comprende un óxido de silicio, aluminio, fósforo o mezclas de los mismos; y el tratamiento está presente en la cantidad de al menos 15% basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada;
 - (b) pasta de papel; y
 - 10 (c) un polímero catiónico; en donde el polímero catiónico en la suspensión y el polímero catiónico en la dispersión son compatibles; en donde para un rendimiento óptico equivalente, la cantidad de partículas de TiO_2 tratadas en la dispersión se reduce aproximadamente en un 10% cuando se compara con una dispersión que no comprende la partícula de TiO_2 tratada de (a).
2. El laminado de papel de la reivindicación 1, en donde la partícula de TiO_2 es un pigmento.
3. El laminado de papel de la reivindicación 1, en donde el polímero catiónico en la suspensión es una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina-formaldehído o una resina de poliamida-poliamina-epiclorhidrina.
- 15 4. El laminado de papel de la reivindicación 1, en donde el polímero catiónico (c) en el laminado de papel es una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina-formaldehído o una resina de poliamida-poliamina-epiclorhidrina.
5. El laminado de papel de la reivindicación 1, en donde el nivel de tratamiento con sílice es al menos aproximadamente 6% en peso, basado en el peso total del pigmento de TiO_2 tratado.
- 20 6. El laminado de papel de la reivindicación 1, en donde el nivel de tratamiento con alúmina es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8%, basado en el peso total del pigmento de TiO_2 tratado.
7. El laminado de papel de la reivindicación 1, en donde la partícula de TiO_2 tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,95 micrómetros y, preferiblemente, un tamaño de partícula de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,75 micrómetros
- 25 8. El laminado de papel de la reivindicación 1, en donde la partícula de TiO_2 es una partícula pirógena de TiO_2 .
9. El laminado de papel de la reivindicación 8, en donde la sílice se aplica por deposición de sílice pirógena sobre una partícula pirógena de TiO_2 , co-oxigenación de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio o por deposición mediante óxido acuoso en fase condensada.
- 30 10. El laminado de papel de la reivindicación 1 o 9, en donde la sílice, la alúmina, o ambas, se aplican por deposición mediante óxido acuoso en fase condensada, en donde la sílice, la alúmina, o ambas, son sustancialmente homogéneas sobre la superficie de la partícula de TiO_2 .
11. El laminado de papel de la reivindicación 1, que comprende además una hoja opaca, basada en pasta de celulosa en donde, preferiblemente, la hoja opaca, basada en pasta de celulosa es papel kraft.
- 35 12. El laminado de papel de la reivindicación 1, que comprende además una resina de impregnación.
13. El laminado de papel de la reivindicación 12, en donde la resina de impregnación es una resina fenólica o una resina de melamina.
14. El laminado de papel de la reivindicación 1, en donde la resina catiónica está presente en la cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5% en peso, basado en el peso seco total de la pasta usada en el papel.
- 40 15. Un papel decorativo preparado a partir de una dispersión que tiene un rendimiento óptico mejorado sin afectar negativamente a la resistencia mecánica, en donde la dispersión comprende:
 - 45 (a) una suspensión de partículas de TiO_2 que comprende una partícula de TiO_2 tratada que tiene un área superficial de al menos aproximadamente $30 \text{ m}^2/\text{g}$, y un polímero catiónico; en donde el tratamiento comprende un óxido de silicio, aluminio, fósforo o mezclas de los mismos; y el tratamiento está presente en la cantidad de al menos 15% basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada;
 - (b) pasta de papel; y
 - (c) un polímero catiónico; en donde el polímero catiónico en la suspensión y el polímero catiónico en la dispersión son compatibles; en donde para un rendimiento óptico equivalente, la cantidad de partículas de TiO_2 tratadas en la dispersión se reduce aproximadamente en un 10% cuando se compara con una dispersión que no comprende la

partícula de TiO_2 tratada de (a).