

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 240**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/63** (2006.01)  
**D21H 17/69** (2006.01)  
**D21H 21/36** (2006.01)  
**D21H 27/18** (2006.01)  
**B44C 5/04** (2006.01)  
**D21H 21/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2012 PCT/US2012/043253**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13003142**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2012 E 12733300 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2726672**

54 Título: **Pigmentos inorgánicos tratados que tienen menor fotoactividad y propiedades antimicrobianas y su uso en suspensiones de papel**

30 Prioridad:

**28.06.2011 US 201161501805 P**

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

**26.01.2017**

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY TT, LLC (100.0%)  
116 Pine Street, 3rd Floor, Suite 320  
Harrisburg, PA 17101, US**

72 Inventor/es:

**MUSICK, CHARLES DAVID y  
JERNAKOFF, PETER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 598 240 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 menor fotoactividad y propiedades antimicrobianas y su uso en suspensiones de papel

**Antecedentes de la invención**

## 5 Campo de la invención

Esta descripción se refiere a un pigmento de óxido inorgánico, y en particular a pigmento de dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, adecuado para usar en suspensiones de papel.

Descripción de la técnica relacionada

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

15 Los laminados de papel en general son bien conocidos en la técnica, siendo adecuados para una variedad de usos que incluyen superficies de mesas y escritorios, encimeras, paneles de paredes, superficies de suelo, vajillas, aplicaciones exteriores, y similares. Los laminados de papel tienen una variedad de usos tan amplia porque se pueden hacer extremadamente duraderos, y también se pueden hacer para que se parezcan (tanto en aspecto como en textura) a una amplia variedad de materiales de construcción, incluyendo madera, piedra, mármol y teja, se pueden decorar para que lleven imágenes y colores.

20 Típicamente, los laminados de papel se hacen a partir de papel impregnando el papel con resinas de diferentes clases, ensamblando varias capas de uno o más tipos de papeles laminados y consolidando el ensamblaje en una estructura de núcleo unitaria mientras se convierte la resina a un estado curado. El tipo de resina y el papel laminado usado y la composición del ensamblaje final, en general vienen dados por el uso final del laminado.

25 Los laminados de papel decorativos se pueden hacer usando una capa de papel decorado como la capa de papel superior en la estructura de núcleo unitaria. El resto de la estructura de núcleo típicamente comprende diferentes capas de papel de soporte y puede incluir una o más capas intermedias altamente opacas entre las capas decorativa y de soporte, de modo que el aspecto de las capas de soporte no tenga impacto adverso en el aspecto de la capa decorativa.

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

30 Se pueden usar diferentes métodos para proporcionar laminados de papel por laminación a baja presión. Por ejemplo, se puede usar una prensa de ciclo rápido de una sola abertura donde son laminadas una o más hojas de papel saturadas con resina en una lámina de contrachapado, tablero de partículas o tablero de fibras. Se puede usar un "laminador continuo" donde una o más capas del papel saturado con resina son prensadas en una estructura unitaria cuando las capas se mueven a través del equipo de laminación continuo entre placas, rodillos o cintas. Alternativamente, una hoja laminada (banda continua o cortada a la medida) se puede prensar sobre un tablero de partículas o fibras, etc., y usar una "línea de pegamento" para unir la hoja laminada al tablero. También se pueden usar prensas de abertura única o múltiples aberturas que contienen varios laminados.

35 Cuando se hacen laminados de papel por laminación a alta presión, se impregna una pluralidad de hojas con una resina termoendurecible y se apilan en una relación superpuesta, opcionalmente con una hoja decorativa colocada en la parte superior. Este ensamblaje después se consolida con calor y presión a presiones de al menos aproximadamente 3,45 MPa (500 psi). En general se forma más de un laminado de una vez insertando una pluralidad de ensamblajes de hojas en una pila, estando separado cada ensamblaje por un medio de liberación que permite que los laminados individuales se separen después de la consolidación con calor y presión. Después los laminados así formados se unen a un sustrato tal como contrachapado, tablero de aglomerado, tablero de partículas, tablero de fibras, materiales compuestos y similares, usando adhesivos tales como adhesivos de contacto, urea-formaldehído, pegamentos blancos (emulsiones de poli(acetato de vinilo)), colas de fusión, fenólicos o de resorcinol-formaldehído, epoxídicos, alquitrán de hulla, colas animales y similares.

45 Se ha encontrado que es conveniente durante la producción de dichos laminados, por procedimientos de laminación a baja o alta presión, impartir características de resistencia a la abrasión a la parte de superficie decorativa del laminado para mejorar la utilidad de dichos laminados en aplicaciones de uso final tales como superficies de mesas y encimeras, paneles de paredes y superficies de suelo. Dicha resistencia a la abrasión se puede impartir, por ejemplo, a laminados de papel mediante una hoja de recubrimiento aplicada que proporciona una barrera sobre la hoja impresa. Si la hoja impresa es decorativa, el recubrimiento debería ser sustancialmente transparente. También se han aplicado revestimientos de resina resistentes a la superficie del laminado.

También se ha encontrado conveniente impartir propiedades de barrera frente a la humedad a la base de dichos laminados de papel, lo que se puede hacer uniendo una capa de barrera frente a la humedad a la base del laminado.

Se pueden encontrar ejemplos de dichos 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, cuyas descripciones se incorporan por referencia en la presente memoria para todos los fines como si se expusieran en su totalidad.

- 5 El papel en dichos laminados de papel en general comprende una hoja basada en pasta de celulosa, impregnada con resina, estando basada la pasta papelera de forma predominante en maderas duras tales como de eucalipto, a veces en combinación con cantidades menores de pastas paperas de madera blanda. Se añaden pigmentos (tales como dióxido de titanio) y cargas en cantidades en general de hasta e incluyendo aproximadamente 45% en peso (basado en el peso seco total antes de la impregnación con resina) para obtener la opacidad requerida. También se  
10 pueden añadir otros aditivos tales como agentes de resistencia a la humedad, de retención, apresto (interno y superficie) y fijación, según sea necesario para lograr las propiedades finales deseadas del papel. Las resinas usadas para impregnar los papeles incluyen, por ejemplo, ftalatos de dialilo, resinas epoxídicas, 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.
- 15 Se pueden encontrar ejemplos de papeles usados en los laminados de papel en el documento US6599592 (cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia para todos los fines como si se expusiera en su totalidad) y las referencias incorporadas antes, incluyendo, pero no limitado a los documentos US5679219, US6706372 y US6783631.

20 Como se ha indicado antes, el papel típicamente comprende una serie de componentes que incluyen, por ejemplo, diferentes pigmentos, agentes de retención y agentes de resistencia a la humedad. Los pigmentos, por ejemplo, imparten 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 en la naturaleza. Los ayudantes de retención se añaden con el fin de minimizar pérdidas de dióxido de titanio y otros componentes finos durante el procedimiento de fabricación de papel, lo que añade coste, como lo hace el uso de otros aditivos tales como agentes de resistencia a  
25 la humedad.

Se pueden añadir pigmentos inorgánicos a las suspensiones de papel. En particular, se han añadido pigmentos de dióxido de titanio a suspensiones de papel para impartir blancura y/u opacidad al artículo acabado. Para proporcionar otras propiedades a las suspensiones de papel, se incorporan aditivos adicionales a las suspensiones de papel durante la etapa de procesamiento. Lo que se necesita es un dióxido de titanio que tiene múltiples propiedades asociadas con el mismo.  
30

Existe una necesidad de un procedimiento para la adición de sílice, aluminio y cinc a pigmentos de dióxido de titanio que proporcione mejoras de las propiedades necesarias para hacer laminados de papel mejores.

### Resumen de la descripción

35 En un primer aspecto, la descripción proporciona una suspensión de papel que comprende una partícula inorgánica tratada, típicamente una partícula de pigmento inorgánico tratada, y más típicamente una partícula de dióxido de titanio, que tiene menor fotoactividad y mejores propiedades antimicrobianas, en donde la partícula inorgánica tratada, típicamente una partícula de pigmento inorgánico y más típicamente una partícula de dióxido de titanio, comprende:

- (a) una partícula de núcleo inorgánico, típicamente dióxido de titanio;
- 40 (b) un primer tratamiento de un compuesto de silicio, tal como sílice, en donde el compuesto de silicio se añade en una sola etapa; y
- (c) un segundo tratamiento que comprende un óxido de cinc y alúmina coprecipitados, y en donde el compuesto de silicio es sílice, silicato de cinc o borosilicato y  
45 en donde el compuesto de silicio está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en peso, basado en el peso total de la partícula de núcleo inorgánico, y en donde la alúmina está presente en la cantidad de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 20% en peso calculado como  $Al_2O_3$  y basado en el peso total de la partícula de núcleo inorgánico, y en donde el óxido de cinc está presente en la cantidad de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5% en peso, basado en el peso total de la partícula de núcleo inorgánico.

50 Por "coprecipitado" los autores de la invención quieren decir la precipitación simultánea o sustancialmente simultánea de óxido de cinc y alúmina.

**Descripción detallada de la invención**

En esta descripción, "que comprende" debe interpretarse que especifica la presencia de características expuestas, números enteros, etapas o componentes a los que se refiere, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, números enteros, etapas o componentes o grupos de los mismos. Adicionalmente, la expresión "que comprende" se pretende que incluya ejemplos abarcados por las expresiones "que consiste esencialmente en" y "que consiste en". Igualmente, la expresión "que consiste esencialmente en" se pretende que incluya ejemplos abarcados por la expresión "que consiste en".

En esta descripción, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se dan como un intervalo, intervalo típico o una lista de valores típicos superiores y valores típicos inferiores, esto se debe entender como que describe específicamente todos los intervalos formados por cualquier pareja de valor típico o límite de intervalo superior y cualquier valor típico o límite de intervalo inferior, independientemente de si los intervalos se describen por separado. Cuando se cita un intervalo de valores numéricos en la presente memoria, salvo que se indique otra cosa, se pretende que el intervalo incluya sus extremos y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la descripción esté limitado por los valores específicos citados cuando se define un intervalo.

En esta descripción, los términos en singular y las formas singulares "un", "una, y "el", "la", por ejemplo, incluyen referencias plurales salvo que el contenido dicte claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "partícula de  $\text{TiO}_2$ ", "la partícula de  $\text{TiO}_2$ ", o "una partícula de  $\text{TiO}_2$ " también incluye una pluralidad de partículas de  $\text{TiO}_2$ .

Esta descripción se refiere a nuevas composiciones de pigmentos que comprenden partículas inorgánicas inertes, típicamente partículas de dióxido de titanio, que tienen un primer tratamiento de un compuesto de silicio tal como dióxido de silicio o sílice, silicatos de cinc o borosilicatos, más típicamente dióxido de silicio, y un segundo tratamiento de óxido de cinc y óxido de aluminio, que se pueden usar en pinturas, revestimientos, masillas, lechadas, cementos y productos de albañilería y artículos poliméricos conformados que incluyen, pero no se limitan a películas, membranas, fibras y monofilamentos, incluyendo pero no limitado a monofilamentos para cepillos. En muchas aplicaciones, se pueden usar las composiciones de esta descripción para sustituir todo o parte de las cargas y/o pigmentos usados normalmente en el producto. Por ejemplo, si se selecciona  $\text{TiO}_2$  como el material de núcleo, entonces la partícula resultante, cuando se incorpora a una fibra, hará opaca la fibra y también puede conferir actividad antimicrobiana. Las composiciones de esta descripción son particularmente útiles cuando se incorporan en una material compuesto matriz de soporte polimérico. Las propiedades físicas de dichos materiales compuestos son similares a las de los propios polímeros.

Las partículas inorgánicas inertes pueden ser óxido de titanio, aluminio, cinc, cobre, hierro; los sulfatos de calcio, estroncio, bario; sulfuro de cinc; sulfuro de cobre, zeolitas; mica; talco; caolín, mullita, carbonato de calcio o sílice. Compuestos de plomo o mercurio son materiales de núcleo equivalentes contemplados, pero pueden ser indeseables debido a su toxicidad. Los materiales de núcleo más típicos son el dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$  y sulfato de vario y lo más típicamente dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ .

En una realización específica, se puede preparar  $\text{TiO}_2$  por cualquiera de varios métodos conocidos, incluyendo oxidación en fase de vapor a alta temperatura de tetracloruro de titanio, hidrólisis en fase de vapor de tetracloruro de titanio, hidrólisis de disoluciones en ácido sulfúrico sembradas de forma coloidal de materias primas titaníferas tales como ilmenita y similares. Dichos procedimientos son bien conocidos en la técnica anterior.

Debido a que el pigmento de esta descripción se va a usar en aplicaciones que requieren dispersión de la luz alta, el tamaño de las partículas núcleo de dióxido de titanio iniciales típicamente deben ser de menos de 1  $\mu\text{m}$ , estando la media típicamente entre 0,15 y 0,25  $\mu\text{m}$ .

Los tratamientos que se van a aplicar mediante el procedimiento de esta descripción a las partículas núcleo de dióxido de titanio, se aplican por precipitación en suspensiones acuosas de las partículas núcleo de dióxido de titanio.

Los tratamientos aplicados a las partículas núcleo de acuerdo con esta descripción son porosos o densos. El primer tratamiento es con un compuesto de silicio que puede ser sílice o dióxido de silicio, silicato de cinc o borosilicato. Típicamente se usa sílice debido a la facilidad con la que se pueden obtener revestimientos densos, uniformes. Se aplica a partir de una disolución de silicato de sodio usando técnicas conocidas para el experto en la técnica. Para obtener un tratamiento de sílice denso, es típica una temperatura superior a 50°C y más típicamente superior a 70°C. El tratamiento corresponde a de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en peso, más típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 7%, basado en el peso total de la partícula núcleo de dióxido de titanio. Las partículas revestidas de sílice pueden tener un punto isoelectrónico bajo y pueden tener tendencia a ser difíciles de dispersar en materiales orgánicos. El punto isoelectrónico representa el pH al que la superficie de una partícula lleva carga eléctrica cero. El control del punto isoelectrónico entre 5,5, y 9,5 puede ser beneficioso para facilitar la dispersión y/o floculación de las composiciones de partículas durante el procesamiento en la instalación y en sus aplicaciones de uso final.

La cantidad de sílice añadida en un procedimiento de tratamiento en húmedo a menudo afectará a la solubilidad en

ácido del pigmento producido por la encapsulación de las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Una partícula de  $\text{TiO}_2$  bien encapsulada no será disuelta por un ácido fuerte en el ensayo de solubilidad en ácido. Un nivel de sílice mayor típicamente produce un producto de  $\text{TiO}_2$  de menor solubilidad en ácido. Aunque es útil para reducir la solubilidad en ácido, la sílice adicional típicamente tendrá impacto negativo en el brillo, tamaño de partículas y coste. Se conoce la adición de materiales a la precipitación de la sílice para mejorar la uniformidad del recubrimiento de la sílice sobre la partícula de  $\text{TiO}_2$ . El borosilicato y el silicato de cinc son dos ejemplos de modificación del tratamiento de sílice para mejorar la uniformidad del recubrimiento.

Un método alternativo a la adición de un revestimiento de sílice a la partícula de  $\text{TiO}_2$  es una deposición pirogénica descrita en la patente de EE.UU. 7.029.648, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

El segundo tratamiento comprende óxido de cinc y óxido de aluminio. Estos tratamientos típicamente son porosos, aplicados a partir de una disolución de aluminato soluble y una sal de cinc usando técnicas conocidas para el experto en la técnica. El pH de la disolución durante el tratamiento con aluminato típicamente estará en el intervalo de 3 a 10, a una temperatura de  $10^\circ\text{C}$  a  $90^\circ\text{C}$ . El tratamiento corresponde a de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en peso, más típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5%, basado en el peso total de la partícula núcleo de dióxido de titanio. Menos de aproximadamente 0,5% puede producir dispersabilidad mala del pigmento en formulaciones de pinturas y una cantidad de tratamiento poroso mayor de aproximadamente 20% puede producir degradación del brillo.

El tratamiento poroso consiste esencialmente en alúmina y se obtiene por precipitación de un aluminato soluble en presencia de las partículas núcleo. Por "aluminato soluble" se entiende sales de metales alcalinos de aniones aluminato, por ejemplo, aluminato de sodio o potasio. Los aluminatos solubles en general se disuelven a un pH mayor de 10 y precipitan a un pH menor de 10, y preferiblemente de 7,5 a 9,5. Debido a que sustancialmente toda la alúmina que precipita encuentra su camino en las partículas núcleo, típicamente solo es necesario proporcionar la cantidad de aluminato soluble a la suspensión líquida que después de precipitación dará como resultado el grado adecuado de tratamiento.

La alúmina también puede ser un tratamiento denso. La alúmina para el tratamiento denso se obtiene de una fuente catiónica de alúmina. La expresión "fuente catiónica de alúmina" se refiere a compuestos de aluminio que se disuelven en agua para dar una disolución ácida. Los ejemplos incluyen sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, fluoruro de aluminio, cloruro de aluminio básico, y similares.

El segundo tratamiento también comprende una coprecipitación de óxido de cinc durante la etapa de tratamiento con alúmina. Este tratamiento es un tratamiento poroso y se aplica a partir de una disolución de una sal de cinc a una temperatura de  $10^\circ\text{C}$  a  $90^\circ\text{C}$ , y más típicamente de  $25^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ . El tratamiento de óxido de cinc se aplica típicamente con el tratamiento de alúmina a partir de una mezcla de cloruro de cinc o sulfato de cinc. El tratamiento de óxido de cinc está presente en la cantidad de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 5% en peso, más típicamente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3%, basado en el peso total de la partícula núcleo de dióxido de titanio. Una cantidad de tratamiento poroso mayor de aproximadamente 3% de  $\text{ZnO}$  puede producir degradación del brillo en una formulación de pintura; sin embargo, la pérdida de brillo no dañará un producto diseñado para la industria del laminado.

El procedimiento para formar una partícula inorgánica tratada, más típicamente una partícula de dióxido de titanio que tiene menor fotoactividad, menor solubilidad en ácido y mejores propiedades antimicrobianas comprende:

- (a) formar una suspensión acuosa de partículas inorgánicas, más típicamente partículas de dióxido de titanio;
- (b) depositar un primer tratamiento de compuesto de silicio, tal como sílice, sobre las partículas núcleo de óxido inorgánico, más típicamente partículas de dióxido de titanio, en donde el compuesto de silicio se añade en una sola etapa;
- (c) depositar un segundo tratamiento sobre el primer tratamiento, comprendiendo dicho segundo tratamiento óxido de cinc y alúmina coprecipitados; y
- (d) recuperar los sólidos, lavando para separar las especies solubles en agua y secando. Este procedimiento comprende además micronizar las partículas secadas.

El óxido de cinc y alúmina coprecipitados se preparan a partir de una sal de cinc y un aluminato de metal alcalino.

Típicamente, la adición de silicio en la etapa (b) se produce como una precipitación en húmedo a un pH entre 4 y 10, más típicamente 7 y 9,5, y a una temperatura entre  $50^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ , y más típicamente entre  $70^\circ\text{C}$  y  $90^\circ\text{C}$ . Alternativamente, la sílice se deposita de forma pirogénica como parte de la oxidación en fase de vapor a alta temperatura de  $\text{TiCl}_4$ .

Típicamente, la coprecipitación de óxido de cinc y alúmina en la etapa (c) se produce a una temperatura entre  $10^\circ\text{C}$  y  $90^\circ\text{C}$ , y más típicamente entre  $30^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ , y lo más típicamente entre  $50^\circ\text{C}$  y  $75^\circ\text{C}$ .

Después de los tratamientos de acuerdo con esta descripción, el pigmento se recupera por procedimientos conocidos que incluyen filtración, lavado, secado, tamizado y molienda en seco tal como micronizado.

Suspensiones de papel

5 La presente descripción proporciona un pigmento de dióxido de titanio para usar para hacer laminados de papel. En el procedimiento para hacer laminados de papel, se hacen papeles laminados que normalmente contienen dióxido de titanio como un agente para potenciar la opacidad y brillo del papel. El dióxido de titanio se puede mezclar primero con agua y se controla el pH para formar una suspensión. Esta suspensión después se puede añadir a la mezcla de agua y materias primas (pasta papelera, pigmentos, productos químicos, cargas, etc.) en la máquina de fabricación de papel, la cual finalmente se convierte en papel seco.

10 En esta descripción, además de los tratamientos descritos antes, el pigmento de dióxido de titanio se puede tratar con óxidos de metales tales como fósforo, etc. Una fuente de fósforo es típicamente el ácido fosfórico. Sin embargo, el pigmento se puede tratar con cualquier fuente adecuada de fósforo tal como sales de tetrapirofosfato, sales de hexametafosfato y sales de tripolifosfato. El tratamiento de superficie del pigmento de la presente descripción puede tener una composición en el intervalo de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4% en peso de P dado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Más típicamente es una composición de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,2% en peso de P dado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

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

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

25 La resistencia a la luz de un panel laminado construido a partir de papel pintado es una propiedad muy deseada ampliamente compartida entre los productores de paneles laminados. Expuesto de forma simple, la resistencia a la luz se refiere a la resistencia de un panel laminado a cambiar de color, o "fotografarse", tras la exposición prolongada a la luz. Los métodos usados para impartir resistencia a la luz a un pigmento de dióxido de titanio incluyen tanto tratamientos térmicos como químicos. El pigmento fotoestable puede presentar mejor resistencia a la luz que corresponde a una disminución en delta E\* (cambio de color) de al menos aproximadamente 40% comparado con las calidades de pigmentos no tratados.

30 Cuando se usa un procedimiento térmico para la resistencia a la luz, es crítico mantener un tiempo a una temperatura mínima específica para conseguir el nivel deseado de resistencia a la luz. Por lo tanto, el tratamiento térmico se puede controlar mediante equipamiento tal como un transportador neumático calentado, horno rotativo o cualesquiera condiciones que logren el mismo efecto conocido por el experto en la técnica. En el contexto de la invención descrita, el uso de una ruta térmica para la resistencia a la luz precedería necesariamente a la aplicación del tratamiento orgánico con el fin de evitar las temperaturas y condiciones que probablemente promoverían la combustión/oxidación indeseadas del tratamiento orgánico, dando como resultado propiedades perjudiciales como el amarilleamiento del pigmento, en combinación con la destrucción del agente de tratamiento orgánico.

35 Además de la resistencia a la luz, también se ha encontrado que los pigmentos tratados térmicamente de esta descripción retienen en gran medida su brillo, determinado comparando L\* (un componente del sistema de medición de color CIE L\*a\*b\* ampliamente usado) de laminados blancos hechos con el pigmento tratado y no tratado.

40 La vía química para la resistencia a la luz se ha demostrado que es más barata comparada con el procedimiento térmico descrito. Usando este procedimiento, la torta de filtración húmeda se puede tratar con una variedad de sales inorgánicas que contienen nitrato, tales como nitrato de aluminio, sodio o amonio. Por lo tanto, la resistencia a la luz se puede impartir en un punto en el procedimiento de producción que precede o es simultáneo con la aplicación del tratamiento orgánico, evitando la penalización de tiempo necesaria y los costes de energía asociados con los ciclos de calentamiento y enfriamiento del procedimiento de tratamiento térmico.

45 El pigmento de este procedimiento típicamente puede ser dispersable en agua no requiriendo más adición que el ajuste de pH con el fin de formar suspensiones estables que comprenden hasta 80% de sólidos y presentan excelente resistencia a la luz de acuerdo con los métodos usados en la evaluación de las propiedades de los papeles pintados y laminados de papel. El método para hacer papeles pintados o laminados de papel no es crítico en el rendimiento del pigmento de la presente descripción.

50 En los laminados de alta presión típicos de la descripción, los laminados se producen por el prensado de varios papeles en capas impregnados juntos. La estructura de estos materiales laminados moldeados consiste en general en una capa transparente (recubrimiento) que produce una estabilidad de la superficie extremadamente alta, un papel decorativo impregnado con una resina sintética y uno o más papeles Kraft impregnados con una resina fenólica. Se puede usar tablero de fibras y tablero de partículas moldeadas o contrachapado como sustrato.

## ES 2 598 240 T3

El papel base decorativo 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 de hasta 55% en peso, en particular de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso o de 20 a aproximadamente 45% en peso, basado en el 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 pasta papelera de madera blanda (pasta papelera de fibras largas) o pasta papelera de madera dura (pasta papelera de fibras cortas) o una combinación de las mismas como la pasta papelera de celulosa para producir el papel grueso decorativo.

También se pueden usar resinas resistentes a la humedad bien conocidas en la técnica de la fabricación de papel laminado.

El papel grueso decorativo se puede producir en un equipamiento típico bien conocido en la técnica de la fabricación de papel laminado por el procedimiento de alta presión.

El papel base decorativo puede estar 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 base decorativo por impregnación puede estar en el intervalo de 25 a 30% basado en el peso del papel.

Después de secar el papel impregnado también se puede revestir o imprimir y después aplicar a un sustrato tal como un tablero de madera.

En los siguientes ejemplos, las descripciones de realizaciones ilustrativas y típicas de la presente descripción no se pretende que limiten el alcance de la descripción. Se pueden usar diferentes modificaciones, construcciones alternativas y equivalentes sin salirse del verdadero espíritu y alcance de las reivindicaciones adjuntas. En una realización, las suspensiones de papel pueden estar sustancialmente exentas de otros colorantes convencionales y contener solamente los pigmentos de dióxido de titanio tratados de esta descripción.

### Métodos de ensayo

En los siguientes ejemplos, los resultados de ensayo se obtuvieron por los procedimientos descritos a continuación.

#### Pintura TFW-182

La pintura TFW-182 se produjo preparando una formulación de pintura en emulsión usando una muestra de suspensión producida a partir de 76,5% de sólidos de  $\text{TiO}_2$  en agua. Deben usarse 100 g de mezcla madre de brillo en emulsión basada en emulsión de resina acrílica (Primal AC-388 de Rohm & Haas, una filial de Dow Chemicals, Midland, Michigan) (concentración de pigmento en volumen 27%). La pintura se produjo mezclando 100 g de mezcla madre, 40,3 g de suspensión y 0,7 g de agua.

#### Fotoestabilidad del laminado a las 72 horas

La fotoestabilidad del laminado a las 72 horas se determina midiendo el cambio de color en una probeta de laminado de papel que contiene melamina cuando se expone a la luz UV.

Se mezcla una muestra pequeña de  $\text{TiO}_2$  (6,0 g) con 60 g de 50% agua/50% de resina de melamina-formaldehído BLTM-817 (o BLTM 806), fabricante: BTL of Ohio, Toledo, Ohio, y la mezcla se mezcla en un Osterizer a alta velocidad alta durante un total de 2 minutos. Se pone una tira de papel de filtro de 3,8 x 18 cm (1-1/2"X7") en la solución para que quede completamente saturada. Se retira el exceso de disolución tirando de ambos lados de la tira de papel de un lado a otro de una varilla de vidrio. Las tiras de papel impregnadas se dejan secar durante 10 a 20 minutos y después se ponen en un horno a 110°C durante 15 minutos. Después se construye un laminado con las tiras impregnadas, que contiene las siguientes capas para la fabricación: 1) papel secante, 2) chapa de prensado, 3) recubrimiento, 4) tira de filtro impregnada superior, 5) tira de filtro impregnada inferior, 6) hoja blanca, 7) 3 hojas de pasta papelera de núcleo Kraft, 8) hoja blanca, 9) recubrimiento, 10) chapa de prensado, 11) papel secante. El laminado construido se pone en la prensa Carver precalentada durante 6 minutos a 149°C (300°F) a 6,89 MPa (1000 psi) de presión. El color de esta tira se mide mediante un Hunter Labscan mediante  $L^*a^*b$ . Las tiras de ensayo se ponen en una máquina climática con la intensidad de la radiación UV fijada a 1,1  $\text{W/m}^2$  a 420 nm. La temperatura del panel negro se fija a 63°C. La tira se expone durante 72 horas. En el espacio de 15 min de completarse la exposición, se mide de nuevo  $L^*a^*b$ .

La fotoestabilidad del laminado a las 72 horas se mide como delta  $E^*$ . Delta  $E^*$  se calcula como sigue:

$$\text{Delta } E^* = \text{Raíz cuadrada } ((\text{Delta } L^*)^2 + (\text{Delta } a^*)^2 + (\text{Delta } b^*)^2)$$

Típicamente, la partícula de pigmento tiene una fotoestabilidad menor de aproximadamente 8, más típicamente menor de 6, y para un laminado resistente a la luz una fotoestabilidad típica es menor de 2,4.

**Ejemplos**

La descripción se entenderá mejor con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos. Las propiedades de los pigmentos preparados como en los ejemplos y las de diferentes pigmentos comerciales, para comparar, se muestran en las tablas. Todos los porcentajes están en peso.

5 Ejemplo comparativo 1:

Se añadieron 18,9 litros (5 galones) de suspensión de TiO<sub>2</sub> de concentración ~325 gramos por litro a un tanque pequeño agitado. El pH se ajustó a 9,5 usando hidróxido sódico al 20%. La suspensión se calentó a 90°C. Se añadió disolución de silicato sódico al tanque pequeño agitado a lo largo de un periodo de 30 minutos en una cantidad suficiente para añadir 4,3% de SiO<sub>2</sub> mientras que el pH se mantenía a 9,5 con la adición simultánea de ácido clorhídrico diluido. El material se agitó durante 30 minutos. La suspensión se enfrió a 75°C con tiempo y hielo. El pH se disminuyó a 8,2 usando ácido clorhídrico. Se añadió disolución de aluminato sódico al tanque pequeño agitado a lo largo de un periodo de 60 minutos en una cantidad suficiente para añadir 1,2% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mientras el pH se mantenía a 8,2 con la adición simultánea de HCl diluido. El material se agitó durante 30 minutos. El material se filtró, secó, tamizó y micronizó. Se midió la fotoestabilidad del laminado a las 72 horas en el pigmento.

10

15 Ejemplo 1:

Se repitió el ejemplo comparativo 1 con la siguiente excepción: simultáneamente con la adición de la disolución de aluminato sódico, se añadió una disolución de cloruro de cinc, en una cantidad suficiente para añadir 1,5% de ZnO. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 2:

20 Se repitió el ejemplo 1 con la siguiente excepción: la disolución de cloruro de cinc se añadió en una cantidad suficiente para añadir 2,1% de ZnO. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3:

Se repitió el ejemplo 1 con la siguiente excepción: la disolución de cloruro de cinc se añadió en una cantidad suficiente para añadir 3,6% de ZnO. Los resultados se muestran en la tabla 1.

25 Resultados para el ejemplo comparativo 1 y los ejemplos 1-3:

Se midió la fotoestabilidad del laminado a las 72 horas en los cuatro pigmentos producidos antes con los siguientes resultados.

Tabla 1

| Ejemplo | % de ZnO | Fotoestabilidad del laminado a las 72 horas ( $\Delta E^*$ ) |
|---------|----------|--|
| C1      | 0        | 3,61   |
| 1       | 1,5      | 2,46   |
| 2       | 2,1      | 2,24   |
| 3       | 3,6      | 1,76   |

Ejemplo comparativo 2

30 Se repitió el ejemplo comparativo 1 con las siguientes excepciones: se añadió disolución de silicato sódico en una cantidad suficiente para añadir 3% de SiO<sub>2</sub>. Se añadió disolución de aluminato sódico en una cantidad suficiente para añadir 1,3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El pigmento se convirtió en una formulación de pintura TFW-182. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 4:

35 Se repitió el ejemplo comparativo 2 con la siguiente excepción: simultáneamente con la adición de la disolución de aluminato sódico, se añadió una disolución de cloruro de cinc, en una cantidad suficiente para añadir 1,6% de ZnO. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 5:

40 Se repitió el ejemplo 4 con la siguiente excepción: la disolución de cloruro de cinc se añadió en una cantidad suficiente para añadir 2,3% de ZnO. Los resultados se muestran en la tabla 2.

## ES 2 598 240 T3

Ejemplo 6:

Se repitió el ejemplo 5 con la siguiente excepción: la disolución de cloruro de cinc se añadió en una cantidad suficiente para añadir 3,6% de ZnO. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Resultados para el ejemplo comparativo 2 y los ejemplos 4-6:

- 5 Las pinturas producidas en los cuatro ejemplos anteriores se aplicaron sobre tableros y se les dio exposición externa de cara al norte para potenciar el crecimiento de moho. Se tomaron imágenes digitales de los tableros después de 18 meses de exposición y se analizó la decoloración usando un Hunter Labscan para medir la blancura ( $L^*$ ) como aproximación para la decoloración debida al crecimiento de moho (menor  $L^*$  con el tiempo equivale a mayor crecimiento de moho). Los datos mostraban que la  $L^*$  de la muestra producida en el ejemplo comparativo era estadísticamente menor que la  $L^*$  de las tres muestras con cinc coprecipitado con la alúmina.
- 10

Tabla 2

| Ejemplo | % de ZnO | $L^*$ promedio |
|---------|----------|----------------|
| C2      | 0        | 71,9           |
| 4       | 1,5      | 75,5           |
| 5       | 2,3      | 76,9           |
| 6       | 3,6      | 74,2           |

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una suspensión de papel que comprende una partícula inorgánica tratada que tiene menor fotoactividad y propiedades antimicrobianas mejores, en donde la partícula inorgánica tratada comprende:
- a. una partícula de núcleo inorgánico;
  - 5 b. un primer tratamiento de un compuesto de silicio, en donde el compuesto de silicio se añade en una sola etapa; y
  - c. un segundo tratamiento que comprende un óxido de cinc y alúmina coprecipitados,
- en donde el compuesto de silicio es sílice, silicato de cinc o borosilicato y en donde el compuesto de silicio está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en peso, basado en el peso total de la partícula de núcleo inorgánico, y
- 10 en donde la alúmina está presente en la cantidad de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 20% en peso calculado como  $Al_2O_3$  y basado en el peso total de la partícula de núcleo inorgánico, y
- en donde el óxido de cinc está presente en la cantidad de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5% en peso, basado en el peso total de la partícula de núcleo inorgánico.
- 2.- La suspensión de papel de la reivindicación 1, que además comprende pasta papelera.
- 15 3.- La suspensión de papel de la reivindicación 1, en donde la partícula de núcleo inorgánico es  $ZnS$ ,  $TiO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $ZnO$ ,  $MoS_2$ , sílice, talco o arcilla.
- 4.- La suspensión de papel de la reivindicación 3, en donde la partícula de núcleo inorgánico es dióxido de titanio.
- 5.- La suspensión de papel de la reivindicación 1, en donde la partícula inorgánica tratada está presente en la cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 90% en peso, basado en el peso total de la suspensión de papel.
- 20 6.- La suspensión de papel de la reivindicación 1, en donde el compuesto de silicio es sílice, preferiblemente en donde la sílice es sílice añadida de forma pirogénica, o en donde la sílice se aplica usando un tratamiento en húmedo.
- 7.- La suspensión de papel de la reivindicación 4, en donde la partícula de dióxido de titanio tiene una fotoestabilidad menor de 2,4.
- 25 8.- La suspensión de papel de la reivindicación 1, en donde el tratamiento con óxido metálico comprende además óxidos de fósforo.
- 9.- Un papel pintado preparado a partir de la suspensión de papel de la reivindicación 1.
- 10.- El papel pintado de la reivindicación 9, que además comprende una resina de melamina-formaldehído.
- 30 11.- Un laminado que comprende el papel pintado de la reivindicación 9.
- 12.- El laminado de la reivindicación 11, que además comprende una capa núcleo de papel Kraft, una capa de soporte y un recubrimiento de superficie de melamina-formaldehído.
- 13.- El laminado de la reivindicación 12, que comprende un valor de  $\Delta E^*$  de 8 o menos después de 72 horas de exposición en la cámara de luz de referencia.
- 35 14.- El laminado de la reivindicación 12, que comprende un valor de  $\Delta E^*$  de 6 o menos después de 72 horas de exposición en la cámara de luz de referencia.
- 15.- El laminado de la reivindicación 14, que comprende un valor de  $\Delta E^*$  de 2,4 o menos después de 72 horas de exposición en la cámara de luz de referencia.