

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 038**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/36** (2006.01)

**D21H 17/69** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2013 PCT/US2013/066507**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO2014078043**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2013 E 13789421 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2920252**

54 Título: **Laminados preparados a partir de papel decorativo que comprenden pigmentos autodispersantes**

30 Prioridad:

**13.11.2012 US 201261725608 P**

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

**09.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 616 038 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 preparados a partir de papel decorativo que comprenden pigmentos autodispersantes

**Antecedentes de la descripción**

5 La presente descripción se refiere a partículas inorgánicas autodispersantes, y en particular a pigmentos de dióxido de titanio, y su uso en papel decorativo y laminados de papel obtenidos a partir de dicho papel.

10 Los laminados de papel son en general bien conocidos en la técnica, siendo adecuados para una variedad de usos que incluyen mesas y escritorios, encimeras, paneles de pared, superficies de pisos y similares. Los laminados de papel tienen una variedad tan amplia de usos debido a que pueden ser hechos para ser extremadamente duraderos, y también pueden ser hechos para asemejarse (tanto en apariencia como en textura) a una amplia variedad de materiales de construcción, que incluyen madera, piedra, mármol y baldosa, y pueden ser decorados con imágenes y colores.

15 Típicamente, los laminados de papel se hacen 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 unitario mientras la resina pasa a un estado curado. El tipo de resina y papel laminado usado, y la composición del conjunto final, generalmente están dictados por el uso final del laminado.

20 Los laminados de papel decorativos pueden ser hechos utilizando una capa de papel decorado como la capa de papel visible en la estructura de núcleo unitario. El resto de la estructura de núcleo típicamente comprende varias capas de papel de soporte, y puede incluir una o más capas intermedias altamente opacas entre las capas decorativas y de soporte, de tal forma que la apariencia de las capas de soporte no impacta negativamente en la apariencia de la capa decorativa.

Los laminados de papel pueden ser producidos por procesos de laminación, tanto de alta como de baja presión.

25 Los papeles decorativos comprenden típicamente 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 final en húmedo. Los documentos US2007/068423, US2007/071989 y US 6 958 091 describen todos pigmentos de dióxido de titanio con revestimientos de alúmina que se usan para papel.

30 A menudo se encuentran en el proceso de fabricación de papel decorativo condiciones en las que el pigmento interactúa con componentes de fabricación como resina de resistencia en húmedo y/o fibras de papel, de tal manera que es perjudicial para la formación de la matriz de papel. Esta interacción negativa puede manifestarse como una pérdida en la resistencia a la tracción del papel (húmedo o seco), o un aspecto moteado en la hoja acabada, u opacidad deficiente. Por lo tanto, existe una necesidad de un pigmento autodispersante que exhiba una compatibilidad mejorada con los componentes en el material de fabricación de papel.

**Compendio de la invención**

35 En un primer aspecto, la descripción proporciona un pigmento autodispersante que tiene un punto isoelectrónico por lo menos aproximadamente 8, más típicamente aproximadamente 8 a aproximadamente 10, que comprende una partícula inorgánica, más típicamente un pigmento dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), tratado secuencialmente mediante

(a) hidrólisis de compuesto de aluminio o aluminato básico para depositar una superficie de alúmina hidratada; y

(b) adición de un compuesto funcional dual que comprende

i. un grupo de anclaje que une el compuesto funcional dual a la superficie del pigmento, y

ii. un grupo amina básico que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria.

40 En el primer aspecto, la descripción proporciona un pigmento autodispersante en el que el grupo de anclaje es un grupo funcional ácido carboxílico que comprende un acetato o sales del mismo; un grupo de ácido dicarboxílico que comprende malonato, succinato, glutarato, adipato o sales del mismo; un grupo funcional oxoanión que comprende un fosfato, fosfonato, sulfato, o sulfonato; o una 1,3-dicetona sustituida o una 3-cetoamida sustituida.

45 En el primer aspecto, la descripción proporciona un pigmento autodispersante en el que el grupo amina básico es amina; *N*-metilo, etilo, propilo, butilo, ciclopentilo, o ciclohexilamina; o *N,N*-dimetilo, dietilo, dipropilo, dibutilo, diciticlopentilo, diciticlohexilamina o dialquilaminas mixtas tales como *N,N*-metiletilo, etc. Los grupos amina más típicamente utilizados comprenden amina (-NH<sub>2</sub>), *N*-metilamina, o *N,N*-dimetilamina.

50 En el primer aspecto, la descripción proporciona un pigmento autodispersante que comprende además un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico, en el que el grupo de enlace comprende:

(a) una cadena alquílica de 1 a 8 átomos de carbono; más típicamente 1 a 4 átomos de carbono;

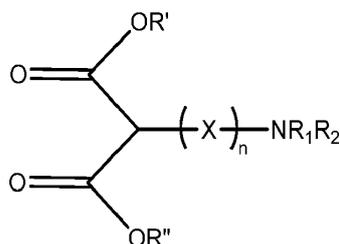
(b) una poliéteramina que comprende poli(oxietileno) o poli(oxipropileno), o mezclas de los mismos, con lo que el peso molecular medio en peso del enlace es aproximadamente de 220 a aproximadamente 2.000; p. ej. Jeffamine® series D, ED, y EDR; o

5 (c) un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, fósforo, o azufre en el punto de unión con el grupo de anclaje.

En el primer aspecto, la descripción proporciona un pigmento autodispersante en el que el compuesto funcional dual comprende aminoácidos alfa-omega tales como beta-alanina, ácido gamma-aminobutírico, y ácido epsilon-aminocaproico; alfa-aminoácidos tales como lisina, arginina, ácido aspártico o sales de los mismos.

10 En el primer aspecto, la descripción proporciona un pigmento autodispersante en el que el compuesto funcional dual comprende:

(i) un derivado de aminomalonato que tiene la estructura:



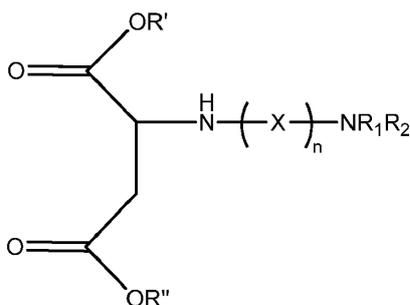
en donde X es un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico como se ha descrito anteriormente;

15 R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquil-arilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno, arileno, alquilarileno, arilalquileno o cicloalquileno;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno, o cicloalquileno; y

n= 0-50;

20 (ii) un derivado de aminosuccinato que tiene la estructura:



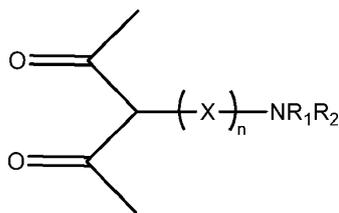
en donde X es un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico como se ha descrito anteriormente;

25 R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquil-arilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno, arileno, alquilarileno, arilalquileno o cicloalquileno;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno, o cicloalquileno; y

n= 0-50;

(iii) un derivado de 2,4-pentandiona que tiene la estructura:

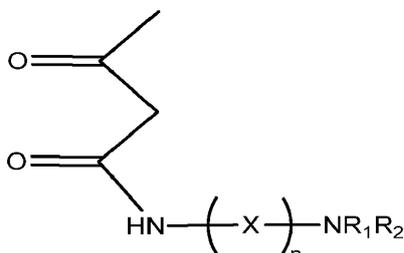


en donde X es un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico como se ha descrito anteriormente;

5 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno, y cicloalquileno; y

n= 0-50; o

(iv) un derivado de 3-cetobutanamida que tiene la estructura:



en donde X es un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico

10 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno, y cicloalquileno.

En el primer aspecto, la descripción proporciona un pigmento autodispersante en donde X comprende grupos metileno, oxietano, u oxipropano en donde n= 0 a 50; o copolímeros de poliéteramina que comprenden tanto monómeros de oxoetileno como de oxopropileno.

15 En el primer aspecto, la descripción proporciona una pasta que comprende un pigmento autodispersante que comprende pigmentos sólidos de 10% y el pigmento de la pasta tiene un pH inferior a aproximadamente 7, más típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7.

En el primer aspecto, la descripción proporciona un pigmento autodispersante que tiene un área de superficie de al menos 15 m<sup>2</sup>/g.

20 En un segundo aspecto, la descripción proporciona un proceso para preparar un pigmento autodispersante que comprende

(a) adicionar un compuesto funcional dual con una sal de aluminio ácida para formar una solución acuosa, en donde el compuesto funcional dual comprende:

i. un grupo de anclaje que une el compuesto funcional dual a la superficie del pigmento, y

25 ii. un grupo amina básico que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria;

(b) añadir una base a la mezcla de la etapa (a) con lo que el pH se eleva a aproximadamente 4 a aproximadamente 9 para formar una solución turbia; y

(c) añadir la mezcla de la etapa (b) a una suspensión de partículas inorgánicas, en particular partículas de pigmento TiO<sub>2</sub> por lo que una alúmina hidratada y el compuesto funcional dual comprenden un tratamiento superficial.

30 En el segundo aspecto, la descripción proporciona un proceso para preparar un pigmento autodispersante en el que la sal de aluminio ácida comprende sulfato de aluminio hidratado, cloruro de aluminio hidratado, o nitrato de aluminio hidratado y donde la base comprende hidróxido de sodio, carbonato de sodio, o hidróxido de amonio.

35 Se entiende por "pigmento autodispersante" un pigmento con un atributo que se alcanza cuando el potencial zeta del pigmento se convierte en una fuerza dominante que mantiene las partículas de pigmento separadas, es decir, dispersadas en la fase acuosa. Esta fuerza puede ser lo suficientemente fuerte para separar partículas de pigmento débilmente aglomeradas cuando se suspenden en un medio acuoso en condiciones de baja cizalla. Dado que el

potencial zeta varía en función del pH de la solución y de la fuerza iónica, idealmente las partículas de pigmento mantienen suficiente carga similar proporcionando una fuerza repulsiva de tal modo que mantiene las partículas separadas y suspendidas.

#### Descripción detallada de la descripción

5 En esta descripción “que comprende” debe interpretarse como que especifica la presencia de características declaradas, números enteros, etapas, o componentes a los que se hace referencia, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, números enteros, etapas, o componentes, o grupos de los mismos. Adicionalmente, el término “que comprende” pretende incluir ejemplos abarcados por los términos “consiste esencialmente en” y “consiste en.” Similarmente, el término “consiste esencialmente en” pretende incluir ejemplos abarcados por el término “consiste en.”

10 En esta descripción, cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro se da como un intervalo, intervalo típico, o una lista de valores típicos superiores y valores típicos inferiores, esto debe entenderse como que describe específicamente todos los intervalos formados de cualquier par de cualquier límite superior de intervalo o valor típico y cualquier límite inferior de intervalo o valor típico, independientemente de que los intervalos se describan separadamente. Cuando se mencionan intervalos de valores numéricos en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, el intervalo pretende incluir los extremos del mismo, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la descripción se limite a los valores específicos mencionados cuando se define un intervalo.

15 En esta descripción, los términos en singular y las formas del singular “un(a),” “la,” y “el,” por ejemplo, incluyen referentes plurales a menos que el contenido indique claramente lo contrario. Por lo tanto, 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  $\text{TiO}_2$ .

#### Partícula inorgánica:

20 La partícula inorgánica es típicamente una partícula de pigmento de óxido metálico inorgánico o de óxido metálico mixto, más típicamente una partícula de dióxido de titanio que puede ser un pigmento o una nanopartícula, en el que la partícula inorgánica, típicamente una partícula de óxido metálico inorgánico o de óxido metálico mixto, más típicamente una partícula de dióxido de titanio, proporciona compatibilidad mejorada en una pasta de papel decorativo. Se entiende por partícula inorgánica un material en forma de partículas inorgánico que se dispersa a través de un producto final tal como una composición de papel decorativo, e imparte color y opacidad a la misma.

25 Algunos ejemplos de partículas inorgánicas incluyen pero no se limitan a  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ .

#### Pigmento de dióxido de titanio:

30 El pigmento de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), útil en la presente descripción, puede estar en la forma cristalina de rutilo o anatasa, siendo típica la forma de rutilo. Se obtiene comúnmente bien por un proceso de cloruro o por un proceso de sulfato. En el proceso de cloruro, se oxida  $\text{TiCl}_4$  a partículas de  $\text{TiO}_2$ . En el proceso de sulfato, se disuelven el ácido sulfúrico y el mineral que contienen titanio y la solución resultante pasa por una serie de etapas para producir  $\text{TiO}_2$ . Tanto el proceso de sulfato como el proceso de cloruro se describen en mayor detalle en “The Pigment Handbook”, Vol. 1, 2ª Ed., John Wiley & Sons, NY (1988).

35 Se entiende por “pigmento” que las partículas de dióxido de titanio tienen un tamaño promedio de menos de aproximadamente 1 micra. Típicamente, las partículas tienen un tamaño promedio de desde aproximadamente 0,020 a aproximadamente 0,95 micras, más típicamente de desde aproximadamente 0,050 a aproximadamente 0,75 micras, y más típicamente de desde aproximadamente 0,075 a aproximadamente 0,50 micras. También son típicos los pigmentos con una gravedad específica en el intervalo de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6  $\text{g/cm}^3$ .

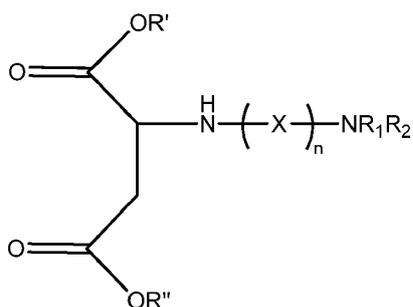
40 El pigmento de dióxido de titanio sin tratar puede ser tratado superficialmente. Se entiende por “tratado superficialmente” que se han puesto en contacto las partículas de pigmento de dióxido de titanio con los compuestos descritos en la presente memoria, en donde los compuestos se adsorben en la superficie de la partícula de dióxido de titanio, o un producto de reacción de al menos uno de los compuestos con la partícula de dióxido de titanio está presente en la superficie como una especie adsorbida o enlazada químicamente a la superficie. Los compuestos o sus productos de reacción, o una combinación de los mismos pueden estar presentes como un tratamiento, en particular, un revestimiento, tanto de capa única como de doble capa, continua o no continua, sobre la superficie del pigmento.

45 Por ejemplo, la partícula de dióxido de titanio, típicamente una partícula de pigmento, puede llevar uno o más tratamientos superficiales. El tratamiento más externo puede obtenerse secuencialmente mediante

(a) hidrólisis de un compuesto de aluminio o aluminato básico para depositar una superficie de alúmina hidratada; y

50 (b) adición de un compuesto funcional dual que comprende:





en donde X es un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico

5 R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquil-arilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileno, arileno, alquilarileno, arilalquileno o cicloalquileno; más típicamente hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, arilo de 6 a 8 átomos de carbono, y aún más típicamente donde R' y R'' son hidrógeno, metilo, o etilo.

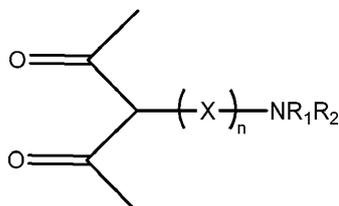
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileno, o cicloalquileno, más típicamente alquilos de cadena corta que comprenden metilo, etilo, o propilo, y aún más típicamente amina;

10 y

n= 0-50.

Típicamente, cuando X es metileno, n = 1-8, y más típicamente n = 1-4. Cuando X es oximetileno u oxipropileno, n varía de 2,5 a 50, más típicamente 6-18. Algunos ejemplos de derivados de aminosuccinato incluyen ésteres metílicos y etílicos del ácido aspártico N-sustituido, más típicamente ácido N-(2-aminoetil) aspártico.

15 El compuesto funcional dual puede comprender alternativamente un derivado de acetoacetato que tiene la estructura:



en donde X es un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico

20 R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquil-arilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileno, arileno, alquilarileno, arilalquileno o cicloalquileno; más típicamente hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, arilo de 6 a 8 átomos de carbono, y aún más típico donde R' y R'' se seleccionan de hidrógeno, metilo, o etilo.

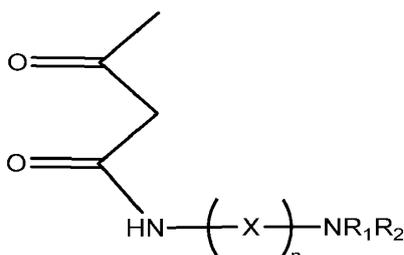
25 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileno, o cicloalquileno, más típicamente alquilos de cadena corta que comprenden metilo, etilo, o propilo, y aún más típicamente amina;

y

n= 0-50,

30 Típicamente, cuando X es metileno, n = 1-8, y más típicamente n = 1-4. Cuando X es oximetileno u oxipropileno, n varía de 2,5 a 50, más típicamente 6-18. Un ejemplo de un derivado de acetoacetato es 3-(2-aminoetilico)-2,4-pentanodiona.

El compuesto funcional dual puede comprender alternativamente un derivado de 3-cetoamida (amidoacetato) que tiene la estructura:



en donde X es un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico

5  $R'$  y  $R''$  se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquil-arilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileo, arileno, alquilarileno, arilalquileo o cicloalquileo; más típicamente hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, arilo de 6 a 8 átomos de carbono, y aún más típico donde  $R'$  y  $R''$  se seleccionan de hidrógeno, metilo, o etilo.

$R_1$  y  $R_2$  se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileo, o cicloalquileo, más típicamente alquilos de cadena corta que comprenden metilo, etilo, o propilo, y aún más típicamente amina;

10 y

$n = 0-50$ ,

Típicamente, cuando X es metileno,  $n = 1-8$ , y más típicamente  $n = 1-4$ . Cuando X es oximetileno u oxipropileno,  $n$  varía de 2,5 a 50, más típicamente 6-18. Algunos ejemplos de derivados de amidoacetato incluyen la etilendiamina y amida-dietilentriaminas, más típicamente N-(2-aminoetil)-3-oxo-butanamida.

15 Dado que la tendencia a elevar el IEP pigmento es proporcional a la cantidad de funcionalidad de la amina impartida a la superficie del pigmento, es apropiado expresar la cantidad molar de compuesto funcional dual añadido a 100 g de pigmento tratado como el porcentaje milimolar añadido de N. Por ejemplo, cantidades de compuesto funcional dual usadas para elevar eficazmente el IEP de pigmento variaban desde 2% mmol a 10% mmol, más típicamente 4% mmol a 8% mmol. Por lo tanto, para el compuesto funcional dual de beta-alanina de bajo peso molecular típico, una dosis de 5% mmol se traduce en 0,45% en peso. En contraste, en un ejemplo de alto peso molecular, el aducto Jeffamine® ED-2003 (MW ~ 2.000) de 3-cetobutanamida, requiere 10,4% en peso para proporcionar 5% mmol de equivalentes de amina.

20 El compuesto funcional dual comprende además un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico, en el que el grupo de enlace comprende,

25 (a) un grupo alquilo de 1-8 átomos de carbono; más típicamente 1-4 átomos de carbono;

(b) una poliéteramina que comprende poli(oxietileno) o poli(oxipropileno), o mezclas de los mismos, con lo que el peso molecular medio en peso del grupo de enlace es de aproximadamente 220 a aproximadamente 2.000; o (c) un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, fósforo, o azufre en el punto de enlace al grupo de anclaje. Algunos ejemplos de (b) incluyen Jeffamine® series D, ED, y EDR

30 En una realización específica, en el compuesto funcional dual usado para preparar el pigmento autodispersante, X comprende grupos metileno, oxietano, o oxipropano, en donde  $n = 0$  a 50; o copolímeros de poliéteramina que comprenden monómeros de oxoetileno y oxopropileno.

35 En suspensiones preparadas usando el pigmento autodispersante, los pigmentos sólidos comprenden al menos aproximadamente 10%, más típicamente 35% y el pH de la suspensión de pigmento es inferior a aproximadamente 7, más típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7. El pigmento autodispersante tiene un área superficial de al menos 15 m<sup>2</sup>/g, más típicamente 25-35 m<sup>2</sup>/g.

40 Alternativamente, la partícula inorgánica tratada, en particular una partícula de dióxido de titanio, puede comprender al menos un tratamiento adicional de óxido, por ejemplo sílice, alúmina, zirconia o ceria, aluminosilicato o aluminofosfato. Este tratamiento alternativo puede estar presente en la cantidad de la cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 20% en peso, típicamente de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 5% en peso, y más típicamente de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 1,5% en peso, basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada. El tratamiento puede aplicarse por métodos conocidos por expertos en la técnica. Un método típico de añadir un tratamiento de sílice a la partícula de TiO<sub>2</sub> es por tratamiento húmedo similar al descrito en el documento US 5.993.533. Un método alternativo de añadir un tratamiento de sílice a la partícula de TiO<sub>2</sub> es por deposición de sílice pirogénica sobre una partícula de dióxido de titanio pirogénico, como se describe en el documento US5.992.120, o por co-oxigenación de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio, como se describe en el documento US5.562.764, y en la Patente US7.029.648. Otros

tratamientos de óxido metálico depositados pirógenamente incluyen el uso de aleaciones de aluminio dopadas que dan como resultado la generación de un cloruro metálico volátil que se oxida y deposita subsecuentemente en la superficie de la partícula de pigmento en la fase gaseosa. La co-oxigenación de la especie de cloruro metálico produce el óxido metálico correspondiente. Por lo tanto, la utilización de una aleación silicio-aluminio o de wolframio-aluminio dio lugar a la deposición de los correspondientes óxidos de sílice y de wolframio, respectivamente. Los documentos de Patente WO2011/059938A1 y WO2012/039730A1 describen esos procedimientos con mayor detalle.

Típicamente, el tratamiento de óxido proporcionado puede ser en dos capas en las que la primera capa comprende al menos aproximadamente 3,0% de alúmina, más típicamente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6%, basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada, y al menos aproximadamente 1% de pentóxido de fósforo,  $P_2O_5$ , más típicamente de aproximadamente 1,5% a aproximadamente 3,0% de pentóxido de fósforo,  $P_2O_5$ , basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada. En una realización específica, la segunda capa de óxido sobre el pigmento de dióxido de titanio comprende sílice presente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,5%, más típicamente aproximadamente 6 a aproximadamente 14%, y aún más típicamente de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 12%, basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada.

El pigmento de dióxido de titanio que va a ser tratado superficialmente también puede soportar uno o más tratamientos superficiales de óxido metálico y/o fosfatado, tal como se describe en los documentos US4461810, US4737194 y WO2004/061013 (cuyas descripciones están incorporadas por referencia a la presente memoria). Esos revestimientos pueden aplicarse usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Son típicos los pigmentos de dióxido de titanio revestidos de óxido metálico fosfatado, tales como las variedades revestidas con alúmina fosfatada y alúmina fosfatada/óxido de ceria.

Los ejemplos de pigmentos de dióxido de titanio disponibles comercialmente incluyen pigmentos de dióxido de titanio revestidos con alúmina tales como R700 y R706 (disponibles en E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington DE), pigmentos de dióxido de titanio revestidos con alúmina/fosfato tales como R796+ (disponibles en E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington DE); y pigmentos de dióxido de titanio revestidos con alúmina/fosfato/ceria tales como R794 (disponibles en E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington DE).

Proceso para preparar partículas de dióxido de titanio tratada

El proceso para preparar un pigmento autodispersante comprende:

(a) adicionar un compuesto funcional dual con una sal de aluminio ácida para formar una solución acuosa, en la que el compuesto funcional dual comprende:

i. un grupo de anclaje que une el compuesto funcional dual a la superficie del pigmento, y

ii. un grupo amina básico que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria;

(b) añadir una base a la mezcla de la etapa (a) con lo que el pH se eleva de aproximadamente 4 a aproximadamente 9 para formar una solución turbia; y

(c) añadir la mezcla de la etapa (b) a una suspensión de partículas inorgánicas, en particular pigmento de  $TiO_2$ , con lo que se depositan sobre la superficie del pigmento una alúmina hidratada y el compuesto funcional dual.

La sal de aluminio ácida comprende sulfato de aluminio hidratado o nitrato de aluminio hidratado, más típicamente cloruro de aluminio hidratado, y en donde la base comprende hidróxido de sodio, carbonato de sodio, o más típicamente hidróxido de amonio. Comenzando con la cantidad elegida de compuesto funcional dual para dar el IEP de pigmento deseado, la cantidad de sal de aluminio ácida acompañante se elige de modo que la relación molar del compuesto funcional dual a Al es  $<3$ , más típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,5. De esta forma, se usa una mezcla más propensa a hidrólisis y la deposición subsiguiente para aumentar la superficie del pigmento. Son menos deseables aquí los complejos de aluminio de ligandos bidentados tales como el anión de acetilacetona (es decir 2,4-pentanediona). Tales complejos son bien conocidos de la bibliografía de química de coordinación, con el complejo de tris(acetilacetato)aluminio conocido por su estabilidad (punto de ebullición de  $314\text{ }^\circ\text{C}$ ) y naturaleza no polar, siendo insoluble en agua.

La partícula de dióxido de titanio puede ser tratada superficialmente en cualquier número de maneras bien conocidas por los expertos en la técnica relevante, como es ejemplificado por las referencias previamente incorporadas como se ha mencionado anteriormente. Por ejemplo, los tratamientos pueden aplicarse por tratamiento de inyección, adición a un micronizador, o por simple mezcla con una suspensión del dióxido de titanio.

El dióxido de titanio modificado en superficie puede dispersarse en agua a una concentración por debajo de aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión, típicamente de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 por ciento en peso usando cualquier técnica adecuada conocida en la técnica. Un ejemplo de técnica de dispersión adecuada es la sonicación. El dióxido de titanio modificado en superficie de esta

descripción es catiónico. El punto isoelectrico, determinado por el valor de pH cuando el potencial zeta tiene un valor cero, del dióxido de titanio modificado en superficie de esta descripción tiene un punto isoelectrico mayor que 8, típicamente mayor que 9, incluso más típicamente en el intervalo de aproximadamente 9 a aproximadamente 10. El punto isoelectrico puede determinarse usando el procedimiento de medición del potencial zeta descrito en los ejemplos que se exponen a continuación en la presente memoria. La cantidad de compuesto funcional dual depositado permite controlar el punto isoelectrico de al menos 8,0, más típicamente entre 8,0 y 9,0, lo que puede ser beneficioso para facilitar la dispersión y/o floculación de las composiciones de partículas durante el procesamiento de la planta y la producción de papel decorativo. Tener un alto IEP significa que la partícula de pigmento posee una carga catiónica en condiciones en las que el pigmento se introduce en la pasta de papel decorativo. La superficie de pigmento catiónico, que posee una carga suficiente a  $\text{pH} < 7$ , será más propensa a interactuar con las fibras de papel cargadas negativamente y menos propensa a que adsorba resina catiónica de resistencia en húmedo.

Típicamente, los tratamientos superficiales de partícula a partícula son sustancialmente homogéneos. Con esto se quiere decir que cada partícula de núcleo ha unido a su superficie una cantidad de alúmina o aluminofosfato de tal forma que la variabilidad de los niveles de alúmina y fosfato entre partículas es tan baja que hace que todas las partículas interactúen con moléculas de agua, disolvente orgánico o dispersante de la misma forma (es decir, todas las partículas interactúan con su medio químico de una manera común y en una medida 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. Se quiere decir con "completamente disperso" que la dispersión está compuesta de partículas individuales o pequeños grupos de partículas creadas durante la etapa de formación de partículas (agregados duros) y que todos los aglomerados blandos se han reducido a partículas individuales.

Después del tratamiento según este proceso, el pigmento se recupera por procedimientos conocidos que incluyen neutralización de la suspensión y, si es necesario, filtración, lavado, secado y frecuentemente una etapa de molienda en seco tal como micronización. Sin embargo, el secado no es necesario ya que puede usarse directamente una suspensión del producto en la preparación de dispersiones de papel en 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 artificiales de madera, y superficies artificiales de piedra.

#### Papel decorativo

El papel decorativo puede contener cargas tales como dióxido de titanio tratado preparadas 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 peso base del papel decorativo base puede estar en el intervalo de 30 a aproximadamente 300  $\text{g/m}^2$ , y en particular 90 a 110  $\text{g/m}^2$ . Los pesos base son seleccionados como una función de la aplicación particular.

Para formar una hoja de papel, la suspensión de dióxido de titanio puede mezclarse con pulpa, por ejemplo pulpa de madera refinada, tal como pulpa de eucalipto, en una dispersión acuosa. El pH de la dispersión de pulpa es típicamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 8, más típicamente de aproximadamente 7 a aproximadamente 7,5. La dispersión de pulpa puede usarse para formar papel por técnicas convencionales.

Las pulpas de madera conífera (pulpas de fibra larga) o pulpa de madera dura, tales como eucalipto (pulpas de fibra corta) y mezclas de las mismas son útiles como pulpas en la fabricación de papel decorativo base. También es posible usar fibra de algodón o mezclas de esos tipos de pulpas. Puede ser útil una mezcla de madera conífera y pulpa de madera dura en una proporción de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10, y en particular de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30. La pulpa puede tener un grado de refinado de 20° a aproximadamente 60° SR de acuerdo con el método Schopper-Riegler.

El papel decorativo también puede contener un polímero catiónico que puede comprender una epiclorohidrina y una amina terciaria o un compuesto de amonio cuaternario, tal como cloruro de hidroxipropiltrimetilamonio o cloruro de glicidiltrimetilamonio. Más típicamente el polímero catiónico es un compuesto de amonio cuaternario. Los polímeros catiónicos tales como agentes potenciadores de la resistencia en húmedo que incluyen resinas de poliamida/poliamina epiclorohidrina, otros derivados de poliamina o derivados de poliamida, poliacrilatos catiónicos, resinas de melamina-formaldehído modificadas o almidones cationizados también son útiles y pueden añadirse para formar la dispersión. Otras resinas incluyen, por ejemplo, ftalatos de dialilo, resinas epoxídicas, resinas de urea-formaldehído, copoliésteres de éster de ácido acrílico-urea, resinas de melamina formaldehído, resinas de melamina fenol formaldehído, resinas de fenol formaldehído, poli(meta)acrilatos y/o resinas de poliéster insaturadas. 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 total de fibras de pulpa seca usadas en el papel.

5 Los auxiliares de retención, resistencia en húmedo, retención, agentes de encolamiento (interno y de superficie) y fijación y otras sustancias tales como pigmentos orgánicos e inorgánicos coloreados, colorantes, blanqueadores ópticos y dispersantes también pueden ser útiles para formar las dispersiones y también pueden añadirse según se requiera para alcanzar las propiedades de acabado deseadas del papel. Los auxiliares de retención se añaden con el fin de minimizar pérdidas de dióxido de titanio y otros componentes finos durante el proceso de fabricación del papel, lo que aumenta el coste al igual que el uso de otros aditivos tales como agentes resistencia en húmedo.

10 Ejemplos de papeles usados en laminados de papel pueden encontrarse en el documento US6599592 (cuya descripción se incorpora por referencia a la presente memoria para todos los propósitos como se ha establecido completamente) y las referencias incorporadas anteriormente, incluyendo, pero sin limitarse a, los documentos US5679219, US6706372 y US6783631.

15 Como se ha indicado anteriormente, el papel típicamente comprende un número de componentes incluyendo, por ejemplo, diversos pigmentos, agentes de retención y agentes de resistencia en húmedo. Los pigmentos, por ejemplo, imparten propiedades deseadas tales como opacidad y blancura al papel final, y un pigmento comúnmente usado es dióxido de titanio.

La partícula de dióxido de titanio tratada puede usarse para preparar el papel decorativo de cualquiera de las formas habituales, en donde por lo menos una parte, y típicamente todo el pigmento de dióxido de titanio usado típicamente en dicha fabricación de papel está reemplazado por el pigmento de dióxido de titanio tratado.

20 Como se indicó anteriormente, el papel decorativo según la presente descripción, es una hoja opaca a base de pulpa de celulosa 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 totalidad o parte de las partículas de dióxido de titanio tratadas de esta descripción. En una realización típica, el componente de pigmento de dióxido de titanio tratado comprende al menos aproximadamente 25% en peso, y más típicamente al menos aproximadamente 40% en peso (basado en el peso del componente de pigmento de dióxido de carbono) del pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción. En otra realización típica, el componente de pigmento de dióxido de carbono consiste esencialmente en el pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción. Aún en otra realización típica, el componente de pigmento de dióxido de carbono comprende sustancialmente sólo el pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción.

#### Laminados de papel

Los laminados de papel según la presente descripción pueden ser hechos mediante cualquiera de los procesos convencionales bien conocidos por los expertos en la técnica de la técnica relevante, como se describe en varias de las referencias incorporadas previamente.

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

40 El papel marrón sirve como un vehículo para las resinas de impregnación, y proporciona resistencia y espesor reforzantes al laminado acabado. El papel de alta calidad es la hoja decorativa, por ejemplo, un color sólido, un patrón impreso o una textura de madera impresa.

45 En un proceso a escala industrial, se cargan rollos de papel típicamente en un husillo en el "extremo húmedo" de un tratador de resina para la impregnación con una resina. Los papeles (decorativos) de superficie de alta calidad se tratan con una resina transparente, tal como resina de melamina, para no afectar la apariencia superficial (decorativa) del papel. Dado que la apariencia no es crítica para el papel marrón, puede tratarse con una resina coloreada, tal como las resinas fenólicas.

50 Dos métodos son comúnmente usados para impregnar el papel con resina. La forma habitual (más rápida y eficiente) se llama "revestimiento de rodillos inversos." En este proceso, el papel se estira entre dos grandes rodillos, uno de los cuales aplica un revestimiento fino de resina en un lado del papel. A este revestimiento fino se le da tiempo para empaparse a través del papel a medida que pasa a través de un horno de secado. Casi todo el papel marrón se trata por el proceso de revestimiento de rodillos inversos, porque es más eficiente y permite el revestimiento total con menos resina y residuos.

55 Otra forma es un proceso de "sumergir y escurrir", en el que el papel se estira a través de una tina de resina, y después se 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 sumergir y escurrir porque, aunque es más lento, permite un revestimiento más pesado de la resina de impregnación para mejorar las propiedades de superficie en el laminado final, tales como durabilidad y resistencia a manchas y calor.

Después de impregnarse con resina, el papel (como una hoja continua) se hace pasar por un horno de secado (tratador) al "extremo seco," en donde se corta en hojas.

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

5 En el conjunto de los componentes del laminado, la parte superior es generalmente el papel superficial, ya que el aspecto del laminado acabado depende principalmente del papel superficial. Sin embargo, una hoja de "revestimiento" superior sustancialmente transparente cuando está curada puede ponerse sobre la hoja decorativa, por ejemplo, para darle apariencia de profundidad y resistencia al desgaste al laminado acabado.

10 En una lámina donde el papel superficial tiene colores sólidos de tonalidad clara, se puede colocar una hoja extra de papel blanco fino por debajo de la hoja de superficie impresa para evitar que la hoja de carga fenólica de color ámbar interfiera con la superficie de color más claro.

La textura de la superficie laminada está determinada por un papel con textura y/o una placa que se inserta con el acumulado en la prensa. Normalmente, se usan placas de acero, con una placa altamente pulida que produce un acabado brillante, y una placa texturizada grabada para producir un acabado mate.

15 Los acumulados acabados se envían a la prensa, con cada acumulado (un par de laminados) separado del siguiente por las placas mencionadas anteriormente. En la prensa, se le aplica presión a los acumulados mediante cilindros hidráulicos o similares. Se usan métodos de baja y alta presión para hacer laminados de papel. Normalmente, se aplica presión de por lo menos 5,52 MPa (800 psi), y a veces como mucho de 10,34 MPa (1.500 psi), mientras la temperatura se eleva a más de 121°C (250°F) pasando agua sobrecalentada o vapor a través de un sistema de camisas hecho en la prensa. El acumulado se mantiene bajo esas condiciones de temperatura y presión por un tiempo (típicamente alrededor de una hora) requerido para que las resinas en los papeles impregnados con resina vuelvan a licuarse, fluyan y curen, uniendo el apilamiento en una sola hoja de laminado decorativo acabado.

20 Una vez se retira de la prensa, se separan las hojas laminadas y se cortan al tamaño final deseado. Típicamente el lado inverso del laminado también se hace rugoso (como por medio de chorro de arena) para proporcionar una buena superficie adhesiva para unirse a uno o más sustratos tales como madera contrachapada, madera prensada, aglomerados, materiales compuestos y similares. La necesidad y elección del sustrato y adhesivo dependerá del uso final deseado del laminado, como lo reconocería un experto en la técnica en la técnica relevante.

25 Los ejemplos que siguen, la descripción de realizaciones ilustrativas y típicas de la presente memoria no pretenden limitar el alcance de la descripción. Se pueden emplear diversas modificaciones, construcciones alternativas y equivalentes sin apartarse del verdadero espíritu y alcance de las reivindicaciones adjuntas.

### Ejemplos

Caracterización del punto isoeléctrico usando el ZetaProbe (dinámica coloidal):

35 Se colocó una suspensión de sólidos de pigmento al 4% en una copa de análisis. La sonda de amplitud sónica electrocinética (ESA, por sus siglas en inglés) y la sonda de pH se sumergieron en la suspensión de pigmento agitada. La valoración subsecuente de la suspensión agitada se llevó a cabo usando KOH 2 N como base y HNO<sub>3</sub> 2 N como agentes de valoración ácidos. Los parámetros de la máquina se eligieron de tal forma que la parte que llevaba el ácido fuera valorada hasta reducir el pH a 4 y la parte que llevaba la base fuera valorada hasta aumentar el pH a 9. El potencial zeta se determinó a partir del espectro de movilidad dinámica de partículas que fue medido usando la técnica ESA descrita por O'Brien, et. al\*. El punto isoeléctrico del pigmento se determinó típicamente por interpolación donde el potencial zeta se iguala a cero a lo largo de la curva de potencial pH/zeta.

\*O'Brien R.W., Cannon D.W., Rowlands W.N. J. Colloid Interface Sci.173, 406-418 (1995).

O'Brien R.W., Jones A., Rowlands W.N. Colloids and Surfaces A 218, 89-101 (2003).

Ejemplo 1:

45 Se cargaron 200 g de una suspensión al 30% (p/p) de un pigmento de dióxido de titanio revestido de alúmina amorfa (DuPont R-796) en un vaso de precipitados con camisa de 250 mL y se calentó a 55°C. La suspensión se agitó a lo largo del tratamiento superficial usando una pala de hélice unida a un agitador superior. El pH de esta suspensión mide 5,5 a 55°C. Se cargaron 1,5 g de sol de aluminato de sodio al 43% (contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 24%, aproximadamente 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basado en el peso del pigmento) en una jeringa de 5 cm<sup>3</sup>. El sol se añadió a una velocidad de 0,15 mL/min de tal modo que la adición se completa en 10 min. Se permite que el pH aumente a 10, pH al que comienza a añadirse simultáneamente una solución de HCl al 20% para mantener un pH de 10. Después de completada la adición de aluminato, se añadieron 0,6 g (7% mmol) de 3-(2-aminoetil)-2,4-pentanodiona a la suspensión agitada. Se ajustó el pH a 10 y se mantuvo durante 30 min. Después de este periodo, se disminuyó el pH a 5,5 por adición adicional de HCl al 20% y se mantuvo a un pH de 5,5 durante 30 min. La suspensión se filtró al vacío a través de un embudo Buchner equipado con papel Whatman #2. La torta resultante se lavó con 4 x 100 mL

de agua desionizada, se transfirió a una placa de Petri, y se secó a 110°C durante 16 h. La torta seca se trituro con un mortero y a mano. Se espera que una suspensión de sólidos al 10% de este pigmento proporcione un pH de 6,5. Se espera que una suspensión de sólidos al 4% de este pigmento proporcione un IEP (ZetaProbe) de 8,9. Como un ejemplo comparativo, el pigmento R-796 de partida solo proporcionó un IEP de 6,9.

5 Ejemplo 2:

Se cargaron 200 g de una suspensión al 30% (p/p) de un pigmento de dióxido de titanio revestido de alúmina amorfa (DuPont R-796) en un vaso de precipitados con camisa de 250 mL y se calentó a 55°C. La suspensión se agitó usando una pala de hélices unida a un agitador superior. Se cargaron 1,5 g de sol de aluminato de sodio al 43% (contenido de  $Al_2O_3$  de 24%, aproximadamente 1% de  $Al_2O_3$  basado en peso del pigmento) en una jeringa de 5 cm<sup>3</sup>. El sol se añadió a una velocidad de tal modo que la adición ocurre en 10 min. Se permitió que el pH aumentase a 10 y comenzó a añadirse simultáneamente solución de HCl al 20% para mantener un pH de 10. Después de que se completase la adición de aluminato, se añadieron 3,0 g (5% mmol) del aducto Jeffamine® ED-900 de 3-oxo-butanamida a la suspensión agitada. El pH se ajustó a 10 y se mantuvo durante 30 min. Después de este periodo el pH se disminuyó a 5,5 por la adición adicional de HCl al 20% y se mantuvo a pH 5,5 durante 30 min. La suspensión se filtró, lavó, secó y machacó como se describe en el Ejemplo 1. Se espera que una suspensión de sólidos al 10% de este pigmento proporcione un pH de 6,5. Se espera que una suspensión de sólidos al 4% de este pigmento proporcione un IEP (ZetaProbe) de 8,9.

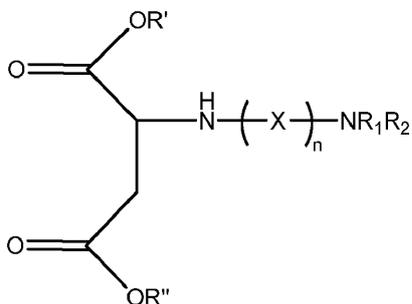
Ejemplo 3:

Se cargaron 3330 g de una suspensión de sólidos R-796 al 30% (p/p) (es decir, lo suficiente para producir aproximadamente 1 Kg de pigmento seco) en una cubeta de 5 L de acero inoxidable y se calentó a 55°C en una placa caliente. La suspensión se agitó mediante el uso de una pala de hélices unida a un agitador superior. Se cargaron 20,0 g de sol de aluminato de sodio al 43% (contenido de  $Al_2O_3$  de 24%) en una jeringa de 20 cm<sup>3</sup>. El sol se añadió a una velocidad de tal forma que la adición se completó en 10 min. Se permitió que el pH aumentase a 10 y se mantuvo a un pH de 10 con adición simultánea de solución de HCl al 20%. Después de completada la adición de aluminato, se añadieron 7,25 g (5% mmol) de *N*-(2-aminoetil)-3-oxo-butanamida a la suspensión agitada. El pH se ajustó a 10 y se mantuvo durante 30 min. Después de este periodo, el pH se disminuyó a 5,5 por la adición adicional de HCl al 20% y se mantuvo durante 30 min. La suspensión se filtró al vacío a través de un embudo Buchner grande equipado con papel Whatman #2. La torta resultante se lavó con agua desionizada hasta que la conductividad del filtrado cayó a < 0,2 mS/cm. La torta húmeda se transfirió a una cápsula de aluminio y se secó a 110°C durante 16 h. La torta seca se machacó y se cribó a través de una criba de malla 325. La molienda final de este material se realiza en un molino de chorro de vapor. Se espera que una suspensión de sólidos al 10 % de este pigmento proporcione un pH de 6,5. Se espera que una suspensión de sólidos al 4% de este pigmento proporcione un IEP (ZetaProbe) de 8,9.



n= 0.50;

(ii) un derivado de aminosuccinato, preferiblemente un éster metílico de ácido aspártico N-sustituido o un éster etílico de ácido aspártico N-sustituido, que tiene la estructura:



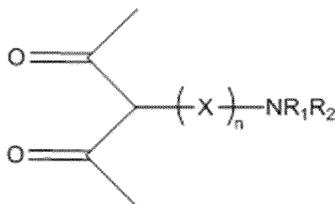
5 en donde X es un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico;

R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno; alquilo, preferiblemente metilo o etilo; cicloalquilo; alquil-arilo; alquenilo; cicloalquenilo; alqueno; alquilenio; arileno; alquilarileno, arilalquilenio o cicloalquilenio;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno; alquilo, preferiblemente metilo o etilo; cicloalquilo; alquenilo; cicloalquenilo; alqueno; alquilenio; o cicloalquilenio; y

10 n= 0-50;

(iii) un derivado de 2,4-pentanodiona que tiene la estructura:

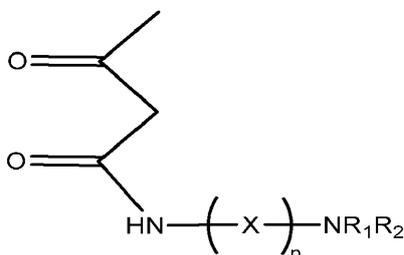


en donde X es un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico;

15 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno; alquilo, preferiblemente metilo, etilo o propilo; cicloalquilo; alquenilo; cicloalquenilo; alqueno; alquilenio; y cicloalquilenio; y

n= 0-50; o

(iv) un derivado de 3-cetobutanamida, preferiblemente una amida-etilendiamina o una amida-dietilentriamina, que tiene la estructura:



20 en donde X es un grupo de enlace que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amina básico;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan cada uno individualmente de hidrógeno; alquilo, preferiblemente metilo, etilo, o propilo; cicloalquilo; alquenilo; cicloalquenilo; alqueno; alquilenio; y cicloalquilenio; y

n= 0-50.

11. El laminado de papel de la reivindicación 10 en el que el grupo de enlace "X" comprende:

25 (a) una cadena alquílica de 1 a 8 átomos de carbono;

(b) una cadena poliéter que comprende poli(oxietileno) o poli(oxipropileno), o mezclas de los mismos con lo que el

peso molecular medio en peso del grupo de enlace es de 220 a 2.000; o

(c) copolímeros de poliéteramina que comprenden monómeros de oxoetileno y oxopropileno

- 5 12. El laminado de papel de la reivindicación 6 en el que el compuesto de aluminio está hecho a partir de las sales que comprenden cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, o nitrato de aluminio o mezclas de los mismos, o un aluminato básico de una fuente que comprende sodio o aluminato de potasio.
13. El laminado de papel de la reivindicación 6 en el que el pigmento  $\text{TiO}_2$  autodispersante comprende además al menos un tratamiento de óxido que comprende óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de zirconio, óxido de cerio, aluminosilicato o aluminofosfato.
- 10 14. El laminado de papel de la reivindicación 6 en el que el pigmento de dióxido de titanio autodispersante comprende una primera capa de óxido que comprende al menos 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y al menos 1,5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , y una segunda capa que comprende al menos 3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 2% mmol a 10% mmol del compuesto funcional dual, basado en el peso total del pigmento tratado.