

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 386**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2013 PCT/US2013/020733**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014 WO14109734**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2013 E 13701687 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2943616**

54 Título: **Papel decorativo con rendimiento óptico mejorado que comprende partículas inorgánicas tratadas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2017

73 Titular/es:
THE CHEMOURS COMPANY TT, LLC (100.0%)
116 Pine Street, 3rd Floor, Suite 320
Harrisburg, PA 17101, US

72 Inventor/es:
CHINN, MITCHELL, SCOTT y
VANHECKE, FRANCK, ANDRE

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 643 386 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Papel decorativo con rendimiento óptico mejorado que comprende partículas inorgánicas tratadas

Antecedentes de la descripción

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

10 En general se sabe en la técnica que los laminados de papel son adecuados para diversos usos incluyendo superficies de mesas y escritorios, encimeras, paneles murales, revestimiento de suelos y similares. Los laminados de papel presentan esa amplia variedad de usos por que se puede hacer que sean extremadamente duraderos y también se puede hacer que se parezcan (tanto en aspecto como en textura) a una amplia variedad de materiales de construcción, incluyendo madera, piedra, mármol y azulejo y pueden ser decorados para llevar imágenes y colores.

15 Típicamente, los laminados de papel se hacen de papel decorativo impregnando el papel con resinas de varias clases, juntando varias capas de uno o más tipos de papeles laminados y consolidando el conjunto en una estructura central unitaria al tiempo que se convierte la resina en un estado curado. El tipo de resina y el papel laminado usados y la composición del conjunto final se dictan en general por el uso final del laminado de papel.

20 Los laminados de papel decorativo pueden hacerse utilizando una capa de papel decorado como la capa de papel visible en la estructura central unitaria. El resto de la estructura central comprende típicamente varias capas de papel de soporte y puede incluir una o más capas intermedias altamente opacas entre las capas decorativas y de soporte de manera que el aspecto de las capas de soporte no influya de manera adversa sobre el aspecto de la capa decorativa.

Pueden producirse laminados de papel por procedimientos de laminación a presión tanto baja como alta.

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 de acabado en húmedo.

25 En aplicaciones de papel decorativo de colores claros y blanco brillante, se requieren concentraciones de TiO_2 de 30 - 45% en peso de pigmento para proporcionar el color y/u opacidad deseados. Sin embargo, a estos altos niveles de carga, la eficacia a la que actúa el TiO_2 como agente opacificante empeora debido al "efecto de concentración" del pigmento. Esto es, el uso de dos veces la cantidad de pigmento basado en un sistema de papel menos concentrado (es decir, uno que comprende TiO_2 al 20% en peso), no duplicará la opacidad en un papel altamente cargado. De hecho, la opacidad no es satisfactoria debido al efecto de concentración. Por lo tanto, los fabricantes de papel decorativo soportan un coste adicional para conseguir la opacidad deseada en papeles blancos altamente cargados. Así, existe la necesidad de un pigmento de TiO_2 que pueda mantener su eficacia opacificante incluso en sistemas de papeles altamente cargados.

Sumario de la descripción

35 En un primer aspecto, la descripción proporciona un papel decorativo preparado a partir de una dispersión con rendimiento óptico mejorado sin influir de manera negativa sobre la resistencia mecánica del papel, en el que la dispersión comprende:

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

(b) pasta de papel y

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

En el primer aspecto, el polímero catiónico en la suspensión puede ser una resina urea-formaldehído, una resina de melamina-formaldehído, un polímero de poliacrilamida catiónico, un polímero de polidialquilamonio, un copolímero de poliacrilamida-polidialquilamonio o una resina de poliamida-poliamina-epiclorohidrina.

50 En el primer aspecto, el polímero catiónico en la dispersión (c) puede ser una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina-formaldehído o una resina de poliamida-poliamina-epiclorohidrina.

Descripción detallada

En esta descripción "que comprende" se tiene que interpretar que especifica la presencia de las características indicadas, los números enteros, las etapas o los componentes como se refieren, pero no excluye la presencia o la adición de una o más características, números enteros, etapas o componentes o grupos de los mismos.

5 Adicionalmente, el término "que comprende" está destinado a incluir ejemplos abarcados por los términos "que consiste esencialmente en" y "que consiste en". Igualmente, el término "que consiste esencialmente en" se destina a incluir ejemplos abarcados por el término "que consiste en".

10 En esta descripción, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se proporciona como un intervalo, intervalo típico o una lista de valores típicos superiores y valores típicos inferiores, debe entenderse que esto describe específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier límite de intervalo superior o valor típico y cualquier límite de intervalo inferior o valor típico, sin tener en cuenta si los intervalos se describen por separado. En el caso de que se cite un intervalo de valores numéricos en la presente memoria, a menos que se indique de otro modo, el intervalo está destinado a incluir los extremos del mismo y todos los números enteros y las fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la descripción esté limitado a los valores específicos citados cuando se define un intervalo.

15 En esta descripción, los términos en el singular y en las formas del singular "un", "uno, una" y "el, la", por ejemplo, incluyen los referentes plurales, a menos que el contexto lo dicte claramente de otro modo. Así, por ejemplo, la referencia a "partícula de TiO_2 ", "la partícula de TiO_2 " o "una partícula de TiO_2 ", también incluye una pluralidad de partículas de TiO_2 .

20 Esta descripción se refiere a una partícula central inorgánica, típicamente partículas de pigmento de óxidos de metales inorgánicos o de óxidos de metales mixtos, más típicamente una partícula de dióxido de titanio que puede ser un pigmento o una nanopartícula, en la que las partículas centrales inorgánicas, típicamente partículas de óxidos de metales inorgánicos o de óxidos de metales mixtos, más típicamente partículas de dióxido de titanio con opacidad mejorada en sistemas de papel altamente cargado.

25 Partícula de dióxido de titanio

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

40 Las partículas de dióxido de titanio (TiO_2) útiles en la presente descripción pueden estar en la forma cristalina de rutilo o anatasa. Comúnmente se fabrican mediante un procedimiento con cloruro o un procedimiento con sulfato. En el procedimiento con cloruro, se oxida TiCl_4 a partículas de TiO_2 . En el procedimiento con sulfato, se disuelven ácido sulfúrico y mena que contiene titanio y la disolución resultante pasa por una serie de etapas para proporcionar TiO_2 . Se describen los procedimientos tanto con sulfato como con cloruro con mayor detalle en "The Pigment Handbook", Vol. 1, 2ª Ed., John Wiley & Sons, NY (1988). La partícula puede ser un pigmento o nanopartícula, más típicamente pigmento.

45 Por "pigmento" se quiere decir que las partículas de dióxido de titanio tienen un tamaño promedio menor que 1 micrómetro. Típicamente, las partículas tienen un tamaño promedio de aproximadamente 0,020 a aproximadamente 0,95 micrómetros, más típicamente, aproximadamente 0,050 a aproximadamente 0,75 micrómetros y lo más típicamente aproximadamente 0,075 a aproximadamente 0,50 micrómetros. Por "nanopartícula" se quiere decir que las partículas de dióxido de titanio primarias tienen un tamaño de partícula primario de la mediana mayor que aproximadamente 70 nm, más típicamente aproximadamente 70 nm a aproximadamente 135 nm y aún más típicamente aproximadamente 90 nm a aproximadamente 120 nm. La dispersión dinámica de luz, una técnica óptica que mide la distribución de tamaño de partícula en suspensión líquida, muestra que típicamente el 80% de las partículas producidas presenta diámetros menores que 164 nm.

50 Procedimiento para preparar partículas tratadas de dióxido de titanio

55 En una realización, el procedimiento para preparar una partícula de dióxido de titanio (TiO_2) tratada con opacidad mejorada comprende calentar una suspensión que comprende partícula de dióxido de titanio tratada con sílice, porosa, y agua a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C, más típicamente aproximadamente 93 a aproximadamente 97°C, aún más típicamente aproximadamente 95 a aproximadamente 97°C. La aplicación de la sílice puede ser por deposición de sílice pirógena sobre partícula de dióxido de titanio pirógena o por oxigenación conjunta de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio o por deposición mediante óxido acuoso en fase

condensada.

En una realización específica, la suspensión que comprende partícula de dióxido de titanio tratada con sílice y agua se prepara por un procedimiento que comprende las siguientes etapas, que incluyen proporcionar una suspensión de partícula de dióxido de titanio en agua; en la que está presente típicamente TiO_2 en la cantidad de 25 a aproximadamente 35% en peso, más típicamente aproximadamente 30% en peso, basado en el peso total de la suspensión. Esto va seguido de calentar la suspensión a aproximadamente 30 a aproximadamente 40°C, más típicamente 33 - 37°C y ajustar el pH a aproximadamente 3,5 a aproximadamente 7,5, más típicamente aproximadamente 5,0 a aproximadamente 6,5. Se añaden después silicatos solubles, tales como silicato de sodio o de potasio, a la suspensión al tiempo que se mantiene el pH entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 7,5, más típicamente aproximadamente 5,0 a aproximadamente 6,5; seguido por agitación durante al menos aproximadamente 5 min y típicamente al menos aproximadamente 10 minutos, pero no más de 15 minutos, para facilitar la precipitación de la sílice sobre la partícula de dióxido de titanio. Los silicatos de sodio solubles en agua, comercialmente disponibles, con relaciones en peso de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 3,75 y que varían de 32 a 54% en peso de sólidos, con o sin más dilución son los más prácticos. Para aplicar una sílice porosa a la partícula de dióxido de titanio, la suspensión debería ser típicamente ácida durante la adición de la porción eficaz del silicato soluble. El ácido usado puede ser cualquier ácido, tal como HCl , H_2SO_4 , HNO_3 o H_3PO_4 con una constante de disociación suficientemente alta para precipitar sílice y puede usarse en una cantidad suficiente para mantener condiciones ácidas en la suspensión. También se pueden usar compuestos tales como TiOSO_4 o TiCl_4 que se hidrolizan para formar ácido. Como alternativa a la adición del ácido total primero, puede añadirse simultáneamente el silicato soluble y el ácido siempre que la acidez de la suspensión se mantenga típicamente a un pH por debajo de aproximadamente 7,5. Después de la adición del ácido, debería mantenerse la suspensión a una temperatura no mayor que 50°C durante al menos 30 minutos antes de proceder a más adiciones.

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

Un método alternativo para añadir un tratamiento de sílice a la partícula de TiO_2 es por deposición de sílice pirógena sobre partícula de dióxido de titanio pirógena, como se describe en la patente de EE. UU. 5.992.120 o por oxigenación conjunta de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio, como se describe en la patente de EE. UU. 5.562.764 y la patente de EE. UU. 7.029.648.

La suspensión que comprende partículas de dióxido de titanio tratadas con sílice densa y agua se calienta a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C, más típicamente aproximadamente 93 a aproximadamente 97°C, aún más típicamente aproximadamente 95 a aproximadamente 97°C. El segundo tratamiento comprende óxido de aluminio o alúmina precipitados. Este tratamiento es poroso y se aplica típicamente a partir de una disolución de fuente de alúmina soluble, tal como un aluminato soluble, usando técnicas conocidas para un experto en la materia. En una realización específica, se añade una fuente de alúmina soluble, tal como un aluminato soluble, a la suspensión que comprende dióxido de titanio tratado con sílice al tiempo que se mantiene el pH a aproximadamente 7,0 a 10,0, más típicamente 8,5 a aproximadamente 9,5 para formar un tratamiento de alúmina sobre la partícula de dióxido de titanio tratada con sílice porosa. Por "fuente de alúmina soluble" se quiere decir sales de metal alcalino de aniones aluminato, por ejemplo, aluminato de sodio o de potasio. Alternativamente, la fuente de alúmina soluble puede ser ácida, tal como, por ejemplo, cloruro de aluminio o sulfato de aluminio, en cuyo caso el pH se controla usando una base en vez de un ácido. La partícula de dióxido de titanio tratada no comprende tratamientos de sílice densa o alúmina.

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

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

Después del tratamiento según este procedimiento, el pigmento se recubre por procedimientos conocidos incluyendo neutralización de la suspensión y si es necesario, filtración, lavado, secado y frecuentemente una etapa de molienda en seco tal como micronización. No es necesario secado, sin embargo, ya que puede usarse directamente una suspensión espesa del producto en la preparación de dispersiones de papel donde el agua es la fase líquida.

5 Aplicaciones

Pueden usarse las partículas de dióxido de titanio tratadas en laminados de papel. Los laminados de papel de esta descripción son útiles como pavimento, mobiliario, encimeras, superficie de madera de imitación y superficie de piedra de imitación.

Papel decorativo

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

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

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

25 El papel decorativo también puede contener un polímero catiónico que puede comprender una epíclorohidrina y amina terciaria o un compuesto de amonio cuaternario tal como cloruro de clorohidroxipropil trimetilamonio o cloruro de glicidil trimetilamonio. Lo más típicamente, el polímero catiónico es un compuesto de amonio cuaternario. También son útiles polímeros catiónicos tales como agentes potenciadores de la resistencia a la humedad que incluyen resinas de poliamida/poliamina-epíclorohidrina, otros derivados de poliamina o derivados de poliamida, poliacrílatos catiónicos, resinas de melamina-formaldehído modificadas o almidones catiónicos y pueden añadirse para formar la dispersión. Otras resinas 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 fenol-formaldehído, resinas de poli(met)acrilatos y/o de poliésteres insaturados. El polímero catiónico está presente en la cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5%, basado en el peso de polímero seco para las fibras de pulpa de peso seco total usadas en el papel.

35 También pueden ser útiles agentes auxiliares de retención, agentes de resistencia a la humedad, de retención, de colado (interno y superficial) y de fijación y otras sustancias tales como pigmentos coloreados orgánicos e inorgánicos, tintes, blanqueantes ópticos y dispersantes en la formación de las dispersiones y también pueden añadirse cuando se requieran para conseguir las propiedades finales deseadas del papel. Se añaden agentes auxiliares de retención para minimizar pérdidas de dióxido de titanio y otros componentes finos durante el procedimiento de fabricación del papel, que añade coste, como lo hace el uso de otros aditivos tales como agentes de resistencia a la humedad.

40 Los ejemplos de papeles usados en laminados de papel pueden encontrarse en la patente de EE. UU. 6599592 y las referencias ya mencionadas, incluyendo, pero no limitándose a, las patentes de EE. UU. 5679219, 6706372 y 6783631.

45 Como se indicó anteriormente, el papel comprende típicamente una serie de componentes incluyendo, por ejemplo, varios 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 comúnmente usado es dióxido de titanio, que es, en un sentido relativo, caro por naturaleza.

50 La partícula de dióxido de titanio tratada puede usarse para preparar el papel decorativo en cualquiera de las maneras habituales, en las que al menos una porción del pigmento de dióxido de titanio usado típicamente en dicha fabricación del papel se reemplaza con el pigmento de dióxido de titanio tratado.

55 Como se indicó anteriormente, el papel decorativo de acuerdo con la presente descripción es una lámina a base de pulpa de celulosa, opaca, que contiene un componente de pigmento de dióxido de titanio en una cantidad de aproximadamente 45% en peso o menos, más típicamente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 45% en peso y aún más típicamente de aproximadamente 25% en peso a aproximadamente 42% en peso, en la que el componente de pigmento de dióxido de titanio comprende la partícula de dióxido de titanio tratada de esta descripción. En una realización típica, el componente de pigmento de dióxido de titanio comprende al menos

aproximadamente 25% en peso y más típicamente al menos aproximadamente 40% en peso (basado en el peso del componente de pigmento de dióxido de titanio) del pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción. En otra realización típica, el componente de pigmento de dióxido de titanio consiste esencialmente en el pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción. En otra realización típica más, el componente de pigmento de dióxido de titanio comprende sustancialmente sólo el pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción.

Laminados de papel

Los laminados de papel de acuerdo con la presente descripción pueden fabricarse por cualquiera de los procedimientos convencionales conocidos para los expertos en la materia relevante, como se describe en muchas de las referencias mencionadas previamente.

Típicamente, el procedimiento para fabricar laminados de papel empieza con materias primas - resinas de impregnación tales como resinas fenólicas y de melamina, papel de estraza (tal como papel kraft) y papel para impresión de alta calidad (un papel laminado de acuerdo con la presente descripción).

El papel de estraza sirve como un portador para las resinas de impregnación y confiere resistencia de refuerzo y espesor al laminado acabado. El papel de alta calidad es la lámina decorativa, por ejemplo, un color liso, un patrón impreso o un grano de madera impreso.

En un procedimiento a escala industrial, se cargan típicamente rodillos de papel en un husillo en el "acabado en húmedo" de un tratador de la resina para impregnación con una resina. Los papeles de superficie de alta calidad (decorativos) se tratan con una resina clara, tal como resina de melamina, de manera que no afecte al aspecto de la superficie (decorativa) del papel. Como el aspecto no es crítico para el papel de estraza, puede tratarse con una resina coloreada tal como una resina fenólica.

Se usan comúnmente dos métodos para impregnar el papel con resina. La manera habitual (y la más rápida y la más eficiente) se denomina "recubrimiento con rodillos reversibles". En este procedimiento, se estira el papel entre dos rodillos grandes, uno que aplica un recubrimiento fino de resina a un lado del papel. A este recubrimiento fino se le da tiempo para empapar el papel a medida que pasa por un horno de secado. Casi todo el papel de estraza es tratado por el procedimiento de rodillos reversibles, debido a que es más eficaz y permite el recubrimiento completo con menos resina y desperdicio.

Otra manera es un procedimiento de "inmersión y estrujado", en el que se estira el papel por un tanque de resina y después se hace pasar por rodillos que extraen la resina en exceso. Los papeles superficiales (decorativos) son normalmente resina impregnada por el procedimiento de inmersión y estrujado debido a que, aunque es más lento, permite un recubrimiento más denso de la resina de impregnación para mejorar las propiedades de superficie en el laminado final, tales como durabilidad y resistencia a las manchas y al calor.

Después de impregnarse con resina, se hace pasar el papel (con una lámina continua) por hornos de secado (tratador) para el "acabado en seco", donde se corta en láminas.

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

En el conjunto de los componentes del laminado, la parte superior es normalmente el papel superficial puesto que lo que parezca el laminado acabado depende principalmente del papel superficial. Una lámina de "superposición" superior que es sustancialmente transparente cuando se cura, puede colocarse, sin embargo, sobre la lámina decorativa, por ejemplo, para proporcionar profundidad de aspecto y resistencia al desgaste al laminado acabado.

En un laminado donde el papel superficial presenta colores lisos de tonos pálidos, puede colocarse una lámina extra de papel blanco, fino, debajo de la lámina de la superficie impresa para evitar que la lámina de carga fenólica coloreada de ámbar interfiera con el color más claro de la superficie.

La textura de la superficie del laminado se determina mediante papel texturizado y/o una placa que se inserta con la acumulación en la prensa. Típicamente, se usan placas de acero, con una placa muy pulida que produce un acabado brillante y una placa texturizada por ataque químico que produce un acabado mate.

Las acumulaciones acabadas son enviadas a una prensa, cada acumulación (un par de laminados) se separa de la siguiente mediante la placa de acero ya mencionada. En la prensa, se aplica presión a las acumulaciones por cilindros hidráulicos o similares. Se usan métodos de presión baja y alta para fabricar laminados de papel. Típicamente, se aplica una presión de al menos 800 psi [5520 kPa] y a veces tanto como 1.500 psi [10.300 kPa], mientras se eleva la temperatura a más de 250°F [121°C] haciendo pasar agua sobrecalentada o vapor a través de camisas construidas en la prensa. Se mantiene la acumulación en estas condiciones de temperatura y presión durante un tiempo (típicamente aproximadamente una hora) requerido para que las resinas vuelvan a licuarse, fluyan y se curen, en los papeles impregnados con resina, uniendo la pila a una única lámina de laminado decorativo, acabado.

Una vez retiradas de la prensa, las láminas de material laminado se separan y se cortan al tamaño acabado deseado. Típicamente, el reverso del laminado se raspa también (tal como mediante lijado) para proporcionar una buena superficie adhesiva para unión a uno o más sustratos tales como madera contrachapada, tablero, tablero de partículas, materiales compuestos y similares. La necesidad y la elección de sustrato y adhesivo dependerá del uso final deseado del laminado, como reconocerá un experto en la materia relevante.

Los ejemplos que siguen, la descripción de realizaciones ilustrativas y típicas de la presente descripción, no están destinados a limitar el alcance de la descripción. Pueden emplearse varias modificaciones, construcciones y equivalentes alternativos sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

10 Ejemplo 1

Procedimiento para fabricar suspensión catiónica de dióxido de titanio.

Se preparó una suspensión acuosa al 35% en peso cargando un vaso de precipitados de acero inoxidable de 500 ml con 156,6 g de agua desmineralizada, 5,9 g de una disolución de poli(cloruro de amonio) al 38% y 4,28 g de Kymene 617, una resina resistente a la humedad (RRH) comercialmente disponible. El pH de esta disolución midió 3,28. Se añadieron 45 g de pigmento de TiO₂ (la mitad de la adición de pigmento total) con agitación para preparar una suspensión de pigmento. Se ajustó el pH a 3,5 con HCl al 10%. Se añadieron los 45 g restantes de pigmento de TiO₂ con agitación. Se ajustó el pH creciente a 5,0 por adición de disolución de NaOH al 10%. Se midió el punto isoelectrico (PIE) de 8,4 para el contenido en pigmento.

Incorporación de suspensión de TiO₂ a una composición de papel decorativo.

20 Se preparó una mezcla de reserva de suspensión de pasta de papel combinando 45 g de pulpa de eucalipto seca en 1455 g de agua desmineralizada (es decir, 3% en sólidos). Se homogeneizó más la mezcla en un disgregador de pulpa y se diluyó la suspensión resultante a 0,625% en sólidos con la adición de 7,2 l de agua desmineralizada en un recipiente equalizador. El pH de la suspensión de pulpa midió 5,7.

Formación de lámina a mano

25 Se formularon láminas manuales para pesos de bases de 100 - 115 g/m², que corresponde a una escala de contenido en TiO₂ que oscila de 22 - 41%. El contenido real en TiO₂ de las láminas manuales se determinó a partir del contenido en ceniza del papel. En una preparación típica, se fabricaron láminas manuales que contenían un 40% de TiO₂ combinando 339 g de suspensión de pulpa con 5,7 g de dispersión catiónica de TiO₂ (a partir de lo anterior) usando agitación de bajo cizallamiento. Se ajustó el pH creciente de esta mezcla a pH 7,4 con NaOH al 10% para inducir la floculación del pigmento. Se añadió una alícuota adicional de RRH Kymene al suministro de papel para compensar el mayor contenido en fibra en papeles con menor contenido en TiO₂ (es decir, peso de base equivalente). De esta manera, la cantidad total de RRH se mantuvo constante a un peso de sólidos de polímero seco del 0,75% en relación con el peso de fibra seca. Se formaron láminas manuales de una unidad de escala de laboratorio comercial.

35 Propiedades de la lámina manual

Mediciones de resistencia a la tracción en húmedo

40 Se montaron tiras cortadas de las láminas manuales (contenido en TiO₂ del 40%) y se humedecieron en una máquina para ensayos de tracción horizontal TT-2703 y se midió la fuerza aplicada en la rotura para cada tira según ISO 1924-2. La tabla 1 indica la resistencia a la tracción promedio de 5 tiras. A igual carga de pigmento, los papeles decorativos fabricados con dispersión catiónica de pigmento de TiO₂ no presentaron resistencias a la tracción en húmedo peores que el papel fabricado con la dispersión de pigmento comparativa.

Tabla 1

	lámina manual	Peso de base seco (g/m²)	Ceniza (% TiO₂)	Resistencia a la tracción en húmedo promedio de 5 tiras (Newton) (DE)	
Control	A	102	40,3	2,58	0,54
Ejemplo 1	A	111,2	40,5	2,92	0,46
	B	112,7	41	3,11	0,22

Procedimiento de laminado y propiedades

Creación de un panel laminado de papel decorativo con aspecto mejorado

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

10 Etapa 2: Se preparó una placa de lámina de material laminado a alta presión en el laboratorio apilando cinco láminas de papel kraft ya impregnado con una resina fenólica termoestable, junto con la lámina saturada de resina de la etapa 1, que se puso en la parte superior de la pila. El conjunto se puso en una prensa calentada y se sometió a la temperatura de 150 °C durante 40 minutos a la presión de 10 MPa.

Aspecto mejorado según el analizador de aspecto de DuPont (AAD).

15 El aspecto de los paneles de material laminado resultantes se midió usando la unidad de AAD comercialmente disponible. La unidad de medida, el valor de aspecto de DuPont (VAD2), cuantifica la amplitud de la piel superficial (rugosidad) y así un valor inferior corresponde a una superficie más lisa. Los resultados de la tabla muestran que a los niveles de alta carga (es decir, > 36 g/m² de TiO₂) hay una tendencia a un aspecto mejorado en paneles de material laminado fabricados de papel decorativo que contiene dispersión catiónica de TiO₂. Sin embargo, a niveles de carga inferiores, el aspecto empeoró cuando se compara con el control laminado.

Ejemplo comparativo

Procedimiento para preparación de suspensión de dióxido de titanio

20 Se preparó una suspensión acuosa al 36,5% en peso cargando un vaso de precipitados de acero inoxidable de 500 ml con 148 g de agua desmineralizada y se ajustó el pH a 9,2 – 9,4 con la adición de NaOH al 10%. Se añadieron 85 g de TiO₂ por mezclamiento con una hoja Cowles a 104,7 rad/s (1000 rpm). Después se dispersó la suspensión a 523 rad/s (5000 rpm) durante 5 min., usando un mezclador Dispermat. Se detuvo la agitación mientras se realizaba la medición del pH. De nuevo, se ajustó el pH a 9,2 – 9,4 con la adición de NaOH al 10% con agitación suave y se mantuvo el pH durante al menos 1 minuto. Se continuó la agitación durante unos 10 min., adicionales a 523 rad/s (5000 rpm). Se midió un punto isoeléctrico de 6,5 para su contenido en pigmento.

30 Se prepararon láminas manuales combinando reserva fina que contenía pulpa (mezcla que contenía 0,625% de sólidos de pulpa), Kymene 617 al 0,75% (cantidad total determinada sobre una base de sólidos secos/fibra seca) y ajustando el pH a 6,0 con H₂SO₄ al 10%. Para producir una lámina de peso de base de 100 g/m² que contenía TiO₂ al 40%, se añadieron 312 g de suspensión de pulpa a 4,3 g de suspensión de TiO₂. Se añadió un alcuota adicional de RRH Kymene en este punto para compensar el mayor contenido en fibra en papeles con un contenido menor de TiO₂ (es decir, peso de base equivalente). Después de mezclamiento durante 1 min., con bajo cizallamiento, se fabricaron láminas manuales usando un formador de láminas automático.

35 Se produjo un panel laminado de la lámina manual según la etapa 1 y la etapa 2, anteriores. Cuando se comparó el control con la invención, la opacidad de un panel laminado fabricado con dispersión comparativa de TiO₂ que contenía 39,7 g/m² de TiO₂ en peso demostró una opacidad igual cuando se comparó con un panel laminado fabricado con dispersión catiónica de TiO₂. En este caso, 36 g /m² suministraron la misma opacidad (93 por ocultamiento negro/blanco) y contenían un 10% menos de pigmento en peso (véase la Tabla 2).

Tabla 2

		peso de base <u>seco</u>	cantidad de TiO ₂	Aspecto	Opacidad del laminado Ynegro/Yblanco
	TiO ₂ rutilo con contenido en óxido de metal añadido	(g/m ²)	(g/m ²)	VAD2 / negro	(%)
Comparativo	8%	101,6	39,7	77	92,61
Control	8%	101,6	39,6	80	92,18
	8%	102,4	36,6	87	92,83
	8%	102,7	37,0	79	91,89

ES 2 643 386 T3

	peso de base seco	cantidad de TiO2	Aspecto	Opacidad del laminado Ynegro/Yblanco	
TiO2 rutilo con contenido en óxido de metal añadido	(g/m ²)	(g/m ²)	VAD2 / negro	(%)	
8%	102,9	33,3	88	90,73	
8%	100,5	30,7	100	89,57	
8%	103,2	29,3	88	89,05	
8%	102,7	28,3	90	88,89	
8%	103,2	25,0	108	87,46	
8%	100,9	22,6	108	85,53	
Ejemplo 1	16%	109,8	40,4	73	95,23
	16%	110,3	36,7	81	93,19
	16%	110,8	37,7	82	93,72
	16%	110,6	32,8	104	92,47
	16%	112,4	34,1	101	92,24
	16%	104,6	23,5	164	85,68
	16%	105,5	23,4	139	86,98

REIVINDICACIONES

1. Un papel decorativo preparado a partir de una dispersión con rendimiento óptico mejorado sin influir de manera negativa sobre la resistencia mecánica, en el que la dispersión comprende:
- 5 (a) una suspensión de partículas de TiO_2 que comprende una partícula tratada de TiO_2 con una superficie específica de al menos aproximadamente $30 \text{ m}^2/\text{g}$ y un polímero catiónico; en la que el tratamiento comprende un óxido de silicio, aluminio, fósforo o mezclas de los mismos y el tratamiento está presente en la cantidad de al menos 15% basado en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada;
- (b) pasta de papel y
- 10 (c) un polímero catiónico; en la que el polímero catiónico en la suspensión y el polímero catiónico en la dispersión son compatibles; en la que, para igual rendimiento óptico, la cantidad de partícula tratada de TiO_2 en la dispersión se reduce por aproximadamente un 10% cuando se compara con una dispersión que no comprende la partícula tratada de TiO_2 de (a).
- con rendimiento óptico mejorado sin influir de manera negativa sobre la resistencia mecánica, en la que la dispersión
2. El papel decorativo según la reivindicación 1, en el que la partícula de TiO_2 es un pigmento.
- 15 3. El papel decorativo según la reivindicación 1, en el que el polímero catiónico en la suspensión es una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina-formaldehído, un polímero catiónico de poliacrilamida, un polímero de polidialquilamonio, un copolímero de poliacrilamida-polidialquilamonio o una resina de poliamida-poliamina-epiclorohidrina.
- 20 4. El papel decorativo según la reivindicación 1, en el que el polímero (c) catiónico en la dispersión es una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina-formaldehído o una resina de poliamida-poliamina-epiclorohidrina.
5. El papel decorativo según la reivindicación 1, en el que el nivel de tratamiento de sílice es al menos aproximadamente 6% en peso, basado en el peso total de la partícula tratada de TiO_2 .
6. El papel decorativo según la reivindicación 1, en el que el nivel de tratamiento de alúmina es aproximadamente 4 a aproximadamente 8%, basado en el peso total de la partícula tratada de TiO_2 .
- 25 7. El papel decorativo según la reivindicación 1, en el que la partícula de TiO_2 presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,95 micrómetros.
8. El papel decorativo según la reivindicación 1, en el que la partícula de TiO_2 presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,75 micrómetros.
9. El papel decorativo según la reivindicación 1, en el que la partícula de TiO_2 es una partícula de TiO_2 pirógena.
- 30 10. El papel decorativo según la reivindicación 9, en el que se aplica la sílice por deposición de sílice pirógena sobre una partícula de TiO_2 pirógena, oxigenación conjunta de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio o por deposición mediante óxido acuoso de fase condensada.
11. El papel decorativo según la reivindicación 1, en el que se aplica la sílice por deposición mediante óxido acuoso de fase condensada.
- 35 12. El papel decorativo según la reivindicación 10, en el que se aplica la sílice por deposición mediante óxido acuoso de fase condensada.
13. El papel decorativo según la reivindicación 10, en el que la sílice, la alúmina o las dos son sustancialmente homogéneas en la superficie de la partícula de TiO_2 .
- 40 14. El papel decorativo según la reivindicación 1, en el que la resina catiónica está presente en la cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5% en peso, basado en el peso seco total de la pulpa usada en el papel.