

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 230**

51 Int. Cl.:

D21H 17/07 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)
D21H 17/69 (2006.01)
D21H 27/20 (2006.01)
D21H 17/55 (2006.01)
D21H 21/20 (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2013 PCT/US2013/066492**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14078041**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2013 E 13789420 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2920361**

54 Título: **Papel decorativo que comprende pigmentos autodispersantes**

30 Prioridad:

13.11.2012 US 201261725605 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2018

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19899, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 230 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 que comprende pigmentos autodispersantes

Antecedentes de la descripción

5 La presente descripción se refiere a papel decorativo que comprende partículas inorgánicas autodispersantes, y en particular a pigmentos de dióxido de titanio, y productos laminados de papel fabricados a partir de tal papel.

10 Los productos laminados de papel son en general bien conocidos en la técnica, siendo adecuados para una variedad de usos que incluyen mesas y mesas de trabajo, encimeras, paneles de pared, revestimiento de suelos y similares. Los productos laminados de papel tienen una amplia variedad de usos, ya que se pueden elaborar para que sean extremadamente duraderos y también se pueden elaborar para que se asemejen (tanto en apariencia como en

15 Típicamente, los productos laminados de papel se elaboran a partir de papel decorativo impregnando el papel con resinas de diversos tipos, ensamblando varias capas de uno o más tipos de papeles laminados, y consolidando el ensamblaje en una estructura central unitaria mientras se convierte la resina a un estado curado. El tipo de resina y papel laminado utilizado y la composición del conjunto final, generalmente están dictados por la utilización final del producto laminado.

20 Los productos laminados de papel decorativo pueden fabricarse utilizando una capa de papel decorado como capa de papel visible en la estructura central unitaria. El resto de la estructura central 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 modo que la apariencia de las capas de soporte no tenga un impacto adverso sobre la apariencia de la capa decorativa.

Los productos laminados de papel pueden producirse mediante procedimientos de laminación tanto de baja como de alta presión.

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

30 A menudo se encuentran en el procedimiento de fabricación de papel decorativo condiciones en las que el pigmento interactúa con componentes de fabricación como resina hidrorresistente y/o fibras de papel de tal manera que es perjudicial para la formación de la matriz de papel. Esta interacción negativa se puede manifestar como una pérdida en la resistencia a la tracción del papel (en húmedo o en seco), o una apariencia moteada en la lámina acabada, o una opacidad deficiente. Por lo tanto, existe la necesidad de un pigmento autodispersante que muestre una mejor compatibilidad con los componentes en la composición de fabricación de papel.

Los documentos WO2012/148907, US2006/275597 y US5705033 describen papeles decorativos que comprenden pigmentos de partículas inorgánicas.

35 Compendio de la descripción

En un primer aspecto, la descripción proporciona papel decorativo que comprende un pigmento autodispersante que tiene un punto isoeléctrico de al menos 8, más típicamente de 8 a 10, que comprende una partícula inorgánica, que es un pigmento TiO_2 autodispersante con un área de superficie de al menos $10 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente $>15 \text{ m}^2/\text{g}$, tratado secuencialmente:

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

(b) añadiendo un compuesto de doble función que comprende:

i. un grupo de anclaje que une el compuesto de doble función a la superficie del pigmento en donde el grupo de anclaje es un grupo funcional ácido carboxílico, un grupo ácido di-carboxílico, un grupo funcional oxoaniónico, una 1,3-dicetona, 3-cetoamida, derivado de 1,3-dicetona, o derivado de 3-cetoamida, y

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

50 Por "pigmento autodispersante" los autores de la presente invención quieren significar un pigmento con un atributo que se logra cuando el potencial zeta del pigmento se convierte en una fuerza dominante que mantiene separadas las partículas de pigmento, es decir, dispersas en la fase acuosa. Esta fuerza puede ser lo suficientemente fuerte como para separar partículas de pigmento débilmente aglomeradas cuando se suspenden en un medio acuoso en condiciones de bajo cizallamiento. Dado que el potencial zeta varía en función del pH y la fuerza iónica de la solución, idealmente las partículas de pigmento mantienen una carga similar suficiente proporcionando una fuerza de repulsión, manteniendo así las partículas separadas y suspendidas.

Descripción detallada de la descripción

5 En esta descripción, se debe interpretar que "que comprende" especifica la presencia de características, números enteros, etapas o componentes establecidos referidos, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, números enteros, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Adicionalmente, se pretende que el término "que comprende" incluya ejemplos abarcados por los términos "que consiste esencialmente en" y "que consiste en". De forma similar, se pretende que el término "que consiste esencialmente en" incluya 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, un intervalo típico o una lista de valores típicos superiores y valores típicos inferiores, debe entenderse que describe específicamente todos los intervalos formados desde cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor típico y cualquier límite de intervalo inferior o valor típico, independientemente de si los intervalos se describen por separado. Cuando se enumera en la presente memoria un intervalo de valores numéricos, a menos que se indique lo contrario, se pretende que el intervalo incluya 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 enumerados al definir un intervalo.

15 En esta descripción, los términos en singular y las formas en singular "un", "una", "uno" y "el" y "la", por ejemplo, incluyen referentes plurales a menos que el contenido indique claramente lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "partícula de TiO₂", "la partícula de TiO₂", o "una partícula de TiO₂" también incluye una pluralidad de partículas de TiO₂.

20 Partícula inorgánica:

La partícula inorgánica es una partícula de dióxido de titanio autodispersante que puede ser un pigmento o una nanopartícula. Una partícula de dióxido de titanio proporciona mejor compatibilidad en una composición de papel decorativo.

Pigmento de dióxido de titanio:

25 El pigmento de dióxido de titanio (TiO₂) utilizado en la presente descripción puede estar en la forma cristalina de rutilo o anatasa, siendo típica la forma rutilo. Comúnmente se elabora mediante un procedimiento con cloruro o un procedimiento con sulfato. En el procedimiento con cloruro, TiCl₄ se oxida a partículas de TiO₂. En el procedimiento con sulfato, el ácido sulfúrico y el mineral que contiene titanio se disuelven, y la solución resultante pasa por una serie de etapas para producir TiO₂. Tanto los procedimientos con sulfato como con cloruro se describen con mayor detalle en "The Pigment Handbook", Vol. 1, 2ª Ed., John Wiley & Sons, NY (1988).

30 Por "pigmento" se entiende 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 aproximadamente 0,020 a aproximadamente 0,95 micras, más típicamente de aproximadamente 0,050 a aproximadamente 0,75 micras, y lo más típicamente de 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 g/cc.

35 El pigmento de dióxido de titanio no tratado se puede tratar en superficie. Por "tratado en superficie" se entiende que las partículas de pigmento de dióxido de titanio se han puesto en contacto con los compuestos descritos en la presente memoria, en donde los compuestos se adsorben sobre 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 químicamente unida 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 recubrimiento, ya sea de capa única o de doble capa, continuo o no continuo, sobre la superficie del pigmento.

40 Por ejemplo, la partícula de dióxido de titanio, típicamente una partícula de pigmento, puede soportar uno o más tratamientos en superficie. El tratamiento más externo se puede obtener llevando a cabo secuencialmente

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

(b) adición de un compuesto de doble función que comprende:

(i) un grupo de anclaje que une el compuesto de doble función a la superficie del pigmento, en donde el grupo de anclaje es como se describió anteriormente, y

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

50 El compuesto de aluminio o aluminato básico da como resultado un tratamiento de alúmina hidratada sobre la superficie, típicamente la superficie más externa, de la partícula de dióxido de titanio y está presente en la cantidad de al menos aproximadamente 3% de alúmina, más típicamente aproximadamente 4,5 a aproximadamente 7%, basándose en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratado. Algunos compuestos de aluminio y aluminatos básicos adecuados incluyen sulfato de aluminio hidratado, cloruro de aluminio hidratado o nitrato de

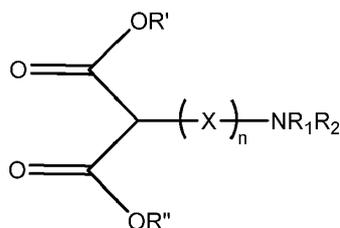
aluminio hidratado y aluminatos alcalinos, y más típicamente aluminato de sodio o potasio.

5 El compuesto de doble función comprende un grupo de anclaje que une el compuesto de doble función a la superficie del pigmento, típicamente la superficie más externa, y un grupo amino básico que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria. El grupo de anclaje es un grupo funcional de ácido carboxílico, por ejemplo, que comprende un acetato o sales del mismo; un grupo ácido di-carboxílico, por ejemplo, que comprende malonato, succinato, glutarato, adipato o sales de los mismos; un grupo funcional oxoaniónico, por ejemplo, que comprende un fosfato, fosfonato, sulfato o sulfonato; o una 1,3-dicetona tal como una 2,4-pentanodiona sustituida en C3 o un derivado de 3-cetoamida de una 1,3-dicetona, o un derivado de una 3-cetoamida o un derivado de 3-cetobutanamida sustituido. El compuesto de doble función está presente en una cantidad de menos de 10% en peso, basándose en el peso del pigmento tratado, más típicamente de aproximadamente 0,4% a aproximadamente 3%, basándose en el peso del pigmento tratado.

El grupo amino básico se selecciona del grupo que consiste en 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.

15 El compuesto de doble función puede comprender 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.

Alternativamente, el compuesto de doble función comprende un derivado de aminomalonato que tiene la estructura:



20 en donde X es un grupo de anclaje que conecta químicamente el grupo de anclaje con el grupo amino básico;

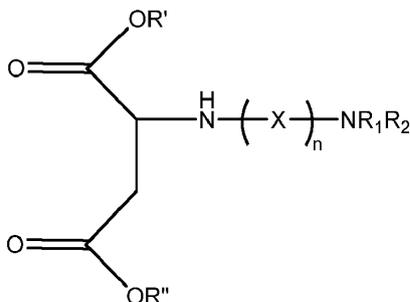
R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquil-arilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileo, arileno, alquilarileno, arilalquileo o cicloalquileo; más típicamente hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, arilo de 6 a 8 átomos de carbono, y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

25 R₁ y R₂ se seleccionan cada uno individualmente entre 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; 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 oscila entre 2,5 y 50, más típicamente entre 6 - 18. Algunos ejemplos de derivados de aminomalonato incluyen ésteres metílicos y etílicos de ácido 2-(2-aminoetil)malónico, más típicamente 2-(2-aminoetil)dimetilmalonato.

El compuesto de doble función puede comprender alternativamente un derivado aminosuccinato que tiene la estructura:



35 en donde X es un grupo de fijación que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amino básico

R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente entre 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 típicamente donde R' y R'' son hidrógeno, metilo o etilo.

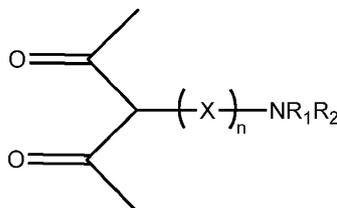
5 R₁ y R₂ se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileo o cicloalquileo, más típicamente alquilos de cadena corta que comprenden metilo, etilo o propilo, y aún más típicamente amina;

y

n = 0 - 50.

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

El compuesto de doble función puede comprender alternativamente un derivado acetoacetato que tiene la estructura:



en donde X es un grupo de fijación que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amino básico

15 R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquil-arilo, alqueno, cicloalqueno, 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 típicamente donde R' y R'' se seleccionan entre hidrógeno, metilo o etilo.

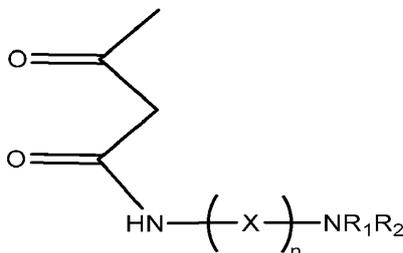
20 R₁ y R₂ se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileo o cicloalquileo, más típicamente alquilos de cadena corta que comprenden metilo, etilo o propilo, y aún más típicamente amina;

y

n = 0 - 50,

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

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



en donde X es un grupo de fijación que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amino básico

30 R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquil-arilo, alqueno, cicloalqueno, 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 típicamente donde R' y R'' se seleccionan entre hidrógeno, metilo o etilo.

35 R₁ y R₂ se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileo o cicloalquileo, más típicamente alquilos de cadena corta que comprenden metilo, etilo o propilo, y aún más típicamente amina;

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 entre 2,5 y 50, más típicamente entre 6 - 18. Algunos ejemplos de derivados amidoacetato incluyen las amidas de etilendiamina y dietilentriamina, más típicamente *N*-(2-aminoetil)-3-oxo-butanamida.

Como la tendencia a elevar el IEP del pigmento es proporcional a la cantidad de funcionalidad amina conferida a la superficie del pigmento, es apropiado expresar la cantidad molar del compuesto de doble función añadido a 100 g de pigmento tratado como el % milimolar de N-agregado. Por ejemplo, las cantidades de compuestos de doble función utilizados para aumentar eficazmente el IEP de pigmentos variaron desde 2% en mmoles a 10% en mmoles, más típicamente 4% en mmoles 8% en mmoles. Por lo tanto, para un compuesto de doble función, de bajo peso molecular, típico beta-alanina, una dosificación de 5% en mmoles se traduce en 0,45% en peso. Por el contrario, en un ejemplo de alto peso molecular, el aducto Jeffamine ED-2003 (p.m. ~ 2000) de 3-cetobutanamida requiere un 10,4% en peso para administrar 5% en mmoles de equivalentes de amina.

El compuesto de doble función comprende adicionalmente un grupo de fijación que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amino básico, en donde el grupo de fijación comprende,

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

(b) una polieteramina que comprende poli(oxietileno) o poli(oxipropileno), o mezclas de los mismos, por lo que el peso molecular promedio en peso del grupo de fijación es de aproximadamente 220 a aproximadamente 2000; o (c) un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre en el punto de unión al grupo de anclaje. Algunos ejemplos de (b) incluyen las series Jeffamine® D, ED y EDR

En una realización específica, en el compuesto de doble función utilizado para preparar el pigmento autodispersante, X comprende grupos metileno, oxietano u oxipropano, en donde n = 0 a 50; o copolímeros de polieteramina que comprenden tanto monómeros de oxoetileno como de oxopropileno.

En suspensiones elaboradas utilizando el pigmento autodispersante, los sólidos del pigmento comprenden al menos aproximadamente 10%, más típicamente 35% y el pH de la suspensión de pigmento es menor que aproximadamente 7, más típicamente aproximadamente 5 a aproximadamente 7. El pigmento autodispersante tiene un área de superficie de al menos 10 m²/g, preferiblemente al menos 15 m²/g, más típicamente 25 -35 m²/g.

Alternativamente, la partícula inorgánica de dióxido de titanio tratada puede comprender al menos otro tratamiento de óxido, por ejemplo, sílice, alúmina, zirconia o cerio, aluminosilicato o aluminofosfato. Este tratamiento alternativo puede estar presente en 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, basándose en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratado. El tratamiento se puede aplicar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica. Un método típico para agregar un tratamiento de sílice a la partícula de TiO₂ es por tratamiento húmedo similar al descrito en el documento US 5.993.533. Un método alternativo para agregar un tratamiento de sílice a la partícula de TiO₂ es mediante depósito de sílice pirogénica sobre una partícula pirogénica de dióxido de titanio, como se describe en el documento US 5.992.120, o mediante co-oxigenación del tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio, como se describe en el documento US 5.562.764 y la Patente de los Estados Unidos 7.029.648. Otros tratamientos de óxidos metálicos depositados pirogénicamente incluyen la utilización de aleaciones de aluminio dopadas que dan como resultado la generación de un cloruro de metal volátil que posteriormente se oxida y se deposita sobre la superficie de la partícula de pigmento en la fase gaseosa. La cooxigenación de las especies de cloruro metálico produce el óxido metálico correspondiente. Por lo tanto, la utilización de una aleación de silicio-aluminio o una aleación de tungsteno-aluminio da como resultado el depósito de la sílice y los óxidos de tungsteno correspondientes, respectivamente. Las Publicaciones de Patentes WO2011/059938A1 y WO2012/039730A1 describen estos procedimientos con mayor detalle.

Típicamente, el tratamiento de óxido proporcionado puede ser en dos capas en donde la primera capa comprende al menos aproximadamente 3,0% de alúmina, más típicamente aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6%, basándose en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratado, y al menos aproximadamente 1% de pentóxido fosforoso, P₂O₅, más típicamente aproximadamente de 1,5% a aproximadamente 3,0% de pentóxido fosforoso, P₂O₅, basándose en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratado. 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 de aproximadamente 6 a aproximadamente 14%, y aún más típicamente de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 12%, basándose en el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratado.

El pigmento de dióxido de titanio que se va a tratar en superficie también puede soportar uno o más tratamientos de superficie de óxido de metal y/o fosfatado, tal como se describe en los documentos US4461810, US4737194 y WO2004/061013. Estos recubrimientos se pueden aplicar utilizando mecanismos conocidos por los expertos en la

técnica.

Son típicos los pigmentos de dióxido de titanio recubiertos con óxido de metal fosfatado, tales como la alúmina fosfatada y las variedades recubiertas con alúmina fosfatada y con alúmina fosfatada/óxido de cerio.

- 5 Los ejemplos de pigmentos de dióxido de titanio comercialmente disponibles adecuados incluyen pigmentos de dióxido de titanio recubiertos con alúmina tales como R700 y R706 (disponibles de El duPont de Nemours and Company, Wilmington DE), pigmentos de dióxido de titanio recubiertos con alúmina/fosfato tales como R796 + (disponible de El duPont de Nemours and Company, Wilmington DE); y pigmentos de dióxido de titanio recubiertos de alúmina/fosfato/cerio tales como R794 (disponible de E. I. duPont de Nemours and Company, Wilmington DE).

Procedimiento para preparar partículas de dióxido de titanio tratadas

- 10 El procedimiento para preparar un pigmento autodispersante que es un pigmento de TiO_2 comprende:
(a) añadir un compuesto de doble función con una sal de aluminio ácida para formar una solución acuosa, en donde el compuesto de doble función comprende:

- i un grupo de anclaje que une el compuesto de doble función a la superficie del pigmento, y
- ii un grupo amino básico que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria;

- 15 (b) añadir una base a la mezcla de la etapa (a) por 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 donde la partícula inorgánica es un pigmento de TiO_2 , por lo que una alúmina hidratada y el compuesto de doble función se depositan sobre la superficie del pigmento.

- 20 La sal de aluminio ácida comprende sulfato de aluminio hidratado, o nitrato de aluminio hidratado, más típicamente hidrato 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 de doble función para dar el IEP de pigmento deseado, la cantidad acompañante de sal de aluminio ácida se elige de tal manera que la razón molar de compuesto de doble función con respecto a Al sea < 3 , más típicamente de aproximadamente 1 a
25 aproximadamente 2,5. De esta manera se utiliza una mezcla más propensa a la hidrólisis y el consiguiente depósito para aumentar la superficie del pigmento. Los complejos de aluminio de ligandos bidentados tales como el anión de acetilacetona (es decir, 2,4-pentanodiona) son menos deseados en la presente memoria. Tales complejos son bien conocidos a partir de la bibliografía de química de coordinación, con el complejo tris (acetilacetonato) de aluminio conocido por su estabilidad (punto de ebullición de 314°C) y su naturaleza no polar, que es insoluble en agua.

- 30 La partícula de dióxido de titanio se puede tratar en superficie de varias maneras bien conocidas por los expertos en la técnica relevante, como se ilustra en las referencias mencionadas anteriormente. Por ejemplo, los tratamientos se pueden aplicar mediante tratamiento inyector, adición a un micronizador o mediante mezcla simple con una suspensión de dióxido de titanio.

- 35 El dióxido de titanio modificado en superficie se puede dispersar en agua a una concentración inferior a aproximadamente 10 por ciento en peso, basándose en el peso total de la dispersión, típicamente de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 por ciento en peso utilizando cualquier mecanismo adecuado conocida en la técnica. Un ejemplo de un mecanismo de dispersión adecuado es la sonicación. El dióxido de titanio modificado en superficie de esta descripción es catiónico. El punto isoeléctrico, determinado por el valor de pH cuando el potencial zeta tiene un valor de cero, del dióxido de titanio modificado en superficie de esta descripción tiene un
40 punto isoeléctrico mayor que 8, típicamente mayor que 9, incluso más típicamente en el intervalo de aproximadamente 9 a aproximadamente 10. El punto isoeléctrico puede determinarse utilizando el procedimiento de medición del potencial zeta descrito en los Ejemplos expuestos a continuación en la presente memoria. La cantidad de compuesto de doble función depositado permite el control del punto isoeléctrico de al menos 8,0, más típicamente entre 8,0 y 9,0, que puede ser beneficioso para facilitar la dispersión y/o floculación de las composiciones
45 particuladas durante el procesamiento de la planta y la producción de papel decorativo. Tener un IEP alto significa que la partícula de pigmento posee una carga catiónica en condiciones cuando el pigmento se introduce en la composición del papel decorativo. La superficie de pigmento catiónico, que posee suficiente carga a $\text{pH} < 7$, tendrá más probabilidades de interactuar con las fibras de papel cargadas negativamente y menos probabilidades de adsorber resina hidrorresistente catiónica.

- 50 Típicamente, los tratamientos en superficie de partículas a partículas son sustancialmente homogéneos. Por esto los autores de la presente invención quieren significar que cada partícula central tiene anclada a su superficie una cantidad de alúmina o aluminofosfato tal que la variabilidad en los niveles de alúmina y fosfato entre las partículas es tan baja que todas las partículas interactúan con agua, disolvente orgánico o moléculas dispersantes de la misma manera (es decir, todas las partículas interactúan con su entorno químico de una manera común y en una extensión
55 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 dispersos" los autores de la presente invención quieren significar que la dispersión está compuesta de partículas individuales o pequeños grupos de partículas creados durante la etapa de formación de partículas (agregados duros) y que todos los aglomerados blandos se han reducido a partículas individuales.

- 5 Después del tratamiento de acuerdo con este procedimiento el pigmento se recupera mediante procedimientos conocidos que incluyen la neutralización de la suspensión y, si es necesario, filtración, lavado, secado y frecuentemente una etapa de molienda en seco, tal como micronización. Sin embargo, no es necesario el secado, ya que se puede utilizar una suspensión del producto directamente en la preparación de dispersiones de papel donde el agua es la fase líquida.

10 Aplicaciones

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

Papel decorativo

- 15 El papel decorativo puede contener cargas tales como dióxido de titanio tratado preparado como se describe anteriormente y también cargas adicionales. Algunos ejemplos de otras cargas incluyen talco, óxido de cinc, caolín, carbonato de calcio y mezclas de los mismos.

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

25 Para formar una lámina de papel, la suspensión de dióxido de titanio se puede mezclar con pasta, por ejemplo, pasta de madera refinada tal como pasta de eucalipto, en una dispersión acuosa. El pH de la dispersión de pasta es típicamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 8, más típicamente de aproximadamente 7 a aproximadamente 7,5. La dispersión de pasta se puede utilizar para formar papel mediante técnicas convencionales.

30 Las pastas de madera de coníferas (pastas de fibras largas) o pastas de madera dura tales como eucaliptos (pastas de fibras cortas) y mezclas de las mismas son útiles como pastas en la fabricación de base de papel decorativo. También es posible utilizar fibras de algodón o mezclas de todos estos tipos de pastas. Puede ser útil una mezcla de madera de coníferas y pastas de madera dura en una razón de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10, y en particular de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30. La pasta puede tener un grado de batido (refinamiento) de 20° a aproximadamente 60° SR según Schopper-Riegler.

35 El papel decorativo también puede contener un polímero catiónico que puede comprender una epíclorhidrina y una amina terciaria o un compuesto de amonio cuaternario tal como cloruro de clorohidroxipropil trimetil amonio o cloruro de glicidil trimetil amonio. Lo más típicamente, el polímero catiónico es un compuesto de amonio cuaternario. Los polímeros catiónicos tales como los agentes potenciadores de la hidrorresistencia que incluyen resinas de de poliamida/poliamina-epíclorhidrina, otros derivados de poliamina o derivados de poliamida, poliácridatos catiónicos, resinas de formaldehído de melamina modificada 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 urea éster de ácido acrílico, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina-fenol-formaldehído, resinas de fenol-formaldehído, poli(met)acrilatos y/o resinas de poliéster insaturado. El polímero catiónico está presente en la cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5%, basándose en el peso del polímero seco respecto a las fibras de pasta de peso seco total utilizadas en el papel.

45 También pueden ser útiles en la formación de las dispersiones los coadyuvantes de retención, agentes de hidrorresistencia, de retención, de apresto (interno y en superficie) y de fijación y otras sustancias tales como pigmentos coloreados orgánicos e inorgánicos, colorantes, abrillantadores ópticos y dispersantes y también se pueden añadir según sea necesario para lograr las propiedades finales deseadas del papel. Se añaden coadyuvantes de retención para minimizar las pérdidas de dióxido de titanio y otros componentes finos durante el procedimiento de fabricación de papel, lo que añade un coste, al igual que la utilización de otros aditivos tales como agentes de hidrorresistencia.

50 Los ejemplos de papeles utilizados en productos laminados de papel se pueden encontrar en el documento US6599592 y las referencias mencionadas anteriormente, que incluyen, pero no se limitan a los documentos US5679219, US6706372 y US6783631.

55 Como se indicó anteriormente, el papel típicamente comprende una serie de componentes que incluyen, por ejemplo, varios pigmentos, agentes de retención y agentes de hidrorresistencia. Los pigmentos, por ejemplo, confieren propiedades deseadas tales como opacidad y blancura al papel final, y un pigmento comúnmente utilizado es dióxido de titanio.

La partícula de dióxido de titanio tratado puede utilizarse para preparar el papel decorativo de cualquiera de las formas habituales, en donde al menos una porción, y típicamente todo el pigmento de dióxido de titanio utilizado normalmente en dicha fabricación de papel se reemplaza por el pigmento de dióxido de titanio tratado.

5 Como se indicó anteriormente, el papel decorativo de acuerdo con la presente descripción es una lámina opaca, a base de pasta 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 donde el componente de pigmento de dióxido de titanio comprende la totalidad o parte de la partícula de dióxido de titanio tratado de esta descripción. En una realización típica, el componente de pigmento de dióxido de titanio tratado
10 comprende al menos aproximadamente 25% en peso, y más típicamente al menos aproximadamente 40% en peso (basándose 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
15 componente de pigmento de dióxido de titanio comprende sustancialmente solo el pigmento de dióxido de titanio tratado de esta descripción.

Productos laminados de papel

Los productos laminados de papel de acuerdo con la presente descripción pueden prepararse mediante cualquiera de los procedimientos convencionales bien conocidos por los expertos en la técnica relevante, como se describe en muchas de las referencias mencionadas anteriormente.

20 Típicamente, el procedimiento de fabricación de productos laminados de papel comienza con materias primas: impregnando resinas tales como resinas fenólicas y de melamina, papel marrón (tal como papel kraft) y papel de impresión de alta calidad (un papel laminado de acuerdo con la presente descripción).

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

En un procedimiento a escala industrial, los rollos de papel normalmente se cargan en un eje en el "extremo húmedo" de una máquina de impregnación de resina ("treater") para la impregnación con una resina. Los papeles de superficie de alta calidad (decorativos) se tratan con una resina transparente, tal como resina de melamina, para no afectar a la apariencia de la superficie (decorativa) del papel. Como la apariencia no es crítica para el papel marrón,
30 puede tratarse con una resina de color tal como resina fenólica.

Se utilizan comúnmente dos métodos para impregnar el papel con resina. La forma habitual (y la más rápida y más eficaz) se denomina "recubrimiento con rodillo inverso" En este procedimiento, el papel se dibuja entre dos rodillos grandes, uno de los cuales aplica un fino recubrimiento de resina a un lado del papel. Se deja tiempo para que este recubrimiento fino empape el papel a medida que pasa a través de un horno de secado. Casi la totalidad del papel marrón se trata mediante el procedimiento de rodillo inverso, porque es más eficaz y permite un recubrimiento
35 completo con menos resina y residuo.

Otra forma es un procedimiento de "inmersión y compresión", en el que el papel se extrae a través de una cuba de resina y después se hace pasar a través de rodillos que extraen el exceso de resina. Los papeles de superficie (decorativos) suelen estar impregnados de resina mediante el procedimiento de inmersión y compresión porque, aunque más lento, permite un recubrimiento más pesado de la resina de impregnación para mejorar las propiedades de superficie en el producto laminado final, tales como durabilidad y resistencia a las manchas y el calor.
40

Después de ser impregnado con resina, el papel (en forma de una lámina continua) se hace pasar a través de un horno de secado (máquina de impregnación de resina) al "extremo seco", donde se corta en láminas.

El papel impregnado de resina debe tener un grosor constante para evitar irregularidades en el producto laminado acabado.
45

En el montaje de los componentes laminados, la parte superior es generalmente el papel de la superficie, ya que el aspecto del laminado acabado depende principalmente del papel de la superficie. Sin embargo, una lámina "superpuesta" superior que es sustancialmente transparente cuando se cura puede colocarse sobre la lámina decorativa, por ejemplo, para dar profundidad de apariencia y resistencia al desgaste al producto laminado acabado.

50 En un producto laminado donde el papel de la superficie tiene colores sólidos de tono claro, se puede colocar una lámina adicional de papel blanco fino debajo de la lámina de la superficie impresa para evitar que la lámina de carga fenólica de color ámbar interfiera en el color de la superficie más clara.

La textura de la superficie del producto laminado está determinada por papel texturizado y/o una placa que se inserta con la acumulación en la prensa. Típicamente, se utilizan placas de acero, con una placa muy pulida que produce un acabado brillante, y una placa texturizada grabada al ácido que produce un acabado mate.
55

- Las acumulaciones acabadas se envían a una prensa, con cada acumulación (un par de productos laminados) separada de la siguiente por la placa de acero mencionada anteriormente. En la prensa, la presión se aplica a las acumulaciones mediante arietes hidráulicos o similares. Los métodos de baja y alta presión se utilizan para fabricar productos laminados de papel. Típicamente, se aplica una presión de al menos 5,5 MPa [800 psi] y a veces hasta 10,3 MPa [1.500 psi], mientras que la temperatura aumenta a más de 121°C [250°F] al pasar agua sobrecalentada o vapor a través de la camisa incorporada en la prensa. La acumulación se mantiene bajo estas condiciones de temperatura y presión durante un tiempo (típicamente aproximadamente una hora) requerido para que las resinas en los papeles impregnados con resina vuelvan a licuarse, fluyan y se curen, uniendo la pila en una sola lámina de producto laminado, decorativo, acabado.
- Una vez retiradas de la prensa, las láminas de producto laminado se separan y recortan al tamaño acabado deseado. Típicamente, el lado inverso del producto laminado también es raspado (tal como mediante lijado) para proporcionar una buena superficie adhesiva para unirse a uno o más sustratos tales como madera contrachapada, tableros duros, tableros de partículas, materiales compuestos y similares. La necesidad y la elección de sustrato y adhesivo dependerán de la utilización final deseado del producto laminado, como reconocerá un experto normal en la técnica relevante.

Ejemplos

Caracterización del punto isoeléctrico utilizando ZetaProbe (Colloidal Dynamics).

- Se colocó en la copa de análisis una suspensión de sólidos al 4% del pigmento. La sonda de amplitud sónica electrocinética (ESA) y la sonda de pH se sumergieron en la suspensión de pigmento agitada. La titulación posterior de la suspensión agitada se realizó utilizando KOH 2N como base y HNO₃ 2N como titulantes de ácido. Los parámetros de la máquina se eligieron de modo que el tramo que contenía ácido se titulara hasta pH 4 y el tramo que contenía la base se titulara hasta pH 9. El potencial zeta se determinó a partir del espectro de movilidad dinámica de partículas que se midió utilizando la técnica ESA descrita por O'Brian, et.al*. El punto isoeléctrico del pigmento se determinó típicamente mediante interpolación donde el potencial zeta es igual a cero a lo largo de la curva de pH/potencial 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:

- Se cargan 200 g. de una suspensión al 30% (p/p) de un pigmento de dióxido de titanio recubierto de alúmina (DuPont R-796) en un vaso de precipitado de 250 ml con encamisado y se calienta a 55°C. La suspensión de sólidos se agita a lo largo del curso del tratamiento en superficie utilizando una pala de hélice unida a un agitador suspendido. El pH de esta suspensión es de 5,5 a 55°C. Se cargan 1,5 g. de un sol de aluminato de sodio al 43% (contenido de Al₂O₃ de 24%, aproximadamente 1% de Al₂O₃ basándose en el peso del pigmento) en una jeringa de 5 cc. El sol se agrega a una velocidad de 0,15 ml/min, de modo que el tiempo para la adición completa transcurre en 10 min. Se permite que el pH aumente a 10, a cuyo pH comienza la adición simultánea de HCl al 20% para mantener un pH de 10. Después de completar la adición de aluminato, se añaden 0,6 g. (7% en mmoles) de 3-(2-aminoetil)-2,4-pentanodiona a la suspensión agitada. El pH se ajusta a 10 y se mantiene durante 30 minutos. Después de este período, el pH se reduce a 5,5 mediante adición adicional de HCl al 20% y se mantiene a pH 5,5 durante 30 minutos. La suspensión se filtra al vacío a través de un embudo Buchner equipado con un papel Whatman Núm. 2. La torta resultante se lava con 4 x 100 ml de agua desionizada, se transfiere a una placa de Petri y se seca a 110°C durante 16 horas. La torta seca se tritura con un mortero y una 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 ejemplo comparativo, el pigmento de partida R-796 solo proporcionó un IEP de 6.9.

- Ejemplo 2:

- Se cargan 200 g. de una suspensión al 30% (p/p) de un pigmento de dióxido de titanio recubierto de alúmina (DuPont R-796) en un vaso de precipitado de 250 ml encamisado y se calienta a 55°C. La suspensión se agita utilizando una pala de hélice unida a un agitador suspendido. Se cargan 1.5 g. de un sol de aluminato de sodio al 43% (contenido de Al₂O₃ de 24%, aproximadamente 1% de Al₂O₃ basándose en el peso del pigmento) en una jeringa de 5 cc. El sol se agrega a un ritmo tal que la adición transcurre en 10 min. Se permite que el pH aumente a 10 y se comienza la adición simultánea de solución de HCl al 20% para mantener un pH de 10. Después de completar la adición de aluminato, se añaden 3,0 g. (5% en mmoles) del aducto de 3-oxo-butanamida Jeffamine® ED-900 a la suspensión agitada. El pH se ajusta a 10 y se mantiene durante 30 minutos. Después de este período, el pH se reduce a 5,5 por adición adicional de HCl al 20% y se mantiene a pH 5,5 durante 30 minutos. La suspensión se filtra, se lava, se seca y se tritura 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 cargan 3.330 g. de una suspensión de sólidos al 30% (p/p) de R-796 (es decir, suficiente para producir aproximadamente 1 kg de pigmento seco) en una cubeta de acero inoxidable de 5 l y se calientan a 55°C en una placa caliente. La suspensión de sólidos se agita utilizando una pala de hélice unida a un agitador suspendido. Se cargan 20,0 g. de un sol de aluminato de sodio al 43% (contenido de Al₂O₃ de 24%) en una jeringa de 20 cc. El sol se agrega a una velocidad tal que la adición se completa en 10 min. Se permite que el pH aumente a 10 y se mantiene a un pH de 10 con la adición simultánea de una solución de HCl al 20%. Después de completar la adición de aluminato, se añaden 7,25 g. (5% en mmoles) de *N*-(2-aminoetil)-3-oxo-butanamida a la suspensión agitada. El pH se ajusta a 10 y se mantiene durante 30 min. Después de este período, el pH se reduce a 5,5 por adición adicional de HCl al 20% y se mantiene durante 30 minutos. La suspensión se filtra al vacío a través de un gran embudo Buchner equipado con papel Whatman Núm. 2. La torta resultante se lava con agua desionizada hasta que la conductividad del producto filtrado cae a <0,2 mS/cm. La torta húmeda se transfiere a una bandeja de aluminio y se seca a 110°C durante 16 horas. La torta seca se tritura y se tamiza a través de un tamiz de malla 325. El producto triturado final de este material se lleva a cabo 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.

Ejemplo 4:

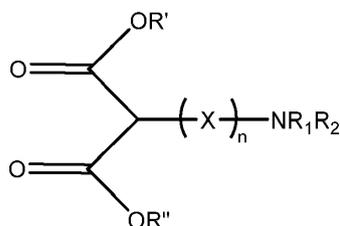
Se prepara una suspensión de sólidos secos al 40% de pigmento autodispersante cationizado mediante la adición de 200 g. de pigmento a 300 g. de agua desionizada con agitación continua proporcionada por un dispersor de alta velocidad equipado con una cuchilla Cowles. Se agrega una solución 1 N de ácido clorhídrico con agitación suave a pH 5. El pigmento se dispersa posteriormente a 5000 rpm durante 10 min. La velocidad se reduce a 1000 rpm, y el pH se verifica y se mantiene a pH 5,0 (+/- 0,2 unidades) durante al menos 1 minuto mediante la adición continuada de HCl 1N. A continuación, se combinan entre sí una pasta diluida que comprende 0,625% de pasta de eucalipto y una resina hidrorresistente de poliamida/poliamina comercial (WSR, 0,75% de peso de resina seca sobre una base de pasta seca), tal como Kymene® 617. Se mide un pH de 5,9 para la pasta diluida. La composición de papel se ensambla añadiendo 6,4 g de pasta de TiO₂ al 40% a 300 g. de pasta diluida con agitación. El pH se ajusta hasta 7,0 -7,2 con NaOH 0,1 N. Antes de la adición a una formadora de láminas de prueba comercial (PTI Rapid-Kothen), se añade una alícuota de 0,12 g. de sílice coloidal (EKA NP320) con agitación como coadyuvante de retención. Las láminas de prueba producidas a partir de este procedimiento contenían 40% de ceniza y tenían un peso base de 101 gsm. Esto corresponde a un primer paso de retención de 70% de TiO₂.

Ejemplo Comparativo:

Se trata una suspensión al 35% de sólidos (p/p) de pigmento DuPont R-796 + en agua desionizada con solución de hidróxido de sodio al 10% a pH 9 - 9,5. La suspensión se dispersa utilizando una cuchilla Cowles unida a un dispersor de alta velocidad que funciona a 5.000 rpm durante 10 minutos. Se verifica el pH y se mantiene a pH 9,2 (+/- 0,2 unidades) durante al menos 1 minuto mediante la adición continuada de hidróxido de sodio al 10%. Se dejan 4,3 g de suspensión con agitación en 300 g. de pasta diluida compuesta de 0,625% de pasta de eucalipto y Kymene® 617 WSR (0,75% de peso de resina seca sobre una base de pasta seca). Se agrega una segunda porción igual de WSR y se agita durante 1 minuto justo antes de transferir la mezcla de formación de papel a una formadora de láminas de prueba comercial (PTI Rapid-Kothen). Este aparato forma la lámina y la desagua automáticamente. La lámina formada se retira del aparato y se seca a vacío a 93°C durante 10 min. El peso base y % de TiO₂ en la lámina se determinan posteriormente, y la receta anterior se ajusta para % de ceniza alterando la cantidad de dispersión de TiO₂ añadido al diluyente para corregir la retención de pigmento. De esta manera, se pueden fabricar láminas de prueba con un peso base de 95 - 100 gsm y 40% de ceniza.

REIVINDICACIONES

1. Un papel decorativo que comprende un pigmento autodispersante que tiene un punto isoeléctrico de al menos 8, que comprende una partícula inorgánica tratada secuencialmente
- (a) hidrolizando un compuesto de aluminio o aluminato básico para depositar una superficie de alúmina hidratada; y
- 5 (b) añadiendo un compuesto de doble función que comprende:
- i. un grupo de anclaje que une el compuesto de doble función a la superficie del pigmento, en donde el grupo de anclaje es un grupo funcional ácido carboxílico, un grupo ácido di-carboxílico, un grupo funcional oxoanión, una 1,3-dicetona, 3-cetoamida, derivado de 1,3-dicetona, o derivado de 3-cetoamida, y
- ii. un grupo amino básico que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria,
- 10 en donde la partícula inorgánica es un pigmento autodispersante de TiO₂ que tiene un área de superficie de al menos 10 m²/g, preferiblemente >15 m²/gramo.
2. El papel decorativo de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente una lámina opaca, a base de pasta de celulosa.
3. El papel decorativo de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente una resina de impregnación.
- 15 4. El papel decorativo de la reivindicación 3, en donde la resina de impregnación es una resina fenólica o una resina de melamina.
5. El papel decorativo de la reivindicación 1, en donde el grupo funcional ácido carboxílico comprende acetato o sales del mismo y el grupo ácido di-carboxílico comprende malonato, succinato, glutarato, adipato o sales de los mismos.
- 20 6. El papel decorativo de la reivindicación 1, en donde la dicetona es 2,4-pentanodiona o un derivado de 2,4-pentanodiona sustituido en C-3 con amina o un grupo funcional que contiene amina o sales de los mismos.
7. El papel decorativo de la reivindicación 1, en donde el grupo funcional oxoaniónico comprende un fosfato, fosfonato, sulfato o sulfonato sustituidos.
- 25 8. El papel decorativo de la reivindicación 1, en donde la amina básica comprende amina; una *N*-alquil amina de 1 a 8 átomos de carbono o una *N*-cicloalquil amina de 3 a 6 átomos de carbono; una *N,N*-dialquilamina de 2 a 16 átomos de carbono; *N,N*-dícicloalquilamina de 6 a 12 átomos de carbono, o mezclas de sustituyentes alquilo y cicloalquilo.
9. El papel decorativo de la reivindicación 1, en donde el compuesto de doble función comprende adicionalmente un grupo de fijación X_n que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo amino básico, en donde el grupo de fijación comprende una cadena alquílica de 1-8 átomos de carbono; una polieteramina que comprende poli(oxietileno) o poli(oxipropileno), o mezclas de los mismos, por lo que el peso molecular promedio en peso del grupo de fijación es de 220 a 2000; o un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre en el punto de unión al grupo de anclaje.
- 30 10. El papel decorativo de la reivindicación 6, en donde el compuesto de doble función comprende
- (i) un derivado de aminomalonato, preferiblemente un éster metílico de ácido 2-(2-aminoetil)malónico o un éster etílico de ácido 2-(2-aminoetil)malónico que tiene la estructura:
- 35



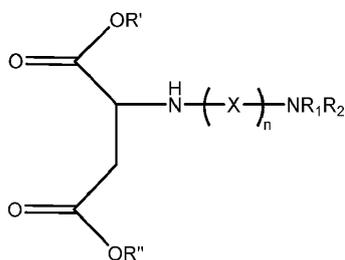
en donde X es un grupo de fijación que conecta químicamente el grupo de anclaje con el grupo amino básico;

R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, preferiblemente metilo o etilo, cicloalquilo, alquil-arilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquilenilo, arileno, alquilarilo, arilalquilenilo o cicloalquilenilo;

40 R₁ y R₂ se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, preferiblemente metilo, etilo o propilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquilenilo o cicloalquilenilo; y

n = 0 - 50;

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



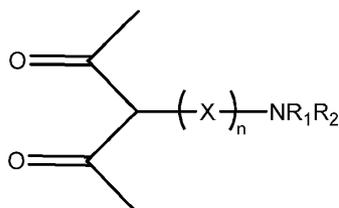
en donde X es un grupo de fijación que conecta químicamente el grupo de anclaje con el grupo amino básico;

5 R' y R'' se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, preferiblemente metilo o etilo, cicloalquilo, alquil-arilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquilenos, arileno, alquilarilo, arilalquilenos o cicloalquilenos;

R₁ y R₂ se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, preferiblemente metilo, etilo o propilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquilenos o cicloalquilenos; y

n = 0 - 50;

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

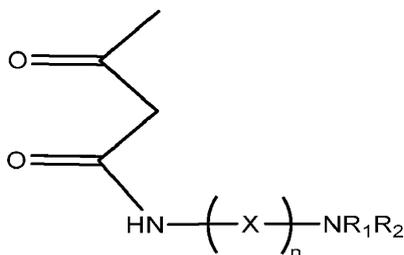


en donde X es un grupo de fijación que conecta químicamente el grupo de anclaje con el grupo amino básico;

R₁ y R₂ se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, preferiblemente metilo, etilo o propilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquilenos y cicloalquilenos; y

15 n = 0 - 50; o

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



en donde X es un grupo de fijación que conecta químicamente el grupo de anclaje con el grupo amino básico;

20 R₁ y R₂ se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, alquilo, preferiblemente metilo, etilo o propilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquilenos y cicloalquilenos; y

n = 0 - 50.

11. El papel decorativo de la reivindicación 10, en donde el grupo de fijación "X" comprende:

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

25 (b) una cadena de poliéter que comprende poli(oxietileno) o poli(oxipropileno), o mezclas de los mismos, por lo que el peso molecular promedio en peso del grupo de fijación es de 220 a 2000; o

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

12. El papel decorativo de la reivindicación 1, en donde el compuesto de aluminio se elabora 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 aluminato de sodio o potasio.
- 5 13. El papel decorativo de la reivindicación 1, en donde el pigmento autodispersante de TiO_2 comprende adicionalmente 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 papel decorativo de la reivindicación 1, en donde el pigmento de dióxido de titanio autodispersante comprende en primer lugar una capa de óxido que comprende al menos 4% de Al_2O_3 y al menos 1,5% de P_2O_5 , y una segunda capa que comprende al menos 3% de Al_2O_3 y de 2% en mmoles a 10% en mmoles del compuesto de doble función, basándose en el peso total del pigmento tratado.
15. El papel decorativo de la reivindicación 14, en donde la segunda capa comprende de 5 a 7% de Al_2O_3 .