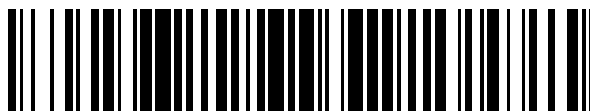


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 978**

51 Int. Cl.:

<b>C09C 1/36</b>	(2006.01) <b>D21H 17/67</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/40</b>	(2006.01) <b>D21H 17/69</b>	(2006.01)
<b>C09C 3/00</b>	(2006.01)	
<b>C09C 3/06</b>	(2006.01)	
<b>C09C 3/08</b>	(2006.01)	
<b>C09C 1/02</b>	(2006.01)	
<b>C09C 1/04</b>	(2006.01)	
<b>C09C 1/16</b>	(2006.01)	
<b>D21H 27/26</b>	(2006.01)	
<b>D21H 27/30</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2013 PCT/US2013/066480**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14078039**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2013 E 13786828 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 2920249**

54 Título: **Pigmentos autodispersantes**

30 Prioridad:

**13.11.2012 US 201261725597 P**

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

**30.10.2020**

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:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 790 978 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Pigmentos autodispersantes

5 **Antecedentes de la divulgación**

La presente divulgación se refiere a pigmentos autodispersantes de dióxido de titanio y a su uso en papel decorativo y laminados de papel hechos de dicho papel.

10 Los laminados de papel son en general bien conocidos en la técnica, siendo adecuados para diversos usos, incluyendo mesas y escritorios, encimeras, paneles de empapelar paredes, pavimentos y similares. Los laminados de papel tienen diversos usos porque pueden fabricarse de modo que sean extremadamente duraderos y también pueden fabricarse para que se parezcan (tanto en apariencia como en textura) a una amplia variedad de materiales de construcción, incluyendo madera, piedra, mármol y azulejo, y se pueden decorar para transportar imágenes y  
15 colores.

Normalmente, los laminados de papel están hechos de papel decorativo impregnando el papel con resinas de varios tipos, ensamblando varias capas de uno o más tipos de papeles laminados y consolidando el ensamblaje en una estructura central unitaria mientras convierte la resina en un estado curado. El tipo de resina y papel laminado  
20 utilizado, y la composición del ensamblaje final, generalmente están dictados por el uso final del laminado.

Los laminados de papel decorativos se pueden fabricar utilizando una capa de papel decorado como la capa de papel visible en la estructura central unitaria. El resto de la estructura central comprende normalmente varias capas de papel de soporte y puede incluir una o más capas intermedias altamente opacas entre las capas decorativas y de  
25 soporte, de modo que el aspecto de las capas de soporte no afecte negativamente al aspecto de la capa decorativa.

Los laminados de papel pueden producirse mediante procesos de laminación a presiones baja y alta.

30 Los papeles decorativos normalmente comprenden rellenos, tales como dióxido de titanio, para aumentar el brillo y la opacidad del papel. Normalmente, estos rellenos se incorporan a la banda de papel fibroso por adición de extremo húmedo.

En el proceso de fabricación de papel decorativo a menudo se encuentran condiciones en las que el pigmento interacciona con los componentes del suministro, como la resina de resistencia en húmedo y/o las fibras de papel, de tal manera que es perjudicial para la formación de la matriz de papel. Esta interacción negativa puede manifestarse como una pérdida en la resistencia a la tracción del papel (húmeda o seca), o una apariencia moteada en la hoja terminada, o poca opacidad. Por lo tanto, existe la necesidad de un pigmento autodispersante que exhiba una compatibilidad mejorada con los componentes en el material de fabricación de papel.  
35

40 El documento EP0632109 desvela un pigmento de brillo perlado que comprende un sustrato similar a una placa recubierto con una capa de óxidos metálicos y una capa superior que comprende dióxido de silicio.

El documento US2006275597 desvela un papel laminado que contiene un pigmento de dióxido de titanio modificado con superficie de amino organosilano.  
45

**Sumario de la divulgación**

La divulgación proporciona un pigmento autodispersante que tiene un punto isoeléctrico de al menos aproximadamente 8, más normalmente de aproximadamente 8 a aproximadamente 10, que comprende una partícula inorgánica, a saber, un pigmento de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) que tiene un área de superficie de al menos aproximadamente 10 m<sup>2</sup>/g, preferentemente > aproximadamente 15 m<sup>2</sup>/g, tratados secuencialmente mediante:  
50

(a) hidrólisis de un compuesto de aluminio o aluminato básico para depositar una superficie de alúmina hidratada; y  
55

(b) adición de un compuesto de doble funcionalidad que comprende

- i. un grupo de anclaje que fija el compuesto de doble funcionalidad a la superficie del pigmento en el que el grupo de anclaje es un grupo funcional de ácido carboxílico, un grupo ácido dicarboxílico, un grupo funcional oxoanión, una 1,3-dicetona, 3-cetoamida, derivado de 1,3-dicetona o derivado de 3-cetoamida, y  
60
- ii. un grupo amina básico que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria.

En un aspecto, la divulgación proporciona un pigmento autodispersante en el que el grupo de anclaje es un grupo funcional de ácido carboxílico que comprende un acetato o sales del mismo; un grupo ácido dicarboxílico que comprende malonato, succinato, glutarato, adipato o sales de los mismos; un grupo funcional oxoanión que comprende un fosfato, fosfonato, sulfato o sulfonato; o una 1,3-dicetona sustituida o una 3-cetoamida sustituida.  
65

5 En un aspecto, la divulgación proporciona un pigmento autodispersante en el que el grupo amina básica es amina; *N*-metilo, etilo, propilo, butilo, ciclopentilo o ciclohexilamina; o *N,N*-dimetilo, dietilo, dipropilo, dibutilo, dicitopentilo, dicitohexilamina o dialquilaminas mixtas tales como *N,N*-metiletilo, etc. Los grupos amina más normalmente utilizados comprenden amina (-NH<sub>2</sub>), *N*-metilamina o *N,N*-dimetilamina.

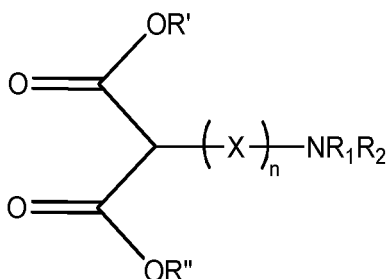
10 En un aspecto, la divulgación proporciona un pigmento autodispersante que comprende además un grupo de anclaje que conecta químicamente el grupo de anclaje con el grupo de amina básica, en el que el grupo de anclaje comprende:

- 15 (a) una cadena de alquilo de 1-8 átomos de carbono; más normalmente 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 de la unión es de aproximadamente 220 a aproximadamente 2.000; por ejemplo, Jeffamine® D, seires ED y EDR; o  
 (c) un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre en el punto de unión al grupo de anclaje.

20 En un aspecto, la divulgación proporciona un pigmento autodispersante en el que el compuesto de funcionalidad doble comprende aminoácidos alfa-omega, tales como beta-alanina, ácido gamma-aminobutírico y ácido épsilon-aminocaproico; alfa-aminoácidos, tales como lisina, arginina, ácido aspártico o sales de los mismos.

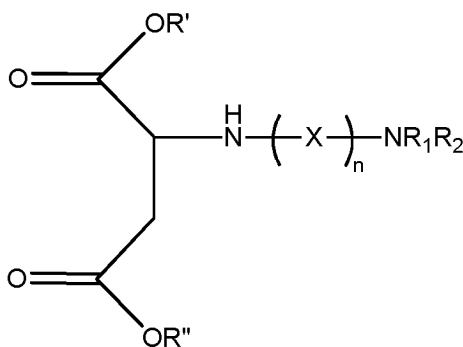
25 En un aspecto, la divulgación proporciona un pigmento autodispersante en el que el grupo de funcionalidad doble comprende:

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



30 en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica como se ha descrito anteriormente;  
 cada uno de R' y R'' se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno, arileno, alquilarileno, arilalquileno o cicloalquileno;  
 cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno o cicloalquileno; y  
 n = 0-50;

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

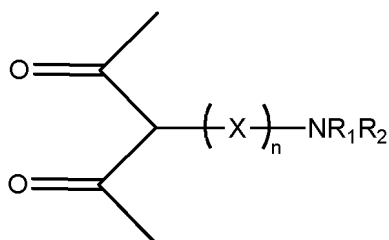


40 en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica como se ha descrito anteriormente;  
 cada uno de R' y R'' se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno, arileno, alquilarileno, arilalquileno o cicloalquileno;  
 cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo,

cicloalquenilo, alqueno, alquileno o cicloalquileno; y  
 $n = 0-50$ ;

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

5

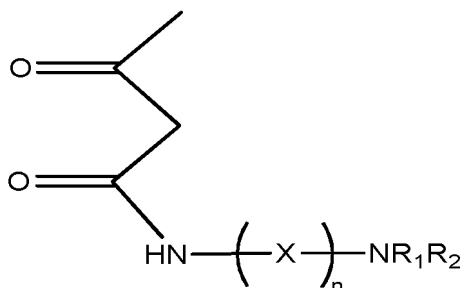


en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica como se ha descrito anteriormente;

10 cada uno de  $R_1$  y  $R_2$  se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno y cicloalquileno; y  
 $n = 0-50$ ; o

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

15



en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica  
 20 cada uno de  $R_1$  y  $R_2$  se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alqueno, alquileno y cicloalquileno.

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

25

En un aspecto, la divulgación proporciona una suspensión que comprende un pigmento autodispersante que comprende sólidos de pigmento del 10 % y que tiene un pH de la suspensión de pigmento inferior a aproximadamente 7, más normalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7.

30 En un aspecto, la divulgación proporciona un pigmento autodispersante que tiene un área de superficie de al menos  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ .

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

40

#### Descripción detallada de la divulgación

En esta divulgación, "que comprende" debe interpretarse como que especifica la presencia de las características, números enteros, etapas o componentes indicados a los que se hace referencia, pero no excluye la presencia o  
 45 adición de una o más de otras características, números enteros, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Además, con la expresión "que comprende" se pretende incluir ejemplos abarcados por las expresiones "que

consiste esencialmente en" y "que consiste en". De manera similar, con la expresión "que consiste esencialmente en" se pretende incluir ejemplos abarcados por la expresión "que consiste en".

5 En esta divulgación, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como un intervalo, intervalo  
típico, o una lista de valores típicos superiores y valores típicos inferiores, debe entenderse que desvela  
específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo o valor típico  
superior y cualquier límite de intervalo o valor típico inferior, independientemente de si los intervalos se desvelan por  
separado. Cuando se cita un intervalo de valores numéricos en el presente documento, a menos que se indique de  
otra manera, se pretende que el intervalo incluya los puntos finales del mismo y todos los números enteros y  
10 fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la divulgación se limite a los valores específicos  
que se citan al definir un intervalo.

15 En esta divulgación, los términos en singular y las formas en singular "un/uno" "una", y "el/la", por ejemplo, incluyen  
las referencias en plural a menos que el contenido indique claramente lo contrario. Por tanto, por ejemplo, la  
referencia a una "partícula de TiO<sub>2</sub>", "la partícula de TiO<sub>2</sub>" o "una partícula de TiO<sub>2</sub>" también incluye una pluralidad de  
partículas de TiO<sub>2</sub>.

Partícula inorgánica:

20 La partícula inorgánica es un pigmento de dióxido de titanio, en el que la partícula de pigmento de dióxido de titanio  
proporciona compatibilidad mejorada en un material de papel decorativo. Por partícula de pigmento de dióxido de  
titanio se entiende un material de pigmento de dióxido de titanio que se dispersa a través de un producto final, tal  
como una composición de papel decorativo, y le imparte color y opacidad.

25 Pigmento de dióxido de titanio:

30 El pigmento de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) útil en la presente divulgación puede estar en forma cristalina de rutilo o  
anatasa, siendo típica la forma de rutilo. Habitualmente se fabrica mediante un proceso de cloruro o un proceso de  
sulfato. En el proceso de cloruro, el TiCl<sub>4</sub> se oxida a partículas de TiO<sub>2</sub>. En el proceso de sulfato, el ácido sulfúrico y  
el mineral que contiene titanio se disuelven y la solución resultante pasa por una serie de etapas para producir TiO<sub>2</sub>.  
Los procesos de sulfato y de cloruro se describen con mayor detalle en "The Pigment Handbook", Vol. 1,2<sup>a</sup> Ed., John  
Wiley & Sons, NY (1988), cuyas enseñanzas relevantes se incorporan en el presente documento como referencia  
para todos los fines como si se expusieran por completo.

35 Por "pigmento" se entiende que las partículas de dióxido de titanio tienen un tamaño promedio de menos de  
aproximadamente 1 micrómetro. Normalmente, las partículas tienen un tamaño promedio de aproximadamente  
0,020 a aproximadamente 0,95 micrómetros, más normalmente de aproximadamente 0,050 a aproximadamente 0,75  
micrómetros, y más normalmente de aproximadamente 0,075 a aproximadamente 0,50 micrómetros. También son  
típicos los pigmentos con un peso específico en el intervalo de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6 g/cc.

40 El pigmento de dióxido de titanio no tratado se trata superficialmente. Por "tratada superficialmente" se entiende que  
las partículas de pigmento de dióxido de titanio se han puesto en contacto con los compuestos descritos en el  
presente documento de modo que los compuestos son adsorbidos en la superficie de la partícula de dióxido de  
titanio, o un producto de reacción de al menos uno de los compuestos con la partícula de dióxido de titanio está  
45 presente en la superficie como una especie adsorbida o unida químicamente a la superficie. Los compuestos o sus  
productos de reacción o combinación de los mismos pueden estar presentes como tratamiento, en particular un  
recubrimiento, ya sea una sola capa o una doble capa, continuo o no continuo, en la superficie del pigmento.

50 La partícula de pigmento de dióxido de titanio lleva uno o más tratamientos de superficie. El tratamiento más externo  
puede obtenerse secuencialmente mediante

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

55 (b) adición de un compuesto de doble funcionalidad que comprende:

(i) un grupo de anclaje que une el compuesto de doble funcionalidad a la superficie del pigmento en el que el  
grupo de anclaje es un grupo funcional de ácido carboxílico, un grupo ácido dicarboxílico, un grupo funcional  
oxoanión, una 1,3-dicetona, 3-cetoamida, derivado de 1,3-dicetona o derivado de 3-cetoamida, y

60 (ii) un grupo de amina básica que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria.

65 El compuesto de aluminio o aluminato básico da como resultado un tratamiento de alúmina hidratada en la  
superficie, normalmente la superficie más externa, de la partícula de dióxido de titanio y normalmente está presente  
en la cantidad de al menos aproximadamente 3 % de alúmina, más normalmente de aproximadamente 4,5 a  
aproximadamente 7 %, según el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada. Algunos compuestos de

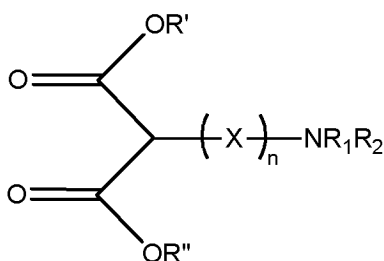
aluminio y aluminatos básicos adecuados incluyen sulfato de aluminio hidratado, hidrato de cloruro de aluminio o hidrato de nitrato de aluminio, y aluminatos alcalinos, y, más normalmente, aluminato de sodio o potasio.

5 El compuesto de doble funcionalidad comprende un grupo de anclaje que fija el compuesto de doble funcionalidad a la superficie del pigmento, normalmente la superficie más externa y un grupo de amina básica que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria. El grupo de anclaje puede ser un grupo funcional de ácido carboxílico que comprende un acetato o sales del mismo; un grupo ácido dicarboxílico que comprende malonato, succinato, glutarato, adipato o sales de los mismos; un grupo funcional oxoanión que comprende un fosfato, fosfonato, sulfato o sulfonato; o una dicetona, tal como una 2,4-pentanodiona sustituida en C3 o un derivado de 3-cetobutanamida sustituida. El compuesto de doble funcionalidad está presente en una cantidad inferior al 10 % en peso, según el peso del pigmento tratado, más normalmente de aproximadamente 0,4 % a aproximadamente 3 %, según el peso del pigmento tratado.

15 Los sustituyentes en el grupo de amina básica se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquilo o cicloalquilo, más normalmente alquilo de cadena corta que comprenden metilo, etilo o propilo, y aún más normalmente amina.

20 El compuesto de funcionalidad doble puede comprender aminoácidos alfa-omega tales como beta-alanina, ácido gamma-aminobutírico y ácido épsilon-aminocaproico; alfa-aminoácidos, tales como lisina, arginina, ácido aspártico o sales de los mismos.

Como alternativa, el compuesto de funcionalidad doble comprende un derivado de aminomalonato que tiene la estructura:

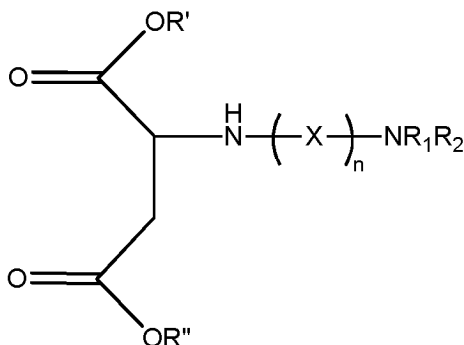


25 en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica; cada uno de R' y R'' se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo o cicloalquilo; más normalmente hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, arilo de 6 a 8 átomos de carbono, y aún más típico en la que R' y R'' se seleccionan de entre hidrógeno, metilo o etilo.

30 cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquilo o cicloalquilo, más normalmente alquilo de cadena corta que comprenden metilo, etilo o propilo, y aún más normalmente amina; y n = 0-50.

40 Normalmente, cuando X es metileno, n = 1-8 y, más normalmente, n = 1-4. Cuando X es oximetileno u oxipropileno, n varía de 2,5 a 50, más normalmente 6-18. Algunos ejemplos de derivados de aminomalonato incluyen ésteres metílicos y etílicos de ácido 2- (2-aminoetil)malónico, más normalmente 2-(2-aminoetil)dimetilmalonato.

El compuesto de funcionalidad doble puede comprender, como alternativa, un derivado de acetoacetato que tiene la estructura:

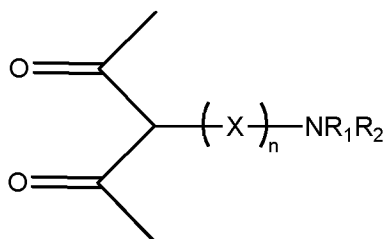


en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica y cada uno de R' y R" se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileo, arileno, alquilarileno, arilalquileo o cicloalquileo; más normalmente hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, arilo de 6 a 8 átomos de carbono, y aún más normalmente, en la que R' y R" son hidrógeno, metilo o etilo.

cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileo o cicloalquileo, más normalmente alquilos de cadena corta que comprenden metilo, etilo o propilo, y aún más normalmente amina; y  
n = 0-50.

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

El compuesto de doble funcionalidad puede comprender, como alternativa, un derivado de acetoacetato que tiene la estructura:

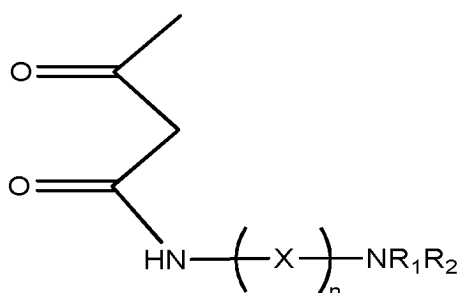


en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica y cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileo o cicloalquileo, más normalmente alquilos de cadena corta que comprenden metilo, etilo o propilo, y aún más normalmente amina;

y  
n = 0-50.

Normalmente, cuando X es metileno, n = 1-8 y, más normalmente, n = 1-4. Cuando X es oximetileno u oxipropileno, n varía de 2,5 a 50, más normalmente 6-18. Un ejemplo de un derivado de acetoacetato es 3-(2-aminoetil)-2,4-pentanonodiona.

El compuesto de doble funcionalidad puede comprender, como alternativa, un derivado de 3-cetoamida(amidoacetato) que tiene la estructura:



en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica y cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqueno, alquileo o cicloalquileo, más normalmente alquilos de cadena corta que comprenden metilo, etilo o propilo, y aún más normalmente amina;

y  
n = 0-50.

Normalmente, cuando X es metileno, n = 1-8 y, más normalmente, n = 1-4. Cuando X es oximetileno u oxipropileno, n varía de 2,5 a 50, más normalmente 6-18. Algunos ejemplos de derivados de amidoacetato incluyen etilendiamina y dietilentriamina amidas, más normalmente, N-(2-aminoetil)-3-oxo-butanamida.

Dado que la tendencia a elevar el pigmento IEP es proporcional a la cantidad de funcionalidad de amina impartida a la superficie del pigmento, es apropiado expresar la cantidad molar de compuesto de doble funcionalidad añadida a 100 g de pigmento tratado como el % milimolar de N-añadido. Por ejemplo, las cantidades de compuesto de doble

5 funcionalidad utilizadas para elevar eficazmente el IEP de pigmento variaron de 2 % mmolar a 10 % mmolar, más normalmente de 4 % mmolar a 8 % mmolar. Así, para el peso molecular bajo típico, el compuesto de doble funcionalidad beta-alanina, una dosis de 5 % molar se traduce en 0,45 % en peso. Por el contrario, en un ejemplo de peso molecular alto, el aducto Jeffamine ED-2003 (p.m. ~ 2.000) de 3-cetobutanamida, requiere 10,4 % en peso para dar 5 % mmolar de equivalentes de amina.

10 El compuesto de doble funcionalidad comprende además un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica, en el que el grupo enlazador comprende,

15 (a) un grupo alquilo de 1-8 átomos de carbono; más normalmente 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 enlazador es de aproximadamente 220 a aproximadamente 2.000. Algunos ejemplos de (b) incluyen Jeffamine® D, series ED y EDR

20 un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre puede estar en el punto de unión desde el grupo enlazador al de anclaje.

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

25 En las suspensiones hechas usando el pigmento autodispersante, los sólidos de pigmento comprenden al menos aproximadamente 10 %, más normalmente 35 % y el pH de la suspensión de pigmento es inferior a aproximadamente 7, más normalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7. El pigmento autodispersante tiene una superficie de al menos 15 m<sup>2</sup>/g, más normalmente 25-35 m<sup>2</sup>/g.

30 Como alternativa, la partícula de dióxido de titanio tratada puede comprender al menos un tratamiento de óxido adicional, por ejemplo sílice, alúmina, circonia o ceria, aluminosilicato o aluminofosfato. Este tratamiento alternativo puede estar presente en la cantidad de la cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, normalmente de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 5 % en peso y más normalmente de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 1,5 % en peso, según el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada. El tratamiento puede aplicarse mediante métodos conocidos por un experto en la materia. Un método típico de adición de un tratamiento de sílice a la partícula de TiO<sub>2</sub> es mediante un tratamiento húmedo similar al desvelado en el documento US 5,993,533. Un método alternativo de adición de un tratamiento de sílice a la partícula de TiO<sub>2</sub> es mediante la deposición de sílice pirogénica sobre una partícula de dióxido de titanio pirogénico, como se describe en el documento US 5,992,120, o por oxigenación conjunta de tetracloruro de silicio con tetracloruro de titanio, como se describe en el documento US 5,562,764 y la patente de Estados Unidos 7,029,648. Otros tratamientos de óxido de metal depositado pirogénicamente incluyen el uso de aleaciones de aluminio dopadas que dan como resultado la generación de un cloruro de metal volátil que posteriormente se oxida y deposita en la superficie de las partículas de pigmento en la fase gaseosa. La oxigenación conjunta de las especies de cloruro metálico produce el óxido metálico correspondiente. Por tanto, usando una aleación de silicio-aluminio o de tungsteno-aluminio dio como resultado la deposición de los correspondientes óxidos de sílice y tungsteno, respectivamente. Las publicaciones de patentes WO2011/059938A1 y WO2012/039730A1 describen estos procedimientos con mayor detalle.

50 Normalmente, el tratamiento con óxido proporcionado puede estar en dos capas, en las que la primera capa comprende al menos aproximadamente el 3,0 % de alúmina, más normalmente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6 %, según el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada y al menos aproximadamente 1 % de pentóxido de fósforo, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, más normalmente de aproximadamente 1,5 % a aproximadamente 3,0 % de pentóxido de fósforo, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, según el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada. En una realización específica, la segunda capa de óxido en el pigmento de dióxido de titanio comprende sílice presente en una cantidad de al menos aproximadamente 1,5 %, más normalmente de aproximadamente 6 a aproximadamente 14 % y aún más normalmente de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 12 %, según el peso total de la partícula de dióxido de titanio tratada.

60 El pigmento de dióxido de titanio que se tratará en la superficie también puede contener uno o más tratamientos de superficie con óxido metálico y/o fosfatado, tal como se desvela en los documentos US4461810, US4737194 y WO2004/061013. Estos recubrimientos pueden aplicarse utilizando técnicas conocidas por los expertos en la materia.

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



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

#### Proceso para preparar partículas de dióxido de titanio tratadas

El proceso para preparar un pigmento autodispersante comprende:

(a) añadir un compuesto de doble funcionalidad con una sal de aluminio ácida para formar una solución acuosa, en la que el compuesto de doble funcionalidad comprende:

- i. un grupo de anclaje que une el compuesto de doble funcionalidad a la superficie del pigmento en el que el grupo de anclaje es un grupo funcional de ácido carboxílico, un grupo ácido dicarboxílico, un grupo funcional oxoanión, una 1,3-dicetona, 3-cetoamida, derivado de 1,3-dicetona o derivado de 3-cetoamida, y
- ii. un grupo de amina básica que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria;

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

(c) añadir la mezcla de la etapa (b) a una suspensión de partículas inorgánicas, a saber, un pigmento de  $\text{TiO}_2$  que tiene una superficie de al menos aproximadamente  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferentemente  $> \text{aproximadamente } 15 \text{ m}^2/\text{g}$  con lo que se deposita un tratamiento de alúmina hidratada y el compuesto de doble funcionalidad en la superficie del pigmento.

La sal ácida de aluminio comprende hidrato de sulfato de aluminio o hidrato de nitrato de aluminio, más normalmente hidrato de cloruro de aluminio y en la que la base comprende hidróxido de sodio, carbonato de sodio o, más normalmente, hidróxido de amonio. Comenzando con la cantidad elegida de compuesto de doble funcionalidad para dar el pigmento deseado IEP, la cantidad acompañante de sal ácida de aluminio se elige de tal manera que la relación molar entre el compuesto de doble funcionalidad y Al sea  $<3$ , más normalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,5. De esta manera, se usa una mezcla más propensa a la hidrólisis y al depósito resultante para aumentar la superficie del pigmento. En el presente documento son menos deseables los complejos de aluminio de ligandos bidentados, tal como el anión de acetilacetona (es decir, 2,4-pentanodiona). Tales complejos son bien conocidos por la literatura de química de coordinación, con el complejo de tris(acetilacetato)aluminio conocido por su estabilidad (punto de ebullición de  $314 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y su naturaleza no polar, siendo insoluble en agua.

La partícula de dióxido de titanio puede tratarse en la superficie de cualquier manera conocida por los expertos en la técnica relevante, como se ejemplifica por las referencias previamente incorporadas mencionadas anteriormente. Por ejemplo, los tratamientos se pueden aplicar por inyección, adición a un micronizador o simplemente mezclándolo con una suspensión de dióxido de titanio.

El dióxido de titanio modificado en la superficie se puede dispersar en agua a una concentración inferior a aproximadamente 10 por ciento en peso, según el peso total de la composición, normalmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 por ciento en peso usando cualquier técnica adecuada conocida en la materia. Un ejemplo de una técnica de dispersión adecuada es la sonicación. El dióxido de titanio modificado en la superficie de esta divulgación 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 la superficie de esta divulgación tiene un punto isoeléctrico mayor que 8, normalmente mayor que 9, incluso más normalmente en el intervalo de aproximadamente 9 a aproximadamente 10. El punto isoeléctrico se puede determinar usando el procedimiento de medición del potencial zeta descrito en los Ejemplos expuestos a continuación. La cantidad de compuesto de doble funcionalidad depositado permite el control del punto isoeléctrico de al menos 8,0, más normalmente entre 8,0 y 9,0, que puede ser beneficioso para facilitar la dispersión y/o floculación de las composiciones particuladas durante el procesamiento en 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 el material de papel decorativo. La superficie del pigmento catiónico, que posee carga suficiente a  $\text{pH} < 7$ , es más probable que interaccione con las fibras de papel cargadas negativamente y es menos probable que adsorba resina catiónica de resistencia en húmedo.

Normalmente, los tratamientos de superficie de partícula a partícula son sustancialmente homogéneos. Con esto se quiere decir que cada partícula central ha fijado a su superficie una cantidad de alúmina o aluminofosfato de manera que la variabilidad en los niveles de alúmina y fosfato entre las partículas es tan baja que hace que todas las partículas interaccionen con moléculas de agua, disolvente orgánico o dispersantes de la misma manera (es decir, todas las partículas interaccionan con su entorno químico de manera común y en un grado común). Normalmente, las partículas de dióxido de titanio tratadas se dispersan completamente en agua para formar una suspensión en menos de 10 minutos, más normalmente menos de aproximadamente 5 minutos. Por "completamente disperso" se

quiere decir que la dispersión está compuesta por 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 proceso, el pigmento se recupera mediante procedimientos conocidos que incluyen la neutralización de la suspensión y, si es necesario, filtración, lavado, secado y, con frecuencia, una etapa de molienda en seco, tal como micronización. El secado no es necesario, sin embargo, dado que una suspensión del producto puede usarse directamente en la preparación de dispersiones de papel donde el agua es la fase líquida.

10

#### Aplicaciones

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

15

#### Papel decorativo

20 El papel decorativo puede contener rellenos tales como dióxido de titanio tratado preparados como se ha descrito anteriormente y también rellenos adicionales. Algunos ejemplos de otros rellenos incluyen talco, óxido de cinc, caolín, carbonato de calcio y mezclas de los mismos.

25

El componente de relleno del papel decorativo puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 65 % en peso, en particular de aproximadamente 30 a aproximadamente 45 % en peso, según el peso total del papel decorativo. El peso base de la base de papel decorativo puede estar en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 300 g/m<sup>2</sup> y, en particular, de aproximadamente 90 a aproximadamente 110 g/m<sup>2</sup>. Los pesos base se seleccionan en función de la aplicación particular.

30

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

35

Las pulpas de madera de coníferas (pulpas de fibra larga) o pulpas de madera dura, tal como eucalipto (pulpas de fibras cortas) y sus mezclas son útiles como pulpas en la fabricación de base de papel decorativo. También es posible utilizar fibras de algodón o mezclas de todos estos tipos de pulpas. Puede ser útil una mezcla de pulpas de madera de coníferas y madera dura en una proporción de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10 y, en particular, de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30. La pulpa puede tener un grado de batido de 20 a aproximadamente 60 °SR según Schopper-Riegler.

40

45 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 trimetilamonio o cloruro de glicidiltrimetilamonio. Más normalmente, el polímero catiónico es un compuesto de amonio cuaternario. Los polímeros catiónicos, tales como agentes potenciadores de la resistencia en húmedo que incluyen resinas de epíclorhidrina de poliamida/poliamina, otros derivados de poliamina o derivados de poliamida, poliácridatos catiónicos, resinas de melamina formaldehído modificadas o almidones cationizados también son útiles y se pueden añadir para formar la dispersión. Otras resinas incluyen, por ejemplo, ftalatos de dialilo, resinas epoxi, resinas de urea formaldehído, copoliésteres de éster de ácido acrílico-urea, resinas de melamina formaldehído, resinas de melamina fenol formaldehído, resinas de fenol-formaldehído, poli(met)acrilatos y/o resinas de poliéster insaturado. El polímero catiónico está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 %, según el peso del polímero seco al peso total de las fibras de pulpa seca usadas en el papel.

55

Los agentes auxiliares de retención, de resistencia a la humedad, retención, encolado (interno y superficial) y de fijación y otras sustancias, tales como pigmentos coloreados orgánicos e inorgánicos, colorantes, abrillantadores ópticos y dispersantes también pueden ser útiles para formar las dispersiones y también pueden añadirse según sea necesario para lograr las propiedades finales deseadas del papel. Se añaden agentes auxiliares de la retención para minimizar las pérdidas de dióxido de titanio y otros componentes finos durante el proceso de fabricación del papel, lo que añade costes, al igual que el uso de otros aditivos, tales como agentes de resistencia a la humedad.

60

Se pueden encontrar ejemplos de papeles usados en laminados de papel en el documento US6599592 y las referencias mencionadas anteriormente, incluyendo, pero sin limitación, los documentos US5679219, US6706372 y US6783631.

65

Tal como se ha indicado anteriormente, el papel normalmente comprende una serie de componentes que incluyen, por ejemplo, varios pigmentos, agentes de retención y agentes de resistencia en húmedo. Los pigmentos, por ejemplo, imparten propiedades deseadas, tales como opacidad y blancura, al papel final, y un pigmento de uso

habitual es el dióxido de titanio.

5 La partícula de dióxido de titanio tratada se puede usar para preparar el papel decorativo de cualquiera de las formas habituales, en la que al menos una porción y normalmente todo el pigmento de dióxido de titanio usado normalmente en dicha fabricación de papel se reemplaza con el pigmento de dióxido de titanio tratado.

10 Tal como se ha indicado anteriormente, el papel decorativo de acuerdo con la presente divulgación 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 normalmente de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 45 % en peso y, aún más normalmente, de aproximadamente 25 % en peso a aproximadamente 42 % en peso, en el que el componente de pigmento de dióxido de titanio comprende la totalidad o parte de la partícula de dióxido de titanio tratada de esta divulgación. En una realización típica, el componente de pigmento de dióxido de titanio tratado comprende al menos aproximadamente 25 % en peso y, más normalmente, 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 divulgación. En otra realización típica, el componente de pigmento de dióxido de titanio consiste esencialmente en el pigmento de dióxido de titanio tratado de esta divulgación. En aún otra realización típica, el componente de pigmento de dióxido de titanio comprende sustancialmente solo el pigmento de dióxido de titanio tratado de esta divulgación.

## 20 Laminados de papel

25 Los laminados de papel de acuerdo con la presente divulgación pueden hacerse mediante cualquiera de los procesos convencionales bien conocidos por los expertos en la técnica relevante, como se describe en muchas de las referencias previamente incorporadas.

Normalmente, el proceso de fabricación de laminados de papel comienza con las materias primas: resinas de impregnación tales como resinas fenólicas y de melamina, papel de estraza (tal como papel kraft) y papel de impresión de alta calidad (un papel laminado de acuerdo con la presente divulgación).

30 El papel de estraza sirve como soporte para las resinas de impregnación, y otorga resistencia y grosor de refuerzo al laminado terminado. El papel de alta calidad es la hoja decorativa, por ejemplo, un color liso, un patrón impreso o un grano de madera impreso.

35 En un proceso a escala industrial, los rollos de papel se cargan normalmente en un huso en el "extremo húmedo" de un tratador de resina para 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 (decorativo) del papel. Dado que la apariencia no es crítica para el papel de estraza, puede tratarse con una resina coloreada, tal como resina fenólica.

40 Normalmente se utilizan dos métodos para impregnar el papel con resina. La forma habitual (y la más rápida y eficiente) se llama "recubrimiento con rodillo invertido". En este proceso, el papel se estira entre dos rodillos grandes, uno de los cuales aplica un recubrimiento delgado de resina a un lado del papel. Este recubrimiento delgado tiene tiempo para remojarse a través del papel a medida que pasa a un horno de secado. Casi todo el papel de estraza es tratado mediante el procedimiento con rodillo invertido, porque es más eficiente y permite un recubrimiento completo con menos resina y desperdicios.

50 Otra forma es un procedimiento de "inmersión y compresión", en el cual el papel se estira a través de un tanque de resina y, a continuación, se pasa a través de rodillos que exprimen el exceso de resina. Los papeles de superficie (decorativos) generalmente están impregnados de resina por el proceso de inmersión y compresión porque, aunque más lento, permite un recubrimiento más pesado de la resina de impregnación para mejorar las propiedades de la superficie en el laminado final, tales como durabilidad y resistencia a las manchas y al calor.

Después de la impregnación con resina, el papel (como una hoja continua) se pasa a través de un horno de secado (tratador) hasta el "extremo seco", donde se corta en hojas.

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

60 En el montaje de los componentes laminados, la parte superior es generalmente el papel de superficie, ya que el aspecto del laminado acabado depende principalmente del papel de superficie. Una hoja de "superposición" superior que es sustancialmente transparente cuando está curada puede, sin embargo, colocarse sobre la hoja decorativa, por ejemplo, para dar profundidad de apariencia y resistencia al desgaste al laminado acabado.

65 En un laminado donde el papel de la superficie tiene colores lisos de tonos claros, se puede colocar una hoja adicional de papel blanco delgado debajo de la hoja de superficie impresa para evitar que la hoja de relleno fenólico de color ámbar interfiera con el color de la superficie más claro.

La textura de la superficie laminada se determina mediante papel texturado y/o una placa que se inserta con la acumulación en la prensa. Normalmente, se utilizan placas de acero, con una placa altamente pulida que produce un acabado brillante y una placa texturada grabada que produce un acabado mate.

5 Las acumulaciones acabadas se envían a una prensa, con cada acumulación (un par de laminados) se separa de la siguiente por la placa de acero mencionada anteriormente. En la prensa, se aplica presión a las acumulaciones mediante cilindros hidráulicos o similares. Se utilizan métodos de baja y alta presión para hacer laminados de papel. Normalmente, se aplica una presión de al menos 800 psi, y a veces de hasta 1.500 psi, mientras que la temperatura se eleva a más de 250 °F haciendo pasar agua sobrecalentada o vapor a través de las camisas incorporadas en la  
10 prensa. La acumulación se mantiene bajo estas condiciones de temperatura y presión durante un tiempo (normalmente aproximadamente una hora) requeridas para que las resinas en los papeles impregnados de resina se vuelvan a licuar, fluir y curar, uniendo la pila en una sola hoja de laminado decorativo acabado.

15 Una vez retiradas de la prensa, las hojas laminadas se separan y recortan al tamaño final deseado. Por lo general, el lado inverso del laminado también se endurece (por ejemplo, mediante lijado) para proporcionar una buena superficie adhesiva para adherirse a uno o más sustratos, tal como contrachapado, conglomerado, tablero de partículas, compuestos y similares. La necesidad y la elección del sustrato y el adhesivo dependerán del uso final deseado del laminado, como es reconocido por un experto en la técnica relevante.

20 Los ejemplos siguientes, la descripción de las realizaciones ilustrativas y típicas de la presente divulgación no pretenden limitar el alcance de la divulgación. Se pueden emplear varias modificaciones, construcciones alternativas y equivalentes sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## Ejemplos

25

### **Caracterización del punto isoeléctrico utilizando la Zet-aProbe (dinámica coloidal).**

Se colocó una suspensión de pigmento con 4 % de sólidos en la copa de análisis. 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 usando KOH 2 N como base y HNO<sub>3</sub> 2 N como ácido. Los parámetros de la máquina se eligieron de modo que la pata portadora del ácido se tituló hasta un pH 4 y la pata portadora de la base se tituló hasta un pH 9. El potencial zeta se determinó a partir del espectro de movilidad dinámica de las partículas que se midió utilizando la técnica ESA descrita por O'Brian, et.al\*. El punto isoeléctrico del pigmento se determinó normalmente interpolando donde el potencial zeta es igual a cero a lo largo de la curva de pH/potencial zeta.  
30  
35

\*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).

### 40 **Ejemplo 1:**

Se cargaron 200 g de una suspensión al 30 % (p/p) de un pigmento de dióxido de titanio recubierto de alúmina amorfa (DuPont R-796) en un vaso de precipitados de 250 ml con camisa y se calienta a 55 °C. La suspensión se agita durante todo el tratamiento de la superficie usando una pala de hélice unida a un agitador aéreo. El pH de esta  
45 suspensión mide 5,5 a 55 °C. Se cargan 1,5 g de un sol de aluminato de sodio al 43 % (contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 24 %, aproximadamente 1 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según el peso del pigmento) en una jeringa de 5 cc. El sol se añade a una velocidad de 0,15 ml/min para que el tiempo para la adición completa ocurra en un plazo de 10 minutos. Se permite que el pH aumente a 10, pH al cual se inicia la adición simultánea de una solución de HCl al 20 % para mantener un pH de 10. Después de completar la adición de aluminato, se añaden 0,6 g (7 % mmol) de 3-(2-aminoetil)-2,4-pentanodiona a la suspensión agitada. El pH se ajusta a 10 y se mantiene durante 30 minutos. Tras este periodo, se disminuye el pH a 5,5 mediante la adición adicional del HCl al 20 % y se mantiene a pH de 5,5 durante 30 minutos. La suspensión se filtra al vacío a través de un embudo de Buchner provisto de un papel Whatman n.º 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 muele con un mortero y una mano. Se espera que una suspensión de 10 % de sólidos de este pigmento dé un pH de 6,5. Se espera que una suspensión de 4 % de sólidos de este pigmento dé un IEP (ZetaProbe) de 8,9. Como ejemplo comparativo, el pigmento de partida R-796 solo dio un IEP de 6,9.  
50  
55

### Ejemplo 2:

60 Se cargan 200 g de una suspensión al 30 % (p/p) de un pigmento de dióxido de titanio recubierto de alúmina amorfa (DuPont R-796) en un vaso de precipitados de 250 ml con camisa y se calienta a 55 °C. La suspensión se agita usando una pala de hélice unida a un agitador aéreo. Se cargan 1,5 g de un sol de 43 % de aluminato de sodio (contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 24 %, aproximadamente 1 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según el peso del pigmento) en una jeringa de 5 cc. El sol se añade a una velocidad tal que la adición ocurre en un plazo de 10 minutos. Se deja que el pH aumente a 10 y se inicia la adición simultánea de una solución de HCl al 20 % para mantener un pH de 10. Después de completar la adición de aluminato, se añaden 3,0 g (5 % mmol) del aducto de Jeffamine® ED-900 de 3-oxo-butanamida a la  
65

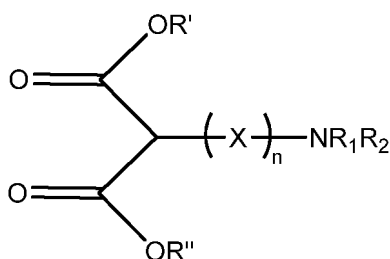
suspensión agitada. El pH se ajusta a 10 y se mantiene durante 30 minutos. Tras este periodo, se disminuye el pH a 5,5 mediante la adición adicional del HCl al 20 % y se mantiene a pH de 5,5 durante 30 minutos. La suspensión se filtra, se lava, se seca y se muele como se describe en el ejemplo 1. Se espera que una suspensión de 10 % de sólidos de este pigmento dé un pH de 6,5. Se espera que una suspensión de 4 % de sólidos de este pigmento dé un IEP (ZetaProbe) de 8,9.

**Ejemplo 3:**

Se cargan 3.330 g de una suspensión R-796 de sólidos al 30 % (p/p) (es decir suficiente para producir aproximadamente 1 kg de pigmento seco) en una cubeta de acero inoxidable de 5 l y se calienta a 55 °C en una placa caliente. La suspensión se agita por completo usando una pala de hélice unida a un agitador aéreo. Se cargan 20,0 g de un sol de 43 % de aluminato de sodio (contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 24 %) en una jeringa de 20 cc. El sol se añade a una velocidad tal que la adición se completa en un plazo de 10 minutos. Se deja 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 mmol) de *N*-(2-aminoetil)-3-oxo-butanamida 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 la adición adicional de HCl al 20 % y se mantiene durante 30 minutos. La suspensión se filtra al vacío a través de un embudo Buchner grande equipado con papel Whatman n.º 2. La torta resultante se lava con agua desionizada hasta que la conductividad del 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 muele y se tamiza a través de una pantalla de malla 325. La molienda final de este material se realiza en un molino de chorro de vapor. Se espera que una suspensión de 10 % de sólidos de este pigmento dé un pH de 6,5. Se espera que una suspensión de 4 % de sólidos de este pigmento dé un IEP (ZetaProbe) de 8,9.

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento autodispersante que tiene un punto isoeléctrico de al menos aproximadamente 8, preferentemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 10, que comprende una partícula inorgánica tratada secuencialmente mediante
- (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 funcionalidad que comprende
- i. un grupo de anclaje que fija el compuesto de doble funcionalidad a la superficie del pigmento, en donde el grupo de anclaje es un grupo funcional de ácido carboxílico, un grupo ácido dicarboxílico, un grupo funcional oxoanión, una 1,3-dicetona, 3-cetoamida, derivado de 1,3-dicetona o derivado de 3-cetoamida, y
- ii. un grupo amina básico que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria, y
- en el que la partícula inorgánica es un pigmento de dióxido de titanio que tiene un área de superficie de al menos aproximadamente  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferentemente  $> \text{aproximadamente } 15 \text{ m}^2/\text{g}$ .
2. El pigmento autodispersante de la reivindicación 1, en el que el grupo funcional de ácido carboxílico comprende acetato o sales del mismo y el grupo de ácido di-carboxílico comprende malonato, succinato, glutarato, adipato o sales de los mismos.
3. El pigmento autodispersante de la reivindicación 1 en el que la dicetona es 2,4-pentanodiona o 3-(2-aminoetil)-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 la misma.
4. El pigmento autodispersante de la reivindicación 1, en el que el grupo funcional oxoanión comprende un fosfato, fosfonato, sulfato o sulfonato sustituidos.
5. El pigmento autodispersante de la reivindicación 1, en el que la amina básica comprende amina; una *N*-alquilamina de 1 a 8 átomos de carbono; una *N*-cicloalquilamina 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 los dos sustituyentes alquilo y cicloalquilo.
6. El pigmento autodispersante de la reivindicación 1 que comprende además un grupo enlazador  $X_n$  que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica, en donde el grupo enlazador comprende una cadena de alquilo 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 enlace es de aproximadamente 220 a aproximadamente 2.000; o un átomo de carbono, de oxígeno, de nitrógeno, de fósforo o de azufre en el punto de unión al grupo de anclaje.
7. El pigmento autodispersante de la reivindicación 1, en el que el compuesto de doble funcionalidad comprende alfa-aminoácidos seleccionados del grupo que consiste en lisina, arginina, ácido aspártico y sales de los mismos o aminoácidos alfa-omega seleccionados del grupo que consiste en beta-alanina, ácido gamma-aminobutírico, ácido epsilon-aminocaproico y sales de los mismos.
8. El pigmento autodispersante de la reivindicación 1, en el que el compuesto de doble funcionalidad comprende
- (i) un derivado de aminomalonato que tiene la estructura:

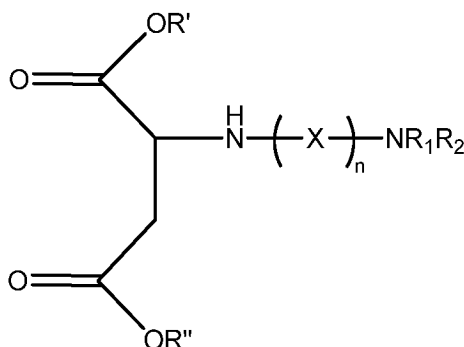


- en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica; cada uno de R' y R'' se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, preferentemente metilo o etilo; cicloalquilo; alquilarilo; alquenilo; cicloalquenilo; alqueno; alquilenilo; arilenilo; alquilarilenilo; arilalquilenilo o

cicloalquileo;  
 cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona individualmente de entre hidrógeno; alquilo, preferentemente metilo, etilo o propilo; cicloalquilo; alquenido; cicloalquenido; alqueno; alquileo; o cicloalquileo; y  
 n = 0-50;

5

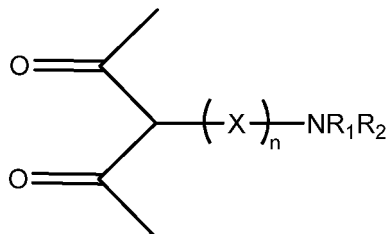
(ii) un derivado de aminosuccinato que tiene la estructura:



10 en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica;  
 cada uno de R' y R'' se selecciona individualmente de entre hidrógeno, alquilo, preferentemente metilo o etilo;  
 cicloalquilo; alquilarilo; alquenido; cicloalquenido; alqueno; alquileo; arileno; alquilarileno; arilalquileo o  
 cicloalquileo;

15 cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona individualmente de entre hidrógeno; alquilo, preferentemente metilo, etilo o propilo; cicloalquilo; alquenido; cicloalquenido; alqueno; alquileo; o cicloalquileo; y  
 n = 0-50;

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

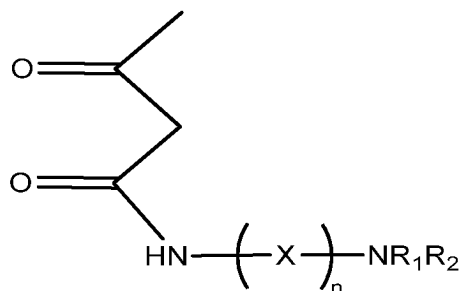


20

en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica;  
 cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona individualmente de entre hidrógeno; alquilo, preferentemente metilo, etilo o propilo; cicloalquilo; alquenido; cicloalquenido; alqueno; alquileo; y cicloalquileo y  
 n = 0-50; o

25

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



30

en la que X es un grupo enlazador que conecta químicamente el grupo de anclaje al grupo de amina básica;  
 cada uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona individualmente de entre hidrógeno; alquilo, preferentemente metilo, etilo o

propilo; cicloalquilo; alqueno; cicloalqueno; alqueno; alqueno; y cicloalqueno.

9. El pigmento autodispersante de la reivindicación 8, en el que el grupo enlazador "X" comprende:

- 5 (a) una cadena de alquilo de 1-8 átomos de carbono;  
(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 enlazador es de aproximadamente 220 a aproximadamente 2.000; o  
10 (c) copolímeros de polieteramina que comprenden monómeros tanto de oxoetileno como de oxopropileno.
10. El pigmento autodispersante de la reivindicación 8, en el que el derivado de aminomalonato es un éster metílico de ácido 2-(2-aminoetil)malónico o un éster etílico de ácido 2-(2-aminoetil)malónico o 2-(2-aminoetil)dimetilmalonato.
- 15 11. El pigmento autodispersante de la reivindicación 8 en el que el derivado de aminosuccinato es un éster metílico de ácido aspártico N-sustituido, un éster etílico de ácido aspártico N-sustituido o ácido N-(2-aminoetil)aspártico.
12. El pigmento autodispersante de la reivindicación 8, en el que el derivado de 3-cetobutanamida (amidoacetato) es una amida de etilendiamina o una amida de dietilentriamina o N-(2-aminoetil)-3-oxo-butanamida.
- 20 13. El pigmento autodispersante de la reivindicación 1, en el que el compuesto de aluminio está hecho 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 fuentes que comprenden aluminato de sodio o de potasio.
- 25 14. El pigmento autodispersante de la reivindicación 1, que comprende además al menos un tratamiento de óxido que comprende óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de circonio, óxido de cerio, aluminosilicato o aluminofosfato.
- 30 15. El pigmento autodispersante de la reivindicación 1, en el que el pigmento de dióxido de titanio comprende primero una capa de óxido que comprende al menos aproximadamente un 4 % de  $Al_2O_3$  y al menos aproximadamente un 1,5 % de  $P_2O_5$ , y una segunda capa que comprende al menos aproximadamente un 3 % de  $Al_2O_3$  y aproximadamente 2 % mmol a aproximadamente 10 % mmol del compuesto de doble funcionalidad, basado en el peso total del pigmento tratado.