

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**27.12.90**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **D21H 21/18, D21H 17/33**

21 Anmeldenummer: **86110511.2**

22 Anmeldetag: **30.07.86**

54 **Verfahren zur Herstellung von mit Kunstharzen in Form von Lösungen und Dispersionen imprägnierten Papierbahnen.**

30 Priorität: **21.11.85 DE 3541187**

73 Patentinhaber: **KÄMMERER GMBH,**  
**Römereschstrasse 33, D-4500 Osnabrück(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.06.87 Patentblatt 87/23**

72 Erfinder: **Reinhardt, Bernd, Dr. Ing.,**  
**Bohnenkampstrasse 24, D-4500 Osnabrück(DE)**  
Erfinder: **Dottermusch, Helmut, Ing. grad.,**  
**Frankensteinerstrasse 26, D-4507 Hasbergen(DE)**

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**27.12.90 Patentblatt 90/52**

74 Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem. Patentanwalt,**  
**Alte Dorfstrasse 16, D-3160 Lehrte OT Arpke(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

56 Entgegenhaltungen: (Fortsetzung)

56 Entgegenhaltungen:  
**DE-A- 2 551 479**  
**DE-A- 2 949 306**  
**DE-A- 3 024 394**  
**DE-B- 2 034 263**  
**US-A- 3 026 217**

& **JP-A-82 597/82 (KOHJIN CO. LTD) 24-05-1982**  
**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 18, 2. Mai 1983,**  
**Seite 108, Zusammenfassung Nr. 145318t, Columbus,**  
**Ohio, US; & JP-A-57 173 163 (KOHJIN CO.,**  
**LTD) 25-10-1982**

**ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER**  
**CHEMISTRY, Band 55, Nr. 9, März 1985, Seite 1046,**  
**Zusammenfassung Nr. 9868, Appleton, Wisconsin, US;**  
**R. VALLS ENRICH: "Use of polyacrylamides in paper**  
**[as] additives for increasing dry strength", & PROD.**  
**QUIM. AUXIL. IND. PAPELERA**  
**(CURSO) 1982, 139-152 (publ. 1984) 000**  
**ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER**  
**CHEMISTRY, Band 53, Nr. 9, März 1983, Seite 1070,**  
**Zusammenfassung Nr. 9942, Appleton, Wisconsin, US;**

**EP 0 223 922 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Kunstharzen in Form von Lösungen und Dispersionen imprägnierten Papierbahnen.

5 Es ist üblich und bekannt, Gehäuse für Fernseh- und Radiogeräte, Hi-Fi-Türme und andere Möbelteile mit Kunststoffolie vollständig zu beschichten bzw. zu umhüllen. Man verwendet dazu vorzugsweise PVC-Folie unterschiedlicher Dicke.

10 Diese PVC-Folien werden z. B. auf Holzspanplatten geklebt und anschließend werden aus diesem Verbundmaterial nach möbeltechnischen Grundsätzen Möbelteile oder Gehäuse in einem Arbeitsgang hergestellt, d. h. daß man in die Holzspanplatten V-förmige Nuten einschneidet und dann die Platten in diesen Nuten faltet oder umbiegt und so in einem Arbeitsgang Gehäuse, Möbelteil oder dergleichen herstellt.

15 Wichtig ist bei diesem Verfahren, daß an der Falllinie kein Einreißen der Folie eintritt. Nachteilig an diesem Verfahren ist es wiederum, daß die PVC-Folie vor ihrer Verwendung direkt und zur Erzielung einer guten Bedruckbarkeit einer entsprechenden Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Korona-

Außerdem müssen die Spanplatten eine sehr saubere und glatte Oberfläche aufweisen, damit noch wirtschaftlich vertretbare Ergebnisse erzielt werden können (Auftragung dünner Folien).

20 Besonders nachteilig ist es aber, daß die PVC-Folie eine sehr ungünstige Dimensionsstabilität (Dehnungs-/Schrumpungsverhalten) aufweist, wenn Temperaturänderungen erfolgen, niedrige Weiterreißfestigkeit aufweist, eine geringe Lichtstabilität besitzt sowie hohe elektrostatische Aufladbarkeit und eine Erweichung bei 75 bis 85° C bereits stattfindet. Bei Erwärmung auf mehr als 120° C findet außerdem eine HCl-Abscheidung statt.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein folienförmiges, kunstharzhaltiges, bahnförmiges Material herzustellen, das die Nachteile der üblicherweise verwendeten reinen Kunststoffolie nicht aufweist, darüber hinaus eine gute Flexibilität aufweist, Wasserfestigkeit besitzt und Beständigkeit gegen Lösungsmittel sowie auch eine innere Festigkeit und eine gute Dimensionsstabilität bei Feuchteeinwirkung und Temperaturänderungen.

30 Außerdem soll das bahnförmige Material aus günstigen Rohstoffen in wirtschaftlicher Weise und mit möglichst keinen zusätzlichen Verfahrensstufen herstellbar sein, mit Ausnahme der Herstellung der geglätteten Papierbahn selbst.

35 Aus der Literatur, beispielsweise aus der DE-PS 25 50 980 ist es bekannt, Rohpapierbahnen mit wäßrigen Tränkharzlösungen und/oder Dispersionen durch Einsaugen der Tränkflüssigkeit an einer Saugzone zu imprägnieren, wobei man eine wenigstens zur vollständigen Sättigung ausreichende Menge auf die Oberfläche der Papierbahn aufträgt und die Papierbahn anschließend über eine Saugzone führt, in der die Imprägnierflüssigkeit zur anderen Oberfläche durchgesaugt wird. Tränkharzlösungen sind aber Harze auf der Basis von Harnstoff-, Melamin- und Phenolharzen und formaldehydhaltig und führen zu spröden Produkten.

40 Bei diesem Verfahren ist es erforderlich, die Rohpapierbahn nach ihrer Herstellung einer zweiten Vorrichtung zuzuführen und sie erneut abzurollen, zu imprägnieren unter Verwendung zusätzlicher Einrichtungen wie einer Saugzone und Trockenvorrichtung und sie wieder aufzurollen.

Außerdem ist bei diesem Verfahren die Verteilung der Imprägnierflüssigkeit über den Papierquerschnitt ungleichmäßig, so daß Zonen stärkerer Imprägnierung entstehen neben Zonen geringerer Imprägnierung, was zur Aufspaltung des Papierkerns führen kann.

45 "Aus der Deutschen Offenlegungsschrift 2 034 263 ist ein modifiziertes anionisches Papierleimungsmittel für eine Oberflächenleimung mit guter Fließfähigkeit auch bei Konzentrationen > 20% bekannt, das eine Abmischung von Polymerisatlatices und Bernsteinsäureimideinheiten enthaltende Copolymerisatsalze enthält. Die Copolymerisatlatices dienen dabei als Verdünnungsmittel für die aus Imidgruppen aufgebauten anionischen Leimungsmittel auf der Basis von Lösungen.

50 Gegenstand dieser Veröffentlichung sind also lediglich nur auf Bernsteinsäureimideinheiten aufgebaute Lösungen. Man will damit erreichen, daß Zubereitungen entstehen, die ohne Verlust an Leimungswirkung pro Konzentrationseinheit möglichst bei Konzentrationen über 20 Gewichtsprozent in wäßriger Lösung noch so dünnflüssig sind, daß sie bei Raumtemperatur mit weiterem Wasser gut verdünnt werden können."

55 In der DE-OS 30 24 394 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffurniers in einer Papiermaschine beschrieben, bei dem die Papierbahn in der Trockenpartie mit einer Imprägnierung versehen wird, die in der Leimpresse erfolgt. Die Durchtränkung der Papierbahn mit der nicht näher bezeichneten Imprägnierflüssigkeit in der Presse ist jedoch nur dann vollständig, wenn die Papierbahn bereits vor-

60 imprägniert ist, so daß also auch hier zusätzliche Einrichtungen erforderlich sind. Eine möglichst vollständige Durchtränkung und Imprägnierung des Rohpapiers ist erfindungsgemäß deshalb nur dann gegeben, wenn neben der Auswahl einer geeigneten Auftrags- bzw. Imprägnier- vorrichtung die Eigenschaften des Papiers wie z. B. Mahlungszustand und Mahlgrad, Absorptionsfähigkeit der Faserstoffe, Porosität und Oberflächenrauheit auf die Eigenschaften der Imprägnierungs- bzw. der Beschichtungsmischung, d. h. deren Oberflächenspannung, Viskosität, Ladungszustand und Feststoffgehalt, abgestimmt sind.

Erfindungsgemäß wird das Problem nun dadurch gelöst, daß die Papierbahn aus einem Zellstoffasergemisch von hoher Saugfähigkeit und Festigkeit gebildet ist, das auf einen Mahlgrad von maximal 35° SR gemahlen ist und die Imprägnierflüssigkeit aus einem Gemisch wäßriger, anionischer Copolymerdispersionen und wäßriger, anionischer polymeren Lösungen besteht mit einem pH-Wert zwischen 7,5 und 10, wobei die wäßrige anionische Copolymerdispersion eine mittlere Teilchengröße von unter 0,2 µm aufweist und der Auftrag mit einer Leimpresse in der Trockenpartie der Papiermaschine durchgeführt wird. Vorzugsweise liegt der pH-Wert zwischen 8 und 9.

Der Zellstoff der Papierbahn besteht aus Eukalyptus-Zellstoff und Kiefernholzsulfat-Zellstoff in einem Verhältnis von 50 : 50 bis 10 : 90, vorzugsweise von 30 : 70 bis 15 : 85 gegebenenfalls in Kombination mit synthetischen Faserstoffen. Der Mahlgrad liegt vorzugsweise zwischen 15 und 25° SR.

Dem Faserstoff der Papierbahn können weitere chemische Hilfsmittel wie Naß- und Trockenfestmittel, Fällungsmittel (Fixiermittel), Kunstharzdispersionen, Tenside, Farbstoffe und Füllstoffe zugesetzt werden, die die Eigenschaften des Rohpapiers variieren.

Unter den Füllstoffen sollen verstanden werden Weißpigmente z. B. TiO<sub>2</sub>, Kreide, Kaolin.

Besonders günstig im erfindungsgemäßen Sinne hat sich formaldehydfreies Naßfestmittel in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den atro Faserstoff erwiesen, in Form von beispielsweise Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz sowie ein Zusatz einer Kunstharzdispersion z. B. auf der Basis von Acrylsäureester oder Styren-Butadien in einer Menge von 1 bis 20 %, bezogen auf atro Faserstoff und ein geringer Zusatz von Tensiden zur besseren Benetzbarkeit des Papiers, in einer Menge von < 0,5 % bezogen auf atro Faserstoff.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der wäßrigen anionischen Copolymerdispersion, die beispielsweise auf der Basis von Acrylsäure, Acrylsäureestern, Vinylacetat und/oder Styrol aufgebaut sein kann, sind die dispergierten Teilchen kleiner als 0,2 µm und vorzugsweise von geringer bis mittlerer Filmhärte und einer niedrigen Mindest-Filmbildungstemperatur, vorzugsweise unter 30° C.

Das Verhältnis zwischen den beiden Copolymerisaten der Dispersion und der Lösung beträgt vorzugsweise 500 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 100 : 1 bis 10 : 1 auf die Wirksubstanz bezogen, d. h. 500 Teile Dispersion auf 1 Teil Lösung bis 10 Teile Dispersion auf 1 Teil Lösung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, andere Kunststoffe, z. B. Styren-Butadien-Mischpolymerisate, Polyurethan- oder Polyolefindispersionen sowie Tränkharzlösungen auf der Basis von Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd-Harzen in Anteilen der Imprägniersubstanz zuzusetzen.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung mit einem Anteil Tränkharzlösung kann der spröde Charakter des imprägnierten Papiers vermindert werden.

Diesen Imprägniersubstanzmischungen können auch weitere Hilfsmittel wie Benetzungsmittel, Viskositätsregler, Antihalt- und Penetrationshilfsmittel, Pigmente, Farbstoffe und Entschäumer zugesetzt werden.

Als Benetzungs- und Penetrationsmittel werden Stoffe eingesetzt, die die Grenzflächenspannung zwischen flüssiger Phase und fester Phase verändern, z. B. Tenside und Emulgatoren.

Erfindungsgemäß kann durch eine Kombination von Maleinsäure-Copolymerisaten und diesen die Grenzflächenspannung verändernden Substanzen die Penetration der Imprägnierflüssigkeit vorteilhaft beeinflusst werden.

Erfindungsgemäß wird diese Imprägniersubstanz in Form eines Gemisches aus Lösung und Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 60 % eingesetzt, wobei die Viskosität zwischen 10 und 60 s (nach DIN-Becher, 4 mm) liegt.

Der Auftrag dieser Imprägnierungs- und Beschichtungsmischung auf das Faservlies erfolgt innerhalb der Papiermaschine in einer Walzenauftragsvorrichtung (Leimpresse). Dabei wird erfindungsgemäß das Faservlies mit einem Trockengehalt von 98 bis 92 % durch eine Leimpresse zugeführt und so die beiderseitige Tränkung vorgenommen.

Erfindungsgemäß kann nach dieser ersten Prozeßstufe der Imprägnierung eine weitere einseitige oder beidseitige Oberflächenabdeckung, d. h. Beschichtung, des Faservlieses innerhalb der Papiermaschine mit der gleichen oder einer ähnlich aufgebauten Copolymermischung vorgenommen werden, wobei zwischen den beiden einzelnen Prozeßstufen eine Zwischentrocknung stattfinden sollte.

Durch eine nachträglich aufgebraute Beschichtung auf einer Seite der getrockneten Bahn wird eine dichtere Oberfläche erreicht, die eine bessere Bedruck- oder Lackierbarkeit oder Kaschierbarkeit erreicht. Wenn nur eine weitere einseitige Oberflächenbeschichtung erfolgt, kann diese vermittle einer Rakelauftragsvorrichtung vorgenommen werden. Ein einseitiges Rollen der beschichteten Papierbahn kann durch einen zusätzlichen Auftrag auf der Rückseite vermieden werden.

Ein solcher Auftrag kann beispielsweise eine stark wäßrige Lösung von Stärke oder CMC sein. Eine zusätzliche Glättung der imprägnierten und einseitig beschichteten Bahn z. B. mit bekannten Maschinenglättwerkseinrichtungen oder in einem separaten Arbeitsgang in einem Kalandr erhöht noch die gewünschte Bedruck- und Lackierbarkeit der beschichteten Seite.

Diese auf solche Art und Weise hergestellte faserhaltige Folie unterschiedlicher Dicke und unterschiedlicher Rohdichte, je nach angewandtem Druck bei der Vliesherstellung und Glättung der getränkten und beschichteten Bahn, eignet sich vorzüglich im festen Verbund mit einer relativ starren und steifen Unterlage, z. B. Holzspanplatte, als dekorative und schützende Umhüllung von Möbelteilen wie z. B. Fernseh- und Radiogehäuse oder Hi-Fi-Türme (Gehäuseummantelung). Durch Anwendung dieser wirt-

schaftlich günstig herstellbaren faserhaltigen Folie werden die eingangs erwähnten Nachteile bei Verwendung von PVC- oder anderer Kunststoffolie vermieden.

Die erfindungsgemäß hergestellte faserhaltige Folie von hoher Flexibilität, Dimensionsstabilität bei Temperaturveränderung und mit guten Sperr Eigenschaften gegen Wasser und Lösungsmittel ist ebenfalls für andere Zwecke vorzüglich geeignet wie z. B. als Basismaterial von hochwertigen Schleifpapieren für den Naßschliff, Druck- und Werbeträger, dekoratives Wandmaterial (z. B. schwer entflammbare pigmentierte oder unpigmentierte dimensionsstabile Tapete), Klebebänder, Trägerpapier z. B. für Fußbodenbeläge.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Erfindungsgemäß wurde ein Rohpapier folgender Zusammensetzung und Beschaffenheit als zweilagiges Papier auf einer Duplex-Papiermaschine hergestellt:

- 80 % Kiefernholzsulfat-Zellstoff
- 20 % Eukalyptus-Zellstoff
- Mahlgrad 30° SR (Schopper-Riegler)
- Zusätze, handelsüblich (auf atro Zellstoff berechnet):
- 1 % Talkum
- 3 % formaldehydfreies Naßfestmittel
- 0,3 % Netz- und Dispergiermittel

Dieses Rohpapier mit einer Flächenmasse von 90 g/m<sup>2</sup> wurde mit der erfindungsgemäßen Kunstharz-Mischung von Dispersion und Lösung im Verhältnis 20 : 1 in einer Leimpresse beidseitig imprägniert. Der mit dieser erfindungsgemäßen Kunstharz-Mischung überraschend starke Imprägniereffekt, sondern charakterisiert anhand der Schichtfestigkeit und Steifigkeit unter Berücksichtigung der sich dabei einstellenden Wasserabsorption, beruht wohl auf einem synergistischen Effekt der verwendeten Dispersion und Lösung, die, allein eingesetzt, bei weitem nicht die gleichen angestrebten guten Papiereigenschaften erreichen lassen.

Nachfolgende Beispiele belegen das. Die Leimflotten mußten z. T. mit Wasser auf die optimale Viskosität (< 60 s nach DIN-Becher, 4 mm) eingestellt werden.

Leimpresen-Rezepturen:

- 1 - Kunstharz-Dispersion allein (wäßrige anionische Copolymerdispersion auf Basis von Acrylsäure-ester, Acrylnitril und Styrol), Feststoffgehalt 50 %, mittlere Teilchengröße ca. 0,1 µm, mittlere Filmhärte, Mindest-Filmbildungstemperatur < 1° C.
- 2 - Kunststoff-Dispersion, mit Wasser verdünnt, Feststoffgehalt 25 %
- 3 - Kunststoff-Lösung allein, mit Wasser verdünnt (anionische wäßrige Lösung eines carboxylgruppenhaltigen Copolymers auf Basis von Maleinsäureanhydrid), Feststoffgehalt ca. 12 %
- 4 - Kunststoff-Lösung mit formaldehydfreiem Naßfestmittel, mit Wasser verdünnt, Feststoffgehalt ca. 10 %
- 5 - erfindungsgemäße Kunststoffmischung, bestehend aus Dispersion (gemäß Beispiel 1) und Lösung (gemäß Beispiel 3) im Verhältnis 20 : 1, mit Zusätzen von
  - formaldehydfreiem Naßfestmittel und
  - Entschäumer,
 verdünnt mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 25%.

Papiereigenschaften	Roh- papier	Rohpapier mit Leimpresen-Rezeptur (Flottenaufnahme ca. 15 g/m <sup>2</sup> )				
		1	2	3	4	5
Schichtfestigkeit längs/quer, g/cm	550/ 75	660/ 88	1050/ 140	525/ 70	560/ 75	1125/ 155
Steifigkeit, längs (Kodak-Pathé), mNxm	> 3,50	3,32	2,83	2,56	2,89	2,30
Wasserabsorption g/m <sup>2</sup>	> 200	23	28	27	26	25

Eine reine Kunstharz-Dispersion (Rezeptur 1) reduziert zwar aufgrund ihrer guten filmbildenden Eigenschaften die Wasserabsorption am stärksten, die Penetration in das Rohpapier ist jedoch unzureichend. Das belegen die nur geringfügig verbesserten Werte bezüglich Schichtfestigkeit und Steifigkeit.

Durch eine Verdünnung dieser Dispersion mit Wasser (Rezeptur 2) erfolgt eine stärkere Penetration in das Rohpapier bei gleichzeitig erhöhter Wasserabsorption und noch ungenügender Elastizität des imprägnierten Papiers.

Die ungenügende Imprägnierung machte sich außerdem in einer unzureichenden Ribbelfestigkeit der Papieroberfläche bemerkbar. Die Imprägnierung des Rohpapiers mit der wasserverdünnten Kunstharz-Lösung (Rezeptur 3) führt zwar zu einer verbesserten Elastizität, jedoch auf Kosten einer stark verschlechterten Schichtfestigkeit.

Auch der Zusatz von Naßfestmittel (Rezeptur 4) bewirkt keine wesentliche Eigenschaftsveränderung des imprägnierten Papiers.

Erst durch die erfindungsgemäße Kunstharz-Mischung von Dispersion und Lösung (Rezeptur 5) wird der gewünschte hohe Imprägniereffekt der Leimflotte und damit alle angestrebten guten Papiereigenschaften erreicht, charakterisiert durch eine um ca. 10 % höhere Schichtfestigkeit als bei Rezeptur 2, relativ niedrige Wasserabsorption und höchste Elastizität (ca. 10 % niedrigere Steifigkeit als bei Rezeptur 3).

Dieser anhand der Wirkung der Einzelkomponenten (Dispersion, Lösung, Naßfestmittel) nicht zu erwartende überproportional hohe Imprägniereffekt ist auf den Synergismus von Dispersion und Lösung zurückzuführen.

#### Beispiel 2

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die mittelharte Kunstharzdispersion (5) durch eine harte Dispersion mit einer Teilchengröße von ca. 0,15 µm, Mindest-Filmbildungstemperatur ca. 25° C, ausgetauscht. Bei dieser Dispersion handelte es sich um eine wäßrige Copolymerdispersion auf Basis von Acrylsäureester und Styrol.

Folgende Eigenschaften des damit imprägnierten Rohpapiers wurden erhalten (die mit der Rezeptur 5 aus der vorhergehenden 1. Versuchsreihe erreichten Ergebnisse wurden zum besseren Verständnis nochmals aufgeführt):

Papiereigenschaften	Rohpapier	Rohpapier mit Leimpresen-Rezeptur (Flottenaufnahme ca. 15 g/m <sup>2</sup> )		
		5	6	7
Schichtfestigkeit, längs/quer, g/cm	550/ 75	1125/ 150	860/ 115	1110/ 148
Steifigkeit, längs (Kodak-Pathé), mNxm	> 3,50	2,30	3,10	2,76
Wasserabsorption, g/m <sup>2</sup>	> 200	25	28	23

6 - Kunstharz-Dispersion, mit Wasser verdünnt, mit Zusatz von formaldehydfreiem Naßfestmittel, Feststoffgehalt ca. 25 %

7 - erfindungsgemäße Kunstharzmischung, bestehend aus Dispersion und der Lösung gemäß Beispiel 3 im Verhältnis 20 : 1, mit Zusätzen von  
- formaldehydfreiem Naßfestmittel und  
- Entschäumer,  
verdünnt mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 25%.

Mit einer reinen Kunstharz-Dispersion gemäß Rezeptur 6 ist, wie auch bereits bei den Rezepturen 1 und 2 belegt, nicht der angestrebte hohe Imprägniereffekt zu erreichen. Erst die erfindungsgemäße Kombination von Dispersion und Lösung führt wiederum zu den gewünschten Papiereigenschaften, wobei aufgrund der hohen Filmhärte der gewählten Dispersion die Elastizität des imprägnierten Papiers schlechter als bei Verwendung der Rezeptur 5 ausfällt.

Durch eine nachfolgende Satinage dieser erfindungsgemäß imprägnierten Papiere wird die Steifigkeit um ca. 10 bis 20 %, die Wasserabsorption um ca. 15 bis 20 % erniedrigt, während die Schichtfestigkeit nahezu konstant bleibt.

#### Beispiel 3

In der nächsten Versuchsreihe wurde die erfindungsgemäße Kunstharz-Mischung von Dispersion und Lösung in Kombination mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Harz im Verhältnis 2 : 1 zur Imprägnierung des Rohpapiers nach Beispiel 1 verwendet.

8 - Kunstharz-Dispersion allein gemäß Rezeptur 6 in Kombination mit Harnstoff-Formaldehyd-Harz im Verhältnis 2 : 1

9 - erfindungsgemäße Kunstharzmischung, bestehend aus Dispersion und Lösung gemäß Rezeptur 7 (im Verhältnis 20 : 1) in Kombination mit Harnstoffharz im Verhältnis 2 : 1

10 - Kunstharz-Dispersion allein (wäßrige anionische Copolymerdispersion auf Basis von Acrylaten) Feststoffgehalt 50 %, mittlere Teilchengröße ca. 0,15 µm, mittlere Filmhärte, Mindest-Filmbildungstemperatur 12° C in Kombination mit Harnstoff-Formaldehyd-Harz im Verhältnis 2 : 1

11 - erfindungsgemäße Kunstharzmischung, bestehend aus Dispersion (gemäß Rezeptur 10) und Lösung (gemäß Rezeptur 3) im Verhältnis 20 : 1 in Kombination mit Harnstoffharz im Verhältnis 2 : 1

Die erhaltenen Eigenschaften des imprägnierten Papiers sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Papiereigenschaften	Roh- papier	Rohpapier mit Leimpresen- Rezeptur (Feststoffgeh. 34 %)			
		8	9	10	11
Flottenaufnahme g/m <sup>2</sup>	-	17	18	26	28
Porosität, cm <sup>3</sup> /min	160	114	76	140	94
Wasserabsorption g/m <sup>2</sup>	>200	26	20	87	27
Schichtfestigkeit, quer, g/cm	64	126	146	133	144

Auch Kombinationen von Kunstharz-Dispersionen und Tränkhharzen, wie z. B. Harnstoff-Formaldehyd-Harz, wie sie zur Imprägnierung von Dekorrohpa-pieren in separaten Imprägnieranlagen üblich sind, führen zur Verbesserung der Eigenschaften des Rohpapiers. Der Typ der verwendeten Kunstharz-Dispersionen bestimmt dabei wesentlich Flottenaufnahme, Porosität, Wasserabsorption und Schichtfestigkeit des Papiers (s. Rezepturen 8 und 10).

Aber erst durch die erfindungsgemäße Kunstharz-Mischung von Dispersion und Lösung werden auch bei diesen speziellen Tränkhharz-Kunstharz-Kombinationen der gewünschte hohe Imprägniereffekt und damit die angestrebten Eigenschaften des imprägnierten Papiers erreicht (s. Rezepturen 9 und 11). Dazu zählt die z. B. beträchtliche Reduzierung von Porosität und Wasserabsorption sowie die Erhöhung der Schichtfestigkeit. Aufgrund des relativ hohen Tränkhharz-Anteils liegt jedoch das Niveau der Schichtfestigkeit etwas niedriger als bei den Rezepturen 1 und 2.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Kunstharzen in Form von Lösungen und Dispersionen imprägnierten Papierbahnen, bei welchem die Papierbahn aus einem Zellstoffasergemisch von hoher Saugfähigkeit und Festigkeit gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Papierbahn aus einem Zellstoffasergemisch gebildet wird, das auf einen Mahlgrad von maximal 35° SR gemahlen wird oder gegebenenfalls einer schneidenden Mahlung bis zu einem Mahlgrad von 15 bis 25° SR unterworfen wird und aus Eukalyptus-Zellstoff und Kiefernholzsulfat-Zellstoff in einem Verhältnis von 50 : 50 bis 10 : 90, vorzugsweise 30 : 70 bis 15 : 85, gegebenenfalls in Kombination mit synthetischen Faserstoffen gebildet wird, daß die Imprägnierflüssigkeit aus einem Gemisch wäßriger anionischer Copolymerdispersionen und wäßriger anionischer Lösungen besteht mit einem pH-Wert zwischen 7,5 und 10, und daß die wäßrige anionische Copolymerdispersion eine mittlere Teilchengröße von unter 0,2 µm aufweist, wobei der Auftrag mit einer Leimpresse in der Trockenpartie der Papiermaschine durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert vorzugsweise auf einen Bereich zwischen 8 und 9 eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Faserstoff der Papierbahn weitere chemische Hilfsmittel wie pH-Regulierer, Naß- und Trockenfestmittel, Kunstharzdispersionen, Fällungsmittel (Fixiermittel), Tenside, Farbstoffe, Füllstoffe und dergleichen zugesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Tränk- bzw. Beschichtungssubstanz für die Behandlung des Faservlieses übliche wäßrige, anionische Copolymerdispersionen auf Basis von Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylnitril, Vinylacetat und/oder Styrol, geringer bis mittlerer Filmhärte und Mindest-Filmbildungstemperatur unter 30° in Kombination mit üblichen wäßrigen, anionischen Lösungen von Copolymerisaten auf Basis von Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure mit z.B. Styrol, Acrylsäure, Acrylsäureestern und dergleichen im Verhältnis 100 : 1 bis 10 : 1 (auf Wirksubstanz berechnet), vorzugsweise 25 : 1 bis 15 : 1, sowie mit weiteren Zusätzen, wie Härtings-, Viskositätsregulierungs-, Antihaft- und Penetrationshilfsmittel sowie Pigmenten und Farbstoffen verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich die Mischung aus Dispersion und Lösung einen Anteil eines Tensides enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil eines Tensides, bezogen auf die Mischung aus Dispersion und Lösung, 0,05 bis 1,5% beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchtränkung des Faservlieses der Papierbahn innerhalb der Papiermaschine in einer ersten Prozeßstufe beidseitig mittels Walzenauftrag und eine Beschichtung in einer zweiten Prozeßstufe einseitig mittels Rakelauftrag erfolgt, der sich eine Oberflächenglättung der Papierbahn anschließt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Papierbahn nach erfolgter Trocknung und Oberflächenglättung einer weiteren Oberflächenvergütung einer Seite, wie Beschichtung, Bedruckung und/oder Lackierung unterworfen wird.

9. Verwendung einer getrockneten Papierbahn, hergestellt nach Anspruch 1 bis 8, zur Umhüllung von Möbelteilen (Gehäuseummantelung) durch Aufkleben derselben auf eine steife Unterlage und Weiterverarbeitung eines solchermaßen erhaltenen Verbundstoffes durch Anbringung von Gehrungsschnitten und Faltung im Bereich der Gehrungsschnitte zu dreidimensionalen Möbelteilen (Faltkorpus).

### Claims

10

1. Process for the production of paper webs impregnated with synthetic resins in the form of solutions and dispersions, in which the paper web is formed from a pulp fibre mixture of high absorbency and strength, characterised in that the paper web is formed from a pulp fibre mixture which is beaten to a freeness of a maximum of 35° SR (Schopper-Riegler) or optionally is subjected to cutting beating to a freeness of from 15 to 25° SR, and is formed from eucalyptus pulp and pine sulphate pulp in a ratio of from 50:50 to 10:90, preferably from 30:70 to 15:85, optionally in combination with synthetic fibre materials, the impregnating liquid consists of a mixture of aqueous anionic copolymer dispersions and aqueous anionic solutions having a pH value of between 7.5 and 10, and the aqueous anionic copolymer dispersion has an average particle size of less than 0.2 µm, the application being carried out using a size press in the drying end of the paper-making machine.

15

20

2. Process according to claim 1, characterised in that the pH value is preferably set to a range between 8 and 9.

25

3. Process according to claims 1 and 2, characterised in that further chemical auxiliaries, such as pH regulators, wet and dry strength agents, synthetic resin dispersions, precipitating agents (fixing agents), surfactants, dyes, fillers and the like are added to the fibre material of the paper web.

30

4. Process according to claims 1 to 3, characterised in that as impregnating or coating substance for the treatment of the fibre mat there are used customary aqueous, anionic copolymer dispersions based on acrylic acid, acrylic acid esters, acrylonitrile, vinyl acetate and/or styrene, having low to moderate film hardness and a minimum film formation temperature of less than 30°, in combination with customary aqueous anionic solutions of copolymers based on maleic acid anhydride or maleic acid with, for example, styrene, acrylic acid, acrylic acid esters and the like in a ratio of from 100:1 to 10:1 (based on active substance), preferably from 25:1 to 15:1, and with further additives, such as hardeners, viscosity regulators, anti-adhesion and penetration auxiliaries and pigments and dyes.

35

5. Process according to claims 1 to 4, characterised in that in addition the mixture of dispersion and solution contains a proportion of a surfactant.

6. Process according to claims 1 to 5, characterised in that the proportion of a surfactant, based on the mixture of dispersion and solution, is from 0.05 to 1.5%.

40

7. Process according to claims 1 to 6, characterised in that in a first process step the impregnation of the fibre mat of the paper web is effected on both sides by means of roller application inside the paper-making machine and in a second process step coating is effected on one side by means of blade application, which is followed by surface smoothing of the paper web.

8. Process according to claims 1 to 7, characterised in that after drying and surface smoothing are complete, the paper web is subjected to further surface finishing on one side, such as coating, printing and/or varnishing.

45

9. The use of a dried paper web, produced according to claims 1 to 8, for encasing pieces of furniture (housing covering) by the glueing thereof to a rigid substrate and the further processing of a composite material so obtained by making mitre cuts and folding in the region of the mitre cuts to form three-dimensional pieces of furniture (folded carcass).

50

### Revendications

55

1. Procédé de fabrication de feuilles de papier imprégnées avec des résines artificielles sous forme de solutions et de dispersions, dans lequel la feuille de papier est constituée d'un mélange de fibres celluloses à capillarité et résistance élevées, caractérisé en ce que la feuille de papier est constituée d'un mélange de fibres celluloses qui a été trituré jusqu'à un degré d'égouttage de 35° SR au maximum, ou qui a éventuellement été soumis à un triturage avec découpage jusqu'à un degré d'égouttage de 15 à 25° SR et de cellulose d'eucalyptus et de cellulose de sulfate de bois de pin avec un rapport compris entre 50:50 et 10:90 et, de préférence, entre 30:70 et 15:85, éventuellement en combinaison avec des substances fibreuses synthétiques, en ce que le liquide d'imprégnation est constitué d'un mélange de dispersions aqueuses de copolymères anioniques et de solutions aqueuses anioniques avec une valeur de pH comprise entre 7,5 et 10 et en ce que la dispersion aqueuse de copolymères anioniques présente une granulométrie moyenne inférieure à 0,2 µm tandis que l'application est réalisée avec une presse à encoller dans la partie sèche de la machine à papier.

60

65

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la valeur de pH est réglée de préférence à une valeur comprise entre 8 et 9.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on ajoute à la substance fibreuse de la feuille de papier d'autres adjuvants chimiques tels que régulateur de pH, fixateur humide et sec, agent de précipitation (fixateur), agent tensioactif, colorants, matières de charge et analogues.

5 4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise comme substance d'imprégnation ou d'enduction pour le traitement de la nappe de fibres des dispersions aqueuses ordinaires, de copolymères anioniques à base d'acide acrylique, d'ester d'acide acrylique, d'acrylonitrile, d'acétate de vinyle et/ou de styrène, avec une dureté de film faible à moyenne et une température minimum de formation de film inférieure à 30°C, en combinaison avec les solutions aqueuses ordinaires de solutions anioniques de copolymères à base d'anhydride maléique ou d'acide maléique avec, par exemple, du styrène, de 10 l'acide acrylique, des esters d'acide acrylique et produits analogues dans la proportion 100:1 à 10:1 (rapportée à la substance active) et compris, de préférence, entre 25:1 et 15:1, ainsi qu'avec d'autres additifs tels qu'agents de durcissement, de régulation de la viscosité, agents anti-adhésion et adjuvants à la pénétration ainsi que pigments et colorants.

15 5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le mélange de dispersion et de solution contient, en outre, une certaine proportion d'agent tensioactif.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la proportion d'agent tensioactif rapportée au mélange de dispersion et de solution est comprise entre 0,05 et 1,5%.

20 7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'imprégnation de la nappe de fibres de la feuille de papier a lieu dans la machine à papier au cours d'une première phase du procédé, sur les deux faces, au moyen d'une application par cylindre et qu'une enduction a ensuite lieu sur une face au cours d'une seconde phase du procédé au moyen d'une application par racleur qui fait suite à un lissage de la surface de la feuille de papier.

25 8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la feuille de papier est soumise, après séchage et lissage de la surface, à un autre traitement de surface sur un côté tel qu'enduction, impression et/ou laquage.

30 9. Utilisation d'une feuille de papier séchée préparée selon les revendications 1 à 8 pour enrober des éléments de mobilier (enrobage de boîtier) par collage de cette feuille sur un substrat rigide et traitement ultérieur du composite ainsi obtenu en créant des découpes à onglets et des plis dans la zone de la coupe à onglets pour obtenir des éléments de meubles tridimensionnels (éléments repliés).

35

40

45

50

55

60

65