

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 223 922 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:

29.10.1997 Patentblatt 1997/44

(51) Int Cl.⁶: **D21H 23/26**, D21H 11/04,
D21H 17/43, D21H 17/71

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

27.12.1990 Patentblatt 1990/52

(21) Anmeldenummer: **86110511.2**

(22) Anmeldetag: **30.07.1986**

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

Process for producing paper webs impregnated with synthetic resins in a soluble or dispersed form

Procédé de fabrication de feuilles de papier imprégnées avec des résines artificielles sous forme de
solutions et dispersions

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: **21.11.1985 DE 3541187**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

03.06.1987 Patentblatt 1987/23

(73) Patentinhaber: **KÄMMERER GMBH**

D-49090 Osnabrück (DE)

(72) Erfinder:

- Reinhardt, Bernd, Dr. Ing.
D-4500 Osnabrück (DE)
- Dottermusch, Helmut, Ing. grad.
D-4507 Hasbergen (DE)

(74) Vertreter: **Minderop, Ralph H., Dr. rer. nat. et al**
Cohausz & Florack

Patentanwälte**Postfach 33 02 29****40435 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 084 810**DE-A- 2 523 051****DE-A- 2 551 479****DE-A- 2 949 306****DE-A- 3 024 394****DE-B- 2 034 263****DE-C- 3 015 733****US-A- 3 026 217**

- **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)
- **ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF
PAPER CHEMISTRY**, Band 53, Nr. 9, März 1983,
Seite 1070, Zusammenfassung Nr. 9942,
Appleton, Wisconsin, US; & 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
- **Kunstharz-Nachrichten Hoechst**
Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main 80, Heft 21,
September 1984, 43. Jahrgang, Seiten 13 - 16
- **Hoechst AG, Technisches Merkblatt Ausgabe**
November 1981, "Mowilith DM 611"
- **Hoechst AG, vorläufiges Merkblatt, September**
1983, Seiten 2 und 3
- **Hoechst AG, Technisches Merkblatt, Ausgabe**
Mai 1983, "Mowilith DM 765"
- **Hoechst AG, Technisches Merkblatt, Ausgabe**
November 1981, "Mowilith DM 760"
- **BASF, Merkblatt Acronal S 312D Dezember 1983**
- **"Technologie der Papierherstellung" S.N.**
Iwanow, VEB Fachbuchverlag Leipzig
28.02.1964, Seiten 34 und 35
- **"Zellstoff-Papier" A. Opherden u.a.,**
VEB-Fachbuchverlag Leipzig, 3. Auflage, Seiten
197 - 199

EP 0 223 922 B2

- BASF, Merkblatt Basoplast 230 L, September 1979
- Bayer, Informationsschrift Baysynthol A60, April 1976
- Referat Chemical Abstract 86, 73947 (1976): JP-A 76/116213
- Referat Chemical Abstract 97, 164837 (1982): JP-A 82/67647

- Handbuch der BASF Kunststoffe, 6. Auflage 1963, S. 106 ff., Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Beschreibung

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

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.

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.

Wichtig ist bei diesem Verfahren, daß an der Faltlinie 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 Koronabehandlung unterzogen werden muß.

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

Besonders nachteilig ist es aber, daß die PVC-Folie eine sehr ungünstige Dimensionsstabilität (Dehnungs-/Schrumpfungsverhalten) 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.

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.

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.

"Aus der DE-OS 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 Copolymerisatlatice enthält. Die Copolymerisatlatice dienen dabei als Verdünnungsmittel für die aus Imidgruppen aufgebauten anionischen Leimungsmittel auf der Basis von Lösungen.

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."

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 vorimprägniert ist, so daß also auch hier zusätzliche Einrichtungen erforderlich sind.

Aus der DE-OS 29 49 306 ist ein Kunststoff-Furnier bekannt, welches durch eine Harzimprägnierung einer Papierfasermasse mit Papierfasern eines Mahlgrads von über 25° SR hergestellt wird, wobei die Fasermasse einen annähernd gleichen Gewichtsanteil an Langfasern wie an Kurzfasern enthält. Für die Imprägnierung wird ein Gemisch eines Harnstoff-Formaldehydharzes und einer selbstvernetzenden Acrylharzdispersion vorgeschlagen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Papierimprägnierungsverfahren bereitzustellen, mit dem ein folienförmiges, kunstharzhaltiges bahnförmiges Material erhalten wird, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist und eine gute Flexibilität sowie Schichtfestigkeit aufweist.

Außerdem soll das bahnförmige Material Wasserfestigkeit und Beständigkeit gegen Lösungsmittel und eine gute Dimensionsstabilität bei Feuchteinwirkung und Temperaturänderungen besitzen und aus günstigen Rohstoffen in wirtschaftlicher Weise möglichst ohne zusätzliche Verfahrensstufen, mit Ausnahme der Herstellung der geglätteten Papierbahn selbst, herstellbar sein.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von mit Kursthharzen imprägnierten Papierbahnen aus einem Zellstofffasergemisch hoher Saugfähigkeit und Festigkeit aus Eukalyptus-Zellstoff und Kiefernholzsulfat-

Zellstoff im Verhältnis 50 : 50 bis 10 : 90, vorzugsweise 30 : 70 bis 15 : 85, das auf einen Mahlgrad von maximal 35° SR gemahlen oder einer schneidenden Mahlung bis zu einem Mahlgrad von 15 bis 25° SR unterworfen wird, gegebenenfalls in Kombination mit synthetischen Faserstoffen gebildet wird, wobei man auf die erhaltene Papierbahn eine Imprägnierflüssigkeit aus einem Gemisch wäßriger, anionischer Copolymerdispersionen auf der Basis von Acrylsäure, Acrylsäureestern, Acrylnitril, Vinylacetat und/oder Styrol einer mittleren Teilchengröße von kleiner als 0,2 µm von geringer bis mittlerer Filmhärte und einer Mindestfilmbildungstemperatur von unter 30°C und üblichen wäßrigen, anionischen Lösungen von Copolymerisaten auf Basis von Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure mit Styrol, Acrylsäure und/oder Acrylsäureestern im Verhältnis 100 bis 10 : 1, auf die Wirksubstanz berechnet, mit einem pH-Wert zwischen 7,5 und 10 in einer Leimpresse in der Trockenpartie der Papiermaschine aufträgt. Vorzugsweise liegt der pH-Wert zwischen 8 und 9.

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. TiO₂, 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 Styrol-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.

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

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung mit einem Anteil Tränkhartzlösung 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 wäßrigen, anionischen Lösungen von Copolymerisaten auf Basis von Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure mit Styrol, Acrylsäure und Acrylsäureestern und diesen die Grenzflächenspannung verändernden Substanzen die Penetration der Imprägnierflüssigkeit vorteilhaft beeinflusst werden.

Eine möglichst vollständige Durchtränkung und Imprägnierung des Rohpapiers ist erfindungsgemäß deshalb nur dann gegeben, wenn neben der Auswahl einer geeigneten Auftrags- bzw. Imprägniervorrichtung die Eigenschaften des Papiers wie z. B. Mahlungszustand und Mahlgrad, Absorptionsfähigkeit der Faserstoffe, Porosität und Oberflächenrauheit auf die Eigenschaften der Imprägnierungsbzw. der Beschichtungsmischung, d. h. deren Oberflächenspannung, Viskosität, Ladungszustand und Feststoffgehalt, abgestimmt sind.

Erfindungsgemäß wird diese Imprägniersubstanz in Form eines Gemisches aus wäßrigen, anionischen Copolymerdispersionen auf der Basis von Acrylsäure, Acrylsäureestern, Acrylnitril, Vinylacetat und/oder Styrol und wäßrigen, anionischen Lösungen von Copolymerisaten auf Basis von Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure mit Styrol, Acrylsäure und Acrylsäureestern 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 aufgebrachte 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 mittels 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 Kalandrier erhöht noch die gewünschte Bedruck- und Lackierbarkeit der beschichteten Seite.

Diese auf solche Art und Weise hergestellte faserhaltige Folie unterschiedlicher Dicke und unterschiedlicher Roh-

dichte, 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 (Gehäusummantelung). Durch Anwendung dieser wirtschaftlich günstig herstellbaren faserhaltigen Folie werden die ein-

gangs erwähnten Nachteile bei Verwendung von PVC- oder anderer Kunststofffolie vermieden.
Die erfindungsgemäß hergestellte faserhaltige Folie von hoher Flexibilität, Dimensionsstabilität bei Temperaturveränderung und mit guten Sperreigenschaften 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/m² 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 Acrylsäureester, 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	Rohpapier	Rohpapier mit Leimpresen-Rezeptur (Flottenaufnahme ca. 15 g/m ²)				
		1	2	3	4	5
Schichtfestigkeit längs/ quer, g/cm	550/75	660/88	1050/140	525/70	560/75	1125/155

(fortgesetzt)

Papiereigenschaften	Rohpapier	Rohpapier mit Leimpresen-Rezeptur (Flottenaufnahme ca. 15 g/m ²)				
		1	2	3	4	5
Steifigkeit, längs (Kodak-Pathé), mNxm	> 3,50	3,32	2,83	2,56	2,89	2,30
Wasserabsorption g/m ²	> 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 ²)		
		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 ²	> 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	Rohpapier	Rohpapier mit Leimpresen-Rezeptur (Feststoffgeh. 34 %)			
		8	9	10	11
Flottenaufnahme g/m ²	-	17	18	26	28
Porosität, cm ³ /min	160	114	76	140	94
Wasserabsorption g/m ²	> 200	26	20	87	27
Schichtfestigkeit, quer, g/cm	64	126	146	133	144

Auch Kombinationen von Kunstharz-Dispersionen und Tränkharzen, wie z. B. Harnstoff-Formaldehyd-Harz, wie sie zur Imprägnierung von Dekorharpapieren 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 Tränkharz-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 Tränkharz-Anteils liegt jedoch das Niveau der Schichtfestigkeit etwas niedriger als bei den Rezepturen 1 und 2.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Kunstharzen imprägnierten Papierbahnen aus einem Zellstoffasergemisch hoher Saugfähigkeit und Festigkeit aus Eukalyptus-Zellstoff und Kiefernholzsulfat-Zellstoff im Verhältnis 50 : 50 bis 10 : 90, vorzugsweise 30 : 70 bis 15 : 85, das auf einen Mahlgrad von maximal 35° SR gemahlen oder einer schneidenden Mahlung bis zu einem Mahlgrad von 15 bis 25° SR unterworfen wird, gegebenenfalls in Kombination mit synthetischen Faserstoffen gebildet wird, wobei man auf die erhaltene Papierbahn eine Imprägnierflüssigkeit aus einem Gemisch wäßriger, anionischer Copolymerdispersionen auf der Basis von Acrylsäure, Acrylsäureestern, Acrylnitril, Vinylacetat und/oder Styrol einer mittleren Teilchengröße von kleiner als 0,2 µm von geringer bis mittlerer Filmhärte und einer Mindestfilmbildungstemperatur von unter 30°C und üblichen wäßrigen, anionischen Lösungen von Copolymerisaten auf Basis von Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure mit Styrol, Acrylsäure und oder Acrylsäureestern im Verhältnis 100 bis 10 : 1, auf die Wirksubstanz Gerechnet, mit einem pH-Wert zwischen 7,5 und 10 in einer Leimpresse in der Trockenpartie der Papiermaschine aufträgt.

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.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis wäßriger, anionischer Copolymerdispersionen geringer bis mittlerer Filmhärte und einer Mindest-Filmbildungstemperatur unter 30° zu den anionischen Lösungen von Copolymerisaten auf 25 bis 15 : 1 einstellt und weitere Zusätze, wie Härtings-, Viskositätsregulierungs-, Antihaf- und Penetrationshilfsmittel sowie Pigmente und Farbstoffe verwendet.
- 10 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.
- 15 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.
- 20 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.
- 25 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

1. Process for the production of paper webs impregnated with synthetic resins formed from a pulp fibre mixture of high absorbency and strength of eucalyptus pulp and pine sulphate pulp in a ratio of from 50:50 to 10:90, preferably from 30:70 to 15:85 which is beaten to a freeness of a maximum of 35° SR or optionally is subjected to cutting beating to a freeness of from 15 to 25° SR, optionally in combination with synthetic fibre materials, wherein on the obtained paper web an impregnating liquid consisting of a mixture of aqueous anionic copolymer dispersions on the basis of acrylic acid, acrylic acid esters, acrylonitrile, vinylacetate and/or styrene having an average particle size of less than 0,2 µm and having low to moderate film hardness and a minimum film formation temperature of less than 30°C and customary aqueous anionic solutions of copolymers based on maleic acid anhydride or maleic acid or maleic acid with styrene, acrylic acid and/or Acryl acid esters in a ratio of from 100 to 10:1 calculated on the active substance having a pH value of between 7.5 and 10 is applied using a size press in the drying end of the paper-making machine.
- 35 2. Process according to claim 1, characterized in that the pH value is preferably set to a range between 8 and 9.
3. Process according to claims 1 and 2, characterized 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.
- 50 4. Process according to claims 1 to 3, characterized in that the ratio of aqueous anionic copolymer dispersions of low to moderate film hardness and a minimum film formation temperature of less than 30° to anionic solutions of copolymers is set to 25 to 15:1 and further additives, such as hardeness, viscosity regulators, anti-adhesion and penetration auxiliaries and pigments and dyes are used.
- 55 5. Process according to claims 1 to 4, characterized in that in addition the mixture of dispersion and solution contains a proportion of a surfactant.

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

Revendications

1. Procédé pour la préparation de feuilles continues de papier, imprégnées de résines synthétiques, à partir d'un mélange de fibres cellulosiques présentant un pouvoir absorbant et une résistance élevés, formé à partir de cellulose d'Eucalyptus et de cellulose de bois de pin au sulfate, selon un rapport de 50:50 à 10:90, de préférence de 30:10 à 15:85, le mélange étant trituré jusqu'à un indice d'égouttage maximum de 35 °SR ou soumis à un triturage avec découpage jusqu'à un indice de 15 à 25 ° SR, éventuellement en combinaison avec des matières fibreuses synthétiques, dans lequel sur la feuille de papier continue on applique un liquide d'imprégnation constitué d'un mélange de dispersions aqueuses de copolymères anioniques à base d'acide acrylique, d'acrylonitrile, d'acétate de vinyle et/ou de styrène présentant une granulométrie moyenne inférieure à 0,2 µm, une dureté faible à moyenne à l'état de film et une température minimale pour la formation d'un film inférieure à 30°C, en combinaison avec d'autres solutions anioniques usuelles de copolymères à base d'anhydride maléique ou d'acide maléique avec du styrène, de l'acide acrylique et/ou des esters d'acide acrylique selon un rapport de 100 jusqu'à 10:1, compté sur la substance active, avec une valeur de pH entre 7,5 et 10, dans une presse encolleuse dans la sécherie de la machine à papier.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH est ajusté de préférence sur un intervalle compris entre 8 et 9.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2 caractérisé en ce que l'on ajoute à la matière fibreuse de la feuille continue d'autres adjuvants chimiques, comme des agents régulateurs de pH, des agents assurant la résistance à l'état humide et à, l'état sec, des dispersions de résines synthétiques, des précipitants (fixatifs), des tensioactifs, des colorants, des matières de charge et assimilé.
4. Procédé selon les revendication 1 à 3 caractérisé en qu'on applique un rapport de dispersions aqueuses de copolymères anioniques de dureté faible à moyenne à l'état de film avec une température minimale pour la formation d'un film inférieure à 30°, aux solutions anioniques de copolymère, égal de 25 à 15, et on ce qu'on utilise des additifs additionnels comme des agents de durcissement, de régulation, de viscosité, antiadhésion ou d'adjuvants à la pénétration ainsi que des pigments ou colorants.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le mélange de la dispersion et de la solution contient en outre un certain pourcentage d'un tensioactif.
6. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le pourcentage de tensioactif rapporté au mélange de la dispersion et de la solution est de 0,05 à 1,5 %
7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'imprégnation de la nappe de fibres de la feuille continue s'effectue des deux côtés par application au rouleau au cours d'une première étape dans la machine à papier, un couchage s'effectuant dans une deuxième étape, d'un seul côté, par une application à la racle, qui est suivie d'un lissage superficiel de la feuille continue.

EP 0 223 922 B2

8. Procédé selon les revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la feuille continue, quand sont terminés le séchage et le lissage superficiel, est soumise à un traitement superficiel supplémentaire sur un côté, par exemple un couchage, une impression et/ou un laquage.

5 9. Utilisation d'une feuille continue de papier séchée, fabriquée selon les revendications 1 à 8, pour gainer des parties de meubles (enrobage de boîtier), par collage de la feuille sur un support rigide, puis traitement ultérieur d'un matériau composite ainsi obtenu, par application de coupes biaisées et d'un pliage dans la zone des coupes biaisées pour obtenir des éléments de meuble tridimensionnels (éléments pliants).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55