

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 705 939 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.04.1996 Patentblatt 1996/15

(51) Int. Cl.⁶: **D21H 17/68**

(21) Anmeldenummer: **95115392.3**

(22) Anmeldetag: **29.09.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR IT

(30) Priorität: **05.10.1994 DE 4437118**

(71) Anmelder: **Technocell Dekor GmbH & Co. KG**
D-49086 Osnabrück (DE)

(72) Erfinder:
• **Harms, Michael, Dr.**
D-49163 Bohmte (DE)

• **Schnieder, Christa, Dr.**
D-21385 Amelinghausen (DE)
• **Schröer, Wolf-Dieter, Dr.**
D-49124 Georgsmarienhütte (DE)

(74) Vertreter: **Minderop, Ralph H., Dr. rer. nat.**
Cohausz & Florack,
Patentanwälte,
Kanzlerstrasse 8a
D-40472 Düsseldorf (DE)

(54) **Basispapier für dekorative Beschichtungssysteme**

(57) Ein Basispapier für dekorative Beschichtungssysteme, das aus einer Papiermasse gebildet ist, enthält neben Cellulosefasern wenigstens einen Füllstoff und ein naßfest machendes kationisches Harz sowie zusätzlich anionische anorganische Partikeln.

EP 0 705 939 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Basispapier für dekorative Beschichtungssysteme, insbesondere Schichtpreßstoffe, Dekorfolien und Vorimprägnate.

5 Schichtpreßstoffe sind Lamine, die durch Verpressen mehrerer imprägnierter, aufeinander geschichteter Papiere entstehen und die im allgemeinen eine Melaminharz- oder Polyesterharzoberfläche aufweisen. Diese kann aus einer oder mehreren Schichten bestehen und auf verschiedenen Unterlagen verankert sein. Das klassische Laminat besteht nur aus Papier und Harz, wobei die dickenbestimmende Unterlage aus phenolgetränkten Kraftpapieren besteht. Es ist aber auch bekannt, verschiedene Holzmaterialien als Unterschichten zu verwenden. Hierfür werden beispielsweise 10 Hartfaser- und Holzspanplatten sowie Sperrholz eingesetzt.

Papierlamine bestehen im allgemeinen aus melaminbehandeltem, transparentem Overlay-Papier, melaminbehandeltem, gefärbtem und/oder bedrucktem Dekorpapier, melaminbehandeltem, opakem Barrierepapier und phenolbehandeltem Kraftpapier.

15 Kombinierte Lamine bestehen üblicherweise aus Overlay-Papier, Dekorpapier, Barrierepapier oder Kraftpapier und Hartfaser- oder Spanplatten.

Barrierepapiere werden als Sperrschichten zwischen den Phenolpapieren und der Dekoroberschicht eingesetzt, um das Durchscheinen der braunen Kernschicht sowie das Durchdringen von Phenolharz in die Dekorschicht zu verhindern. Sie werden aus hochgebleichten Sulfat- oder Sulfitzellstoffen hergestellt, wobei neben guter Naßfestigkeit und Saugfestigkeit auch eine sehr gute Opazität verlangt wird.

20 Übliche Dekorpapiere werden aus hochweißem Sulfatzellstoff höchster Reinheit hergestellt. Es werden an die Dekorpapiere eine ganze Reihe spezieller Anforderungen gestellt. Hierzu gehören:

- hohe Opazität, um eine bessere Abdeckung der Unterlage zu gewährleisten,
- 25 - gleichmäßige Formation und Grammaturn zur Gewährleistung von gleichmäßiger Harzaufnahme,
- hohe Reinheit und Gleichmäßigkeit der Farbe zur Gewährleistung einer guten Reproduzierbarkeit des später auf das Dekorpapier aufgedruckten Musters,
- 30 - hohe Lichtbeständigkeit,
- hohe Naßfestigkeit zur Gewährleistung eines reibungslosen Imprägniervorganges,
- entsprechende Saugfähigkeit zur Erlangung des erforderlichen Harzsättigungsgrades.

35 Um alle oben erwähnten Anforderungen zu erfüllen, müssen bei der Herstellung dieser Papiere hochwertige Rohmaterialien, Füllstoffe und Hilfsstoffe eingesetzt sowie entsprechende Produktionsbedingungen eingehalten werden.

Die für Dekorpapiere so wichtige Opazität wird durch hohe Füllstoffanteile erreicht. Als Füllstoffe eignen sich Weißpigmente wie Zinksulfid und Titandioxid. Aber auch andere Füllstoffe, wie Calciumcarbonat können eingesetzt werden. 40 Zinksulfid verleiht dem Papier eine ausgezeichnete Lichtehtigkeit (Lichtbeständigkeit). Neben seiner relativ schlechten Retention im Papier besteht jedoch zusätzlich die Gefahr der Zersetzung unter Schwefelwasserstoffabspaltung bei den üblichen sauren pH-Verhältnissen im Papierstoff.

Von den verschiedenen Titandioxidpigmenten eignet sich der Rutiltyp besonders gut. Der Nachteil dabei ist sein hoher Preis. Bei TiO_2 -Gehalten bis zu 45 Gew.% im Dekorpapier ist es deswegen besonders wichtig, eine maximale 45 Retention des Pigments zu gewährleisten.

Um eine gute Retention der Füllstoffe zu erreichen, werden der Papiermasse verschiedene Retentionsmittel zugegeben. Zu solchen Retentionsmitteln gehören beispielsweise Polyacrylamid (Khim. Pererabotka Drev. Ref. Inform. no. 12: 9-10, 1967) und Polycarbonsäuren.

Die bekannten Papiere für Schichtpreßstoffe sind bezüglich der an sie gestellten Anforderungen immer noch verbesserungsfähig. Dies gilt auch für den Weißgrad Opazität und Lichtbeständigkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Basispapier für dekorative Beschichtungssysteme zu schaffen, das hervorragende Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf Opazität und Lichtbeständigkeit, aufweist.

Darüber hinaus ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Basispapiers für dekorative Beschichtungssysteme vorzuschlagen, nach dem die eingangs beschriebenen Eigenschaften verbessert und eine bessere 55 Retention des Füllstoffs erreicht werden können.

Unter dem Begriff "dekorative Beschichtungssysteme" werden im Rahmen der Erfindung sowohl Schichtpreßstoffe wie Dekorpapiere und Barrierepapiere als auch Dekorfolien und Vorimprägnate verstanden.

Die Aufgabe wird durch ein Basispapier gelöst, das aus einer Papiermasse gebildet ist, die zusätzlich zu wenigstens einem Füllstoff und einem naßfest machenden kationischen Harz anionische anorganische Partikeln enthält.

Die anionischen anorganischen Partikeln können insbesondere aus der Gruppe der kolloidalen Kieselsäure, der kolloidalen aluminiummodifizierten Kieselsäure oder des kolloidalen natrium- oder aluminiummodifizierten Silikats ausgewählt werden.

Die Menge der anionischen anorganischen Partikeln in der Papiermasse kann in einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung bis zu 0,5 Gew.% betragen. Besonders bevorzugt ist der Mengenbereich 0,01 bis 0,25 Gew.%. Die Mengenangaben beziehen sich auf den Zellstoffaseranteil.

Als Füllstoff eignen sich beispielsweise Titandioxid, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Kaolin (China-Clay), Talkum oder Mischungen daraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein mit Al_2O_3 oberflächenbehandeltes Rutil-Titandioxid eingesetzt.

Die Menge des Titandioxids in der Papiermasse beträgt zwischen 1 bis 55 Gew.%, insbesondere aber 25 bis 45 Gew.%.

Als Naßfestmittel können Melamin-Formaldehyd-Harze, Polyamin- oder Polyamidderivate in Mengen von 0,3 bis 2 Gew.% eingesetzt werden.

In der Papiermasse können zusätzlich auch noch andere Stoffe wie organische und anorganische Buntpigmente und Farbstoffe, optische Aufheller und Dispergiermittel enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Basispapiere werden in bekannter Weise mit Hilfe einer Papiermaschine in einem Grammaturbereich von 50 bis 200 g/m² hergestellt. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können die verschiedenen Komponenten in unterschiedlicher Reihenfolge und an verschiedenen dem Papierhersteller bekannten Stellen der Zellstoffsuspension zugefügt werden. Im Hinblick auf die Erzielung optimaler Ergebnisse werden bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die anionischen anorganischen Partikeln dem sogenannten Dünnstoff vor dem Stoffauflauf zugeführt.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1 und 2

Eine Mischung aus 80 Gew.% Laubholz-Sulfatzellstoff und 20 Gew.% Nadelholz-Sulfatzellstoff wurde bei einer Stoffdicke von 4 % bis zu einem Mahlgrad von 38° SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann Stoffe entsprechend

Tabelle 1 zugesetzt und daraus ein ca. 70 g/m² schweres Basispapier gefertigt.

Tabelle 1

Stoff	Papiervariante, Gew. % ^{*)}						
	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c
Rutil-TiO ₂ d = 3,9 g/cm ³ Color Index 77891	62,0	63,0	62,0	100,0	63,0	62,0	63,0
Polyamid/Poly- amin-Epichlor- hydrin-Harz	1,05	1,05	1,05	1,05	1,50	2,00	2,65
anion. Na-mod. Silikat	0,04	0,08	0,24	0,08	0,08	0,09	0,08
Nuancierfarb- stoff (Eisenoxid)	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02

Sonstige Verarbeitungsbedingungen:

- Papiermaschinengeschwindigkeit 370 m/min
- pH-Wert 6,0 ÷ 7,0

^{*)} Die Mengen beziehen sich auf den Zellstoff

Die Versuche wurden auch mit anderen Zellstoffsuspensionen durchgeführt. Der erfindungsgemäße Effekt wurde auch hier bestätigt.

Versuchsbeispiele V1 - V3

Einer Zellstoffsuspension wie in den Beispielen 1 und 2 wurden folgende Stoffe zugesetzt:

Tabelle 2

Stoff	Papiervariante, Gew.% ^{*)}		
	V1	V2	V3
Titandioxid (Rutil)	62,0	62,0	62,0
Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz	1,05	1,05	1,05
anion. Polyacrylamid	-	0,20	-
Polycarbonsäure Na-Salz	-	-	0,20
Nuancierfarbstoff (Eisenoxid)	0,02	0,02	0,02
Daraus wurden 60 g/m ² schwere Basispapiere gefertigt.			

^{*)} Die Mengen beziehen sich auf den Zellstoff

Prüfung der gemäß den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Basispapiere

Von den gefertigten Papierproben wurde jeweils ein Teil unbehandelt belassen und geprüft, ein anderer Teil wurde in bekannter Weise mit Melamin-Formaldehyd-Harz imprägniert, zu entsprechenden Schichtstoff-Mustern verpreßt (1 Lage imprägniertes Basispapier, 4 Lagen Phenolpapier, 1 Lage Gegenzug, 140° C, 900 N/cm²) und untersucht.

Zur Bewertung wurden folgende Prüfverfahren herangezogen:

Retention (%)

Die Retention wurde nach der von der Fa. Paper Research Materials, Inc. entwickelten "Britt" Dynamic Drainage Jahr Methode (DDJ-Methode) ermittelt. Die Prüfung wurde an unbehandelten Papieren vorgenommen.

Lichteichtheitstest

Die Schichtstoffmuster (4,5 x 10 cm) wurden mit Hilfe eines Xenon-Hochdruckstrahlers (150 000 Lux) für die Dauer von 96 Stunden einer Bestrahlung mit einem Hell-Dunkelwechsel 1:1 ausgesetzt. Zur Begutachtung der Lichteichtheit wurde an den Schichtstoffmustern die Helligkeit L nach DIN 6174 vor und nach dem Xenon-Text gemessen. Je größer der Zahlenwert L ist, desto höher ist die Helligkeit.

Die Helligkeitsmessung erfolgte mit Hilfe des Elephro 2000 Farbmessgeräts (Fa. Data Color).

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Lichtstabilität (L) bei den erfindungsgemäßen Basispapieren höher als in den Papieren ohne Zusatz von anionischen anorganischen Partikeln (V1) oder in Papieren mit üblichen Retentionsmitteln (V2, V3).

Auch eine Erhöhung der Gesamtretention und dadurch ein besserer Nutzungsgrad des Füllstoffs und eine daraus folgende sauberere Kreislaufführung kann bei der erfindungsgemäßen Papierherstellung erreicht werden.

Tabelle 3

Prüfergebnisse				
Beispiel	Retention %	Lichteinheit ^{*)}		
		L1	L2	ΔL
1a	57	87,16	87,08	- 0,08
1b	67	88,40	88,40	0,00
1c	69	88,12	88,08	- 0,04
1d	68	88,10	88,05	- 0,05
2a	65	85,40	85,37	- 0,03
2b	62	84,50	84,42	- 0,08
2c	60	84,52	84,49	- 0,03
V1	54	87,22	86,99	- 0,23
V2	55	87,16	86,84	- 0,32
V3	55	83,68	83,38	- 0,30

^{*)} L₁ - Helligkeit vor Belichtung mit Xenon-Lampe L₂ - Helligkeit nach Belichtung mit Xenon-Lampe

Patentansprüche

1. Basispapier für dekorative Beschichtungssysteme, das aus einer Papiermasse gebildet ist, die neben Cellulosefasern wenigstens einen Füllstoff und ein naßfest machendes kationisches Harz enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Papiermasse zusätzlich anionische anorganische Partikeln enthält.
2. Basispapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen anorganischen Partikeln eine kolloidale Kieselsäure, eine kolloidale aluminiummodifizierte Kieselsäure oder ein natrium- oder aluminiummodifiziertes Silikat sind.
3. Basispapier nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der anionischen anorganischen Partikeln bis 0,5 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 0,25 Gew.%, beträgt, bezogen auf den Zellstoffanteil.
4. Basispapier nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff Titandioxid, Calciumcarbonat, Kaolin, China-Clay, Talkum oder eine Mischung daraus ist.
5. Basispapier nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Titandioxids in der Papiermasse zwischen 1 bis 55 Gew.%, insbesondere 25 bis 45 Gew.%, beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Basispapiers für dekorative Beschichtungssysteme aus einer Zellstoff, Füllstoff, wenigstens ein naßfest machendes kationisches Harz sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthaltenden Papierstoffsuspension, dadurch gekennzeichnet, daß der Papierstoffsuspension anionische anorganische Partikeln zugesetzt werden und aus dieser Suspension ein Papier gefertigt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff Titandioxid, Calciumcarbonat, Kaolin, China-Clay, Talkum oder eine Mischung daraus ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen anorganischen Partikeln eine kolloidale Kieselsäure, eine kolloidale aluminiummodifizierte Kieselsäure oder ein kolloidales natrium- oder aluminiummodifiziertes Silikat sind.

9. Verfahren nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen anorganischen Partikeln im Dünnstoff und/oder kurz vor dem Stoffauflauf zugesetzt werden.

5 10. Verfahren nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen anorganischen Partikeln im Dickstoff zugesetzt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 5392

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 357 574 (EKA NOBEL AB) 7.März 1990 * das ganze Dokument * -----	1-8	D21H17/68
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 25.Januar 1996	Prüfer Songy, O
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)