

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 717 145 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.06.1996 Patentblatt 1996/25

(51) Int. Cl.⁶: **D21H 17/57**, D21H 27/26

(21) Anmeldenummer: **95119031.3**

(22) Anmeldetag: **04.12.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
ES FR GB IT

(30) Priorität: **14.12.1994 DE 4444489**

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

(72) Erfinder:
• **Schnieder, Christa, Dr.**
D-21385 Amelinghausen (DE)
• **Schröder, Wolf-Dieter, Dr.**
D-49124 Georgsmarienhütte (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patentanwälte
Kanzlerstrasse 8a
40472 Düsseldorf (DE)

(54) **Basispapier für dekorative Beschichtungswerkstoffe**

(57) Ein Basispapier für dekorative Beschichtungswerkstoffe aus Cellulosefasern sowie einem naßfest machenden Harz ist dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Polyisocyanat und/oder einem modifiziertem Polyisocyanat behandelt ist.

EP 0 717 145 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Basispapier für dekorative Beschichtungswerkstoffe, insbesondere Schichtpreßstoffe, nach dem Kurztaktverfahren hergestellte Lamine, Dekorfolien und Vorimprägnate.

5 Wichtigste Werkstoffgrundlage für die Herstellung von Dekorfolien oder dekorativen Schichtpreßstoffen sind spezielle Basispapiere, die als sogenannte Dekorpapiere mit Kunstharz imprägniert sind. Die dekorativen Beschichtungswerkstoffe werden vorzugsweise zur Oberflächenbeschichtung bei der Möbelherstellung und im Innenausbau eingesetzt.

10 Unter Dekorfolie versteht man eine kunstharzgetränkte bzw. kunstharzgetränkte und oberflächenbehandelte Papierbahn, die unter Wärme- und/oder Druckeinwirkung mit einer Trägerplatte verleimt wird.

Schichtpreßstoffe (High Pressure Laminates) sind Lamine, die durch Verpressen mehrerer imprägnierter, aufeinander geschichteter Papiere entstehen. Der Aufbau dieser Schichtstoffe besteht im allgemeinen aus einem höchste Oberflächenbeständigkeit erzeugenden transparenten Auflageblatt (Overlay), einem kunstharzgetränkten Dekorpapier und phenolbehandeltem Kraftpapier. Als Unterlage hierfür werden beispielsweise Hartfaser- und Holzspanplatten sowie 15 Sperrholz eingesetzt.

Bei den nach dem Kurztaktverfahren hergestellten Laminaten (Low Pressure Laminates) wird das mit Kunstharz imprägnierte Dekorpapier direkt mit einer Unterlage (z.B. Spanplatte) unter Verwendung niedriger Drücke verpreßt.

Das bei den oben genannten Beschichtungswerkstoffen verwendete Dekorpapier wird weiß oder farbig mit oder ohne zusätzlichen Aufdruck eingesetzt.

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.

Der für die Herstellung der Beschichtungswerkstoffe wesentliche Verfahrensschritt des Tränkens bzw. Imprägnierens des Dekorpapiers setzt Harze voraus, die leicht in die Kapillarräume des Papiers eindringen und sich dort härten lassen. Hierzu dienen duroplastische Harze wie Harnstoff-Formaldehyd-Harz und Melamin-Formaldehyd-Harz oder 40 thermoplastische Harze wie Polyesterharze.

Im Zusammenhang mit dem Einsatz formaldehydhaltiger Imprägnierharze sind die bekannten Beschichtungswerkstoffe aus ökologischer Sicht verbesserungsbedürftig. Nach dem gegenwärtigen internationalen Stand genügen eine große Anzahl der bekannten Dekorfolientypen und Schichtpreßstoffe den Forderungen nach einer Formaldehydemission kleiner 0,1 ppm noch nicht. In Verbindung mit den weltweiten Bemühungen um die Minimierung der Umweltbelastung gewinnt daher auch die Herstellung umweltfreundlicher Beschichtungswerkstoffe zunehmend an Bedeutung.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Basispapier für dekorative Beschichtungswerkstoffe, insbesondere für Schichtpreßstoffe, nach dem Kurztaktverfahren hergestellte Lamine, Dekorfolien und Vorimprägnate, zur Verfügung zu stellen, das die an das Basispapier gestellten und eingangs erwähnten Anforderungen 50 weiterhin erfüllt und die Herstellung umweltfreundlicher dekorativer Verbundsysteme ermöglicht.

Die Aufgabe wird durch ein Basispapier gelöst, das aus Cellulosefasern, wenigstens einem Füllstoff sowie einem naßfest machenden kationischen Harz besteht und das mit einem Polyisocyanat und/oder einem modifizierten Polyisocyanat behandelt ist.

Das Polyisocyanat und das modifizierte Polyisocyanat weist cycloaliphatisch und/oder aliphatisch gebundene Iso- 55 cyanatgruppen (CNO) auf. Die Isocyanatgruppen können aber auch aromatisch gebunden sein.

Das modifizierte Polyisocyanat kann ein polyethermodifiziertes oder ein polyestermodifiziertes Polyisocyanat sein.

Das Polyisocyanat und/oder modifizierte Polyisocyanat ist wasserdispergierbar. Als wasserdispergierbare Polyisocyanate können Gemische von Polyisocyanaten, die nicht selbstdispergierbar sind, mit ionischen oder nicht ionischen Emulgatoren eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden in Wasser selbstdispersierende Polyisocyanate eingesetzt.

Das Polyisocyanat und/oder das modifizierte Polyisocyanat kann nichtionisch oder kationisch sein. Die Kationizität kann durch den Gehalt an tertiären Amino- bzw. Ammoniumgruppen bewirkt werden.

Die Menge des zur Behandlung des Basispapiers erfindungsgemäß eingesetzten Polyisocyanats und/oder modifizierten Polyisocyanats beträgt vorzugsweise 0,5 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Papiermasse. Besonders bevorzugt ist der Mengenbereich von 2 bis 20 Gew.%.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisocyanate können sowohl zur Imprägnierung der Papierbahn als auch in der Masse eingesetzt werden.

Als Füllstoff eignen sich für die erfindungsgemäßen Basispapiere beispielsweise Titandioxid, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Kaolin, Talkum oder Mischungen daraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein mit Al₂O₃ oberflächenbehandeltes Rutil-Titandioxid eingesetzt.

Die Menge des Titandioxids in der Papiermasse beträgt zwischen 1 bis 55 Gew.%.

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

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

Die erfindungsgemäßen Basispapiere werden in bekannter Weise mit Hilfe einer Papiermaschine in einem Grammaturbereich von 50 bis 200 g/m² hergestellt, wobei die erfindungsgemäß anzuwendenden Produkte vorzugsweise mit Hilfe einer Leimpresse in der Papiermaschine aufgetragen werden. Sie können aber auch mit allen anderen bekannten Auftragsaggregaten auf die Oberfläche des zu beschichtenden Rohpapiers aufgebracht werden.

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 Stoffdichte von 4 % bis zu einem Mahlgrad von 38° SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann folgende Stoffe zugesetzt und daraus ca. 80 g/m² schweres Rohpapier gefertigt:

Rutil-TiO ₂ d = 3,9 g/cm ³ Color Index 77 891	80 Gew.% *)
Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz	1 Gew.%
Nuancierfarbstoff (Eisenoxid)	0,02 Gew.%

*) die Mengen beziehen sich auf den Zellstoff

Das oben beschriebene Rohpapier wurde mit den in der folgenden Tabelle angeführten wäßrigen Dispersionen imprägniert und anschließend bei 145° C getrocknet. Der Auftrag wurde als Gewichtszunahme in % ermittelt.

Dispersion	Gewichtszunahme, %							
	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d
kationisches Polyisocyanat mit aliph. gebundenen CNO-Gruppen, 15 %ig in Wasser (Nadavin CA 36148)	2,6	7,1	11,2	16,8	-	-	-	-
nichtion.polyestermodif. Polyisocyanat mit aliph. gebundenen CNO-Gruppen 15 %ig in Wasser (Nadavin CA 36137)	-	-	-	-	3,8	6,1	12,8	19,6

Vergleichsbeispiel V 1

Ein Rohpapier wie im Beispiel 1 wurde mit folgender 15 %iger wäßriger Dispersion behandelt und getrocknet:

5

Dispersion	Gewichtszunahme, %			
	V1a	V1b	V1c	V1d
Epichlorhydrin-Harz (Nadavin DHN)	2,0	6,1	11,3	16,0

10

15 Vergleichsbeispiel V2

Als Vergleich wurde das Rohpapier aus Beispiel 1 ohne Oberflächenbehandlung herangezogen.

Prüfung der gemäß den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Basispapiere

20

Zur Bewertung der gefertigten Papierproben wurden folgende Prüfverfahren herangezogen:

Harzaufnahme, %

25

Zweck der Prüfung ist die Feststellung der Fähigkeit eines Dekorpapiers, ein Melaminharz aufzunehmen. Hierzu wurden 2 Probestreifen (15 x 100 mm) in Melaminharz MW 550 (ohne Netzmittel und ohne Härter) getaucht, über einer ebenen Fläche zwischen zwei Streifen Löschpapier gelegt, mit einem Auflagegewicht 15 s lang belastet und anschließend zurückgewogen. Die Berechnung der Harzaufnahme erfolgt in % der Einwaage.

30 Penetration (Imprägnierfähigkeit)

Zweck der Prüfung ist die Bestimmung der Penetrationszeit. Hierzu wurden Probestreifen (8 x 6 cm) in eine 98 %ige mit Rhodamin B angefärbte Triethanolamin-Lösung (TEA) getaucht.

35

Die Penetration wird gemessen vom Zeitpunkt des Aufsetzens des Papiers in die Lösung bis zu dem Zeitpunkt, in dem die ersten Tropfen der Flüssigkeit an der Oberfläche erscheinen.

Feuchtdehnung (Fenchel-Querdehnung) in %

40

Diese Eigenschaft ist beim Imprägnier- und Preßvorgang der Dekorpapiere sehr wichtig. Je höher die Quer-Feuchtdehnung umso stärker ist die Faltenbildung, die sich bei den oben genannten Arbeitsgängen negativ auswirkt.

Ein Papierstreifen von definierter Länge und Breite (1,5 x 10) wurde in eine Halterung eingespannt und mit Wasser oder Luft bestimmter Feuchte in Kontakt gebracht. Die dabei entstehende Dehnung oder Schrumpfung wird auf einen Schreiber übertragen.

Die Berechnung der Querdehnung (%) erfolgte anhand der Meßkurve unter Berücksichtigung von Streifenlänge.

45

Farbwertbestimmung (L.a.b)

Diese Prüfung wurde an den mit Melaminharz in bekannter Weise imprägnierten Dekorpapieren, die zu entsprechenden Schichtstoff-Mustern verpreßt wurden (1 Lage imprägniertes Basispapier, 4 Lagen Phenolpapier, 1 Lage Gegenzug, 140°C, 900 N/m²) mit Hilfe des Elrepho 2000-Farbmeßgerätes durchgeführt.

50

Opazität

Die Opazität ist ein Maß für die Lichtdurchlässigkeit des Papiers. Sie wurde an Papier-Prüfstreifen 8 x 8 cm mit Hilfe des Elrepho 2000-Farbmeßgerätes gemessen.

55

Steifigkeit

Die Steifigkeitswerte der Basispapiere wurden mit dem Biegesteifigkeitsprüfer von Lorentzen & Wettre, gemäß Norm SCAN-P 29.69 ermittelt. Die Meßwerte sind in mN angegeben.

5

Naßbruchlast

Diese Prüfung wird zur Beurteilung der Naßfestigkeit der Basispapiere durchgeführt. Hierzu wurden Prüfstreifen von 15 mm Breite in destilliertes Wasser für die Dauer von 5 Minuten eingetaucht. Anschließend wurden die nassen Streifen in einer Zugprüfmaschine auf ihre Naßbruchlast geprüft. Die Meßwerte sind in mN angegeben. Je niedriger der Zahlenwert, umso schlechter ist die Naßfestigkeit.

10

Spaltfestigkeit

Ein Klebestreifen (20 x 75 mm) wird in Laufrichtung auf das zu prüfende Papier geklebt. Der Klebestreifen wird mit einer Kunststoffrolle (ca. 35 g) auf die Papieroberfläche gedrückt. Dann wird der Klebestreifen mit konstanter Kraft von der Papieroberfläche abgezogen und auf schwarzes Papier geklebt. Die Beurteilung erfolgt visuell anhand eines Vergleichs mit einem unbehandelten Papier (Note 1 - 5).

15

- 20 z.B. Note 1 - < 5 % Fasern auf dem Klebestreifen
- Note 5 - > 90 % Fasern auf dem Klebestreifen

Die Prüfergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Behandlung des Rohpapiers mit den eingangs beschriebenen Polyisocyanaten zu Harzeinsparungen bei keinen nennenswerten Veränderungen der Penetrationsgeschwindigkeit führt (die auftretenden Schwankungen liegen im Bereich der Meßgenauigkeit).

25

Zu beobachten sind ebenfalls die deutliche Verringerung der Querdehnung, die verbesserte Naßfestigkeit und die Spaltfestigkeit der Papiere.

Andere Eigenschaften wie die Farbwerte und die Opazität bleiben im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert.

30

Tabelle 1

Prüfergebnisse (Beispiele)									
Prüfung		Beispiele							
		1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d
Harzaufnahme, %		79,40	72,70	66,90	54,60	79,40	72,90	57,30	52,30
Querdehnung, %		2,20	1,85	1,80	1,80	2,20	2,10	2,05	2,00
Penetration, s		6,00	7,00	6,20	6,80	6,60	7,20	7,10	6,50
Farbwerte	L	90,33	90,88	91,03	90,90	90,43	90,67	91,36	90,50
	a	-1,38	-1,34	-1,36	-1,35	-1,41	-1,40	-1,37	-1,40
	b	+2,42	+2,60	+2,57	+2,55	+2,45	+2,34	+2,54	+2,45
Opazität L		93,00	93,10	93,40	93,50	93,10	93,50	93,70	93,00
Naßbruchlast mN		8,9	11,6	13,8	14,50	10,2	11,5	15,5	16,10
Steifigkeit mN	längs	53,6	63,3	72,0	88,00	60,0	65,0	78,0	90,00
	quer	36,0	42,5	48,8	52,10	63,5	40,0	50,5	56,00
Spaltfestigkeit Note		2	2	1	1	3	2	2	1

55

Tabelle 2

Prüfergebnisse (Vergleichsbeispiele)						
Prüfung		Beispiele				
		V1a	V1b	V1c	V1d	V2
Harzaufnahme, %		85,50	80,60	76,20	76,40	84,30
Querdehnung, %		2,30	2,35	2,35	2,25	2,50
Penetration, s		6,40	6,40	6,80	8,00	6,60
Farbwerte	L	90,63	90,92	90,63	90,50	91,06
	a	-1,37	-1,46	-1,53	-1,50	-1,33
	b	+2,95	+4,52	+5,68	+6,20	+2,49
Opazität L		92,80	94,10	94,20	94,10	93,00
Naßbruchlast mN		6,0	7,4	8,4	9,00	5,3
Steifigkeit mN	längs	48,0	56,0	67,6	77,20	41,0
	quer	27,8	32,5	38,0	43,10	26,4
Spaltfestigkeit Note		4	4	3	3	5

Patentansprüche

1. Basispapier für dekorative Beschichtungswerkstoffe aus Cellulosefasern, wenigstens einem Füllstoff sowie einem naßfest machenden Harz, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier mit einem Polyisocyanat und/oder einem modifiziertem Polyisocyanat behandelt ist.
2. Basispapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat und das modifizierte Polyisocyanat cycloaliphatisch und/oder aliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweist.
3. Basispapier nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Polyisocyanat ein polyether-modifiziertes oder ein polyestermodifiziertes Polyisocyanat ist.
4. Basispapier nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat und/oder das modifizierte Polyisocyanat nichtionisch ist.
5. Basispapier nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat und/oder das modifizierte Polyisocyanat kationisch ist.
6. Basispapier nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat und/oder modifizierte Polyisocyanat Aminogruppen enthält.
7. Basispapier nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat und/oder modifizierte Polyisocyanat in einer Menge von 0,5 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Papiermasse eingesetzt sind.
8. Basispapier nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge 2 bis 20 Gew.% beträgt, bezogen auf die Papiermasse.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 9031

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 564 912 (BAYER AG) 13.Oktober 1993 * Beispiel 5 *	1,3,4,7	D21H17/57 D21H27/26
A	FR-A-2 230 797 (BILLINGSFORS BRUKS AB) 20.Dezember 1974 * das ganze Dokument *	1	
A	US-A-5 008 359 (HUNTER FRANK R) 16.April 1991 * das ganze Dokument *	1	
A	US-A-4 606 951 (WAKASUGI KEIZO ET AL) 19.August 1986 * Ansprüche 1,3 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			D21H
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	22.März 1996	Songy, 0	
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 Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)