



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 2 050 870 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
22.04.2009 Bulletin 2009/17

(51) Int Cl.:
D21H 27/22 (2006.01)
D21H 17/36 (2006.01)
B44C 5/04 (2006.01)
D21H 17/46 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **09152072.6**

(22) Date de dépôt: **27.07.1998**

(84) Etats contractants désignés:
AT DE ES FI FR GB IT PT SE

- Godet, Jean-Yves**
41100, Pezou (FR)

(30) Priorité: **02.12.1997 FR 9715171**

(74) Mandataire: **Tanty, François**
Nony & Associés
3, rue de Penthièvre
75008 Paris (FR)

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s) initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
98940339.9 / 0 964 956

Remarques:

Cette demande a été déposée le 04-02-2009 comme demande divisionnaire de la demande mentionnée sous le code INID 62.

(71) Demandeur: **Arjowiggins**
92130 Issy Les Moulineaux (FR)

(72) Inventeurs:

- Perrin, Claude**
38850, Charavines (FR)

(54) Procédé de fabrication d'une feuille papetière décorative à capacité d'absorption en résine réduite.

(57) La présente invention concerne un procédé de fabrication par voie humide d'une feuille décorative **caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :**
- sur une machine à papier, on forme la feuille, à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose et éventuellement de fibres synthétiques, et 5 à 50 % de particules décoratives et/ou de colorants pigmentaires ou organiques et/ou de charges opacifiantes, en particulier du dioxyde de titane, en poids sec par rapport à la feuille et

éventuellement d'autres additifs usuellement employés pour ces feuilles,

- on l'essore, et éventuellement on la sèche,
- on imprègne la feuille formée par une composition en milieu aqueux comprenant au moins un polymère à caractère hydrophile,
- on essore et on sèche la feuille.

Description

[0001] L'invention concerne une feuille papetière décorative imprégnable par une résine thermodurcissable. Cette feuille est utilisée dans la fabrication des panneaux ou profilés décoratifs stratifiés. L'invention concerne aussi les feuilles décoratives imprégnées d'une résine thermodurcissable ainsi que les panneaux ou profilés décoratifs stratifiés la comportant et les procédés de fabrication des feuilles.

[0002] Depuis de nombreuses années, on emploie des panneaux ou profilés décoratifs stratifiés (encore appelés « stratifiés ») comme matériaux dans les habitations et les locaux commerciaux et industriels. Des applications typiques de tels stratifiés sont les revêtements des meubles, des dessus de table, des chaises et autres ou les revêtements de sols comme en particulier les revêtements imitant le parquet.

[0003] Il existe deux grandes sortes de « stratifiés » décoratifs : les « stratifiés » dits haute pression et les « stratifiés » dits basse pression.

[0004] On produit les stratifiés décoratifs dits haute pression à partir d'une âme constituée de feuilles imprégnées de résine. Ces feuilles sont généralement en papier kraft et ont été imprégnées d'une résine thermodurcissable, le plus souvent d'une résine phénolique.

[0005] Après avoir imprégné les feuilles de résine, on les sèche, on les découpe, puis on les empile les unes sur les autres. Le nombre de feuilles dans la pile dépend des applications et varie entre 3 et 9, mais peut être supérieur.

[0006] On place ensuite sur la pile de feuilles constituant l'âme, une feuille décorative. En général, on place au-dessus de la feuille décorative, une feuille protectrice de recouvrement, dite « overlay », dépourvue de motif et transparente dans le stratifié final, pour améliorer la résistance à l'abrasion du stratifié.

[0007] On place ensuite la pile de feuilles imprégnées dans une presse à stratifier dont les plateaux sont munis d'une tôle conférant l'état de surface au stratifié. Puis, on densifie la pile par chauffage, à une température de l'ordre de 110°C à 170°C, et par pressage, à une pression de l'ordre de 5,5 MPa à 11 MPa, pendant environ 25 à 60 minutes, pour obtenir une structure unitaire.

[0008] On fixe ensuite cette structure sur un support de base, par exemple en la collant sur ledit support tel qu'un panneau de particules agglomérées, notamment de particules de bois agglomérées.

[0009] On produit les stratifiés décoratifs dits basse pression en utilisant uniquement une feuille décorative imprégnée de résine thermodurcissable, et éventuellement une feuille overlay, que l'on stratifie directement sur le support de base tel qu'un panneau pendant un cycle court, la température étant de l'ordre de 160 à 175°C et la pression de 1,25 MPa à 3 MPa.

[0010] La feuille décorative imprégnée utilisée pour la fabrication de stratifiés est en général une feuille de papier réalisée sur machine à papier et qui comporte des fibres de cellulose et éventuellement des fibres synthétiques, les fibres de cellulose se répartissant, en poids, entre 40 à 100 %, de préférence 80 à 100 %, en fibres courtes et entre 0 à 60 %, de préférence 0 à 20 %, en fibres longues, 0,2 à 1 % en poids sec par rapport à la feuille, de préférence 0,4 à 0,5 %, d'un agent de résistance humide, et 5 à 50 %, en poids sec par rapport à la feuille, de particules décoratives par exemple des pigments iridescents, et/ou de colorants pigmentaires ou organiques, et/ou de charges opacifiantes comme le dioxyde de titane, notamment de type rutile, ladite charge opacifiante comme le dioxyde de titane étant en quantités de préférence d'au moins 15%, en général, comprises entre environ 15 à 40 % par rapport au poids de la feuille. Elle peut contenir aussi d'autres additifs usuellement employés en papeterie et en particulier des agents de rétention ou des agents spécifiques tels que des produits alcalins permettant de contrôler des caractéristiques comme le postformage.

[0011] Ces feuilles décoratives ne comportent pas d'agent de collage ni ne sont soumises à aucun traitement de surface car elles doivent être très absorbantes de la résine thermodurcissable dont elles vont être imprégnées. On peut par ailleurs imprimer un décor sur cette feuille, par exemple une imitation bois ou tout autre décor fantaisie.

[0012] Cette feuille est ensuite imprégnée d'une résine thermodurcissable mais stable thermiquement (ne jaunissant pas), le plus souvent par des résines de mélamine-formaldéhyde ou des résines d'urée-formaldéhyde, ou parfois des résines de benzoguanamine-formaldéhyde, des résines de polyester insaturé. Dans une seconde étape, la feuille imprégnée est chauffée et la résine est partiellement réticulée (thermodurcie) afin que la résine ne soit plus dans un état collant et que la feuille soit manipulable. Une telle feuille décorative imprégnée de résine partiellement réticulée est appelée, en termes de métier, « film décor » ou « film décoratif » ou encore « film mélaminé ».

[0013] Cette seconde étape est généralement réalisée en portant la feuille à des températures d'environ 110 à 140 °C et est contrôlée, de façon à ce que la résine lors de la stratification finale du film décor flue correctement dans la feuille, par la mesure du taux de volatils restant dans le film décor. En effet ce film décor comporte alors un certain pourcentage, de l'ordre de 5 à 8 %, de produits volatils (eau solvant de la résine, eau résultant de la condensation chimique de la résine, le formaldéhyde résiduel, les autres produits résiduels ...). Ces volatils représentent les composés qui seront éliminés lors de la réticulation totale de la résine, pendant la stratification du film décor.

[0014] La résine, une fois totalement thermodurcie, après stratification, apportera de la résistance de surface au stratifié final (résistance à l'abrasion, résistance à la salissure, à la vapeur d'eau et aux agents chimiques comme les solvants, les acides et les bases, etc...).

[0015] Par ailleurs, cette feuille, une fois stratifiée, doit avoir une tenue à la lumière très élevée car elle est exposée en quasi-permanence aux rayonnements lumineux de par son usage de recouvrement de surface; les composés qui la constituent doivent donc être sélectionnés de manière à obtenir cette tenue lumière, de préférence supérieure ou égale à 6 sur l'échelle des bleus selon la norme ISO 4586-2.16.

5 [0016] De plus, cette feuille doit permettre d'obtenir un film décor opaque après stratification. Il est en effet important que l'on ne voit pas le support de base et/ou les feuilles de papier kraft sur lequel ou lesquelles on a stratifié la feuille décorative imprégnée, à travers ladite feuille, afin qu'il n'y ait pas d'interférence avec le décor de la feuille. Il faut donc avoir une feuille décorative donnant le plus d'opacité possible.

10 [0017] Dans le cas d'un décor blanc, pour lequel on utilise une charge opacifiante très blanche comme le dioxyde de titane, on est alors contraint d'utiliser de grandes quantités de charges comme le dioxyde de titane (environ 40 % en poids par rapport à la feuille) pour obtenir cette opacité. En effet, après imprégnation et stratification, seul le dioxyde de titane apporte de l'opacité car, du fait que la cellulose présente un indice de réfraction proche de celui de la résine, les fibres de cellulose sont rendues transparentes, et cela d'autant plus que la quantité de résine est importante.

15 [0018] Il faut donc mettre le plus possible de charge comme le dioxyde de titane mais ceci est onéreux et défavorable aux caractéristiques mécaniques de la feuille.

[0019] Pour réduire le coût du film décor, on cherche à minimiser la quantité de résine absorbée par la feuille tout en conservant les qualités mécaniques et de résistance de surface au stratifié décoratif que la résine thermodurcissable lui apporte.

20 [0020] Ce problème est notamment important dans le cas des panneaux ou profilés décoratifs stratifiés basse pression car la feuille décorative imprégnée est directement stratifiée sur le panneau support.

[0021] Dans la demande de brevet EP 0 677 401 on a traité ces problèmes en proposant une feuille décorative comportant un agent de collage et en créant de préférence un gradient d'absorption de la résine thermodurcissable, de manière à ce que la partie supérieure de la feuille soit plus riche en résine que la partie inférieure interne au stratifié. L'agent de collage, grâce à son effet hydrophobe, évite que la résine d'imprégnation pénètre complètement dans la feuille. L'agent de collage est ajouté en masse ou en surface et de façon différentielle ou en constituant deux jets, le jet inférieur comportant l'agent de collage.

[0022] Cependant on a remarqué que cette dernière solution est difficile à mettre en œuvre, ne permet pas toujours un fluage uniforme de la résine dans la feuille et peut entraîner des défauts d'aspect du panneau décoratif stratifié, notamment dans le cas des panneaux décoratifs stratifiés basse pression.

30 [0023] L'invention vise à résoudre ces problèmes et a donc pour but de fournir une feuille papetière décorative utilisable dans les stratifiés décoratifs, ladite feuille conduisant à une opacité élevée du stratifié décoratif final et permettant d'obtenir un stratifié décoratif sans défauts d'aspect.

[0024] La demanderesse a trouvé que le but de l'invention est atteint si la feuille papetière présente une valeur du degré COBB₆₀ d'absorption d'eau de la feuille, déterminé selon la norme ISO 535, inférieure au grammage de la feuille et ce d'au plus de 40 % alors que les feuilles selon l'art antérieur et sans agent de collage étant composées quasi-essentiellement de fibres de cellulose, ont toujours un degré COBB₆₀ d'absorption d'eau égal ou supérieur à leur grammage.

[0025] Il semble qu'ainsi la mouillabilité de la feuille est conservée et donc que la résine thermodurcissable se répartit uniformément dans la feuille et que par ailleurs la capacité d'absorption de la feuille en résine thermodurcissable est réduite.

40 [0026] Plus précisément, l'invention fournit une feuille papetière décorative imprégnable par une résine thermodurcissable comprenant de 5 à 50 % en poids sec par rapport à la feuille de particules décoratives et/ou de colorants pigmentaires ou organiques et/ou de charges opacifiantes, en particulier du dioxyde de titane, caractérisée par le fait que la valeur du degré COBB₆₀ d'absorption d'eau de la feuille, déterminé selon la norme ISO 535 (eau, 1 minute, 23°C) est inférieure au grammage de la feuille et ce d'au plus 40 %, et plus particulièrement d'au moins 5%.

[0027] De préférence, la valeur du degré COBB₆₀ est inférieure de 10 à 35 % au grammage de ladite feuille.

[0028] Dans un mode de réalisation avantageux, la feuille comprend une composition d'au moins un polymère à caractère hydrophile. Le caractère hydrophile de la composition peut provenir de la nature chimique dudit polymère lui-même ou des agents émulsifiants lorsque ledit polymère est un polymère non hydrosoluble utilisé sous forme d'une dispersion aqueuse.

[0029] Le caractère hydrophile de ladite composition ou dudit polymère est donc contrôlé (ni trop élevé, ni trop faible) de manière à diminuer le degré COBB₆₀ d'absorption d'eau selon les limites mentionnées ci-dessus, à savoir une diminution d'au plus 40% par rapport au grammage de ladite feuille.

55 [0030] Le caractère hydrophile de ladite composition ou dudit polymère permet également de diminuer le degré COBB₆₀ d'absorption d'eau de la feuille, déterminé selon la norme ISO 535 (eau, 1 minute, 23°C) et ce d'au plus 35% par rapport au degré COBB₆₀ d'absorption d'eau d'une même feuille ne contenant pas ladite composition ou ledit polymère, de préférence d'au moins 5%.

[0031] La présente invention fournit donc également une feuille papetière décorative imprégnable par une résine

thermodurcissable comprenant de 5 à 50 % de particules décoratives et/ou de colorants pigmentaires et/ou organiques ou de charges opacifiantes, en particulier du dioxyde de titane, en poids sec par rapport à la feuille, caractérisée par le fait qu'elle comprend une composition d'au moins un polymère à caractère hydrophile et le degré COBB₆₀ d'absorption d'eau de la feuille, déterminé selon la norme ISO 535 est inférieur d'au plus 35 % par rapport au degré COBB₆₀ d'absorption d'eau d'une même feuille ne contenant pas de dit(s) polymère(s).

5 [0032] De préférence, le grammage de la feuille contenant ladite composition polymérique est de 50 à 150 g/m², de préférence, de 60 à 100 g/m².

[0033] Selon un cas particulier, la feuille comprend de 4 à 20% en poids de dit(s) polymère(s) par rapport à la feuille, notamment de 2 à 10 g/m² en poids sec de dit(s) polymère(s).

10 [0034] De préférence, ladite composition comprend un polymère non hydrosoluble en dispersion aqueuse.

[0035] De préférence encore, ledit polymère non hydrosoluble est un polymère à caractère hydrophile. Comme polymère non hydrosoluble à caractère hydrophile, on peut citer les polymères choisis parmi les polymères d'acétate de vinyle et en particulier les copolymères d'acétate de vinyle et d'acétate de butyle, les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène, ou les copolymères d'esters acryliques, en particulier les copolymères d'acétate d'éthyle d'acrylonitrile et de méthacrylate ou encore leurs mélanges. D'autres polymères non hydrosolubles à caractère hydrophile connus comme liant, bien qu'il ne s'agisse pas selon la présente invention de l'effet technique recherché, peuvent être compatibles avec l'application selon la présente invention, notamment s'ils n'altèrent pas la bonne tenue à la lumière du stratifié décoratif, celle-ci étant de préférence supérieure ou égale à 6 sur l'échelle des bleus selon la norme ISO - 4586-2.16.

15 [0036] On peut également utiliser une composition polymérique comprenant en mélange une dispersion aqueuse d'un polymère non hydrosoluble et une solution aqueuse d'un polymère hydrosoluble, notamment un polymère poly (alcool de vinyle).

20 [0037] Plus particulièrement, la composition peut comprendre 80 à 95% en poids sec d'un polymère non hydrosoluble et de 5 à 20% en poids sec de polymère hydrosoluble. Ledit polymère hydrosoluble peut contribuer à améliorer l'uniformité de l'aspect et de la résistance à la vapeur d'eau du panneau final et à réduire le temps d'imprégnation de la feuille par la résine thermodurcissable.

25 [0038] Ledit polymère est avantageusement introduit dans la feuille par un procédé d'imprégnation notamment à l'aide d'une presse encolleuse contenant ledit polymère en milieu aqueux. Tout autre moyen d'application permettant une bonne pénétration de la feuille par le polymère peut aussi être employé. La composition de traitement peut contenir aussi des additifs usuels en papeterie notamment des agents régulateurs de la viscosité et des agents anti-mousse.

30 [0039] L'extrait sec de la composition et sa viscosité sont réglés par l'homme du métier en fonction du moyen d'application utilisé et de la quantité dudit polymère à introduire dans la feuille.

[0040] Eventuellement ledit polymère peut être ajouté en masse, dans le cuvier d'une machine à papier.

[0041] De préférence les charges opacifiantes sont des pigments de dioxyde de titane et ils sont présents à un taux de 20 à 45 % en poids sec de la feuille plus particulièrement de 30 à 40%. D'autres charges blanches peuvent être utilisées comme le kaolin ou le talc, soit en complément avec le dioxyde de titane soit en mélange avec des colorants pigmentaires.

35 [0042] Dans un mode de réalisation, la feuille de papier selon l'invention comprend :

- 40 - des fibres cellulosiques et éventuellement des fibres synthétiques, les fibres de cellulose se répartissant en poids entre 40 à 100 %, de préférence 80 à 100 %, en fibres courtes et entre 0 à 60 %, de préférence 0 à 20 %, en fibres longues,
- 0,2 à 1 %, de préférence 0,4 à 0,5 %, d'un agent de résistance humide en poids sec par rapport à la feuille.

45 [0043] L'invention fournit aussi une feuille papetière décorative imprégnée d'une résine thermodurcissable partiellement réticulée (film décor) qui se caractérise par le fait qu'elle comporte ladite feuille décorative avec ledit polymère et qu'elle contient en résine thermodurcissable au plus 50 %, de préférence au moins 40%, de préférence encore au moins 45 % en poids par rapport au poids de la feuille imprégnée de résine, composés volatils compris.

50 [0044] La feuille décorative imprégnée selon l'invention peut aussi se caractériser en ce qu'elle contient en résine thermodurcissable au plus 50 %, de préférence au moins 40%, de préférence encore au moins 45 %, en poids par rapport au poids de la feuille imprégnée de résine, composés volatils compris et un taux de dioxyde de titane inférieur à 40 % en poids sec de la feuille, de préférence inférieur à 35 %, et présentant une opacité identique à celle d'une feuille décorative de même grammage avant imprégnation par ladite résine et contenant un taux de dioxyde de titane d'au moins 40 % en poids sec de la feuille et plus de 50 % de dite résine par rapport au poids de la feuille imprégnée de résine, composés volatils compris.

55 [0045] En particulier la résine thermodurcissable est choisie parmi les résines mélamine-formaldéhyde, les résines urée-formaldéhyde ou parmi les résines benzoguanamine-fomialdéhyde, les résines de polyester insaturé ou leurs mélanges.

[0046] La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication par voie humide de ladite feuille

décorative qui se caractérise en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- sur une machine à papier, on forme une feuille, à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose et éventuellement de fibres synthétiques, et 5 à 50 % en poids sec par rapport à la feuille de particules décoratives et/ou de colorants pigmentaires ou organiques et/ou de charges opacifiantes, en particulier du dioxyde de titane et éventuellement d'autres additifs usuellement employés pour ces feuilles,
- on l'essore, et éventuellement on la sèche,
- on imprègne la feuille formée, à l'aide d'une presse encolleuse, par une composition en milieu aqueux contenant un ou plusieurs desdits polymères,
- on essore et on sèche la feuille.

[0047] Selon un cas particulier, le procédé comprend les étapes suivantes :

- sur une machine à papier, on forme une feuille, à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose et éventuellement de fibres synthétiques, ces fibres se répartissant entre 40 à 100 %, de préférence 80 à 100 %, en fibres courtes et entre 0 à 60 %, de préférence 0 à 20 %, en fibres longues, 0,2 à 1 %, de préférence 0,4 à 0,5 %, d'un agent de résistance humide en poids sec par rapport à la feuille, et 5 à 50 % en poids sec par rapport à la feuille de particules décoratives et/ou de colorants pigmentaires ou organiques et/ou de charges opacifiantes, en particulier du dioxyde de titane et éventuellement d'autres additifs usuellement employés pour ces feuilles,
- on l'essore, et éventuellement on la sèche,
- on imprègne la feuille formée, à l'aide d'une presse encolleuse, par 4 à 20 % en poids sec par rapport à la feuille, notamment 2 à 10 g/m² en poids sec, d'une composition en milieu aqueux contenant un ou plusieurs desdits polymères, l'extrait sec de la composition étant notamment compris entre 5 et 20 % en poids,
- on essore et on sèche la feuille.

[0048] Selon un cas particulier, l'invention fournit aussi un procédé de fabrication d'une feuille décorative imprégnée d'une résine thermodurcissable partiellement réticulée (film décoratif) qui se caractérise en ce qu'on utilise une feuille papetière telle que précédemment décrite, que l'on imprègne ladite feuille avec une résine thermodurcissable et que l'on réticule partiellement la résine, le taux de composés volatils étant compris entre 5 et 8 % en poids de la feuille.

[0049] L'invention a aussi pour objet un panneau ou profilé décoratif stratifié qui se caractérise par le fait qu'il comporte comme feuille décorative une feuille comme décrite précédemment.

[0050] En particulier, ce panneau ou profilé décoratif stratifié est un stratifié basse pression qui peut être réalisé classiquement comme décrit en introduction.

[0051] L'invention permet donc de réduire la demande en résine thermodurcissable et d'améliorer l'opacité du film décor tout en conservant des propriétés satisfaisantes au stratifié final comme le montrent les exemples non limitatifs suivants :

EXEMPLES :

40 EXEMPLE 1 TÉMOIN COMPARATIF:

[0052]

Etape 1 : On réalise une feuille de papier témoin selon l'art antérieur :

Sur une machine à papier de type Foudrinier, on réalise une feuille de papier en mélangeant en masse, à une suspension de fibres de cellulose en milieu aqueux, 0,5 % par rapport à la feuille d'un agent de résistance humide (une résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine), des pigments de dioxyde de titane en quantités telles qu'ils soient présents à raison d'environ 40 % dans le papier. Le taux de dioxyde de titane est déterminé par le taux de cendres à 800°C, le dioxyde de titane étant le seul composé minéral donc incombustible dans le papier, en dehors des résidus dans la pâte (en quantités très faibles). On forme et on sèche la feuille.

Etape 2 : A l'aide d'une imprégnatrice de laboratoire, on imprègne la feuille avec un mélange de résines thermodurcissables (urée-formaldéhyde, mélamine-formaldéhyde) en solution aqueuse. Ensuite on réticule (thermodurcit) partiellement la résine pour obtenir une résine avec un taux de composés volatils de 6,5 % en poids.

Le taux de volatils est déterminé en chauffant la feuille imprégnée de résine à 160°C pendant cinq minutes, il correspond au rapport de la différence entre le poids de la feuille à la sortie de l'étuve et son poids avant l'entrée en étuve rapportée au poids de la feuille avant l'entrée en étuve.

Etape 3 : On réalise, en laboratoire, un stratifié en appliquant la feuille obtenue sur un panneau de particules et en soumettant l'ensemble à une température de 180 °C pendant une minute sous une pression de 2,5 MPa.

EXEXPLE 2 COMPARATIF:

[0053]

- 5 Etape 1 : on reprend une feuille de papier de base selon l'étape 1 de l'exemple 1 mais on l'imprègne en presse-encolleuse avec une composition aqueuse comportant un polymère à caractère hydrophobe, utilisé sous forme d'une dispersion aqueuse stable. Il s'agit d'un copolymère d'acrylate de butyle et de styrène. L'extrait sec de cette composition est de 10% en poids.
On sèche la feuille.
- 10 On procède aux étapes 2 et 3 comme à l'exemple 1.
Lorsqu'on procède à l'étape 2 d'imprégnation avec la résine thermodurcissable, la feuille s'imprègne mal et après l'étape 3 on constate que le stratifié obtenu a un aspect moucheté.
Le degré d'absorption d'eau COBB₆₀ de la feuille est passé de 73 g/m² à 29 g/m² soit une diminution de 60 %; il est nettement inférieur à celui de la feuille témoin et est donc trop faible pour que la feuille s'imprègne correctement 15 et permette de réaliser des panneaux décoratifs d'aspect correct.

EXEMPLE 3 :

[0054]

- 20 Etape 1 : on reprend une feuille de papier de base selon l'étape 1 de l'exemple 1 mais on l'imprègne en presse-encolleuse avec une composition aqueuse comportant un mélange d'une dispersion aqueuse d'un polymère non hydrosoluble à caractère hydrophile, connu comme liant, et d'une solution de poly(alcool de vinyle). Le polymère non hydrosoluble est un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène. L'extrait sec de cette composition est de 10% en poids. L'extrait sec de cette composition comprend 10% en poids dudit polymère hydrosoluble et 90% en poids dudit polymère non hydrosoluble.
On sèche la feuille.
Puis on procède à l'étape 2 d'imprégnation avec la résine thermodurcissable et à l'étape 3 de stratification comme à l'exemple 1.
- 30

EXEMPLE 4 :

[0055]

- 35 Etape 1 : on reprend une feuille de papier de base selon l'étape 1 de l'exemple 1 mais on l'imprègne en presse-encolleuse avec une composition aqueuse comportant un polymère à caractère hydrophile, connu comme liant, utilisés sous forme d'une dispersion aqueuse stable. Ce polymère est un copolymère d'acétate de vinyle et d'acétate de butyle. L'extrait sec de cette composition est de 10% en poids.
On sèche la feuille.
- 40 Puis on procède à l'étape 2 d'imprégnation avec la résine thermodurcissable et à l'étape 3 de stratification comme à l'exemple 1.

EXEMPLE 5 :

[0056]

- 45 Etape 1 : on reprend une feuille de papier de base selon l'étape 1 de l'exemple 1 mais on l'imprègne en presse-encolleuse avec une composition aqueuse comportant un mélange d'une dispersion aqueuse d'un polymère non hydrosoluble à caractère hydrophile, connu comme liant et d'une solution aqueuse de poly(alcool de vinyle). Ce polymère non hydrosoluble est un copolymère d'esters acryliques (copolymères d'acétate d'éthyle, d'acrylonitrile et d'un méthacrylate). L'extrait sec de cette composition est de 10% en poids.
L'extrait sec de cette composition comprend 10% en poids dudit polymère hydrosoluble et 90% en poids dudit polymère non hydrosoluble.
On sèche la feuille.
- 55 Puis on procède à l'étape 2 d'imprégnation avec la résine thermodurcissable et à l'étape 3 de stratification comme à l'exemple 1

EXEMPLE 6 COMPARATIF :**[0057]**

- 5 **Etape 1 :** on reprend une feuille de papier de base selon l'étape 1 de l'exemple 1 mais on l'imprègne en presse-encolleuse avec une composition aqueuse comportant un polymère à caractère très hydrophile. Il s'agit d'un poly(alcool de vinyle) en solution aqueuse. L'extrait sec de cette composition est de 10% en poids.
 On sèche la feuille.
 On procède aux étapes 2 et 3 comme à l'exemple 1.
 10 Dans cet exemple, on n'a pas pu diminuer la demande en résine. Le degré d'absorption d'eau COBB₆₀ de la feuille est supérieur à son grammage et a augmenté par rapport au degré COBB₆₀ du témoin.

Résultats :

- 15 **[0058]** Les données et résultats des tests relatifs à ces exemples 1 à 6 sont présentés dans le Tableau 1. Ces exemples montrent, qu'à taux de dioxyde de titane par mètre carré constant, les papiers imprégnés par un polymère ne diminuant le degré COBB₆₀ d'absorption d'eau de la feuille, déterminé selon la norme ISO 535, qu'au maximum de 40 % par rapport au grammage de la feuille, et plus particulièrement qu'au maximum de 35 % par rapport au degré COBB₆₀ d'absorption d'eau d'une même feuille non encore imprégnée par ledit polymère, ont une demande en résine diminuée par rapport au papier témoin non traité et que leur opacité sur panneau stratifié est supérieure au témoin et que l'aspect du stratifié obtenu n'est pas altéré.

EXEMPLE 7 TEMOIN et EXEMPLE 8 :

- 25 **[0059]** L'exemple 8 est réalisé selon l'exemple 3 avec la même composition aqueuse du copolymère hydrophile acétate de vinyle et d'éthylène et du polymère poly(alcool de vinyle).
 L'exemple 7 témoin est un papier réalisé dans les conditions de l'exemple 1.
 Les données et les résultats des tests relatifs à ces exemples sont présentés dans le Tableau 2.
 30 Par ailleurs on a vérifié que la résistance à l'abrasion du stratifié selon l'exemple 8 traité avec un polymère hydrophile n'est pas ou très peu altérée. On vérifie aussi qu'il n'apparaît pas de fissurations à la surface du stratifié et que le stratifié a une bonne résistance à l'arrachage.
 L'exemple 8 traité par un polymère hydrophile montre que la demande en résine est diminuée pour la feuille traitée avec un polymère hydrophile par rapport à la feuille non traitée, l'opacité ayant par ailleurs été améliorée.
 35 La comparaison de l'exemple 8 traité par le polymère hydrophile avec l'exemple 7 témoin montre qu'à grammage comparable on utilise moins de dioxyde de titane au mètre carré tout en ayant une opacité comparable.
 Le traitement avec le polymère hydrophile permet donc de diminuer la demande en résine d'une feuille et le taux de dioxyde de titane tout en obtenant un film décor ayant une bonne opacité après stratification et un stratifié d'aspect uniforme. Par ailleurs les caractéristiques de résistance de surface du stratifié sont restées à un bon niveau.

40 DESCRIPTION ET CONDITIONS DE REALISATION DES TESTS :**[0060]**

- Le grammage des feuilles est déterminé selon la norme ISO 536 après conditionnement selon la norme ISO 187. Il s'agit du grammage de la feuille traitée par ledit polymère mais avant imprégnation de la résine.
- Le degré d'absorption d'eau, noté COBB₆₀, est déterminé selon la norme ISO 535 (1 minute, eau, 230°C).
- Le Delta (COBB₆₀ -Grammage), exprimé en pour cent, correspond à la différence entre le degré COBB₆₀ d'un échantillon et le grammage du même échantillon, divisée par ce grammage.
- Le Delta (COBB₆₀ -Témoin), exprimé en pour cent, correspond à la différence entre le degré COBB₆₀ d'un échantillon, avant et après traitement avec ledit polymère, divisée par le degré COBB₆₀ de la feuille non traitée (témoin).
- La reprise est la reprise sèche c'est-à-dire la quantité de la composition dudit polymère dont a été imprégnée la feuille et exprimée en poids sec de la composition (en gramme) par mètre carré de la feuille.
- La perméabilité à l'air, méthode porosité Gurley, est déterminée selon la norme ISO 5636-5R (1990).
- La demande en résine est la quantité de résine thermodurcissable nécessaire à introduire dans la feuille pour obtenir, après stratification sur panneau, un test au graphite supérieur ou égal à 4,5. Cette demande est exprimée en pour cent et représente le rapport du poids de résine thermodurcissable absorbée au poids de la feuille imprégnée de la résine, la résine contenant 6,5% de volatils.
- La teneur en cendres à 800°C est déterminée selon la norme française NF-Q-03.047 (Nov. 1971). Les tests suivants

sont réalisés sur le film décor (feuille imprégnée de résine) stratifié sur un panneau de particules :

- Le test au graphite est réalisé comme suit : on mélange du graphite en poudre avec une huile de façon à former une pâte. On étale cette pâte sur la face apparente du film décor. On nettoie ensuite le panneau avec une éponge humide imprégnée d'un détergent. On compare la surface nettoyée avec une échelle témoin. L'échelle va de 1 à 6, 1 étant la plus basse note. On estime que la note minimale acceptable est de 4,5.

Ce test au graphite permet d'apprécier la porosité du film décor après stratification et donc sa résistance à la salissure. Cette caractéristique dépend de plusieurs paramètres dont le taux de volatils dans la résine, la stratification, la feuille décorative. La présente invention fournit des stratifiés présentant une note d'au moins 5 sur l'échelle du Test au graphite.

- L'opacité est déterminé sur la face apparente du film décor comme suit : sur un spectrophotomètre ELREPHO 2000, sous l'illuminant C et sous un angle d'observation de 10 degrés, on mesure le coefficient de réflexion du film décoratif stratifié R_0 et le coefficient de réflexion R_∞ de quatre films stratifiés sur le panneau qui donnent une opacité totale. L'opacité de l'échantillon est donnée par le rapport entre ces deux coefficients R_0 / R_∞ et est exprimée en pour cent.
- La présente invention fournit des feuilles décoratives présentant une opacité supérieure ou égale à environ 90%.
- L'aspect du stratifié est apprécié visuellement selon une échelle de 1 à 5, la note 1 correspondant à un aspect très mauvais (moucheté) et la note 5 a un aspect parfaitement uniforme. La présente invention fournit des stratifiés d'aspect avec une note supérieure ou égale à 3,5.
- La tenue lumière, réalisée selon la norme 1S0 4586-2.16 selon l'échelle des bleus. La présente invention fournit des feuilles décoratives qui une fois stratifiées présente une tenue à la lumière supérieure ou égale à 6 sur l'échelle des bleus.
- Le test à la vapeur d'eau, réalisé selon la norme BS 7331 selon une échelle de notes de 1 à 5, la note 1 correspondant à la présence de cloques et la note de 5 à aucune altération. La présente invention fournit des feuilles décoratives avec une note supérieure ou égale à 3.
- Le test aux fissurations, réalisé selon la norme NF-B-51281 : après un vieillissement accéléré à 70°C pendant 24 heures, on regarde si des fissurations sont apparues.
- Le test à l'arrachage, réalisé selon la norme NF-B-51283.
- La résistance à l'abrasion TABER du stratifié, déterminée selon la norme NF-EN-483-2.

La résistance à l'abrasion des stratifiés selon l'invention n'est pas altérée ou très peu altérée. H n'apparaît pas de fissurations à leur surface et ils ont une bonne résistance à l'arrachage.

TABLEAU 1

| | Exemple 1 comparatif (témoin) | Exemple 2 comparatif | Exemple 3 | Exemple 4 | Exemple 5 | Exemple 6 comparatif |
|--|-------------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------|
| reprise (g/m ²) | 0 | 6 | 4,5 | 5 | 5 | 5,2 |
| grammage (g/m ²) | 72 | 78 | 76,5 | 77 | 77 | 77,2 |
| épaisseur (μm) | 86 | 88 | 90 | 87,5 | 86,5 | 2 |
| Porosité Gurley (s) | 20 | 81 | 77 | 36 | 52 | 21 |
| COBB ₆₀ (g/m ²) | 73 | 29 | 52 | 48 | 50 | 80 |
| Delta(COBB ₆₀ -grammage) (%) | +1,3 | -62,8 | -32,0 | -37,7 | -35,0 | +3,6 |
| Delta(COBB ₆₀ -Témoin) (%) | 0 | -60 | -28,7 | -34,2 | -31,5 | +9,5 |
| Taux de TiO ₂ (g/m ²) | 29,5 | 29,5 | 29,5 | 29,5 | 29,5 | 29,5 |
| Taux de cendres (%) | 41 | 37,8 | 38,5 | 38,3 | 38,3 | 38,2 |
| Demande de résine (%) | 53 | 43 | 49 | 46 | 49 | 53 |

(suite)

| | Exemple 1 comparatif (témoin) | Exemple 2 comparatif | Exemple 3 | Exemple 4 | Exemple 5 | Exemple 6 comparatif |
|----|--------------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------|
| 5 | Teste au graphite (face décor) | 4,5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 10 | Opacité sur panneau (%) | 90,5 | 96,3 | 93,2 | 94,5 | 93,5 |
| 15 | Aspect du stratifié | 4 | 2 | 4 | 3,5 | 4 |
| | Tenue lumière | ≥ 6 | ≥ 6 | ≥ 6 | ≥ 6 | - |
| | Résistance à la vapeur d'eau | 5 | 3 | 4 | 3 | - |
| | | | | | 4 | - |

TABLEAU 2

| | | Exemple 7 (témoin) | Exemple 8 | |
|----|---|--------------------|-----------|------|
| 20 | Reprise (g/m ²) | 0 | 0 | 5,6 |
| 25 | Grammage (g/m ²) | 80 | 74,7 | 78,9 |
| 30 | Epaisseur (μm) | 118 | 115 | 111 |
| | Porosité Gurley moyenne(s) | 16 | 12,3 | 30 |
| | Taux de cendres (%) | 40 | 34,2 | 32,7 |
| | Taux de dioxyde de titane (g/m ²) | 32 | 25,5 | 25,8 |
| | Demande en résine (%) | 55 | 55 | 49 |
| | Opacité sur panneau | 90 | 87,9 | 89,9 |

Revendications

1. Procédé de fabrication par voie humide d'une feuille décorative **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes :
 - sur une machine à papier, on forme la feuille, à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose et éventuellement de fibres synthétiques, et 5 à 50 % de particules décoratives et/ou de colorants pigmentaires ou organiques et/ou de charges opacifiantes, en particulier du dioxyde de titane, en poids sec par rapport à la feuille et éventuellement d'autres additifs usuellement employés pour ces feuilles,
 - on l'essore, et éventuellement on la sèche,
 - on imprègne la feuille formée par une composition en milieu aqueux comprenant au moins un polymère à caractère hydrophile,
 - on essore et on sèche la feuille.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit polymère est introduit dans la feuille par un procédé d'imprégnation à l'aide d'une presse encolleuse.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la valeur du degré COBB₆₀ d'absorption d'eau de la feuille, déterminé selon la norme ISO 535 est inférieure au grammage de ladite feuille et ce d'au plus 40%.
4. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'on** imprègne la feuille formée, à l'aide de ladite presse encolleuse, par 4 à 20 % en poids sec par rapport à la feuille, notamment entre 2 à 10 g/m² en poids sec, de ladite

composition contenant ledit polymère à caractère hydrophile, l'extrait sec de la composition étant compris entre 5 et 20 % en poids.

5. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la valeur dudit degré COBB₆₀ est inférieure d'au moins 5 % au grammage de ladite feuille.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la valeur dudit degré COBB₆₀ est inférieure de 10 à 35 % au grammage de ladite feuille.
10. 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la feuille est formée à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose et éventuellement de fibres synthétiques, ces fibres se répartissant entre 40 et 100 %, de préférence 80 à 100 %, en fibres courtes et entre 0 et 60 %, de préférence 0 à 20 %, en fibres longues, 0,2 à 1 %, de préférence 0,4 à 0,5 %, d'un agent de résistance humide en poids sec par rapport à la feuille, et 5 à 50 % en poids sec par rapport à la feuille de particules décoratives et/ou de colorants pigmentaires ou organiques et/ou de charges opacifiantes, en particulier du dioxyde de titane et éventuellement d'autres additifs usuellement employés pour ces feuilles.
15. 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le grammage de la feuille est de 50 à 150 g/m², de préférence de 60 à 100 g/m².
20. 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition comprend un polymère non hydrosoluble à caractère hydrophile.
25. 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition comporte deux polymères à caractère hydrophile comprenant de 80 à 95 % en poids sec d'un polymère non hydrosoluble, et 5 à 20 % en poids sec d'un polymère hydrosoluble.
30. 11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** ledit polymère hydrosoluble est le poly(alcool de vinyle).
35. 12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, **caractérisé par le fait que** lesdits polymères non hydrosolubles à caractère hydrophile sont choisis parmi les polymères d'acétate de vinyle, les copolymères d'acétate de vinyle, les copolymères d'esters acryliques, et leurs mélanges.
40. 13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** lesdits polymères sont choisis parmi les copolymères d'acétate de vinyle et d'acétate de butyle, les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène et les copolymères d'acétate d'éthyle, d'acrylonitrile et de méthacrylate.
45. 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les charges opacifiantes sont des pigments de dioxyde de titane et qu'ils sont présents à un taux de 20 à 45 % en poids sec par rapport au poids de la feuille.
50. 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le taux de dioxyde de titane est de 30 à 40 % en poids sec par rapport au poids de la feuille.

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 09 15 2072

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC) |
|---|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | |
| X | US 2 943 013 A (ARLEDTER HANNS F) 28 juin 1960 (1960-06-28) * colonne 1, ligne 1 - colonne 2, ligne 2; exemples * * colonne 2, ligne 62 - colonne 3, ligne 7 * * colonne 3, ligne 29 - ligne 51 * * colonne 4, ligne 33 - ligne 38 * * colonne 5, ligne 35 - colonne 62 * | 1 | INV. D21H27/22 B44C5/04 |
| A | * le document en entier * ----- | 2-15 | ADD. D21H17/36 D21H17/46 |
| A,D | EP 0 677 401 A (MEAD CORP) 18 octobre 1995 (1995-10-18) * exemples * | 1-15 | |
| A | US 4 458 062 A (BLASING ELMER P ET AL) 3 juillet 1984 (1984-07-03) * le document en entier * | 1-15 | |
| A | US 5 213 883 A (MEHTA MAHENDRA) 25 mai 1993 (1993-05-25) ----- | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) |
| | | | D21H B44C |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| 4 | Lieu de la recherche Munich | Date d'achèvement de la recherche 12 mars 2009 | Examinateur Naeslund, Per |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 09 15 2072

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-03-2009

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|--|------------------------|
| US 2943013 | A | 28-06-1960 | AUCUN | | |
| EP 0677401 | A | 18-10-1995 | DE 69517362 D1 | | 13-07-2000 |
| | | | DE 69517362 T2 | | 15-02-2001 |
| US 4458062 | A | 03-07-1984 | AU 560900 B2 | | 16-04-1987 |
| | | | AU 2452884 A | | 23-08-1984 |
| | | | BR 8400551 A | | 18-09-1984 |
| | | | CA 1201846 A1 | | 11-03-1986 |
| | | | EP 0118674 A2 | | 19-09-1984 |
| | | | ES 8504855 A1 | | 16-07-1985 |
| | | | IN 161047 A1 | | 26-09-1987 |
| | | | JP 59155420 A | | 04-09-1984 |
| | | | NZ 207051 A | | 23-01-1987 |
| | | | ZA 8401043 A | | 26-09-1984 |
| US 5213883 | A | 25-05-1993 | AUCUN | | |

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 0677401 A [0021]