

(19)



(11)

EP 3 026 175 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.06.2016 Patentblatt 2016/22

(21) Anmeldenummer: **14195070.9**

(22) Anmeldetag: **27.11.2014**

(51) Int Cl.:
D21H 17/47 ^(2006.01) **D21H 17/51** ^(2006.01)
D21H 17/63 ^(2006.01) **D21H 17/67** ^(2006.01)
D21H 17/69 ^(2006.01) **D21H 19/36** ^(2006.01)
D21H 21/26 ^(2006.01) **G03G 7/00** ^(2006.01)
B32B 29/06 ^(2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **Schoeller Technocell GmbH & Co. KG
49086 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:
• **Skotkin, Marina
49078 Osnabrück (DE)**
• **Overberg, Andreas, Dr.
49078 Osnabrück (DE)**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack
Patent- & Rechtsanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)**

(54) **Papier mit hoher Deckkraft**

(57) Ein Papier oder ein Dekorhoppapier für dekorative Beschichtungswerkstoffe enthält Pigment-Harzteilchen, die ein trägerfreies Pigment und ein gehärtetes Harz enthalten und eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 30 µm aufweisen, und liefert eine hohe Opazität.

EP 3 026 175 A1

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Papier, insbesondere auch ein Dekorroh papier, für Anwendungen, bei denen eine hohe Opazität des Papiers erforderlich ist, und unter Verwendung des Dekorroh papiers hergestellte dekorative Beschichtungswerkstoffe.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

10 **[0002]** Dekorative Beschichtungswerkstoffe, sogenannte Dekorpapiere oder Dekorfolien, werden vorzugsweise zur Oberflächenbeschichtung bei der Möbelherstellung und im Innenausbau, insbesondere Laminatböden, eingesetzt. Unter Dekorpapier/Dekorfolie versteht man kunstharzgetränkte oder kunstharzgetränkte und oberflächenbehandelte, bedruckte oder unbedruckte Papiere. Dekorpapiere/Dekorfolien werden mit einer Trägerplatte verleimt oder verklebt.

15 **[0003]** Je nach Art des Imprägniervorgangs unterscheidet man zwischen Dekorpapieren/Dekorfolien mit durchimprägniertem Papierkern und sogenannten Vorimprägnaten, bei denen das Papier in der Papiermaschine online oder offline nur teilweise imprägniert wird. Keines der bislang bekannten Vorimprägnate, die formaldehydhaltige duroplastische Harze oder formaldehydarme Bindemittel auf Acrylatbasis enthalten, erfüllt alle an sie gestellten Anforderungen wie gute Bedruckbarkeit, hohe Spaltfestigkeit, gute Verklebbarkeit und gute Lackierbarkeit.

20 **[0004]** Für das Aufkleben der Dekorfolien auf Holzwerkstoffe wie Spanplatten oder MDF-Platte werden üblicherweise Harnstoffleime oder Polyvinylacetat (PVAC)-Leime eingesetzt.

25 **[0005]** Schichtpressstoffe (High Pressure Laminates) sind Laminates, die durch Verpressen mehrerer imprägnierter, aufeinander geschichteter Papiere entstehen. Der Aufbau dieser Schichtpressstoffe besteht im allgemeinen aus einem höchste Oberflächenbeständigkeit erzeugenden transparenten Auflageblatt (Overlay), einem harzgetränkten Dekorpapier und einem oder mehreren phenolbehandelten Kraftpapieren. Als Unterlage hierfür werden beispielsweise Hartfaser- und Holzspanplatten sowie Sperrholz eingesetzt.

[0006] Bei den nach dem Kurztaktverfahren hergestellten Laminaten (Low Pressure Laminates) wird das mit Kunstharz getränkte Dekorpapier direkt mit einer Unterlage, beispielsweise einer Spanplatte, unter Anwendung eines niedrigen Drucks verpresst.

30 **[0007]** Das bei den oben genannten Beschichtungswerkstoffen verwendete Dekorpapier wird weiß oder farbig mit oder ohne zusätzlichen Aufdruck eingesetzt.

[0008] Hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften müssen die als Ausgangsmaterialien dienenden, sogenannten Dekorroh papiere bestimmte Anforderungen erfüllen. Dazu gehören eine hohe Opazität für eine bessere Abdeckung der Unterlage, gleichmäßige Formation und Grammaturn des Blatts für eine gleichmäßige Harzaufnahme, hohe Lichtbeständigkeit, hohe Reinheit und Gleichmäßigkeit der Farbe für gute Reproduzierbarkeit des aufzudruckenden Musters, hohe Nassfestigkeit für eine reibungslose Imprägnierung (Tränkung), entsprechende Saugfähigkeit zur Erlangung des erforderlichen Harzsättigungsgrads, Trockenfestigkeit, die bei Umrollvorgängen in der Papiermaschine und beim Bedrucken in der Druckmaschine wichtig ist. Ferner ist die Spaltfestigkeit (Festigkeit in z-Richtung) von besonderer Bedeutung, da sie ein Maß dafür ist, wie gut sich das Dekorroh papier verarbeiten lässt. So darf das aufgeleimte Dekorpapier/Dekorfolie bei Bearbeitungsschritten wie Sägen oder Bohren nicht ausfransen.

40 **[0009]** Dekorroh papiere bestehen im Allgemeinen aus hochweißen Sulfatzellstoffen, überwiegend aus Laubholz zellstoff, mit einem hohen Anteil an Pigmenten und Füllstoffen sowie Nassfestmittel, Retentionsmitteln und Fixiermitteln. Dekorroh papiere unterscheiden sich von üblichen Papieren durch den sehr viel höheren Füllstoffanteil und das Fehlen einer beim Papier üblichen Masseleimung oder Oberflächenleimung mit bekannten Leimungsmitteln wie Alkylketendimeren.

45 **[0010]** Die Opazität gehört zu den wichtigsten Eigenschaften des Dekorroh papiers. Diese kennzeichnet das Abdeckvermögen gegenüber der Unterlage.

[0011] Die Opazität wird durch Lichtstreuung an den Pigmentpartikeln verursacht. Für ein hohes Lichtstreuvermögen ist es einerseits vorteilhaft, Pigmentteilchen mit einer bestimmten Größe und einer engen Größenverteilung zu verwenden. Des Weiteren ist es auch vorteilhaft, wenn die lichtstreuenden Pigmentteilchen möglichst gleichmäßig in dem undurchsichtig zu machenden Medium verteilt sind. Zusammenballungen der Pigmentteilchen vermindern die Lichtstreuung.

50 **[0012]** Insbesondere beim Einbringen von Pigmenten bei der Papierherstellung beobachtet man aber üblicherweise eine Zusammenballung der Pigmentteilchen mit der Folge, dass es mikroskopische Bereiche im Papier gibt, in denen sehr viele Pigmentteilchen dicht beieinander angeordnet sind. Andere Bereiche im Blatt enthalten dagegen nur wenige Pigmentteilchen, so dass durch solche Bereiche das Licht weitgehend ungehindert und nicht gestreut durchtritt. Aus dieser Ungleichverteilung folgt eine verringerte Opazität des Papiers, die mit einem erhöhten Einsatz des Pigments kompensiert werden muss. Der Pigmentanteil lässt sich aber nicht beliebig erhöhen, da in diesem Fall mit einer Beein-

trächtigung der physikalischen Eigenschaften wie Retentionsverhalten der Zellstoffsuspension, Festigkeiten, Lichtechtheit und Harzaufnahme zu rechnen ist.

[0013] Es sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, die Gleichverteilung von Pigmentteilchen zu verbessern.

[0014] Die US 4 608 401 beschreibt ein Verfahren zur Verkapselung von Titandioxidteilchen mit einem wasserunlöslichen Polymer in einer wässrigen Suspension und den Einsatz der erhaltenen Teilchen in Anstrichfarben. In der DE 199 61 964 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von Kompositteilchen, bestehend aus einem feinteiligen anorganischen Feststoff und einem Polymerisat, beschrieben. Allerdings sind die beschriebenen Lehren zur Anwendung in Dekorharpapieren nicht vorteilhaft einsetzbar, weil einerseits die erzielbaren Abstände zwischen den Pigmentteilchen zu gering sind und andererseits das Porenvolumen des Dekorharpapiers durch die weichen Polymerlatexbestandteile dieser Pigmentzubereitungen verringert wird, was sich nachteilig auf die Imprägnierbarkeit des Rohpapiers auswirkt.

[0015] In der GB 487 835 werden Zubereitungen von Farbstoffen und Farbpigmenten mit Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten als Bestandteil von Anstrichfarben beschrieben.

[0016] Die DE 10 2013 100353 A1 beschreibt ein reaktives Composite aus Titandioxid, einem Bindemittel und mindestens einem Träger. Der Träger ist vorzugsweise ein anorganisches Material, auf das die Titandioxidteilchen mit einem reaktiven Bindemittel aufgebracht sind, um das sogenannte reaktive Composite zu bilden. Bevorzugt weisen mindestens 80 Masse-% der Titandioxidpartikel eine Korngröße von kleiner 5 µm auf und mindestens 80 Masse-% der Trägerteilchen weisen bevorzugt eine Teilchengröße von kleiner 50 µm auf. Das gesamte Composite weist eine Teilchengröße von größer 63 µm auf.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0017] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde ein Dekorharpapier mit einer hohen Opazität bei gleichzeitig vermindertem Weiß- und/oder Farbpigmentanteil herzustellen.

[0018] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Papier, insbesondere ein Dekorharpapier für dekorative Beschichtungswerkstoffe, umfassend Cellulosefasern und Pigment-Harzteilchen, wobei die Pigment-Harzteilchen ein Pigment und ein härtendes Harz enthalten.

[0019] Die Opazität des erfindungsgemäßen Dekorharpapiers ist deutlich erhöht gegenüber einem herkömmlichen Dekorharpapier mit gleicher Menge an Pigmentteilchen in herkömmlicher Zubereitung.

[0020] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Dekorpapier oder Dekorfolie, enthaltend ein solches Dekorharpapier.

[0021] Mit dem erfindungsgemäßen Papier oder Dekorharpapier kann der Anteil des Titandioxids im Papier unter Erhalt einer gleichmäßig hohen Opazität deutlich gesenkt werden. Überraschend ist ferner, dass mit bis zu 60% Pigment-Harzteilen ein hoher Materialeintrag in die Blattstruktur eingebracht werden kann, ohne die gewünschte Festigkeit wesentlich zu beeinträchtigen. Es hat den Anschein, dass die Steigerung der Opazität von der Teilchengröße der Pigment-Harzteilchen abhängig ist. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Papiers ist, dass bei der Weiterverarbeitung bis zu 40% Imprägnierharz eingespart werden kann.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0022] Im Gegensatz zu üblichen Papieren ist das erfindungsgemäße Dekorharpapier weder in der Masse geleimt noch mit einer Oberflächenleimung versehen. Es enthält im Wesentlichen Zellstoff, Pigment und gegebenenfalls einen Füllstoff und übliche Additive. Übliche Additive können Nassfestmittel, Retentionsmittel und Fixiermittel sein. Dekorharpapiere unterscheiden sich von üblichen Papieren durch den sehr viel höheren Füllstoffanteil oder Pigmentgehalt im Blatt und das Fehlen einer beim Papier üblichen Masseleimung oder Oberflächenleimung. Ein Dekorharpapier weist daher Absorptionsfähigkeit für ein Imprägnierharz auf.

[0023] Als Zellstoffe zur Herstellung der Rohpapiere können Nadelholz Zellstoffe (Langfaserzellstoffe) und/oder Laubholz Zellstoffe (Kurzfasern Zellstoffe) verwendet werden. Auch der Einsatz von Baumwollfasern und Gemische derselben mit den zuvor genannten Zellstoffsorten können verwendet werden. Besonders bevorzugt wird beispielsweise eine Mischung aus Nadelholz-/Laubholz-Zellstoffen im Verhältnis 10:90 bis 90:10, insbesondere 20:80 bis 80:20. Aber auch der Einsatz von 100 Gew.-% Laubholz-Zellstoff hat sich als vorteilhaft erwiesen. Die Mengenangaben beziehen sich auf die Masse der Zellstoffe (atro).

[0024] Vorzugsweise kann das Zellstoffgemisch einen Anteil an kationisch modifizierten Zellstofffasern von mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zellstoffgemischs, enthalten. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Anteil von 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, des kationisch modifizierten Zellstoffs im Zellstoffgemisch erwiesen. Die kationische Modifizierung der Zellstofffasern kann durch Reaktion der Fasern mit einem Epichlorhydrinharz und einem tertiären Amin erfolgen oder durch Reaktion mit quaternären Ammoniumchloriden wie Chlorhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid oder Glycidyltrimethylammoniumchlorid. Kationisch modifizierte Zellstoffe sowie deren Herstellung sind beispielsweise aus DAS PAPIER, Heft 12 (1980) S.575-579 bekannt.

[0025] Die im erfindungsgemäßen Papier enthaltenen Pigment-Harzteilchen enthalten ein Pigment und ein Harz. Die Pigment-Harzteilchen weisen eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 30 μm , vorzugsweise 2 bis 10 μm und besonders bevorzugt 2 bis 5 μm , beispielsweise etwa 3 μm auf

[0026] Das Volumenverhältnis Pigment zu Harz in den Pigment-Harzteilchen beträgt 1:10 bis 1:1, vorzugsweise 1:7 bis 1:3. Das Massenverhältnis Pigment zu Harz in den Pigment-Harzteilchen im Falle des Einsatzes von Titandioxid als Pigment beträgt 1:1 bis 1:4, vorzugsweise etwa 1:2,5. Denkbar sind jedoch auch beliebige andere Pigment zu Harz-Verhältnisse, solange die gewünschte hohe Opazität des Dekorharpapiers erreicht wird.

[0027] Für die Zwecke der Erfindung versteht man unter dem Begriff Pigmente feinteilige anorganische oder organische Stoffe, die natürlich oder synthetisch gewonnen werden und zum Erreichen von Opazität, zu Farbgebungszwecken oder als Füllstoff im Papier verwendbar sind.

[0028] Geeignete Farbpigmente zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Dekorharpapier enthaltenen Pigment-Harzteilchen sind vorzugsweise mineralische Pigmente, die zur Erhöhung der Opazität in Anstrichen und Beschichtungen, in blattförmigen Materialien wie Papier oder Kunststofffolien eingesetzt werden.

[0029] Solche Pigmente können beispielsweise Kaoline, gefälltes Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Titandioxid, Talkum, Silica, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Calciumcarbonat in seiner natürlichen Form, wie Kalkstein, Marmor oder Dolomitstein, und deren Gemische sein.

[0030] Wegen der hohen Deckkraft und Opazität wird Titandioxid als Weißpigment für viele Anwendungen bevorzugt. Dies gilt insbesondere für den Einsatz in Dekorharpapieren. Als Titandioxid zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Dekorharpapier enthaltenen Pigment-Harzteilchen kann üblicherweise in Dekorharpapieren verwendetes Titandioxid eingesetzt werden. Solche Titandioxide sind im Handel erhältlich und können als Rutil- oder Anatas-Typ verwendet werden. Titandioxide vom Rutil-Typ sind bevorzugt. Beispielhafte im Handel erhältlichen Titandioxide sind Ti-Pure® R-796+, Ti-Pure® R 902 von DuPont, KRONOS 2800 und KRONOS 2305.

[0031] Die Teilchengröße der Pigmente in den erfindungsgemäß eingesetzten Pigment-Harzteilchen liegt im Bereich von 100 nm bis 3 μm , bevorzugt im Bereich 200 nm bis 1 μm . Für die Fälle, in denen die Pigmentpartikel eine nicht-sphärische Form aufweisen, wird unter "Teilchengröße" der Durchmesser einer mit dem Teilchen volumengleichen Kugel verstanden.

[0032] Die Pigment-Harzteilchen enthalten neben dem Pigment ein im Wesentlichen ausgehärtetes Harz. Dieses Harz ist vorzugsweise ein duroplastisches Harz. Im Wesentlichen ausgehärtet bedeutet, dass das Harz zu mehr als 80%, vorzugsweise zu mehr als 90%, bevorzugt zu 95%, besonders bevorzugt zu mehr als 99%, insbesondere zu 100% ausgehärtet vorliegt. Im Wesentlichen ausgehärtet bedeutet auch, dass das Harz keine chemische Bindung mit den Cellulosefasern eingeht. Als geeignete duroplastische Harze können beispielsweise Melamin-Formaldehyd-Harze, Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Phenol-Formaldehyd-Harze, Harnstoffharze, Polyurethane und deren Gemische eingesetzt werden. Es ist aber auch der Einsatz anderer duroplastischer Harze denkbar. Besonders bevorzugt werden als duroplastische Harze Harnstoff-Formaldehyd-Harze eingesetzt, wobei eine Aushärtung bei der Herstellung der Pigment-Harzteilchen bei einem pH-Wert von 3 bis 6 durchgeführt wird. Es können auch handelsübliche Vernetzungsmittel zur Aushärtung des Harzes eingesetzt werden. Weitere geeignete Polymere als Harzbestandteil der Pigment-Harzteilchen sind solche auf der Basis von Polyacryl- oder Polyacrylmethylestern, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid und deren Gemische.

[0033] Die Herstellung der Pigment-Harzteilchen erfolgt vorzugsweise derart, dass eine stabile wässrige Dispersion der Pigmentteilchen vorgelegt und diese anschließend mit einer wässrigen Zubereitung der Monomere oder Oligomere des Harzes versetzt wird. Die Konzentration der Pigmentteilchen in der Dispersion kann 5 bis 50 Masse-%, bezogen auf das Gewicht der Dispersion betragen. Zur Stabilisierung der Dispersion der Pigmentteilchen kann ein Dispergierhilfsmittel (Stabilisator) zugesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise sterische, elektrostatische sowie elektrosterische Stabilisatoren. Beispielhaft seien hier die Stabilisatortypen Byk 154 und Calgon neu, angeführt. Neben dem Stabilisator kann die Dispersion der Pigmentteilchen weitere Additive enthalten, wie Rheologiehilfsmittel, UV-Stabilisatoren, Biozide und weitere Additive.

[0034] Die Aushärtung des Harzes im wässrigen Medium erfolgt durch die Absenkung des pH-Werts in den sauren Bereich und ggf. eine Erhöhung der Temperatur des Gemischs. Die so erhaltene Aufschlämmung (Dispersion) von Pigment-Harzteilchen wird getrocknet. Die Trocknung kann in einem Umluftofen erfolgen. Die Trocknungstemperatur kann vorzugsweise 95°C bis 130°C betragen. Es können jedoch auch niedrigere und höhere Temperaturen zur Trocknung eingestellt werden, solange die Eigenschaften der Dispersion nicht beeinträchtigt werden, insbesondere solange es nicht zu einer Farbveränderung der Dispersion kommt.

[0035] Ein wesentlicher Schritt in der Bereitstellung der Pigment-Harzteilchen ist die Einstellung der Teilchengröße. Die nach der Trocknung in Form von Chips vorliegenden Pigment-Harzteilchen werden dazu mechanisch zerkleinert. Vorzugsweise ist die mittlere Teilchengröße der Pigment-Harzteilchen kleiner als 5 μm oder kleiner als 4 μm , besonders bevorzugt kleiner als 3 μm . Gemessen wurde die Teilchengröße durch Laserstreuung. Die Zerkleinerung kann vorzugsweise in zwei Stufen erfolgen, zunächst eine Grobzerkleinerung und anschließend ein Mahlen auf die gewünschte Teilchengröße.

[0036] Die mechanische Zerkleinerung kann durch alle bekannten Zerkleinerungsverfahren erfolgen. Bevorzugt wird Trocken- oder Nassmahlung mit bekannten Mahlaggregaten oder aSprühtrocknung oder Wirbelschichttrocknung. Die Zerkleinerungsverfahren können auch kombiniert oder nacheinander angewendet werden. Beispielsweise kann ein feines Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner als 50 µm durch Trockenmahlung gewonnen werden. Die gewünschten mittleren Teilchengrößen der Pigment-Harzteilchen von bis zu etwa 3 µm können beispielsweise durch anschließende Nassmahlung mit einer Trommelmühle oder Rührwerkskugelmühle eingestellt werden.

[0037] Es kann auch daran gedacht werden, das Pigment, insbesondere Titandioxid, in einer Zubereitung, beispielsweise einer Lösung oder Dispersion, der zu härtenden Harzbestandteile zu dispergieren.

[0038] Das erfindungsgemäße Papier oder Dekorhohpapier kann neben den Pigment-Harzteilchen ferner weitere mineralische und nicht mineralische Füllstoffe enthalten.

[0039] Dekorhohpapiere können auf einer Fourdrinier-Papiermaschine oder einer Yankee-Papiermaschine hergestellt werden. Dazu kann das Zellstoffgemisch bei einer Stoffdichte von 2 bis 5 Gew.-% bis zu einem Mahlgrad von 10 bis 45°SR gemahlen werden. In einer Mischbütte können die Füllstoffe wie Titandioxid und Talkum, und Nassfestmittel zugesetzt und mit dem Zellstoffgemisch gut vermischt werden. Der so erhaltene Dickstoff kann bis zu einer Stoffdichte von etwa 1 % verdünnt und soweit erforderlich weitere Hilfsstoffe wie Retentionsmittel, Entschäumer, Aluminiumsulfat und andere zuvor genannte Hilfsstoffe zugemischt werden. Dieser Dünnstoff wird über den Stoffauflauf der Papiermaschine auf die Siebpartie geführt. Es wird ein Faservlies gebildet und nach Entwässerung das Rohpapier erhalten, welches anschließend noch getrocknet wird. Die Flächengewichte der erzeugten Papiere können 15 bis 300 g/m² betragen. Insbesondere geeignet sind jedoch Rohpapiere mit einem Flächengewicht von 40 bis 100 g/m².

[0040] Zur Herstellung von Dekorpapieren oder Dekorfolien werden die Dekorhohpapiere mit für diesen Zweck üblichen Kunstharzdispersionen imprägniert oder getränkt. Diese umfassen beispielsweise Melamin-Formaldehyd-Harze, Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Phenol-Formaldehyd-Harze, Harnstoffharze, Polyurethane und deren Gemische oder solche auf der Basis von Polyacryl- oder Polyacrylmethylestern, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid und deren Gemische.

[0041] Die Imprägnierung kann in einem getrennten Maschinendurchgang auch in der Leimpresse oder mit einer Filmpresse in der Papiermaschine erfolgen. Die Imprägnierung oder Tränkung des Papiers mit dem Imprägnierharz führt dazu, dass im Blatt im Wesentlichen keine Lufteinschlüsse mehr vorhanden sind. Das Imprägnierharz ist homogen im Blatt verteilt. Der Anteil des Imprägnierharzes, berechnet als Feststoff, im Papier macht 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Papiers aus. Weil anders als in einem üblichen Papier oder auch in einem Dekorhohpapier in einem imprägnierten Papier im Wesentlichen keine Lufteinschlüsse mehr vorhanden sind, bezeichnet man ein Dekorpapier auch als Dekorfolie.

[0042] Nach Trocknung können die getränkten Papiere noch lackiert und bedruckt werden und anschließend auf ein Substrat wie eine Holzplatte aufgebracht werden.

[0043] In der Fig. 1 wird die Opazität des Dekorpapiers nach Verpressen mit einer Unterlage in Abhängigkeit von der Titandioxidmenge bei Verwendung eines erfindungsgemäßen Dekorhohpapiers mit Pigment-Harzteilchen (A) und eines Vergleichsdekorhohpapiers mit der Titandioxidzubereitung (C) gezeigt.

[0044] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

BEISPIELE

Beispiel 1 - Herstellung der Pigment-Harzteilchen (A)

[0045] Herstellung der TiO₂-Dispersion - Es werden 91,25 g Titandioxid (Ti-Pure® R-796+ Laminate Grade Titanium Dioxide Pigment, Hersteller DuPont) mit 158,75 g VE-Wasser und 1,4 g Byk 154 (Ammoniumpolyacrylat, Hersteller Byk Altana) vermischt und mit einem Rotor-Stator-Dispergiersystem ULTRA-TURRAX® Modell T25 fünf Minuten lang bei 10.000 Umdrehungen pro Minute (U/min) dispergiert.

[0046] Herstellung der Harz-TiO₂-Dispersion - Es werden 387,6 g Harz (Kaurit® 210, Hersteller BASF SE) und 212,4 g der im Schritt 1 hergestellten Titandioxiddispersion zusammengemischt (entspricht einem Verhältnis TiO₂ (Feststoff):Harz (Feststoff) von 1:2,5) und mit dem ULTRA-TURRAX® Modell T25 fünf Minuten lang bei 10.000 Umdrehungen pro Minute (U/min) dispergiert. Dabei wird der pH-Wert der Dispersion mit einer 10 %igen Schwefelsäure auf 5 gesenkt.

[0047] Trocknung der Harz-TiO₂-Dispersion - Die 500 g Harz-TiO₂-Dispersion werden zu gleichen Anteilen (125 g) in vier handelsübliche Silikonschalen gegeben, die eine Fläche von 750 cm² aufweisen. Anschließend werden die Schalen mit dem Inhalt in einen Laborumlufttrockner (WTC-Binder) gestellt und eine Stunde lang bei 95°C getrocknet, anschließend eine weitere halbe Stunde bei 130°C. Danach können die Schälchen aus dem Trockner herausgenommen werden.

[0048] Trockenmahlung der Chips - Die getrocknete Harz-TiO₂-Dispersion ist fest und hat eine Fläche von etwa 4x750 cm². Diese Chips müssen vor der Trockenvermahlung manuell vorzerkleinert werden. Dabei werden Größen unter 3 cm x 3 cm angezielt. Anschließend werden die Chips trockenvermahlen. Dazu werden in einen 3 Liter Mahlbehälter aus weißer Keramik (z.B. Zirkondioxid) die Chips gegeben. Zudem werden die Mahlkugeln, die ebenfalls aus weißer Keramik

hergestellt sind, in den Behälter gegeben ([AnzahlxKugeldurchmesser] 5x4 cm, 12x3 cm, 55x2 cm, 100x1, 5 cm, 165x0,9 cm). Nachdem der Behälter dicht verschlossen wurde, wird dieser auf zwei Walzen gestellt, wobei eine der Walzen motorgetrieben ist. Bei einer Drehzahl von 100 bis 150 Umdrehungen/Min werden die Chips 20 Stunden lang trockenvermahlen.

[0049] Nassmahlung des Pulvers - Das nach der Trockenvermahlung erhaltene Pulver ist mit einer mittleren Teilchengröße von 10 bis 20 µm noch nicht fein genug. Daher muss es feiner vermahlen werden. Die geschieht in der Nassvermahlung. Dazu werden 125 g des Kompositpulvers und 400 g VE-Wasser mit dem ULTRA-TURRAX® Modell T25 fünf Minuten lang bei 10.000 Umdrehungen pro Minute (U/min) dispergiert. Diese Dispersion wird anschließend in einer Rührwerkskugelmühle (MiniCer, Netzsch GmbH; komplette Zirkondioxidausstattung, Mahlkörper 0,7 bis 0,9 mm (140 ml), 3.600 Umdrehungen/Min) eine Stunde lang vermahlen. Dabei werden mittlere Teilchengrößen von 2 bis 3 µm erzielt.

Vergleichsbeispiel 1 - Ansatz einer üblich in der Dekorindustrie verwendeten Titandioxiddispersion (C)

[0050] Es werden 91,25 g Titandioxid (Ti-Pure® R-796+ Laminate Grade Titanium Dioxide Pigment, Hersteller DuPont) mit 158,75 g VE-Wasser vermischt und mit einem Rotor-Stator-Dispergiersystem ULTRA-TURRAX® Modell T25 fünf Minuten lang bei 10.000 Umdrehungen pro Minute (U/min) dispergiert, der pH-Wert der Dispersion wird anschließend mit 10 Gew.-% Natriumhydroxidlösung auf 8,5 eingestellt.

[0051] Herstellung der erfindungsgemäßen und Vergleichsdekorrohpapiere - 50 g Eukalyptuszellstoff (25g Cacia von Portucel-Empresa Produtora de Pasta e Papel, 25g Aracruz von Fibria Celulose SA) werden in einem Dreiliter-Dispergiergefäß mit 1,5 Litern Wasser aufgefüllt, so dass eine Stoffdichte von etwa 3 % eingestellt wird. Mit einem Labordissolver und einer Dispergierscheibe (Durchmesser 50 mm) wird der Zellstoff bei 3700 U/min 30 Minuten lang aufgeschlagen. Anschließend wird der entstandene Zellstoffbrei in ein Verteilergerät gefüllt und mit Wasser auf 8 Liter Gesamtmenge aufgefüllt, so dass eine Stoffdichte von etwa 1 % erhalten wird. In den Verteiler wird zusätzlich 25 g einer 1,5 Gew.-%igen Lösung eines Adipinsäurediethylentriaminepichlorhydrin-Copolymers (Giluton® XP 14, BK Giulini GmbH) als Nassfestmittel gegeben und die Suspension mit 10%iger Schwefelsäure auf pH 6 eingestellt.

[0052] Aus der so hergestellten Zellstoffsuspension werden zur Erzeugung von Dekorrohpapierblättern am Blattbildner (Hersteller ERNST HAAGE Apparatebau) Einzelansätze in folgender Weise hergestellt.

[0053] Zu je 300 g der Zellstoffsuspension werden die Titandioxid-Zubereitungen A oder C zugegeben (umgerechnet etwa 2 g reines TiO₂ pro Blatt) und die Suspension mit einem Flügelrührer 15 Sekunden lang durchmischt. Danach werden weitere 0,95 g der 1,5 Gew.-% Adipinsäurediethylentriaminepichlorhydrincopolymer-Lösung zugesetzt und weitere 45 Sekunden lang durchmischt.

[0054] Der so hergestellte Einzelansatz wird in die Füllkammer des Blattbildners zu 2 l Wasser gegeben, auf 4 l Gesamtvolumen aufgefüllt und der Blattbildungsprozess wird gestartet.

[0055] Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigment-Harzteilchen (Titandioxid-Zubereitung A) wurden so die Einzelblätter A1 bis A 4 und aus der Vergleichs-Titandioxiddispersion C die Einzelblätter C1 bis C8 hergestellt.

[0056] Tränken und Verpressen der erfindungsgemäßen und Vergleichs-Dekorrohpapierblätter - Zum Tränken der Einzelblätter wird eine Lösung mit 52 Gew.-% Melamin-Formaldehydharz (KAURAMIN® 773 der BASF SE) in Wasser verwendet, der 1,6 Gew.-% Netzmittel (Hypersal® VXT 3797 der Surface Specialities Germany) und 0,8 Gew.-% MA-DURIT®-Härter MH 835/70W, erhältlich von Ineos Melamines, Deutschland zugesetzt wird.

[0057] Die Dekorrohpapierblätter werden bis zur völligen Durchtränkung, mindestens aber 60 Sekunden lang auf die Harzlösung aufgelegt und anschließend komplett ins Harzbad getaucht. Überschüssiges Harz wird danach abgerakelt und das Blatt 25 Sekunden bei 130°C getrocknet. Danach wird das Blatt nochmals komplett in die Harzlösung getaucht, überschüssiges Harz wieder abgerakelt und bei 130°C bis zu einer Restfeuchte von 6 Gew.-% getrocknet.

[0058] Die getränkten Dekorpapierbögen werden nach dem Hochdruckverfahren (HPL) bei einer Temperatur von 140°C und einen Pressdruck von 234 bar mit einer Schichtstoffplatte von 40x40 cm Größe 4 Minuten lang verpresst und in der Presse auf 60°C abgekühlt. Unter das zu prüfende Blatt werden dabei an zwei verschiedenen Stellen ein wesentlich kleinerer schwarzer und ein weißer Dekorpapierbogen zur Messung der Opazität mit verpresst.

[0059] Die Opazität des zu prüfenden Dekorpapierblatts wird ermittelt, in dem Reflexionsdichten gemessen und verglichen werden. Dazu werden ein weißes und ein schwarzes Blatt nebeneinander angeordnet. Darüber wird das auf Opazität zu prüfende Blatt auflaminert und auf eine Platte aufkaschiert. Die Reflexionsdichtemessungen über dem weißen und über dem schwarzen Blatt erfolgten mit einem Farbmessgerät Datacolor 600. Die über dem schwarzen Blatt ermittelte Reflexionsdichte wurde durch die über dem weißen Blatt ermittelte Reflexionsdichte geteilt und das Ergebnis mit 100 multipliziert wird.

[0060] Das Flächengewicht (ermittelt nach EN ISO 536) der erhaltenen Blätter, deren Aschegehalt und die erzielte Opazität sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, wobei der Aschegehalt (DIN 54370) gleichgesetzt werden kann mit der Menge Titandioxid, die bezogen auf das Blattgewicht oder die Blattfläche enthalten ist.

Tabelle 1: Versuchsergebnisse

Blatt	Blattgewicht [g/m ²]	Aschegehalt [%]	Aschegehalt [g/m ²]	Opazität [%]
A1	74,2	6,4	4,8	66,9
A2	87,9	10,1	8,9	81,4
A3	93,5	12,2	11,4	86,8
A4	105	14,5	15,2	90,9
C1	79,5	21,6	17,2	79,63
C2	82	24,6	20,2	82,2
C3	85,7	26,3	22,6	83,31
C4	86	28,4	24,4	85,82
C5	86	28,7	24,7	85,81
C6	89,4	31,9	28,6	87,23
C7	92,2	30,3	27,9	88,04
C8	94,7	34	32,2	89,87

[0061] In Abbildung 1 ist die Opazität des Dekorpapiers nach Verpressen gegen den flächenbezogenen Titandioxidgehalt aufgetragen. Die Ergebnisse der Opazitätsmessung zeigen, dass die Dekorpapiere, die das erfindungsgemäße Dekorrohropapier mit den Pigment-Harzteilchen (Titandioxidzubereitung A) enthalten, bei vergleichbarem Titandioxidgehalt eine deutlich höhere Opazität aufweisen als die Dekorpapiere, die ein Vergleichsdekorrohropapier mit der Vergleichszubereitung (Titandioxidzubereitung C) enthalten. Durch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Dekorrohropapiers kann somit eine Einsparung von Titandioxid von mindestens 50% der Menge erreicht werden, ohne dass sich die Opazität des Dekorpapiers verschlechtert.

Patentansprüche

1. Papier für dekorative Beschichtungswerkstoffe, enthaltend Cellulosefasern und Pigment-Harzteilchen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pigment-Harzteilchen ein trägerfreies Pigment und ein gehärtetes Harz enthalten und die mittlere Teilchengröße der Pigment-Harzteilchen 1 bis 30 μm beträgt.
2. Papier nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Papier ein Dekorrohropapier ist.
3. Papier nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pigment-Harzteilchen eine mittlere Teilchengröße von etwa 3 μm aufweisen.
4. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Masseverhältnis Pigment zu Harz in den Pigment-Harzteilchen 1:1 bis 1:10 beträgt.
5. Dekorrohropapier nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Masseverhältnis Pigment zu Harz in den Pigment-Harzteilchen 1:1,5 bis 1:4 beträgt.
6. Dekorrohropapier nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pigment ausgewählt ist aus Kaolin, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Titandioxid, Talkum, Silica, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Calciumcarbonat in seiner natürlichen Form, wie Kalkstein, Marmor oder Dolomitstein, und deren Gemischen.
7. Dekorrohropapier nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pigment Titandioxid ist.
8. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Volumenverhältnis Titandioxid zu Harz in den Pigment-Harzteilchen 1:7 bis 1:3 beträgt.

EP 3 026 175 A1

9. Dekorroh papier nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Harz ausgewählt ist aus Melamin-Formaldehydharz, Melamin-Harnstoff-Formaldehydharz, Harnstoffharz, Harnstoff-Formaldehydharz und Phenol-Formaldehydharz und deren Gemische.

5 10. Dekorroh papier nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Harz ein Harnstoffharz ist.

11. Dekorpapier oder Dekorfolie, enthaltend ein Dekorroh papier nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

10

15

20

25

30

35

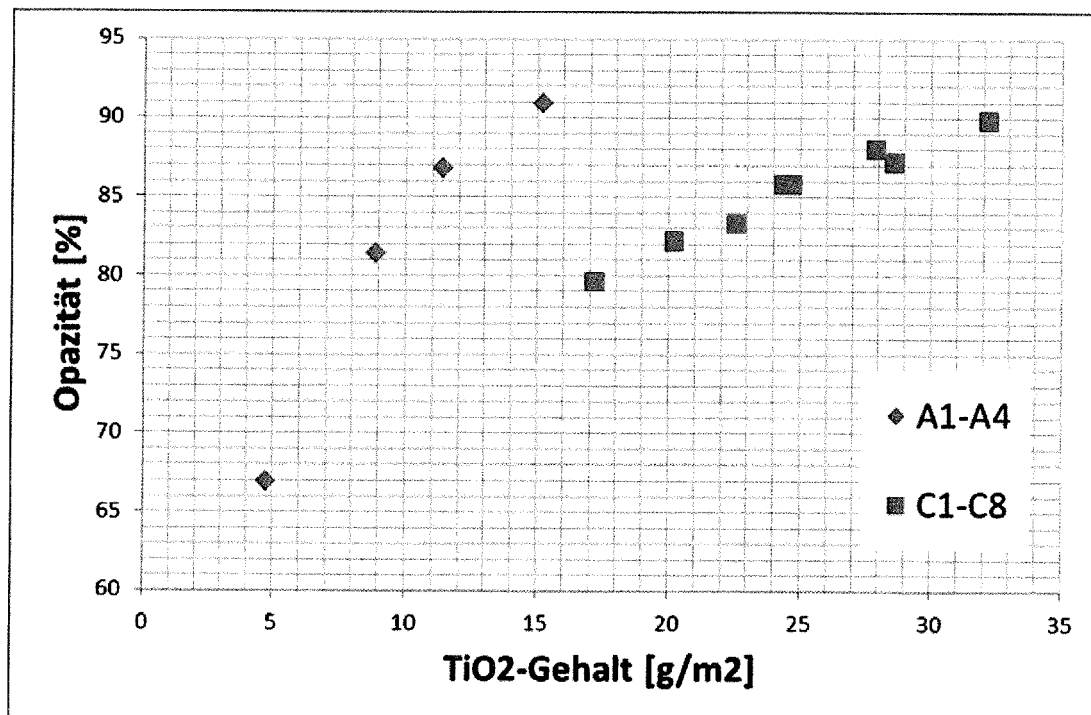
40

45

50

55

Fig. 1





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 19 5070

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 697 12 421 T2 (OJI PAPER CO [JP]) 5. Dezember 2002 (2002-12-05)	1,3,6,9	INV. D21H17/47
Y	* Seite 4, Zeile 19 - Zeile 27; Ansprüche; Beispiele *	4,5,8,10	D21H17/51 D21H17/63 D21H17/67
X	DE 10 2010 051382 A1 (DEKOR KUNSTSTOFFE GMBH [DE]) 16. Mai 2012 (2012-05-16)	1,2,6,7, 9,11	D21H17/69 D21H19/36
Y	* Absätze [0010] - [0013], [0017] - [0033]; Ansprüche; Beispiele *	4,5,8,10	D21H21/26 G03G7/00 B32B29/06
X	JP 2007 270388 A (OJI PAPER CO) 18. Oktober 2007 (2007-10-18)	1,6,7	
Y	* das ganze Dokument *	4,5,8,10	
A	EP 1 207 233 A2 (TECHNOCELL DEKOR GMBH & CO KG [DE]) 22. Mai 2002 (2002-05-22)	1-11	
	* das ganze Dokument *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D21H G03G B32B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. Mai 2015	Prüfer Koegler-Hoffmann, S
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 14 19 5070

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-05-2015

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0461

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 69712421 T2	05-12-2002	AT 217373 T	15-05-2002
		DE 69712421 D1	13-06-2002
		DE 69712421 T2	05-12-2002
		EP 0825296 A1	25-02-1998
		JP 3124039 B2	15-01-2001
		KR 100399710 B1	14-11-2003
		US 5922457 A	13-07-1999
		WO 9732082 A1	04-09-1997

DE 102010051382 A1	16-05-2012	KEINE	

JP 2007270388 A	18-10-2007	KEINE	

EP 1207233 A2	22-05-2002	BR 0105275 A	25-06-2002
		CA 2363357 A1	17-05-2002
		CN 1354304 A	19-06-2002
		DE 10057294 C1	27-06-2002
		EP 1207233 A2	22-05-2002
		PL 350718 A1	20-05-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4608401 A [0014]
- DE 19961964 A1 [0014]
- GB 487835 A [0015]
- DE 102013100353 A1 [0016]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- DAS PAPIER, 1980, vol. 12, 575-579 [0024]