(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 138 958 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.03.2017 Patentblatt 2017/10

(21) Anmeldenummer: **15183940.4**

(22) Anmeldetag: **04.09.2015**

(51) Int Cl.:
D21H 27/20 *(2006.01)* ***D21H 27/24*** *(2006.01)*
D21H 27/30 *(2006.01)* ***D21H 11/18*** *(2006.01)*
D21H 17/67 *(2006.01)* ***D21H 19/24*** *(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
Benannte Validierungsstaaten:
MA

(71) Anmelder: **Schattdecor AG**
83101 Thansau (DE)

(72) Erfinder: **Die Erfindernennung liegt noch nicht vor**

(74) Vertreter: **Schmauder & Partner AG**
Patent- & Markenanwälte VSP
Zwängiweg 7
8038 Zürich (CH)

(54) FASERIGES TRÄGERMATERIAL ZUR HERSTELLUNG EINES PORÖSEN BESCHICHTUNGSROHPAPIERS ODER VORIMPRÄGNATES, UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Ein faseriges Trägermaterial zur Herstellung eines porösen Beschichtungsrohpapiers oder Vorimprägnates umfasst eine flächige imprägnierbare Struktur aus Cellulosefasern, welche mindestens eine Pigmentspezies und optional weitere papierübliche Zusatzstoffe enthält. Die Cellulosefasern enthalten einen Anteil von 1 bis 20 Gew.-% an nanofibrillierter Cellulose (NFC). Ein Verfahren zur Herstellung des faserigen Trägermaterials umfasst die Schritte:

- Bereitstellen einer wässrigen Suspension, welche ein cellulosehaltiges Material sowie eine Beimengung der besagten Pigmentspezies und optional weitere papierübliche Zusätze enthält,
- Blattbildung,
- Trocknung.

Das cellulosehaltige Material enhtält einen Anteil von 1 bis 20 Gew.-% an NFC.

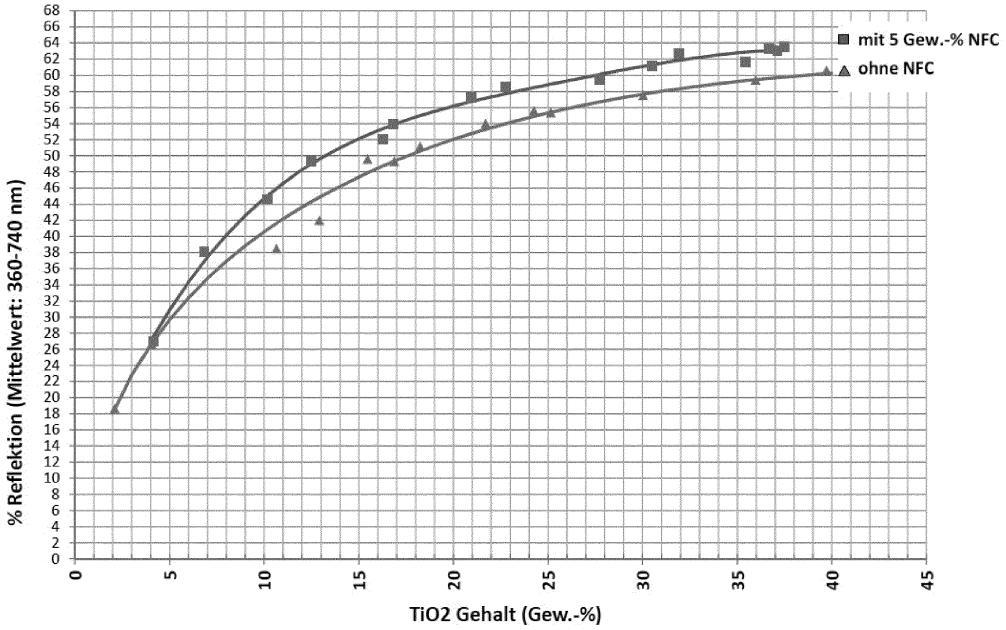

Fig. 2

EP 3 138 958 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein faseriges Trägermaterial gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung ein aus dem erfindungsgemässen Trägermaterial gebildetes Beschichtungsrohpapier bzw. Vorimprägnat. Die erfindungsgemässen Erzeugnisse sind für die Herstellung von Beschichtungsmaterialien für Möbeloberflächen und Möbelfolien, aber ebenso für Wände, Fußböden und Raumdecken vorgesehen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Hauptziele bei der Herstellung solcher Papiere sind die qualitativen Eigenschaften im Hinblick auf Festigkeit, Imprägnierverhalten, Lackierbarkeit und Bedruckbarkeit welche für die Weiterverarbeitung notwendig sind, sowie die optischen Ziele, um die geforderte und spezifizierte Farbgebung zu erreichen. In allen Fällen muss das Papier durchgefärbt sein. Beschichtungsrohpapiere werden in allen Farben/Sättigungen/Helligkeiten hergestellt, die sich aus dem gesamten Farbspektrum messtechnisch ergeben können.

[0003] Beschichtungsrohpapiere, teilweise auch als Dekorrohpapiere bezeichnet, sind hochtechnische Spezialpapiere, welche mit wässrigen oder lösungsmittelhaltigen Farbsystemen bedruckt werden oder unbedruckt, einfarbig weiterverarbeitet werden. Die Weiterverarbeitung gliedert sich im Wesentlichen in die Prozesse der Imprägnierung, der Lackierung, der Verpressung auf Holzwerkstoffe oder der Kaschierung auf Holzwerkstoffen oder anderen plattenförmigen Materialien.

[0004] Holzwerkstoffe sind Spanplatten, Faserplatten, mitteldichte Faserplatten (MDF) und hochverdichtete Faserplatten. Gleichwohl können aber auch Platten beschichtet beziehungsweise laminiert werden, welche aus einer Vielzahl von Materialien wie insbesondere mineralische Materialien, Kunststoffe oder Metalle hergestellt sein können.

[0005] Eine weitere Weiterverarbeitung dieser Papiere ist die Herstellung von dekorativen Schichtstoffplatten, welche aus imprägnierten, bedruckten und/oder durchgefärbten Beschichtungsrohpapieren und Kernpapieren zu einer homogenen Platte verpresst oder in einem endlosen Prozess hergestellt werden [1].

[0006] Beschichtungsrohpapiere müssen in allen Farben des Farbspektrums, welche über das menschliche Auge wahrgenommen werden können, hergestellt werden, inbegriffen die höchste Helligkeit (weiß) und die höchste Dunkelstufe (schwarz). Um eine bestimmte Farbe und den festgelegten Farbort und die physikalischen Eigenschaften zu erreichen, werden organische und anorganische Pigmente unterschiedlichster Teilchengröße in unterschiedlicher Abmischung und Konzentration eingesetzt. Um alle physikalischen Bedingungen und Anforderungen einzuhalten und zu erfüllen, werden auch Füllstoffe eingesetzt.

[0007] Ein wichtiges Pigment, das zur Verbesserung der Helligkeit und Opazität des Papiers verwendet wird, ist Titandioxid (TiO_2). In der Regel wird Titandioxid in das faserige Papier in einem "Wet End Process" zugesetzt (siehe beispielsweise WO 2013/109441 A1).

[0008] Beschichtungsrohpapier als faseriges Trägermaterial ist die wirtschaftlichste, flexibelste und funktionalste Lösung zur Darstellung von gestalteten und gestaltenden Oberflächen für unterschiedlichste Anwendungen wie Möbel für Wohn- und Schlafbereiche, Küchen, Büros, Bäder, Fußböden, Innenausstattungen für Großobjekte wie Flughäfen, Hotels, Bürogebäude, Gebäude des öffentlichen Interesses wie Museen, Galerien (siehe beispielsweise WO 2013/109441 A1).

[0009] Beschichtungsrohpapier benötigt eine sehr hohe, der Möglichkeit nach bis gegen 100%-ige Opazität. Das Abdeckvermögen gegenüber dem Untergrund, also der Farbe des Trägermaterials, muss ohne Verlust des Farbeindruckes gewährleistet sein. Entscheidend dafür sind der Gehalt (Menge) und die Verteilung an Pigmenten und Füllstoffen im Papierkörper. Die Grenzmenge ist durch die Anforderung an Festigkeit des Papiers vorgegeben.

[0010] Die Grenzmenge kann in an sich bekannter Weise erhöht werden durch die Erhöhung der Flächenmasse des Papiers. Wenn also die Flächenmasse des Papieres hoch genug ist, kann die erwünschte 100%-ige Opazität annähernd erreicht werden. Der heutige Stand der Technik setzt dem sinnvollen Einsatz von Pigmenten und Füllstoffen wirtschaftliche Grenzen.

[0011] Die am häufigsten eingesetzten Pigmente, weiß (Titandioxid) und farbig (Eisenoxide), stellen einen hohen Wert dar und unterliegen immensen, konjunkturell bedingten Preisschwankungen. Daher ist eine maximale Ausbeute von sehr hoher Bedeutung. Dies wiederum heißt, dass die Pigmente/Füllstoffe im Papierkörper eine maximale Teilchenverteilung haben müssen, um die bestmögliche Opazität und das beste Deckvermögen zu erreichen. Bis heute ist es nicht gelungen, diesen Standard zu erreichen. Die Pigmente/Füllstoffe liegen im Papierkörper als Agglomerate vor. Dabei überlappen sich die lichtstreuenden Schichten und reduzieren die Opazitätseffekte und bilden eine andere Farbwahrnehmung.

[0012] Zur Verminderung der Agglomerationsphänomene werden bestimmte Bindemittel, Füllstoffe oder Dispergiermittel verwendet, wodurch eine Verbesserung der Lichtstreuungseffizienz erzielt wird [2]. Allerdings wird angesichts der zunehmenden Bedeutung ökologischer Bedenken und auch wegen der zunehmenden Kosten des Rohstoffes an neuen Lösungen gearbeitet, die durch den Einsatz von Biomaterialien zu einer Reduktion des Titandioxid-Bedarfes führen sollen.

[0013] Demnach liegt eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein faseriges Trägermaterial, insbesondere ein Beschichtungsrohpapier, bereit zu stellen, das sich durch hohe Qualität, insbesondere durch hohe Opa-

zität, geringeren Bedarf an Pigmenten und gute mechanische Stabilität auszeichnet. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Trägermaterials anzugeben. Als weitere Aufgabe der Erfindung wird ein Beschichtungsrohpapier bzw. ein Vorimprägnat mit verbesserten Eigenschaften bereitgestellt.

Darstellung der Erfindung

[0014] Die oben erwähnten Aufgaben werden erfindungsgemäss gelöst durch das faserige Trägermaterial nach Anspruch 1, durch das Herstellungsverfahren nach Anspruch 5 sowie durch das poröse Beschichtungsrohpapier bzw. das Vorimprägnat nach den Ansprüchen 8 bzw. 9.

[0015] Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0016] Das erfindungsgemässe faserige Trägermaterial umfasst in bekannter Weise eine flächige Struktur aus Cellulosefasern, welche zudem mindestens eine Pigmentspezies und optional weitere papierübliche Zusatzstoffe enthält. Weiterhin enthalten die Cellulosefasern einen Anteil von 1 bis 20 Gew.-% an nanofibrillierter Cellulose, wobei hier die prozentuale Angabe auf das Gesamtgewicht aller Cellulosefasern zu verstehen ist. Wie weiter unten noch näher ausgeführt, sind im vorliegenden Zusammenhang unter dem Begriff "nanofibrillierte Cellulose", hier auch als "NFC" abgekürzt, Cellulosefasern mit einem Durchmesser von ungefähr 3 nm bis ungefähr 200 nm und einer Länge von mindestens 500 nm sowie einem Aspektverhältnis (Länge : Durchmesser) von mindestens 100 zu verstehen.

[0017] Typischerweise haben die NFC Fasern einen Durchmesser von 10 bis 100 nm, durchschnittlich 50 nm und eine Länge von mindestens einigen Mikrometern, und das Aspektverhältnis kann auch 1'000 oder mehr betragen.

[0018] Gemäss einer Ausführungsform der Erfindung (Anspruch 2) beträgt der NFC-Anteil 5 bis 10 Gew.-%.

[0019] Überraschend wurde gefunden, dass das Einbetten eines Anteils an NFC in die flächige Struktur aus Cellulosefasern verschiedene vorteilhafte Wirkungen auf ein damit hergestelltes faseriges Trägermaterial, welches insbesondere zur Herstellung eines porösen Beschichtungsrohpapiers oder Vorimprägnates vorgesehen ist, hat.

[0020] Bislang war bekannt, dass die Zugabe von NFC zu einer Verdichtung des Papiers führt. Dies hat normalerweise zur Folge, dass die Luftdurchlässigkeit schlechter bzw. der zugehörige Gurley-Wert höher wird. Überraschend wurde jedoch festgestellt, dass beim erfindungsgemäss hergestellten Beschichtungsrohpapier trotz höherer Gurley-Werte eine sehr gute Harzimprägnierbarkeit erreicht wird.

[0021] Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, scheint die Zugabe von NFC zu einer Erhöhung der wirksamen Oberfläche der Matrix aus Cellulosefasern zu führen, wodurch ein besserer mechanischer Zusammenhalt und namentlich eine bessere Reissfestigkeit der Struktur erreicht wird. Überdies wird eine deutlich homogenere Aufnahme der Pigmentspezies im Fasernetzwerk ermöglicht, die sehr vorteilhafte Auswirkungen hat. Als unmittelbarer Vorteil ergibt sich, dass bei einem vorgegebenen Pigmentgehalt eine signifikant höhere Opazität resultiert bzw. dass eine vorgegebene Opazität sich mit einem geringeren Pigmentgehalt erzielen lässt. Dadurch ergeben sich klare ökonomische wie auch ökologische Vorteile. Ein direkt ersichtlicher Vorteil folgt aus der Einsparung an Pigmentmaterial, mit einhergehender Kostenreduktion, aber auch mit verringerter Staubbildung bei der Verarbeitung. Darüber hinaus kann in vorteilhafter Weise auf Chemikalien verzichtet bzw. deren erforderliche Menge reduziert werden, die gegenwärtig zur Verbesserung der Pigmentretention verwendet werden. Ein weiterer, sehr bedeutender Vorteil des geringeren Pigmentgehalts bei einer vorgegebenen Opazität liegt in einer weiteren Verbesserung der strukturellen Integrität, insbesondere der Reißfestigkeit der faserigen Trägerstruktur, d.h. des Beschichtungsrohpapiers. Dies gilt in allen Richtungen innerhalb der Trägerstruktur und sowohl im trockenen wie auch im nassen Zustand.

[0022] Offenbar liegt ein synergistischer Effekt der Zugabe von NFC vor: einerseits scheint sie durch Bildung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen einen besseren mechanischen Zusammenhalt zu bewirken, und andererseits scheint sie durch die Möglichkeit der Reduktion des Pigmentgehalts sowie auch durch eine homogenere Verteilung des Pigments in Form von vergleichsweise kleinen Agglomeraten bzw. der Vermeidung von grösseren Klumpen, einen zusätzlichen Beitrag zum mechanischen Zusammenhalt zu leisten. Grössere Agglomerate würden als Schwachstellen wirken und die Reissfestigkeit des faserigen Trägermaterials herabsetzen.

[0023] Ein weiterer, überraschender Vorteil des erfindungsgemässen faserigen Trägermaterials bei dessen Verwendung als Beschichtungsrohpapier ergibt sich aus einer Verbesserung der Oberflächentopographie, die zu einer besseren Bedruckbarkeit und Farbannahme mit einhergehender Einsparmöglichkeit für die üblicherweise verwendeten Druckfarben führt.

[0024] Nanofasern aus Cellulose (engl.: "cellulose nanofibres", im Folgenden weiterhin als NFC abgekürzt) sind in den vergangenen 20 Jahren intensiv untersucht und in der Literatur beschrieben worden. Auch auf dem Gebiet der allgemeinen Papierherstellung wurden solche Nanofasern als möglicher "Wet End" Zusatz vorgeschlagen, um gewisse Eigenschaften des Papiers zu verbessern. Allerdings ist auch bekannt, dass die Zugabe erheblicher Mengen von NFC im Allgemeinen zu einem Verlust an Opazität führt [3], was insbesondere für Beschichtungsrohpapiere in höchstem Maße unerwünscht ist.

[0025] NFC wird allgemein durch ein mechanisches Zerkleinerungsverfahren aus Holz- und anderen Pflan-

zenfasern gewonnen; erste Beschreibungen gehen auf Herrick et al. [4] sowie Turback et al. [5] im Jahr 1983 zurück. Das neue Material wurde anfänglich als mikrofibrillierte Cellulose (MFC) bezeichnet. Heutzutage sind jedoch neben dem Begriff MFC unterschiedliche Bezeichnungen wie Cellulose-Nanofasern (CNF), nanofibrillierte Cellulose (NFC) sowie Cellulose Nano- oder Mikrofibrillen gebräuchlich. Es handelt sich dabei um ein semikristallines cellulosehaltiges Material aus Cellulosefasern mit hohem Aspektverhältnis (= Verhältnis von Länge zu Durchmesser), geringerem Polymerisationsgrad verglichen mit intakten Pflanzenfasern und entsprechend stark erhöhter Oberfläche, das beispielsweise durch einen Homogenisierungs- oder Mahlprozess gewonnen wird [6].

[0026] Im Gegensatz zu den geradlinigen "Cellulose-Whiskern", welche auch als "Cellulose-Nanokristalle" bezeichnet werden und die eine stabförmige Gestalt mit einer Länge von meist 100 bis 500 nm (je nach Cellulosequelle gibt es auch bis zu 1 μm lange Kristalle) haben, sind Cellulose-Nanofasern lang und biegsam. Die daraus gebildete NFC enthält in der Regel kristalline und amorphe Domänen und weist aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen eine Netzwerkstruktur auf [7, 8, 9].

[0027] Unter "papierübliche Zusatzstoffe" sind insbesondere Füllstoffe zu verstehen.

[0028] Die im erfindungsgemässen Trägermaterial enthaltenen Pigmente und Füllstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Metalloxide, Oxide und/oder gemischte Oxide eines Halbmetalls/Halbleiters oder Mischungen derselben. Vorzugsweise können die Pigmente/Füllstoffe ausgewählt sein aus einer Gruppe, aber nicht beschränkt darauf, enthaltend Silicium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Zink, Chrom, Eisen, Kupfer, Zinn, Blei oder Mischungen derselben. Bevorzugte Pigmente/Füllstoffe sind Kieselsäuren, Aluminiumoxide, Eisenoxide, Magnesiumsilicat, Magnesiumcarbonat, Titandioxid, Zinnoxid, Aluminiumsilicat, Calciumcarbonat, Talcum, Clay, Siliciumdioxid, anorganische Stoffe wie Diatomit, organische Stoffe wie z.B. Melamin-Formaldehydharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Acrylate, Polyvinylalkohol, modifizierter Polyvinylalkohol, Polyvinylacrylate, Polyacrylate, synthetische Bindemittel, Bindemittel natürlichen Ursprungs wie Stärke, modifizierte Stärke, Carboxymethylcellulose oder Mischungen daraus.

[0029] Eine besonders bevorzugte Pigmentspezies zur Bildung einer weißen Färbung ist Titandioxid (Anspruch 3). Eine weitere, für manche Anwendungen eingesetzte Pigmentspezies ist das Eisenoxid (Anspruch 4).

[0030] Gemäß einem weiteren Aspekt (Anspruch 5) umfasst ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Trägermaterials die folgenden Schritte:

- Bereitstellen einer wässrigen Suspension, welche ein cellulosehaltiges Material sowie eine Beimengung der besagten Pigmentspezies und optional weitere papierübliche Zusätze enthält,
- Blattbildung,
- Trocknung,

wobei das cellulosehaltige Material einen Anteil von 1 bis 20 Gew.-% an NFC enthält.

[0031] Gemäss einer Ausführungsform des Verfahrens (Anspruch 6) beträgt der NFC-Anteil 5 bis 10 Gew.-%

[0032] Die für das obige Verfahren verwendete NFC soll eine spezifische Oberfläche (SSA) von mindestens 125 m^2/g, insbesondere von mindestens 175 m^2/g, vorzugsweise mindestens 225 m^2/g aufweisen (Anspruch 7).

[0033] Vorteilhafterweise kommt beim erfindungsgemässen Verfahren ein Papierherstellungsverfahren zum Einsatz, das für die Herstellung von Beschichtungsrrohpapier geeignet und optimiert ist. Derartige Verfahren sind grundsätzlich bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren dahingehend abzuwandeln sein, dass dem cellulosehaltigen Material entweder unmittelbar vor Bildung einer wässrigen Suspension oder im Anschluss daran der besagte Anteil von 1 bis 20 Gew.-% an NFC zugesetzt wird. Wiederum bezieht sich diese prozentuale Angabe auf das Gesamtgewicht aller Cellulosefasern.

[0034] Gemäß einem weiteren Aspekt (Anspruch 8) wird ein poröses Beschichtungsrohpapier bereitgestellt, welches sich durch eine erhöhte Opazität bei vorgegebenem Pigmentgehalt bzw. durch einen geringeren Pigmentbedarf bei vorgegebener Opazität auszeichnet und gleichzeitig mit marktüblichen Verfahren wie beispielsweise in der WO 2013/109441 A1 beschrieben weiter verarbeitbar sind.

[0035] Gemäß noch einem weiteren Aspekt (Anspruch 9) wird ein Vorimprägnat bereitgestellt, wobei das erfindungsgemässe Trägermaterial mit einer geeigneten Kunstharzdispersion imprägniert wird. Vorimprägnate werden in an sich bekannter Weise durch Imprägnierung eines faserigen Trägermaterials mit einer Tränkharzlösung hergestellt (siehe beispielsweise EP 0648248 B1). Dieser Imprägnierungsschritt erfolgt bereits in der Papiermaschine. In der Folge können die Vorimprägnate noch mit einem Druckmotiv versehen werden. Die erfindungsgemässen Vorimprägnate zeichnen sich durch die bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemässen Beschichtungsrohpapier erwähnten Vorteile aus.

[0036] Die erfindungsgemässen Erzeugnisse werden als Oberflächenschichten für verschiedenartigste plattenförmige Materialien, insbesondere Schichtpressstoffe verwendet. Derartige Schichtstoffe sind insbesondere als "High Pressure Laminates (HPL)" und "Low Pressure Laminates" bekannt. Diese könne im Innenbereich sowohl für Böden, Wände und Decken und sämtliche Möbelflächen verwendet werden. Es versteht sich, dass je nach Einsatzbereich die Oberflächenschicht noch mit einer zusätzlichen Schutzschicht (Overlay) versehen oder lackiert wird.

Literatur:

[0037]

1. Istek, A.; Aydemir, D.; Asku, S. The effect of decor paper and resin type on the physical, mechanical, and surface quality properties of particleboards coated with impregnated decor papers. Bioresources 2010, 5, 1074-1083.
2. Bardet, R.; Belgacem, M.N.; Bras, J. Different strategies for obtaining high opacity films of MFC with TiO2 pigment. Cellulose 2013, 20, 3025-3037.
3. Herrick, F.W.; Casebier, R.L.; Hamilton, J.K.; Sandberg, K.R. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp. 1983, 37, 797-813.
4. Turbak, A.F.; Snyder, F.W.; Sandberg, K.R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp. 1983, 37, 815-827.
5. Nakagaito, A.N.; Yano, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. Appl. Phys. A-Mat. Sci. Process. 2005, 80, 155-159.
6. Andresen, M.; Johansson, L.S.; Tanem, B.S.; Stenius, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. Cellulose 2006, 13, 665-677.
7. Lu, J.; Askeland, P.; Drzal, L.T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. Polymer 2008, 49, 1285-1298.
8. Zimmermann, T.; Pöhler, E.; Geiger, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. Adv. Eng. Mat. 2004, 6, 754-761.
9. Iwamoto, S.; Kai, W.; Isogai, A.; Iwata, T. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. Biomacromolecules 2009, 10, 2571-2576.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0038] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen näher beschrieben, dabei zeigen:

Fig. 1 die spezifische Oberfläche SSA (engl. "Specific Surface Area") in m^2/g von NFC-haltiger Cellulose als Funktion des Gewichtsanteils an NFC; und

Fig. 2 die Lichtreflexion (Mittelwert im Band 360 bis 740 nm) auf schwarzem Hintergrund als Funktion des TiO_2-Gehaltes in Gew.-%, für Verpressungen mit Papieren ohne NFC (Dreiecke) sowie mit Papieren mit 5 Gew.-% NFC (Quadrate).

Wege zur Ausführung der Erfindung

Beispiel

[0039] Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, steigt die spezifische Oberfläche SSA (engl. "Specific Surface Area") in m^2/g von NFC-haltiger Cellulose als Funktion des Gewichtsanteils an NFC linear an. Während sie bei herkömmlicher Cellulose ohne NFC-Zusatz weniger als 100 m^2/g beträgt, hat sie bei NFC Werte von mehr als das Doppelte; siehe: Josset, S. et al. Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. Nordic Pulp & Paper Research Journal 29, 167-175 (2014).

[0040] Zur vergleichenden Beurteilung der Eigenschaften von herkömmlichen Beschichtungsrohpapieren ohne NFC sowie von solchen mit NFC wurden Papierzuschnitte mit einer konstanten Zellstoffdichte von 50 g/m^2 und steigenden TiO_2 Gehalten mittels eines Blattbildners hergestellt (Estanit, Mülheim an der Ruhr, Deutschland, in Anlehnung an DIN EN ISO 5269-2 - DIN 54358).

[0041] Gebleichter Zellstoff aus Holzfasern wurde nach einem Standardverfahren zu einem Schopper-Riegler Wert von 35 SR° gemahlen.

[0042] Eine erste 1 Gew.-%ige Suspension dieses Zellstoffes wurde vorbereitet, um Standardpapierzuschnitte herzustellen.

[0043] Eine zweite 1 Gew.-%ige Zellstoffsuspension mit 5 Gew.-% NFC (bezogen auf die gesamte Zellstoffmenge) wurde vorbereitet, um modifizierte Papierzuschnitte herzustellen. Die NFC aus Nadelholzfasern (ECF, Firma Stendal, D) wurde nach dem in folgender Referenz beschriebenen Verfahren produziert: Josset, S. et al. Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. Nordic Pulp & Paper Research Journal 29, 167-175 (2014).

[0044] Für die Blätterherstellung wurden jeweils 150 mL einer Suspension auf 4 L verdünnt (entspricht 50m^2/g Zellstoff im Endpapier). Zu diesem Zellstoff wurde TiO_2 in steigenden Mengen (0.1 g bis 2.0g, aus einer 10 Gew.-%igen Suspension) zugegeben. Jede Mischung wurde mittels Al_2SO_4 auf einen pH-Wert von ca. 6,3 eingestellt und mittels eines Homogenisiersystems (Ultraturrax) 30 Sekunden bei 15'000 upm behandelt. Die Blätter wurden dann mittels Vakuumfiltration (nach DIN EN ISO 5269-2) produziert und anschliessend vakuumgetrocknet. Von jedem Blatt wurde eine Probe entnommen, um dessen TiO_2 Gehalt mittels Veraschung zu bestimmen (900°C, 10 min).

[0045] Das übrige Material wurde auf einem schwarzen Hintergrund mit wässrigem Melaminharz imprägniertem Overlaypapier zu einem Hochglanzkomposit verpresst (60 bar, 2 min bei 150°C, Rückkühlung: 5 min, bis ca. 45°- 50C°). Die durchschnittliche Lichtreflexion dieser Verpressungen wurde mittels eines Spektrophotometers

(Konika Minolta, CM-2500D) zwischen 360 und 740 nm ermittelt.

[0046] Wie aus der Fig. 2 hervorgeht, bewirkt die Zugabe von 5 Gew.-% NFC eine erhebliche Zunahme des Lichtreflexionsvermögens. Beispielsweise nimmt die Lichtreflexion bei einem TiO_2-Gehalt von ca. 17 Gew.-% von ca. 49% (ohne NFC) auf ca. 54% (mit NFC) zu. Bemerkenswert ist insbesondere auch das Verhalten im abflachenden Bereich der Kurven bei höheren TiO_2-Gehalten. Um beispielsweise eine Reflexion von 54% zu erreichen, wird mit herkömmlichem Papier ein TiO_2-Gehalt von ca. 22 Gew.-% erforderlich, der sich im Falle eines Zusatzes von 5 Gew.-% NFC auf ca. 17 Gew.-% senken lässt. Dies entspricht einer über 22%-igen Einsparung an TiO_2.

Patentansprüche

1. Faseriges Trägermaterial zur Herstellung eines porösen Beschichtungsrohpapiers oder Vorimprägnates, umfassend eine flächige imprägnierbare Struktur aus Cellulosefasern, welche mindestens eine Pigmentspezies und optional weitere papierübliche Zusatzstoffe enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Cellulosefasern einen Anteil von 1 bis 20 Gew.-% an nanofibrillierter Cellulose (NFC) enthalten.

2. Faseriges Trägermaterial nach Anspruch 1, wobei der NFC-Anteil 5 bis 10 Gew.-% beträgt.

3. Faseriges Trägermaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei die besagte Pigmentspezies Titandioxid ist.

4. Faseriges Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die besagte Pigmentspezies Eisenoxid ist.

5. Verfahren zur Herstellung des faserigen Trägermaterials nach Anspruch 1, umfassend die Schritte:

   - Bereitstellen einer wässrigen Suspension, welche ein cellulosehaltiges Material sowie eine Beimengung der besagten Pigmentspezies und optional weitere papierübliche Zusätze enthält,
   - Blattbildung,
   - Trocknung,

   dadurch gekennzeichnet, dass das cellulosehaltige Material einen Anteil von 1 bis 20 Gew.-% an NFC enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der NFC-Anteil 5 bis 10 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, wobei die NFC eine spezifische Oberfläche (SSA) von mindestens 125 g/m^2, insbesondere mindestens175 g/m^2, vorzugsweise mindestens 225 g/m^2 aufweist.

8. Poröses Beschichtungsrohpapier, hergestellt aus einem faserigen Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

9. Vorimprägnat, gebildet durch Imprägnierung eines faserigen Trägermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit einer Kunstharzdispersion.

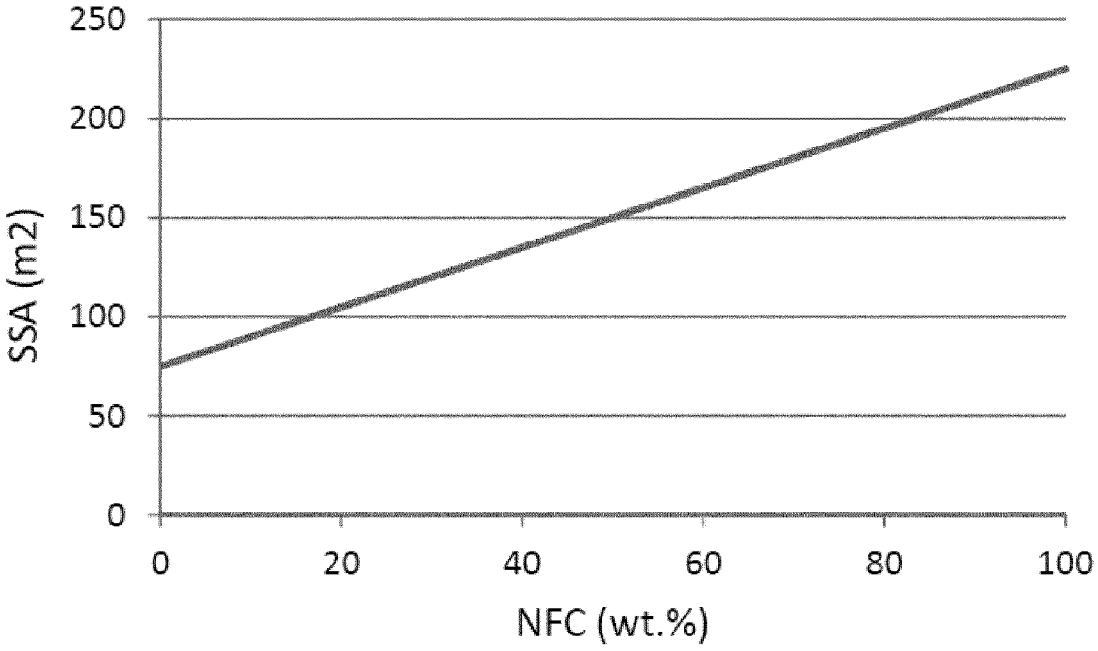

Fig. 1

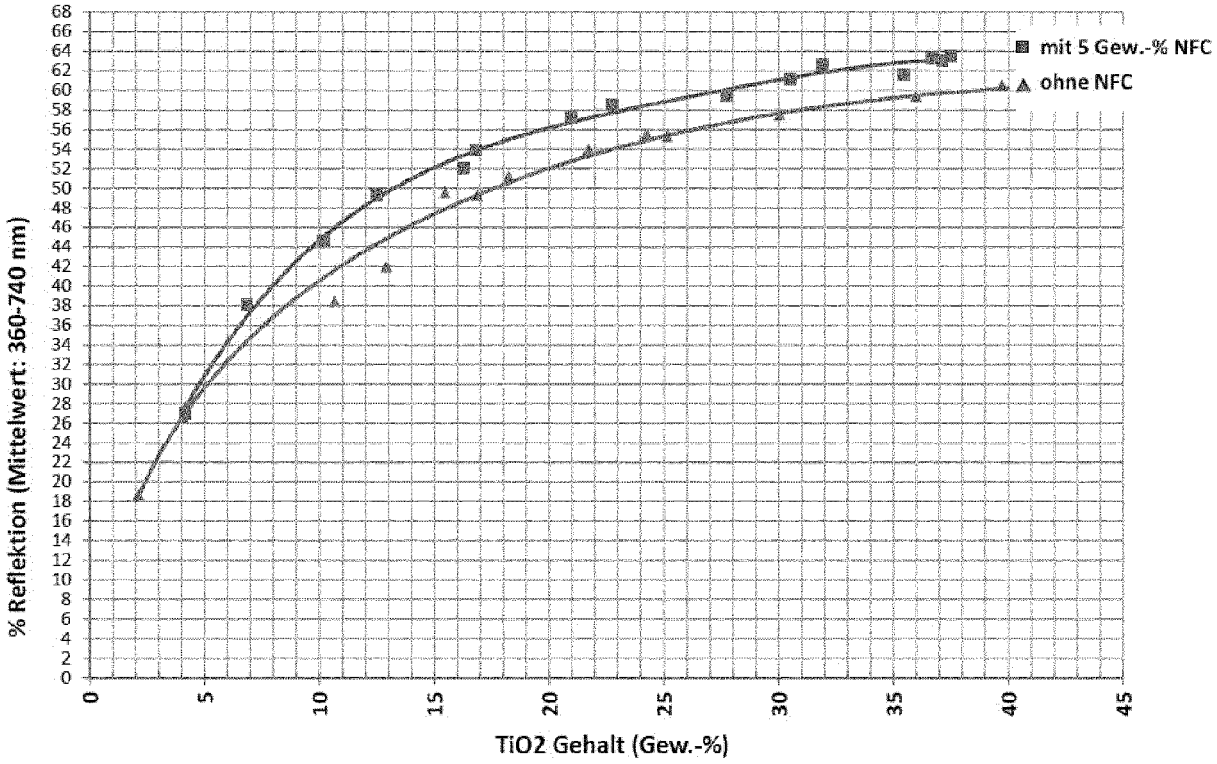
% Reflektion (Mittelwert: 360-740 nm)
TiO2 Gehalt (Gew.-%)
mit 5 Gew.-% NFC
ohne NFC

Fig. 2

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 15 18 3940

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X Y A	EP 1 936 032 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]) 25. Juni 2008 (2008-06-25) * Absätze [0004] - [0008], [0018] - [0019], [0030]; Ansprüche * -----	1-6,8 9 7	INV. D21H27/20 D21H27/24 D21H27/30 D21H11/18
Y,D	EP 0 648 248 B1 (BUHL PAPIERFABRIKEN GMBH GEB [DE]) 25. November 1998 (1998-11-25) * das ganze Dokument * -----	9	D21H17/67 D21H19/24

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

D21H

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	18. Februar 2016	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 : nichtschriftliche 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 15 18 3940

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.

18-02-2016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1936032 A1	25-06-2008	AR 064603 A1	15-04-2009
		AT 540161 T	15-01-2012
		AU 2007334667 A1	26-06-2008
		BR PI0720426 A2	31-12-2013
		CA 2673096 A1	26-06-2008
		CL 2007003626 A1	25-07-2008
		CN 101563504 A	21-10-2009
		EP 1936032 A1	25-06-2008
		EP 2094910 A1	02-09-2009
		ES 2379897 T3	04-05-2012
		JP 5406038 B2	05-02-2014
		JP 5782003 B2	24-09-2015
		JP 2010513741 A	30-04-2010
		JP 2013064222 A	11-04-2013
		KR 20090109532 A	20-10-2009
		MY 153651 A	13-03-2015
		PT 2094910 E	03-04-2012
		RU 2009127770 A	27-01-2011
		SI 2094910 T1	31-05-2012
		TW 200842225 A	01-11-2008
		US 2010024998 A1	04-02-2010
		WO 2008076056 A1	26-06-2008
EP 0648248 B1	25-11-1998	AT 173751 T	15-12-1998
		CA 2138796 A1	06-01-1994
		DE 69322270 D1	07-01-1999
		DE 69322270 T2	08-07-1999
		EP 0648248 A1	19-04-1995
		ES 2127279 T3	16-04-1999
		FR 2692584 A1	24-12-1993
		HU 214088 B	29-12-1997
		WO 9400523 A1	06-01-1994

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

- WO 2013109441 A1 **[0007] [0008] [0034]**
- EP 0648248 B1 **[0035]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **ISTEK, A. ; AYDEMIR, D. ; ASKU, S.** The effect of decor paper and resin type on the physical, mechanical, and surface quality properties of particleboards coated with impregnated decor papers. *Bioresources,* 2010, vol. 5, 1074-1083 **[0037]**
- **BARDET, R. ; BELGACEM, M.N. ; BRAS, J.** Different strategies for obtaining high opacity films of MFC with TiO2 pigment. *Cellulose,* 2013, vol. 20, 3025-3037 **[0037]**
- **HERRICK, F.W. ; CASEBIER, R.L. ; HAMILTON, J.K. ; SANDBERG, K.R.** Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.,* 1983, vol. 37, 797-813 **[0037]**
- **TURBAK, A.F. ; SNYDER, F.W. ; SANDBERG, K.R.** Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.,* 1983, vol. 37, 815-827 **[0037]**
- **NAKAGAITO, A.N. ; YANO, H.** Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Appl. Phys. A-Mat. Sci. Process.,* 2005, vol. 80, 155-159 **[0037]**
- **ANDRESEN, M. ; JOHANSSON, L.S. ; TANEM, B.S. ; STENIUS, P.** Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose,* 2006, vol. 13, 665-677 **[0037]**
- **LU, J. ; ASKELAND, P. ; DRZAL, L.T.** Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer,* 2008, vol. 49, 1285-1298 **[0037]**
- **ZIMMERMANN, T. ; PÖHLER, E. ; GEIGER, T.** Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Adv. Eng. Mat.,* 2004, vol. 6, 754-761 **[0037]**
- **IWAMOTO, S. ; KAI, W. ; ISOGAI, A. ; IWATA, T.** Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules,* 2009, vol. 10, 2571-2576 **[0037]**
- **JOSSET, S. et al.** Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process. *Nordic Pulp & Paper Research Journal,* 2014, vol. 29, 167-175 **[0039] [0043]**