

(19)



(11)

EP 3 303 701 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.01.2019 Patentblatt 2019/05

(51) Int Cl.:
D21H 27/26 (2006.01) **D21H 11/18** (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16730730.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/062732

(22) Anmeldetag: **03.06.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2016/193485 (08.12.2016 Gazette 2016/49)

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

FIBROUS SUPPORT MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF A POROUS COVERING RAW PAPER OR PREIMPREGNATE, AND PROCESS FOR ITS MANUFACTURE

MATERIAU DU SUPPORT FIBREUX POUR LA PRODUCTION D'UN PAPIER DE BASE DE REVETEMENT POREUX OU PRÉIMPRÉGNÉ, ET PROCÉDÉ POUR SA PRODUCTION

(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

- **ZIMMERMANN, Tanja**
8600 Dübendorf (CH)
- **SIQUEIRA, Gilberto**
8600 Dübendorf (CH)
- **JOSSET, Sebastien**
8600 Dübendorf (CH)

(30) Priorität: **03.06.2015 EP 15170612**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.04.2018 Patentblatt 2018/15

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

(73) Patentinhaber:

- **Schattdecor AG**
83101 Thansau (DE)
- **Factum Consult GmbH**
81247 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 648 248 WO-A1-2013/109441
WO-A1-2014/033409

(72) Erfinder:

- **WALESCH, Dieter**
81247 München (DE)

EP 3 303 701 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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 Beschichtungsrohmaterial 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. Beschichtungsrohmaterialien werden in allen Farben/Sättigungen/Helligkeiten hergestellt, die sich aus dem gesamten Farbspektrum messtechnisch ergeben können.

[0003] Beschichtungsrohmaterialien, teilweise auch als Dekorrohmaterialien bezeichnet, sind hochtechnische Spezialpapiere, welche mit wässrigen oder lösungsmittelhaltigen Farbsystemen bedruckt werden oder unbedruckt, einfarbig weiterverarbeitet werden. Dies betrifft alle konventionellen Druckverfahren wie Tiefdruck, Offsetdruck, Flexodruck, Siebdruck, aber auch alle Non-Impact-Druckverfahren wie Digitaldrucksysteme. 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 Beschichtungsrohmaterialien und Kernmaterialien zu einer homogenen Platte verpresst oder in einem endlosen Prozess hergestellt werden [1].

[0006] Beschichtungsrohmaterialien 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 Farbtönen und die physikalischen Eigenschaften zu erreichen, werden organische und an-

organische 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] Beschichtungsrohmaterialien 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). Beschichtungsrohmaterialien 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 Farbeindrucks 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.

[0009] Die Grenzmenge kann in an sich bekannter Weise erhöht werden durch die Erhöhung der Flächenmasse des Papiers. Wenn also die Flächenmasse des Papiers 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.

[0010] Die am häufigsten eingesetzten Pigmente, weiß (Titandioxid) und farbig (Eisenoxide), stellen einen hohen Wert dar und unterliegen immensen, konjunkturrel 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.

[0011] 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.

[0012] Demnach liegt eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein faseriges Trägermaterial, insbeson-

dere ein Beschichtungsrohnpapier, bereit zu stellen, das sich durch hohe Qualität, insbesondere durch hohe Opazität, 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 Beschichtungsrohnpapier bzw. ein Vorimprägnat mit verbesserten Eigenschaften bereitgestellt.

Darstellung der Erfindung

[0013] Die oben erwähnten Aufgaben werden erfindungsgemäss gelöst durch das faserige Trägermaterial nach Anspruch 1, durch das Herstellungsverfahren nach Anspruch 5 sowie durch das poröse Beschichtungsrohnpapier bzw. das Vorimprägnat nach den Ansprüchen 8 bzw. 9.

[0014] Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0015] 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. Erfindungsgemäss weist die NFC eine spezifische Oberfläche (SSA) von mindestens 125 m²/g auf.

[0016] 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.

[0017] Gemäss einer Ausführungsform der Erfindung (Anspruch 2) beträgt der NFC-Anteil 5 bis 10 Gew.-%.

[0018] 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 Beschichtungsrohnpapiers oder Vorimprägnates vorgesehen ist, hat.

[0019] 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 Beschichtungsrohnpapier trotz höherer Gurley-Werte bzw. niedrigerer Luftdurch-

lässigkeit, eine weiterhin sehr gute Harzimpregnierbarkeit, verbesserter Topographie und Bedruckbarkeit erreicht wird.

[0020] Dass die Zugabe von NFC vorteilhafte Auswirkungen auf die Festigkeit haben kann, ist bereits bekannt. Beispielsweise wird in der EP 1936032 A1 ein Verfahren zum Herstellen von mehrschichtigen Papierprodukten, insbesondere von Kartons niedriger Dichte wie beispielsweise Getränkekartons, beschrieben. Hauptziel ist dabei das Senken der Grammatur bzw. des Flächengewichtes unter Beibehaltung der Festigkeitseigenschaften.

[0021] Die WO 2014/033409 A1 betrifft eine opazifizierende Schicht, die als Decklage für ein Trägerpapier vorgesehen ist. Die besagte Schicht besteht aus einer Mischung von NFC und mindestens einer körnigen Pigmentspezies.

[0022] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde als neuartige Wirkung gefunden, dass die Zugabe von NFC bei der Herstellung stark pigmenthaltiger poröser, saugfähiger Beschichtungspapiere oder Vorimprägnate 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 Beschichtungsrohnpapiers. Dies gilt in allen Richtungen innerhalb der Trägerstruktur und sowohl im trockenen wie auch im nassen Zustand.

[0023] 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.

[0024] Ein weiterer, überraschender Vorteil des erfindungsgemässen faserigen Trägermaterials bei dessen

Verwendung als Beschichtungsrohnpapier ergibt sich aus einer Verbesserung der Oberflächentopographie, die zu einer besseren Bedruckbarkeit und Farbannahme mit einhergehender Einsparmöglichkeit für die üblicherweise verwendeten Druckfarben führt.

[0025] 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 Beschichtungsrohnpapiere in höchstem Maße unerwünscht ist.

[0026] NFC wird allgemein durch ein mechanisches Zerkleinerungsverfahren aus Holz- und anderen Pflanzenfasern 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].

[0027] 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].

[0028] Unter "papierübliche Zusatzstoffe" sind insbesondere Füllstoffe zu verstehen. 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.

[0029] Bevorzugte Pigmente/Füllstoffe sind Kieselsäuren, Aluminiumoxide, Eisenoxide, Magnesiumsilicat, Magnesiumcarbonat, Titandioxid, Zinnoxid, Aluminium-

silicat, 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.

[0030] 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).

[0031] 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 mit einer spezifischen Oberfläche (SSA) von mindestens 125 m²/g enthält.

[0032] Generell wurde gefunden, dass bei Verwendung von NFC mit einer spezifischen Oberfläche (SSA) von 100 m²/g oder weniger deutlich schlechtere Ergebnisse bezüglich der messbaren Oberflächentopografie, der Bedruckbarkeit und des Rückhaltevermögens für Pigmente wie Titandioxid ergibt.

[0033] Bemerkenswert ist zudem, dass die Verwendung von hoch ausgemahlter Cellulose anstelle von NFC nicht zu der erfindungsgemässen Qualitätsverbesserung führt. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, weist dieser Befund darauf hin, dass sich die erfindungsgemässen Vorteile nicht einfach durch eine Zerkleinerung der Zellulose zu Partikeln mit Dimensionen im Nanometerbereich erreichen lassen, sondern dass hierfür die Bildung von Fasern mit einem Durchmesser im Nanometerbereich und einem Aspektverhältnis von mindestens 100 erforderlich ist.

[0034] Gemäss einer Ausführungsform des Verfahrens (Anspruch 6) beträgt der NFC-Anteil 5 bis 10 Gew.-%

[0035] Die für das obige Verfahren verwendete NFC soll eine spezifische Oberfläche (SSA) von mindestens 150 m²/g, insbesondere von mindestens 175 m²/g, vorzugsweise mindestens 225 m²/g aufweisen (Anspruch 7).

[0036] Vorteilhafterweise kommt beim erfindungsgemässen Verfahren ein Papierherstellungsverfahren zum Einsatz, das für die Herstellung von Beschichtungsrohnpapier geeignet und optimiert ist. Derartige Verfahren sind grundsätzlich bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren dahingehend abzuwandeln sein, dass dem cellulosehaltigen Material ent-

weder 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.

[0037] Gemäß einem weiteren Aspekt (Anspruch 8) wird ein poröses Beschichtungsrohmaterial 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.

[0038] 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 Beschichtungsrohmaterial erwähnten Vorteile aus.

[0039] 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 können 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:

[0040]

1. Istek, A.; Aydemir, D.; Asku, S. The effect of décor paper and resin type on the physical, mechanical, and surface quality properties of particleboards coated with impregnated décor 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 bio-composites 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

[0041] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen näher beschrieben, dabei zeigen:

Fig. 1 die spezifische Oberfläche SSA (engl. "Specific Surface Area") in m²/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 TiO₂-Gehaltes in Gew.-%, für Verpressungen mit Papieren ohne NFC (Dreiecke) sowie mit Papieren mit 5 Gew.-% NFC (Quadrate).

Wege zur Ausführung der Erfindung

Beispiel 1

[0042] Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, steigt die spezifische Oberfläche SSA (engl. "Specific Surface Area") in m²/g von NFC-haltiger Cellulose als Funktion des Gewichtsanteils an NFC linear an. Während sie bei herkömmlicher Cellulose ohne NFC-Zusatz im gezeigten Beispiel nur rund 75 m²/g beträgt, hat sie bei 100%-iger NFC Werte um 225 m²/g; mehr dazu 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).

[0043] Zur vergleichenden Beurteilung der Eigenschaften von herkömmlichen Beschichtungsrohmaterialien ohne NFC sowie von solchen mit NFC wurden Papierzuschnitte mit einer konstanten Zellstoffdichte von 50 g/m² und steigenden TiO₂ Gehalten mittels eines Blattbildners hergestellt (Estanit, Mülheim an der Ruhr,

Deutschland, in Anlehnung an DIN EN ISO 5269-2 - DIN 54358).

[0044] Gebleichter Zellstoff aus Holzfasern wurde nach einem Standardverfahren zu einem Schopper-Riegler Wert von 35 SR° gemahlen.

[0045] Eine erste 1 Gew.-%ige Suspension dieses Zellstoffes wurde vorbereitet, um Standardpapierzuschnitte herzustellen.

[0046] 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).

[0047] Für die Blätterherstellung wurden jeweils 150 mL einer Suspension auf 4 L verdünnt (entspricht 50 m²/g Zellstoff im Endpapier). Zu diesem Zellstoff wurde TiO₂ in steigenden Mengen (0.1 g bis 2.0 g, aus einer 10 Gew.-%igen Suspension) zugegeben. Jede Mischung wurde mittels Al₂SO₄ auf einen pH-Wert von ca. 6,3 eingestellt und mittels eines Homogenisierungssystems (Ultraturax) 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 TiO₂ Gehalt mittels Veraschung zu bestimmen (900°C, 10 min).

[0048] 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° - 50°C). Die durchschnittliche Lichtreflexion dieser Verpressungen wurde mittels eines Spektrophotometers (Konika Minolta, CM-2500D) zwischen 360 und 740 nm ermittelt.

[0049] Wie aus der Fig. 2 hervorgeht, bewirkt die Zugabe von 5 Gew.-% NFC eine erhebliche Zunahme des Lichtreflexionsvermögens. Beispielsweise nimmt die Lichtreflexion bei einem TiO₂-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 TiO₂-Gehalten. Um beispielsweise eine Reflexion von 54% zu erreichen, wird mit herkömmlichem Papier ein TiO₂-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 TiO₂.

Beispiel 2

[0050] Es wurden mehrere Abschnitte von einschichtigem faserigem Trägermaterial unter Verwendung von NFC unterschiedlicher Typen, d.h. mit unterschiedlichen

Werten der spezifischen Oberfläche (SSA) in der oben erwähnten Weise hergestellt. Der Aschegehalt in Gew.-% wurde als übliche Masszahl für das Rückhaltevermögen der mineralischen Komponenten, hier insbesondere Titandioxid, herangezogen. Die folgenden Ergebnisse sind jeweils als Mittelwert von 3 Messungen angegeben.

[0051] Für die als Referenzbasis betrachtete Herstellung ohne NFC wurde ein Aschegehalt von 30.8 Gew.-% gefunden.

[0052] Bei Verwendung einer NFC mit einer SSA von ca. 95 m²/g (Stand der Technik) betrug der Aschegehalt 32.6 Gew.-%, was einer absoluten Zunahme von 1.8 Gew.-% gegenüber der Referenz entspricht.

[0053] Bei Verwendung einer NFC mit einer SSA von ca. 165 m²/g (erfindungsgemäss) betrug der Aschegehalt 38.9 Gew.-%, was einer absoluten Zunahme von 8.2 Gew.-% gegenüber der Referenz entspricht.

[0054] Bei Verwendung einer NFC mit einer SSA von ca. 225 m²/g (erfindungsgemäss) betrug der Aschegehalt 43.5 Gew.-%, was einer absoluten Zunahme von 12.7 Gew.-% gegenüber der Referenz entspricht.

Patentansprüche

1. Einschichtiges faseriges Trägermaterial zur Herstellung eines porösen Beschichtungsroh-papiers 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) in Form von Cellulosefasern mit einem Durchmesser von 3 nm bis 200 nm und einer Länge von mindestens 500 nm sowie einem Aspektverhältnis von mindestens 100 enthalten, wobei die NFC eine spezifische Oberfläche (SSA) von mindestens 125 m²/g aufweist.
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 Anspruch 1 oder 2, 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 mit einer spezifischen Oberfläche (SSA) von mindestens 125 m²/g enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der NFC-Anteil 5 bis 10 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei die NFC eine spezifische Oberfläche (SSA) von mindestens 150 m²/g, insbesondere mindestens 175 m²/g, vorzugsweise mindestens 225 m²/g aufweist.
8. Poröses Beschichtungsrohmaterial, 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.

Claims

1. A single-layered fibrous substrate material for producing a porous coating base paper or prepreg, comprising a planar impregnable structure made of cellulose fibers, which contains at least one pigment species and optionally contains further additives conventional for paper, **characterized in that** the cellulose fibers contain a proportion of 1 to 20 wt.-% of nanofibrillated cellulose (NFC) in the form of cellulose fibers having a diameter of 3 nm to 200 nm, and a length of at least 500 nm, and an aspect ratio of at least 100, wherein the NFC has a specific surface area (SSA) of at least 125 m²/g.
2. The fibrous substrate material according to claim 1, wherein the NFC portion is 5 to 10 wt.-%.
3. The fibrous substrate material according to claim 1 or 2, wherein the said pigment species is titanium dioxide.
4. The fibrous substrate material according to claim 1 or 2, wherein the said pigment species is iron oxide.
5. A method for producing the fibrous substrate material according to claim 1, comprising the steps of:
 - providing an aqueous suspension containing a cellulose containing material and an admixture of said pigment species and, optionally, further additives conventional for paper,
 - sheet forming,
 - drying,

characterized in that the cellulose containing ma-

terial contains a proportion of 1 to 20 wt.-% of NFC with a specific surface (SSA) of at least 125 m²/g.

6. The method according to claim 5, wherein the NFC proportion is 5 to 10 wt.-%.
7. The method according to claim 5 or 6, wherein the NFC has a specific surface (SSA) of at least 150 m²/g, in particular at least 175 m²/g, preferably at least 225 m²/g.
8. A porous coating base paper produced from a fibrous substrate material according to one of claims 1 to 4.
9. A prepreg produced by impregnating a fibrous substrate material according to one of claims 1 to 4 with a synthetic resin dispersion.

Revendications

1. Matériau de support fibreux monocouche destiné à la fabrication de papier brut de revêtement poreux ou de produits pré-imprégné, comprenant une structure plane pouvant être imprégnée en fibres de cellulose qui renferme au moins un type de pigment et le cas échéant d'autres additifs classiques du papier, **caractérisé en ce que** les fibres de cellulose renferment une proportion de 1 à 20 % en poids de cellulose nano fibrillée (NFC) sous la forme de fibres de cellulose ayant un diamètre de 3 nm à 200 nm et une longueur d'au moins 500 nm ainsi qu'un rapport d'aspect d'au moins 100, la NFC ayant une surface spécifique (SSA) d'au moins 125 m²/g.
2. Matériau de support fibreux conforme à la revendication 1, dans lequel, la proportion de NFC est égale à 5 à 10 % en poids.
3. Matériau de support fibreux conforme à la revendication 1 ou 2, dans lequel, le type de pigment est du dioxyde de titane.
4. Matériau de support fibreux conforme à la revendication 1 ou 2, dans lequel, le type de pigment est de l'oxyde de fer.
5. Procédé d'obtention d'un matériau de support fibreux conforme à la revendication 1, comprenant des étapes de :
 - préparation d'une suspension aqueuse qui renferme un matériau renfermant de la cellulose ainsi qu'une incorporation du type de pigment

et le cas échéant d'autres additifs classiques du papier,
 - fabrication d'une feuille,
 - séchage,

5

caractérisé en ce que

le matériau renfermant de la cellulose renferme une proportion de 1 à 20 % en poids de NFC ayant une surface spécifique (SSA) d'au moins 125 m²/g.

10

6. Procédé conforme à la revendication 5, selon lequel, la proportion de NFC est égale à 5 à 10 % en poids.

7. Procédé conforme à la revendication 5 ou 6, selon lequel, la NFC a une surface spécifique (SSA) d'au moins 150 m²/g en particulier d'au moins 175 m²/g et de préférence d'au moins 225 m²/g.

15

20

8. Papier brut de revêtement poreux obtenu à partir d'un matériau de support fibreux, conforme à l'une des revendications 1 à 4.

9. Produit prêt imprégné obtenu par imprégnation d'un matériau de support fibreux conforme à l'une des revendications 1 à 4, avec une dispersion de résine synthétique.

25

30

35

40

45

50

55

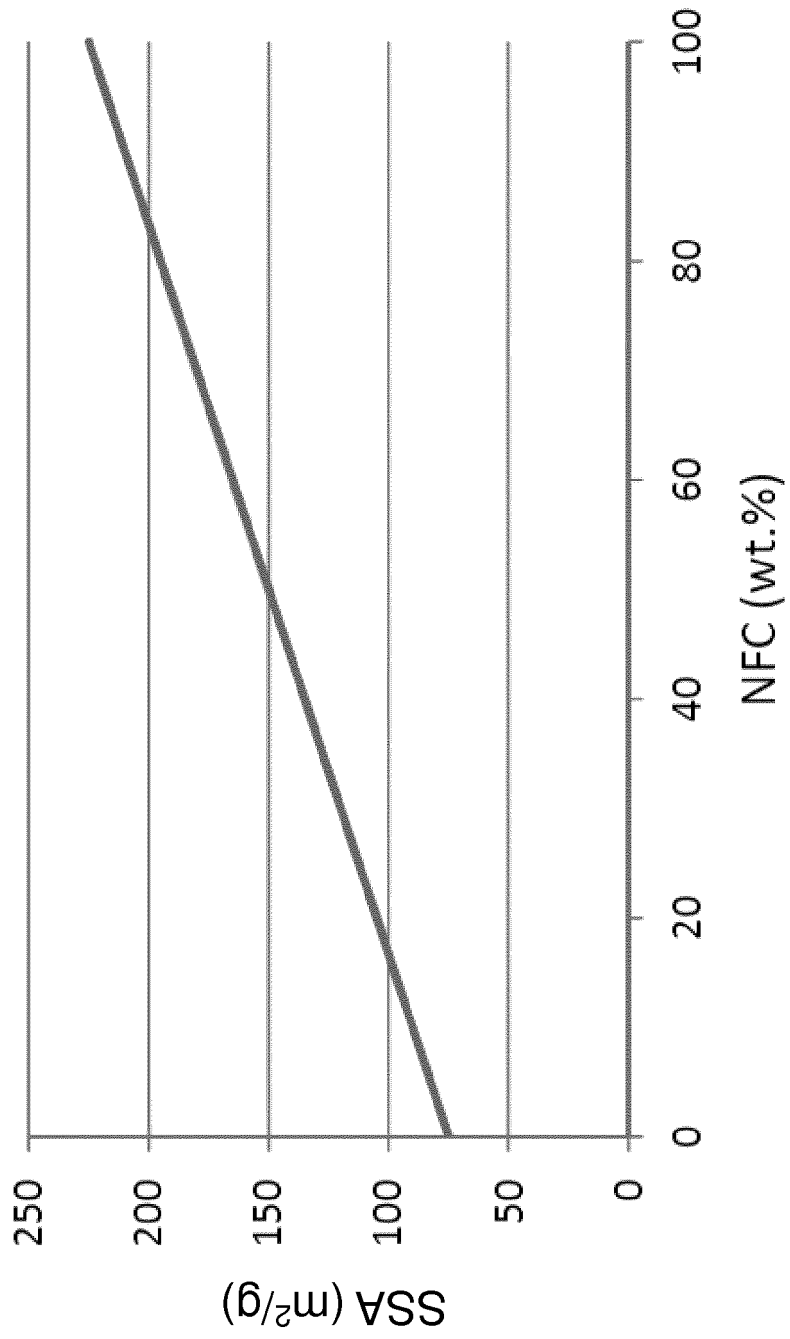


Fig. 1

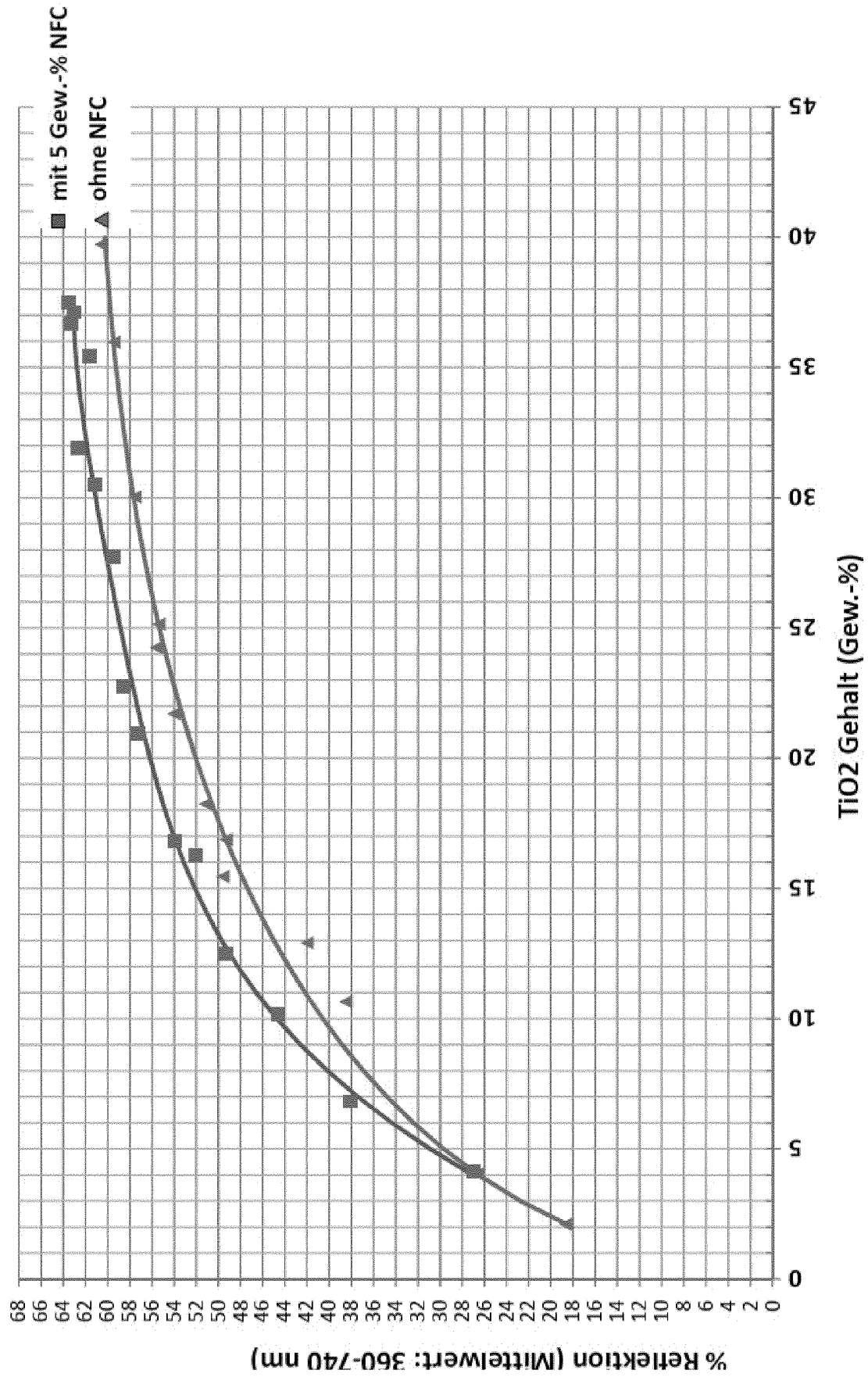


Fig. 2

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] [0037]
- EP 1936032 A1 [0020]
- WO 2014033409 A1 [0021]
- EP 0648248 B1 [0038]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **ISTEK, A. ; AYDEMIR, D. ; ASKU, S.** The effect of décor paper and resin type on the physical, mechanical, and surface quality properties of particleboards coated with impregnated décor papers. *Bioresources*, 2010, vol. 5, 1074-1083 [0040]
- **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 [0040]
- **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 [0040]
- **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 [0040]
- **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 [0040]
- **ANDRESEN, M. ; JOHANSSON, L.S. ; TANEM, B.S. ; STENIUS, P.** Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 2006, vol. 13, 665-677 [0040]
- **LU, J. ; ASKELAND, P. ; DRZAL, L.T.** Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer*, 2008, vol. 49, 1285-1298 [0040]
- **ZIMMERMANN, T. ; PÖHLER, E. ; GEIGER, T.** Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Adv. Eng. Mat.*, 2004, vol. 6, 754-761 [0040]
- **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 [0040]
- **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 [0042] [0046]