



(86) 1993/12/21

(87) 1995/06/29

(45) 2001/07/10

(72) Perrin, Claude, FR

(73) ARJO WIGGINS S.A., FR

(51) Int.Cl.⁶ D21H 19/60, D21H 27/24, B44C 5/04, B32B 29/00

(54) **FEUILLE IMPREGNEE UTILISEE COMME BASE DE
REVETEMENT DECORATIF**

(54) **IMPREGNATED SHEET USED AS A BASIS FOR A
DECORATIVE COATING**

(57) L'invention concerne une feuille imprégnée. Elle est imprégnée d'une composition comportant en mélange un polymère réticulable ayant une température de transition vitreuse comprise entre -10 et 35 °C utilisé sous la forme d'une dispersion aqueuse stable, autre qu'un copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle et un liant hydrosoluble. Selon l'invention, le liant hydrosoluble est choisi parmi les poly(alcool de vinyle), la gélatine, les amidons, les dérivés de cellulose, les alginates et leurs mélanges. Application pour les revêtements décoratifs stratifiés.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : D21H 27/24, 17/36, C08L 29/00, B32B 29/00, B44C 5/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 95/17551 (43) Date de publication internationale: 29 juin 1995 (29.06.95)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/01275 (22) Date de dépôt international: 21 décembre 1993 (21.12.93)</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ARJO WIGGINS S.A. [FR/FR]; 3, rue du Pont-de-Lodi, F-75006 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): PERRIN, Claude [FR/FR]; 375, rue du Bois, F-38140 Apprieu (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DAUDENS, Michèle; Arjo Wiggins S.A., 3, rue du Pont-de-Lodi, F-75006 Paris (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: CA, HU, PL, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	
<p>(54) Title: IMPREGNATED SHEET USED AS A BASIS FOR A DECORATIVE COATING (54) Titre: FEUILLE IMPREGNEE UTILISEE COMME BASE DE REVETEMENT DECORATIF</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A sheet impregnated with a composition consisting of a mixture of a cross-linkable polymer having a glass transition temperature of -10 to 35 °C, used in the form of a stable aqueous dispersion, other than a butyl ethyl-acrylate styrene-acrylate copolymer, and a water soluble binder. According to the invention, the water soluble binder is selected from polyvinyl alcohols, gelatine, starches, cellulose derivatives, alginates and mixtures thereof. Application to decorative laminated coatings.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne une feuille imprégnée. Elle est imprégnée d'une composition comportant en mélange un polymère réticulable ayant une température de transition vitreuse comprise entre -10 et 35 °C, utilisé sous la forme d'une dispersion aqueuse stable, autre qu'un copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle, et un liant hydrosoluble. Selon l'invention, le liant hydrosoluble est choisi parmi les poly(alcool de vinyle), la gélatine, les amidons, les dérivés de cellulose, les alginates et leurs mélanges. Application pour les revêtements décoratifs stratifiés.</p>		

FEUILLE IMPREGNEE UTILISEE COMME BASE DE REVETEMENT DECORATIF

5 L'invention concerne une feuille papetière imprégnée d'une composition en milieu aqueux utilisée comme base de revêtement décoratif dans la fabrication des panneaux ou profilés décoratifs. L'invention concerne aussi la composition d'imprégnation ainsi que les stratifiés ou profilés décoratifs comportant cette feuille.

10 Depuis de nombreuses années, on emploie des panneaux décoratifs comme matériaux dans les habitations et les locaux commerciaux et industriels. Une application typique de tels panneaux est le revêtement superficiel des meubles, des dessus de table, des murs et autres.

15 Il existe plusieurs sortes de panneaux décoratifs : les panneaux dits haute pression, les panneaux dits basse pression et les panneaux recouverts d'une feuille adhésive.

20 On produit les panneaux dits haute pression à partir d'une âme constituée de feuilles, généralement en papier kraft, imprégnées de résine thermodurcissable et plus particulièrement d'une résine phénolique.

25 On place sur la pile de feuilles constituant l'âme, une feuille décorative qui est en général une feuille de papier portant un motif imprimé ou de couleur ou comportant des particules décoratives, imprégnée d'une résine thermodurcissable ne jaunissant pas à la chaleur. En général, on place au-dessus de la feuille décorative, une feuille protectrice de recouvrement, appelée "overlay", dépourvue de motif et transparente dans le stratifié final. On place ensuite la pile de feuilles imprégnées dans une presse munie d'une tôle conférant l'état de surface. Puis, on densifie la pile par chauffage et pressage pour obtenir une structure unitaire.

35 On fixe ensuite cette structure sur un support de base, par exemple on la colle sur un panneau de particules.

40 On produit des panneaux dits basse pression en utilisant uniquement une feuille décorative imprégnée de résine

thermodurcissable (et éventuellement une feuille "overlay") que l'on stratifie directement sur le support de base.

5 La troisième sorte de panneaux décoratifs est constituée par les panneaux composés d'un support de base, en général un panneau de particules de bois ou de fibres agglomérées, et d'une feuille de papier décorative imprégnée d'une composition, fixée sur le support au moyen d'un adhésif.

10 La feuille de papier est une feuille décorative de couleur uniforme ou comportant des motifs décoratifs. Les motifs sont généralement appliqués par impression sur la feuille, avant ou après imprégnation. On applique en plus un vernis ou une laque qui a pour but de protéger la surface de la feuille.

15 Ces feuilles sont le plus souvent imprégnées à l'aide d'une presse encolleuse ou d'un autre dispositif d'imprégnation sur une machine à papier ou hors machine à papier, avec des compositions comportant des dispersions aqueuses à base de copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle et d'une solution aqueuse
20 de résines comportant du formaldéhyde comme les résines mélamine-formaldéhyde ou urée-formaldéhyde.

Les feuilles imprégnées en ligne sur machine à papier sont dites préimprégnées et celles imprégnées hors ligne sont dites post-imprégnées.

25 L'invention concerne ces deux types de feuilles imprégnées.

Un inconvénient majeur de ces feuilles ainsi imprégnées est qu'elles contiennent du formaldéhyde qui est néfaste à la santé; le taux de ce composé étant soumis à une législation de plus en
30 plus limitative.

Un autre inconvénient important est que leur flexibilité ou aptitude à être déformée est un peu insuffisante, elles sont fragiles à la manipulation, on observe donc des cassures ou craquèlements de la feuille lorsqu'on l'applique sur une surface
35 non plane c'est-à-dire en relief ou en creux ou qui présente des arêtes.

Par ailleurs elles doivent avoir une bonne résistance à la délamination, donc une bonne cohésion interne, afin qu'elles ne

se désolidarisent pas du support sur lequel elles sont collées ni qu'il n'y ait de problèmes d'arrachage ou de détérioration de ces feuilles lors de l'usinage des panneaux.

5 Ainsi les feuilles doivent être à la fois suffisamment souples et déformables pour permettre leur utilisation comme revêtement des surfaces non planes et avoir une cohésion interne élevée, or l'homme du métier sait qu'il est difficile d'obtenir
10 simultanément ces deux caractéristiques pour une feuille.

Le problème à résoudre est donc de fournir des feuilles imprégnées ne comportant pas de formaldéhyde tout en ayant les caractéristiques requises à son application, en particulier une
15 cohésion interne élevée alliée à une bonne déformabilité.

Les feuilles doivent avoir aussi une bonne imprimabilité et avoir une bonne aptitude au laquage ou vernissage.

20 Dans la demande française enregistrée sous le numéro FR9207558, on décrit une composition d'imprégnation d'une feuille pour revêtement décoratif qui est exempte de formaldéhyde et qui comporte un copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle et un liant.

25 La demanderesse a trouvé que les problèmes sont résolus en utilisant comme composition d'imprégnation, une composition exempte de formaldéhyde et qui comporte un polymère réticulable et ayant une température de transition vitreuse comprise entre -10 et 35°C, utilisé sous forme d'une dispersion aqueuse stable
30 , autre qu'un copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle, et un liant hydrosoluble.

Un polymère sous forme de microgoutelettes en dispersion aqueuse stable est aussi appelé latex.

De préférence, la température de transition vitreuse (notée Tg)
35 est comprise entre 0 et 20°C.

La limite inférieure de la Tg est justifiée notamment par le fait que si la Tg est très basse, la composition peut poser des problèmes d'encrassement sur machine.

D'après les exemples décrits plus loin, si la Tg est trop élevée (supérieure à 40°C environ), l'aptitude de la feuille à se déformer est faible.

Ainsi l'invention fournit aussi une feuille de papier décorative imprégnée, destinée à être appliquée sur un support de base au moyen d'un adhésif afin de former un panneau ou profilé décoratif, caractérisée en ce que ladite feuille est imprégnée d'une composition d'imprégnation substantiellement exempte de formaldéhyde et comprenant en 10 mélange un liant hydrosoluble et un polymère réticulable, autre qu'un copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle, ledit polymère réticulable présentant une température de transition vitreuse comprise entre -10 et 35°C et étant utilisé sous forme d'une dispersion aqueuse stable, ladite composition d'imprégnation comprenant 95 à 50 parts en poids sec de polymère réticulable et 5 à 50 parts en poids sec de liant hydrosoluble, la somme des parts respectives étant égale à 100.

20

Le polymère peut être autoréticulable ou réticulable par action d'un agent extérieur.

Plus particulièrement l'invention se caractérise par le fait que le polymère réticulable utilisé sous forme d'une dispersion aqueuse stable est choisi parmi les copolymères de styrène-butadiène, les copolymères de styrène-butadiène carboxylés, les polymères de l'acétate de vinyle dont le poly(éthylène/acétate de vinyle), les polymères acryliques et dérivés autre qu'un copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle, les 30 polymères uréthanes et leurs mélanges.

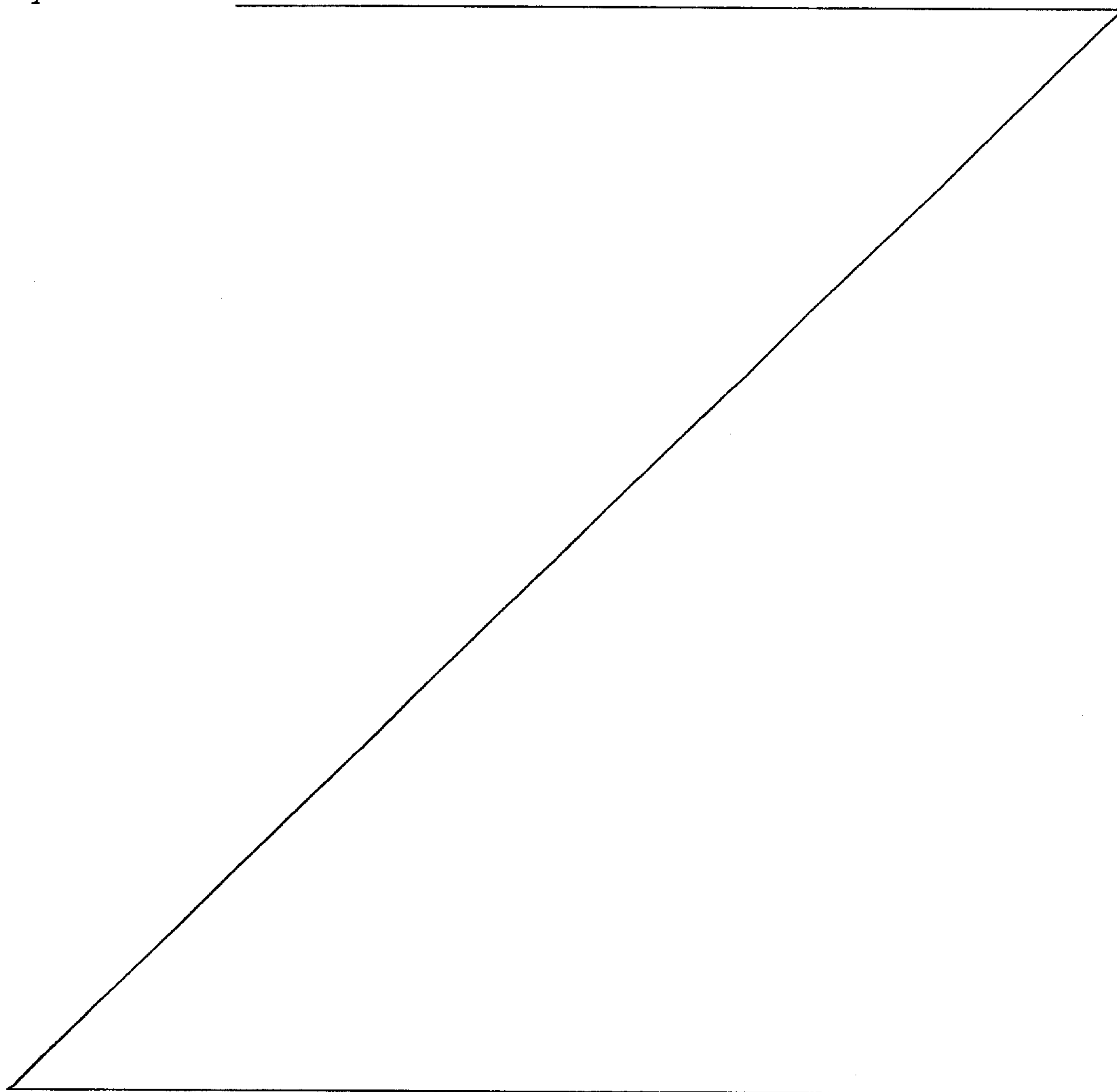
Par polymère, il faut comprendre homopolymère ou copolymère.

4a

Plus particulièrement l'invention se caractérise par le fait que le liant hydrosoluble est choisi parmi les poly(alcool de vinyle), la gélatine, les amidons, les dérivés de cellulose, les alginates et leurs mélanges.

Comme dérivés de cellulose on peut utiliser notamment la carboxyméthylcellulose.

Selon un cas particulier de l'invention, le liant hydrosoluble _____



est un poly(alcool de vinyle) ayant un degré d'hydrolyse de 98-99 et une viscosité de 4 mPa.s, [déterminée à 20°C selon la norme DIN 53015 pour une solution à 4%].

Le degré d'hydrolyse est exprimé comme habituellement en % de moles d'acétate hydrolysées.

Selon un cas préféré de l'invention, la feuille est imprégnée d'une composition comportant 70 à 90 parts en poids sec de poly(éthylène/acétate de vinyle) et 30 à 10 parts en poids sec du poly(alcool de vinyle) défini ci-dessus, la somme des parts respectives étant égale à 100.

L'invention concerne aussi les stratifiés ou profilés décoratifs comportant une telle feuille comme feuille décorative.

L'invention concerne aussi la composition aqueuse d'imprégnation de la feuille.

La composition d'imprégnation pour imprégner la feuille servant de base aux revêtements décoratifs se caractérise donc par le fait qu'elle comporte en mélange une dispersion aqueuse stable d'un polymère réticulable, ayant une température de transition vitreuse comprise entre -10 et 35°C, autre qu'un copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle, et un liant hydrosoluble.

En particulier la composition se caractérise par le fait que le liant hydrosoluble est choisi parmi les poly(alcool de vinyle), la gélatine, les amidons, les dérivés de cellulose, les alginates et leurs mélanges.

En particulier la composition se caractérise par le fait que le polymère réticulable en dispersion aqueuse stable est choisi parmi les copolymères de styrène-butadiène, les copolymères de styrène-butadiène carboxylés, les polymères de l'acétate de vinyle dont le poly(éthylène/acétate de vinyle), les polymères acryliques et dérivés autre qu'un copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle, les polymères uréthanes et leurs mélanges.

De préférence la composition comporte 95 à 50 parts en poids sec de polymère réticulable, utilisé sous forme de dispersion aqueuse stable et 5 à 50 parts en poids sec de liant hydrosoluble, la somme des parts respectives étant égale à 100.

De préférence le liant hydrosoluble est un poly(alcool de vinyle) ayant un degré d'hydrolyse de 98-99 et une viscosité de 4 mPa.s [déterminée à 20°C selon la norme DIN 53015 pour une solution à 4%].

10

Plus préférentiellement la composition comporte 70 à 90 parts en poids sec de poly(éthylène/acétate de vinyle) et 30 à 10 parts en poids sec du poly(alcool de vinyle), la somme des parts respectives étant égale à 100.

De préférence la composition d'imprégnation a une viscosité BROOKFIELD inférieure à 200 mPa.s, mesurée à 100 tours par minute afin que la feuille puisse être bien imprégnée.

20 La composition d'imprégnation peut comporter aussi des adjuvants exempts de formaldéhyde utilisés habituellement en papeterie pour faciliter l'imprégnation et le séchage de la feuille tels que des agents mouillants, des agents de coalescence, des lubrifiants comme le stéarate de calcium, des insolubilisants.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un panneau ou un profilé décoratif, caractérisé en ce qu'on fixe une feuille décorative tel que défini ci-dessus à l'aide d'un adhésif sur un support de base, notamment un panneau de particules ou de fibres agglomérées.

6a

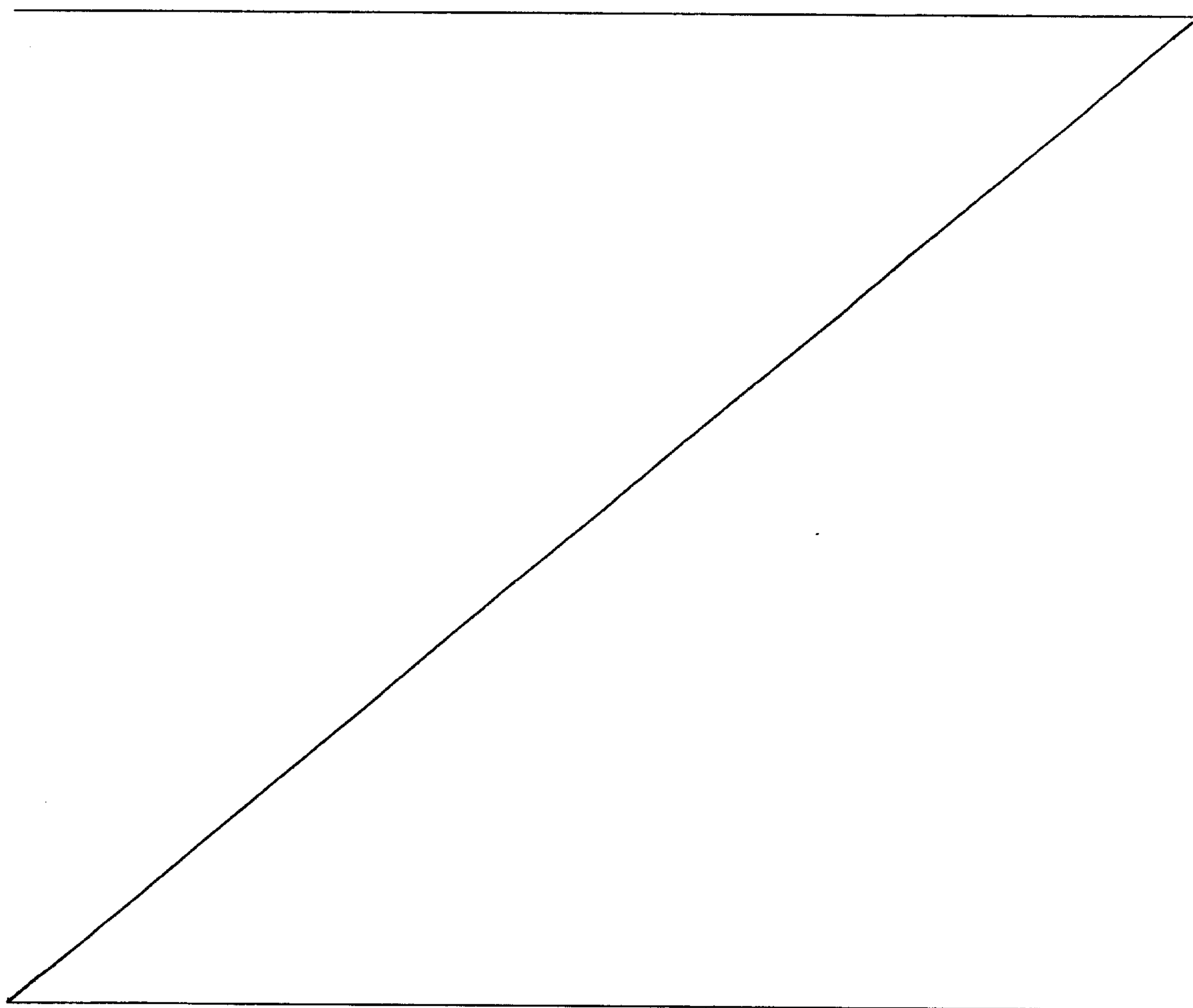
L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs suivants :

EXEMPLE 1 selon l'art antérieur :

On forme une feuille de papier classiquement à partir d'une composition de fibres de cellulose, d'un liant et d'autres adjuvants papetiers. On essore puis sèche la feuille; la feuille obtenue a un grammage de 45 g/m^2 .

On imprègne la feuille en presse encolleuse d'une composition contenant 80 parts en poids sec d'un latex d'un copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle et 20 parts en poids¹⁰ sec de résine urée-formaldéhyde, ajoutée sous forme de solution aqueuse.

La viscosité BROOKFIELD mesurée avec un mobile à 100 tours/mn est



de 40 mPa.s .

On sèche la feuille vers 120 °C. On obtient une feuille ayant un grammage de 60 g/m².

- 5 On mesure la quantité de formaldéhyde qui se dégage de la feuille selon la norme DIN 52368; on l'exprime en mg de formaldéhyde dégagé par heure et par mètre carré de feuille.
Dans cet exemple la quantité de formaldéhyde est de 1,5.
- 10 On mesure la cohésion interne de la feuille laquée pour estimer sa résistance à la délamination et à l'arrachage, par un test d'arrachage avec un ruban adhésif selon la méthode suivante :
on fixe une bande de la feuille préalablement découpée soit dans le sens machine du papier, soit dans le sens travers sur une plaque de verre à l'aide d'un ruban adhésif double face. On
15 presse un morceau de ruban adhésif une face (Référence TESA 4204*) sur la bande de papier, une extrémité du morceau de ruban adhésif étant conservée libre par application sur un chevalet de 80 mm de hauteur.
- 20 Après un temps de 7 jours, on arrache le ruban adhésif de la feuille par son extrémité libre.
Pour voir à l'oeil nu si l'échantillon a été arraché, on applique le ruban adhésif sur un fond blanc ou noir selon la teinte de l'épreuve.
- 25 Dans le cas de l'exemple, on vérifie le ruban sur fond blanc.

On vérifie que la feuille s'imprime bien.

On vérifie aussi que la feuille a une bonne aptitude au laquage, on utilise une laque à base de polyester.

30

On teste la résistance à la déformabilité de la feuille laquée par un test de résistance au froissement décrit dans l'article "WARING QUALITY OF EXPERIMENTAL CURRENCY-TYPE PAPERS, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Volume 36, pages
35 249 à 268, mars 1946. On détermine le nombre de froissements nécessaires pour observer la première craquelure de la laque.
Dans ce cas, le nombre de froissement est de 1, ce qui est très faible.

* marque de commerce

EXEMPLE 2 selon l'invention :

On réalise une feuille comme dans l'exemple 1 mais on l'imprègne avec une composition contenant 80 parts en poids sec d'un latex de poly(éthylène/acétate de vinyle) - appelé EVA - autoréticulable et dont la température de transition vitreuse Tg est de 6°C, et 20 parts en poids sec de poly(alcool vinylique) ayant un degré d'hydrolyse de 98-99 et une viscosité de 4 mPa.s [déterminée à 20°C selon la norme DIN 53015 pour une solution à 4%], ajouté sous forme d'une solution aqueuse à 10%.

L'extrait sec est réglé pour que la composition ait une viscosité BROOKFIELD mesurée avec un mobile à 100 tours/mn de 80 mPa.s .

On teste la feuille ainsi imprégnée comme dans l'exemple 1.

La quantité de formaldéhyde est inférieure à 0,15mg/(h.m²).

Son imprimabilité et son aptitude au vernissage sont d'un niveau aussi bon que celles de l'exemple 1.

Dans ce cas, le nombre de froissements est de 8, ce qui représente un gain très important par rapport aux feuilles selon l'art antérieur.

EXEMPLE 3 selon l'invention :

On réalise une feuille comme dans l'exemple 1 mais on l'imprègne avec une composition contenant 80 parts en poids sec d'un latex de polyacrylique, autoréticulable et ayant une Tg de 32°C, et 20 parts en poids sec du poly(alcool vinylique) utilisé à l'exemple 2.

L'extrait sec est réglé pour que la composition ait une viscosité BROOKFIELD mesurée avec un mobile à 100 tours/mn de 80 mPa.s .

On teste la feuille ainsi imprégnée comme dans l'exemple 1.

La quantité de formaldéhyde est inférieure à 0,15mg/(h.m²).

Son imprimabilité et son aptitude au vernissage sont d'un niveau aussi bon que celles de l'exemple 1.

Dans ce cas, le nombre de froissements est de 4, ce qui représente un gain encore important par rapport à l'art antérieur.

EXEMPLE 4 selon l'invention :

On réalise une feuille comme dans l'exemple 1 mais on l'imprègne avec une composition contenant 80 parts en poids sec d'un latex de poly(styrène-butadiène-acrylate) réticulable et ayant une Tg d'environ 16°C, et 20 parts en poids sec du poly(alcool vinylique) utilisé à l'exemple 2.

L'extrait sec est réglé pour que la composition ait une viscosité BROOKFIELD mesurée avec un mobile à 100 tours/mn de 75 mPa.s .

On teste la feuille ainsi imprégnée comme dans l'exemple 1.

La quantité de formaldéhyde est inférieure à 0,15mg/(h.m²).

Son imprimabilité et son aptitude au vernissage sont d'un niveau aussi bon que celles de l'exemple 1.

Dans ce cas, le nombre de froissements est de 8.

EXEMPLE 5 :

On réalise une feuille comme dans l'exemple 1 mais on l'imprègne avec une composition contenant 80 parts en poids sec d'un latex d'un copolymère styrène-acrylate réticulable et ayant une Tg d'environ 50°C, et 20 parts en poids sec du poly(alcool vinylique) utilisé à l'exemple 2.

L'extrait sec est réglé pour que la composition ait une viscosité BROOKFIELD mesurée avec un mobile à 100 tours/mn de 75 mPa.s .

On teste la feuille ainsi imprégnée comme dans l'exemple 1.

La quantité de formaldéhyde est inférieure à 0,15mg/(h.m²).

Son imprimabilité et son aptitude au vernissage sont d'un niveau aussi bon que celles de l'exemple 1.

Cependant le nombre de froissements est de 2, ce qui est faible.

Remarque :

Les résultats du test à l'arrachage sont bons dans tous les cas.

REVENDICATIONS

1. Feuille de papier décorative imprégnée, destinée à être appliquée sur un support de base au moyen d'un adhésif afin de former un panneau ou profilé décoratif, caractérisée en ce que ladite feuille est imprégnée d'une composition d'imprégnation substantiellement exempte de formaldéhyde et comprenant en mélange un liant hydrosoluble et un polymère réticulable, autre qu'un copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle, ledit polymère réticulable présentant une température de transition vitreuse comprise entre -10 et 35°C et étant utilisé sous forme d'une dispersion aqueuse stable, ladite composition d'imprégnation comprenant 95 à 50 parts en poids sec de polymère réticulable et 5 à 50 parts en poids sec de liant hydrosoluble, la somme des parts respectives étant égale à 100.

2. Feuille selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le liant hydrosoluble est choisi parmi les poly(alcool de vinyle), la gélatine, les amidons, les dérivés de cellulose, les alginates et leurs mélanges.

3. Feuille selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère réticulable utilisé sous forme d'une dispersion aqueuse stable est choisi parmi les copolymères de styrène-butadiène, les copolymères de styrène-butadiène carboxylés, les polymères de l'acétate de vinyle dont le poly(éthylène/acétate de vinyle), les polymères acryliques et dérivés autres qu'un

copolymère styrène-acrylate d'éthyle-acrylate de butyle, les polymères uréthanes et leurs mélanges.

4. Feuille selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le liant hydrosoluble est un poly(alcool de vinyle) ayant un degré d'hydrolyse de 98-99 et une viscosité de 4 mPa.s, déterminée à 20°C selon la norme DIN 53015 pour une solution à 4%.

10 5. Feuille selon la revendication 4, caractérisée par le fait que ladite composition d'imprégnation comprend 70 à 90 parts en poids sec de poly(éthylène/acétate de vinyle) et 30 à 10 parts en poids sec du poly(alcool de vinyle), la somme des parts respectives étant égale à 100.

6. Feuille selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que ladite composition d'imprégnation à une viscosité BROOKFIELD, mesurée à 100
20 tours/mn, inférieure à 200 mPa.s.

7. Panneau ou profilé décoratif caractérisé par le fait qu'il comprend comme feuille décorative une feuille telle que définie dans l'une des revendications 1 à 6.

8. Procédé de fabrication d'un panneau ou un profilé décoratif selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on fixe une feuille décorative telle que définie dans l'une des revendications 1 à 6 à l'aide d'un adhésif sur un
30 support de base, notamment un panneau de particules ou de fibres agglomérées.

9. Procédé de fabrication d'une feuille décorative, caractérisé par le fait qu'on imprègne une feuille papetière avec une composition d'imprégnation telle que définie dans l'une des revendications 1 à 6.

10. Procédé de fabrication d'une feuille décorative selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'on imprime la feuille papetière après l'avoir imprégnée avec la composition d'imprégnation.

10

11. Procédé de fabrication d'une feuille décorative selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'on imprime la feuille papetière avant de l'imprégner avec la composition d'imprégnation.