



(11) **EP 1 749 134 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
19.08.2009 Bulletin 2009/34

(51) Int Cl.:
D21H 27/26 *(2006.01)* **D21H 23/48** *(2006.01)*
B41M 5/00 *(2006.01)*

(21) Numéro de dépôt: **05771104.6**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2005/001203

(22) Date de dépôt: **13.05.2005**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2005/116337 (08.12.2005 Gazette 2005/49)

(54) **PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER DECORATIF ET STRATIFIE DECORATIF
COMPORTANT UN TEL PAPIER DECORATIF**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DEKORPAPIER UND DEKORLAMINAT MIT EINEM
DERARTIGEN DEKORPAPIER

METHOD OF PRODUCING DECORATIVE PAPER AND DECORATIVE LAMINATE COMPRISING
SUCH DECORATIVE PAPER

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(56) Documents cités:
EP-A- 0 054 405 EP-A- 1 044 822
FR-A- 2 734 203 US-A- 5 773 093
US-A1- 2002 117 277 US-B1- 6 517 674

(30) Priorité: **13.05.2004 FR 0405205**

(43) Date de publication de la demande:
07.02.2007 Bulletin 2007/06

(73) Titulaire: **Arjowiggins**
92130 Issy Les Moulineaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **PERRIN, Claude**
F-38850 Charavines (FR)
• **BLOIS, Cyril**
F-88000 Epinal (FR)

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

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 200301**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A82, AN 1994-252360 XP002316461 & JP 03
353925 B2 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 9
décembre 2002 (2002-12-09)
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 200350**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A97, AN 2003-527122 XP002316462 & JP 2002
274009 A (DAIO SEISHI KK) 25 septembre 2002
(2002-09-25)
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199828**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A14, AN 1998-316278 XP002316463 & JP 10
114142 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 6 mai 1998
(1998-05-06)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 749 134 B1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de fabrication d'un papier décoratif imprégnable par une résine thermodurcissable, présentant à la fois une bonne imprimabilité, notamment en impression jet d'encre, et de bonnes propriétés d'absorption de résine. L'invention concerne également un tel papier décoratif imprégné d'une résine thermodurcissable. L'invention concerne enfin les panneaux ou profilés décoratifs stratifiés comportant le papier décoratif imprégné de résine thermodurcissable.

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

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

[0004] On produit les stratifiés décoratifs dits haute pression à partir d'une âme constituée de feuilles imprégnées de résine. Ces feuilles sont généralement en papier kraft et ont été imprégnées d'une résine thermodurcissable, le plus souvent d'une résine phénolique. Après avoir imprégné les feuilles de résine, on les sèche, on les découpe, puis on les empile les unes sur les autres. Le nombre de feuilles dans la pile dépend des applications et varie entre 3 et 9, mais peut être supérieur. Sur la pile de feuilles constituant l'âme, on place ensuite un papier décoratif, appelé aussi papier décor ou feuille décorative. Une telle feuille décorative est en général une feuille de papier portant un motif imprimé ou de couleur ou comportant des particules décoratives, imprégnée d'une résine thermodurcissable, par exemple des résines de mélamine-formaldéhyde, des résines d'urée-formaldéhyde, des résines de benzoguanamine-formaldéhyde ou des résines de polyester insaturé.

[0005] En général, on place au-dessus de ladite feuille décorative, une feuille protectrice de recouvrement, dite "overlay", dépourvue de motif et transparente dans le stratifié final, pour améliorer la résistance à l'abrasion du stratifié. La pile de feuilles imprégnées est ensuite placée dans une presse à stratifier dont les plateaux sont munis d'une tôle conférant l'état de surface au stratifié. Puis, on densifie la pile par chauffage, à une température de l'ordre de 110°C à 170°C, et par pressage, à une pression de l'ordre de 5,5 MPa à 11 MPa, pendant environ 25 à 60 minutes, pour obtenir une structure unitaire. On fixe ensuite cette structure sur un support de base, par exemple on la colle sur un panneau de particules agglomérées, notamment de particules de bois agglomérées.

[0006] On produit les stratifiés décoratifs dits basse pression en utilisant uniquement une feuille décorative imprégnée de résine thermodurcissable, et éventuellement une feuille overlay, que l'on stratifie directement sur le support de base pendant un cycle court, la température étant de l'ordre de 160 à 175°C et la pression de 1,25 MPa à 3 MPa.

[0007] Le papier décoratif, ou feuille décorative, utilisé pour la fabrication de stratifiés est en général une feuille de papier réalisée sur une machine à papier. Les papiers décoratifs actuellement commercialisés sont généralement exempts de traitement de surface afin notamment de ne pas altérer leur vitesse d'imprégnation.

[0008] Ces papiers décoratifs, ou feuilles décoratives, sont généralement utilisés pour conférer une esthétique particulière aux supports stratifiés sur lesquels ils sont apposés, cette esthétique pouvant résulter de l'impression sur le papier d'un motif décoratif.

[0009] Or, ce motif décoratif, qui consistait traditionnellement à imiter l'aspect d'un matériau naturel, comme du bois ou du marbre, a pris des formes plus diversifiées compte-tenu de la demande, de manière à s'adapter aux besoins et aux souhaits du client. Cet accroissement dans la variété des motifs s'est accompagné a contrario d'une réduction des quantités à produire.

[0010] Ce phénomène de personnalisation des décors et de production en petite série n'a pas été sans conséquence sur les difficultés rencontrées par les fabricants de papiers décoratifs. En effet, pour des productions de motifs simples en grande série, les techniques d'impression telles que l'héliogravure présentaient l'avantage d'imprimer sur grande laize à des cadences élevées. Or, ce procédé d'impression ne s'avère pas rentable pour des petites séries, de plus, le rendu d'impression obtenu n'est pas suffisant pour des motifs complexes qui exigent une haute résolution.

[0011] Parmi les techniques d'impression suffisamment souples pour fabriquer de petites quantités à la demande, l'impression par jet d'encre s'est avérée être la technique la plus adaptée aux besoins des papiers décors. Outre la simplicité de son principe de fonctionnement et ses coûts de production relativement faibles, l'impression par jet d'encre permet également d'obtenir des impressions de meilleure qualité. Toutefois, l'utilisation du principe d'impression par jet d'encre dans la fabrication de papiers décors reste confrontée à une difficulté majeure liée au procédé d'obtention des stratifiés eux-mêmes.

[0012] Dans le processus classique de fabrication des stratifiés, le papier décor est d'abord imprimé, puis imprégné de résine et finalement pressé à chaud avec son support à haute ou basse pression. L'étape d'imprégnation nécessite de disposer d'un papier décoratif possédant une résistance élevée à l'état humide, de manière à conserver une tenue suffisante après son immersion totale dans une résine aqueuse, ainsi qu'une capacité d'absorption de résine la plus importante possible dans le temps le plus court possible. Ces caractéristiques sont généralement obtenues en utilisant

des papiers décoratifs possédant une porosité très importante.

[0013] Or, la technique d'impression par jet d'encre repose sur le principe d'une fixation d'encre à la surface du support à imprimer, le support à imprimer doit donc, pour obtenir une impression nette et de haute qualité, avoir une absorption limitée.

[0014] On a déjà décrit des papiers décoratifs améliorés par une enduction préalable du papier décor avec une couche comprenant des particules fixatrices d'encre. Ces couches sont souvent composées d'un mélange de pigments minéraux, tels que le carbonate de calcium, le kaolin, la silice, et d'un liant de type amidon, caséine, latex, alcool polyvinyle ou résine aminoplaste.

[0015] La demande de brevet EP-A-054405 concerne l'amélioration de l'imprimabilité des papiers décoratifs, toutefois l'impression par jet d'encre n'est pas spécifiquement visée. Ce document décrit des papiers couchés avec une couche pigmentée classiquement connue en impression-écriture, mais afin de maintenir une certaine capacité d'absorption de résine par le papier, le poids de couche ne doit pas être supérieur à 10 g/m² et le poids recommandé est compris entre 2,5 et 3 g/m².

[0016] La demande de brevet EP-A-1044822 décrit une feuille décorative dite feuille finie, imprimable par jet d'encre, formée d'un papier revêtu d'une couche fixatrice d'encre. Ledit papier doit être préalablement lissé sur une face avant d'être revêtu de ladite couche fixatrice d'encre. Cette feuille finie est ensuite collée sur un panneau pour faire un panneau décoratif. Ce type de papier pré-imprégné n'est pas destiné aux panneaux stratifiés dits haute ou basse pression. De plus, le papier est pré-imprégné avant d'être revêtu de la couche fixatrice d'encre, il n'y a donc pas de problème d'imprégnation.

[0017] Bien que le rendu d'impression des papiers décoratifs soit sensiblement amélioré, il subsiste de nombreux inconvénients liés à leur procédé de fabrication, et notamment liés aux techniques d'enduction.

[0018] Un premier inconvénient lié à la technique d'enduction par couchage par lame est que l'excès de couche à déposer avant raclage et les contraintes mécaniques de pression et de tension lors du contact sont difficilement applicables à des papiers poreux et fragiles comme les papiers décors. Cette technique d'enduction entraîne de nombreuses casses lors de la fabrication. Un second inconvénient est que la technique même d'enduction par contact entraîne une pénétration partielle de la couche dans le support papier et, en conséquence, une forte dégradation de la capacité d'absorption de résine par le papier.

[0019] Comme l'état de la technique le révèle, la fabrication de papier décoratif ayant un poids de couche relativement élevé et/ou conservant une capacité d'absorption de résine élevée pour fabriquer des stratifiés haute ou basse pression, présente de nombreuses difficultés.

[0020] US 5,773,093, JP 03 353 925, JP 2002/274009 et JP 10 114 142 décrivent des procédés de fabrication de papiers pouvant être imprimés par impression jet d'encre et mettant en oeuvre un procédé de couchage à rideau.

[0021] US 6,517,674 décrit la fabrication de papiers résistants à l'abrasion pouvant être revêtus d'une couche par un procédé de couchage à rideau.

[0022] L'invention vise à résoudre les problèmes de l'art antérieur des papiers décoratifs pour stratifiés en proposant un procédé de fabrication conférant auxdits papiers décoratifs à la fois une bonne imprimabilité, notamment en impression jet d'encre, et de bonnes propriétés d'absorption de résine thermodurcissable.

[0023] Le but de l'invention est de fournir un procédé de fabrication de papier décoratif imprimable, notamment par impression jet d'encre, et imprégnable par une résine thermodurcissable, pour obtenir un papier décoratif imprimable, imprégnable par une résine avec une vitesse d'imprégnation, déterminée selon le test décrit ci-après dans le paragraphe « DESCRIPTION ET CONDITIONS DE REALISATION DES TESTS », inférieure à 100 secondes, quelle que soit sa face, et qui puisse être utilisé pour fabriquer des stratifiés décoratifs dits haute ou basse pression.

[0024] L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un papier décoratif revêtu d'au moins une couche fixatrice d'encre, imprimable et imprégnable par une résine thermodurcissable, pour stratifié décoratif haute ou basse pression, comportant les étapes suivantes :

- a. on fabrique une feuille de papier décor de base par voie papetière , puis
- b. on enduit, par un couchage à rideau, au moins une des faces de ladite feuille de papier décor de base par au moins ladite couche fixatrice d'encre. Selon le procédé de fabrication de papier décoratif de l'invention, dans une première étape, on fabrique une feuille de papier décor de base par voie papetière sur une machine à papier à partir d'une dispersion à base de fibres de cellulose, et éventuellement de fibres synthétiques, en milieu aqueux, les fibres de cellulose se répartissant en poids, en général, de 40 à 100 %, de préférence 80 à 100 %, en fibres courtes et de 0 à 60 %, de préférence 0 à 20 %, en fibres longues. La dispersion comporte de préférence 0,2 à 2,5 % en poids sec par rapport à la feuille d'un agent de résistance humide, plus préférentiellement de 0,4 à 0,8 %. La dispersion peut également comporter de 5 à 50 % en poids sec par rapport à la feuille de particules décoratives telles que des pigments iridescents par exemple, de colorants pigmentaires

ou organiques ou de charges opacifiantes comme le dioxyde de titane, notamment de type rutile, ladite charge opacifiante

comme le dioxyde de titane étant en quantité de préférence d'au moins 15%, en général, comprise entre environ 15 à 40 % par rapport au poids de la feuille.

[0025] Selon le procédé de l'invention, dans une deuxième étape, on applique par un couchage à rideau sur au moins une des faces de la feuille de papier décor de base au moins une couche fixatrice d'encre.

[0026] Selon l'invention, la feuille de papier décor de base peut être lissée ou non lissée avant d'être revêtue de la couche fixatrice d'encre. En effet, le procédé de fabrication de papier décoratif de l'invention présente l'avantage de produire un papier décor présentant des caractéristiques finales similaires quel que soit le lissé de la base papier.

[0027] En particulier, la feuille de papier décor de base peut présenter un satinage Bekk de l'ordre de 10 à 200 secondes.

[0028] Ladite couche fixatrice d'encre comporte de préférence au moins un liant hydrophile, en particulier un PVA (alcool polyvinylique). Selon un cas particulier de l'invention, ladite couche comporte en plus dudit liant hydrophile, un liant polymère non-hydrophile dans un ratio liant hydrophile/liant non-hydrophile d'au moins 70/30 en poids sec. Les liants non-hydrophiles sont des polymères utilisés en dispersion aqueuse stabilisées (latex) et usuels des couches fixatrices d'encre ou du domaine papetier.

[0029] De préférence, la couche fixatrice d'encre selon l'invention n'est pas alcaline afin de ne pas gêner la réticulation de la résine thermodurcissable. En particulier, ladite couche fixatrice d'encre est exempte de carbonates et de tampons alcalins.

[0030] La couche fixatrice d'encre selon l'invention peut comporter des charges de couchage qui sont choisies essentiellement parmi les silices. De préférence, les silices sont essentiellement des silices amorphes de précipitation ayant une surface spécifique supérieure à 100m²/g.

[0031] Dans le cas particulier de l'invention où les charges de couchage de la couche fixatrice d'encre sont transparentes ou translucides, notamment des silices amorphes, ladite feuille de papier de base peut être colorée en masse et/ou en surface; la coloration restant maintenue visible à travers ladite couche compte-tenu de sa transparence après stratification.

[0032] La quantité de couche fixatrice d'encre déposée sur au moins une des faces de ladite feuille de papier décor de base peut être comprise entre 4 et 20 g/m², en particulier entre 6 et 15 g/m² en poids sec.

[0033] La technique du couchage à rideau est une méthode de couchage pré-dosée, utilisée dans l'industrie photographique depuis plus de 20 ans. Cette technologie a été développée pour les films photographiques, qui nécessitent le dépôt de nombreuses couches différentes, généralement entre 8 et 10.

[0034] Le procédé de couchage à rideau est basé sur l'écoulement libre sur une surface à partir d'une tête de couchage située au-dessus de la surface à enduire à une hauteur variant entre 10 et 25 cm.

[0035] La tête de couchage est définie selon les propriétés du fluide de couchage, de façon à obtenir une épaisseur de film de couchage la plus uniforme possible dans le sens marche ou travers de la machine. Il est généralement utilisé deux types de têtes de couchage : les têtes à fentes et les têtes à surface de glissement.

[0036] Un autre avantage du couchage à rideau est l'absence de contact entre la tête de couchage et le support, contrairement au couchage par lame notamment.

[0037] Le pré-dosage de la quantité de matière à déposer et l'absence totale de contact, donc de contraintes mécaniques, lors de ce dépôt permettent un couchage plus aisé de la feuille de papier décoratif aux vitesses d'une coucheuse industrielle, en particulier à des vitesses supérieures à 400 m/mn.

[0038] Par ailleurs, la Demanderesse a constaté que le dépôt de la couche se faisant sans aucune pression, la pénétration de la composition dans le support se limite à la simple capillarité des fibres de la feuille et est donc minimale. Il s'ensuit une conservation presque totale de la capacité d'absorption de résine de la feuille, en particulier sur la face non couchée habituellement utilisée comme face de contact lors de l'imprégnation par la résine.

[0039] L'invention concerne également un procédé de fabrication de papier décoratif imprimé et imprégnable par une résine thermodurcissable comprenant une étape d'impression, notamment de motif décoratif, de ladite feuille de papier décor imprimable revêtue d'au moins une couche fixatrice d'encre issue de la deuxième étape (étape b) du procédé décrit précédemment. En particulier, le procédé de fabrication d'un papier décoratif imprimé, imprégnable par une résine thermodurcissable, pour stratifié décoratif haute ou basse pression, se **caractérise en ce qu'**on imprime par impression jet d'encre, notamment en haute résolution, ladite couche fixatrice d'encre du papier décoratif obtenu à l'issue de l'étape b.

[0040] De ce fait, l'invention concerne aussi un papier décoratif imprimé par impression jet d'encre et imprégnable par une résine thermodurcissable obtenu selon ce cas particulier du procédé de l'invention.

[0041] Selon l'invention, le papier décoratif pour stratifié obtenu par le procédé de l'invention tel que décrit précédemment présente la caractéristique d'être imprimable, notamment par impression jet d'encre, tout en conservant de bonnes propriétés d'absorption de résine thermodurcissable.

[0042] En effet, le papier décoratif pour stratifié imprimable ou imprimé, notamment par impression jet d'encre, et imprégnable par une résine thermodurcissable issu des procédés décrits précédemment, se caractérise par une vitesse d'imprégnation de ladite résine, déterminée selon le test décrit ci-après au paragraphe « DESCRIPTION ET CONDITIONS DE REALISATION DES TESTS », inférieure à 100 secondes, de préférence inférieure ou égale à 65 secondes, quelle que soit sa face.

[0043] En particulier, ladite vitesse d'imprégnation du papier décoratif selon l'invention est comprise entre 40 et 60 secondes.

[0044] Comme décrit précédemment, lors de la fabrication des stratifiés, le papier décor est en général d'abord imprimé, puis imprégné d'une résine thermodurcissable stable thermiquement, et finalement pressé à chaud avec son support à haute ou basse pression.

[0045] En conséquence, l'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un papier décoratif imprégné d'une résine thermodurcissable, qui se **caractérise en ce que** l'on imprègne, par ladite résine thermodurcissable, un papier décoratif imprimé, en particulier par jet d'encre, obtenu selon le procédé tel que décrit précédemment.

[0046] En particulier, la résine thermodurcissable est choisie parmi les résines mélamine-formaldéhyde, les résines urée-formaldéhyde, les résines benzoguanamine-formaldéhyde, les résines de polyester insaturé et leurs mélanges.

[0047] Une fois imprégné de résine, le papier décoratif est chauffé, la résine est partiellement réticulée (thermodurcie) afin qu'elle ne soit plus dans un état collant et que la feuille soit manipulable. Un papier décoratif imprégné de résine partiellement réticulée est appelé, en termes de métier, "film décor" ou "film décoratif" ou encore "film mélaminé". Ce film mélaminé contient un taux de résine de préférence compris entre 50 et 55% mais pouvant aller de 45 à 65%.

[0048] Cette étape est généralement réalisée en portant le papier décoratif à des températures d'environ 110 à 140 °C et est contrôlée, de façon à ce que la résine lors de la stratification finale du film décor flue correctement dans la feuille, par la mesure du taux de volatils restant dans le film décor. En effet ce film décor comporte alors un certain pourcentage, de l'ordre de 5 à 8 %, de produits volatils (eau solvant de la résine, eau résultant de la condensation chimique de la résine, le formaldéhyde résiduel, les autres produits résiduels ..). Ces volatils représentent les composés qui seront éliminés lors de la réticulation totale de la résine, pendant la stratification du film décor.

[0049] La résine, une fois totalement thermodurcie, après stratification, apportera de la résistance de surface au stratifié final (résistance à l'abrasion, résistance à la salissure, à la vapeur d'eau et aux agents chimiques comme les solvants, les acides et les bases, etc...).

[0050] Selon un cas particulier du procédé de fabrication de papier décoratif imprégné de résine, on imprègne un papier décoratif ayant une couche fixatrice d'encre non alcaline et obtenu selon le procédé de fabrication de papier décoratif imprimé précédemment décrit avec une résine thermodurcissable, puis on réticule partiellement ladite résine en milieu acide, le taux de composés volatils étant compris entre 5 et 8 % en poids de la feuille.

[0051] L'invention concerne enfin un panneau ou profilé décoratif stratifié, qui se caractérise par le fait qu'il comporte comme papier décoratif, un papier décoratif obtenu tel que décrit précédemment.

[0052] Dans le cas d'un stratifié dit haute pression, les composants de base du stratifié sont les feuilles kraft imprégnées de résine thermodurcissable et le papier décoratif obtenu selon le procédé de l'invention imprégné d'une résine thermodurcissable.

[0053] Dans le cas d'un stratifié basse pression, les composants de base du stratifié sont le panneau support comme un panneau de particules agglomérées et un papier décoratif obtenu selon le procédé de l'invention imprégné d'une résine thermodurcissable.

[0054] Les exemples non limitatifs suivants permettront de mieux comprendre l'invention.

EXEMPLES DE REALISATION :

[0055] Exemple comparatif 1: Selon un procédé papetier usuel, on fabrique un papier décoratif uni blanc, bien lissé, ayant un grammage de 80 g/m², une porosité Gurley de 20 s, un satinage Bekk de 20s , et contenant 38 % de cendres. Un tel papier est commercialisé par la société ARJOWIGGINS sous le nom commercial **ARJOSAVE**. Ce papier est imprimé en l'état par impression jet d'encre sur une imprimante EPSON® 7600. Il est ensuite imprégné d'une résine thermodurcissable de mélamine-formaldéhyde et stratifié pour former un panneau stratifié de type basse pression.

[0056] Exemple comparatif 2 : Ce même papier décoratif uni blanc **ARJOSAVE** est couché selon le procédé de couchage à lame avec 10 g/m² en poids sec d'une couche C1 composée de 28,6 parts d'un liant fait d'un mélange d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) hydrophile et d'un poly(acétate de vinyle) en dispersion aqueuse stabilisée (dit latex), respectivement en proportions 85/15 en poids sec, et 100 parts d'un carbonate de calcium précipité (PCC) de couchage. Ce papier est imprimé par impression jet d'encre sur une imprimante EPSON® 7600. Il est ensuite, comme dans l'exemple 1, imprégné d'une résine thermodurcissable mélamine-formaldéhyde et stratifié pour former un panneau stratifié basse pression.

[0057] Exemple comparatif 3: Ce même papier **ARJOSAVE** est couché par le procédé à lame avec 10 g/m² en poids sec d'une couche C2 composée de 28,6 parts du liant de l'exemple 2 et de 100 parts d'une silice de couchage (amorphe) ayant une taille moyenne de particules de 5,3-6,3 µm et une surface spécifique (BET) de 160m²/g. Ce papier est alors, comme dans les exemples précédents, imprimé par impression jet d'encre sur une imprimante EPSON® 7600. Il est ensuite imprégné d'une résine thermodurcissable mélamine-formaldéhyde et stratifié pour former un panneau stratifié basse pression.

Exemple 4 selon l'invention :

[0058] On fabrique une feuille de ce même papier uni blanc commercialisé par la société ARJOWIGGINS sous le nom commercial **ARJOSAVE** sur une machine à papier de type Fourdrinier. La feuille après séchage a un grammage de 80 g/m², une porosité

[0059] Gurley de 20 s, un satinage Bekk de 20 s, et contient un taux de cendres de 38 %.

[0060] On bobine la feuille de papier ainsi obtenue.

[0061] Dans une deuxième étape, ce papier est ensuite couché par le procédé de couchage à rideau sur une de ses faces de 10 g/m² en poids sec d'une couche C2 identique à celle utilisée dans l'exemple 3.

[0062] On imprime par impression jet d'encre la feuille de papier ainsi couchée sur une imprimante EPSON® 7600.

[0063] On imprègne ensuite la feuille avec une résine mélamine-formaldéhyde en milieux aqueux.

[0064] On stratifie cette feuille pour fabriquer un stratifié basse pression selon les conditions opératoires usuelles.

[0065] Exemple comparatif 5 (Référence Base d'impression) : Selon un procédé papetier usuel, on fabrique un papier décoratif uni blanc, non lissé, ayant un grammage de 80 g/m², une porosité Gurley de 20 s, un satinage Bekk de 140 s, et contenant 38 % de cendres. Un tel papier est commercialisé par la société ARJOWIGGINS sous le nom commercial **ARJOPRINT**. Ce papier est imprimé en l'état par impression jet d'encre sur une imprimante EPSON® 7600. Il est ensuite, comme aux exemples précédents, imprégné d'une résine thermodurcissable de mélamine-formaldéhyde et stratifié pour former un panneau stratifié de type basse pression.

[0066] Exemple comparatif 6 : Ce même papier **ARJOPRINT** est couché selon le procédé à lame avec 10 g/m² de la couche C2 identique à celle utilisée dans l'exemple 3. Il est ensuite, comme à l'exemple 5, imprimé puis imprégné d'une résine thermodurcissable mélamine-formaldéhyde et stratifié pour former un panneau stratifié basse pression.

Exemple 7 selon l'invention :

[0067] On fabrique une feuille de ce même papier uni blanc commercialisé par la société ARJOWIGGINS sous le nom commercial **ARJOPRINT** sur une machine à papier de type Fourdrinier. La feuille après séchage a un grammage de 80 g/m², une porosité Gurley de 20 s, un satinage Bekk de 140 s, et contient un taux de cendres de 38 %.

[0068] On bobine la feuille de papier ainsi obtenue.

[0069] Dans une deuxième étape, le papier est couché par le procédé de couchage à rideau sur une de ses faces avec 10 g/m² en poids sec d'une couche C2 identique à celle utilisée dans l'exemple 3.

[0070] On imprime par impression jet d'encre la feuille de papier ainsi couchée sur une imprimante EPSON® 7600.

[0071] On imprègne ensuite la feuille avec une résine mélamine-formaldéhyde en milieux aqueux.

[0072] On stratifie cette feuille pour fabriquer un stratifié basse pression selon les conditions opératoires usuelles.

[0073] Exemple comparatif 8 : Ce même papier **ARJOPRINT** est couché selon le procédé à lame avec 10 g/m² d'une couche C3 composée de 28,6 parts d'un poly(acétate de vinyle) sous forme de latex et de 100 parts d'une silice de couchage (amorphe) ayant une taille moyenne de particules 5,3-6,3 µm et une surface spécifique BET de 160m²/g. Il est, comme à l'exemple 6, imprimé puis imprégné d'une résine thermodurcissable mélamine-formaldéhyde et stratifié pour former un panneau stratifié basse pression.

[0074] Les papiers selon ces exemples sont testés selon les tests décrits ci-après et les résultats sont mentionnés dans le tableau 1.

RESULTATS :

[0075] Comme on peut le voir dans le tableau 1, tous les papiers couchés -représentés par les exemples comparatifs 2, 3, 6 et 8 et les exemples 4 et 7 selon l'invention- présentent une amélioration très sensible de l'intensité d'encre par rapport aux papiers décoratifs de référence non couchés, représentés à l'exemple comparatif 1 pour le cas d'un papier lissé et à l'exemple comparatif 5 pour le cas d'un papier non lissé.

[0076] On peut constater au vu des résultats présentés dans le tableau 1 que les exemples comparatifs 2, 3, 6 et 8 de papiers couchés ont un comportement très éloigné des exemples comparatif 1 et 5 de papiers de référence non couchés en terme de capacité d'absorption de la résine.

[0077] Il convient de noter que parmi tous les essais d'enduction, l'exemple comparatif 2 présente une forte sous-cuisson de la résine mélamine-formaldéhyde après stratification.

[0078] D'après l'exemple 8, on notera que l'utilisation d'une couche dont le liant contient trop de liant non-hydrophile (latex) entraîne un phénomène de cloquage pour le stratifié qui est inacceptable.

[0079] Les exemples montrent que l'invention permet d'obtenir un papier décoratif présentant à la fois une excellente aptitude à l'impression jet d'encre et une bonne absorption de la résine, nécessaire à l'imprégnation ultérieure de ce type de papier.

[0080] Le résultat de ces essais montre par ailleurs que les papiers décoratifs issus du procédé de fabrication de

EP 1 749 134 B1

papier décoratif selon l'invention (exemples 4 et 7) réalisés aussi bien sur un support lissé **Arjosave** que non lissé **Arjoprint**, présentent à la fois une bonne aptitude à l'impression jet d'encre et une bonne absorption de résine selon le test décrit ci-après.

[0081] Par ailleurs, l'utilisation de polymère non-hydrophile (de type latex) en mélange avec un liant hydrophile dans la composition de couchage s'avère également possible, dans des proportions compatibles avec les exigences d'imprégnation et de stratification de la feuille couchée (absence de cloquage).

DESCRIPTION ET CONDITIONS DE REALISATION DES TESTS:

[0082]

- Le grammage des feuilles est déterminé selon la norme ISO 536 après conditionnement selon la norme ISO 187. Il s'agit du grammage de la feuille traitée par ladite composition pigmentée mais avant imprégnation de la résine.
- La perméabilité à l'air, méthode porosité Gurley, est déterminée selon la norme ISO 5636-5R (1990).
- La vitesse d'imprégnation est caractérisée par la détermination du temps de pénétration de la résine thermodurcissable à travers la feuille, ce temps est déterminé de la façon suivante :
 - on prépare une solution de résine à 56 % en poids en dissolvant de la résine mélamine-formaldéhyde MADURIT MW550 en poudre dans de l'eau distillée chauffée vers 45°C. On ajuste sa viscosité telle qu'elle soit de l'ordre de 100 mPas (cps) vers 20° C sur viscosimètre Brookfield mesurée à 100 tours/min - Arbre N° 2,
 - on détermine comme suit le temps d'imprégnation d'une feuille de papier:
 - on découpe deux échantillons en carré (10 x 10 cm) par essai ; pour tester chaque face, on repère la face,
 - on remplit un verre de montre de résine,
 - on dépose le carré de papier sur la surface de la résine, la face à tester en contact avec celle-ci, et on déclenche le chronomètre en même temps,
 - on note le temps du transpercement total qui donne le temps de pénétration de la résine.

[0083] Les tests suivants sont réalisés sur un panneau de particules sur lequel le film décor (feuille imprégnée de résine) a été stratifié :

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

[0084] Ce test au graphite permet d'apprécier la porosité du film décor après stratification et donc sa résistance à la salissure. Cette caractéristique dépend de plusieurs paramètres dont le taux de volatils dans la résine, la stratification, la feuille décorative.

TABLEAU 1 :

	Procédé de couchage	Rendu en impression	Imprégnation de la résine	Stratification		Observations
			Transpercement total (secondes) face couchée/ face non couchée	Porosité (test au graphite)	Cuisson de la résine (°C)	Aspect du panneau
Exemple comparatif 1	-	Très pâle	8 / 6	3,5	3	Bon
Exemple comparatif 2	Lame	Bonne	> 240 / 15	4	4,5	Mat
Exemple comparatif 3	Lame	Bonne	> 240 / 13	4,5	2,5	Bon

EP 1 749 134 B1

(suite)

	Procédé de couchage	Rendu en impression	Imprégnation de la résine	Stratification		Observations
<u>Invention</u> Exemple 4	Rideau	Bonne	65 / 7	4	2,5	Bon
Exemple comparatif 5	-	Très pâle	6/6	4,5	3	Bon
Exemple comparatif 6	Lame	Bonne	> 240 / 10	5	2,5	Bon
<u>Invention</u> Exemple 7	Rideau	Bonne	40/8	4	2,5	Bon
Exemple comparatif 8	Lame	Bonne	> 240 / 13	4	2,5	Assez nombreuses cloques

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un papier décoratif revêtu d'au moins une couche fixatrice d'encre, imprimable et imprégnable par une résine thermdurcissable, pour stratifié décoratif haute ou basse pression, comportant les étapes suivantes:
 - a. on fabrique une feuille de papier décor de base par voie papetière, puis
 - b. on enduit, par un couchage à rideau, au moins une des faces de ladite feuille de papier de base par au moins ladite couche fixatrice d'encre.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite couche fixatrice d'encre est imprimable par impression jet d'encre.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** la couche fixatrice d'encre comporte au moins un liant hydrophile.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** ladite couche comporte en plus dudit liant hydrophile, un liant polymère non-hydrophile dans un ratio liant hydrophile/liant non-hydrophile d'au moins 70/30 en poids sec.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, **caractérisé en ce que** le liant hydrophile est un alcool polyvinylique (PVA).
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la couche n'est pas alcaline, en particulier est exempte de carbonates et de tampons alcalins.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche comporte des charges de couchage choisies essentiellement parmi les silices.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** lesdites silices sont essentiellement des silices amorphes de précipitation.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la quantité de couche déposée est comprise entre 4 et 20 g/m² en poids sec, en particulier entre 6 et 15 g/m².
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** ledit procédé comprend une étape d'impression, notamment de motif décoratif, de la feuille de papier revêtue d'au moins une couche fixatrice d'encre issue de l'étape b dudit procédé.
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce qu'on** imprime par impression jet d'encre, notamment en haute résolution, ladite couche fixatrice d'encre.

12. Papier décoratif imprimable ou imprimé, notamment par impression jet d'encre, et imprégnable par une résine thermosettable obtenu selon le procédé de fabrication de papier décoratif tel que défini aux revendications 1 à 11.

13. Papier décoratif imprimable ou imprimé, imprégnable par une résine thermosettable tel que défini aux revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'il** a une vitesse d'imprégnation de résine inférieure à 100 secondes, quelle que soit sa face, ladite vitesse étant **caractérisée par** la détermination du temps de pénétration de la résine thermosettable à travers la feuille, ce temps est déterminé de la façon suivante :

- on prépare une solution de résine à 56 % en poids en dissolvant une résine mélamine-formaldéhyde de marque MADURIT MW550 en poudre dans de l'eau distillée chauffée vers 45°C ; on ajuste sa viscosité telle qu'elle soit de l'ordre de 100 mPas vers 20° C sur viscosimètre BROOKFIELD mesurée à 100 tours/min - Arbre N° 2, et on détermine comme suit le temps d'imprégnation d'une feuille de papier :

- on découpe deux échantillons en carré 10 x 10 cm par essai; pour tester chaque face, on repère la face, on remplit un verre de montre de résine,

- on dépose le carré de papier sur la surface de la résine, la face à tester en contact avec celle-ci, et on déclenche le chronomètre en même temps,

- on note le temps du transperçement total qui donne le temps de pénétration de la résine.

14. Papier selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** ladite vitesse d'imprégnation est inférieure ou égale à 65 secondes.

15. Procédé de fabrication d'un papier décoratif imprégné pour stratifiés décoratifs, **caractérisé en ce que** l'on imprègne, par une résine thermosettable, un papier décoratif imprimé tel que défini aux revendications 12 à 14.

16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** la résine thermosettable est choisie parmi les résines mélamine-formaldéhyde, les résines urée-formaldéhyde, les résines benzoguanamine-formaldéhyde, les résines de polyester insaturé et leurs mélanges.

17. Panneau ou profilé décoratif stratifié en haute ou basse pression, **caractérisé en ce qu'il** comporte comme papier décoratif, un papier décoratif tel que obtenu ou défini aux revendications 10 à 16.

Claims

1. Process for the manufacture of a decorative paper coated with at least one ink fixative layer that is printable and impregnatable with thermosetting resin for a high or low pressure decorative laminate, comprising the following steps:

a. a base sheet of decorative paper is produced by a papermaking process and then

b. at least one of the faces of the said base sheet of paper is coated with at least the said ink fixative layer by curtain coating.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the said ink fixative layer is printable by inkjet printing.

3. Process according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** the ink fixative layer contains at least one hydrophilic binder.

4. Process according to Claim 3, **characterized in that** the said layer contains a non-hydrophilic polymeric binder in addition to the said hydrophilic binder, in a ratio of hydrophilic binder to non-hydrophilic binder of at least 70/30 in dry weight.

5. Process according to Claim 3 or Claim 4, **characterized in that** the hydrophilic binder is a polyvinyl alcohol (PVA).

6. Process according to any one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the layer is not alkaline and in particular contains no carbonates or alkaline buffers.

7. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the layer contains coating fillers chosen substantially among the silicas.

8. Process according to Claim 7, **characterized in that** the said silicas are substantially amorphous precipitated silicas.
9. Process according to any one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the amount of layer deposited is between 4 and 20 g/m² in dry weight and in particular between 6 and 15 g/m².
10. Process according to any one of Claims 1 to 9, **characterized in that** the said process comprises a step of printing in particular a decorative motif on the sheet of paper coated with at least an ink fixative layer produced by step b of the said process.
11. Process according to Claim 10, **characterized in that** the said ink fixative layer is printed by inkjet printing, in particular with high resolution.
12. Decorative paper printable or printed in particular by inkjet printing and impregnatable with thermosetting resin, obtained by the decorative paper manufacturing process defined in Claims 1 to 11.
13. Decorative paper printable or printed and impregnatable with thermosetting resin, as defined in Claims 1 to 12, **characterized in that** it has a resin impregnation speed on either face of less than 100 seconds, the said speed being **characterized by** determination of the time taken by the thermosetting resin to penetrate through the sheet, such time being determined in the following manner:

a resin solution of 56% by weight is prepared by dissolving a melamine-formaldehyde resin powder with the trade name Madurit MW550 in distilled water heated to 45°C; its viscosity is adjusted so that it is of the order of 100 mPas at 20°C when measured on a Brookfield viscosimeter at 100 rpm, Shaft No. 2,

and the impregnation time of a sheet of paper is determined as follows:

two square 10 x 10 cm specimens are cut out for each test; to test each face, the face is marked, a watch-glass is filled with resin, the square of paper is placed on the surface of the resin with the face to be tested in contact with the resin, and the chronometer is started at the same moment, the total soak-through time is noted, thus giving the resin penetration time.
14. Paper according to Claim 13, **characterized in that** the said impregnation time is less than or equal to 65 seconds.
15. Process for the manufacture of an impregnated decorative paper for decorative laminates, **characterized in that** a printed decorative paper as defined in Claims 12 to 14 is impregnated with a thermosetting resin.
16. Process according to Claim 15, **characterized in that** the thermosetting resin is chosen among the melamine-formaldehyde resins, the urea-formaldehyde resins, the benzoguanamine-formaldehyde resins, and the unsaturated polyester resins, and mixtures thereof.
17. High or low pressure laminated decorative panel or moulding **characterized in that** it comprises as decorative paper, a decorative paper as obtained or defined in Claims 10 to 16.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dekorpapier, das mit mindestens einer Druckfarbe fixierenden Schicht bedeckt ist, die bedruckbar und mit einem wärmehärtenden Harz tränkbar ist, für Hochdruck- oder Niederdruck-Dekorlaminat, umfassend die folgenden Schritte:

a. man stellt ein Dekorpapier-Basisblatt nach einer Papierherstellungsmethode her und

b. beschichtet dann durch Vorhangbeschichtung mindestens eine der Seiten des Basispapierblatts mit mindestens der Druckfarbe fixierenden Schicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Druckfarbe fixierende Schicht durch Tintenstrahl-druck bedruckbar ist.

EP 1 749 134 B1

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Druckfarbe fixierende Schicht mindestens ein hydrophiles Bindemittel umfasst.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht zusätzlich zu dem hydrophilen Bindemittel ein nicht-hydrophiles polymeres Bindemittel in einem Verhältnis von hydrophilem Bindemittel zu nicht-hydrophilem Bindemittel von mindestens 70/30 Trockengewicht umfasst.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das hydrophile Bindemittel Polyvinylalkohol (PVA) ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht nicht alkalisch ist, insbesondere frei von Carbonaten und alkalischen Puffern ist.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht Beschichtungs-füllstoffe umfasst, die im Wesentlichen aus den Siliciumdioxiden ausgewählt sind.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Siliciumdioxide im Wesentlichen amorphe Fällungs-Siliciumdioxide sind.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an aufgetragener Schicht zwischen 4 und 20 g/m² Trockengewicht, insbesondere zwischen 6 und 15 g/m² beträgt.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren einen Schritt des Bedruckens des Papierblatts, das von dem Schritt b des Verfahrens kommt und mit mindestens einer Druckfarbe fixierenden Schicht beschichtet ist, insbesondere mit einem Ziermuster umfasst.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Druckfarbe fixierende Schicht durch insbesondere hochauflösenden Tintenstrahldruck bedruckt.
- 30 12. Dekorpapier, das insbesondere durch Tintenstrahldruck bedruckbar oder bedruckt und mit einem wärmehärtenden Harz tränkbar ist, hergestellt nach dem Verfahren zur Herstellung von Dekorpapier, wie es in den Ansprüchen 1 bis 11 definiert ist.
- 35 13. Bedruckbares oder bedrucktes, mit einem wärmehärtenden Harz tränkbare Dekorpapier, wie es in den Ansprüchen 1 bis 12 definiert ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** es, unabhängig von seiner Seite, eine Geschwindigkeit der Tränkung mit Harz von weniger als 100 Sekunden besitzt, wobei diese Geschwindigkeit **gekennzeichnet ist durch** die Bestimmung der Zeit des Durchdringens des wärmehärtenden Harzes **durch** das Blatt, wobei diese Zeit auf folgende Weise bestimmt wird:
- 40 - man stellt eine Harzlösung zu 56 Gew.-% her, indem man ein pulverförmiges Melamin-Formaldehyd-Harz der Marke MADURIT MW550 in auf etwa 45°C erhitztem destilliertem Wasser löst; man stellt ihre Viskosität so ein, dass sie etwa 100 mPas bei etwa 20°C auf dem Viskosimeter BROOKFIELD, gemessen bei 100 Umdrehungen/min - Spindel Nr.2, beträgt, und bestimmt die Zeit der Tränkung eines Papierblatts wie folgt:
- 45 - man schneidet zwei quadratische Proben 10 x 10 cm pro Test; zum Testen jeder Seite markiert man die Seite, - man füllt ein Uhrglas mit Harz, - man legt das Papierquadrat auf die Oberfläche des Harzes auf, wobei die zu testende Seite mit diesem in Kontakt ist, und man löst gleichzeitig den Zeitmesser aus, - man notiert die Zeit des vollständigen Durchschlagens, die die Durchdringungszeit des Harzes ergibt.
- 50 14. Papier nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tränkgeschwindigkeit weniger als oder gleich 65 Sekunden beträgt.
15. Verfahren zur Herstellung eines getränkten Dekorpapiers für Zierlamine, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein bedrucktes Dekorpapier, wie es in den Ansprüchen 12 bis 14 definiert ist, mit einem wärmehärtenden Harz tränkt.
- 55 16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmehärtende Harz ausgewählt ist aus Melamin-Formaldehyd-Harzen, Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Benzoguanamin-Formaldehyd-Harzen, ungesättigten Polyester-Harzen und ihren Mischungen.

EP 1 749 134 B1

17. Hochdruck- oder Niederdruck-Laminattafel oder -profil, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie bzw. es als Dekorpapier ein Dekorpapier umfasst, wie es in den Ansprüchen 10 bis 16 hergestellt oder definiert ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- EP 054405 A [0015]
- EP 1044822 A [0016]
- US 5773093 A [0020]
- JP 03353925 B [0020]
- JP 2002274009 A [0020]
- JP 10114142 A [0020]
- US 6517674 B [0021]