



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135481

(51) Int. Cl.² D 06 N 7/00, B 32 B 29/06,
D 21 H 5/00

(21) Patensøknad nr. 3350/70

(22) Inngitt 02.09.70

(23) Løpedag 02.09.70

(41) Alment tilgjengelig fra 04.03.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 03.01.77

(30) Prioritet begjært 03.09.69, Italia, nr. 21591 A/69

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av dekorasjons-
papir.

(71)(73) Søker/Patenthaver
CARTIERE AMBROGIO BINDA S.P.A.,
Corso de Porta Romana 13,
Milano,
Italia.

(72) Oppfinner
STENO BAJ,
Milano,
Italia.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 995916

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av ensfarvede eller trykkede dekorasjons- eller pyntepapir behandlet med en blanding av modifiserte varmtherdnende harpikser av allyl og umettet polyester.

Innen teknikkens stand vedrørende pyntepapir behandlet med varmtherdnende harpikser er kjent fremgangsmåtene ved impregnering med melaminharpikser og fenolharpikser. Disse papirer benyttes for fremstilling av plastlaminater.

For å fremstille plastlaminater er det nødvendig med spesielle presser som kan gi de følgende pressebetingelser:

pressetrykk	50 - 150 kg/cm ²
temperatur	145 - 155°C
tid	45 - 90 minutter (omfattende herde- og avkjølingstid)

Det er dessuten nylig blitt utviklet modifiserte melaminharpikser som muliggjør fremstilling av dekorasjonspapir egnet for lavtrykks trepanelbelegning. For dette tilfelle kan pressebetingelsene være som følger:

pressetrykk	18 - 50 kg/cm ²
temperatur	145 - 160°C
tid	10 - 40 minutter (omfattende herde- og avkjølingstid)

Det er også kjent fremgangsmåter for fremstilling av dekorasjonspapir ved hjelp av allylharpikser, men disse er uegnede for belegning av treoverflater på grunn av dårlig lyshet og en tendens til å klebe til presseplatene. For å unngå disse ulemper

er det i britisk patentskrift nr. 995916 foreslått å anvende impregneringsblandinger bestående av diallylfthalatforpolymer, diallylfthalatmonomer og faste partikler med en partikkelstørrelse på 0,1-0,2 μm . Disse impregneringsblandinger gir forbedret klarhet og slitefasthet, men er beheftet med den ulempe at innholdet av diallylfthalatmonomer ikke uten risiko for flekkdannelse ved lamineringen kan gjøres større enn 10%. Innholdet av diallylfthalatmonomer bør imidlertid være større for å oppnå en nedsettelse av herdetiden og dermed en økning av produksjonshastigheten. Ved fremgangsmåten ifølge britisk patentskrift nr. 995916 kreves en herdetid på 10-15 minutter ved varmpressing, og dette betraktes idag som en for lang herdetid. Et innhold av mer enn 10% diallylfthalatmonomer vil dessuten gi blandingen bedre flyteegenskaper under varmpressingen. Det har imidlertid hittil ikke vært mulig å anvende mer enn 10% diallylfthalatmonomer uten å få overflatedefekter på grunn av materialets ujevne flyteevne og herdegrad.

Det tas ved oppfinnelsen sikte på å muliggjøre et større innhold av monomer uten at de nevnte ulemper inntreffer.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte ved fremstilling av dekorasjonspapir for anvendelse ved fremstilling av dekorative laminaer ved lavtrykkspresing og for belegning av overflater for oppnåelse av slitesterke laminaer eller overflater, hvor trykket eller ensfarvet dekorasjonspapir behandles ved enkel impregnering, dobbelt impregnering eller enkel impregnering med påfølgende påsprøyting med organiske oppløsninger inneholdende umettede polyester- og/eller allylharpikser, monomer, et slippmiddel, en katalysator og silicagel, og fremgangsmåten er særpreget ved at det anvendes en silicagel med en partikkelstørrelse på under 50 nm. Det har overraskende vist seg at det ved utførelse av den foreliggende fremgangsmåte kan tilsettes en så stor monomermengde til blandingen at det ved varmpressing kan oppnås vesentlig kortere herdetider, selv ved lavt pressetrykk, samtidig som blandingen får utmerkede flyteegenskaper slik at klare og slitefaste overflater uten flekker oppnås. Bare anvendelsen av en slik tixotrop silicagel gjør det mulig å øke innholdet av monomer og å oppnå en jevn viskositet for materialet ved et gitt monomerinnhold. I alminnelighet kan den følgende brenneprosess anvendes:

tid	2 - 10 minutter
temperatur	120 - 160°C
trykk	5 - 20 kg/cm ²

Det skal bemerkes at avkjølingstrinnet kan utelates, slik at den belagte gjenstand eller laminatet kan fjernes varmt fra pressene straks etter brenningen eller herdetrinnet.

I praksis oppnås derved vesentlige fordeler fordi man ved fremstilling av disse papirer kan anvende de presser som vanligvis benyttes for finéring av ved, og disse presser er vesentlig billigere sammenlignet med de store presser som anvendes ved fremstilling av dekorative plastlaminater.

Ved siden av de praktiske fordeler som oppnås ved anvendelse av foreliggende fremgangsmåte, oppnås også fordeler som vedrører den fysikalsk/kjemiske styrke for de erholdte overflater. Således vil papir behandlet med de spesielle allyl- og umettede polyesterharpikser påført på overflatene eller på de laminerte elementer tilfredsstillende alle krav ifølge de N.E.M.A.-prøvemethoder som anvendes for prøving av egenskapene til dekorative plastlaminater. Spesielt fremhever de seg overfor melaminlaminater med hensyn til for-

135481

4

bedrede egenskaper vedrørende lysfasthet, motstand mot sprekking, slagfasthet og også abrasjonsmotstand. De sistnevnte egenskaper er vesentlige, spesielt innen feltet overflatebelegning.

Det dekorative papir som skal behandles, kan være av samme type som anvendes ved fremstilling av melaminplastlaminerte elementer, dvs. med et høyt innhold av α -cellulose (minst 90 %), høyt askeinnhold av TiO_2 (10 - 30 %), absorpsjonsegenskaper bør være ca. 30 - 60 mm oppsugning i maskinretningen i løpet av 10 minutter, og god våtstyrke.

Med tilsvarende gode resultater er det også mulig å anvende papir som har et ennu høyere innhold av cellulose, men med en noe lavere absorpsjonsegenskap, (10 - 30 mm oppsugning i maskinretningen etter 10 minutter (Klemm)), og et lavere askeinnhold.

Flatevekten for det dekorative papir som skal behandles kan være fra 40 til 200 g/m^2 .

Når der benyttes mere absorberende papir, er det nødvendig å benytte en harpiks med lavere flytbarhet under varmpressingen, mens der for papir med lav absorpsjon benyttes harpiks med høy flytbarhet ved varmpressingen.

Som tidligere nevnt anvendes der ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse harpikser av allyl og umettet isofthalpolyester. Spesielt gode resultater erholdes ved anvendelse av isofthalpolyesterharpiks omfattende 3 mol propylenglycol, 2 mol maleinsyreanhydrid og 1 mol isofthalsyre. Slike harpikser er meget reaktive og har høyt smelte- og forflytningpunkt, og en høy maksimal isoterisk temperatur. Disse harpikser kan fornettes med lite forflyktige monomerer som D.A.P. (diallylfthalat); methylmetacrylat; D.D.A. (diacetondiacrylamid); vinyltoluen; α -methylstyren, divinylbenzen; og triallylcyanurat.

Der anvendes en katalysator som er overensstemmende med den ønskede herdetid, og de vanlig anvendte katalysatorer er: T.B.P.B. (tert.butylperbenzoat) og B.B.O. (benzoilperoxyd). Andre katalysatorer kan også anvendes, slik som M.E.K.P.O. (methylethylketonperoxyd); T.B.P.O. (tert.butylperoctoat); D.C.P.O. (dicumilperoxyd); laurylperoxyd og 2-4-diklorbenzoylperoxyd. Det er også funnet at ved tilsetning av akseleratorer, slike som salter av kobolt, mangan og vanadium, eller alkyl-, arylaminer, kan pressetemperaturen ytterligere reduseres.

Ytterligere benyttes et silicagel-fikseringsmiddel og et innebygget slippmiddel, som alkylfosfat.

Allylharpiksene som anvendes kan være av typen "DAPON" (fremstillet av F.M.C., USA), og omfatter polymeren D.A.P. og er fornettet med D.A.P. (diallylfthalatmonomer) og katalyseres med en blanding av T.B.P.B. (tert.butylperbenzoat) og B.P.O. (benzoylperoxyd). Også for disse harpikser kan de ovenfor nevnte katalysatorer anvendes.

De dekorative papirer impregneres under anvendelse av kjent teknikk for enkeltimpregnering, dobbeltimpregnering eller impregnering med etterfølgende utspreddning.

I tilfelle av en enkelt impregnering føres papiret gjennom et impregneringsbad og tørkes i en kanal slik at ca. 50 - 65 % harpiks opptas av papiret.

I tilfelle av dobbeltimpregnering eller impregnering etterfulgt av utspreddning vil etter den første gjennomgang av impregneringsbadet og etterfølgende tørking, papiret igjen føres gjennom et annet impregneringsbad eller utspreddning og derefter tørking i en annen ovn. Det totale harpiksopptak av papiret er fremdeles ca. 50-65 %, regnet av den totale vekt. Papiret som erholdes ved den dobbelte behandling med den samme harpiksoppløsning utviser forbedrede motstandsegenskaper, spesielt abrasjonsmotstand. Ved den dobbelte behandling kan der anvendes to forskjellige harpikser, nemlig i første trinn en harpiks med en høy flytbarhet ved varmpressing, og ved den annen impregnering eller utspreddningstrinn anvendes der en harpiks med lav flytbarhet ved varmpressing.

Under disse impregneringsforhold er det funnet at der erholdes et papir med gode egenskaper med hensyn til adhesjon til overflaten som skal foredles, og på samme tid utviser gode overflateegenskaper med hensyn til abrasjonsmotstand, og særlig jevnhet for både lyse og mørke ark.

Som tidligere nevnt inngår silicagel som fikseringsmiddel i harpikskomposisjonen. Innføring av silicagel påvirker harpiksens flytbarhet ved varmpressing, idet et høyere innhold av silicagel gir en lavere flytbarhet av harpiksen under varmpressingsperioden. Dette er spesielt viktig sett fra et kvalitetssynspunkt, fordi ved passende dosering av silicagel er det mulig å oppnå god overflatejevnhet, god lyshet og god abrasjonsmotstand.

Ved fravær av fikseringsmidlet kan abrasjonsmotstanden maksimalt bestemmes til 10 - 40 omdreininger (i henhold til N.E.M.A. forskrifter). Disse data refererer seg naturligvis til overflater med bare trykkede dekorative elementer og uten overlag.

Også partikkelstørrelsen har innflytelse på virkningen av fikseringsmidlet. Det er funnet at en silicagel med meget liten partikkelstørrelse (som 5 - 40 nm) og derfor et meget stort overflateareal vil bevirke bedre egenskaper enn en silicagel med større partikkeldimensjoner.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen med enkeltrinns- og to-trinnsimpregnering av dekorative papirer med den ovenfor beskrevne blanding av allyl- og polyesterharpikser vil fremgå av følgende eksempler:

Eksempel 1

Et trykket dekorativt papir med høyt innhold av α -cellulose og askeinnhold på 15 %, sugehøyde 40 mm (Klemm) og flatevekt på 80 g/m^2 , blev behandlet med en oppløsning av polyesterharpiks (60 % oppløsning) i aceton som oppløsningsmiddel.

Den anvendte polyesterharpiks i 30 %-ig oppløsning styren med 1 % benzylperoxyd har følgende egenskaper:

geltid	5 - 9 minutter
herdetid	7 - 9 "
maksimal eksotermisk temperatur	240 - 260 °C
syretall	mindre enn 25
hydroxyltall	40

Oppløsningen av polyesterharpiks for impregnering har følgende egenskaper:

polyesterharpiks	90	vektdele
D.A.P. monomer	10	"
silicagel (18 - 40 nm)	10	%
slippmiddel (alkylfosfat)	0,5	%
benzoylperoxyd	1	% regnet på tørrstoff

Det dekorative papir dyppes i denne polyesterharpiksoppløsning og passerer derefter en ovn for tørking hvor temperaturen holdes på 80 - 85°C.

135481

7

Efter tørking blev papiret impregnert med ca. 60 % harpiks.

Derefter blev det impregnerte papir varmpresset på en sponplate under anvendelse av følgende trykkforhold:

trykk	12 kg/cm ²
tid	5 minutter
temperatur (uten avkjøling)	140 °C

Papiret festet godt til platen, og overflaten viste en høy grad av lyshet.

En overflatestyrkeprøve i henhold til LP 2201 N.E.M.A. resulterte i 140 omdreininger med et vekttap på 0,08 g/100 omdr.

Eksempel 2

På samme måte som angitt i eksempel 1 blev et dekorativt papir impregnert med en acetonoppløsning inneholdende 60 % tørr alylharpiks.

Harpiksens egenskaper og sammensetning var følgende:

"DAPON"35 harpiks (jodtall 55 - 63)	
syretall 3, viskositet 50 % oppløsning	
30°C, 70 - 100 ap, mykningsområde	
80 - 110°C)	85 vektdeler
D.A.P. monomer	15 "
silicagel (10 - 40 nm)	10 %
slippmiddel (alkylfosfat)	0,5 %
BPO (beregnet på tørrstoff)	1,5 %
T.B.P.B.	1,0 %

Papiret blev tørket i en ovn ved 90°C, og harpiksopptaket var 60 %.

Det behandlede papir blev presset på en 6 mm tykk finérplate under de følgende betingelser:

trykk	12 kg/cm ²
tid	5 minutter
temperatur	155 °C

Papiret festet godt til platen, og overflaten utviste en god lyshet, og overflatestyrkeprøven ga 140 omdreininger og med et vekttap på 0,085 g/100 omdr.

Eksempel 3

Et trykket dekorativt papir med flatevekt på 70 g/m^2 , med et askeinnhold av titandioxyd og jernoxyd på 12 %, og med sugehøyde på 20 mm (Klemm), blev impregnert med en acetonoppløsning inneholdende 55 % tørr polyesterharpiks.

Harpikssammensetning:

polyesterharpiks (som i eks. 1)	85	vektdele
D.A.P. monomer	15	"
silicagel (10 - 40 nm)	5	%
slippmiddel (alkylfosfat)	0,5	%
benzoylperoxyd	1,5	%

Efter tørking i en ovn ved 85°C hadde papiret tatt opp 58 % harpiks. Det behandlede papir blev presset på en plate av "Masonite" (av fibermateriale) under følgende forhold:

trykk	15	kg/cm^2
tid	5	minutter
temperatur (varmeekstraksjon)	140	$^\circ\text{C}$

Overflaten var lys og festet godt til treplaten.

Abrasjonsmotstand: 100 omdreininger med et vekttap på 0,085 g/100 omdr.

Eksempel 4

Et ensfarvet rødt dekorativt papir med askeinnhold av titandioxyd på 10 %, flatevekt 90 g/m^2 og sugehøyde 38 mm (Klemm) blev impregnert i to trinn med to oppløsninger av polyesterharpiks. Den første oppløsning av 50 % tørr acetonoppløsning av polyesterharpiks hadde følgende sammensetning:

polyesterharpiks (som i eks. 1)	85	vektdele
D.A.P. monomer	15	"
silicagel (10 - 40 nm)	5	%
slippmiddel(alkylfosfat)	0,5	%
B.P.O.	1,0	%

Efter tørking i en ovn ved 85°C var papiret impregnert med 43 % harpiks, hvorefter der på papiret blev utspredd en andre tørtør 60 %-ig acetonoppløsning:

polyesterharpiks	90	vektdeleer
D.A.P. monomer	10	"
silicagel (10 - 40 nm)	10	%
slippmiddel (alkylfosfat)	0,5	%
B.P.O.	1,0	%

Papiret blev tørket i en ovn ved 85°C, og harpiksopptaket var 58 %.

Den side av papiret hvorpå var utspredd den sist påførte harpiksoppløsning blev lagt i kontakt med en sponplate, og platen og papiret blev presset under følgende betingelser:

trykk	10 kg/cm ²
tid	4 minutter
temperatur (varmeekstraksjon)	140 °C

Overflaten var jevnt lys og festet godt til sponplaten og ga en abrasjonsprøve på 180 omdreininger med et vekttap på 0,078 g/100 omdr.

Eksempel 5

Et trykket dekorativt papir med flatevekt på 100 g/m² med et askeinnhold på 14 % og sugehøyde på 35 mm (Klemm) blev impregnert i to trinn med to oppløsninger av allylharpiks.

Den første oppløsning med aceton som oppløsningsmiddel inneholdt 50 % tørrstoff og hadde følgende sammensetning:

"Dapon"35 harpiks	80	vektdeleer
D.A.P. monomer	20	"
silicagel (10 - 40 nm)	5	%
slippmiddel (alkylfosfat)	0,5	%
B.P.O.	1,0	%
T.B.P.B.	1,0	

Efter tørking i en ovn ved 90°C var papiret impregnert med ca. 42 % harpiks, og der blev derefter utspredd på papiret en annen oppløsning av aceton inneholdende 60 % allylharpiks:

"Dapon" 35 harpiks	85	vektdele
D.A.P. monomer	15	"
silicagel (10 - 40 nm)	10	%
slippmiddel (alkylfosfat)	0,5	%
B.P.O.	1,5	%
T.B.P.B.	1,0	%

Papiret blev igjen tørket i en ovn ved 90°C, og papirets harpiksopptak var 59 %.

Det impregnerte papir blev presset på en plate av finér under følgende betingelser:

trykk	12	kg/cm ²
tid	5	minutter
temperatur (varmeekstraksjon)	155	°C

Papiret festet godt til platen, og overflaten utviste god lyshet, og abrasjonsmotstanden var 170 omdreininger med et vekttap på 0,075 g/100 omdr.

Eksempel 6

Som vist i eksempel 1 blev et trykket dekorativt papir med flatevekt på 80 g/m² impregnert i to trinn.

Først blev der impregnert med en 50 %-ig oppløsning av polyester i tørt aceton, og hvor polyesteren hadde følgende sammensetning:

polyesterharpiks (som i eks. 1)	85	vektdele
D.A.P. monomer	15	"
silicagel (10 - 40 nm)	5	%
slippmiddel (alkylfosfat)	0,5	%
B.P.O.	1,0	%

Papiret blev tørket i en ovn ved 85°C og derefter blev der på papiret utspredd en 60 %-ig tørr acetonoppløsning av polyesterharpiks.

polyesterharpiks	90	vektdele
D.A.P. monomer	10	"
silicagel (10 - 40 nm)	20	%
slippmiddel (alkylfosfat)	0,5	%
B.P.O.	1,0	%

Papiret blev tørket i en annen ovn ved 85°C.

Efter den første impregnering var harpiksoptaket 42 %, og efter den annen behandling var opptaket 59 %.

Det behandlede papir blev presset på en sponplate under de samme betingelser som angitt i eksempel 1.

Overflaten var jevnt lys, og abrasjonsmotstanden var 330 omdreininger og vekttapet var 0,70/100 omdr.

Eksempel 7

Som angitt i eksempel 1 blev et trykket dekorativt papir med en flatevekt på 80 g/m² impregnert med en 50 %-ig oppløsning av polyesterharpiks (se eksempel 1). Efter tørking ved 80 - 85°C var harpiksoptaket 45 %. Derefter blev papiret behandlet med en oppløsning av allylharpiks som vist i eksempel 2. Efter tørking ved 85 - 90°C var det totale harpiksoptak 60 %. Det impregnerte ark blev derefter presset på en sponplate under følgende betingelser:

trykk	12	kg/cm ²
tid	4	minutter
temperatur	155	°C

Efter avkjøling blev platen fjernet og utviste en meget lys og jevn overflate.

Eksempel 8

Som vist i eksempel 1 blev et papir impregnert med en 60 %-ig acetonoppløsning av allylpolyesterharpiks.

Harpikssammensetning:

polyesterharpiks (som i eks. 1)	40	vektdele
"Dapon"35 harpiks	45	"
D.A.P. monomer	15	"
silicagel (10 - 40 nm)	10	"
slippmiddel (alkylfosfat)	0,5	"
benzoylperoxyd	1,5	"

Efter tørking ved 85 - 90°C var harpiksoptaket 58 %. Efter pressing på en sponplate som vist i eksempel 1 blev beholdt en lys og jevn overflate.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av dekorasjonspapir for anvendelse ved fremstilling av dekorative laminater ved lavtrykkspresing og for belegning av overflater for oppnåelse av slitesterke laminater eller overflater, hvor trykket eller énsfarvet dekorasjonspapir behandles ved enkel impregnering, dobbelt impregnering eller enkel impregnering med påfølgende påsprøyting med organiske oppløsninger inneholdende umettede polyester- og/eller allylharpikser, monomer, et slippmiddel, en katalysator og silica-gel, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en silica-gel med en partikkelstørrelse på under 50 nm.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor papiret behandles ved dobbelt impregnering eller enkel impregnering med påfølgende påsprøyting, k a r a k t e r i s e r t v e d at den syntetiske harpiks som anvendes ved den annen impregnering eller ved påsprøytingen på papiret, har større viskositet ved varmpresingen enn den syntetiske harpiks som anvendes ved den første impregnering.