



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110234809 B

(45) 授权公告日 2021.12.03

(21) 申请号 201880009451.8

(74) 专利代理机构 成都超凡明远知识产权代理

(22) 申请日 2018.02.02

有限公司 51258

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 刘书芝 洪玉姬

申请公布号 CN 110234809 A

(51) Int.CI.

D21H 27/18 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.09.13

B32B 29/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

D21H 27/22 (2006.01)

1750957 2017.02.03 FR

D21H 19/26 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

D21H 19/38 (2006.01)

2019.07.31

D21H 21/28 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

D21H 17/67 (2006.01)

PCT/EP2018/052684 2018.02.02

(56) 对比文件

CN 105143553 A, 2015.12.09

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2006076725 A2, 2006.07.20

W02018/141915 FR 2018.08.09

WO 2016175824 A1, 2016.11.03

(73) 专利权人 奥斯龙-明士克公司

WO 2014068502 A1, 2014.05.08

地址 芬兰赫尔辛基

CN 106068349 A, 2016.11.02

(72) 发明人 塞巴斯蒂安·沙里尼翁

审查员 胡婷婷

权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

用于层压材料的装饰纸

(57) 摘要

用于装饰层压材料的装饰纸，该装饰纸可喷墨印刷，包括含有至少一种折射率大于2的遮光剂颜料的纸基材，以及在基材的至少一面的表面处理，该表面处理包括粘结剂和0.5至9g/m<sup>2</sup>之间的填料，该填料具有的比表面积在2至100m<sup>2</sup>/g之间且折射率小于或等于2。

1. 可喷墨印刷的用于装饰层压材料的装饰纸,包括具有至少一种折射率大于2的遮光剂颜料的纸基材,以及在所述基材的至少一面的表面处理,所述表面处理包括粘结剂和0.5至9g/m<sup>2</sup>之间的比表面积为2至100m<sup>2</sup>/g且折射率等于或小于2的填料。
2. 根据权利要求1所述的装饰纸,其中,所述填料的比表面积为2至50m<sup>2</sup>/g。
3. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,至少接受所述表面处理的面具有的树脂渗透时间等于或小于10s。
4. 根据权利要求3所述的装饰纸,所述装饰纸在其每一面上具有的树脂渗透时间等于或小于10s。
5. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述粘结剂按干重计占所述表面处理的10至50%之间。
6. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述填料按干重计占所述表面处理的50至90%之间。
7. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述表面处理以按干重计每处理面1至10g/m<sup>2</sup>的比率进行沉积。
8. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述粘结剂是水溶性的。
9. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述粘结剂包含PVOH。
10. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述表面处理不含二氧化硅。
11. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述表面处理包含二氧化硅,比例等于或小于所述填料质量的50%。
12. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述填料包含选自粘土、煅烧粘土、高岭土、滑石、硅藻土、三水合铝及这些的混合物的至少一种化合物。
13. 根据权利要求12所述的装饰纸,其中,所述高岭土是天然高岭土、煅烧高岭土、层离高岭土或其他铝硅酸盐。
14. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述表面处理包含碱土金属的盐。
15. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述表面处理包含至少一种阳离子聚合物。
16. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述遮光剂颜料包含TiO<sub>2</sub>或由TiO<sub>2</sub>组成。
17. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述纸基材中遮光剂颜料的量为按g/m<sup>2</sup>计等于或大于所述纸总干重的10%。
18. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述纸基材的仅一面接受所述表面处理。
19. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述填料的量为每处理面2至4g/m<sup>2</sup>之间。
20. 根据权利要求1和2中任一项所述的装饰纸,其中,所述填料与粘结剂的比例为按干重计大于3:1。
21. 印刷的装饰纸,包括根据权利要求1至20中任一项所述的装饰纸和喷墨印花。
22. 根据权利要求1至20中任一项所限定的装饰纸的制造方法,包括以下步骤:对纸基

材的至少一面施加至少一种组合物,所述组合物包括粘结剂和比表面积在2至100m<sup>2</sup>/g之间且折射率等于或小于2的填料,施加的量使得按干重计0.5至9g/m<sup>2</sup>之间的填料沉积在所述纸上。

23. 根据权利要求22所述的制造方法,其中,所述组合物通过膜转移系统施加。
24. 高压、低压或连续压力层压材料,包括根据权利要求1至20中任一项所限定的装饰纸,或包括通过权利要求22或23所限定的方法获得的装饰纸。

## 用于层压材料的装饰纸

### 技术领域

[0001] 本发明涉及装饰纸领域。  
[0002] 具体而言,本发明涉及适于喷墨印刷的装饰纸、这种纸的生产方法以及包含这种纸的层压材料。

### 背景技术

[0003] 装饰层压板(也称为“层压材料”)已经作为材料在住宅和商业以及工业建筑中使用了很多年。这种层压材料的典型应用是地板覆盖物,特别是模仿镶木地板,家具覆盖物、桌面、工作台表面和椅子等。

[0004] 有两种主要类型的装饰“层压材料”:所谓的高压型(HPL或“高压层压材料”)以及所谓的低压型(LPL或“低压层压材料”)。

[0005] 装饰HPL层压材料从由树脂浸渍的片材制成的主体产生。这些片材通常是牛皮纸,并且已经用热固性树脂浸渍,最常用的是酚醛树脂。在用树脂浸渍片材之后,将它们干燥、切割并堆叠在彼此之上。堆叠中的片材数量取决于应用,并且在3和9之间变化,但可以更高。然后将装饰纸放置于构成主体的片材堆叠上。这通常是具有印刷图案或颜色或含有装饰颗粒的一张纸,浸渍有热固性树脂,选自三聚氰胺-甲醛、脲-甲醛、苯并胍胺-甲醛或不饱和聚酯树脂,或其他树脂,特别是环氧树脂或聚氨酯。

[0006] 通常,在最终层压材料中将被称为“覆盖层”的没有图案且透明的保护片放置于装饰纸上以改善层压材料的耐磨性。然后将浸渍片材的堆叠放置于层压压机中,该层压压机的压台排有金属片材,赋予层压材料所需的表面状态。然后通过在大约110°C至170°C的温度下加热使该堆叠致密化,并通过在大约5.5MPa至11MPa的压力下压制约25至60分钟,以获得均一的结构。

[0007] 然后将后者固定在基底支撑物上;例如,将它粘在颗粒板上,特别是木粒板上。

[0008] 高压层压材料也可以不使用浸渍而通过所谓的“干法”来获得,其包括使用未浸渍有热固性树脂的装饰纸,通常夹在置于底部的树脂浸渍的阻挡层和置于顶部的也用树脂浸渍的保护性覆盖层之间。存在其中覆盖层不是置于顶部而是置于底部的变体。当对各种片材的堆叠施加压力时,通过从与装饰纸接触或接近的阻挡层和覆盖层纸中流出的树脂的树脂的扩散,使得装饰纸变得被树脂浸渍。

[0009] 所谓的低压层压材料(LPL)是通过仅使用浸渍有热固性树脂的装饰纸和可能的覆盖片材制造的,其在大约160-200°C的温度和1.25至3MPa的压力下短周期内直接层压在基底支撑物上。

[0010] 除了高压和低压工艺之外,还有一种称为CPL(连续压力层压材料)的连续层压工艺,其类似于高压工艺,其中使用从卷轴分配的浸渍纸代替预切片材。

[0011] 用于生产层压材料的装饰纸通常是在造纸机上生产的纸张。装饰纸通常用于将特定的美学外观传达到它被置于其上的层压支撑物。然后它的不透明性将遮蔽支撑物(即用于低压层压材料的板或用于高压层压材料的酚醛树脂浸渍片材的主体),且如果它是普通

纸,则它将提供颜色,或者如果它是印刷的装饰纸,则它将提供图案。

[0012] 这种印刷的装饰图案,传统上模仿天然材料(诸如木材或大理石)的外观,具有多种多样的形式来满足定制化需求。这种多样性的增加意味着存在众多图案且每种图案的生产量数目减少。

[0013] 这种装饰定制化和小批量生产的现象造成的后果使装饰纸制造商遇到困难。在图案的大规模生产中,诸如轮转凹版印刷的印刷技术具有高速率印刷的优点,允许使用机械装版机器,其中印刷图案是专用于单一图案的相对昂贵的雕刻滚筒。因此,这些印刷技术对于小批生产来说在经济上是不可行的。

[0014] 在足够灵活以按需印刷小量的装饰纸的印刷技术中,喷墨印刷被证明是非常具有前景的技术,因为计算机控制使得能够从一种图案快速改变为另一种图案。

[0015] 然而,在调整装饰纸用于喷墨印刷中,制造商面临获得层压材料的主要困难。

[0016] 在传统的层压材料制造工艺中,将装饰纸首先印刷,然后用树脂浸渍,并最后在高压或低压下与其支撑物热压。浸渍需要装饰纸具有高耐湿性,以便在完全浸入树脂后保持足够的强度,后者优选是含水的,以及具有在尽可能短的时间内被树脂完全浸渍或至少完全穿透的能力。与浸渍有关的特性通常通过使用对空气和进口树脂具有非常高渗透性的装饰纸来获得。

[0017] 喷墨印刷技术基于将油墨固定到被印刷基底表面的原理;为了获得高质量的干净印刷,因而必须控制后者的油墨吸收。因此,通常用于层压材料制造领域之外的喷墨印刷以生产彩色印刷、图像或摄影质量印刷的纸具有由合成树脂层或涂层产生的密封表面。因此,这样的纸不适用于层压材料,因为它们不能很好地被热固性树脂浸渍。类似地,由于这些纸不属于装饰纸类,因而它们不适用于不使用浸渍的层压方法(干法),因为在耐蒸汽和耐水浸测试期间发生了各种层的分层,这是由于树脂的扩散受到这些纸的密封表面的阻碍,产生硬化不良的层压材料。

[0018] 同样显而易见的是,轮转凹版印刷中使用的标准装饰纸不能适用于喷墨印刷,因为它们没有将油墨保持在纸表面的能力,这是由于它们的高孔隙率,其是被树脂快速均匀浸渍所需要的。

[0019] 已经描述了用含有油墨固定颗粒和粘结剂的油墨接收涂层改进的装饰纸,特别是在专利EP1749134和EP1044822中。

[0020] 专利EP1044822描述了将常规涂覆技术用于油墨接收层,这可以通过预浸渍纸基材并且由于油墨接收层的存在而导致纸的树脂浸渍性能显著降低。

[0021] 专利EP1749134表明了涂覆面上树脂浸渍时间增加。

[0022] 油墨固定颗粒传统上是二氧化硅,具有高比表面积。

[0023] 这些二氧化硅具有密封装饰纸的趋势,降低了孔隙度和透气性以及树脂浸渍。

[0024] 施加的层中粘结剂的量越大,这些二氧化硅在纸基材上的保持性越好,但透气性和纸对树脂的吸收率均随着粘结剂用量的增加而降低,且浸渍率下降。

[0025] 为了保持装饰纸被快速浸渍的能力,人们可以尝试减少粘结剂的量,但是油墨固定颗粒的保持力减弱,导致使用这些纸的设施存在粉尘和堵塞的问题。

[0026] 此外,在纸基材中,装饰纸通常含有具有相对高折射率的遮光剂颜料,诸如二氧化钛。因此,如果油墨颗粒在印刷过程中渗透到基材中,则由于与遮光剂颜料的接近,这往往

会由于通过遮光剂颜料的光漫射而引起不期望的浮浆。对于喷墨印刷尤其如此,其中油墨流动性很好并且颜料粒度非常小,有利于油墨渗透到纸中。

[0027] WO 2006/076725 A2公开了一种可用于形成层压材料的装饰纸,该装饰纸含有高折射率颜料和脱羟基高岭土、含有脱羟基高岭土的偏高岭土或完全煅烧的高岭土的加热混合物。将该混合物添加到纸基材中,并能够使引入纸基材中的高折射率颜料(诸如二氧化钛)的量减少,同时保持装饰纸的性质,诸如不透明度和白度。

[0028] 公布WO 2016/175824 A1公开了一种没有涂覆处理的装饰纸,并特别是没有外部添加的粘结剂。

[0029] US 8153211公开了一种包含油墨接收层的装饰纸,该油墨接收层被着色使得该纸具有与没有油墨接收层的堆叠片材相同颜色,目的是减少纸基材中的颜料量。

[0030] 专利EP 1749134要求保护一种涂覆方法,以获得可以通过喷墨印刷而不会大大降低其浸渍性能的装饰纸。然而,涂覆比通过常规技术更难以施加,且特别是必须离线完成。

[0031] EP 2828092描述了一种装饰纸,其包含以10至30g/m<sup>2</sup>的比率沉积的油墨接收层,并且其中基本上全部遮光剂颜料填料都包含在油墨接收层中,以避免必须将遮光剂颜料引入纸基材。

[0032] US 2016/0009114 A1公开了一种包括原纸基材和油墨接收层的装饰纸,该油墨接收层含有选自铝的氧化物、铝的氢氧化物、勃姆石和二氧化硅的颜料。

[0033] 申请W02014/068502描述了一种低不透明度装饰纸,其含有分布在其整个厚度上的粉末状填料,出于其吸油性能而选用。由于其低不透明度,这种装饰纸必须在具有不透明背景的片材上叠加于层压材料内。现在,在某些应用中,优选避免使用这种背景片材,因为它使生产工艺复杂化并且提高了成本。

[0034] 申请W02016/066531公开了一种装饰层压材料的制造方法,其中在喷墨印刷之前通过液滴投射工艺沉积油墨固定组合物。该油墨固定组合物含有二氧化硅和粘结剂。

[0035] 如现有技术所揭示的,如果要生产允许高质量喷墨印刷的装饰纸,其同时具有用于制造高压或低压层压材料的高吸收率,则必须满足相互矛盾的要求。

## 发明内容

[0036] 本发明的目的是通过提供一种装饰纸来解决现有技术中用于层压材料的装饰遇到的问题,该装饰纸具有良好的不透明性,可以通过喷墨印刷来印刷,并且适用于所有类型的层压材料的工业生产,进行或不进行装饰纸的预先浸渍,特别是通过使用高压或低压工艺或不进行浸渍(干法),优选低压工艺。

[0037] 本发明用可通过喷墨印刷的用于装饰层压材料的装饰纸实现这一目的,该装饰纸包括具有至少一种折射率大于2的遮光剂颜料(优选TiO<sub>2</sub>)的纸基材,以及在至少一面上的表面处理,该表面处理包括粘结剂和0.5至9g/m<sup>2</sup>之间的比表面积为2至100m<sup>2</sup>/g且折射率等于或小于2的填料。比表面积可以特别地为小于100m<sup>2</sup>/g。0.5至9g/m<sup>2</sup>的量为每处理面的。因此,当两面均被处理时,对于装饰纸,比表面积为2至100m<sup>2</sup>/g且折射率等于或小于2的填料的量为1至18g/m<sup>2</sup>之间。填料的量为例如每处理面2至4g/m<sup>2</sup>之间。

[0038] 在纸的至少一面上的“表面处理”,我们是指将在该面上施加至少一种组合物所得的化合物,施加一次或多次以便获得所需的填料表面量。优选地以这样的方式进行施加,使

得根据本发明的填料在基材厚度内的分布使填料的浓度从处理面的表面朝向纸基材的深度减小。

[0039] 根据本发明的表面处理(层)有效地充当了油墨在纸张内扩散的屏障,并防止油墨不当地趋近纸基材中所含的遮光剂颜料。由此避免了先前提到的光的漫射。

[0040] 由于根据本发明的填料的比表面积低,与通常存在于喷墨油墨中的填料不同,诸如美国专利US8153211中所述的,因此本发明能够沉积足够高的层以产生实际的物理屏障,从而限制喷墨过程的油墨可以趋近遮光剂颜料的程度。

[0041] 根据本发明的低比表面积颗粒的填料具有产生透气性和树脂渗透性更大的结构的优点,并且消除了对所需粘结剂比例的限制,该比例现在可以更低,这也有助于获得透气性和树脂渗透性更大的结构。

[0042] 较低比例的粘结剂不会导致粉尘形成问题,因为根据本发明的填料颗粒比传统上使用的喷墨填料(例如二氧化硅)更容易粘合。

[0043] 令人惊讶的是,本发明因此能够在上述各种矛盾的要求之间实现令人满意的折衷。

[0044] 此外,根据本发明的处理使得纸对所用油墨的类型(即水性或UV固化的)较不敏感。无论油墨离子性可能存在什么不同,本发明中屏障功能都能有效地将油墨保持在纸的表面上。该纸均非常适用于水性油墨、UV油墨(UV固化)和EBC油墨(电子束固化)。换句话说,根据本发明的处理产生物理屏障,其独立于所用油墨的类型和油墨的配方起作用,并且就油墨类型而言赋予了装饰纸通用特征。

[0045] 表面处理优选以每处理面最高达 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的量沉积,或者更好地,以每处理面按干重计等于或小于 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的量沉积。该量例如为每处理面3至 $6\text{g}/\text{m}^2$ 之间,或4至 $5\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

[0046] 填料与粘结剂比例可以大于3:1,特别地按干重计3.5:1。

[0047] 表面处理可以仅给予纸基材的一面。

[0048] 仅纸张的一面需要处理,即印刷面。然而,考虑到根据本发明获得的纸中树脂的良好浸渍性,如果需要,所有纸都可以通过涂布过程进行处理,其既通过纸厚度也在纸的两面上进行部分的处理。因此,本领域技术人员已知的各种纸处理可用于施加表面处理:施胶压榨、薄膜压榨、涂布棒、迈耶棒(Meyer bar)、刮刀涂布、幕式涂布、雕刻滚筒、喷涂、液滴投射(特别是喷墨型)。

[0049] 表面处理优选通过薄膜压榨施加,使得一次仅能处理单个面并且在相对小的厚度上。在这种情况下,通过装饰纸厚度的填料分布曲线显示填料的颗粒浓度随深度迅速减小。

[0050] 填料的比表面积优选为 $2\text{-}50\text{m}^2/\text{g}$ ,特别是 $10\text{-}30\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0051] 至少在通过表面处理而处理的一面上,纸可以具有等于或小于10s,或者更好地等于或小于5s的树脂渗透时间。

[0052] 纸优选在其每一面上具有等于或小于10s,或者更好地等于或小于5s的树脂渗透时间。

[0053] 粘结剂按干重计可以占表面处理重量的10和50%之间。因此,每处理面可以有0.05至 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 之间的粘结剂。

[0054] 粘结剂可以是水溶性的。粘结剂可含有PVOH或由PVOH组成。

[0055] 表面处理可以没有二氧化硅和/或没有碳酸盐和/或没有遮光剂颜料,特别是没有

TiO<sub>2</sub>。

[0056] 表面处理可含有二氧化硅,其比例等于或小于根据本发明的表面填料质量的50%,即根据本发明的特定表面填料,且折射率等于或小于2,或者更好地其比例按质量计在5和30%之间。所用二氧化硅的比表面积大于100m<sup>2</sup>/g,且更好地大于150m<sup>2</sup>/g。在纸表面存在相对小比例的二氧化硅可以进一步改善印刷清晰度而不会过度地阻塞纸张。

[0057] 根据本发明的填料可以是无机的,并且可以含有选自以下的至少一种化合物:粘土、煅烧粘土、高岭土(特别是天然高岭土、层离高岭土和其他铝硅酸盐,包括合成的)、滑石、硅藻土、三水合铝和这些的混合物,选择化合物使得具有本发明所需的比表面积。

[0058] 表面处理可以含有碱土金属的盐,特别是CaCl<sub>2</sub>。

[0059] 表面处理可以含有阳离子聚合物,特别是聚DADMAC。

[0060] 可以将折射率大于2的遮光剂颜料引入基材质量中。

[0061] 引入基材质量中的遮光剂颜料,特别是TiO<sub>2</sub>的量可以等于或大于纸的总干重的10%,更优选大于20%或更优选25%。

[0062] 本发明还涉及如上限定的根据本发明的装饰纸,在用树脂特别是热固性树脂浸渍之前,在其至少一面上含有至少一种印刷图案。

[0063] 这种图案可以通过喷墨印刷来印刷,优选使用水性油墨、UV固化油墨、EB固化油墨、溶剂或环保溶剂油墨。

[0064] 本发明还涉及通过喷墨印刷的根据本发明的装饰纸。

[0065] 根据另一实施方式,本发明还涉及如上限定的根据本发明的装饰纸的制造方法,包括以下步骤:

[0066] -对包括至少一种折射率大于2的遮光剂颜料(优选TiO<sub>2</sub>)的纸基材的至少一面施加至少一种组合物,该至少一种组合物包括粘结剂和比表面积为2至100m<sup>2</sup>/g且折射率等于或小于2的填料,施加的量使得每处理面有按干重计0.5至9g/m<sup>2</sup>之间的填料沉积在纸上。

[0067] 本发明还涉及含有根据本发明的至少一种装饰纸的高、低压层压材料或连续压力层压材料,优选低压层压材料。

[0068] 根据另一实施方式,本发明还涉及包括粘结剂和比表面积为2至100m<sup>2</sup>/g且折射率等于或小于2的填料的组合物通过喷墨印刷在装饰纸上以改善可印刷性的用途,其中组合物以这样的方式施加,使得按干重计纸上的填料的量为每处理面0.5至9g/m<sup>2</sup>之间。

[0069] 如上所述,处理的纸优选含有折射率大于2的遮光剂颜料。

## 附图说明

[0070] 图1是实施例1至15的浓度和配方的表。

[0071] 图2是实施例1至15的光密度和透气性的图表。

## 具体实施方式

[0072] 填料

[0073] 在本发明的含义中,“填料”旨在表示单一类型的特定材料的颗粒或不同类型的特定材料的颗粒的混合物,每种在比表面积和折射率方面都具有所需的性质。填料优选由单一特定材料诸如煅烧高岭土组成。

[0074] 适用于本发明的填料的油墨固定颗粒具有2至100m<sup>2</sup>/g的比表面积,或者更优选2至50m<sup>2</sup>/g的比表面积。

[0075] 适用于本发明的填料的颗粒的比表面积通过BET法根据标准DIN66132测量。

[0076] 适用于本发明的填料的颗粒具有的整体中值粒径D50为0.1至20μm。

[0077] 适用于本发明的填料的颗粒具有的形状可选自薄层形、小球形;球形或在上述形状之间的任何形状。

[0078] 根据本发明的填料的颗粒具有等于或小于2的折射率。适用于本发明的填料的颗粒优选具有1.3和1.8之间的折射率n。因此,具有约2.5至2.8的折射率的TiO<sub>2</sub>(金红石和锐钛矿形式)被排除在根据本发明的填料的定义之外。

[0079] 使用折射计测量折射率,折射计最为人熟知的是阿贝(Abbe)型。

[0080] 有利地,选择本发明填料的颗粒,使其折射率等于或基本上接近于用于浸渍本发明的装饰纸的热固性树脂的折射率。

[0081] 因此,在根据本发明的填料和热固性树脂之间,折射率之间的差值Δn将有利地等于或小于0.3。

[0082] 根据本发明的填料颗粒可选自矿物颗粒、有机颗粒和它们的混合物。

[0083] 填料颗粒优选地选自矿物颗粒。

[0084] 适用于本发明的矿物填料颗粒可选自粘土、煅烧粘土、高岭土(特别是天然的、煅烧的、层离的和其他铝硅酸盐,特别是合成的)、滑石、硅藻土、三水合铝及这些的混合物,每种都具有所需的折射率和比表面积。

[0085] 应当理解,当根据本发明的装饰纸包含多于一种类型的根据本发明的填料颗粒时,特别是包含两种、或三种、或四种不同类型的根据本发明的颗粒时,即在比表面积和折射率方面符合,则在表面处理中存在的上述填料的量必须参照这些颗粒的混合物,而不是参照每种单独类型的颗粒。

[0086] 根据优选的实施方法,根据本发明的装饰纸有利地包含矿物颗粒和由煅烧高岭土组成的填料。有利地,这些颗粒的使用量为按干重计每处理面2至4g/m<sup>2</sup>。

[0087] 在表面处理中用于本发明的填料颗粒,特别是矿物,优选地对热固性树脂在酸性或碱性方面是中性的。根据本发明的填料对热固性树脂而言“在酸性或碱性方面是中性的”是指填料对热固性树脂既不表现为酸也不表现为碱的事实。

[0088] 装饰纸

[0089] 根据本发明的装饰纸可具有的纸重为20至200g/m<sup>2</sup>,优选40至100g/m<sup>2</sup>,且更优选50至80g/m<sup>2</sup>。

[0090] 在根据标准ISO 187调节之后,根据标准ISO 536测定片材的重量。重量是树脂浸渍前的片材重量。

[0091] 根据本发明的装饰纸可以是任何颜色的;更优选地,它是浅色的。

[0092] 根据本发明的装饰纸特别地在涂布了表面处理的一面上具有可印刷的性质,特别是通过喷墨印刷,同时保持热固性树脂吸收性质与已知装饰纸的热固性树脂吸收性质相同或非常接近。

[0093] 用树脂特别是热固性树脂浸渍根据本发明的装饰纸,有利地在该纸的喷墨印刷阶段之后进行。

[0094] 根据本发明的装饰纸在涂布了表面处理的一面上可具有如下定义的树脂浸渍速率,等于或小于10秒,优选等于或小于5秒。

[0095] 通过确定通过片材的树脂渗透时间来测量浸渍速率;该时间如下确定:

[0096] -通过将粉末形式的三聚氰胺-甲醛KAURAMIN 773树脂溶解于加热至约45°C的蒸馏水中来制备按重量计50%的树脂溶液。通过用水稍微稀释来调节其粘度,使得用Brookfield粘度计在100rpm-2号轴下测量的粘度在约20°C下为约55mPas (cps)。

[0097] -然后如下确定纸片的浸渍时间:

[0098] -每次测试切割两个正方形样品(10×10cm);为测试每一面,将面标识,

[0099] -用树脂填满表面皿,

[0100] -将正方形纸放置在树脂表面,待测面与树脂接触,并同时启动秒表,

[0101] -记录完全渗透纸的时间,给出树脂的渗透时间。

[0102] 根据本发明的装饰纸可具有的格利(Gurley)孔隙率为5至60秒,理想地15至40秒。透气性或格利孔隙率方法根据标准ISO 5636-5:2013确定。

[0103] 本发明的装饰纸可以是平滑的或不平滑的。根据本发明的装饰纸可以通过本领域技术人员已知的任何方法来使其平滑。在接受表面处理之前,可以对纸进行平滑处理。

[0104] 根据一种实施方法,根据本发明的装饰纸在其至少一面上具有20至200秒的贝克(Bekk)平滑度。

[0105] 可以通过任何已知的涂布技术施加表面处理。因此,本领域技术人员已知的各种纸处理可用于施加表面处理:施胶压榨、薄膜压榨、涂布棒、迈耶棒、刮刀涂布、幕式涂布、雕刻滚筒、喷涂、液滴投射(特别是喷墨型)。优选地,如上所述,通过薄膜转移系统(薄膜压榨)进行处理。

[0106] 表面处理粘结剂可选自水溶性粘结剂,特别是聚合物粘结剂,诸如PVOH、淀粉、明胶、酪蛋白、CMC、瓜尔胶。优选地,粘结剂是PVOH。

[0107] 按照需要,根据本发明的装饰纸的不透明度可以相对较高。

[0108] 用根据本发明的装饰纸获得的高压或低压层压材料可包含具有一定不透明度的一层或多层。

[0109] 通过测量层压材料的牛皮纸面的亮度 $L_0$ 来测量高压或低压层压材料的不透明度。在不透明的白色背景上测量极限情况下层压材料的亮度( $L_\infty$ )。不透明度通过下式计算: $L_0/L_\infty * 100$ 。值越低,纸的不透明度越低,或者透明度越高。

[0110] 用根据本发明的装饰纸获得的高压层压材料优选地具有的不透明度 $L_0/L_\infty * 100$ 等于或大于70%,或更优选80%。

[0111] 根据本发明的纸可以具有提供不透明度的优点,并且不需要与它叠置在其上的白色或有色背板一起使用。

[0112] 根据本发明的装饰纸可以具有印刷在其至少一面上的图案。该图案有利地通过喷墨印刷来印刷。在干燥之后且在树脂特别是热固性树脂浸渍之前印刷该图案。

[0113] 此外,根据本发明的装饰纸还可以含有掺入装饰纸配方的常用组分。

[0114] 其它组分

[0115] 根据本发明的装饰纸的纸基材传统上含有纤维素纤维。

[0116] 纤维素纤维可以是短和长纤维素纤维的混合物。

[0117] 有利地,根据本发明的装饰纸包含具有按干重计60至100%的短纤维素纤维的纤维素纤维的混合物。装饰纸可以没有长纤维。

[0118] 根据一种实施方法,短纤维素纤维是桉树纤维。

[0119] 根据本发明的装饰纸可以含有合成纤维。

[0120] 根据本发明的装饰纸的纸基材可以含有选自由湿强度剂、助留剂、装饰性颗粒、矿物或有机颗粒、阳离子聚合物、吸收性有机聚合物组成的组的至少一种其它试剂。

[0121] 根据本发明的装饰纸的基材可以含有至少一种湿强度剂。

[0122] “湿强度剂”是指能够赋予湿纸拉伸强度的任何试剂。这些试剂是本领域技术人员熟知的。优选地,这种试剂可以是多胺-表氯醇树脂、聚酰胺/聚胺-表氯醇树脂、阳离子聚丙烯酸酯、改性三聚氰胺-甲醛树脂或阳离子淀粉。

[0123] 相对于片材的干重,湿强度剂的比例可以为按干重计0.2至2.5%,且更优选地为0.4至0.8%。

[0124] 根据本发明的装饰纸的基材可以含有至少一种助留剂。

[0125] “助留剂”是指能够将矿物填料固定到纤维上的任何试剂。这些试剂是本领域技术人员熟知的。优选地,这种试剂可以选自由无机微粒的体系,例如阴离子二氧化硅,和低离子性聚丙烯酰胺组成的组。

[0126] 关于适用于本发明的“低离子性”聚丙烯酰胺,是指含有很少的季铵型阳离子共聚单体和/或很少的阴离子性丙烯酸酯基团的聚丙烯酰胺。

[0127] 如前所述,在制造高压、低压或连续压力层压材料的过程中,通常首先将装饰纸印刷,然后用热稳定的热固性树脂浸渍,并最后在高压或低压下热压在其支撑物上。替代地,如前所述,在没有浸渍的工艺(干法)的情况下,未浸渍的印刷的装饰纸堆叠在用热固性树脂浸渍的两张纸之间,并且当在整个堆叠上施加压力时装饰纸被浸渍。因此,根据本发明的装饰纸可以在有或没有热固性树脂的情况下使用。

[0128] 特别地,该热固性树脂可选自三聚氰胺-甲醛树脂、脲-甲醛树脂、苯并胍胺-甲醛树脂、不饱和聚酯树脂、双氰胺-甲醛树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂和它们的混合物。

[0129] 一旦用树脂浸渍装饰纸,就将其加热,使树脂部分固化(热固)从而不再处于粘性状态,并且可以处理片材。浸渍有部分固化的树脂的装饰纸在贸易中被称为“装饰膜”或“装饰性膜”或“三聚氰胺膜”。该三聚氰胺薄膜含有一定比例的树脂,优选在50至55%之间变化,但可以在30至70%之间变化。

[0130] 该步骤通常通过在约110至140°C的温度下加热装饰纸来进行,并且控制该步骤使得在装饰膜的最终层压期间,通过测量装饰膜中残留的挥发物的比例,树脂在片材中适当地流动。然后,装饰膜含有约5%至8%的一定百分比的挥发性产物(树脂溶剂水、来自树脂的化学缩合的水、残留的甲醛、其他残留产物等)。这些挥发物是在装饰膜层压期间,当树脂完全固化时会被去除的化合物。

[0131] 一旦树脂固化,在层压后,它将为最终层压材料的表面提供强度(耐磨性、耐污性、耐蒸汽性和耐化学品诸如溶剂、酸和碱等)。

[0132] 根据一种特殊情况,用热固性树脂浸渍本发明的装饰纸,然后树脂在酸性介质中部分固化,挥发性化合物的比例为片材重量的5至8%之间。

[0133] 本发明还涉及包含根据本发明的至少一种装饰纸的装饰层压板材或型材。

[0134] 根据本发明的层压材料可以包含通过接触叠加的根据本发明的至少两种、优选至少三种且更优选至少四种装饰纸。

[0135] 生产方法

[0136] 包含纤维素纤维的根据本发明的装饰纸的纤维基材可以通过本领域技术人员已知的任何方法来制备。

[0137] 因此,首先制备纤维素或纸浆的湿纤维组合物。

[0138] 根据一种实施方法,在纤维素纤维组合物沉积在形成表面上之前,将其与遮光剂颜料的颗粒混合。

[0139] 该混合物可以例如在纸浆桶中、在流浆箱中、在储存桶中、在精炼机中或在混合泵中制备。

[0140] 根据一种实施方法,这种混合物可以在纸浆桶中制备。

[0141] 一种制备本发明装饰纸的方法可包括添加湿强度剂和/或助留剂的步骤,诸如上文所述。

[0142] 优选地,湿强度剂是表氯醇多胺树脂,且助留剂可以是无机微粒体系,例如阴离子二氧化硅或低离子性聚丙烯酰胺。

[0143] 一种制备根据本发明的装饰纸的方法包括干燥步骤,该步骤可以通过本领域技术人员已知并且通常用于本领域的任何方法进行。因此,这里不需要进一步描述这些方法。

[0144] 一种制备根据本发明的装饰纸的方法包括施加表面处理的额外步骤。

[0145] 该步骤特别地可以通过涂布方法进行,诸如上文列出的那些,优选在线,但也可以离线进行。

[0146] 根据本发明的一种纸可有利地用于制备高压或低压或连续压力层压材料。

[0147] 在高压层压材料的情况下,层压材料基材的组分是浸渍有热固性树脂的牛皮纸片和浸渍或未浸渍有树脂(特别是热固性树脂)的根据本发明的装饰纸。

[0148] 在低压层压材料的情况下,层压材料基材的组分是支撑板,诸如颗粒板,以及浸渍或未浸渍有树脂(特别是热固性树脂)的本发明的装饰纸。

[0149] 实施例

[0150] 首先在造纸机上生产装饰纸,该纸特别地由以下组成:100%短桉树纤维素纤维,在纸基材中占35%的比例的 $TiO_2$ ,提供达到确定颜色的明暗度的少量颜料和各种化学试剂,特别是湿强度剂。

[0151] 该纸的制造遵循本领域技术人员已知的传统造纸工艺,即纸的制浆,精制,添加组分( $TiO_2$ 、有色颜料、添加剂),稀释然后形成片材,压制和干燥,然后到达常常位于造纸机上的涂布站。

[0152] 然后将对应于附图中的图1和2的表中的实施例1至15中描述的各种配方应用于纸张。在实施例1至14中,涂布站是施胶压榨,这是一种广泛使用的造纸工艺。在实施例15中,用带槽棒在基材的一面手动进行涂布,以模拟涂布(Meyer棒,刮刀涂布层等)或膜转移(薄膜压榨)。调整浓度和配方以获得具有图1的表中给出的值的干燥沉积物。在图1中给出的根据本发明的实施例中(实施例15除外),获得的最终纸重在75至80g/ $m^2$ 之间,但可以通过改变基材的纸重来调节。实施例15具有最低的纸重,因为施加到基材的单面上的沉积物的量较少,但这也可以通过改变基材的纸重来调节。

[0153] 结果首先显示了二氧化硅基配方(在实施例中称为二氧化硅A)的显着效果,其降低了纸的透气性(格利指数越高,渗透性越低)。因此,即使实施例1中给出的配方仅有5g/m<sup>2</sup>,但纸已经具有35秒的格利值,而在根据本发明的实施例4中,对于9.4g/m<sup>2</sup>的沉积物,格利值仅为23秒。如果在实施例3中9.5g/m<sup>2</sup>与实施例4中9.4g/m<sup>2</sup>的相近沉积之间进行比较,则差异仍更显著,分别为56秒与23秒。

[0154] 树脂的正/反渗透时间仍受到更明显的影响:实施例1中为23/15秒,实施例3中为49/52秒,相比实施例4中为3/2秒。

[0155] 在光密度值中可以非常清楚地看到本发明的优点,因为与实施例3中纸的光密度值为1.51相比,实施例4中的为1.61。对于层压后纸的光密度值可以得出相同结论。

[0156] 因此,本发明的处理使得能够在光密度和反映浸渍性的树脂渗透时间之间实现非常有用的折衷。

[0157] 通过向根据本发明的式1添加阳离子物(聚DADMAC或CaCl<sub>2</sub>)产生的其他实施例显示出对光密度的协同效应而不改变树脂渗透时间。

[0158] 除非另有说明,否则“之间”一词应理解为包括限值。

配方 (% sec / 总干配方)	总干 沉积 (g/m <sup>2</sup> )	填料 的总 干沉积 (g/m <sup>2</sup> )	阳离子 物的总 干沉积 (g/m <sup>2</sup> )	成纸 重量 (g/m <sup>2</sup> )	格利 透气度 (s/100 cm <sup>3</sup> )	正面树 脂渗透 时间 (s)	反面树 脂渗透 时间 (s)	印刷 纸 (**)的 印刷 光密 度(*)	印刷纸 (**)和层压 材料的 光密度(*)
无处理的对照	0.0	0.0	0	68.0	11	1	1	0.87	1.34
实施例1 (反例)	二氯化娃 A(78%) PVOH B(22%)	5.3	4.1	0	73.3	35	23	15	1.31
实施例2 (反例)	二氯化娃 A(78%) PVOH B(22%)	7.7	6.0	0	75.7	51	35	30	1.50
实施例3 (反例)	二氯化娃 A(78%) PVOH B(22%)	9.5	7.4	0	77.5	56	49	52	1.51
实施例4 (根据本发明)	煅烧高岭土 C(78%) PVOH B(22%)	9.4	7.3	0	77.4	23	3	2	1.61
实施例5 (仅阳离子物)	聚 DADMAC D (100%)	0.5	0.0	0.5	68.5	11	1	1	1.11
实施例6 (根据本发明)	煅烧高岭土 C(74%) PVOH B(21%) 聚 DADMAC D (5%)	9.7	7.2	0.5	77.7	23	5	3	1.60
实施例7 (仅阳离子物)	聚 DADMAC D (100%)	0.9	0.0	0.9	68.9	11	1	1	1.22
实施例8 (根据本发明)	煅烧高岭土 C(70%) PVOH B(20%) 聚 DADMAC D (10%)	9.4	6.6	0.9	77.4	24	3	3	1.77
实施例9 (仅阳离子物)	CaCl <sub>2</sub> (100%)	0.5	0.0	0.5	68.5	11	1	1	1.27
实施例10 (根据本发明)	煅烧高岭土 C(74%) PVOH B(21%) CaCl <sub>2</sub> (5%)	10.3	7.6	0.5	78.3	22	4	3	1.80
实施例11 (仅阳离子物)	CaCl <sub>2</sub> (100%)	0.9	0.0	0.9	68.9	11	1	1	1.45
实施例12 (根据本发明)	煅烧高岭土 C(70%) PVOH B(20%) CaCl <sub>2</sub> (10%)	10.3	7.2	1.0	78.3	23	5	4	2.22
实施例13 (根据本发明)	三水合铝 F(78%) PVOH B(22%)	9.9	7.7	0.0	77.9	24	4	6	1.75
实施例14 (根据本发明)	PSMAS G(80%) PVOH B(20%)	10.4	8.3	0.0	78.4	19	3	2	1.86
实施例15 (根据本发明)	煅烧高岭土 C(80%) PVOH B(20%)	2.8	2.2	0.0	70.8	22	6	1	2.57

二氧化硅A: 比表面积=270  $\text{m}^2/\text{g}$   
 煅烧黏土C: 比表面积 8  $\text{m}^2/\text{g}$   
 三水合铝F: 比表面积=5.5至7.5  $\text{m}^2/\text{g}$   
 PSMAS (沉淀的钠镁铝硅酸盐) G: 比表面积=89  $\text{m}^2/\text{g}$

(\*) 使用X-rite密度计测量光密度  
 (\*\*) 使用HP黑色颜料油墨 (所有情况下均为相同油墨) 用HP Deskjet D4260 喷墨打印机在纸上印刷黑色图案。

图1 (续)

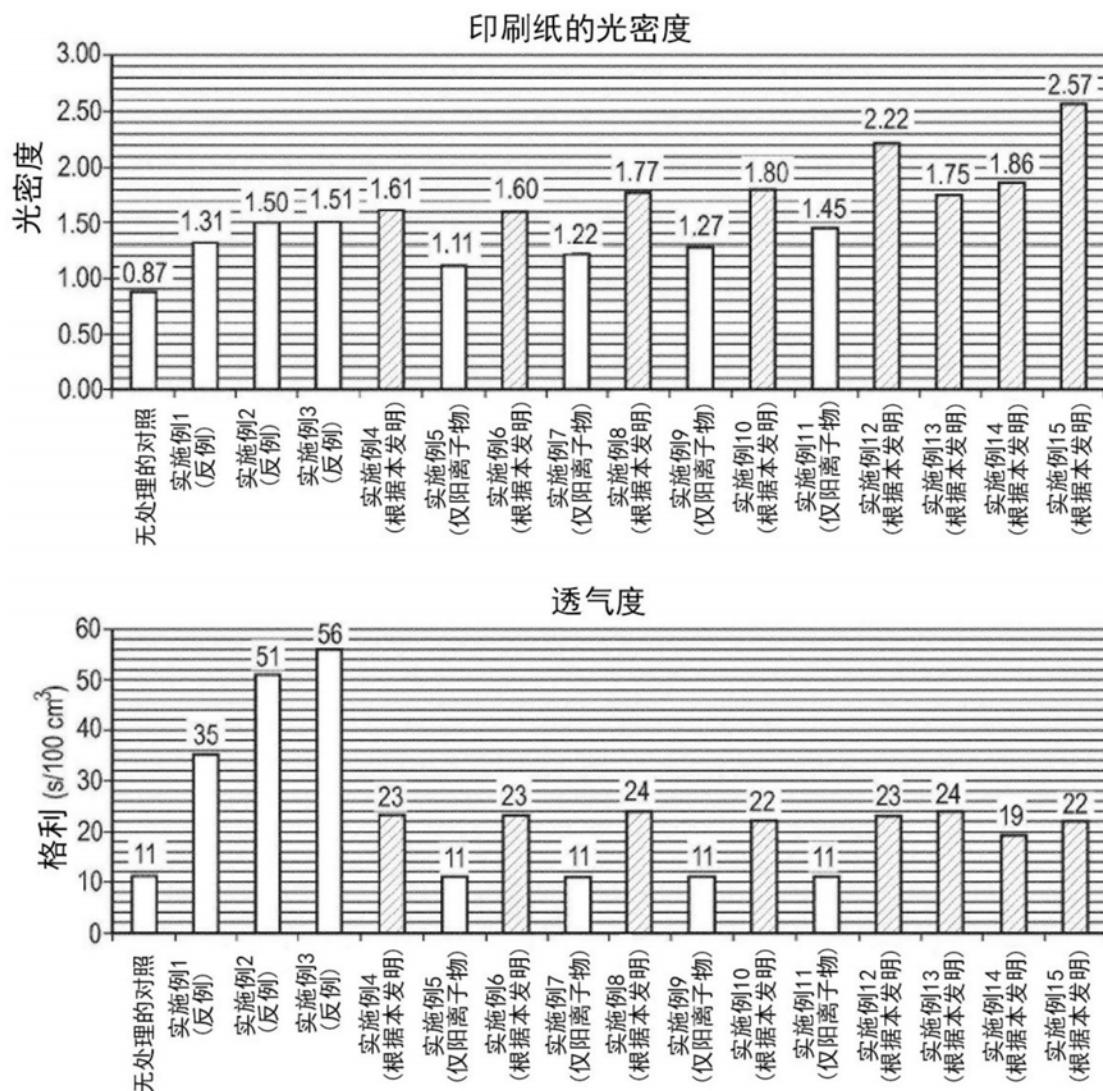


图2

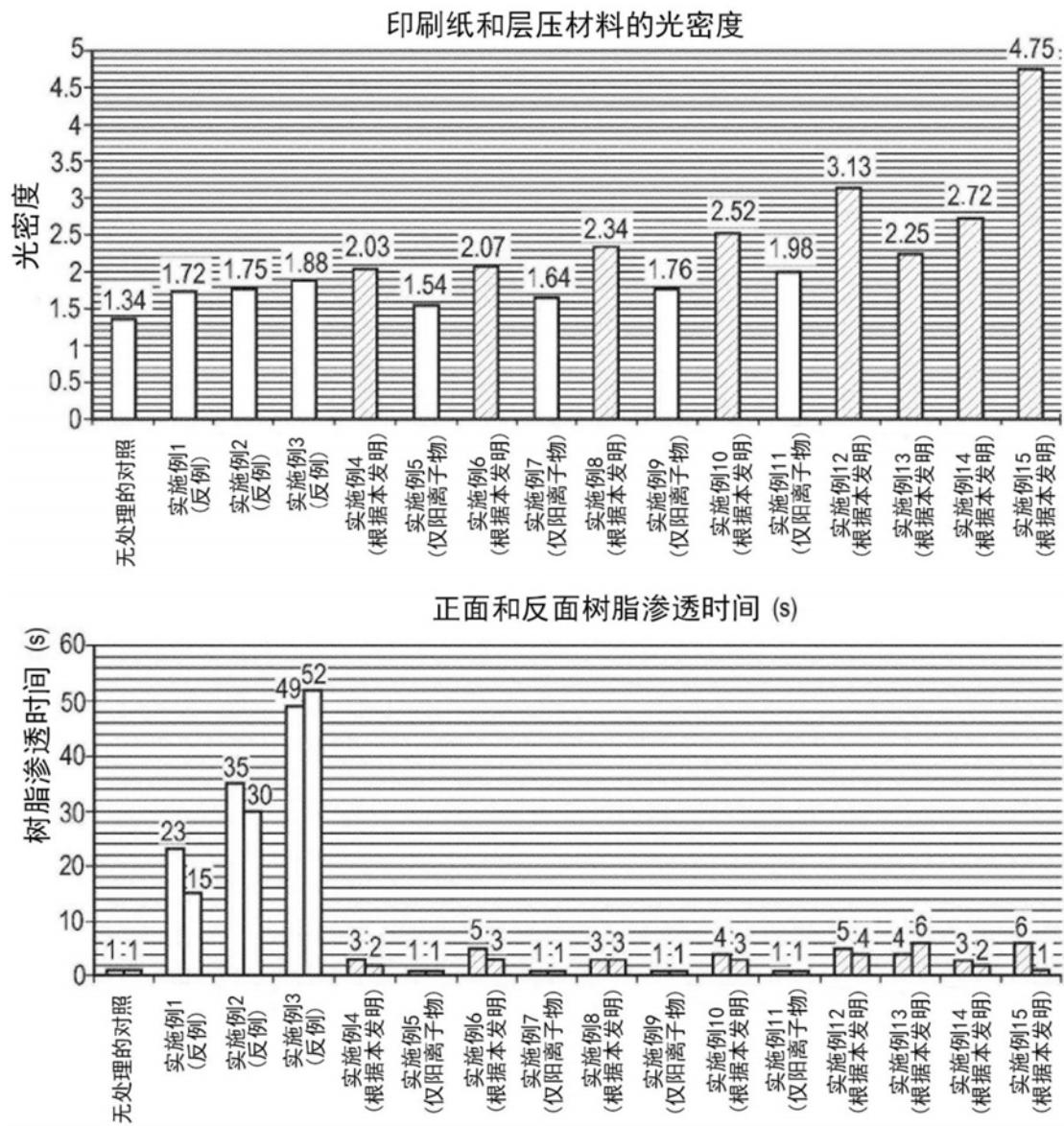


图2 (续)