

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 207 233 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.01.2005 Patentblatt 2005/01

(51) Int Cl.7: **D21H 17/67**, D21H 11/22

(21) Anmeldenummer: **01126632.7**

(22) Anmeldetag: **08.11.2001**

(54) **Dekorropapier mit hoher Opazität**

High opacity decorative base paper

Papier de base pour décoration ayant une opacité élevée

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **17.11.2000 DE 10057294**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.05.2002 Patentblatt 2002/21

(73) Patentinhaber: **Technocell Dekor GmbH & Co. KG
49086 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder: **Schulz, Hartmut, Dr.
49134 Wallenhorst (DE)**

(74) Vertreter: **COHAUSZ & FLORACK
Patent- und Rechtsanwälte
Bleichstrasse 14
40211 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 558 324 DE-A- 19 728 796
DE-A- 19 912 149 FR-A- 2 773 180**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199049
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A23, AN 1990-366399 XP002256915 & JP 02
265679 A (FUJI KOBUNSHI KK), 30. Oktober 1990
(1990-10-30)**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199750
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
L02, AN 1997-544924 XP002256916 & JP 09
262933 A (KOHJIN CO LTD), 7. Oktober 1997
(1997-10-07)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 207 233 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Dekorroh papier, das ein Pigmentgemisch aus Titandioxid und Talkum enthält sowie daraus erhaltene dekorative Beschichtungswerkstoffe.

[0002] Dekorative Beschichtungswerkstoffe, sogenannte Dekorpapiere oder Dekorfolien, werden vorzugsweise zur Oberflächenbeschichtung bei der Möbelherstellung und im Innenausbau eingesetzt. Unter Dekorfolie versteht man eine kunstharzgetränkte oder kunstharzgetränkte und oberflächenbehandelte, bedruckte oder unbedruckte Papierbahn. Dekorfolien werden mit einer Trägerplatte verleimt oder verklebt.

[0003] Je nach Art des Imprägniervorgangs unterscheidet man zwischen Dekorfolien mit durchimprägniertem Papierkern und Dekorfolien auf Vorimprägnat-Basis, bei denen das Papier in der Papiermaschine online nur teilweise imprägniert wird. Schichtpreßstoffe (High Pressure Laminates) sind Lamine, die durch Verpressen mehrerer imprägnierter, aufeinander geschichteter Papiere entstehen. Der Aufbau dieser Schichtpreßstoffe besteht im allgemeinen aus einem höchste Oberflächenbeständigkeit erzeugenden transparenten Auflageblatt (Overlay), einem kunstharzgetränkten Dekorpapier und einem oder mehreren phenolbeharzten Kraftpapieren. Als Unterlage hierfür werden beispielsweise Hartfaser- und Holzspanplatten sowie Sperrholz eingesetzt.

[0004] Bei den nach dem Kurztaktverfahren hergestellten Laminaten (Low Pressure Laminates) wird das mit Kunstharz getränkte Dekorpapier direkt mit einer Unterlage, beispielsweise einer Spanplatte, unter Anwendung eines niedrigen Drucks verpreßt.

[0005] Das bei den oben genannten Beschichtungswerkstoffen verwendete Dekorpapier wird weiß oder farbig mit oder ohne zusätzlichen Aufdruck eingesetzt.

[0006] An sogenannte Dekorroh papiere als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der oben genannten Beschichtungswerkstoffe werden besondere Anforderungen gestellt wie hohe Opazität für eine bessere Abdeckung der Unterlage, gleichmäßige Formation und Grammaturn des Blatts für eine gleichmäßige Harzaufnahme, hohe Lichtbeständigkeit, hohe Reinheit und Gleichmäßigkeit der Farbe für gute Reproduzierbarkeit des aufzudruckenden Musters, hohe Naßfestigkeit für einen reibungslosen Imprägniervorgang, entsprechende Saugfähigkeit zur Erlangung des erforderlichen Harzsättigungsgrades, Trockenfestigkeit, die bei Umrollvorgängen in der Papiermaschine und beim Bedrucken in der Druckmaschine.

[0007] Die DE 197 28 796 A1 betrifft ein Rohpapier für die Herstellung von dekorativen Oberflächen mit einem Anteil von mindestens 80 Gew.% Laubholz zellstoff am Gesamtpapierfaserstoff, 2 bis 4 Gew.% mineralischen Füllstoffs und 3,7 bis 4,2 Gew.% Stärke. Der mineralische Füllstoff kann Titandioxid sein. Die DE 199 12 149 A1 betrifft ein Dekorroh papier mit verbesserter Trockenfestigkeit, dessen Papiermasse ein Zellstoffgemisch aus einem nicht-modifizierten und einem kationisch-modifizierten Zellstoff enthält. Der Anteil des Füllstoffs, beispielsweise Titandioxid, in diesem Dekorroh papier kann bis zu 55 Gew.% betragen.

[0008] Dekorroh papiere bestehen im allgemeinen aus hochweißen Sulfatzellstoffen, überwiegend aus Laubholz zellstoff, bis zu 45 Gew.% Pigmenten und Füllstoffen, bezogen auf das Gewicht des Rohpapiers, sowie Naßfestmittel, Retentionsmitteln und Fixiermitteln. Dekorroh papiere unterscheiden sich von üblichen Papieren durch den sehr viel höheren Füllstoffanteil und das Fehlen einer beim Papier üblichen Masseleimung oder Oberflächenleimung mit den bekannten Leimungsmitteln wie Alkylketendimeren.

[0009] Die Opazität gehört zu den wichtigsten Eigenschaften des Dekorroh papiers. Diese kennzeichnet das Abdeckvermögen gegenüber der Unterlage.

[0010] Eine hohe Opazität des Dekorroh papiers wird durch die Zugabe von Weißpigmenten erreicht. Als Weißpigment wird in der Regel Titandioxid verwendet. Dieses Pigment gewährleistet eine hohe Opazität und eine gute Helligkeit und Weiße des Dekorroh papiers. Nachteilig ist allerdings der hohe Preis des Titandioxids.

[0011] Bei dem teilweise oder vollständigen Austausch von Titandioxid durch andere Weißpigmente wird eine Verschlechterung dieser Eigenschaften erzielt. Eine Angleichung der Opazität ist nur durch eine Erhöhung des Pigmentanteils zu erreichen. Der Pigmentanteil läßt sich aber nicht beliebig erhöhen, da in diesem Fall mit einer Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften wie Retentionsverhalten der Zellstoffsuspension, Festigkeiten, Lichtechtheit und Harzaufnahme zu rechnen ist.

[0012] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, ein kostengünstiges Dekorpapier mit einer hohen Opazität bei gleichzeitig vermindertem Titandioxidanteil bereitzustellen.

[0013] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Dekorroh papier für dekorative Beschichtungswerkstoffe, das eine Pigmentmischung aus einem Titandioxid und Talkum enthält. Das erfindungsgemäß eingesetzte Talkum hat eine sehr enge Korngrößenverteilung mit einem D50 von kleiner etwa 3 µm. Dies bedeutet, daß 50 Gew.% der Talkumteilchen einen Durchmesser von weniger als etwa 3 µm aufweisen. Besonders bevorzugt ist Talkum mit einer Korngrößenverteilung D50 kleiner etwa 2 µm.

[0014] Die spezifische Oberfläche des erfindungsgemäß eingesetzten Talkums ist größer als etwa 30.000 m²/kg, gemäß einer besonders bevorzugten Ausführung größer als etwa 40.000 m²/kg. Die spezifische Oberfläche herkömmlicher Talkumtypen liegt demgegenüber im Bereich von 8.000 bis 16.000 m²/kg. Die spezifische Oberfläche wurde

nach DIN 66126 bestimmt.

[0015] Der Anteil an Talkum im Pigmentgemisch liegt vorzugsweise bei 0,1 bis 25 Gew.%, bezogen auf den Gesamt-pigmentgehalt.

[0016] Das im Pigmentgemisch des erfindungsgemäßen Dekorropapiers enthaltene Titandioxid kann ein üblicher-
weise in Dekorpapieren verwendetes Titandioxid sein. Solche Titandioxide sind im Handel erhältlich und können in
Rutil- oder Anatas-Typ verwendet werden. Solche Titandioxide vom Rutil-Typ sind besonders bevorzugt.

[0017] Es können weitere Füllstoffe wie Zinksulfid, Calciumcarbonat, Kaolin oder deren Gemische verwendet wer-
den.

[0018] Der Anteil des Füllstoffs im Dekorropapier kann bis zu 55 Gew.%, insbesondere 11 bis 50 Gew.% oder 20
bis 45 Gew.%, bezogen auf das Papiergewicht, betragen. Das Flächengewicht der erfindungsgemäßen Dekorropap-
pierre kann im Bereich von 30 bis 300 g/m² liegen und wird üblicherweise 40 bis 200 g/m² betragen. Die Flächengewichte
werden in Abhängigkeit vom besonderen Verwendungszwecke gewählt.

[0019] Als Zellstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dekorropapiere können Nadelholz-Zellstoffe (Lang-
faser-Zellstoffe) oder Laubholz-Zellstoffe (Kurzfaser-Zellstoffe) verwendet werden. Auch der Einsatz von Baumwollfa-
sern oder Gemische der zuvor genannten Zellstoffsorten können verwendet werden. Besonders bevorzugt wird bei-
spielsweise eine Mischung aus Nadelholz-/Laubholz-Zellstoffen im Verhältnis 10:90 bis 90:10 oder beispielsweise
Gemischen aus Nadelholz-/Laubholz-Zellstoffen im Verhältnis 30:70 bis 70:30. Der Zellstoff kann einen Mahlgrad von
20° bis 60°SR nach Schopper-Riegler haben.

[0020] Vorzugsweise enthält das Zellstoffgemisch einen Anteil an kationisch modifizierten Zellstoffasern von minde-
stens 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Zellstoffgemischs, enthält. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Anteil
von 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 10 bis 20 Gew.%, des kationisch modifizierten Zellstoffs im Zellstoffgemisch er-
wiesen.

[0021] Kationisch modifizierte Zellstoffe sind beispielsweise aus DAS PAPIER, Heft 12 (1980) S.575-579 bekannt.

[0022] In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung weist der in der Papiermasse enthaltene kationisch modi-
fizierte Zellstoff eine wirksame kationische Ladung von 20 bis 300 mmol/kg Zellstoff auf, bestimmt nach der internen
Methode Nr. 4 der TU Darmstadt. Bevorzugt werden Zellstoffasern mit einer Ladungsdichte von 30 bis 200 mmol/kg,
insbesondere 30 bis 100 mmol/kg. Unter dem Begriff "wirksame kationische Ladung" ist eine Ladungsdichte zu ver-
stehen, die mit der Ladungsdichte des nicht kationisierten Zellstoffs verrechnet wurde. Die Ladungsdichte des Zellstoffs
hängt von der Menge des einzusetzenden kationischen Mittels ab. Die Menge des kationisierenden Mittels kann 0,005
bis 200 g/1 kg Zellstoff betragen.

[0023] Die kationische Modifizierung der Zellstoffasern kann durch Reaktion der Fasern mit Epichlorhydrin-Harz und
einem tertiären Amin erfolgen oder durch Reaktion mit quaternären Ammoniumchloriden, wie Chlorhydroxypropyltri-
methyl-Ammoniumchlorid oder Glycidyltrimethyl-Ammoniumchlorid.

[0024] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Zellstoffasern eingesetzt, die durch eine Additi-
onsreaktion von quaternären, glycidylfunktionelle Gruppen aufweisenden Ammoniumverbindungen mit Hydroxylgrup-
pen der Cellulose kationisch modifiziert sind.

[0025] Das erfindungsgemäße Dekorropapier kann Naßfestmittel wie Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz, an-
dere Polyaminderivate oder Polyamidderivate, kationische Polyacrylate, modifiziertes Melamin-Formaldehyd-Harz
oder kationisierte Stärken enthalten. Diese werden der Zellstoffsuspension zugegeben. Ebenso ist die Zugabe von
Retentionshilfsmitteln und weiteren Stoffen wie organischen und anorganischen Buntpigmenten, Farbstoffen, opti-
ischem Aufheller und Dispergiermittel möglich.

[0026] Die erfindungsgemäßen Dekorropapiere können auf einer Fourdrinier-Papiermaschine oder einer Yankee-
Papiermaschine hergestellt werden. Dazu kann das Zellstoffgemisch bei einer Stoffdichte von 2 bis 4 Gew.% bis zu
einem Mahlgrad von 30 bis 45°SR gemahlen werden. In einer Mischbütte werden Füllstoffe, wie Titandioxid und Talkum,
und Naßfestmittel zugesetzt und mit dem Zellstoffgemisch gut vermischt. Der so erhaltene Dickstoff wird bis zu einer
Stoffdichte von etwa 1 Gew.% verdünnt und soweit erforderlich weitere Hilfsstoffe wie Retentionsmittel, Entschäumer,
Aluminiumsulfat und andere zuvor genannte Hilfsstoffe zugemischt. Dieser Dünnstoff wird über den Stoffauflauf der
Papiermaschine auf die Siebpartie geführt. Es wird ein Faservlies gebildet und nach Entwässerung das Dekorropapier
erhalten, welches anschließend noch getrocknet wird.

[0027] Zur Herstellung von Dekorpapieren werden die Dekorropapiere mit für diesen Zweck üblichen Kunstharzdi-
spersionen imprägniert oder getränkt. Für diesen Zweck übliche Kunstharzdispersionen sind beispielsweise solche
auf der Basis von Polyacryl- oder Polyacrylmethylestern, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid oder Kunstharzlösungen auf
Basis von Phenol/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd- oder Melamin/Formaldehyd-Vorkondensaten oder deren
verträgliche Gemische.

[0028] Die Imprägnierung kann auch in der Leimpresse der Papiermaschine erfolgen. Das Dekorropapier kann
derart imprägniert werden, daß das Papier nicht vollständig durch imprägniert wird. Derartige Dekorpapiere werden
auch als Vorimprägnate bezeichnet. Der Anteil des in das Dekorropapier durch Imprägnierung eingebrachten Harzes
beträgt in diesem Fall 25 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Papiers.

[0029] Nach Trocknung können die getränkten Papiere noch lackiert und bedruckt werden und anschließend auf ein Substrat wie eine Holzplatte aufgebracht werden. Die lackierten und gegebenenfalls bedruckten Produkte werden im allgemeinen als Dekorfolien bezeichnet.

[0030] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf das Gewicht des Zellstoffs, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

[0031] Als Grundmischung wurde ein Zellstoffgemisch aus 70 Gew.% Eukalyptuszellstoff und 30 Gew.% Nadelholzsulfatzellstoff mit 0,6 Gew.% Epichlorhydrin-Harz als Naßfestmittel, 0,11 Gew.% eines Retentionshilfsmittels und 0,03 Gew.% eines Entschäumers, letztere drei Komponenten jeweils bezogen auf die Masse des Zellstoffgemischs, versetzt. Die Mischung wurde mit Aluminiumsulfat auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt.

[0032] Diese Mischung wurde mit einem Pigmentgemisch aus 55,8 Gew.% Titandioxid und 5,2 Gew.% Talkum versetzt.

[0033] Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 105 g/m² hergestellt. Der Titandioxidgehalt betrug 33,5 g/m² (31,9 Gew.%) und der Talkumgehalt 3,1 g/m² (2,95 Gew.%). Das Talkum hatte eine Korngrößenverteilung D50 von 1,9 µm und eine spezifische Oberfläche von 44.300 m²/kg.

Beispiel 2

[0034] Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Pigmentgemisch aus 50,3 Gew.% Titandioxids und 14,7 Gew.% Talkum gegeben.

[0035] Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 105 g/m² hergestellt. Der Titandioxidgehalt betrug 30,2 g/m² (28,8 Gew.%) und der Talkumgehalt 8,8 g/m² (8,4 Gew.%). Das Talkum hatte eine Korngrößenverteilung D50 von 1,9 µm und eine spezifische Oberfläche von 44.300 m²/kg.

Beispiel 3

[0036] Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Pigmentgemisch aus 64,5 Gew.% Titandioxids und 3,3 Gew.% Talkum gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 105 g/m² hergestellt. Der Titandioxidgehalt betrug 38,7 g/m² (36,5 Gew.%) und der Talkumgehalt 2,0 g/m² (1,9 Gew.%). Das Talkum hatte eine Korngrößenverteilung D50 von 1,9 µm und eine spezifische Oberfläche von 44.300 m²/kg.

Beispiel 4

[0037] Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Pigmentgemisch aus 53,9 Gew.% Titandioxids und 11,3 Gew.% Talkum gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 105 g/m² hergestellt. Der Titandioxidgehalt betrug 32,3 g/m² (30,8 Gew.%) und der Talkumgehalt 6,8 g/m² (6,5 Gew.%). Das Talkum hatte eine Korngrößenverteilung D50 von 1,5 µm und eine spezifische Oberfläche von 47.100 m²/kg.

Vergleichsbeispiel 1

[0038] Als Vergleichsbeispiel 1 wurde zu der Grundmischung aus Beispiel 1 ausschließlich eine 62 Gew.%ige Titandioxid-Dispersion zugegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 120 g/m² und einem Titandioxidgehalt von 37,2 g/m² (31 Gew.%) hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2

[0039] Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Pigmentgemisch aus 50,8 Gew.% Titandioxids und 14,4 Gew.% Talkum gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 105 g/m² hergestellt. Der Titandioxidgehalt betrug 30,5 g/m² (29 Gew.%) und der Talkumgehalt 8,7 g/m² (8,3 Gew.%). Das Talkum hatte eine Korngrößenverteilung D50 von 3,7 µm und eine spezifische Oberfläche von 8.600 m²/kg.

[0040] An Papierproben der Beispiele B1 bis B4 und der Vergleichsbeispiele V1 und V2 wurde die Opazität mit einem ACE Farbmeßgerät von Data Color nach DIN 53146 bestimmt. Der Titandioxidgehalt im Dekorpapier wurde nach DIN 54370 ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

Probe	Opazität (%)	Talkumgehalt, bezogen auf Gesamtpigment (%)	Talkumgehalt (g/m ²)
B1	92,68	8,5	3,1
B2	92,55	22,6	8,8
B3	92,61	4,9	2,0
B4	92,62	17,3	6,8
V1	92,71	0,0	0,0
V2	90,28	22,2	8,7

[0041] Die Ergebnisse der Opazitätsmessung zeigen, daß mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Talkum eine hohe Opazität auch bei einem wesentlich verringerten Titandioxidanteil erreicht werden kann.

Patentansprüche

1. Dekorroh papier für dekorative Beschichtungswerkstoffe, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Dekorroh papier ein Pigmentgemisch aus Titandioxid und Talkum enthält und das Talkum eine Korngrößenverteilung D50 von kleiner als etwa 3,0 µm aufweist.
2. Dekorroh papier nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Talkum eine spezifische Oberfläche von größer als etwa 30.000 m²/kg aufweist.
3. Dekorroh papier nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Talkum 0,1 bis 25 Gew. %, bezogen auf den Gesamtpigmentgehalt, beträgt.
4. Dekorroh papier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Papier kationisch modifizierte Zellstoffasern enthält.
5. Dekorroh papier nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zellstoffasern mit quartären Ammoniumverbindungen mit Glycidylfunktion modifiziert sind.
6. Dekor papier oder Dekor folie, enthaltend ein Dekorroh papier nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

Claims

1. A decorative base paper for decorative coating materials, **characterized in that** a pigment mixture of titanium dioxide and talc, and the talc has a particle size distribution D50 of less than approximately 3.0 µm.
2. A decorative base paper according to claim 1, **characterized in that** the talc has a specific surface area of more than approximately 30,000 m²/kg.
3. A decorative base paper according to claim 1 or 2, **characterized in that** the talc content is 0.1 to 25 wt%, based on the total pigment content.
4. A decorative base paper according to one of the claims 1 to 3, **characterized in that** the paper contains cationically modified cellulose fibers.
5. A decorative base paper according to claim 4, **characterized in that** the cellulose fibers are modified with quaternary ammonium compounds with glycidyl function.
6. A decorative paper or decorative sheet containing a decorative base paper according to one of the claims 1 to 5.

Revendications

1. Papier de base pour matériaux de revêtements décoratifs, **caractérisé en ce que** ledit papier de base pour décoration contient un mélange de pigments composé de dioxyde de titane et de talc et **en ce que** le talc présente une répartition granulométrique D50 inférieure à environ 3,0 µm.
2. Papier de base pour décoration selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le talc présente une surface spécifique supérieure à environ 30.000 m²/kg.
3. Papier de base pour décoration selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la teneur en talc est de 0,1 à 25 % en poids par rapport à la teneur totale de pigments.
4. Papier de base pour décoration selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le papier contient des fibres cellulosiques modifiées cationiquement.
5. Papier de base pour décoration selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** les fibres cellulosiques sont modifiées avec des composés d'ammonium quaternaire avec fonction glycidyle.
6. Papier décoratif ou film décoratif comprenant un papier de base pour décoration selon l'une des revendications 1 à 5.