

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

D21H 27/28

B32B 29/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93102515.X

[45]授权公告日 1999 年 12 月 22 日

[11]授权公告号 CN 1047641C

[22]申请日 93.2.5 [24]颁证日 99.10.9

[21]申请号 93102515.X

[30]优先权

[32]93.1.26 [33]US [31]001,052

[73]专利权人 拉尔夫威尔逊塑料公司

地址 美国得克萨斯

[72]发明人 P·C·盖 R·R·豪特拉

J·L·马林娜 M·皮特斯

C·L·威瑟姆 N·J·阿纳

审查员 祁建伟

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 董嘉扬

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在制造含磨粒纸张中助留剂的使用以及由
此生产的耐磨装饰层压板

[57]摘要

在把纸料加在制纸机成形网上的同时,把磨粒掺入
用于制作装饰层板的纸的表 层上,含水磨粒悬浮液及助
粘剂如阳离子高分子量酚醛助粘剂加在成形网上纸 料
的顶层。

ISSN 1000-8427 4

权利要求书

1. 一种通过在层压的温度和压力条件下固化多层用至少一种合成树脂形成的组合物浸渍的纸成为整体结构而生产的耐磨装饰层压板，顶层纸具有在沉积纸浆而形成纸的过程中掺入到其中的磨粒；所说的耐磨装饰层压板是通过以下步骤生产的：

在造纸机的湿段的成形网上沉积的纸配料的上层沉积一种包含平均粒径约为 $1 - 10\mu\text{m}$ 的磨粒和包括用来将大于 50wt % 的磨粒保留在制成的纸中的阳离子聚合物的助留剂的组合物，其中磨粒占成品纸重量的约 $1 - 25\%$ 且助留剂占磨粒重量的约 $0.02 - 5\%$ ，然后压榨和干燥沉积的纸浆以生产其中掺有磨粒的成品纸；

将多张用合成树脂形成的组合物浸渍的纸堆叠成垛，制得的纸垛的顶层纸是所述的其中掺有磨粒的成品纸；和

在层压的温度和压力条件下将制成的纸垛固化成整体结构。

2. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板，其中所说的成品纸覆盖装饰纸。
3. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板，其中在成品纸的表面上进行印刷。
4. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板，其中造纸组合物另外还包含足够量的颜料以生产单色成品纸。
5. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板，其中成品纸和在制成的纸垛中下面的纸是用不同树脂形成的组合物浸渍的。
6. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板，其中顶层纸和在制成的纸垛中下面的纸是用树脂形成的组合物浸渍的。
7. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板，其中磨粒的莫氏硬度至少为约 7。
8. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板，其中磨粒的莫氏硬度为约 7 ~ 约 10。
9. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板，其中少于约 10% 体积的磨粒的粒径大于约 10 微米。
10. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板，其中至少 60% 体积的颗粒的粒径为约 1 ~ 约 10 微米。
11. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板，其中磨粒是氧化铝颗粒。



12. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板, 其中磨粒占成品纸重量的约 2 ~ 约 20%。

13. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板, 其中磨粒占成品纸重量的约 3 ~ 约 15%。

14. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板, 其中助留剂在成品纸中保留大于约 80%重量的沉积在成形网上的磨粒。

15. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板, 其中助留剂在成品纸中保留大于约 90%重量的沉积在成形网上的磨粒。

16. 如权利要求 1 的耐磨装饰层压板, 其中助留剂包含阳离子、高分子量聚丙烯酰胺聚合物。

17. 一种通过在层压的温度和压力条件下固化多层用至少一种合成树脂形成的组合物浸渍的纸成为整体结构而生产的耐磨装饰层压板, 顶层纸具有在沉积纸浆而形成纸的过程中掺入到其中的氧化铝颗粒, 所说的耐磨装饰层压板是通过以下步骤生产的:

在造纸机的湿段的成形网上沉积的纸配料的上层沉积一种包含平均粒径约为 $1 - 10\mu\text{m}$ 的氧化铝颗粒和包括用来将大于约 80%重量的沉积在成形网上的氧化铝颗粒保留在制成的纸中的阳离子聚合物的助留剂的组合物, 其中磨粒占成品纸重量的约 1 - 25 %且助留剂占磨粒重量的约 0.02 - 5 %, 然后压榨和干燥沉积的纸浆以生产其中掺有磨粒的成品纸;

将多张用合成树脂形成的组合物浸渍的纸堆叠成垛, 制得的纸垛的顶层纸是所述的其中掺有磨粒的成品纸; 和

在层压的温度和压力条件下将制得的纸垛固化成整体结构。

18. 如权利要求 17 的耐磨装饰层压板, 其中少于约 10%体积的磨粒的粒径大于约 10 微米。

19. 如权利要求 17 的耐磨装饰层压板, 其中至少 60%体积的磨粒的粒径为约 1 ~ 约 10 微米。

20. 如权利要求 17 的耐磨装饰层压板, 其中颗粒占成品纸重量的约 2% ~ 约 20%。

21. 如权利要求 17 的耐磨装饰层压板, 其中颗粒占成品纸重量的约 3% ~ 约 15%。

22. 如权利要求 17 的耐磨装饰层压板, 其中助留剂在成品纸中保留大于约 90%重量的沉积在成形网上的磨粒。

23. 如权利要求 17 的耐磨装饰层压板, 其中助留剂包含阳离子、高分子量聚丙烯酰胺聚合物。

24. 一种生产含有在造纸的纸浆沉积过程中掺入的磨粒的纸的方法, 包括:

在造纸机的湿段的成形网上沉积的纸配料的上层沉积一种包含平均粒径约为 $1 - 10\mu\text{m}$ 的磨粒和包括用来将大于约 50%重量的沉积在成形网上的磨粒保留在制成的纸中的阳离子聚合物的助留剂的组合物, 其中磨粒占成品纸重量的约 $1 - 25\%$ 且助留剂占磨粒重量的约 $0.02 - 5\%$, 然后压榨和干燥沉积的纸浆以生产其中掺有磨粒的成品纸。

25. 如权利要求 24 的方法, 其中磨粒的莫氏硬度至少为约 7。

26. 如权利要求 24 的方法, 其中磨粒的莫氏硬度为约 7 ~ 约 10。

27. 如权利要求 24 的方法, 其中少于约 10%体积的磨粒的粒径大于约 10 微米。

28. 如权利要求 24 的方法, 其中至少 60%体积的磨粒的粒径为约 1 ~ 约 10 微米。

29. 如权利要求 24 的方法, 其中磨粒是氧化铝颗粒。

30. 如权利要求 24 的方法, 其中磨粒占成品纸重量的约 $2\% \sim$ 约 20% 。

31. 如权利要求 24 的方法, 其中磨粒占成品纸重量的约 $3\% \sim$ 约 15% 。

32. 如权利要求 24 的方法, 其中助留剂在成品纸中保留大于约 75%重量的沉积在成形网上的磨粒。

33. 如权利要求 24 的方法, 其中助留剂在成品纸中保留大于约 90%重量的沉积在成形网上的磨粒。

34. 如权利要求 24 的方法, 其中助留剂包含阳离子、高分子量聚丙烯酰胺聚合物。

在制造含磨粒纸张中助留剂的使用以及由此生产的耐磨装饰层压板

本发明涉及含磨粒纸的制造以及由其生产的耐磨层压板。另一方面，本发明涉及在造纸过程中助留剂增加氧化铝颗粒在纸中的保留率的用途以及用所制得的纸制成的耐磨装饰层压板。再一方面是，本发明还涉及具有高耐磨度与高始磨点的耐磨装饰层压板。

另外一方面是，本发明涉及在造纸过程中助留剂增加具有平均粒径为十微米或以下的氧化铝颗粒在纸中的保留率的用途以及用所制成的纸作为层压制品的顶层制造的具有高耐磨度与高始磨点的耐磨装饰层压板。

装饰层压板通常包括在热和压力下被压合或粘在一起成为单一结构的多层合成树脂浸渍的纸片。在正常的实践中，装饰层压组件，从底向上，是由一张或多张用酚醛树脂浸渍的芯层、处于其上的用蜜胺树脂浸的装饰纸组成的。芯层的作用赋予层压板以刚性。

在堆叠之前，用酚醛树脂的水醇溶液浸渍被用作芯层的纸，用热空气炉烘干和部分固化，然后被切成片。已用酚醛树脂水醇溶液浸渍和在热空气炉中烘干和部分固化的 90 ~ 150 磅令重的牛皮纸可被用作芯层。

装饰纸的功能通常是使层压板具有诱人的外观。装饰纸可以是单色的或可包括装饰图案，或是天然材料例如木材、大理石、皮革等的凹版印刷的复制品。

装饰层压板的顶层可以是装饰纸或是贴面纸，它使板具有所需的表面特性（例如耐化学试剂、热、光、冲击以及磨擦性）。装饰层压板的顶层可以用蜜胺-酚醛树脂水醇溶液浸渍、干燥并部分固化和切成片的高级 90 ~ 120 磅令重的纸。所说的高级纸可以是含有高浓度 α -纤维素的纸。

所说的层压板可以通过将树脂浸渍的各纸片放在抛光钢板之间，并使层合堆垛在温度约 230°F ~ 340 °F 和压力为约 800 ~ 1600psi 下经受一段足以压实叠层和使树脂固化的时间（通常约为 25 分钟到 1 小时）来制备。

这引起各纸片中树脂的流动、固化和将各纸片压实，成为在本技术领域中被称作高压装饰层压板的单一结构的层压制品。

装饰层压板已被广泛地用在建筑和家具业作为柜台、桌面、浴室和厨房的工作面、墙板、间壁和门。在诸多的这些应用中，它尤其适用作高暴露面如饭桌表面及收款台台面等，这些方面的应用都要求装饰层压板具有高度的耐磨性。

国家电子制造业协会（NEMA）测试耐磨性的标准是 NEMA 试验 LD3.1。在此试验中，层压板试样被夹持在旋转盘上，在其上放置两个加载的橡皮轮，在橡皮轮上贴有校准的砂纸条。当层压板在轮下旋转时，砂纸磨损层压板的表面。NEMA 的 I 级层压板的标准是：在旋转 400 转后，层压板不应有多于 50% 的图案被破坏。50% 的终止点是通过将图案出现初速磨损（始磨点或 IP）时的旋转次数与图案被完全磨损（终磨点或 FP）时的旋转次数的平均值来估计的。

除了要求具有 400 次的最低旋转次数外，商业上希望具有高 IP 的数。如果层压板采用在印刷纸或图案纸中含有正常的 35 ~ 45% 的树脂且无贴面层的传统方法制造的话，耐磨性仅为约 50 ~ 75 次旋转次数。就采用特殊配方的树脂且树脂含量约为 50 ~ 55% 而言，耐磨性可增至约 150 ~ 300 次旋转次数；但是这种层压板的表面容易龟裂，而且它们难于制造，因为以均匀方式浸渍印刷纸是很难的。然而，更重要的是这种层压板不能满足 NEMA 标准的最低 400 次的旋转次数。

在现有技术中，为了赋予耐磨性而使用透明贴面纸作为层压板的最上层构件或在贴面纸或装饰纸上使用耐磨颗粒。长期以来，在实际中将树脂浸渍的高质量纸放置在装饰纸上作为贴面层而赋予装饰层压板以耐磨性。在压实层压板时，贴面层纸成为透明的，使有可能看见装饰纸的装饰性颜色、图案或标记。尽管使用这种贴面纸增加了装饰层压板的耐磨性，但是出于种种原因长期以来人们一直试图取消它。贴面纸额外地增加了制造装饰层压板的生产成本，包括贴面纸本身费用、及浸渍贴面纸用的树脂费用和这些材料在制造与运输过程中的损耗。

除贴面层的费用外，在装饰纸与观察者眼睛之间的这层相当厚的中间层大大地影响了所希望的装饰纸可见的清晰度。被用于制造贴面纸的纤维

具有与被固化的蜜胺—酚醛树脂相近的折射率。因此，在固化的层压板中纤维几乎是不可见的，所见到的印刷图案可能很少被衰减。然而现代的印刷技术可以印刷制出非常精确的天然材料、特别是木材单板的复制品。当这些印刷的复制品在外观上接近天然材料时，即使是由贴面层所引起的少量的模糊或污点也会在视觉上影响和大大地破坏用户所希望的图面的真实性。

此外，贴面层会降低制造层压板的生产率。浸渍过的干的贴面纸由于其所产生的静电荷在干燥期间容易吸引微小的尘粒。在层压之前这种尘粒几乎不能被检测出和除掉，结果形成无法再加工的废品。除此之外，浸渍和干燥后的贴面纸是脆而硬的，在处理时几乎不能没有破碎。这种“碎屑”偶然会附着在贴面层表面上并且还形成可见缺陷的片材。

最后，具有贴面层的层压板，特别是那些具有高表面光洁度的层压板，当受到仅为中等程度的磨擦时会很快失去光泽，这对需要光亮顶层的层压板来说是不能接受的。众所周知，将小而硬的无机颗粒分散在贴面纸中或树脂中来包覆被浸渍的图案纸能增大装饰层压板的耐磨性。参见Michl 的美国专利No 3135648 和 Fuerst 的美国专利No 3373070 和No 3373071。

然而，必须指出，诸如上述的Michl 和 Fuerst 专利中所指出的方法并没有取消贴面层，而是增大贴面层的耐磨性或提供具有贴面层和相关树脂的替换形式的层压板。GB 1348272 公开一种静电喷涂耐磨粒子到湿的树脂浸渍的装饰纸上的方法，另外还公开了二种取消贴面纸的现有技术方法，一种方法是在造纸过程中将硬的耐磨粒子掺入到纸浆中，另一种方法是在层压期间将硬的耐磨粒子粘附到纸的表面上。

在1974年3月19日授权于Lane 等人的美国专利No 3798111 中公开了耐磨粒子（优选为氧化铝）的应用方法，该方法是在多层装饰纸的生产期间将耐磨粒子掺入到多层装饰纸的顶层中。为了生产装饰纸可在制得的纸的表面上进行印刷。然后将此装饰纸用于无贴面层的层压板中而生产出符合最低400次旋转次数的层压装饰板。

在造纸时，在成形段纸浆通常被形成一层或多层的薄层，然后通过压榨段成为压实的纸，然后穿过干燥段。来自一个或多个网前箱中的纸浆能被下铺在造纸机的成形网上。随着纸沿成形段移动，真空干燥机将液体含

量由高达约 85 ~ 95% 减低到约 10 ~ 40%。随着液体从纸浆中排出，小到足以穿过纸浆纤维的粒子会被液体带走。

Lane 等人认为粒径和粒径分布是“相当重要的”，就 10 ~ 75 微米的有效范围内的平均粒径而言，优选为 40 微米。尽管 Lane 等人的层压板符合 400 次旋转次数的 NEMA 耐磨试验的最低规定，但有关的 Scher 等人的美国专利 No 4255480、4305987、4395452、4430375 和 4400423 批评该现有技术具有不能令人满意的始磨点，声称其始磨点低于 100 次旋转次数。

Scher 等人披露一种用于印刷纸的包含 20 ~ 50 微米平均粒径颗粒的涂料，它在未用树脂的情况下被涂覆在装饰纸上。由这样涂覆的装饰纸制得的没有贴面层的装饰层合板据报导可满足 NEMA 耐磨试验最小 400 次旋转次数的要求，并且其始磨点高达 500 次旋转次数。Scher 等人还指出，颗粒小于 20 微米，耐磨性会变差。

1990 年 11 月 20 日授权于 Lex 等人的美国专利 No 4971855 提出，例如在 Scher 等人的涂层中使用大于或等于 9 微米的氧化硅或氧化铝颗粒，这样大小的颗粒会造成对制造高光泽层压板时使用的高度抛光的抛光板造成划痕。这样的损伤导致长时间停工、修理及替换费用。

为了避免对抛光板的损伤，Lex 等人公开在 Scher 等人的涂料组合物中使用 0.5 ~ 9 微米粒径的颗粒，该涂料组合物被施加到未浸渍的装饰纸上。尽管 Lex 等人公开了将 0.5 ~ 9 微米的耐磨颗粒涂覆到已成形的未浸渍的装饰纸的方法，但是 Lex 等人未提到在造纸过程中如何将如此微小的颗粒掺入到装饰纸中。

在造纸过程中，在其成形阶段中沉积在纸中的小颗粒会被液体带走。因此，需要一种可用于制造具有 NEMA 耐磨性高于 400 次旋转次数和始磨点高于 500 次旋转次数的装饰层压板的纸的制造方法。同样还需要一种如何在造纸过程中掺入这样小的颗粒到纸中而又不会被液体带走的方法。

对制造耐磨装饰层合板有用的耐磨颗粒是通过在造纸过程中将磨粒和助留剂的水淤浆沉积在造纸机的成形网上的纸浆配料的上层上而被保留在纸中的。所制成的具有保留磨粒用的助留剂的纸具有市场所要求的耐磨性。额外使用助留剂使有可能掺入生产装饰层压板时对抛光板损伤缩减到最小的足够小的磨粒。磨粒和助留剂的水淤浆还能含纸浆配料。氧化铝是

能大批供应的可制造出符合市场要求的耐磨层合板的磨粒。

现已发现，在造纸过程中阳离子、高分子量聚丙烯酰胺助留剂能保留约 80 ~ 90%重量的被沉积在纸浆配料中的氧化铝颗粒。用本发明的纸可生产出具有超过 NEMA 标准规定的耐磨性的装饰层压板。

本发明的装饰层压板具有迄今通过在纸中掺入磨粒而未曾达到过的耐磨特性。达到这样高的耐磨性是由于在造纸过程中使用保留沉积在纸浆中的大量磨粒的助留剂而取得的。助留剂还使有可能掺入具有对层压过程中施加压力的抛光板的损伤缩减到最小程度的粒径的磨粒。据信，迄今在造纸过程中还没有使用过用来在纸浆中保留颗粒的助留剂。

用本发明方法制造的纸可被用作贴面纸或装饰纸。当要求额外的耐磨性时，本发明的方法制得的纸被作为贴面或装饰用纸。可用通过本发明方法制得的纸制成单色或印刷的装饰纸。

理想的是，在本发明中使用小到足以不会引起对生产装饰层压板时所用的抛光板形起大的损伤的微小颗粒。现已发现，具有平均粒径为约 1 微米 ~ 约 10 微米的磨粒生产出具有所需耐磨性的层压板而同时不会对生产装饰层压板时所用的抛光板产生大的损伤。据认为，大于 10 微米的颗粒可能会引起对生产装饰层压板时所用的抛光板的损伤。据认为，小于约 1 微米的颗粒可能不会使装饰层压板具有足够的耐磨性。

在本发明的有用的可大量获得的氧化铝磨粒的例子是 Aluchem AC — 99。下表 1 说明适用于本发明的粒径分布。这种氧化铝产品的小于约 1% 体积的颗粒具有大于约 10 微米的粒径。据认为，磨粒粒径大于约 10 微米中的颗粒的量应小于约 10 % 体积。大于约 60% 体积的此种氧化铝产品具有粒径为约 1 ~ 约 10 微米。表 1 中所示的粒径分布是使用 Horiba CAPA — 700 型粒径分析仪测定的。应该指出，粒径可能会因测定粒径分布时所用的方法与设备的不同而变化。



表 1: 分布表 (以体积表示) (K[D]=1)

D[Pa]	F[%]	U[%]
40<	0.0	100.0
40.0 ~ 30.0	0.0	100.0
30.0 ~ 20.0	0.0	100.0
20.0 ~ 10.0	1.0	100.0
10.0 ~ 9.00	5.0	99.0
9.00 ~ 8.00	7.0	94.0
8.00 ~ 7.00	6.0	87.0
7.00 ~ 6.00	7.6	81.0
6.00 ~ 5.00	7.2	73.4
5.00 ~ 4.00	8.1	66.2
4.00 ~ 3.00	8.6	58.1
3.00 ~ 2.00	13.0	49.5
2.00 ~ 1.00	24.0	36.5
1.00 ~ 0.90	2.2	12.5
0.90 ~ 0.80	2.1	10.3
0.80 ~ 0.70	1.9	8.2
0.70 ~ 0.60	2.1	6.3
0.60 ~ 0.50	1.7	4.2
0.50 ~ 0.00	2.5	2.5

本发明中所用颗粒的硬度应具有足以满足装饰板特定应用所要求的硬度。对大多数的应用来说, 在本发明中使用的颗粒一般应具有的硬度至少为模氏硬度 6。较好为模氏硬度约 7, 最好为模氏硬度约 7 ~ 10。适于本发明使用的、模氏硬度至少为 6 的材料包括氧化铝和氧化硅, 在本发明中有用的其他磨料包括硼化铝、碳化钹、碳化硼、碳化硅、碳化钽、碳化钛、碳化锆、氮化硼、氮化钛、尖晶石、金刚石及其混合物。

为实现本发明的目的应使用的磨粒取决于多种因素诸如经济性、粒径、易获得性、颜色及最终用途等。例如，对非常浅或白的背景色来说，通常希望主要使用具有与固化的蜜胺—甲醛树脂相近的折射率的矿物颗粒，例如氧化铝。

在本发明中，被用于本发明造纸中的矿物颗粒的量应足以使由所生产的纸形成的层压制品具有想望的耐磨性和始磨性。一般情况下，颗粒在纸中应占纸重量的约 1%~约 25%，优选为约 2%~约 20%，最优选为约 3%~约 15%。

据信，阳离子、阴离子和非离子的聚合物可被用作将大量的沉积的磨粒保留在成品纸中的助留剂。现已发现，商业上可大量获得的阳离子、阴离子助留剂能被用于大幅度增加磨粒在纸中的保留率和由所说的纸制成的层压制品的耐磨性。

现已发现能生产出其中掺入有磨粒并具有良好耐磨性的装饰层压板的、在商业上可大量获得的阳离子、阴离子助留剂的例子包括由 American Cyanamid Company 提供的 Accurac 130、171 和 181。Accurac 130、171 和 181 是高分子量（约 5 百万~1 千万）聚丙烯酰胺聚合物。Accurac 130 和 171 是阴离子型助留剂，而 Accurac 181 是阳离子型助留剂。

耐磨性是通过进行按本申请的表 2 中所述的磨损试验方法测定的。使用 TAPPI 标准纸机将氧化铝掺入到纸中。使用 Accurac 181 生产的层压制品的耐磨性优于使用 Accurac 130 和 171 生产的层压制品的耐磨性。然而，使用 Accurac 130 和 171 生产的层压制品的耐磨性是非常好的。

助留剂可与磨粒混合成水淤浆，并被沉积在纸机湿段成形网上的造纸配料的上层上。另一种方式是将助留剂与磨粒和纸浆混合成水淤浆并被沉积在纸机湿段成形网上的纸的上层上。

助留剂的用量应是在成形步骤期间在配料中保留合适量的磨粒所必须的量，以使由所生产的装饰纸形成的层压制品具有充分的耐磨性和始磨性。通常，助留剂的用量为磨粒重量的约 0.01%~约 25%，优选为约 0.02%~约 10%，最优选为约 0.02%~约 5%。

本发明的耐磨装饰层压板是以本技术领域中所熟知的惯用方法制造的。

层压板的生产分为两步：首先是形成由一层或多层树脂浸纸的芯层和树脂浸渍装饰纸的顶层组成的叠层垛，其中在树脂浸渍前的装饰纸是由一张或几张纸层组成的，其中至少所说的一张或几张纸层的顶层包含占磨粒总量的约 0.01%~约 25%的助留剂，和包含占成品纸重量的约 1%~约 75%的耐磨的矿物颗粒，其中几乎所有磨粒的粒径小于 10 微米，并且顶层为装饰层；其次是通过使用热和压力使叠层垛固结成装饰层压板。

实施例

采用下述的标准程序进行实施例 1~8，并将结果示于表 II 中。在 33" 宽的纸机上形成实施例 1~6 的基重为 67 磅/3000 平方英尺（干重计）的装饰型底层纸，而在 60" 宽的纸机上形成实施例 7 和 8 的基重为 67 磅/3000 平方英尺（干重计）的装饰型底层纸。实施例 1~6 用的底层纸是由各种标准成分诸如漂白的软材浆（Proctor & Grand Prairie，被精制到 550ml 加拿大标准游离度）、二氧化钛、蜜胺-甲醛湿强度树脂（American Cyanamid Paramel HE）、硫酸铝、以及着色料（Ciba Geigy Irgalite GL）。准备好这些材料并在标准的造纸条件下被添加到纸机中，然后在实施例 1~6 中保持不变。例如，基重是通过调整来自贮浆槽的纸浆的流动速率来控制。用标准碎浆机来分散和混合这些成分。

借助位于成形网上的第二网前箱并在湿压段之前将耐磨层施加到处于成形网上的湿浆表面上。

然后将以此方式形成在成形网上的此双层浆通入到湿压缩段，蒸汽加热辊干燥段，轧光段，然后被卷在收卷机上。随后用蜜胺-甲醛树脂处理双层纸卷，与酚醛树脂浸渍的牛皮纸芯垛组合，然后在标准装饰层压条件下在压机中被层压。在装饰纸上的耐磨材料的顶层总是处于成品层压制品的顶表面上。具有如上表 1 所示的粒径分布的氧化铝被用作磨粒。

对照纸是在相同纸机中制成的但没有添加来自第二网前箱的材料。

实施例 1

在此实施例中，Proctor & Gamble 505 级棉短绒被添加到碎浆机中使其浓度为 0.35%，然后被输送到第二网前箱并被施加到在成形网上的底浆层之上。通过控制到第二网前箱的泵的流动速率来调整棉短绒的量以提供 15 磅/3000 平方英尺的基重。

实施例 2

将氧化铝 (Aluchem AC - 99, 平均粒径 9 微米) 与棉短绒一起添加到碎浆机中, 然后转送并施加到底浆的面上。从成形网抽出的白水被离心分离并发现含有氧化铝。这表明氧化铝穿过棉短绒、底浆和成形网。

在第二网前箱的金属表面还收集到氧化铝。

实施例 3 ~ 6

在这些实施例中, 将阳离子聚丙烯酰胺 (American Accurac 181) 稀释成 0.5% 的溶液, 然后将其泵送到处在碎浆机与第二网前箱之间的输送线中。聚丙烯酰胺与棉短绒和氧化铝的大致停留时间约为 10 ~ 30 秒钟。

记录的聚丙烯酰胺的量以棉短绒纤维的重量百分比表示。通过增加聚丙烯酰胺水溶液到输送线的流率使聚丙烯酰胺的添加量达到 0.02%, 0.2%, 0.3%, 0.75%。从成形网白水的离心试样中仅发现很少量的氧化铝。在第二网前箱的壁上未发现氧化铝 - 这表明氧化铝已与纤维相结合。

实施例 7 和 8

在这二个实施例中, 助留剂和氧化铝相混合并通过第二网前箱而沉积, 没有使用纤维。

在表 II 中, 耐磨性是根据下面的方法测定的, 该方法测定层压板表面对在其表面上磨擦的 100 号砂纸的耐磨能力。试验设备包括:

1. 直线型耐洗力与磨擦机 (Gardner 实验室);
2. 100 号氧化铝

3M 公司

三一 M - ite®

Elek - Tro - Cut®;

3 英寸宽布卷 100 J Double Flex

切成 3" × 10" 的条;

3. 尺寸为 3-1/2" × 2-11/16" 的钢块, 用泡沫挡风雨条 (1" × 7/16", Champ Service Item # 9 - 1494, Div. of Standard Motor Products Inc., St. Louis, MO 63130) 包覆在底面和二端;

4. 耐洗机用的弹性夹具。

将切成 4" × 10" 的层压板试样装到耐洗机的基座并用胶带固定在应处

位置。接着，将砂布绕在钢/加衬块的周围并用胶带粘住，插入到夹具中并将夹具连接到机器。将冲程计数器调整到零并开动机器上。在 50 次来回后停机。取出试样并用清水和在肥皂水中浸过的海绵清洗。干燥并检查表面的擦刮情况。使用量级为 1（最坏）~ 10（最好）的改进型分级标准对试样定级。此改进型分级标准上的 1 和 10 相当于 ISO 标准上的 1 和 6，两标准尺之间成线性关系。

表 II：纸划痕测定
(磅 / 3000 平方英尺)

Competitive		装饰		试		样					
Wilsonart		耐磨	性	1	2	3	4	5	6	7	8
D369+A1203		层压		比较		制品		试样			
贴面		67	67	67	67	67	67	67	67	67	67
第一网前箱											
底片											
第二网前箱											
棉短绒											
A1203 (9 微米)											
聚丙烯酰胺											
带有 A1203 的贴面层											
(40 微米)											
磨耗试验 (10 为最											

佳, A1203 砂纸, 50 次)

NEMA 测试

磨擦试验 (NEMA)	4424	1327	602	628	2715	2949	3265	3602	3732	1995	6869
始 磨 点	3600	1100	253	292	694	1425	1910	2376	2459	1710	6042
终 磨 点	4670	1380	873	873	4380	4087	4193	4357	4517	2019	6797
落球法冲击 (英寸)	46	58		47		78				56	52
落镖法冲击 (英寸)	16	30		24		24				30	15
污 斑 (6 为最佳)	6	4		6		6				6	6

实施例 10

在此实施例中，检测含四种氧化铝颗粒的层压板对压板损伤的情况。
抛光板的准备

用于此试验的抛光板的尺寸由压台尺寸和压机最大负荷限制。压台的最大尺寸为 24 英寸，压机的极限负荷为 75 吨。由于最大的抛光板会造成最大的热膨胀（这会产生最大可能的擦刮），因此在一个尺寸选为 24 英寸。由于要求压机能达到 1040 psi 的固化层压板的压力，鉴于负荷的限值为 75 吨，因此抛光板的另一方向的最大尺寸为 6 英寸。于是一组六块的抛光板被切成 24" × 6" 大小，这会产生足够长的和各种形状的刮痕。

由于检测形成在 24" × 6" 大小的实验抛光板上的一系列刮痕是难以做到的，因此只能在每块抛光板中适当地选出三个近似的相同位置，一个在中央而另外二个处于相对的角隅上。每处大小为约 1cm² 并通过用威尔试剂（一种含甘油、盐酸、硝酸的不锈钢蚀刻剂）腐蚀不锈钢标记出其周界。每块抛光板还通过蚀刻作出标记以区分向其压入的颗粒的类型。于是，在十次连续的压制周期后检查在每块 24" × 6" 大小的抛光板上的三个 1cm² 区域。

层压板的生产

就每次的压制周期而言，每次压制二块以下的层压板：比较试样（无氧化铝），1.1 微米直径氧化铝的层压板，-325 目氧化铝的层压板，球形氧化铝的层压板，氧化铝贴面层的层压板（在抛光板面上作标记 822 TOP）。这些层压板是通过使用四块抛光板的二面和二块在垛的顶部和底部的抛光板的一个面形成单一垛而生产的。制成的每块层压板是由一层顶覆面朝向抛光板的装饰性的 b-级纸，二层酚醛浸渍纸，和一层隔离纸（它使二块被背靠背压制的层压板不会被粘在一起）制成。使用四层牛皮纸作衬层和一层处于黄铜压台与垛的外不锈钢板之间的箔将准备好的垛放置到压机中（参见图）。在整个试验中重复相同的垛构形。

为了固化层压板，压机被加载到 75 吨，对 24" × 6" 大小的抛光板形成 1040 psi 的压力。然后将压台加热器打开为时 1 小时。使用处于二中央垛的二块抛光板边缘处的二隔离层之间的热电偶测定温度。在 45 分钟后温度通常达到 280°F 并在该温度下保持余下的加热时间。在达到预定时间时关

闭加热器并通过压台进行冷却水循环。在约 15 分钟内热电偶冷却到 100 ~ 120°F，此时卸荷并从压机中取出层压板。在此试验中进行十次压制循环。

抛光板检查

在每次压制循环后，将抛光板送至金相实验室进行检测。对贴面层的抛光板在每次循环后对三个区的每一区拍摄 15 倍的照片。对 1.1 微米直径氧化铝、-325 目氧化铝、球形氧化铝的氧化铝的抛光板在每次循环后仅对中央区拍摄 40 倍的照片。在第一、五、十次循环后，对 1.1 微米直径氧化铝、-325 目氧化铝、球形氧化铝的抛光板的中央区作 12.5 倍感光嵌镶幕。整个抛光板的刮痕密度是不同的。有些区域经过每次循环后似乎都被划损，而另一些区域仅一或二次循环后被划损。划痕的大小和形状随抛光板上位置的不同而不同。通常，在远离中央处划痕看来较长。

为了获得五块抛光板的三个区域在每次压制循环后的磨损情况的永久性记录，使用表面复制法。在使用该方法时，可获得具有卓越的细部的抛光板的负或反相图像。该方法也使采用扫描电子显微镜观察磨损情况成为可能。用溶剂软化乙酰丁酸酯薄膜并将其施加到复制区，在该处它流入到抛光板的刮痕中。当溶剂被干燥时薄膜保留了抛光板的表面状况。在此试验中，复制品是使用由 Ted Pella, Inc., CA (cat.no. 44848) 获得的 100 微米厚的 Triafol 复制片和几滴丙酮制成的。

为了制备观察用复制品，由于它们在干燥时易于卷曲而必须将它们平粘在玻璃片上。使用 Denton Vacuum Desk — 1A 冷溅涂-蚀刻机将银薄层沉积在复制品上。在光学显微镜上观察复制品。复制品的细部是如此的清晰以致从抛光板上可见轻微的机器划痕和蚀刻轮廓。对第一、五、十次循环从 - 325 目氧化铝的环形区的复制品和从球形氧化铝的菱形区的复制品制成 12.5 倍的感光嵌镶幕。

破坏性测定

刮痕数量：对经一、五、和十次压制循环来说，由从每块抛光板的蚀刻区复制品上所观察到的刮痕数量对刮痕进行定量。在 50 倍金相显微镜观察每一复制品，并在监视器上观察图像。利用图像分析软件计算出监视器屏幕上刮痕的数量。放大 50 时刮痕清晰可见，但必须将整个的被观察区域分成若干小框。将在每一小框中计算出的刮痕数相加而得到该区内的刮痕

数。将每一区域内的刮痕总数除以该区域的面积就得到刮痕密度或单位面积的刮痕数。

表 III

循环次数	氧化铝贴面 层	— 325 目氧 化铝	球形氧化铝	1.1 微米直 径 氧化铝
1	6.9/mm ²	4.9	1.4	0.4
5	10.8	7.7	3.0	0.6
10	14.4	9.1	5.5	1.9

刮痕观察

使用 40 倍照片观察经过每一次压制循环后从 1.1 微米氧化铝抛光板、— 325 目氧化铝抛光板、球形氧化铝抛光板的中央区出现的刮痕。在 40 倍时，3.5" × 3.5" 的照片相当于真实的抛光板观察面积为 6.35mm²（对于球形氧化铝抛光板由于一系列的照片不对心而仅能观察到 3.48mm² 的区域）。就每次压制循环而言，在照片中观察刮痕的数量和大小。于是，在每次压制后可确定新刮痕的数量和大小。

表 IV

循环次数	—325 目 (6.35mm ²)	球形 (3.48mm ²)	1.1 微米 (6.35mm ²)
1	18 新刮痕	47	6
2	8	0	0
3	0	5	10
4	4	0	0
5	0	0	0
6	0	0	0
7	0	3	0
8	0	9	1
9	0	0	0
10	3	0	0

总数 33 (5.2/mm²) 64 (18.4mm²) 7 (1.1mm²)

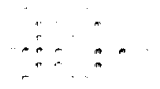
尽管本发明与一系列具体的实施方式一起均已被公开，但是在不背离本发明的精神的前提下还可使用许多不同的另外的几何构形。另外的构形可以通过重新组合各构件的形状、尺寸、厚度等等来获得。此外，在没有本发明的实例而在本发明教导的启发下可以对本发明的各种特征进行种种组合。

实施例 11

进行试验以确定四种市场上可购得的阳离子聚合物的助留特性。助留特性是通过将含氧化铝的纸配料沉积到 TAPPI 标准纸机 S-50-4 型手抄纸机的具有 6.25 英寸筛孔的网上而测定的。在不使用助留剂的情况下，有约 48% 重量的氧化铝被保留在制成的纸中。使用从 American Cyanamid Company 购得的 Accurac 181 阳离子 (10%) 高分子量 (5 百万 ~ 一千万) 聚丙烯酰胺助留剂，有约 82% 重量的氧化铝被保留在制成的纸中。使用从 Betz Paperchem, Inc. 购得的 DPP- 1813 阳离子 (15%) 高分子量 (6 百万 ~ 8 百万) 聚丙烯酰胺助留剂，约有 83% 重量的氧化铝被保留在制成的纸中。使用从 Betz Paperchem, Inc. 购得的 Polyplus 695 阳离子 (10%) 高分子量 (6 百万 ~ 8 百万) 聚丙烯酰胺助留剂，约有 94% 重量的氧化铝被保留在制成的纸中。使用从 Betz Paperchem, Inc. 购得的 DPP- 1878 阳离子 (40%) 高分子量 (6 百万 ~ 8 百万) 聚丙烯酰胺助留剂，约有 52% 重量的氧化铝被保留在制成的纸中。

这些试验是通过沉积能生产 67 磅纸页的足够量的配料与充分量的水充填 TAPPI 手抄纸纸机到 6800 毫升量而进行的。当在手抄纸纸机中的液体量达到 2200 毫升量时，添加氧化铝颗粒和助留剂的水淤浆。称重所制成纸的重量以测定出在制成纸中的氧化铝的保留率。

本发明及此处所公开的实施例可见是非常适用于贯彻上述的意图和目的的。在不背离本发明的精神和范围的前提下，能够在方法和设备方面作出某些改变。相信改变是可能的，并且还认为在下列的权利要求书的任何一项权利中所述的每一要素应指为了以基本上相同或相当的方式实现基本上相同的结果的所有等效的要素和这些要素的排列与重组。权利要求书广



泛涉及任何形式利用本发明原理的发明。因此，本发明很适用于执行所述的目的并得到上述的以及其他的结果和优点。