

Винахід стосується попередньо просочених продуктів {Prepreg = препрег}, способу їх виготовлення, а також виготовлених із них декоративного просоченого паперу або декоративних покривних матеріалів.

Декоративні покривні матеріали, так звані декоративний папір чи декоративні плівки, використовуються переважно для нанесення на поверхню при виробництві меблів і для внутрішніх опоряджувальних робіт, зокрема для ламінатних підлог. Під термінами "декоративний папір/декоративна плівка" мають на увазі паперові матеріали, просочені синтетичними смолами або просочені синтетичними смолами і з обробленою поверхнею, з надрукованим зображенням чи без нього. Декоративні паперові матеріали / декоративні плівки склеюють з листом основи.

В залежності від виду процесу просочення розрізняють декоративні паперові матеріали / декоративні плівки з наскрізь просоченою паперовою основою і так звані попередньо просочені продукти, в яких паперове полотно лише частково просочують безпосередньо в папероробній машині або поза нею. Жоден із відомих досі попередньо просочених продуктів, які містять формальдегідвмісні дуропластичні смоли або збіднені на формальдегід акрилатні зв'язуючі засоби, не задовольняє усім вимогам, що висуваються до них: добра придатність для нанесення друкованого зображення, висока міцність проти розщеплення, добра клейкість і добра лакованість (рівень лаку).

Для наклеювання декоративних плівок на дерев'яні матеріали, такі як фанера чи деревноволокниста плита середньої щільності використовують зазвичай карбамідні клеї або полівінілацетатні (ПВА) клеї. Приклеювання декоративних плівок забезпечене не завжди.

Шаруваті пресовані матеріали (High Pressure Laminates) є ламінатами, утвореними шляхом спресовування кількох просочених, покладених один на інший паперових листів. Структурно такі шаруваті пресовані матеріали складаються в основному із покривного листа (оверлею), який забезпечує високу поверхневу стійкість, просоченого смолою шару декоративного паперу і одного чи кількох просочених фенольною смолою шарів крафт-паперу. Як основу використовують, наприклад, тверді деревноволокнисті плити, деревностружкові плити, а також фанеру.

В разі ламінатів, виготовлених коротким поточним методом (Low Pressure Laminates), просочений синтетичною смолою декоративний папір із застосуванням низького тиску безпосередньо спресовують з основою, наприклад, листом фанери.

Декоративний папір, використовуваний у згаданих вище покривних матеріалах, може бути білим чи кольоровим, з надрукованим зображенням або без нього.

До так званого декоративного паперу-основи як вихідного матеріалу для виготовлення вказаних вище покривних матеріалів висуваються особливі вимоги, такі як непрозорість для кращого прикривання основи, рівномірна структура і вага одиниці площі аркуша для рівномірного приймання смоли, висока світлостійкість, висока чистота і рівномірність кольору для повторюваності малюнка, що підлягає нанесенню, висока міцність у мокрому стані для безперешкодного здійснення процесу просочення, відповідна всмоктувальна здатність для досягнення необхідного ступеня насичення смолою, міцність у сухому стані, достатня при намотуванні у папероробній машині і при нанесенні зображення у друкувальній машині.

Для отримання декоративної поверхні на декоративний папір-основу друкують зображення. В першу чергу застосовують так званий метод ротаційного глибокого друку, при якому друковану картинку переносять на папір за допомогою кількох гравійованих валків. Окремі друковані точки мають бути перенесені на папір повністю і якомога інтенсивніше. Але саме при декоративному глибокому друку лише незначна частина наявних на гравійованому валкові растрових точок переноситься на поверхню паперу. Виникають так звані попушені точки, тобто дефектні місця. Часто друкувальна фарба проникає надто глибоко в структуру паперу, внаслідок чого інтенсивність кольору зменшується. Передумовою для високої якості друку з малою кількістю дефектних місць і високою інтенсивністю кольору є якомога гладша і однорідна топографія поверхні паперу, а також узгоджене сприймання фарби поверхнею паперу.

З цієї причини папір-основу зазвичай вигладжували так званими м'якими каландрами, а також так званими янус-каландрами. Така обробка може призводити до зминання поверхні паперу і його ущільнення, що негативно впливає на здатність сприймати смолу.

Використовувані зазвичай для просочення декоративного паперу-основи просочувальні розчини готують на основі карбамідних, меламінових або фенольних смол і містять формальдегід; з їх використанням отримують крихкі продукти з поганою стійкістю проти розростання тріщин і поганою придатністю для друкування.

В DE 197 28 250 A1 описано використання безформальдегідної смоли на основі співполімеру естеру акрилової кислоти і стиролу для виготовлення нежовтіючих попередньо просочених продуктів. Недоліком отриманого продукту є те, що він має погану стійкість проти розщеплення.

Схожа проблема виникає з плівкою, описаною в DE 29 03 172 A1. Просочувальна рідина, яка містить зшити амінопластом синтетичну смолу, нерівномірно проникає в серцевину паперу, внаслідок чого виникають зони з різним ступенем просочення, що може призводити до розщеплення серцевини паперу. Крім того, недоліком є те, що просочувальна рідина не є безформальдегідною.

Так звані постпреги (Postpreg) - просочені продукти, які разом із попередньо просоченими продуктами належать до декоративних плівок з остаточними властивостями, - просочують після нанесення друкованого зображення. Для цього досі гладкий з одного боку декоративний папір з вагою одиниці площі від 40 до 80 г/м² просочували сумішшю із поліакрилатів і карбамід-формальдегідних смол. Використовувані при цьому акрилатні дисперсії дуже повільно проникають в папір, внаслідок чого значна частина використовуваних акрилатів концентрується на верхній і нижній поверхнях, тоді як в серцевині паперу відбувається відносне концентрування карбамід-формальдегідних складових. Це може викликати проблеми при подальшій обробці. Крім того, не завжди виконуються вимоги до склеюваності і до міцності на розщеплення.

Тому в основі винаходу лежить задача розробки попередньо просочених продуктів, яким не властиві зазначені вище недоліки, і які особливо відрізняються високою якістю поверхні, доброю придатністю для нанесення друкованих зображень, високою стійкістю проти розщеплення, доброю лакованістю і склеюваністю

звичайними клеями.

Ця задача вирішена шляхом розробки попередньо просоченого продукту, отриманого шляхом просочення паперу-основи термічно стверджуваною безформальдегідною смолою, причому попередньо просочений продукт після сушіння має залишкову вологість до 3 мас.%, смола в попередньо просоченому продукті не зшита, а при тепловій обробці попередньо просоченого продукту протягом інтервалу часу тривалістю близько 40 секунд при температурі близько 132°C ступінь зшивання становить близько 85%, переважно щонайбільше близько 80%.

Ступінь зшивання визначали за такою методикою: вирізали пластинку попередньо просоченого продукту площею 100см², зважували і протягом 15 хвилин витримували у воді при температурі 60°C, промивали, сушили в печі при температурі 130°C і знову зважували. За різницею результатів зважування і відомою витратою просочувальної смоли (13г/м² в сухому стані) можна визначити частку розчинної складової в полімері. Ступінь зшивання в процентах дорівнює 100 мінус розчинна частка в процентах.

Під попередньо просоченим продуктом в даному винаході розуміють папір, частково просочений смолою. Масова частка смоли становить від 20 до 35%, переважно від 25 до 30% відносно маси паперу-основи.

Згідно з переважною формою виконання винаходу залишкова вологість попередньо просоченого продукту становить до 2,5%. При залишковій вологості значно меншій, ніж 2%, наприклад, близько 1,5%, може наставати відірвання паперових смуг. При залишковій вологості понад 3% попередньо просочений продукт може прилипати до деталей машин під час подальшої обробки, і на цих деталях машин залишатимуться рештки смоли. До того ж, підвищена вологість веде до повільного зшивання під дією тепла при подальшій обробці і до дефектів склеювання при ламінуванні деревини.

Предметом винаходу є також спосіб виготовлення такого попередньо просоченого продукту. Цей спосіб може бути реалізований у паперобній машині після виготовлення паперового полотна.

Крім того, предметом винаходу є декоративний папір і декоративні покривні матеріали, виготовлені із використанням описаного вище попередньо просоченого продукту.

Для просочення придатні полімери, які при температурах до 150°C мають термoplastичні властивості, а при температурах понад 150°C - дуропластичні властивості внаслідок зшивання.

Як зшивальні компоненти можуть бути використані багатоатомний спирт, вибраний із групи, що включає діолі, гліколі чи цукрові спирти, такі як пентаеритрит, триметилпропан та їх суміші, або алканоламіни.

Згідно з переважною формою виконання винаходу для просочення паперу-основи може бути використана смола, яка містить

- щонайменше один полімеризат, отриманий шляхом радикальної полімеризації, який містить менше, ніж 5 мас.% α , β -етилен-ненасиченої моно- чи дикарбонової кислоти,
- щонайменше один полімеризат, отриманий шляхом радикальної полімеризації, який містить більше, ніж 15 мас.% α , β -етилен-ненасиченої моно- чи дикарбонової кислоти і
- щонайменше один алканоламін зі щонайменше двома гідроксильними групами.

Згідно з іншою переважною формою виконання винаходу для просочення паперу-основи може бути використана смола, яка містить

- щонайменше один полімеризат, отриманий шляхом радикальної полімеризації, який містить від 5 до 100 мас.%, переважно від 5 до 50 мас.% або від 10 до 40 мас.% α , β -етилен-ненасиченої моно- чи дикарбонової кислоти і
- щонайменше один алканоламін зі щонайменше двома гідроксильними групами.

Переважними α , β -етилен-ненасиченими моно- чи дикарбоновими кислотами є дикарбонові кислоти, що мають від трьох до шести атомів вуглецю, зокрема акрилова кислота, метакрилова кислота, кротонова кислота, фумарова кислота, малеїнова кислота, 2-метилмалеїнова кислота або ітаконова кислота, а також напівестери етилен-ненасичених дикарбонових кислот, такі як моно-Ci-C₈-алкілові естери малеїнової кислоти.

Особливу перевагу має співполімер акрилової кислоти і малеїнової кислоти.

Як алканоламін може бути використаний алканоламін загальної формули N(R₁, R₂, R₃), в якій R₁ може означати атом водню, алкільну групу з кількістю атомів вуглецю від 1 до 10 або гідроксиалкільну групу з кількістю атомів вуглецю від 1 до 10, а R₂ і R₃ можуть означати гідроксиалкільну групу з кількістю атомів вуглецю від 1 до 10. Придатними алканоламінами є, наприклад, діетаноламін, триетаноламін і метилдіетаноламін. Такі смоли, їх одержання і алканоламіни розкриті в DE 197 28 250 A1 і WO 97/31060, посилення на які використовується тут для розкриття даного винаходу.

Застосовуваний відповідно до винаходу полімер (I) може бути використаний один або у суміші з іншими полімерами (II), зокрема зі співполімерами стирол/бутадієн чи стирол/акрилат, причому кількісне співвідношення I/II може становити від 90:10 до 65:35, зокрема від 80:20 до 70:30. Інший полімер (II) може бути полімером, стверджуваним, наприклад, електронним чи ультрафіолетовим випромінюванням. У відповідному винаході попередньо просоченому продукті він перебуває у неутвердженому стані.

Використовуваний відповідно до винаходу полімер у формі водного розчину разом із багатоатомним спиртом як зшивальним агентом наносять на щонайменше один бік паперового полотна, і потім сушать до залишкової вологості від 2 до 3%, переважно до близько 2,5%. У цьому стані полімер проникає в папір-основу; папір-основа просочений, полімер не зшитий.

Концентрація полімеру у використовуваному для просочення розчині може становити від 5 до 50 мас.%, переважно від 10 до 40 мас.%, особливо переважно від 15 до 30 мас.% відносно маси водного розчину полімеру. Суміш води і полімеру може містити інші домішки.

Використовуваний відповідно до винаходу полімер може бути нанесений на папір-основу у кількості від 10 до 70 мас.%, переважно від 15 до 60 мас.%, особливо переважно від 20 до 50 мас.% від маси одиниці площі паперу-основи.

У спеціальній формі виконання винаходу спочатку на лицьовий бік паперу-основи наносять розведений водою стверджуваний електронними променями акрилат у формі дисперсії, емульсії чи розчину, а потім відповідно до винаходу просочують зі зворотного боку. Придатна для покриття лицьового боку паперу-основи,

отверджувана електронними променями покривна композиція описана в матеріалі DE 44 13 619 A, посилання на який тут наводиться для розкриття даного винаходу.

Неочікувано було встановлено, що папір-основа, покритий відповідно до винаходу, має дуже гладку поверхню і ряд інших хороших властивостей, таких як висока стійкість проти розщеплення, а також добра склеюваність карбамідними і полівінілацетатними клеями. До того ж, зображення, надруковане на папері, характеризується більш повним перенесенням кожної окремої точки, що проявляється у меншій кількості дефектів зображення.

Використовуваний відповідно до винаходу полімер поряд з доброю склеюваністю звичайними клеями відрізняється також самоклеючими властивостями (термозварюваність). Тому при спресовуванні декоративного паперу, просоченого зі зворотного боку відповідним винаходові розчином полімеру, з основою можна відмовитися від використання клею. Отримувані в процесі виробництва відходи попередньо просоченого продукту можуть бути повторно використані в кількості до 15 мас.% відносно маси пульпи.

Особливо з огляду на згадані вище попередньо і остаточно просочені продукти відповідний винаходові попередньо просочений продукт має дуже хороші властивості. Передовсім - значно покращені властиві відомим попередньо просоченим продуктам погана придатність для нанесення друкованого зображення і низька стійкість проти розщеплення. При цьому відповідний винаходові попередньо просочений продукт має придатність до нанесення друкованого зображення, порівнювану з відповідним параметром остаточно просоченого продукту. В результаті досягається економія матеріалів, оскільки відповідно до винаходу при звичайних для виготовлення попередньо просоченого продукту витратах просочувальної смоли досягається якість друку, характерна для остаточно просоченого продукту.

Інша перевага стосується ваги одиниці площі просочуваного паперу-основи. Тоді як раніше для виготовлення попередньо просоченого продукту використовували папір-основу з вагою одиниці площі максимум 70г/м^2 , завдяки кращій проникній здатності використовуваного згідно з винаходом полімеру можуть бути використані матеріали з вагою одиниці площі до $100\text{-}150\text{г/м}^2$. Тоді як раніше просочення здійснювали у папероробній машині при швидкості близько 200м/хв , відповідний винаходові спосіб дозволяє збільшити швидкість до $300\text{-}380\text{м/хв}$.

Оброблювані відповідно до винаходу види паперу-основи не повинні мати проклеїки ні в масі, ні на поверхні. Зокрема, такий папір не повинен мати пігментного покриття. Такий папір називається декоративним папером-основою. Такі паперові матеріали складаються в основному із целюлози, пігментів, наповнювачів і звичайних домішок. Звичайними домішками можуть бути засоби для збільшення міцності у мокрому стані, утримувальні засоби і фіксувальні засоби. Декоративний папір-основа відрізняється від звичайного паперу дуже високим вмістом наповнювача або пігменту і відсутністю звичайної для паперу проклеїки в масі і на поверхні.

Папір-основа, що підлягає просочуванню згідно з винаходом, може мати високий вміст пігменту або наповнювача. Масова частка наповнювача в папері-основі може становити до 55%, зокрема від 11 до 50%, або від 20 до 45% відносно маси паперу. Придатними пігментами і наповнювачами є, наприклад, діоксид титану, тальк, сульфід цинку, каолін, оксид алюмінію, карбонат кальцію, корунд, силікати алюмінію і магнезії або їх суміші.

Придатними для просочення згідно з винаходом є також так звані оверлейні види паперу. Вони можуть мати масу одиниці площі від 15 до 80г/м^2 . Вони мають проникність для кисню за Гарлі (Gurley) менше, ніж 3 секунди, і частіше за все не містять наповнювачів. Для отримання стійкої до стирання поверхні оверлей можуть містити на поверхні від 1 до 25г/м^2 корунду.

Відповідні винаходові попередньо просочені продукти придатні для друкування струменевим методом з несучим шаром або без нього.

Як целюлоза для виготовлення паперу-основи може бути використана целюлоза хвойних порід дерев (довговолоконна целюлоза) і/або целюлоза листяних дерев (коротковолоконна целюлоза). Можуть бути використані також волокна бавовни і їх суміш з целюлозою названих вище видів. Особливо доцільним є використання, наприклад, суміші целюлози хвойних і листяних дерев у відношенні від 10:90 до 90:10 або, наприклад, суміші целюлози хвойних і листяних дерев у відношенні від 30:70 до 70:30.

Целюлозна суміш може містити катіонно модифіковані целюлозні волокна в кількості щонайменше 5 мас.% відносно маси целюлозної суміші. Особливо доцільною виявилася масова частка катіонно модифікованої целюлози від 10 до 50%, зокрема від 10 до 20% відносно маси целюлозної суміші. Катіонна модифікація целюлозних волокон може бути здійснена шляхом проведення реакції волокон з епіхлоргідриновою смолою і третинним аміном або шляхом проведення реакції з четвертинними хлоридами амонію, такими як хлорид хлоргідроксипропілтриметиламонію або хлорид гліцидилтриметиламонію.

Катіонно модифікована целюлоза та її одержання відомі, наприклад, із журналу PAPIER (DAS PAPIER), номер 12 (1980) с 575-579.

Різні види паперу-основи можуть бути виготовлені на папероробній машині Фурдриньє (Fourdrinier) або на папероробній машині Янкі (Yankee). Для цього целюлозну суміш при концентрації від 2 до 5 мас.% розмелюють до ступеню помелу від 10 до 45 градусів Шоппера-Рігера (Schopper-Riegler). У змішувальний чан можуть бути додані наповнювачі, такі як діоксид титану і тальк, і ретельно перемішані з целюлозною сумішшю. Отриману таким чином масу високої концентрації розводять до концентрації близько 1% і в разі необхідності домішують інші допоміжні засоби - утримувальні засоби, протистігуючі, сульфат алюмінію та інші названі вище допоміжні засоби. Цю масу низької концентрації через лоток для напуску паперової маси подають на сито. Утворюється волокнистий нетканий матеріал, з якого після видалення води отримують папір-основу, яку потім сушать. Маса одиниці площі отриманого паперу може становити від 15 до 300г/м^2 .

Нанесення використовуваного згідно з винаходом полімерного розчину може бути здійснене безпосередньо в папероробній машині або поза нею шляхом набризкування, вмочування, валками або ракелем. Особливо доцільним є нанесення за допомогою клейового пресу чи плівкового пресу. Полімер може бути доданий також до целюлозної суспензії як отверджувач у концентрації до 5 мас.% відносно маси пульпи.

Після сушіння попередньо просочений продукт може бути друкований, лакований і нанесений на основу, наприклад, дерев'яну плиту. При цьому дуже вигідною є властивість використовуваних відповідно до винаходу полімерів до певних температур бути термопластичними, тобто еластичними і здатними деформуватися. Завдяки цьому попередньо просочені продукти можуть бути розкатані і тривимірно деформовані перед спресовуванням з носієм у ході останньої технологічної операції. Під дією температури відбувається зшивання полімеру і перехід до дурупластичних властивостей.

На фігурах схематично представлено:

Фіг.1 Зміна ступеню зшивання при температурі 132°C протягом інтервалу часу 160 секунд для трьох відповідних винаходів попередньо просочених продуктів і для порівняльного попередньо просоченого продукту.

Фіг.2 Залежність ступеню зшивання смоли у відповідному винаході попередньо просоченому продукті від часу при різних температурах.

Фіг.3 Вплив залишкової вологості на зшивання просочувальної смоли. З цього графіка видно, що при вищому вмісті води зшивання відбувається надто повільно, що негативно проявляється при подальшій обробці.

Наступні приклади служать для пояснення винаходу. Дані в мас.% наведено відносно маси целюлози, якщо інше не зазначено.

Приклад 1

Папір-основу виготовляли із целюлозної суміші, яка містила 80% евкаліптової целюлози і 20% целюлози хвойних порід, з 0,6% епіхлоргідринової смоли як засобу для збільшення міцності у мокрому стані, 0,11% утримувального засобу і 0,03% протиспінювача. Додаванням до суміші сульфату алюмінію встановлювали значення pH 6,5 і додавали суміш до суміші пігментів, що складалася із 29% діоксиду титану і 5,2% тальку.

На папероробній машині Фурдріньє виробляли папір-основу з вагою одиниці площі 50г/м² і вмістом золи 23%.

Цей папір-основу просочували з лицьового боку розчином модифікованої поліакрилової кислоти і багатоатомного спирту в клеїльному пресі, причому водою встановлювали вміст твердих складових близько 30%. Заключне сушіння паперу здійснювати при температурі 120°C до залишкової вологості 2%. Після сушіння нанесена кількість становила 13г/м².

Приклад 2

Лицьовий бік паперу-основи із прикладу 1 у клеїльному пресі просочували водним розчином, що містив 2 частини модифікованої, зшиті поліюлями поліакрилової кислоти і одну частину стирольно-бутадієнового співполімеру. Водою встановлювали вміст твердих складових у розчині близько 30%. Кількість нанесеного матеріалу становила 12г/м². Проби ложили лабораторним каландром.

У таблиці 1 наведено результати випробувань оброблених відповідно до винаходу проб паперу у порівнянні з класично обробленим папером на основі амінопласту з формальдегідом (порівняння 1) і на основі дисперсії стирол/бутадієн/акрилат без формальдегіду (порівняння 2).

Визначення гладкості здійснювали згідно з DIN 53107 (TAPPI sm 48). Проби, оброблені полімером, використовуваним відповідно до винаходу, мали кращу гладкість, ніж порівняльні проби (таблиця 2).

Стійкість проти розщеплення вимірювали за внутрішньою методикою випробувань. Рівень лаку свідчить про те, чи настільки рівномірно смола проникла в папір, щоб волокна целюлози не виступали із поверхні паперу.

Таблиця 1

Випробування	Приклад 1	Приклад 2	Порівняння 1	Порівняння 2
Стійкість проти розщеплення	Ступінь 5 = дуже добра	Ступінь 5 = дуже добра	Ступінь 4 = добра	Ступінь 1 = недостатня
Склеюваність карбамідно-формальдегідним клеєм	Дуже добра	Дуже добра	Дуже добра	Достатня
Склеюваність полівінілацетатним клеєм	Добра	Добра	Добра	Дуже добра
Лакованість	Дуже добра	Дуже добра	Добра	Добра
Самосклеюваність	Так	Так	Ні	Ні

Попередньо просочений продукт з масою одиниці площі паперу-основи 50г/м², залишковою вологістю після сушіння 2% і масою одиниці площі після просочення і сушіння 63г/м² піддавали тепловій обробці при температурі 132°C. Тривалість обробки становила від 0 до 300 секунд.

Ступінь зшивання полімерів у пробах визначали за такою методикою: вирізали пластинку 100см², зважували і протягом 15 хвилин витримували в 60 г теплої води; промивали, сушили в печі при температурі 130°C і знову зважували. За різницею результатів зважування і відомою витратою просочувальної смоли

(13г/м² в сухому стані) можна визначити розчинну складову полімеру. Ступінь зшивання в процентах дорівнює 100 мінус розчинна частка в процентах.

Отримані зразки ложили лабораторним каландром (V=16,4хв; р = 20Н/мм; Т = 60°С).

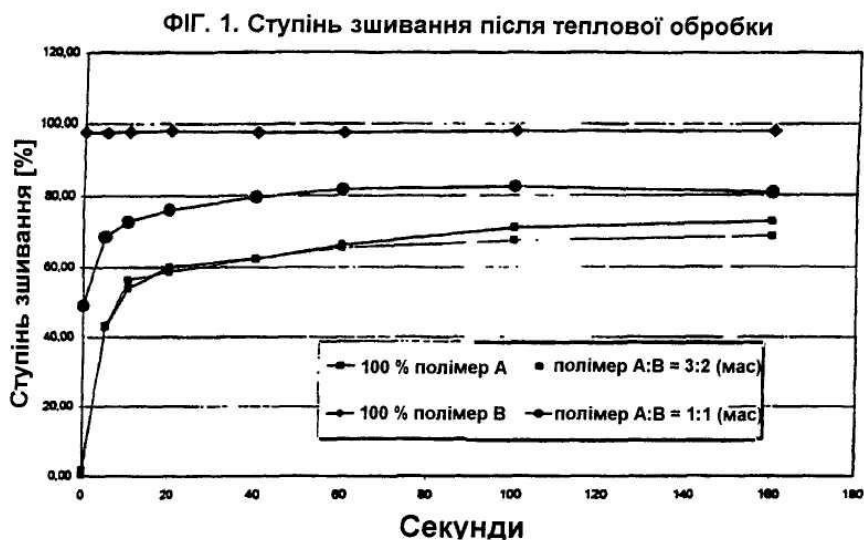
На лощені зразки наносили зображення методом глибокого друку.

Отримані результати вимірювань стосовно ступеню зшивання, гладкості і площі дефектів наведені в таблиці 2.

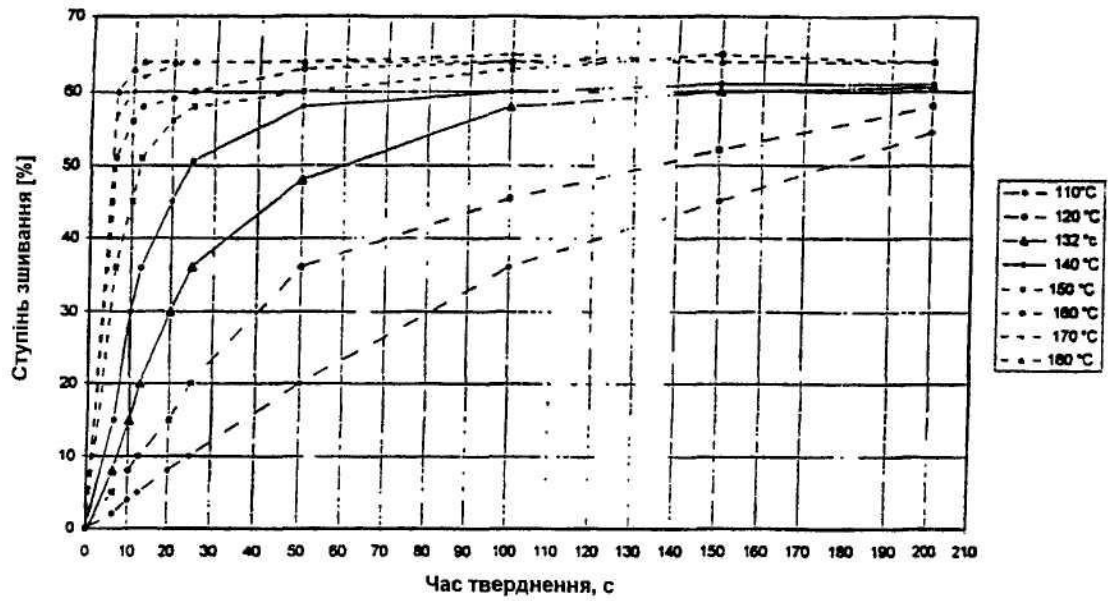
В таблиці 2 наведено також результати так званого аналізу пропущених точок, здійснюваного за допомогою сканера Agfa-Duo і програмного забезпечення PTS-Domas. Для цього на випробувані зразки друкували зображення, друківані ділянки сканували, і порівнювали їх між собою - чи на всіх зразках присутні усі друківані точки або чи є дефектні місця. Результат наведено у процентах площі дефектів від площі досліджених зображень.

Таблиця 2

Час[с]	Ступінь зшивання	Гладкість за Бекком (Векк) [с]		Площа і дефектів/о] [°	
		Приклад 1	Приклад 2	Приклад 1	Приклад 2
0	0	163	180	7,6	8,2
25	36,1	125	130	11,8	12,5
50	48	125	130	12,0	13,0
100	58	97	115	11,5	12,3
200	60,6	115	120	10,8	13,2
300	74	113	120	11,7	12,5
Порівняння I	100	170		12,0	
Порівняння II	100	158		14,8	



ФІГ. 2. Ступінь зшивання



ФІГ. 3. Ступінь зшивання при різній вологості:
Температура: 160 °C; препрег: 138 г/м²

