

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045480**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента	(51) Int. Cl.	<i>D21H 19/40</i> (2006.01)
2023.11.28		<i>B41M 1/20</i> (2006.01)
(21) Номер заявки		<i>B41M 5/00</i> (2006.01)
202292750		<i>B41M 5/41</i> (2006.01)
(22) Дата подачи заявки		<i>B41M 5/52</i> (2006.01)
2021.02.16		<i>D21H 19/82</i> (2006.01)
		<i>D21H 21/52</i> (2006.01)
		<i>B44C 5/04</i> (2006.01)

(54) **ДЕКОРАТИВНЫЙ БУМАЖНЫЙ СЛОЙ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛАМИНАТОВ**

(31) 20170318.8	(56) WO-A1-2015104652
(32) 2020.04.20	WO-A1-2015104249
(33) EP	
(43) 2022.12.06	
(86) PCT/IB2021/051280	
(87) WO 2021/214559 2021.10.28	
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:	
ФЛОРИНГ ИНДАСТРИЗ ЛИМИТЕД, САРИ (LU)	
(72) Изобретатель:	
Клеман Бенжамен (BE)	
(74) Представитель:	
Медведев В.Н. (RU)	

(57) Декоративный бумажный слой, содержащий основной бумажный слой, принимающее чернила покрытие и рисунок, сформированный на нем путем нанесения чернил цифровым способом из набора из множества чернил разного цвета, отличающийся тем, что по меньшей мере один вид упомянутых чернил содержит цветные пигменты, имеющие средний диаметр частиц более 150 нм, и что упомянутое принимающее чернила покрытие содержит пигменты на основе кремнезема, которые представляют собой частицы осажденного кремнезема и/или силикагеля, и/или имеют средний размер частиц, который по меньшей мере в 4 раза больше, чем указанный средний диаметр частиц упомянутых цветных пигментов, и/или имеют средний размер частиц 1-40 мкм, предпочтительно 1-15 мкм или 2-12 мкм.

B1

045480

045480
B1

Настоящее изобретение относится к декоративному бумажному слою для использования в способе изготовления ламинированных сборок, таких как ламинированные панели, имеющие декоративную поверхность, или так называемые декоративные панели, а также к способу изготовления таких ламинатов или ламинированных панелей. Ясно, что декоративный бумажный слой по настоящему изобретению может использоваться в ламинированной сборке, отличающейся от панели, например в так называемом CPL (компактном ламинате), который может состоять из ламината двух или более уплотненных слоев бумаги, пропитанных смолой.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу изготовления панелей ламината, которые содержат по меньшей мере материал подложки и находящийся на нем верхний слой с печатным декором. Этот способ может использоваться для изготовления панелей, верхний слой которых формируется из термореактивной смолы и одного или более бумажных слоев, в которых упомянутые бумажные слои содержат декоративную бумагу, имеющую печатный рисунок.

Традиционно декор или рисунок таких панелей печатается на бумаге посредством офсетной или глубокой печати. Полученная бумага используется в качестве декоративной бумаги в так называемой ламинатной панели. Для изготовления таких панелей может использоваться процесс DPL. В соответствии с процессом DPL (ламинат прямого давления) уже напечатанная бумага или декоративная бумага снабжается меламиновой смолой для того, чтобы сформировать декоративный слой. После этого формируется стопка слоев, содержащая по меньшей мере пластинчатую подложку, упомянутый декоративный слой и, возможно, защитный слой поверх упомянутого декоративного слоя, причем упомянутый защитный слой также основан на смоле и/или бумаге. Упомянутая стопка слоев прессуется, и обработка пресованием приводит к взаимному соединению или сцеплению декоративной бумаги, подложки и защитного слоя, а также к отверждению смолы, присутствующей в стопке. В результате операции прессования получается декоративная панель с меламиновой поверхностью, которая может иметь высокую износостойкость. На нижнюю сторону пластинчатой подложки может быть нанесен противослой или уравнивающий слой или в качестве альтернативы декоративный слой может быть присоединен также к нижней стороне, особенно в случае ламинатных панелей для мебели. Такой противослой, или уравнивающий слой, или любой другой слой на нижней стороне ламинатной панели ограничивает или предотвращает возможное изгибание декоративной панели и наносится в ходе той же самой обработки пресованием, например путем обеспечения слоя бумаги со смолой в качестве самого нижнего слоя стопки с той ее стороны, которая противоположна упомянутому декоративному слою. Для примеров процесса DPL может быть сделана ссылка на патентный документ EP 1290290, из которого, кроме того, известно обеспечение рельефа упомянутой меламиновой поверхности во время той же самой обработки пресованием или операции прессования, а именно путем контакта упомянутой меламиновой поверхности со структурированным элементом пресса, например структурированной плитой.

Печать на бумаге посредством процесса аналоговой печати, такой как офсетная или глубокая печать, при доступных ценах неизбежно приводит к большим объемам минимального заказа конкретной декоративной бумаги и ограничивает достижимую гибкость. Изменение декора или рисунка требует простой печатного оборудования длительностью приблизительно 24 ч. Этот простой необходим для замены печатных валков, очистки печатного оборудования и для настройки цветов нового декора или рисунка, который должен быть напечатан.

Вместо аналоговой печати для создания декоров или узоров все более популярными становятся методы цифровой печати, в частности методика струйной печати, будь то на бумаге или непосредственно на пластинчатой подложке, возможно с промежуточными подготовительными слоями. Такие цифровые методики могут значительно улучшить гибкость декоративной печати. В этой связи можно сослаться на патентные документы EP 1872959, WO 2011/124503, EP 1857511, EP 2431190, EP 2293946, WO 2014/084787, WO 2015/140682 и WO 2015/118451, в которых раскрываются такие методики.

Патентный документ EP 2132041 раскрывает способ, содержащий по меньшей мере стадию обеспечения бумажного слоя термореактивной смолой и стадию обеспечения этого слоя печатным рисунком. Предпочтительно многоцветные печатные рисунки применяются для реализации декора, например представляющего узор древесины на вышеупомянутом бумажном слое. Такой декор распространяется на большую часть или даже на весь бумажный слой, обеспеченный смолой. В EP 2132041 применяется цифровой принтер, в частности струйный принтер. Однако было очень сложно надежно обработать такую бумагу с печатным рисунком для изготовления ламинатных панелей, например, в процессе DPL, поскольку на поверхности смолы могут возникать дефекты пресования, и часто фрезерование, сверление или распиливание ламинированной поверхности или ее краев приводят к расщеплению верхнего слоя. Кроме того, чернила или красители патентного документа EP'041 могут чрезмерно смачивать бумажный слой и вызывать эффект сморщивания или растекания при дальнейшей обработке печатной бумаги, что приводит к неустойчивому и/или медленному процессу изготовления. Чтобы решить эту проблему, EP'041 предлагает немедленно высушить печатный слой бумаги.

Патентные документы EP 1044822, EP 1749676 и EP 2274485 раскрывают использование покрытия для струйной печати для улучшения качества печати на в остальном необработанном основном бумажном слое. Такое покрытие для струйной печати содержит пигменты и полимер, такой как поливиниловый

спирт. Получаемая плотность цвета отпечатка на такой обработанной бумаге, хотя и является улучшенной, все же ниже, чем у аналоговых отпечатков, и могут возникать дефекты прессования, особенно когда такая отпечатанная бумага должна быть покрыта листом защитной бумаги, пропитанной смолой, таким как оверлей. Прочность ламинирования между декоративным бумажным слоем и защитным бумажным листом иногда может быть ниже приемлемой.

Настоящее изобретение направлено в первую очередь на альтернативный декоративный бумажный слой, который может использоваться в способе изготовления панелей, имеющих декоративную поверхность, и в соответствии с некоторыми из его предпочтительных вариантов осуществления стремится решить одну или несколько проблем, возникающих в уровне техники.

Следовательно, настоящее изобретение в соответствии с его первым независимым аспектом относится к декоративному бумажному слою, содержащему основной бумажный слой, принимающее чернила покрытие и рисунок, сформированный на нем путем нанесения чернил цифровым способом из набора из множества чернил разного цвета, с тем отличием, что по меньшей мере один вид упомянутых чернил содержит цветные пигменты, имеющие средний диаметр частиц более 150 или более 175 нм, и что упомянутое принимающее чернила покрытие содержит пигменты на основе кремнезема, которые представляют собой частицы осажденного кремнезема и/или силикагеля, и/или имеют средний размер частиц, который по меньшей мере в 4 или 5 раз больше, чем указанный средний диаметр частиц упомянутых цветных пигментов, и/или имеют средний размер частиц 1-40 мкм, предпочтительно 1-15 мкм или 2-12 мкм, где упомянутые средние размеры частиц и упомянутые средние диаметры частиц определяются методом гранулометрии по рассеянию лазерного излучения. Автор настоящего изобретения отметил, что эта комбинация размеров частиц пигментов чернил и пигментов на основе кремнезема приводит к неожиданно хорошим результатам с точки зрения отсутствия дефектов прессования и повышенной прочности ламинирования при горячем прессовании, например с пропитанным смолой защитным бумажным листом. Автор настоящего изобретения получил этот удивительный результат, предположив, что именно более крупные частицы кремнезема определяют качество поверхности раздела между двумя слоями бумаги и/или смолы, а не более мелкие красящие пигменты и содержание полимера в чернилах, которые, как известно, иногда мешают связывающей смоле.

Предпочтительно отношение среднего размера частиц кремнезема к среднему размеру частиц пигмента чернил составляет более 10 или даже более 15.

Средний размер частиц пигментов чернил предпочтительно составляет менее 300 нм.

Гранулометрия по рассеянию лазерного излучения выполняется в соответствии со стандартом ISO 13320, а именно методом динамического рассеяния света с использованием лазера с длиной волны излучения 632,8 нм и измерением под углом рассеяния 90°. Такая гранулометрия может быть выполнена, например, с помощью прибора Malvern® Mastersizer 2000 или Malvern® Mastersizer 3000. Для выполнения измерения распределения размера частиц соответствующие частицы могут диспергироваться в жидкости, такой как вода.

Предпочтительно толщина упомянутого основного бумажного слоя составляет 50-200 мкм, предпочтительно 60-130 мкм.

Предпочтительно упомянутые цветные пигменты содержат красные пигменты, выбираемые из группы, состоящей из C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 144, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 188, C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 242, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 272, смешанных кристаллов любого из вышеупомянутых красных пигментов, хинакридона, смесей хинакридонов и производных хинакридонов. Чернила, содержащие красный пигмент, в противном случае могли бы создать проблемы расслаивания, но автор настоящего изобретения отметил, что особенно с этими пигментами, при заявленном размере пигмента и с заявленными частицами кремнезема были получены очень хорошие результаты с точки зрения прочности ламинирования. То, что расслаивание представляет собой особую проблему с красными пигментами, может быть объяснено тем фактом, что красные пигментные чернила часто имеют более высокое содержание полимера, причем такой полимер мешает полимерной связи, формируемой между слоями ламината.

Предпочтительно частицы кремнезема находятся на упомянутой поверхности упомянутого основного бумажного слоя.

Предпочтительно упомянутые частицы кремнезема представляют собой частицы осажденного кремнезема или силикагеля со средним размером частиц 1-40 мкм, предпочтительно 1-15 мкм или 2-12 мкм. В наиболее предпочтительном варианте осуществления в принимающем чернила покрытии содержатся частицы осажденного кремнезема с размером d_{50} 5-7 мкм, предпочтительно с узким распределением размера частиц, т.е. со значением d_{10} выше 2 мкм и значением d_{90} ниже 12 мкм.

В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом осуществления используется распределение размера частиц кремнезема, предпочтительно осажденного кремнезема или силикагеля в принимающем чернила покрытии со значением d_{10} , равным 3 или приблизительно 3 мкм, значением d_{90} , равным 10 или приблизительно 10 мкм, и значением d_{50} , равным 4,5-5,7 мкм, предпочтительно приблизительно 5,3 мкм.

Предпочтительно упомянутая сердцевина упомянутого основного бумажного слоя не содержит или

по существу не содержит частиц кремнезема.

Предпочтительно упомянутые чернила проникают от упомянутой поверхности в сердцевину упомянутого основного бумажного слоя на глубину менее 30% от толщины основного бумажного слоя и предпочтительно по меньшей мере 10% от толщины основного бумажного слоя. Предпочтительно толщина упомянутого основного бумажного слоя составляет 50-200 мкм, предпочтительно 60-130 мкм. Рисунок, сформированный путем нанесения чернил цифровым способом, предпочтительно распространяется на большую часть или даже на весь основной бумажный слой. Предпочтительно в среднем количество чернил в печатной области упомянутого основного бумажного слоя составляет по меньшей мере 1 г/м^2 или по меньшей мере 2 г/м^2 .

Понятно, что продольные края основного бумажного слоя можно оставить незапечатанными или запечатать техническим изображением, например позиционными метками и/или отметками для визуальной проверки качества печати.

Предпочтительно упомянутый декоративный слой находится в форме рулона и, следовательно, имеет практически бесконечную длину, например по меньшей мере 1000 м, и/или ширина упомянутого декоративного слоя предпочтительно составляет 1-4 м, более предпочтительно 1,6-2,2 м.

Предпочтительно упомянутое принимающее чернила покрытие дополнительно содержит связующее вещество, такое как поливиниловый спирт (PVA), предпочтительно сшитый.

Предпочтительно упомянутые чернила представляют собой пигментированные чернила на водной основе. Особенно в тех случаях, когда чернила наносятся струйной печатью, содержание воды в наносимых чернилах может быть большим, поскольку выстреливание микрокапель, таких как капли, имеющие объем 65 пл или ниже, требует низкой вязкости чернил. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления используемые капельки могут иметь объем 1-10 пл, например 3 или 6 пл. Относительно большое содержание воды должно поглощаться, среди прочего, частицами кремнезема и потенциальным связующим веществом принимающего чернила покрытия.

Предпочтительно упомянутый основной бумажный слой имеет среднее сопротивление для воздуха в соответствии со способом Gurley (Tappi T460) 25 с или ниже. Низкое сопротивление для воздуха делает основной бумажный слой особенно подходящим для пропитки смолой. Предпочтительно используется терморезактивная смола, как это может иметь место в вышеупомянутом процессе DPL. Предпочтительной терморезактивной смолой является смола на основе меламина, такая как меламинаформальдегидная смола.

Предпочтительно упомянутый основной бумажный слой имеет плотность бумаги 60-85 г/м^2 , при этом предпочтительным значением является 70 или приблизительно 70 г/м^2 .

Автор настоящего изобретения обнаружил, что некоторое проникновение чернил в направлении глубины основного бумажного слоя должно быть допустимым, но не слишком большое. Допустимое проникновение направлено на достижение определенного растекания чернил в горизонтальном направлении, т.е. в направлениях, проходящих по поверхности бумаги. Горизонтальное растекание может привести к образованию точки, размер которой значительно больше ожидаемого на основании нанесенной капельки чернил, более конкретно больше ожидаемого на основании размера выстреленной капельки чернил в случае струйного принтера. Значительное горизонтальное растекание или расплывание приводит к высокой плотности цвета получаемого отпечатка, и яркие цвета могут быть получены с меньшим количеством чернил, нанесенных на основной бумажный слой. Предпочтительно упомянутые чернила наносятся путем выстреливания капелек на упомянутый основной бумажный слой с плотностью, выражаемой значением DPI (точек на дюйм) и приводящей к среднему расстоянию между центрами смежных точек, сформированных соответствующими капельками чернил, тогда как сами точки, формируемые упомянутыми капельками чернил, имеют размер больше, чем упомянутое среднее расстояние.

Предпочтительно упомянутая глубина, на которую проникают чернила, составляет менее 30 мкм, предпочтительно 20 мкм или меньше.

Ограниченное проникновение чернил в соединении со значительным горизонтальным растеканием, или расплыванием, может быть достигнуто в соответствии с одной или с комбинацией двух или более из нижеперечисленных возможностей.

В соответствии с первой возможностью на упомянутой поверхности упомянутого основного бумажного слоя имеются частицы кремнезема. Предпочтительно, чтобы содержание кремнезема в упомянутом основном бумажном слое было практически доступным на упомянутой поверхности. Предпочтительно содержание кремнезема в упомянутом основном бумажном слое быстро падает под упомянутой поверхностью. Предпочтительно содержание кремнезема в упомянутом основном бумажном слое на глубине 20% или даже на глубине 10% от толщины основного бумажного слоя составляет менее 5% от содержания кремнезема на упомянутой поверхности или даже менее 1%, если не 0%. Частицы кремнезема могут присутствовать в принимающем чернила слое, предусмотренном на упомянутой поверхности. Предпочтительно такой принимающий чернила слой дополнительно содержит связующее вещество, предпочтительно гидрофильное связующее вещество, такое как PVA (поливиниловый спирт), и/или содержит соль металла, такую как хлорид кальция или CaCl_2 . Наличие частиц кремнезема непосредственно на поверхности основного бумажного слоя, возможно в сочетании с гидрофильным связующим веществ-

вом, приводит к быстрому поглощению носителя чернил и ограниченному растеканию в направлении глубины цветных пигментов, диспергированных в упомянутом носителе. Предпочтительная доступность соли металла на поверхности основного бумажного слоя дестабилизирует диспергированные пигменты и имеет тенденцию фиксировать пигменты на поверхности или в непосредственной близости от нее, в то время как носитель может проникать дальше вниз.

В соответствии со второй возможностью частицы кремнезема присутствуют в и/или на упомянутом основном бумажном слое и представляют собой частицы осажденного кремнезема, предпочтительно имеющие средний размер частиц 1-40 мкм, предпочтительно 1-15 или 2-12 мкм. В отличие от более мелких частиц, частицы размером от 1 до 40 мкм менее склонны к абсорбции в основном бумажном слое при нанесении и за счет этого являются более эффективными на поверхности бумажного слоя. Частицы кремнезема осажденного типа обычно больше, чем, например, частицы пирогенного типа, и имеют более высокую шероховатость поверхности. Осажденный кремнезем является пористым, и в тех случаях, когда слой печатной бумаги впоследствии пропитывается смолой, такой как меламиновая смола, смола также может проникать через поры осажденного кремнезема. Кроме того, осажденный кремнезем содержит больше групп силанола и гидроксильных групп, чем пирогенный кремнезем. Эти группы имеют большее сродство и совместимость со смолой, такой как меламиновая смола. Автор настоящего изобретения также заметил, что покрытие, полученное из осажденного кремнезема, имеет более высокую шероховатость или, другими словами, значение гладкости ВЕКК (измеренное в соответствии с ISO 5627:1995), которое значительно ниже, чем когда такое же покрытие формируется из пирогенного кремнезема. Все вышеперечисленное приводит к лучшей адгезии любого полимера или слоя смолы, нанесенного поверх печатного рисунка, особенно когда для формирования рисунка или его определенных участков используются большие количества чернил, например 4 мл/м² или больше.

В соответствии с третьей возможностью упомянутая сердцевина упомянутого основного бумажного слоя не содержит или по существу не содержит частиц кремнезема. Предпочтительно, чтобы любое покрытие с кремнеземом присутствовало главным образом на поверхности основного бумажного слоя, а именно там, где оно наиболее эффективно для ограничения глубины проникновения и создания некоторого горизонтального растекания или расплывания. Автор настоящего изобретения заметил, что некоторые коммерчески пригодные для струйной печати основные бумажные слои, предназначенные для использования в панелях DPL, имеют большое содержание относительно небольших, т.е. 200 нм или меньше, частиц пирогенного кремнезема, которые проникли между целлюлозными волокнами основного бумажного слоя. Эти виды бумаги приводят к гораздо большему проникновению пигментированных водных красок в глубину и к последующей потере плотности цвета. Для достижения определенной плотности цвета необходимо практиковать более высокую нагрузку чернил, что само по себе приводит к проблемам адгезии с любой смолой, применяемой в или поверх печатного бумажного слоя. Автор настоящего изобретения заметил, что в этих коммерческих бумагах горизонтальное растекание может практически отсутствовать, особенно при печати малыми капельками, например? объемом 3 пл.

Предпочтительно, чтобы все три из вышеперечисленных возможностей сочетались на поверхности одной и той же основной бумаги. Предпочтительно получается основной бумажный слой, содержащий на одной из своих главных поверхностей частицы осажденного кремнезема со значением среднего размера частиц 1-40 мкм, тогда как сердцевина упомянутого бумажного слоя не содержит или практически не содержит частиц кремнезема.

Из вышеизложенного ясно, что предпочтительно, чтобы принимающее чернила покрытие на поверхности пригодного для печати бумажного слоя было сконцентрировано на поверхности, а не было доступно в пределах целлюлозы, содержащейся в бумажном слое, т.е. внутри бумажного слоя. Как было указано ранее, пигменты кремнезема осажденного типа обычно имеют больший размер частиц, чем, например, пигменты кремнезема пирогенного типа. Пигменты с большим размером частиц имеют тенденцию меньше пропитывать целлюлозную сердцевину основного бумажного слоя.

Предпочтительно упомянутые пигменты кремнезема имеют удельную площадь поверхности по BET, измеренную в соответствии с ISO 9277:2010, в диапазоне 100-750 м²/г, предпочтительно 300-750 м²/г. Более высокая площадь по BET приводит к лучшему включению пигментов в другие компоненты принимающего чернила покрытия, например в связующее вещество. Лучше включенные пигменты имеют тенденцию сохраняться на поверхности бумаги вместо того, чтобы проникать в целлюлозную сердцевину, а также сохранять другие компоненты вещества покрытия на поверхности.

Следует отметить, что упомянутые чернила предпочтительно представляют собой чернила на водной основе, хотя не исключены УФ-отверждаемые чернила или чернила на основе латекса или гидро-УФ чернила.

Дополнительно следует отметить, что упомянутые частицы кремнезема могут быть обработаны силианом. Обработка пигментов силианом, как правило, может дополнительно улучшать, т.е. уменьшать, пылевыведение получаемого покрытия для струйной печати и обработанной таким образом бумаги. Обработка силианом может относиться к обработке связующим веществом, таким как аминоканические силианы, гидроксисиланы, диподальные силианы и/или другие силианы. Предпочтительно связующее вещество выбирается таким образом, чтобы риск пожелтения при старении получаемого покрытия для струйной

печати был низким. Предпочтительно связующее вещество формирует 0,1-10% полного влажного веса покрытия для струйной печати.

Как указано выше, принимающее чернила покрытие на поверхности основного бумажного слоя предпочтительно содержит наряду с частицами кремнезема также связующее вещество. Предпочтительные связующие вещества для принимающего чернила слоя включают в себя поливиниловый спирт (PVA), но в соответствии с вариантами могут применяться сополимер винилового спирта или модифицированный поливиниловый спирт. Модифицированный поливиниловый спирт может быть поливиниловым спиртом катионного типа, таким как катионные поливиниловые спирты изготовления от Kuraray, такие как POVAL C506, POVAL C118 от Nippon Gosei.

Еще более предпочтительно принимающее чернила покрытие на поверхности основного бумажного слоя может наряду с частицами кремнезема и возможно связующим веществом содержать один или более из следующих агентов:

Сшивающие агенты: 0,05-5 г/м², предпочтительно 0,2-2 г/м², например, выбираемые из альдегидов, полиальдегидов, диальдегидов, спиртов, бороновой кислоты, буры, полиспиртов, карбаматов, поликарбаматов, угольных кислот, агента на основе глиоксаля, агентов на основе циркония и поликарбонновых кислот.

Модификаторы поверхности частиц или связующие вещества: 0,05-5 г/м², предпочтительно 0,2-2 г/м², например, выбираемые из неограничивающего списка, состоящего из аminosиланов, уреидосиланов, альдегидсиланов, тетраэтилортосиликата, силанов, органически модифицированных силанов, органически модифицированных силанов, хлорсиланов, органически модифицированных хлорсиланов, бис-силанов, органо-бис-силанов, силсесквиоксанов, полисилсесквиоксанов, олигомеров силана, органически модифицированных олигомеров силана, олигомеров бис-силана, органически модифицированных олигомеров бис-силана, олигомерных силсесквиоксанов и олигомерных полисилсесквиоксанов.

Добавки: смачивающее вещество в количестве 0,005-2 г/м², предпочтительно 0,05-1 г/м²; и/или пеноуничтожитель в количестве 0,005-2 г/м², предпочтительно 0,05-1 г/м²; и/или фунгицид в количестве 0,005-2 г/м², предпочтительно 0,05-1 г/м².

Предпочтительно та сторона основного бумажного слоя, на которую наносится покрытие или принимающее чернила покрытие, сглаживается (по-немецки: geglättet), предпочтительно во время его изготовления. Это сглаживание уменьшает количество связующего вещества, проникающего внутрь бумаги, так что содержащиеся в нем пигменты могут лучше связываться доступным связующим веществом, и вариации поглощения могут быть уменьшены. Предпочтительно пригодный для печати бумажный слой, т.е. основной бумажный слой, включая принимающее чернила покрытие, но без рисунка, имеет значение Gurley 20-120 с и предпочтительно 20-80 с. Такой бумажный слой обеспечивает превосходное качество печати, поскольку нанесенные чернила имеют тенденцию меньше просачиваться в бумагу, и легче достигается и поддерживается соответствие положения или так называемое совмещение между печатными рисунками, нанесенными с помощью различных струйных головок. На самом деле относительно высокое значение Gurley приводит к более размерно устойчивой бумаге, поскольку она менее склонна к водопоглощению. Имея дело с пропиткой термореактивной смолой бумаги с таким высоким значением Gurley, можно рассмотреть возможность уменьшения скорости канала пропитки, использования методов пропитки под давлением и снижения вязкости пропиточной смолы.

Принимающее чернила покрытие на поверхности основной бумаги может быть нанесено за одну стадию, и альтернативно и в соответствии с наиболее предпочтительным вариантом осуществления упомянутое покрытие наносится по меньшей мере в две частичные стадии, причем соответственно наносится первый слой с первым составом, а затем второй слой со вторым составом, где оба состава содержат по меньшей мере упомянутое связующее вещество.

Изобретатель засвидетельствовал, что нанесение покрытия в две стадии приводит к лучшему включению или связыванию пигмента. Риск выделения пыли из бумаги снижается по сравнению с ситуацией, когда такое же количество пигмента наносится только за одну стадию покрытия. Нанесение покрытия в две стадии может дополнительно привести к более равномерному нанесению всего принимающего струйную печать покрытия, получаемого таким образом. Если первый состав может частично поглощаться в бумажном слое неоднородным образом, что может привести к неравномерному первому слою, имеющему менее эффективные части, второй состав сглаживает возможные неровности, по меньшей мере до некоторой степени.

Нанесение принимающего чернила покрытия по меньшей мере в две стадии позволяет создавать градиенты определенных компонентов покрытия по его толщине, поскольку первый и второй составы могут иметь различные компоненты или могут иметь одинаковые компоненты, но в различной концентрации. Нанесение принимающего чернила покрытия по меньшей мере в две стадии дополнительно позволяет создавать слои покрытия различной толщины.

С той же самой целью, что и в первом аспекте, настоящее изобретение в соответствии с его вторым независимым аспектом представляет собой способ изготовления ламината, содержащего декоративный бумажный слой в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения или его предпочтительными вариантами осуществления, причем этот способ содержит по меньшей мере стадию обеспечения упомяну-

нутаго декоративного бумажного слоя и термореактивной смолы и стадию горячего прессования по меньшей мере упомянутого декоративного бумажного слоя и упомянутой термореактивной смолы, на которой упомянутая термореактивная смола отверждается.

Предпочтительно упомянутая стадия обеспечения упомянутой смолы включает в себя пропитку упомянутого декоративного бумажного слоя смолой и/или обеспечение дополнительного полимерного слоя, смежного с упомянутым декоративным бумажным слоем. Предпочтительно декоративный бумажный слой в соответствии с настоящим изобретением обеспечивается термореактивной смолой, такой как меламинавая смола, предпочтительно после его обеспечения печатным рисунком, например посредством струйной печати. По этой причине предпочтительно, чтобы бумажный слой имел принимающее чернила покрытие только с одной его стороны, а именно со стороны, предназначенной для печати. Другая, противоположная сторона, предпочтительно остается необработанной, так что эта противоположная сторона имеет исходную пористость бумажного слоя. Тогда смола может подаваться по существу с нижней стороны в сердцевину бумаги. Для того, чтобы обеспечить достаточную пропитку бумаги, имеющей покрытие для струйной печати, скорость канала пропитки может быть снижена, смола может быть сделана менее вязкой, пропитка может находиться под давлением и/или смола может быть нагрета, например, до 30-70°C, предпочтительно до 30-50°C.

Предпочтительно упомянутый дополнительный полимерный слой представляет собой прозрачный или просвечивающий бумажный слой, пропитанный термореактивной смолой и предусмотренный со стороны декоративного бумажного слоя, снабженного печатным рисунком. Более конкретно, прозрачный или просвечивающий бумажный слой может быть так называемым оверлеем, а именно бумагой из альфа-целлюлозы, пропитанной термореактивной смолой, такой как меламинавая смола.

Предпочтительно упомянутый ламинат представляет собой панель из ламината, которая содержит по меньшей мере материал подложки и предусмотренный на нем верхний слой, содержащий по меньшей мере упомянутый декоративный бумажный слой и упомянутую термореактивную смолу. Предпочтительно упомянутая стадия горячего прессования приводит к тому, что упомянутый верхний слой приклеивается к упомянутой подложке посредством упомянутой отвержденной термореактивной смолы.

Предпочтительно основной бумажный слой первого и/или второго аспекта настоящего изобретения является непрозрачным и/или содержит оксид титана в качестве отбеливающего агента.

Предпочтительно печатный рисунок, наносимый на декоративный бумажный слой по настоящему изобретению, покрывает большую часть и предпочтительно 80% или больше поверхности упомянутого бумажного слоя.

Предпочтительно упомянутый основной бумажный слой, до или после печати и до или после нанесения принимающего чернила покрытия, обеспечивается количеством термореактивной смолы, равняющимся 40-250% сухого веса смолы по сравнению с весом бумаги. Эксперименты показали, что этот диапазон наносимой смолы обеспечивает достаточную пропитку бумаги, что позволяет в большой степени избежать расщепления, а также в высокой степени стабилизирует размер бумаги.

Предпочтительно основной бумажный слой, до или после печати и до или после нанесения принимающего чернила покрытия, обеспечивается таким количеством термореактивной смолы, чтобы по меньшей мере сердцевина бумаги была удовлетворена смолой. Такое удовлетворение может быть достигнуто, когда количество влажной смолы соответствует по меньшей мере 1,5-кратному или по меньшей мере 2-кратному весу бумаги. Например, бумагу, имеющую поверхностный вес 70 г/м², можно обработать влажной смолой в количестве 140 г/м², т.е. в 2 раза больше веса бумаги, чтобы получить после сушки обработанную бумагу с весом 140 г/м², имеющую удовлетворенную сердцевину. Должно быть ясно, что смола, нанесенная на бумажный слой, необязательно присутствует только в сердцевине бумаги, но может образовывать поверхностные слои на обеих плоских сторонах бумаги. Принимающее чернила покрытие может тогда присутствовать на поверхности бумаги с промежуточным поверхностным слоем из термореактивной смолы. В соответствии с особым вариантом осуществления бумажный слой сначала пропитывается насквозь или удовлетворяется, после чего по меньшей мере на той его стороне, которая предназначена для печати, смола частично удаляется, и, возможно, наносится упомянутое покрытие или принимающее чернила покрытие.

Предпочтительно полученный бумажный слой, снабженный смолой, т.е. после нанесения термореактивной смолы, имеет относительную влажность ниже 15%, а еще лучше 10 мас.% или ниже.

Как правило, бумага и принимающее чернила покрытие, независимо от того, содержат они смолу или нет, имеют во время печати относительную влажность ниже 15% и еще лучше 10 мас.% или ниже.

Предпочтительно стадия снабжения упомянутого бумажного слоя термореактивной смолой включает нанесение на упомянутый бумажный слой смеси воды и смолы. Нанесение упомянутой смеси может включать погружение бумажного слоя в ванну упомянутой смеси и/или распыление, струйную печать или иное покрытие упомянутой бумаги упомянутой смесью. Предпочтительно смола обеспечивается дозированным образом, например путем использования одного или более сжимающих роликов и/или ракелей для задания количества смолы, добавляемой на бумажный слой.

Предпочтительно упомянутая термореактивная смола представляет собой смолу на основе меламина, более конкретно, меламинформальдегидную смолу с отношением формальдегида к меламину 1,4:2.

Такая смола на основе меламина является смолой, которая поликонденсируется при нагревании в операции прессования. Побочным продуктом реакции поликонденсации является вода. Настоящее изобретение представляет особый интерес именно в отношении таких терморезистивных смол, а именно тех, которые образуют воду в качестве побочного продукта. Образовавшаяся вода, а также любые остатки воды в терморезистивной смоле перед прессованием должны в значительной степени покинуть слой затвердевшей смолы, прежде чем они будут захвачены и приведут к потере прозрачности затвердевшего слоя. Имеющийся слой чернил может препятствовать диффузии пузырьков пара на поверхность, однако настоящее изобретение обеспечивает меры для ограничения такой помехи. Принимающее чернила покрытие является выгодным в этом отношении, поскольку оно может обеспечивать дополнительный буфер для улавливания такого выходящего пара. При использовании принимающего чернила покрытия, которое является пористым и/или гидрофильным, что имеет место, например, при использовании кремнезема и/или поливинилового спирта, часть водяного пара, образующегося при отверждении терморезистивной смолы бумажного слоя в прессе, может поглощаться этим покрытием, так что процесс становится менее склонным к образованию дефектов прессования, таких как блокировка в пузырьках водяного пара. Другие примеры таких терморезистивных смол, приводящих к аналогичной реакции поликонденсации, включают в себя смолы на основе мочевиноформальдегида и смолы на основе фенолформальдегида.

Предпочтительно бумажный слой пропитывается смолой только после нанесения принимающего чернила покрытия и после печати. Таким образом, на принимающее чернила покрытие совсем не влияет вода, содержащаяся в водно-полимерной смеси, применяемой для пропитки.

Как ясно из вышеизложенного, способ второго аспекта настоящего изобретения содержит стадию горячего прессования отпечатанного и снабженного смолой бумажного слоя по меньшей мере для отверждения смолы полученной декоративной бумаги с нанесенной смолой. Предпочтительно способ по настоящему изобретению является частью процесса DPL, как было описано выше, в котором бумажный слой по настоящему изобретению, обеспеченный печатной смолой, укладывается в стопку для прессования в качестве декоративного слоя. Конечно же, не исключено, что способ по настоящему изобретению будет составлять часть процесса CPL (компактный ламинат) или HPL (ламинат высокого давления), в котором декоративный слой подвергается горячему прессованию по меньшей мере со множеством пропитанных смолой основных бумажных слоев, например так называемой крафт-бумаги, формирующих подложку под декоративным слоем, и в котором полученный спрессованный и отвержденный слой ламината, или ламинатная плита в случае HPL приклеивается к дополнительной подложке, такой как древесно-стружечная плита или плита MDF или HDF.

Ясно, что в целом и/или в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения может использоваться любой тип материала подложки, такой как вышеупомянутая древесно-стружечная плита, плита MDF или HDF, или плита, содержащая термопластичный материал, или минеральная плита. Упомянутая содержащая термопластичный материал плита может быть вспененной плитой из PVC с закрытыми ячейками, возможно, содержащей наполнители, или твердой, т.е. невспененной, плитой из PVC, возможно содержащей наполнители, в которой содержание наполнителя может составлять более 50 мас.% материала сердцевины. Такой наполнитель может быть минеральным наполнителем, таким как мел или известь, или органическим наполнителем, таким как дерево, бамбук, трава и т.п. Упомянутая минеральная плита может представлять собой плиту с гидравлической фиксацией или прессованную плиту. Упомянутая минеральная плита может представлять собой плиту на основе гипса, фиброцементную плиту или другую плиту на основе цемента, такую как плита на основе оксида магния, например, отвержденная реакцией с хлоридом магния и/или сульфатом магния.

Предпочтительно дополнительный слой смолы наносится поверх печатного рисунка после печати, например посредством перекрытия, т.е. снабженного смолой несущего слоя, или жидкого покрытия, предпочтительно в то время, когда декоративный слой уложен на подложку, либо неплотно, либо уже соединен или приклеен к ней.

Основной бумажный слой по настоящему изобретению может быть цветной, пигментированной и/или окрашенной основной бумагой. Использование цветного и/или окрашенного основного слоя позволяет дополнительно ограничить сухой вес нанесенных чернил для получения определенного рисунка или цвета. В случае бумаги краситель или пигмент предпочтительно добавляется в целлюлозную массу до формирования бумажного листа. В соответствии с альтернативным вариантом покрытие для струйной печати на упомянутом основном бумажном слое, подлежащем печати, пигментируется или окрашивается цветными пигментами. Однако в соответствии с общим описанием пигменты, содержащиеся в покрытии для струйной печати, предпочтительно являются бесцветными или белыми.

Понятно, что в соответствии с наиболее предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения бумажный слой во время печати все еще остается гибким и что бумажный слой присоединяется или укладывается на подложку в форме пластины только после печати. В соответствии с одним вариантом бумажный слой уже присоединен или свободно уложен на подложку в форме пластины во время печати. Возможное соединение с подложкой может быть достигнуто с помощью клеев на основе мочевины, фенола, меламина, полиуретана и т.п. Такое соединение может быть достигнуто посредством

обработки прессованием, будь то обработка прессованием с подогревом или без него.

Предпочтительно способ второго аспекта настоящего изобретения дополнительно содержит стадию нанесения противослоя или уравнивающего слоя на поверхность возможной подложки, противоположную печатному бумажному слою.

Предпочтительно взаимная адгезия пластинчатой подложки, возможного встречного слоя и возможного прозрачного или просвечивающего слоя получается при одной и той же обработке прессованием. В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом осуществления второго аспекта эти стадии выполняются в процессе DPL.

В соответствии с наиболее важным примером настоящего изобретения стандартная бумага для печати, подобная той, которая используется для глубокой печати, имеющая вес от 60 до 90 г/м², снабжается принимающим чернила покрытием в соответствии с первым аспектом, и рисунок древесины печатается на ней с использованием цифрового струйного принтера водными пигментными чернилами, также в соответствии с первым аспектом. Затем отпечатанный бумажный слой покрывается меламиновой смолой посредством стандартного канала пропитки; а именно посредством роликового, погружного, струйного и/или распылительного оборудования. Затем покрытый смолой бумажный слой сушится до остаточной влажности менее 10%, предпочтительно около 7%. Затем формируется стопка из снабженного смолой противослоя, подложки в форме пластины, отпечатанного и покрытого смолой бумажного слоя и покрытого смолой бумажного слоя, формирующего так называемый верхний слой. Эта стопка затем прессуется в течение менее 30 с при температуре приблизительно 180-210°C и давлении выше 20 бар, например 38 бар. При прессовании поверхность стопки контактирует со структурированным элементом пресса, таким как структурированная плита пресса, и в верхнем слое полученной ламинатной панели образуется рельеф. Этот рельеф может формироваться в соответствии с печатным рисунком покрытого смолой бумажного слоя.

Кроме того, ясно, что декоративный бумажный слой первого аспекта является подходящим для использования в качестве декоративной бумаги в способе изготовления половых панелей, мебельных панелей, потолочных панелей и/или стеновых панелей, более конкретно в соответствии со способом DPL.

Понятно, что упомянутые выше декоративные бумажные слои может понадобиться разделить для получения их соответствующих окончательных размеров. Панели, полученные посредством обработки прессованием DPL и т.п., предпочтительно распиливаются или разделяются иным образом. Конечно, не исключаются и другие способы обработки полученных панелей.

Кроме того, очевидно, что дальнейшее нанесение декоративных бумажных слоев предпочтительно осуществляется посредством прессовой обработки DPL. Однако также могут применяться несколько альтернативных приложений. Например, такой бумажный слой, предпочтительно после печати, может быть приклеен к подложке и окончательно обработан посредством кислотного отверждения, УФ-отверждения или прозрачного лака, отверждаемого электронным лучом.

Далее настоящее изобретение дополнительно объясняется посредством неограничивающего примера.

Пример.

Основной бумажный слой, имеющий вес 70 г/м², снабжался принимающим чернила покрытием с сухой плотностью 2,52 г/м², по существу содержащим сшитый поливиниловый спирт в количестве 0,42 г/м², частицы осажденного кремнезема в количестве 1 г/м², хлорид кальция в количестве 1 г/м² и другие добавки в количестве 0,1 г/м². Частицы осажденного кремнезема имели значение d₅₀ 5,3 мкм, d₁₀ 3 мкм и d₉₀ 10 мкм, измеренные в соответствии со стандартом ISO EN 13320, а именно методом динамического рассеяния света с использованием лазера с длиной волны излучения 632,8 нм и измерением под углом рассеяния 90°. Эта покрытая бумага упоминается как бумага А.

Способ предварительно дозированного нанесения использовался для нанесения чернил на обработанную таким образом бумагу, а также на коммерчески доступную бумагу для струйных принтеров (бумагу В), содержащую частицы пирогенного кремнезема с размером d₉₀ менее 500 нм. Нанесенные чернильные покрытия затем анализировались с помощью прибора *Byk Spectro guide* для измерения значений L, а и b. Затем значение OD (оптической плотности) было измерено с помощью спектрофотометра. Полученная покрытая бумага была затем пропитана меламиновой смолой и подвергнута горячему прессованию с пропитанной меламином альфа-целлюлозной бумагой (оверлеем) на материал плиты MDF. Прочность адгезии или ламинирования оценивалась с помощью теста крестообразного надреза в соответствии со стандартом ISO 2409:1992(E). Краски. Международный стандарт. 1992-08-15. Надрезы и крестообразные надрезы делались на поверхности полученного ламината в решетке с шагом 1 мм между надрезами и с использованием груза 600 г, в сочетании с лентой из PVC Tesa tape TM 4104. Оценка адгезии выполнялась в соответствии с нижеприведенной таблицей.

Оценочное значение	Наблюдение
0	Края надрезов являются абсолютно гладкими: ни один из квадратов решетки не отделяется (= отличная адгезия).
1	Отслоение мелких чешуек покрытия в местах пересечения надрезов. Затронуто не более 5% крестообразных надрезов.
2	Покрытие отслаивалось по краям и/или в местах пересечения надрезов. Затронуто более 5% крестообразных надрезов, но незначительно больше, чем 15%.
3	Покрытие отслаивалось вдоль краев надрезов частично или полностью большими лентами и/или оно отслаивалось частично или полностью на различных частях квадратов. Затронуто значительно больше, чем 15% крестообразных надрезов, но незначительно больше, чем 35%.
4	Покрытие отслаивалось вдоль краев надрезов большими лентами, и/или часть квадратов отслаивалась частично или полностью. Затронуто значительно больше, чем 35% крестообразных надрезов, но незначительно больше, чем 65%.
5	Любая степень отслаивания, которая не подпадает даже под классификацию 4.

Желательным является значение оценки ниже 2. Полученные результаты показаны в нижеприведенной таблице, из которой видно, что сочетание относительно крупного красящего пигмента с еще более крупной частицей кремнезема в принимающем чернила покрытие дает наилучшие результаты, т.е. сочетание приемлемой адгезии и высокой плотности цвета.

Водные красные чернила	Плотность цвета/Адгезия	
	Бумага А	Бумага В
C.I. Red pigment 254, Средний размер частиц 121 нм	1,20/3	1,18/5
C.I. Red pigment 254, Средний размер частиц 200 нм	1,16/1 (по изобретению)	1,12/4

Вышеприведенные результаты были дополнительно подтверждены на однопроходном цифровом струйном принтере рулонного типа (КВА - Rotajet) с шириной печати 1600 мм. Также для других цветов чернил и даже смешанных цветов было получено улучшение адгезии с хорошей плотностью цвета.

Настоящее изобретение никоим образом не ограничивается вышеописанными вариантами осуществления, но такие способы и декоративные бумажные слои могут быть реализованы в соответствии с несколькими вариантами, не выходящими за область объема настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Декоративный бумажный слой, содержащий основной бумажный слой, принимающее чернила покрытие и рисунок древесины, сформированный на нем путем нанесения чернил цифровым способом из набора из множества чернил разного цвета, включая красные чернила, отличающийся тем, что по меньшей мере одно из упомянутых чернил содержит цветные пигменты, имеющие средний диаметр частиц более 150 нм, и что упомянутое принимающее чернила покрытие содержит пигменты на основе кремнезема, которые представляют собой частицы осажденного кремнезема и имеют средний размер частиц, который по меньшей мере в 5 раз больше, чем указанный средний диаметр частиц упомянутых цветных пигментов, и/или имеют средний размер частиц 1-40 мкм, предпочтительно 1-15 мкм или 2-12 мкм, при этом упомянутые средние размеры частиц и упомянутые средние диаметры частиц определяются методом гранулометрии по рассеянию лазерного излучения, причем упомянутые цветные пигменты содержат красные пигменты, выбранные из группы, состоящей из C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 144, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 188, C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 242, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 272, смешанных кристаллов любого из вышеупомянутых красных пигментов, хинакридона, смесей хинакридонов и производных хинакридонов, при этом упомянутая сердцевина упомянутого основного бумажного слоя не содержит или по существу не содержит частиц кремнезема.

2. Декоративный бумажный слой по п.1, отличающийся тем, что толщина упомянутого основного бумажного слоя составляет 50-200 мкм, предпочтительно 60-130 мкм.

3. Декоративный бумажный слой по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на упомянутой поверхности упомянутого основного бумажного слоя имеются частицы кремнезема.

4. Декоративный бумажный слой по п.3, отличающийся тем, что упомянутые частицы кремнезема представляют собой частицы осажденного кремнезема или силикагеля со средним размером частиц 1-40 мкм, предпочтительно 1-15 или 2-12 мкм.

5. Способ изготовления ламината, содержащего декоративный бумажный слой по любому из предшествующих пунктов, включающий по меньшей мере стадию обеспечения упомянутого декоративного бумажного слоя и термореактивной смолы и стадию горячего прессования по меньшей мере упомянутого декоративного бумажного слоя и упомянутой термореактивной смолы, на которой упомянутая термореактивная смола отверждается.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что упомянутая стадия обеспечения упомянутой смолы включает в себя пропитку упомянутого декоративного бумажного слоя смолой и/или обеспечение дополни-

тельного полимерного слоя, смежного с упомянутым декоративным бумажным слоем.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что упомянутый дополнительный полимерный слой представляет собой прозрачный или просвечивающий бумажный слой, пропитанный термореактивной смолой и предусмотренный со стороны декоративного бумажного слоя, снабженного печатным рисунком.

8. Способ по любому из пп.5-7, отличающийся тем, что упомянутый ламинат представляет собой панель из ламината, которая содержит по меньшей мере материал подложки и предусмотренный на нем верхний слой, содержащий по меньшей мере упомянутый декоративный бумажный слой и упомянутую термореактивную смолу.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что упомянутая стадия горячего прессования приводит к тому, что упомянутый верхний слой приклеивается к упомянутой подложке посредством упомянутой отвержденной термореактивной смолы.

