(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. April 2009 (09.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/043611 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
D21H 27/28 (2006.01) *B32B 27/10* (2006.01)
D21H 19/82 (2006.01) *B44C 5/04* (2006.01)
B32B 27/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/057144

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juni 2008 (09.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 047 636.3 4. Oktober 2007 (04.10.2007) DE
07121006.6 19. November 2007 (19.11.2007) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **DAKOR MELAMIN IMPRÄGNIERUNGEN GMBH** [DE/DE]; Gewerbestrasse 15, 72535 Heroldstatt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BARWICH, Stefan** [DE/DE]; Appenzellerweg 2, 89150 Laichingen (DE). **SCHWEIZER, Guido** [DE/DE]; Primelweg 9, 89188 Merklingen (DE).

(74) Anwalt: **PATENTANWÄLTE DR. SOLF & ZAPF**; Hauptstr. 97, 51465 Bergisch Gladbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL,

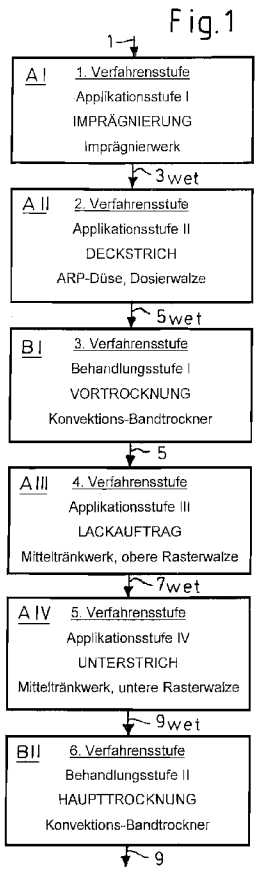
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/043611 A1

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF AN ABRASION-RESISTANT FILM AND FINISH FILM PRODUCED ACCORDING TO SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER ABRIEBFESTEN FOLIE UND NACH DIESEM VERFAHREN HERSTELLBARE FINISHFOLIE

Fig.1



A I 1st Operational step
Application stage I
IMPREGNATION
Impregnating device
A II 2nd Operational step
Application stage II
TOP COATING
ARP-nozzle, metering roller
B I 3rd Operational step
Treatment stage I
PRE-DRYING
Convection belt dryer
A III 4th Operational step
Application stage III
COATING APPLICATION
Substance immersion bath, upper screen roller
A IV 5th Operational step
Application stage IV
FIRST COATING
Substance immersion bath, lower screen roller
B II 6th Operational step
Treatment stage II
MAIN DRYING
Convection band dryer

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of an abrasion-resistant film (7, 9), particularly for the production of laminate floor materials, or abrasion-resistant surfaces of furniture, comprising the following operational steps: a first application stage (AI), in which a decorative paper (1) is provided with an impregnation (2) comprising a first synthetic resin, a second application stage (AII), in which a layer (4_{wet}) is applied to the moist impregnate (3_{wet}), said layer comprising a second synthetic resin and particulate abrasion-reducing material, a first treatment stage (BI), in which a heat treatment for the partial hardening of the synthetic resins and for the partial removal of the moisture from the moist, coated impregnate (5_{wet}) is carried out, a third application stage (AIII), in which the application of a cover layer (6_{wet}) comprising a third synthetic resin is carried out, and a final second treatment stage (BII), in which a heat treatment for removing the moisture is carried out. According to the invention, an acid-hardening amino formaldehyde resin, an isocyanate crosslinking coating system, or a mixture thereof is used as the second synthetic resin, which is applied in the second application stage (AII) to the moist impregnate (3_{wet}), and in the final, second treatment stage (BII), complete hardening of the synthetic resin takes place. Furthermore, an abrasion-resistant finish film is claimed.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer abriebfesten Folie (7, 9), insbesondere zur Herstellung von Laminat-Fußbodenmaterialien oder abriebfesten Möbeloberflächen, umfassend folgende Verfahrensstufen: eine erste Applikationsstufe (AI), in der ein Dekorpapier (1) mit einer ein erstes Kunstharz enthaltenden Imprägnierung (2) versehen wird, eine zweite Applikationsstufe (AII), in der auf das feuchte Imprägnat (3_{wet}) eine

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Schicht (4_{wet}) aufgebracht wird, die ein zweites Kunstharz und partikelförmiges abriebmindemdes Material enthält, eine erste Behandlungsstufe (BI), in der eine Wärmebehandlung zur teilweisen Aushärtung der Kunstharze und zur teilweisen Entfernung der Feuchte aus dem feuchten beschichteten Imprägnat (5_{wet}) erfolgt, eine dritte Applikationsstufe (AIII), in der die Auftragung einer, ein drittes Kunstharz enthaltenden Deckschicht (6_{wet}) erfolgt, eine abschließende zweite Behandlungsstufe (BII), in der eine Wärmebehandlung zur Entfernung der Feuchte erfolgt. Es wird vorgeschlagen, dass als zweites Kunstharz, welches in der zweiten Applikationsstufe (All) auf das feuchte Imprägnat (3_{wet}) aufgebracht wird, ein säurehärtendes Amino-Formaldehyd-Harz, ein isocyanatvernetzendes Lacksystem oder eine Mischung derselben eingesetzt wird und dass in der abschließenden, zweiten Behandlungsstufe (BII) eine vollständige Aushärtung der Kunstharze erfolgt. Es wird auch eine abriebfeste Finishfolie beansprucht.

**„Verfahren zum Herstellen einer abriebfesten Folie
und nach diesem Verfahren herstellbare Finishfolie“**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer abriebfesten Folie, insbesondere zur Herstellung von Laminat-Fußbodenmaterialien oder abriebfesten Möbeloberflächen, umfassend folgende Verfahrensstufen:

- eine erste Applikationsstufe, in der ein Dekorpapier mit einer ein erstes Kunstharz enthaltenden Imprägnierung versehen wird,

- eine zweite Applikationsstufe, in der auf das feuchte Imprägnat eine Schicht aufgebracht wird, die ein zweites Kunstharz und partikelförmiges abriebminderndes Material enthält,

- eine erste Behandlungsstufe, in der eine Wärmebehandlung zur teilweisen Aushärtung der Kunstharze und zur teilweisen Entfernung der Feuchte aus dem feuchten beschichteten Imprägnat erfolgt,

- eine dritte Applikationsstufe, in der die Auftragung einer, ein drittes Kunstharz enthaltenden Deckschicht erfolgt,

- eine abschließende zweite Behandlungsstufe, in der eine Wärmebehandlung zur Entfernung der Feuchte erfolgt.

Des Weiteren betrifft die Erfindung eine abriebfeste Finishfolie, insbesondere zur nachträglichen Klebeverbindung mit einem Träger zur Herstellung eines Laminates, bestehend aus einem Papier, insbesondere aus einem Dekorpapier, und aus einer darauf abgeschiedenen, aus einem ausgehärteten Kunstharz bestehenden Deckschicht.

Aus der europäischen Patentschrift EP 1 068 394 B1 ist ein Verfahren zum Herstellen einer abriebfesten Folie, insbesondere zur Herstellung von Laminat-Fußbodenmaterialien oder abriebfesten Möbeloberflächen bekannt, bei dem in einer ersten Applikationsstufe ein Dekorpapier mit einer, ein erstes Kunstharz enthaltenden Imprägnierung versehen wird, in einer zweiten Applikationsstufe auf das feuchte Imprägnat eine Schicht aufgebracht wird, die ein zweites Kunstharz und partikelförmiges abriebminderndes Material enthält, und anschließend eine Wärmebehandlung erfolgt, welche eine Behandlungsstufe zur teilweisen Aushärtung der Kunstharze und zur teilweisen Entfernung der Feuchte aus dem feuchten beschichteten Imprägnat darstellt.

Das genannte Dokument bezieht sich im Besonderen auf ein Verfahren zum Imprägnieren von zum Herstellen hochabriebfester Laminat-Fußbodenmaterialien verwendeter Dekorpapiere, bei dem das Dekorpapier zunächst mit einem Aminoharz angefeuchtet und dadurch imprägniert wird, wobei die Menge des Harzes mittels Dosierwalzen geregelt wird, und wobei auf das angefeuchtete nasse Dekorpapier zusätzlich eine Schicht aus einem Aminoharz in spezieller Dispersion aufgedüst wird. Dabei beträgt die endgültige Flächenmasse - bezogen auf die Trockenmasse des Rohpapiers - 100 % bis 250 % und die Dispersion enthält partikelförmiges Abriebmaterial. Als apparative Ausrüstung zur Realisierung des Verfahrens ist nach einem Imprägnierwerk ein Standardimprägnierkanal der Firma VITS angeordnet, der ein Einschubwerk aufweist, welches seinerseits aus einer Breitstreckwalze, einer Umlenkwalze, einem Düsenspalt mit Auffangwanne, einem Dosierwalzenpaar sowie Drahtrakelwalzen besteht. Die Verwendung einer derartigen Vorrichtung ist beispielsweise in dem Fachartikel "New Method for ARP-Manufacturing" von E. Klas und W. Müller in den Proceedings des 2000 TAPPI Plastic Laminats Symposiums, S. 157 - 165 dargestellt, wobei die Abkürzung "ARP", die in der Fachwelt in letzter Zeit auch als Attribut für die verwendete Düse benutzt wird, für "Abrasion Resistant Prepreg" steht. Unter Prepreg ist dabei wiederum ein vorbehandeltes Material zu verstehen, das imprägniert und im Sinne der eingangs genannten Wärmebehandlung einer Vortrocknung und teilweisen Aushärtung unterworfen wurde.

Das Produkt des bekannten Verfahrens, ein Dekorpapier mit einer gleichmäßigen, ein Aminoharz mit partikelförmigem Siliciumcarbid, Korund oder Aluminiumoxid aufweisenden Beschichtung, die keine Zellulosederivate aufweist, kann - wie in der Pa-

tentschrift beschrieben - auf einer Kurztaktpresse bei 180 °C und Einhaltung einer Presszeit von 20 s auf eine HDF-Trägerplatte gepresst werden. Eine solche Platte wies nach einem Abriebtest entsprechend der Norm DIN EN 13329 einen Abriebwert von IP 12000 auf.

Der Abriebtest entsprechend der Norm DIN EN 13329 sieht vor, dass zwei mit Schmirgelpapierstreifen bestückte Reibräder in eine spezielle Prüfeinrichtung eingesetzt werden, in deren Halter die Prüfkörper eingespannt sind, wo sie durch die Reibräder beaufschlagt werden. Nach jeweils 100 Umdrehungen werden die Prüfkörper auf Abrieb überprüft und nach jeweils 200 Umdrehungen wird das Schmirgelpapier durch neues ersetzt. Die Prüfung wird so lange fortgesetzt, bis der sogenannte Anfangsabriebpunkt (IP) erreicht ist. Darunter versteht man den Punkt, an dem unter den in der Norm detailliert definierten Bedingungen erstmalig ein klar erkennbarer Durchrieb eines im Prüfkörper vorhandenen Dekordruckes auftritt. Die zum Erreichen dieses Punktes benötigte Anzahl von Umdrehungen wird aufgezeichnet und stellt ein Maß für die Abriebfestigkeit dar. Die Beständigkeit gegen Abrieb eines Laminatbodens wird dann in Abriebklassen gemäß der nachstehenden Tabelle angegeben.

Tabelle 1: Einteilung der Abriebklassen nach DIN EN 13329

Abriebklasse	Anforderung (IP-Wert) Anzahl Umdrehungen	Anwendung
AC1	mindestens 900	Schlafzimmer
AC2	mindestens 1500	Wohnzimmer
AC3	mindestens 2000	Diele Kleinbüro
AC4	mindestens 4000	Hotel
AC5	mindestens 6000	Kaufhaus

Eine ähnliche Klassifizierung findet sich auch in der Norm DIN EN 438 "Dekorative Hochdruck-Schichtpressstoffplatten (HPL) - Platten auf Basis härtbarer Harze (Schichtpressstoffe) - Teil 2: Bestimmung der Eigenschaften".

Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit des bekannten Produktes in der Presse ist dabei Folgendes zu beachten: Bei der Wärmebehandlung, die nach dem Aufbringen der zusätzlichen Aminoharzschicht mit dem partikelförmigen abriebmindernden Material erfolgt, handelt es sich einerseits um einen Trocknungsvorgang, bei dem das in der eingesetzten Harzmasse enthaltene Wasser entfernt wird, und andererseits gleichzeitig um einen Vorgang, bei dem die Polymerbildung, insbesondere durch Lösungspolykondensation, abläuft. Bei dieser Wärmebehandlung müssen die technologischen Parameter derart gewählt werden, dass keine vollständige Vernetzung der Monomere erfolgt, damit sich das beschichtete Imprägnat noch unter Druck und Hitze verformen und pressen lässt.

Bei Phenolharzen, die wie die Aminoharze, insbesondere Melamin-Formaldehyd- (MF) und Melamin-Harnstoff (Urea)-Formaldehyd (MUF) -Harze, durch Polykondensation unter Einsatz von Formaldehyd als einer der Hauptreaktanden gewonnen werden, entsteht in der gestuft ablaufenden Reaktion zunächst Resol, welches in organischen Lösungsmitteln löslich ist und als Gießharz verarbeitet wird. Aus dem Resol entsteht in der Wärme Resitol, welches unter Druck und Hitze noch verform- und pressbar ist, und dann durch weitere Kondensation das sehr harte, vernetzte, chemikalienresistente, isolierende Material Resit bildet. Bei der Herstellung der Aminoplaste wird zwar nicht begrifflich, wie bei den Phenoplasten, ein Resol-, Resitol- und Resitzustand unterschieden, jedoch werden auch die Aminoplaste zunächst als oligomere Präpolymere synthetisiert, die für die endgültige Verwendung vernetzt werden. Der Vernetzungsgrad, den das Harz im Endprodukt gemäß dem Verfahren nach der EP 1 068 394 B1 aufweisen muss, entspricht somit dem Resitolzustand eines Phenoplasts. In dem vorstehend zitierten Artikel ist dieser Zustand mit "B-stage" gekennzeichnet worden.

Zur besseren Verarbeitbarkeit auf der Presse werden gemäß der EP 1 068 394 B1 außerdem auch Fließhilfsstoffe, wie Polyglykolether, Epsilon-Caprolactam oder Butandiol, eingesetzt, die auch eine bessere Verteilung des partikelförmigen Materials bewirken sollen.

Ein bekanntes Verfahren der eingangs genannten Art ist in der DE 199 01 525 A1 beschrieben. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren zum Imprägnieren und Beschichten von Papier, welches zur Verwendung als Deckschicht von abriebfestem Laminat bestimmt ist, mit folgenden Verfahrensschritten:

a) eine durchlaufende Papierbahn wird zunächst mit Harz getränkt;
b) die Papierbahn wird einseitig mit einer Beschichtungsmasse versehen, welches ein flüssiges Harz und feinkörniges abrasives Material, insbesondere Korund, enthält;
c) die beschichtete Papierbahn wird getrocknet;
d) die Beschichtung wird mit einer Deckschicht aus flüssigem Harz bestrichen, welches von abrasiven Partikeln frei ist;
e) die Papierbahn wird erneut getrocknet.

Durch das bekannte Verfahren soll erreicht werden, dass durch das beschichtete Produkt bei einem nachfolgenden Heißpressen, kein überschneller Verschleiß an Werkzeugen und Maschinen verursacht wird.

Beide Arten von Folien – sowohl die, die in der EP 1 068 394 B1, als auch die, die in der DE 199 01 525 A1 beschrieben ist, sind zur unmittelbaren Weiterverarbeitung auf einer Presse bestimmt.

Es sind aber außer diesen Folien, die im Ergebnis der bekannten Verfahren entstehen, auch so genannte Finishfolien bekannt, die in Rollenform geliefert werden und die später nicht mittels einer Presse, sondern mit Hilfe eines Klebstoffs bzw. Leims mit geeigneten Trägern verbunden werden.

Bei diesen Finishfolien, wie sie exemplarisch in der DE 198 46 659 A1 beschrieben sind, welche im Hinblick auf das Produkt mit den eingangs genannten Merkmalen als gattungsbildend betrachtet wird, findet man zur Erhöhung der Kratzfestigkeit der Oberfläche eine aus einem härtbaren Kunstharz, wie einem Acrylat, bestehende partikelfreie oder höchstens Nanopartikel - also Teilchen in molekularer Größenordnung - enthaltende Schicht, für deren Zusammensetzung in der DE 198 46 659 A1 spezielle

Formulierungen und Modifikationen angegeben sind, welche durch eine Strahlungshärtung mit UV-Licht, polymerisiert werden. An einer solchen Schicht wird die Kratzfestigkeit, insbesondere nach der Norm DIN 53799, bestimmt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Finishfolie der eingangs genannten Art und ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit dem in technologisch wenig aufwändiger Weise eine Finishfolie der eingangs genannten Art herstellbar ist, wobei die Folie hinsichtlich ihrer Gebrauchseigenschaften den Anforderungen der Norm DIN EN 13329 genügen soll. Des Weiteren umfasst die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe dabei auch, dass es bei einer erfindungsgemäßen Finishfolie möglich sein soll, die Abriebfestigkeit auf einen gewünschten Wert variabel einstellen zu können.

Erfindungsgemäß wird dies im Hinblick auf das erfindungsgemäße Verfahren dadurch erreicht, dass als zweites Kunstharz, welches in der zweiten Applikationsstufe auf das feuchte Imprägnat aufgebracht wird, ein säurehärtendes Amino-Formaldehyd-Harz, ein isocyanatvernetzendes Lacksystem oder eine Mischung derselben eingesetzt wird und dass in der abschließenden zweiten Behandlungsstufe eine vollständige Aushärtung der Kunstharze erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise, wie nachfolgend noch im Einzelnen dargestellt wird, im kontinuierlichen Betrieb in einer einzigen Durchlauf-Anlage realisiert werden, wie diese – wie eingangs beschrieben - aus dem Stand der Technik bekannt ist.

Im Hinblick auf die erfindungsgemäße Finishfolie wird das der Erfindung zugrunde liegende Problem, dadurch gelöst, dass das Papier mit einer, ein erstes ausgehärtetes Kunstharz enthaltenden Imprägnierung versehen ist, dass auf dem Imprägnat unter der Deckschicht eine Schicht liegt, die ein zweites ausgehärtetes Kunstharz und partikelförmiges abriebminderndes Material enthält, und dass die aus einem ausgehärteten Kunstharz bestehende Deckschicht aus einem dritten Kunstharz gebildet ist.

Die erfindungsgemäße Finishfolie ist vorteilhafterweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar, wobei es möglich ist, in der zweiten Applikationsstufe den Anteil

des partikelförmigen abriebmindernden Materials und/oder die Auftragsmenge in der Schicht in Abhängigkeit von der zu erzielenden Abriebfestigkeit der Folie einzustellen. Durch die Aushärtung der Kunstharze ist die erfindungsgemäße Finishfolie für eine Weiterverarbeitung durch Verkleben bzw. Kaschieren mittels eines Kalanders ausgezeichnet prädestiniert, jedoch nicht mehr auf einer Heißpresse zu verarbeiten, weil gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren die bevorzugt als zweites und drittes Kunstharz eingesetzten Aminoharze, insbesondere durch Methylierung veretherte Melamin-Formaldehyd-Prekondensate bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur in Gegenwart saurer Katalysatoren zu nichtschmelzbaren Netzwerkpolymeren aushärten können. Gleiches trifft auch für ein isocyanatvernetzendes Lacksystem oder eine Mischung eines solchen Lacksystems mit den genannten Aminoharzen zu. Im letzteren Fall handelt es sich dann bei der Mischung insbesondere um einen so genannten Drei-Komponenten-Primer, der über zwei Härtungsmechanismen und mit zwei Arten von Härtern - bevorzugt in der Reihenfolge Säurehärtung mit nachfolgender Isocyanathärtung - ausgehärtet wird.

Weitere vorteilhafte Merkmale sind aus den Unteransprüchen und aus der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmen. Anhand eines durch die beiliegende Zeichnung veranschaulichten Ausführungsbeispiels wird die Erfindung näher erläutert.

Dabei zeigen:

Fig. 1 ein Fließdiagramm einer bevorzugten Ausführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen einer für die Produktion von Laminatmaterialien einsetzbaren abriebfesten Folie, insbesondere einer erfindungsgemäßen Finishfolie, und

Fig. 2 eine schematisierte Querschnittsdarstellung einer bevorzugten Ausführung einer erfindungsgemäßen Finishfolie.

In den beiden Figuren der Zeichnung sind dieselben bzw. einander entsprechende Teile stets auch mit den gleichen Bezugszeichen versehen, so dass sie in der Regel auch jeweils nur einmal beschrieben werden. Was das erfindungsgemäße Verfahren (Fig. 1) betrifft, so liegen nach den einzelnen dargestellten Verfahrensstufen die appli-

zierten Schichten noch nicht in der gleichen Form wie in der fertigen erfindungsgemäßen Finishfolie (Fig. 2) vor. In diesen Fällen, in denen sich in der Regel noch jeweils in der Schicht ein sehr viel höherer Feuchtegehalt als im Endprodukt findet, enthalten die entsprechenden Bezugszeichen in Fig. 1 jeweils zusätzlich den Index "wet", um den vorhandenen Unterschied zum fertigen Produkt zu markieren. Die vorgetrockneten Schichten, die nicht in der Zeichnung erscheinen, sind jedoch im nachfolgenden Text vereinfachend jeweils mit dem gleichen Bezugszeichen gekennzeichnet wie die Schichten nach der Haupttrocknung und Aushärtung.

Wie zunächst aus Fig. 1 hervorgeht, umfasst das erfindungsgemäße Verfahren in seiner bevorzugten Ausführung sechs Verfahrensstufen, von denen es sich bei der ersten Verfahrensstufe AI "Imprägnierung", der zweiten Verfahrensstufe AII "Deckstrich", der vierten Verfahrensstufe AIII "Lackauftrag" und der fünften Verfahrensstufe AIV "Unterstrich" um technologische Operationen handelt, in denen in oder auf das als Ausgangsmaterial eingesetzte Papier 1, insbesondere ein Dekorpapier 1, welches bedruckt oder unbedruckt sein kann, Kunstharze bzw. deren Mischungen appliziert werden und die daher als Applikationsstufen AI, AII, AIII, AIV bezeichnet werden. Die fünfte Verfahrensstufe (Applikationsstufe IV) ist dabei als optional zu betrachten. Bei der dritten Verfahrensstufe BI und der sechsten Verfahrensstufe BII handelt es sich um technologische Operationen, in denen keine Kunstharze bzw. deren Mischungen appliziert werden, sondern diese chemisch und physikalisch, insbesondere durch Wärmeeinwirkung, modifiziert werden und die daher hier als Behandlungsstufen BI, BII bezeichnet werden.

Das Fließbild in Fig. 1 veranschaulicht in Verbindung mit Fig. 2, dass gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen einer abriebfesten Folie 9, insbesondere einer erfindungsgemäßen Finishfolie 9, die zur Herstellung von Laminat-Fußbodenmaterialien eingesetzt werden kann, in der ersten Applikationsstufe AI ein Dekorpapier 1 mit einer, ein erstes Kunstharz enthaltenden, nicht näher dargestellten Imprägnierung 2_{wet} versehen wird. In einer zweiten Applikationsstufe AII wird dann auf das feuchte Imprägnat 3_{wet} eine Schicht 4_{wet} aufgebracht, die ein zweites Kunstharz sowie partikelförmiges abriebminderndes Material enthält. Anschließend erfolgt eine Wärmebehandlung, welche die erste Behandlungsstufe BI zur teilweisen Aushärtung der Kunst-

harze und zur teilweisen Entfernung der Feuchte aus dem feuchten beschichteten Imprägnat 5_{wet} darstellt.

In der dritten Applikationsstufe AIII, die sich an die Wärmebehandlung als erste Behandlungsstufe BI anschließt, erfolgt danach auf das wärmebehandelte Produkt 5, in dem die applizierten Kunstharze in zwischengetrockneter und teilvernetzter Form vorliegen, die Auftragung einer, ein drittes Kunstharz enthaltenden Deckschicht 6_{wet} (in ungetrockneter Form nicht separat dargestellt). Nach der optional vorhandenen vierten Applikationsstufe AIV, in der zusätzlich eine, ein viertes Kunstharz enthaltende Unterschicht 8_{wet} (ebenfalls in ungetrockneter Form nicht separat dargestellt) aufgetragen werden kann, erfolgt in einer abschließenden, zweiten Behandlungsstufe BII eine weitere Wärmebehandlung der so hergestellten, noch ungetrockneten Folie 9_{wet} zur vollständigen Aushärtung der Kunstharze und - bis auf einen tolerierbaren Restgehalt - vollständigen Entfernung der Feuchte. Die Folie 9 mit allen ihren Schichten Papier 1, Imprägnierung 2, partikelhaltige Schicht 4, partikelfreie Deckschicht 6 und partikelfreie Unterschicht 8 liegt damit in ihrer in Fig. 2 dargestellten endgültigen Form vor. Mit dem Bezugszeichen 3 ist dabei das Imprägnat aus dem Papier 1 und der Imprägnierung 2, mit dem Bezugszeichen 5 das nach der vierten Verfahrensstufe AIII vorliegende Zwischenprodukt aus dem Imprägnat 3 und der partikelhaltigen Schicht 4 und mit dem Bezugszeichen 7 das Zwischenprodukt bezeichnet, welches aus dem nach der vierten Verfahrensstufe AIII vorliegenden Zwischenprodukt 5 nach Auftragung der Deckschicht 6 vorliegt. Wenn die fünfte Verfahrensstufe AIV entfällt, stellt dieses Zwischenprodukt 7 bereits die fertige Finishfolie dar.

Zu den Verfahrensstufen im Einzelnen:

Bei dem in der ersten Applikationsstufe AI eingesetzten ersten Kunstharz kann es sich bevorzugt um ein Aminoharz handeln, welches insbesondere ein in flüssiger Form vorliegendes Harnstoff-Formaldehyd-Oligomer ist. Außerdem kann mit Vorteil vorgesehen sein, dass dem Aminoharz vor dem Imprägnieren eine Polymerdispersion aus einem oder mehreren Acrylat- oder Methacrylat-, Vinylacetat-Homopolymerisat(en) und/oder Styrol-Acrylat-, Styrol-Methacrylat-, Polybutadien-Styrol-Co-Polymer(en), vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 120 Masseteilen, besonders bevorzugt in einer Menge von 60

bis 100 Massenteilen, bezogen auf 100 Masseteile Aminoharz, zugemischt wird. Eine solche Polymerdispersion dient insbesondere zur Flexibilisierung des Tränkharzes.

Besonders bevorzugt kann eine wässrige, anionische Polymerdispersion eines acrylsäureesterhaltigen Copolymerisats als Polymerdispersion eingesetzt werden, die frei von Weichmachern und Lösemitteln ist und das behandelte Imprägnat 3_{wet} nicht nur flexibler, sondern auch höher adhäsiv für die in der nächsten Verfahrensstufe AII aufzutragende weitere Schicht 4_{wet} - insbesondere die nachfolgend beschriebene spezielle melaminhaltige Schicht 4_{wet}, macht, die sich dadurch besser applizieren lässt.

Außerdem kann dem Aminoharz vor dem Imprägnieren ein Härter zu Förderung der Vernetzung, insbesondere Ammonium- oder Magnesiumchlorid, Paratoluolsulfonsäure oder - bevorzugt - ein chloridfreier Härter auf der Basis einer wässrigen, im Wesentlichen neutral reagierenden Lösung anorganischer Salze im pH-Bereich von 6,8 bis 7,4, sowie gegebenenfalls ein Netzmittel zugemischt werden. Auch organische Salze können als Härter eingesetzt werden. Insbesondere mit den letztgenannten Härtern kann mit Vorteil eine variable Einstellung der Harzreaktivität erfolgen, wodurch – je nach Bedarf - unterschiedliche Vernetzungsgrade, sowie Werte der Aushärtung und Flexibilität erzielt werden können.

Insbesondere kann dem in der ersten Applikationsstufe AI eingesetzten Kunstharz vor dem Auftrag ein Tränkhilfsmittel, vorzugsweise ein anionisches Tensid, wie Diethylenglykol oder ein Fettalkoholglykolether, zugemischt werden. Dadurch wird in dem Kunstharzsystem eine Absenkung der Oberflächenspannung herbei geführt, ohne dass es jedoch dabei zu einer nennenswerten Schaumentwicklung kommt. Die Penetrationszeit des Harzes in die Poren des Papiers wird dadurch abgekürzt und die Homogenität der Imprägnierung begünstigt. Der Anteil des Tränkhilfsmittels für das in der ersten Applikationsstufe AI eingesetzte Kunstharz kann dabei optimalerweise - bezogen auf den Feststoffgehalt des ersten Kunstharzes bzw. Kunstharzgemisches - im Bereich von etwa 0,1 Ma.-% bis 0,6 Ma.-%, vorzugsweise von etwa 0,3 Ma.-% bis 0,5 Ma.-%, liegen.

In der ersten Applikationsstufe AI wird das Dekorpapier 1 zunächst mit der, das erste Kunstharz enthaltenden Imprägnierung 2_{wet} gesättigt, wobei insbesondere das Kunst-

harz zunächst an die Rückseite des Dekorpapiers 1 angespült wird, dann das Kunstharz ohne weitere Auftragung in einer sogenannten Atemstrecke in das Dekorpapier 1 penetriert. Danach wird das Dekorpapier 1 in einer Tauchstrecke nochmals mit dem ersten Kunstharz beladen. Durch diese Verfahrensweise wird ein optimal hoher Porenfüllungsgrad des Papiers 1 und eine hohe Gleichmäßigkeit der Imprägnierung 2_{wet} erreicht. Wie Fig. 1 zeigt, kann zur Realisierung dieser Verfahrensstufe ein übliches Imprägnierwerk eingesetzt werden, wobei die Menge des Harzes mittels Dosierwalzen geregelt wird.

Die Auftragsmenge für die Imprägnierung 2_{wet} sollte im Bereich von 10 bis 80 g/m^2, vorzugsweise im Bereich von 15 bis 35 g/m^2, liegen.

Für das vorstehend für die erste Applikationsstufe AI beschriebene erste Kunstharz sind mit Vorteil verschiedene Alternativen möglich.

So kann ein Gemisch aus einer wässrigen Dispersion eines Polymers auf der Basis von Acrylsäureester, Styrol und Melamin-Formaldehyd-Harz eingesetzt werden, wobei Härter auf der Basis anorganischer oder organischer Salze und Netzmittel zum Einsatz kommen können. Dadurch wird im Endprodukt eine hohe Chemikalienbeständigkeit erzielt.

Eine weitere Alternative besteht im Einsatz einer wässrigen Dispersion eines Polymers auf der Basis von Acrylsäureester, Styrol und Melamin-Formaldehyd-Harz und Harnstoff-Formaldehyd-Harz, wobei wiederum Härter auf der Basis anorganischer oder organischer Salze und ein Netzmittel zum Einsatz kommen können. Durch den Einsatz des Harnstoff-Formaldehyd-Harzes wird bei Wahrung der Produktqualität der Herstellungsaufwand gesenkt, da es sich um ein gegenüber Melamin-Formaldehyd-Harz kostengünstigeres Ausgangsprodukt handelt.

Eine dritte Alternative besteht darin, Mischungen aus einer modifizierten, insbesondere ungesättigten, Polycarbonsäure und einem mehrwertigen Alkohol als Vernetzerkomponente und/oder einer wässrigen Styrol-Acrylat-Dispersion modifiziert mit einer solchen Polycarbonsäure und einem mehrwertigen Alkohol als Vernetzerkomponente einzusetzen. Typisch für derartige Mischungen ist ein Feststoffanteil im Bereich von 45

bis 55 Prozent, vorzugsweise von etwa 50 Prozent, ein pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5, vorzugsweise von 3,5 und eine Viskosität im Bereich von 200 bis 1200 mPas (gemessen nach DIN EN ISO 53019). Bei derartigen Mischungen setzt vorteilhafterweise eine Filmbildung bereits bei Raumtemperatur ein. Während sie vor der Aushärtung noch thermoplastisch formbar sind, bilden sie nach der Aushärtung einen stabilen Verbund, dessen Eigenschaften von zähelastisch-duroplastisch bis hartduroplastisch eingestellt werden können. Es ist daher möglich, in den verschiedenen Verfahrensstufen eine gewünschte, insbesondere hohe, Folienflexibilität zu erzielen, die beim Lackierprozess (Verfahrensstufe AIII bzw. gegebenenfalls Verfahrensstufe AIV) von Vorteil ist sowie auch dann, wenn die Finishfolie 7/9 später auf einen Träger kaschiert werden soll. Beim Endprodukt wird somit das so genannte Postforming-Verhalten verbessert.

Außerdem ist es auch möglich, Mischungen aus einer modifizierten Polycarbonsäure und einem mehrwertigen Alkohol als Vernetzerkomponente und/oder einer wässrigen Styrol-Acrylat-Dispersion modifiziert mit einer Polycarbonsäure und einem mehrwertigen Alkohol als Vernetzerkomponente und einem Gemisch aus Harnstoff-Formaldehyd-Harz einzusetzen, wobei auch hier Härter auf der Basis anorganischer oder organischer Salze und Netzmittel zum Einsatz kommen können. Hiermit sind die gleichen Vorteile verbunden, die für die dritte Alternative beschrieben wurden.

Eine fünfte Alternative sieht die Verwendung von Mischungen aus einer modifizierten Polycarbonsäure und einem mehrwertigen Alkohol als Vernetzerkomponente und/oder einer wässrigen Styrol-Acrylat-Dispersion, modifiziert mit einer Polycarbonsäure und einem mehrwertigen Alkohol als Vernetzerkomponente und einem Gemisch aus Melamin-Formaldehyd-Harz vor – ebenfalls mit Härtern auf der Basis anorganischer oder organischer Salze sowie Netzmitteln. Der Einsatz dieses Kunstharzes stellt eine Optimierungslösung im Hinblick auf die Produkteigenschaften Flexibilität und Chemikalienbeständigkeit dar. Je nachdem, wie hoch der Anteil der spezifisch in der ersten Alternative und in der dritten Alternative allein vorgesehenen Komponenten ist, kann dass Eigenschaftsbild der Finishfolie 7/9 mehr in Richtung höhere Chemikalienbeständigkeit bei moderater Flexibilität oder mehr in Richtung höhere Flexibilität bei moderater Chemikalienbeständigkeit verschoben werden.

Des Weiteren können mit Vorteil Mischungen aus einer modifizierten Polycarbonsäure und einem mehrwertigen Alkohol als Vernetzerkomponente und/oder einer wässrigen Styrol-Acrylat-Dispersion, modifiziert mit einer Polycarbonsäure und einem mehrwertigen Alkohol als Vernetzerkomponente sowie einem Gemisch aus Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Härter (wie genannt) und Netzmitteln als erstes Kunstharz eingesetzt werden. Mit der teilweisen Substitution des Melamin-Formaldehyd-Harzes durch Harnstoff-Formaldehyd-Harz sind die gleichen herstellungstechnischen Vorteile verbunden, die schon für die zweite Alternative genannt wurden.

Es kann auch ein Gemisch aus Harnstoff-Formaldehyd-Harz mit den genannten Härtern und Netzmitteln als erstes Kunstharz eingesetzt werden. Diese Alternative stellt die kostengünstigste Variante dar.

Ebenso ist es möglich, ein Gemisch aus Melamin-Formaldehyd-Harz mit den genannten Härtern und Netzmitteln als erstes Kunstharz einzusetzen, wodurch in der Finishfolie 7/9 vorteilhafterweise ein hoher Vernetzungsgrad und eine hohe Beständigkeit erzielt werden können.

Eine neunte Alternative besteht darin, ein Gemisch aus Melamin-Formaldehyd-Harz und Harnstoff-Formaldehydharz mit den genannten Härtern und Netzmitteln als erstes Kunstharz einzusetzen. Der Einsatz dieses Kunstharzes stellt eine Optimierungslösung im Hinblick auf die jeweils bei den beiden vorhergehenden Alternativen als vorteilhaft beschriebenen Eigenschaften - geringer Herstellungsaufwand / hoher Vernetzungsgrad und hohe Beständigkeit - des Endproduktes dar.

Das in der zweiten Applikationsstufe AII eingesetzte zweite Kunstharz ist erfindungsgemäß ebenfalls ein Aminoharz, insbesondere ein in flüssiger Form vorliegendes methyliertes Melamin-Formaldehyd-Oligomer. Die in Lackform vorliegende Kunstharzmischung kann dabei des Weiteren insbesondere 2-Butoxiethanol und nur sehr geringe Anteile (< 1 Ma.-%) an freiem Formaldehyd enthalten. In der fertigen Finishfolie 7/9 bewirkt ein solches Lacksystem vorteilhafterweise eine hohe Chemikalienresistenz, eine gute Haftung auf den anderen Schichten und eine niedrige Formaldehydemission.

Bei der Verarbeitung zeichnet sich das System durch einen guten Verlauf auf der zu beschichtenden Oberfläche aus.

Zu dem erfindungsgemäßen Verfahren ist dabei generell zu bemerken, dass in allen Applikationsstufen AI, AII, AIII, AIV eine jeweilige Viskosität, insbesondere eine für die Imprägnierung und/oder Auftragung notwendige oder optimale Viskosität, des ersten, zweiten, dritten und/oder vierten Kunstharzes vorteilhafterweise durch die Zumischung von Wasser eingestellt werden kann.

Bei dem in der zweiten Applikationsstufe AII eingesetzten partikelförmigen abriebmindernden Material kann es sich bevorzugt um Korund, Siliciumdioxid oder auch um Siliciumcarbid handeln.

Dieses Material kann insbesondere mit einer Korngrößenverteilung F 220 nach dem Standard der FEPA (Fédération Européene des Fabricants de Produits Abrasifs) für Schleifkörnungen zur Anwendung kommen. Der mittlere Wert der Korngröße liegt bei dieser Korngrößenverteilung im Bereich von etwa 59 µm. Es wäre jedoch auch möglich, die Körnungen F 180, F 230, F 240, F 280, F 320, F 360 und F 400 nach dem FEPA-Standard oder anderen Standards (JIS R 6001, ANSI) unterliegende vergleichbare Körnungen einzusetzen oder durch Mischen zweier dieser Körnungen eine bimodale Korngrößenverteilungskurve zu bilden, um eine höhere Packungsdichte der Körner zu erzielen.

Der Anteil des partikelförmigen abriebmindernden Materials und/oder die Auftragsmenge in der Schicht 4_{wet} kann dabei vorteilhafterweise in Abhängigkeit von einer zu erzielenden Abriebfestigkeit (Tabelle 1) der Folie 7, 9 eingestellt werden. Je höher die zu erzielende Abriebfestigkeit sein soll, desto größer muss der Anteil des partikelförmigen abriebmindernden Materials und/oder die Auftragsmenge in der Schicht 4_{wet} gewählt werden. Dieser Anteil des partikelförmigen abriebmindernden Materials kann - bezogen auf 100 Masseteile des zweiten Kunstharzes bzw. Kunstharzgemisches - im Bereich von 15 bis 80 Masseteilen, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 60 Masseteilen, liegen.

Für das vorstehend genannte harte partikelförmige Material - Korund, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid – ist es auch möglich, eine vollständige oder teilweise Substitution durch Glasperlen vorzunehmen, deren Anteile und mittlere Durchmesser im gleichen Bereich liegen können, wie die der substituierten Hartstoffe. Der Herstellungsaufwand wird dadurch gesenkt, weil die Glasperlen ein kostengünstigeres Material darstellen, also selbst mit geringerem technologischen Aufwand herstellbar sind. Außerdem können die Glasperlen als Mattierungsmittel fungieren.

In der zweiten Applikationsstufe AII, die - wie bereits erwähnt - auch als Deckstrich bezeichnet werden kann, kann der Auftrag der Schicht 4_{wet} mittels einer Düse auf die Oberseite des feuchten Imprägnats 3_{wet} erfolgen, wobei die Auftragsmenge - vorzugsweise im Bereich von 20 bis 100 g/m^2 liegend - mit Hilfe von Dosierwalzen geregelt wird. Hierbei kann mit Vorteil die eingangs beschriebene, unter dem Namen ARP-Düse bekannte Vorrichtung zum Einsatz kommen.

Zur Förderung der Vernetzung kann dem in der zweiten Applikationsstufe AII eingesetzten Kunstharz wiederum vor dem Auftrag ein Härter, insbesondere ein Härter auf der Basis organischer Säuren, zugemischt werden. Für diese erfindungsgemäß vorgesehene Säurehärtung (SH) kann beispielsweise ein Gemisch aus p-Toluolsulfonsäure, die Schwefelsäure in einem Anteil bis zu maximal 5 % enthalten kann, 2-Butoxiethanol und Ammoniaklösung zum Einsatz kommen.

Bei einem Härter auf der Basis von Paratoluolsulfonsäure kann es sich beispielsweise auch um eine farblose, mit Wasser und N-Oktanol mischbare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 100 °C handeln, die Paratoluolsulfonsäure im Bereich von 35 bis 65 Prozent enthält und bei 20 °C eine Dichte im Bereich von 1,05 bis 1,25 g/cm^3 und eine Viskosität im Bereich von 8 bis 28 s (gemessen nach DIN EN ISO 2431 mit einem 4-mm-DIN-Auslaufbecher) und einen pH-Wert von 1 aufweist.

Anstelle oder gemeinsam mit dem kostengünstigeren säurehärtenden Aminoharz-Lacksystem als Foliendeckstrich kann erfindungsgemäß auch ein isocyanatvernetzendes Lacksystem eingesetzt werden. Dadurch wird je nach der Höhe des substituierenden Anteils eine vergleichsweise höhere Abriebfestigkeit, eine noch stärker verringerte Formaldehyd-Emission, eine verbesserte Chemikalienbeständigkeit und

eine erhöhte Folienflexibilität erzielt. Außerdem ist eine deutlich bessere und lösungsmittelfreie Reinigung der Lackieranlage möglich.

Isocyanatvernetzende Lacksysteme sind Zwei-Komponenten-Systeme, die aus einem Stammlack oder Primer, beispielsweise einem hydroxylgruppenhaltigen Acrylharz oder einem Polydiol, wie 2,2'-(Etherdioxy-)diethanol, oder einem methyloliertem bzw. verethertem Melaminharz oder einem Gemisch aus diesen Substanzen und einer Härterlösung bestehen. Als eine solche Härterlösung kann beispielsweise mit Vorteil ein Gemisch eingesetzt werden, das zu 80 Prozent aus einem aliphatischen Polyisocyanat und zu 20 Prozent aus Propylenkarbonat besteht.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich, wenn eine Mischung der Lacksysteme erfolgt, um einen Drei-Komponenten-Primer als schichtbildendem Material, der über zwei Härtungsmechanismen und mit zwei Arten von Härtern ausgehärtet wird.

Die jeweiligen Anteile der Härter können dabei - bezogen auf 100 Masseteile des zweiten Kunstharzes - im Bereich von 1 bis 40 Masseteilen, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10 Masseteilen, liegen, wobei bei einer Isocyanathärtung bereits geringere Anteile als bei einer Säurehärtung für eine vollständige Vernetzung ausreichend sind.

Anschließend erfolgt in der dritten Verfahrensstufe, welche die erste Behandlungsstufe BI darstellt, die Wärmebehandlung. Diese dient zur teilweisen Aushärtung der Kunstharze (erstes und zweites Kunstharz) und zur teilweisen Entfernung der Feuchte aus dem feuchten beschichteten Imprägnat 5_{wet}. Dazu kann im Sinne einer schonenden Behandlung, jedoch effizienten und präzisen Arbeitsweise ein kontinuierlich arbeitender Konvektions-Bandtrockner, insbesondere ein Schwebelufttrockner mit einer Zeit-, Temperatur- und Umluftsteuerung, eingesetzt werden.

Durch den Einsatz der vorstehend beschriebenen Härter verkürzt sich dabei die notwendige Behandlungszeit in dem Trockner. Sie kann bei einer Temperatur im Bereich von 80 °C bis 180 °C, insbesondere im Bereich von 100 °C bis 140 °C, kleiner als zwei, vorzugsweise kleiner als eine Minute sein. Entsprechend hoch kann unter Berücksichtigung der Länge der Trockenstrecke die Band- bzw. Durchlaufgeschwindigkeit durch den Trockner eingestellt werden.

Bei dem in der dritten Applikationsstufe AIII eingesetzten dritten Kunstharz kann es sich mit Vorteil ein ähnliches Aminoharz wie in der zweiten Applikationsstufe AII, also insbesondere um ein in flüssiger Form vorliegendes methyliertes Melamin-Formaldehyd-Oligomer und/oder ein isocyanatvernetztendes Lacksystem, handeln. Dieses kann jedoch zur Erzielung einer besonderen Oberflächengüte, insbesondere eines gewünschten Glanzgrades modifiziert werden. Auch ein Härter kann hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seines Anteils in Analogie zur zweiten Applikationsstufe AII eingesetzt werden.

In der dritten Applikationsstufe AIII kann dem Kunstharz bevorzugt auch ein Benetzungsmittel zugesetzt werden, welches auch das Verlaufen des Harzes auf der zu beschichtenden Oberfläche fördert. Das Benetzungsmittel wirkt dabei insbesondere sowohl auf die Oberflächenglätte als auch auf die Oberflächenspannung. Als ein solches Benetzungsmittel kann für das beschriebene Kunstharz mit Vorteil Dipropylenglykolmethylether eingesetzt werden, der auch die Porenausbildung reduzieren kann. Die entsprechende Einsatzmenge kann dabei - bezogen auf das Kunstharz - bis zu etwa 1 Ma.-% betragen, kann aber auch kleiner sein als 0,5 Ma.-% und insbesondere bei 0,1 bis 0,2 Ma.-%, liegen.

In der dritten Applikationsstufe AIII, die - wie in Fig. 1 gezeigt und bereits erwähnt - auch kurz als Lackauftrag bezeichnet werden kann, kann die Schicht 6_{wet} des Kunstharzes mittels einer Rasterwalze auf die Oberseite der vorgetrockneten partikelhaltigen Schicht 4 erfolgen, wobei die Auftragsmenge, welche im Bereich von 2 bis 50 g/m^2, insbesondere im Bereich von 15 bis 35 g/m^2, liegen kann, durch eine Näpfchengröße, durch eine Laufgeschwindigkeit der Rasterwalze und/oder durch den Feststoffgehalt des Kunstharzes eingestellt werden. Hierzu ist auch zu bemerken, dass die angegebenen Grammaturen der Schichten sich jeweils auf den Trockenzustand beziehen, wobei davon ausgegangen wird, dass in diesem Trockenzustand noch eine Restfeuchte von 2 bis 4 % vorliegen kann.

Alternativ zur Rasterwalze können auch andere in der Lackiertechnik übliche Auftragsverfahren, wie Walzenstuhlauftragswerke, Glattwalzenauftragswerke oder

Meyerbar-Rakelsysteme bzw. sogenannte Druckkammerrakelsysteme, eingesetzt werden

Wenn gewünscht, kann in einer fünften Verfahrensstufe, die in Fig. 1 als Applikationsstufe IV bezeichnet ist, ein sogenannter Unterstrich erfolgen. Auch hier kann die Schicht 8_{wet} des fünften Kunstharzes mittels einer Rasterwalze - jedoch auf die vorgetrocknete Unterseite 2 der beschichteten und lackierten Imprägnats 7_{wet} - erfolgen, wobei wiederum die Auftragsmenge – vorzugsweise mit einer Grammatur im Bereich von 1 bis 20 g/m^2 - durch die Näpfchengröße, durch die Laufgeschwindigkeit der Rasterwalze und durch den Feststoffgehalt des Kunstharzes eingestellt werden kann. Als fünftes Kunstharz kann dabei mit Vorteil eine Polymerdispersion, wie sie für die erste Applikationsstufe als Kunstharz-Mischungsbestandteil beschrieben wurde, bevorzugt eine wässrige, anionische Polymerdispersion eines acrylsäureesterhaltigen Copolymerisats, eingesetzt werden. Auch dem vierten Kunstharz kann bevorzugt ein Netzmittel beigemischt werden. Die durch den Unterstrich in der Unterschicht 8 der Finishfolie 9 gegenüber der Imprägnierschicht 2 erhöhte Adhäsivität begünstigt bei einer späteren Weiterverarbeitung der Finishfolie 9 eine bessere Klebefähigkeit eines aufgetragenen Klebstoffs.

Für die sich an die vierte oder an die fünfte Verfahrensstufe in der zweiten Behandlungsstufe BII anschließende Wärmebehandlung kann wiederum - wie in der ersten Behandlungsstufe BI - ein kontinuierlich arbeitender Konvektions-Bandtrockner mit Zeit-, Temperatur- und Umluftsteuerung, eingesetzt werden. Dabei kann erreicht werden, dass eine Behandlungszeit in der zweiten Behandlungsstufe BII bei einer Temperatur im Bereich von 90 °C bis 205 °C, insbesondere im Bereich von 140 °C bis 195 °C, kleiner ist als 60, vorzugsweise kleiner ist als 30 Sekunden. Diese weitere Wärmebehandlung führt zur vollständigen Aushärtung aller eingesetzten Kunstharze und Entfernung der Feuchte.

Die fertige Folie bzw. Finishfolie 7, 9 kann abschließend noch in der Fertigungslinie aufgerollt und in dieser Rollenform transportiert und ausgeliefert werden.

Wie schon aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, ist die vorliegende Erfindung nicht auf das dargestellte Ausführungsbeispiel beschränkt, sondern umfasst alle

im Sinne der Erfindung gleichwirkenden Mittel und Maßnahmen. So fällt es beispielsweise auch in den Rahmen der Erfindung, wenn das jeweilige Behandlungsprodukt nach der ersten Behandlungsstufe BI und/oder der zweiten Behandlungsstufe BII im Anschluss an die Wärmebehandlung gekühlt wird.

Der Begriff "Dekorpapier" für das in der ersten Applikationsstufe AI eingesetzte Dekorpapier 1 ist hinsichtlich seiner möglichen Grammatur weit auszulegen. So kann diese im Bereich von 15 bis 140 g/m^2 liegen, und auch für von diesem Wert abweichende spezifische Flächengewichte erscheint eine prinzipielle Eignung des erfindungsgemäßen Verfahrens gegeben. Unter diesem Aspekt ist für die Beharzung bei der Imprägnierung zu erwähnen, dass die spezifischen Flächengewichte des aufgetragenen Kunstharzes im vorstehend angegebenen Bereich bezogen auf die genannte anfängliche Grammatur des Dekorpapiers 1 vorzugsweise etwa bei 50 bis 70 % liegen sollten.

Alternativ zur beschriebenen Verfahrensweise kann ein sogenanntes Vorimprägnat eingesetzt werden, wobei in diesem Fall die erste Applikationsstufe AI (Imprägnierung) vollkommen entfällt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können - wie dies auch aus Fig. 1 hervorgeht - die vierte Verfahrensstufe AIII und die fünfte Verfahrensstufe AIV gleichzeitig oder geringfügig zeitversetzt in einer einzigen apparativen Einheit, wie einem Mitteltränkwerk realisiert werden. Die als Auftragselemente dienenden Rasterwalzen können darin jeweils entsprechend ihrer Funktion als obere und als untere Rasterwalze angeordnet sein.

Ferner ist die Erfindung nicht auf die in den unabhängigen Ansprüchen definierten Merkmalskombinationen beschränkt, sondern kann auch durch jede beliebige andere Kombination von bestimmten Merkmalen aller insgesamt offenbarten Einzelmerkmale definiert sein. Dies bedeutet, dass grundsätzlich praktisch jedes Einzelmerkmal der unabhängigen Ansprüche weggelassen bzw. durch mindestens ein an anderer Stelle der Anmeldung offenbartes Einzelmerkmal ersetzt werden kann. Insofern sind die Ansprüche lediglich als ein erster Formulierungsversuch für eine Erfindung zu verstehen.

Bezugszeichen

1	Papier (Dekorpapier)
2	Imprägnierschicht
2_{wet}	Imprägnierschicht, ungetrocknet
3	Imprägnat aus 1 und 2
3_{wet}	Imprägnat, ungetrocknet
4	partikelhaltige Schicht
4_{wet}	partikelhaltige Schicht, ungetrocknet
5	Zwischenprodukt aus 3 und 4
5_{wet}	Zwischenprodukt aus 3_{wet} und 4_{wet}
6	Deckschicht
6_{wet}	Deckschicht, ungetrocknet
7	Zwischenprodukt aus 5 und 6
7_{wet}	Zwischenprodukt aus 5 und 6_{wet}
8	Unterschicht
8_{wet}	Unterschicht, ungetrocknet
9	Folie (Finishfolie)
9_{wet}	Folie (Finishfolie), ungetrocknet

AI	Applikationsstufe I
AII	Applikationsstufe II
AIII	Applikationsstufe III
AIV	Applikationsstufe IV
BI	Behandlungsstufe I
BII	Behandlungsstufe II

Ansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer abriebfesten Folie (7, 9), insbesondere zur Herstellung von Laminat-Fußbodenmaterialien oder abriebfesten Möbeloberflächen, umfassend folgende Verfahrensstufen:

- eine erste Applikationsstufe (AI), in der ein Dekorpapier (1) mit einer ein erstes Kunstharz enthaltenden Imprägnierung (2) versehen wird,

- eine zweite Applikationsstufe (AII), in der auf das feuchte Imprägnat (3_{wet}) eine Schicht (4_{wet}) aufgebracht wird, die ein zweites Kunstharz und partikelförmiges abriebminderndes Material enthält,

- eine erste Behandlungsstufe (BI), in der eine Wärmebehandlung zur teilweisen Aushärtung der Kunstharze und zur teilweisen Entfernung der Feuchte aus dem feuchten beschichteten Imprägnat (5_{wet}) erfolgt,

- eine dritte Applikationsstufe (AIII), in der die Auftragung einer, ein drittes Kunstharz enthaltenden Deckschicht (6_{wet}) erfolgt,

- eine abschließende zweite Behandlungsstufe (BII), in der eine Wärmebehandlung zur Entfernung der Feuchte erfolgt,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass als zweites Kunstharz, welches in der zweiten Applikationsstufe (AII) auf das feuchte Imprägnat (3_{wet}) aufgebracht wird, ein säurehärtendes Amino-Formaldehyd-Harz, ein isocyanatvernetzendes Lacksystem oder eine Mischung derselben eingesetzt wird und

dass in der abschließenden, zweiten Behandlungsstufe (BII) eine vollständige Aushärtung der Kunstharze erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das in der ersten Applikationsstufe (AI) eingesetzte erste Kunstharz ein Aminoharz, insbesondere ein in flüssiger Form vorliegendes Harnstoff-Formaldehyd-Oligomer und/oder Melamin-Formaldehyd-Oligomer, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass dem in der ersten Applikationsstufe (AI) eingesetzten Kunstharz vor dem Imprägnieren eine Polymerdispersion aus einem oder mehreren Acrylat- oder Methacrylat-, Vinylacetat-Homopolymerisat(en) und/oder Styrol-Acrylat-, Styrol-Methacrylat-, Polybutadien-Styrol-Co-Polymer(en), vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 120 Masseteilen, besonders bevorzugt in einer Menge von 60 bis 100 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile Aminoharz, zugemischt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das in der ersten Applikationsstufe (AI) eingesetzte Kunstharz eine Mischung aus einer modifizierten Polycarbonsäure und einem mehrwertigen Alkohol als Vernetzerkomponente und/oder eine wässrige Styrol-Acrylat-Dispersion, modifiziert mit einer Polycarbonsäure und einem mehrwertigen Alkohol als Vernetzerkomponente enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass dem in der ersten Applikationsstufe (AI) eingesetzten Kunstharz vor dem Imprägnieren ein Härter zur Förderung der Vernetzung, insbesondere Ammonium- oder Magnesiumchlorid, Paratoluolsulfonsäure oder bevorzugt ein chloridfreier Härter auf der Basis einer wässrigen Lösung anorganischer Salze im pH-Bereich von 6,8 bis 7,4, zugemischt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass dem in der ersten Applikationsstufe (AI) eingesetzten Kunstharz vor dem Auftrag ein Tränkhilfsmittel, insbesondere ein anionisches Tensid, wie Diethylenglykol oder ein Fettalkoholglykolether, zugemischt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Anteil des Tränkhilfsmittels für das in der ersten Applikationsstufe (AI) eingesetzte Kunstharz - bezogen auf den Feststoffgehalt des ersten Kunstharzes bzw. Kunstharzgemisches - im Bereich von etwa 0,1 Ma.-% bis 0,6 Ma.-%, vorzugsweise von etwa 0,3 Ma.-% bis 0,5 Ma.-%, liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass eine jeweilige Viskosität, insbesondere eine für die Imprägnierung und/oder Auftragung notwendige oder optimale Viskosität, des ersten, zweiten, dritten und/oder vierten Kunstharzes durch die Zumischung von Wasser eingestellt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass in der ersten Applikationsstufe (AI) das Dekorpapier (1) mit der, das erstes Kunstharz enthaltenden Imprägnierung (2_{wet}) gesättigt wird, wobei insbesondere das Kunstharz zunächst an die Rückseite des Dekorpapiers (1) angespült wird, dann das Kunstharz ohne weitere Auftragung in das Dekorpapier (1) penetriert, und schließlich das Dekorpapier (1) in einer Tauchstrecke nochmals mit dem ersten Kunstharz beladen wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass in der ersten Applikationsstufe (AI) eine Auftragsmenge zur Herstellung der, das erste Kunstharz enthaltenden Imprägnierung (2) mit Hilfe von Dosierwalzen geregelt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das in der zweiten Applikationsstufe (AII) eingesetzte zweite Kunstharz und/oder das in der dritten Applikationsstufe (AIII) eingesetzte dritte Kunstharz ein in flüssiger Form vorliegendes methyliertes Melamin-Formaldehyd-Oligomer enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das in der zweiten Applikationsstufe (AII) eingesetzte zweite Kunstharz und/oder das in der dritten Applikationsstufe (AIII) eingesetzte dritte Kunstharz ein in flüssiger Form vorliegendes hydroxygruppenhaltiges Acrylharz oder ein Polydiol, wie 2,2'-(Etherdioxy-)diethanol, oder ein methyloliertes bzw. verethertes Melaminharz oder ein Gemisch aus diesen Substanzen enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das in der zweiten Applikationsstufe (AII) eingesetzte partikelförmige abriebmindernde Material Korund, Siliciumdioxid oder Siliciumcarbid, insbesondere mit einer Korngrößenverteilung F 220 nach FEPA Standard, ist oder aus Glasperlen im gleichen Korngrößenbereich besteht.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass in der zweiten Applikationsstufe (AII) der Auftrag der Schicht (4_{wet}) mittels einer Düse auf die Oberseite des feuchten Imprägnats (3_{wet}) erfolgt und die Auftragsmenge mit Hilfe von Dosierwalzen geregelt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass in der zweiten Applikationsstufe (AII) der Anteil des partikelförmigen abriebmindernden Materials und/oder die Auftragsmenge in der Schicht (4_{wet}) in Abhängigkeit von einer zu erzielenden Abriebfestigkeit der Folie (7, 9) eingestellt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Anteil des partikelförmigen abriebmindernden Materials - bezogen auf 100 Masseteile des zweiten Kunstharzes - im Bereich von 15 bis 80 Masseteilen, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 60 Masseteilen, liegt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Auftragsmenge in der Schicht (4_{wet}), die in der zweiten Applikationsstufe (AII) aufgebracht wird, im Bereich von 20 bis 100 g/m^2 liegt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass dem in der zweiten Applikationsstufe (AII) eingesetzten Kunstharz und/oder dem in der dritten Applikationsstufe (AIII) eingesetzten Kunstharz vor dem Auftrag ein Härter zur Förderung der Vernetzung, insbesondere ein Härter auf der Basis organischer Säuren und/oder auf der Basis von Isocyanat, zugemischt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Anteil des Härters des in der zweiten Applikationsstufe (AII) und/oder in der dritten Applikationsstufe (AIII) eingesetzten Kunstharzes jeweils bezogen auf 100 Masseteile des Kunstharzes im Bereich von 1 bis 40 Masseteilen, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10 Masseteilen, liegt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass für die in der ersten Behandlungsstufe (BI) und in der zweiten Behandlungsstufe (BII) ablaufenden Wärmebehandlungen jeweils ein kontinuierlich arbeitender Konvektions-Bandtrockner, insbesondere ein Schwebelufttrockner mit einer Zeit-, Temperatur- und Umluftsteuerung, eingesetzt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, dass eine Behandlungszeit in der ersten Behandlungsstufe (BI) bei einer Temperatur im Bereich von 80 °C bis 180 °C, insbesondere im Bereich von 100 °C bis 140 °C, kleiner ist als zwei, vorzugsweise kleiner ist als eine Minute.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, dass dem in der dritten Applikationsstufe (AIII) eingesetzten Kunstharz vor dem Auftrag ein Benetzungsmittel, insbesondere Dipropylenglykolmethylether, zugemischt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Netzmittels für das in der dritten Applikationsstufe (AIII) eingesetzte Kunstharz - bezogen auf die Menge des Kunstharzes - weniger als 1,0 Ma.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Ma.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,2 Ma.-%, beträgt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, dass in der dritten Applikationsstufe (AIII) die Schicht (6_{wet}) des dritten Kunstharzes mittels einer Rasterwalze, insbesondere mittels einer in einem Mitteltränkwerk angeordneten oberen Rasterwalze, oder mit einem Walzenstuhl- oder Glattwalzenauftragswerk oder mit einem Meyerbar- oder Druckkammerrakelsystem, auf die Oberseite der vorgetrockneten partikelhaltigen Schicht (4) aufgetragen wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24,
dadurch gekennzeichnet, dass in der vierten Applikationsstufe (AIV) die Schicht (8_{wet}) des vierten Kunstharzes mittels einer Rasterwalze, insbesondere mittels einer in einem Mitteltränkwerk angeordneten unteren Rasterwalze, vorzugsweise mit einer Grammatur im Bereich von 1 bis 20 g/m^2, auf die Unterseite der vorgetrockneten Imprägnierung (2) aufgetragen wird.

26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die durch die Rasterwalze(n) applizierte Auftragsmenge des dritten und/oder vierten Kunstharzes durch eine Näpfchengröße, eine Laufgeschwindigkeit der Rasterwalze und/oder durch den Feststoffgehalt des Kunstharzes eingestellt wird.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Auftragsmenge in der Schicht (6_{wet}), die in der dritten Applikationsstufe (AIII) aufgebracht wird, im Bereich von 2 bis 50 g/m^2 , insbesondere im Bereich von 15 bis 35 g/m^2, liegt.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das in der vierten Applikationsstufe (AIV) eingesetzte Kunstharz eine Polymerdispersion aus einem oder mehreren Acrylat- oder Methacrylat-, Vinylacetat-Homopolymerisat(en) und/oder Styrol-Acrylat-, Styrol-Methacrylat-, Polybutadien-Styrol-Co-Polymer(en), vorzugsweise eine wässrige, anionische Polymerdispersion eines acrylsäureesterhaltigen Copolymerisats, ist.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass dem in der vierten Applikationsstufe (AIV) eingesetzten Kunstharz vor dem Auftrag ein Härter zur Förderung der Vernetzung, insbesondere Ammonium- oder Magnesiumchlorid, Paratoluolsulfonsäure oder bevorzugt ein chloridfreier Härter auf der Basis einer wässrigen Lösung anorganischer Salze im neutralen pH-Bereich zugemischt wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass eine Behandlungszeit in der zweiten Behandlungsstufe (BII) bei einer Temperatur im Bereich von 90 °C bis 205 °C, insbesondere im Bereich von 140 °C bis 195 °C, kleiner ist als 60, vorzugsweise kleiner ist als 30 Sekunden.

31. Abriebfeste Finishfolie (7, 9), insbesondere zur nachträglichen Klebeverbindung mit einem Träger zur Herstellung eines Laminates, bestehend aus einem Papier (1), insbesondere aus einem Dekorpapier (1), und aus einer darauf abgeschiedenen, aus einem ausgehärteten Kunstharz bestehenden Deckschicht (6), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Papier (1) mit einer, ein erstes ausgehärtetes Kunstharz enthaltenden Imprägnierung (2) versehen ist, dass auf dem Imprägnat (3) oder einem Vorimprägnat unter der Deckschicht (6) eine Schicht (4) liegt, die ein zweites ausgehärtetes Kunstharz und partikelförmiges abriebminderndes Material enthält, und dass die aus einem ausgehärteten Kunstharz bestehende Deckschicht (6) aus einem dritten Kunstharz gebildet ist.

32. Finishfolie (7, 9) nach Anspruch 31, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h einen Herstellungsprozess in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30.

33. Laminat, umfassend einen Träger und eine abriebfeste Finishfolie (7, 9) nach Anspruch 31 oder 32, wobei die Finishfolie (7, 9) durch ein Verkleben mittels eines Leims oder durch ein Aufkaschieren mittels eines Kalanders mit dem Träger verbunden ist.

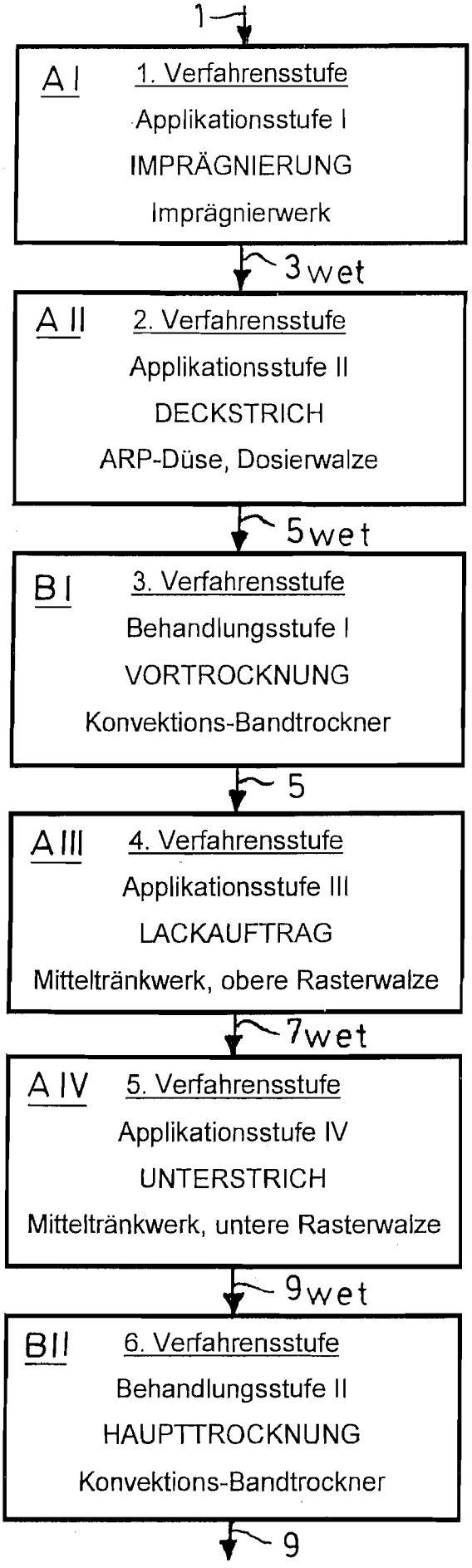

1
A I
1. Verfahrensstufe
Applikationsstufe I
IMPRÄGNIERUNG
Imprägnierwerk
3 wet
A II
2. Verfahrensstufe
Applikationsstufe II
DECKSTRICH
ARP-Düse, Dosierwalze
5 wet
B I
3. Verfahrensstufe
Behandlungsstufe I
VORTROCKNUNG
Konvektions-Bandtrockner
5
A III
4. Verfahrensstufe
Applikationsstufe III
LACKAUFTRAG
Mitteltränkwerk, obere Rasterwalze
7 wet
A IV
5. Verfahrensstufe
Applikationsstufe IV
UNTERSTRICH
Mitteltränkwerk, untere Rasterwalze
9 wet
B II
6. Verfahrensstufe
Behandlungsstufe II
HAUPTTROCKNUNG
Konvektions-Bandtrockner
9

Fig. 1

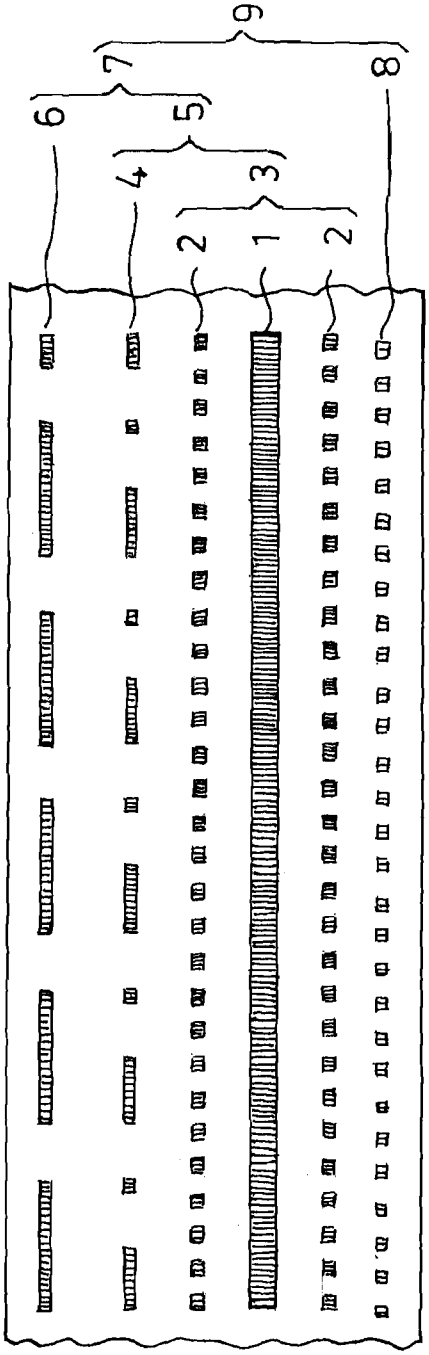


Fig.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/057144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D21H27/28 D21H19/82 B32B27/04 B32B27/10 B44C5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D21H B32B B44C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/013469 A (TOCCHIO S R L [IT]; NASATTI MAURIZIO [IT]) 9 February 2006 (2006-02-09) page 1, line 35 - page 2, line 24 page 3, line 30 - page 6, line 23	1-30
Y	DE 199 01 525 A1 (VITS MASCHINENBAU GMBH [DE]) 20 July 2000 (2000-07-20) cited in the application column 2, line 6 - column 3, line 52; claims 1-5	1-30
Y	EP 0 519 242 A (FORMICA CORP [US]) 23 December 1992 (1992-12-23) page 4, lines 40,41 - page 5, lines 1-3	1-30
A	US 4 652 482 A (DIESEL HANS-DIETER [DE] ET AL) 24 March 1987 (1987-03-24) column 4, lines 47-53	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 Juli 2008	16/12/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Pulver, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/057144

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

see next page (n)

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No.
PCT/EP2008/057144

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-30

A method for producing an abrasion-resistant film with the features of claim 1.

2. Claims 31-33

A finish film with the features of claim 31, and a laminate comprising said finish film.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/057144

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006013469 A	09-02-2006	NONE	
DE 19901525 A1	20-07-2000	AT 389062 T	15-03-2008
		EP 1020560 A2	19-07-2000
		ES 2303730 T3	16-08-2008
		US 6231670 B1	15-05-2001
EP 0519242 A	23-12-1992	AT 130551 T	15-12-1995
		AU 662514 B2	07-09-1995
		AU 1301592 A	24-12-1992
		CA 2063480 A1	22-12-1992
		DE 69206200 D1	04-01-1996
		DE 69206200 T2	02-05-1996
		DK 519242 T3	18-12-1995
		ES 2079732 T3	16-01-1996
		FI 922601 A	22-12-1992
		IE 921817 A1	30-12-1992
		JP 2660135 B2	08-10-1997
		JP 5237972 A	17-09-1993
		NO 922438 A	22-12-1992
		NZ 242905 A	27-04-1994
		US 5288540 A	22-02-1994
US 4652482 A	24-03-1987	CA 1230019 A1	08-12-1987
		DE 3314610 A1	25-10-1984
		EP 0123252 A1	31-10-1984
		ES 8502187 A1	16-03-1985
		ZA 8402994 A	27-02-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/057144

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. D21H27/28 D21H19/82 B32B27/04 B32B27/10 B44C5/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
D21H B32B B44C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/013469 A (TOCCHIO S R L [IT]; NASATTI MAURIZIO [IT]) 9. Februar 2006 (2006-02-09) Seite 1, Zeile 35 - Seite 2, Zeile 24 Seite 3, Zeile 30 - Seite 6, Zeile 23	1-30
Y	DE 199 01 525 A1 (VITS MASCHINENBAU GMBH [DE]) 20. Juli 2000 (2000-07-20) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 6 - Spalte 3, Zeile 52; Ansprüche 1-5	1-30
Y	EP 0 519 242 A (FORMICA CORP [US]) 23. Dezember 1992 (1992-12-23) Seite 4, Zeilen 40,41 - Seite 5, Zeilen 1-3	1-30

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juli 2008	16/12/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Pulver, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/057144

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 652 482 A (DIESEL HANS-DIETER [DE] ET AL) 24. März 1987 (1987-03-24) Spalte 4, Zeilen 47-53	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/057144

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
siehe Folgeseite (n)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.

☐ Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.

☐ Die Zahlung der zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN **PCT/ISA/** 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-30

   Ein Verfahren zum Herstellen einer abriebfesten Folie mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

   ---

2. Ansprüche: 31-33

   Eine Finishfolie mit den Merkmalen des Anspruchs 31, sowie ein diese Finishfolie umfassendes Laminat.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/057144

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006013469 A	09-02-2006	KEINE	
DE 19901525 A1	20-07-2000	AT 389062 T	15-03-2008
		EP 1020560 A2	19-07-2000
		ES 2303730 T3	16-08-2008
		US 6231670 B1	15-05-2001
EP 0519242 A	23-12-1992	AT 130551 T	15-12-1995
		AU 662514 B2	07-09-1995
		AU 1301592 A	24-12-1992
		CA 2063480 A1	22-12-1992
		DE 69206200 D1	04-01-1996
		DE 69206200 T2	02-05-1996
		DK 519242 T3	18-12-1995
		ES 2079732 T3	16-01-1996
		FI 922601 A	22-12-1992
		IE 921817 A1	30-12-1992
		JP 2660135 B2	08-10-1997
		JP 5237972 A	17-09-1993
		NO 922438 A	22-12-1992
		NZ 242905 A	27-04-1994
		US 5288540 A	22-02-1994
US 4652482 A	24-03-1987	CA 1230019 A1	08-12-1987
		DE 3314610 A1	25-10-1984
		EP 0123252 A1	31-10-1984
		ES 8502187 A1	16-03-1985
		ZA 8402994 A	27-02-1985