

(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
31. Dezember 2008 (31.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/000769 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B44C 5/04 (2006.01) **D21H 17/67** (2006.01)
D21H 17/28 (2006.01) **D21H 19/58** (2006.01)
D21H 17/35 (2006.01) **D21H 27/26** (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01)

(74) **Anwalt: COHAUSZ & FLORACK**; Bleichstrasse 14,
40211 Düsseldorf (DE).

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/057870

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juni 2008 (20.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(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).

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 030 102.4 28. Juni 2007 (28.06.2007) DE

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **TECHNOCELL DEKOR GMBH & CO. KG** [—/DE]; Burg Gretesch, 49086 Osnabrück (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **WICHER, Martina** [DE/DE]; Mindener Str. 50a, 49143 Bissendorf (DE).
STANDKE, Mirko [DE/DE]; In den Dieken 4, 49163 Bohmte (DE).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(54) **Title:** PRE-IMPREGNATED PRODUCT

(54) **Bezeichnung:** VORIMPRÄGNAT

(57) **Abstract:** Preimpregnated product obtainable by impregnating a decorative base paper with a solution of impregnating resin which comprises at least one polymer latex and at least one modified starch having a specific molecular weight distribution.

(57) **Zusammenfassung:** Vorimprägnat, das erhältlich ist durch Imprägnieren eines Dekorrohppapiers mit einer Tränkharzlösung, die mindestens einen Polymerlatex und mindestens eine modifizierte Stärke mit spezifischer Molekulargewichtsverteilung enthält.



WO 2009/000769 A1

Vorimprägnat

Die Erfindung betrifft Vorimprägnate und daraus erhältliche Dekorimprägnate oder dekorative Beschichtungswerkstoffe.

Dekorative Beschichtungswerkstoffe, sogenannte Dekorpapiere oder Dekorfolien, werden vorzugsweise zur Oberflächenbeschichtung bei der Möbelherstellung und im Innenausbau, insbesondere Laminatböden, eingesetzt. Unter Dekorpapier/Dekorfolie versteht man kunstharzgetränkte oder kunstharzgetränkte und oberflächenbehandelte, bedruckte oder unbedruckte Papiere. Dekorpapiere/Dekorfolien werden mit einer Trägerplatte verleimt oder verklebt.

Je nach Art des Imprägniervorgangs unterscheidet man zwischen Dekorpapieren/Dekorfolien mit durchimprägniertem Papierkern und sogenannten Vorimprägnaten, bei denen das Papier in der Papiermaschine online oder offline nur teilweise imprägniert wird. Keines der bislang bekannten Vorimprägnate, die formaldehydhaltige duroplastische Harze oder formaldehydarme acrylatische Bindemittel enthalten, erfüllt alle an sie gestellten Anforderungen wie gute Bedruckbarkeit, hohe Spaltfestigkeit, gute Verklebbarkeit und gute Lackierbarkeit.

Für das Aufkleben der Dekorfolien auf Holzwerkstoffe wie Spanplatten oder MDF-Platte werden üblicherweise Harnstoffleime oder Polyvinylacetat (PVAC)-Leime eingesetzt.

- 2 -

Die Verklebung der Dekorfolien ist nicht immer gewährleistet.

Schichtpressstoffe (High Pressure Laminates) sind Laminaten, die durch Verpressen mehrerer imprägnierter, aufeinander geschichteter Papiere entstehen. Der Aufbau dieser Schichtpressstoffe besteht im allgemeinen aus einem höchste Oberflächenbeständigkeit erzeugenden transparenten Auflageblatt (Overlay), einem harzgetränktem Dekorpapier und einem oder mehreren phenolbehandelten Kraftpapieren. Als Unterlage hierfür werden beispielsweise Hartfaser- und Holzspanplatten sowie Sperrholz eingesetzt.

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

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

Hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften müssen die als Ausgangsmaterialien dienenden, sogenannten Dekorrohpa-piere bestimmte Anforderungen erfüllen. Dazu gehören hohe Opazität zur besseren Abdeckung der Unterlage, gleichmäßige Formation und Grammatik des Blattes für eine gleichmäßige Harzaufnahme, hohe Lichtbeständigkeit, hohe Reinheit und Gleichmäßigkeit der Farbe für gute Reproduzierbarkeit des aufzudruckenden Musters, hohe Nassfestigkeit für einen reibungslosen Imprägniervorgang,

entsprechende Saugfähigkeit zur Erlangung des erforderlichen Harzsättigungsgrads, Trockenfestigkeit, die bei Umrollvorgängen in der Papiermaschine und beim Bedrucken in der Druckmaschine wichtig ist. Ferner ist die Spaltfestigkeit von besonderer Bedeutung, da sie ein Maß dafür ist, wie gut sich das Dekorrohpapier verarbeiten lässt. So darf das aufgeleimte Dekorpapier/Dekorfolie bei Bearbeitungsschritten wie Sägen oder Bohren nicht ausfransen.

Zur Erzeugung einer dekorativen Oberfläche werden die Dekorrohpaapiere bedruckt. In erster Linie kommt das sogenannte Rotationstiefdruckverfahren zum Einsatz, in dem das Druckbild mit Hilfe mehrerer Gravurwalzen auf das Papier übertragen wird. Die einzelnen Druckpunkte sollen vollständig und möglichst intensiv auf die Papieroberfläche übertragen werden. Aber gerade im Dekortiefdruck wird nur ein geringer Teil der auf der Gravurwalze vorhandenen Rasterpunkte auf die Papieroberfläche übertragen. Es entstehen sogenannte Missing Dots, d.h. Fehlstellen. Häufig dringt die Druckfarbe zu tief in das Papiergefüge ein, wodurch die Farbintensität verringert wird. Voraussetzungen für ein gutes Druckbild mit wenig Fehlstellen und hoher Farbintensität sind eine möglichst glatte und homogene Oberflächentopografie und ein abgestimmtes Farbannahmeverhalten der Papieroberfläche.

Aus diesem Grunde werden Rohpaapiere gewöhnlich mit sogenannten Softkalandern, teilweise auch sogenannten Januskalandern geglättet. Diese Behandlung kann zu Quetschungen der Papieroberfläche und damit zu deren Verdichtung führen, was sich nachteilig auf die Harzaufnahmefähigkeit auswirkt.

Die vorgenannten Eigenschaften werden wesentlich von der Imprägnierung des Dekorroh-papiers, d.h. von der Art des eingesetzten Imprägniermittels beeinflusst.

Die für die Imprägnierung der Dekorroh-papiere üblicherweise eingesetzten Tränkharzlösungen sind Harze auf der Basis von Harnstoff-, Melamin- oder Phenolharzen und formaldehydhaltig und führen zu spröden Produkten mit schlechter Weiterreißfestigkeit und Bedruckbarkeit.

Es ist in letzter Zeit zunehmend darauf zu achten, dass die zur Imprägnierung von Dekorroh-papieren verwendeten Tränkharzlösungen frei von gesundheitsschädlichen Substanzen, insbesondere formaldehydfrei, sind.

In der DE 197 28 250 A1 ist der Einsatz formaldehydfreier Harze auf der Basis eines Styrol/Acrylsäureester-Copolymers zur Herstellung vergilbungsfreier Vorimprägnate beschrieben. Nachteilig an diesem Material ist, dass es zu einem Produkt mit schlechter Spaltfestigkeit führt.

Formaldehydfreie Tränkharzlösungen zur Imprägnierung von Dekorroh-papieren sind auch in der EP 0 648 248 A1 und EP 0 739 435 A1 beschrieben. Diese bestehen vorzugsweise aus einem Styrol-Acrylsäureester-Copolymer und Polyvinylalkohol. Das mit einer solchen Tränkharzlösung imprägnierte Papier ist jedoch hinsichtlich der Spaltfestigkeit auch noch verbesserungsfähig.

In der WO 01/11139 ist eine formaldehydfreie Zusammensetzung, bestehend aus einem Bindemittel, einer wässrigen

Polymerdispersion und Glyoxal vorgeschlagen, die die Herstellung von spaltbeständigen Dekorpapieren ermöglicht. Das mit dieser Zusammensetzung imprägnierte Papier lässt sich jedoch nicht so gut kaschieren.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein formaldehydfreies Vorimprägnat bereitzustellen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist und sich insbesondere durch gute Bedruckbarkeit und hohe Spaltfestigkeit auszeichnet.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Vorimprägnat, das erhältlich ist durch Imprägnierung eines Rohpapiers mit einer Tränkharzlösung, die mindestens einen Polymerlatex und mindestens eine modifizierte Stärke enthält, die eine Molekulargewichtsverteilung, ausgedrückt durch einen Polydispersitätsindex M_w/M_n von mindestens 6 aufweist. Bevorzugt werden Stärken, die einen Polydispersitätsindex von 6 bis 23 aufweisen.

In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung enthält die Tränkharzlösung mindestens einen Polymerlatex und mindestens eine modifizierte Stärke, die vorzugsweise folgende Molekulargewichtsverteilung der Stärkemoleküle aufweist:

- höchstens 6 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von 0 bis 1.000 g/mol,
- 5 bis 20 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von 1.000 bis 5.000 g/mol,
- 20 bis 40 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von 5.000 bis 25.000 g/mol,
- 20 bis 45 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht

- 6 -

- von 25.000 bis 200.000 g/mol,
- 5 bis 22 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von 200.000 bis 1.000.000 g/mol,
 - 0,5 bis 5 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von mehr als 1.000.000 g/mol.

Als Polydispersitätsindex wird üblicherweise das Verhältnis von gewichts- und zahlenmittlerer Molmasse M_w/M_n angegeben. Er gibt Auskunft über die Breite der Molekulargewichtsverteilungskurve.

Die Molekulargewichtsverteilung der modifizierten Stärken wurde mit Hilfe von Gelpermeationschromatografie (GPC) in üblicher Weise vom Stärke-Hersteller ermittelt.

Die GPC-Analyse wurde mit einem Chromatographen mit Säulen Shodex KS durchgeführt. Das Elutionsmittel war 0.05 M NaOH bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 1 ml/min. Die Kalibrierung erfolgte mit Pullulan-Standards mit bekannten Molekulargewichten.

Alle erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Stärken sind im Handel erhältlich. ***Dabei handelt es sich insbesondere um thermisch und oxydativ abgebaute Mais- und Kartoffelstärken.***

Unter Vorimprägnat werden erfindungsgemäß mit Harz teilimprägnierte Papiere verstanden. Die Menge des Tränkharzes beträgt vorzugsweise 10 bis 35 Gew.%, insbesondere jedoch 12 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Flächengewicht des Dekorroh-papiers.

Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäße Tränkharzlösung besonders gut geeignet ist, da sie nicht nur zur Verbesserung der Spaltfestigkeit der damit getränkten Papiere führt, sondern auch hinsichtlich anderer Eigenschaften wie Bedruckbarkeit, Lackstand oder Vergilbung vergleichbar gute oder sogar bessere Ergebnisse als der Stand der Technik ermöglicht. Darüber hinaus treten die sonst bei Verwendung hydrophiler Bindemittel üblichen Probleme beim Kaschieren (Verkleben bzw. Verleimen mit der Unterlage) der imprägnierten Papiere nicht auf. Das heißt, dass die erfindungsgemäße Tränkharzlösung die Herstellung von Vorimprägnaten mit guter Kaschierbarkeit ermöglicht. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass das Vorimprägnat bei hohen Maschinengeschwindigkeiten kostengünstig hergestellt werden kann.

Der Polymerlatex kann vorzugsweise ein Styrol-Copolymer wie ein Styrol-Acrylsäureester-Copolymer, ein Styrol-Vinylacetat-Copolymer, ein Styrol-Butadien oder ein Styrol-Maleinsäure-Copolymer sein. Aber auch Gemische von diesen Copolymeren können eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Polymere, die eine hohe Selbstvernetzbarkeit aufweisen. Aber auch nicht selbstvernetzende Polymere sind geeignet.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Vorimprägnats eingesetzte Tränkharzlösung einen ethylfreien Styrol-Acrylsäureester.

Das Mengenverhältnis Stärke/Polymerlatex in der Tränkharzlösung beträgt vorzugsweise 80/20 bis 20/80, bevor-

zugt wird jedoch ein Mengenverhältnis von 45/55 bis 65/35 und insbesondere 50/50 bis 60/40, jeweils bezogen auf die Masse des Tränkhharzes (atro).

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Tränkhharzlösung Pigmente und/oder Füllstoffe.

Die Menge des Pigments und/oder Füllstoffs kann 1 bis 30 Gew.% betragen, insbesondere 2 bis 20 Gew.%. Die Mengenangabe bezieht sich auf die Bindemittelmasse (atro).

Unter dem Begriff Bindemittel ist das den Polymerlatex und die modifizierte Stärke enthaltendes Gemisch zu verstehen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vorimprägnate eingesetzte Tränkhharzlösung weist einen Gesamtfeststoffgehalt, bezogen auf die Trockenmasse von 9 bis 40 Gew.%, bevorzugt 20 bis 35 Gew.% und insbesondere bevorzugt 26 bis 30 Gew.%.

Bei der Herstellung der Tränkhharzlösung wird zunächst die Stärke angesetzt, die entweder kalt, d.h. bei Raumtemperatur bis höchstens 60 °C im Wasser aufgelöst oder bei etwa 120 bis 145 °C gekocht wird. Dabei wird eine etwa 40 bis 45%ige Suspension mit einem pH-Wert von etwa 5 bis 6 erzeugt. Im nächsten Schritt erfolgt unter Berücksichtigung des gewünschten Feststoffgehalts und des Mengenverhältnisses Stärke/Latex die Zugabe einer etwa 50%igen Latex-Dispersion, bei einem pH-Wert von 5 bis 10.

In einem weiteren Schritt kann eine Pigment- oder Füllstoff-Zugabe erfolgen.

Die zu imprägnierenden Dekorrohapiere sind solche, die weder eine Leimung in der Masse noch eine Oberflächenleimung erfahren haben. Sie bestehen im wesentlichen aus Zellstoffen, Pigmenten und Füllstoffen und üblichen Additiven. Übliche Additive können Nassfestmittel, Retentionsmittel und Fixiermittel sein. Dekorrohapiere unterscheiden sich von üblichen Papieren durch den sehr viel höheren Füllstoffanteil oder Pigmentgehalt und das Fehlen einer beim Papier üblichen Masseleimung oder Oberflächenleimung.

Das erfindungsgemäß zu imprägnierende Rohpapier kann einen hohen Anteil eines Pigments oder eines Füllstoffs enthalten. Der Anteil des Füllstoffs im Rohpapier kann bis zu 55 Gew.%, insbesondere 8 bis 45 Gew.%, bezogen auf das Flächengewicht, betragen. Geeignete Pigmente und Füllstoffe sind beispielsweise Titandioxid, Talkum, Zinksulfid, Kaolin, Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Korund, Aluminium- und Magnesiumsilikate oder deren Gemische.

Als Zellstoffe zur Herstellung der Rohpapiere können Nadelholz Zellstoffe (Langfaserzellstoffe) und/oder Laubholz Zellstoffe (Kurzfaserzellstoffe) verwendet werden. Auch der Einsatz von Baumwollfasern und Gemische derselben mit den zuvor genannten Zellstoffsorten können verwendet werden. Besonders bevorzugt wird beispielsweise eine Mischung aus Nadelholz-/Laubholz-Zellstoffen im Verhältnis 10:90 bis 90:10, insbesondere 20:80 bis 80:20. Aber auch der Einsatz von 100 Gew.% Laubholz-Zellstoff hat sich als vorteilhaft erwiesen. Die Mengenangaben beziehen sich auf die Masse der Zellstoffe (atro).

Vorzugsweise kann das Zellstoffgemisch einen Anteil an kationisch modifizierten Zellstofffasern von mindestens 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Zellstoffgemischs, enthalten. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Anteil von 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 10 bis 20 Gew.%, des kationisch modifizierten Zellstoffs im Zellstoffgemisch erwiesen. Die kationische Modifizierung der Zellstofffasern kann durch Reaktion der Fasern mit einem Epichlorhydrinharz und einem tertiären Amin erfolgen oder durch Reaktion mit quaternären Ammoniumchloriden wie Chlorhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid oder Glycidyltrimethylammoniumchlorid. Kationisch modifizierte Zellstoffe sowie deren Herstellung sind beispielsweise aus DAS PAPIER, Heft 12 (1980) S.575-579 bekannt.

Die Rohpapiere können auf einer Fourdrinier-Papiermaschine oder einer Yankee-Papiermaschine hergestellt werden. Dazu kann das Zellstoffgemisch bei einer Stoffdichte von 2 bis 5 Gew.% bis zu einem Mahlgrad von 10 bis 45°SR gemahlen werden. In einer Mischbütte können die Füllstoffe wie Titandioxid und Talkum, und Naßfestmittel zugesetzt und mit dem Zellstoffgemisch gut vermischt werden. Der so erhaltene Dickstoff kann bis zu einer Stoffdichte von etwa 1 % verdünnt und soweit erforderlich weitere Hilfsstoffe wie Retentionsmittel, Entschäumer, Aluminiumsulfat und andere zuvor genannte Hilfsstoffe zugemischt werden. Dieser Dünnstoff wird über den Stoffauflauf der Papiermaschine auf die Siebpartie geführt. Es wird ein Faservlies gebildet und nach Entwässerung das Rohpapier erhalten, welches anschließend noch getrocknet wird. Die Flächengewichte der erzeugten Papiere können 15 bis 300 g/m² betragen. Insbesondere geeignet

sind jedoch Rohpapiere mit einem Flächengewicht von 40 bis 100 g/m².

Das Aufbringen der erfindungsgemäß zu verwendenden Tränkharzlösung kann in der Papiermaschine oder offline durch Aufsprühen, Tränken, Walzenauftrag oder Aufstreichen (Rakel) erfolgen. Besonders bevorzugt wird ein Auftrag über Leimpresen oder Filmpresen.

Die Trocknung der imprägnierten Papiere erfolgt in üblicher Weise mit Hilfe von IR- oder Walzentrocknern in einem Temperaturbereich von 120 bis 180 °C bis zu einer Restfeuchte von 2 bis 6 %.

Nach Trocknung können die so imprägnierten Papiere (Vorimprägnate) noch bedruckt und lackiert werden und anschließend nach üblichen Verfahren auf verschiedene Substrate, beispielsweise Spannplatten oder Faserplatten aufkaschiert werden.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf das Gewicht des Zellstoffs, sofern nichts anderes angegeben ist. Mengenverhältnis bedeutet Verhältnis der Massen bzw. Gewichtsverhältnis.

Beispiele

Beispiel 1

Es wurde eine Zellstoffsuspension angesetzt, indem ein Zellstoffgemisch aus 80 Gew.% Eukalyptus-Zellstoff und 20 Gew.% Kiefer-Sulfatzellstoff bei einer Stoffdichte von 5

% bis zu einem Mahlgrad von 33°SR (Schopper-Riegler) gemahlen wurde. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,8 Gew. % Epichlorhydrinharz als Nassfestmittel. Diese Zellstoffsuspension wurde mit Aluminiumsulfat auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt. Danach wurde der Zellstoffsuspension ein Gemisch aus 30 Gew.% Titandioxid und 5 Gew.% Talkum, 0,11 Gew.% eines Retentionshilfsmittels und 0,03 Gew.% eines Entschäumers zugefügt und ein Dekorrohpapier mit einem Flächengewicht von etwa 50 g/m² und einem Aschegehalt von etwa 23 Gew.% gefertigt. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf das Gewicht des Zellstoffs (atro).

Dieses Rohpapier wurde in einer Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung von etwa 25 Gew.% Feststoffgehalt, enthaltend modifizierte Stärke C-Film 07324 (Stärke I, Tabelle 1) und n-Butylacrylat-Styrolcopolymer (Acronal® S 305 D) in einem Mengenverhältnis von 80:20 beidseitig imprägniert. Hierzu wurde zunächst ein 45%iger Stärkeansatz vorbereitet und bis zu einer Konzentration von 25 Gew.% mit Wasser verdünnt. Dann wurde die entsprechende Menge der 50%igen wässrigen Polymerdispersion zugegeben und die erhaltene Polymerlösung auf einen Feststoffgehalt von 25 Gew.% mit Wasser verdünnt.

Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge nach Trocknung betrug 10 g/m².

Beispiel 2

Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung, enthaltend modifizierte Stärke I und n-Butylacrylat-Styrolcopolymer (Acronal® S 305 D) in einem Mengenverhältnis von 60:40, mit drei verschiedenen Auftragsmengen imprägniert. Der Feststoffgehalt der Harzlösung betrug 26 Gew.%.

Die imprägnierten Papiere wurden anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmengen nach Trocknung betragen 7 g/m² (Beispiel 2A), 10 g/m² (Beispiel 2B) und 14 g/m² (Beispiel 2C).

Beispiel 3

Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 27 Gew.% imprägniert, die modifizierte Stärke I und n-Butylacrylat-Styrolcopolymer (Acronal® S 305 D) in einem Mengenverhältnis von 50:50 enthält.

Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge nach Trocknung betrug 10 g/m².

Beispiel 4

Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.% imprägniert, die modifizierte Stärke I und n-Butylacrylat-Styrolcopolymer (Acronal® S 305 D) in einem Mengenverhältnis von 20:80 enthält.

Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5%

getrocknet. Die Auftragsmenge nach Trocknung betrug 10 g/m².

Beispiel 5

Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew. % imprägniert, die modifizierte Stärke C-Film 07311 (Stärke II, s. Tabelle 1) und n-Butylacrylat-Styrolcopolymer (Acronal[®] S 305 D) in einem Mengenverhältnis von 60:40 enthält.

Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge nach Trocknung betrug 10 g/m².

Beispiel 6

Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.% imprägniert, die modifizierte Stärke C-Film 07302 (Stärke III, s. Tabelle 1) und n-Butylacrylat-Styrolcopolymer (Acronal[®] S 305 D) in einem Mengenverhältnis von 60:40 enthält.

Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge nach Trocknung betrug 10 g/m².

Beispiel 7

Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung, enthaltend eine modifizierte Stärke I und ein hydrophobisiertes Styrol-Butylacrylat-Copolymer (**Cartacoat[®] B 641**) in einem Mengenverhältnis von

60:40, imprägniert. Der Feststoffgehalt der Harzlösung betrug 26 Gew.%. Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge nach Trocknung betrug 10 g/m².

Beispiel 8

Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung, enthaltend modifizierte Stärke I und ein Styrol-n-Butylacrylat-Copolymer (Acronal® S 305 D) in einem Mengenverhältnis von 60:40 sowie Titandioxid in einer Menge von 15 Gew.% (bezogen auf den Bindemittelanteil (atro)), imprägniert. Der Feststoffgehalt der Harzlösung betrug 28 Gew.%. Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge nach Trocknung betrug 10 g/m².

Vergleichsbeispiel V1

Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung, enthaltend ein Dextrin (s. Tabelle 1) und n-Butylacrylat-Styrolcopolymer (Acronal® S 305 D) in einem Mengenverhältnis von 60:40, imprägniert. Der Feststoffgehalt der Harzlösung betrug etwa 26 Gew.%. Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge nach Trocknung betrug 10 g/m².

Vergleichsbeispiel V2

Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung, enthaltend modifizierte Stär-

ke C-Film 07380 (Stärke IV, s. Tabelle 1) und Styrol-Butylacrylat-Copolymer (Acronal[®] S 305 D) in einem Mengenverhältnis von 60:40, imprägniert. Der Feststoffgehalt der Harzlösung betrug etwa 26 Gew.-%.

Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge nach Trocknung betrug 10 g/m².

Vergleichsbeispiel V3

Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung, enthaltend Polyvinylalkohol (Mowiol[®] 4-98) und Styrol-Butylacrylat-Copolymer (Acronal[®] S 305 D) in einem Mengenverhältnis von 20:80, imprägniert. Der Feststoffgehalt der Harzlösung betrug etwa 27 Gew.-%.

Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von etwa 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge nach Trocknung betrug 10 g/m².

Die folgende Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Prüfungen der erfindungsgemäß behandelten Papiere im Vergleich zum Stand der Technik. Geprüft wurden folgende Eigenschaften:

z-Festigkeit (als Maß für die Spaltfestigkeit)

Die z -Festigkeit (Zugfestigkeit) senkrecht zur Papieroberfläche wurde nach TGL 25290/11 (Institut für Technologie der EPH in Zürich), einer für Dekorpapiere gängigen Methode, ermittelt. Hierzu wurden zunächst aus dem zu prüfenden Vorimprägnat Prüflinge mit einem Durchmesser von 20 mm ausgestanzt und einzeln zwischen zwei Zylinder-

- 17 -

oberflächen gebracht und mit diesen Oberflächen verklebt und ausgehärtet. Die so entstandenen Prüfkörper wurden in der Haltevorrichtung senkrecht zur Folienebene eingespannt und einer steigenden Belastung bis zum Bruch unterzogen. Die Zugfestigkeit wurde wie folgt errechnet:

$$\sigma \approx lB = F_{\max} / A$$

$\sigma \approx lB$ - Zugkraft senkrecht zur Folienebene in
MPa (N/mm²)

F_{\max} - Kraft beim Prüfkörperbruch in N

A - Prüfkörperfläche in mm² (314 mm² bei d=20mm)

Bedruckbarkeit

Die visuelle Bewertung erfolgte gemäß Referenzkatalog, Noten: 1 (sehr gut) bis 6 (sehr schlecht)

Lackstand (visuelle Bewertung)

Die Bewertung erfolgte durch den Vergleich mit dem Stand der Technik (Vorimprägnat von Arjo Wiggins, Vergleichsbeispiel 3). Hierzu wurden die Vorimprägnat-Muster mit einem für diese Zwecke üblichen SH-Lack (SH-Primer/wasserresistent, Lack mit eingebautem Säurehärtter) in einer Menge von 12 g/m² gestrichen. Die lackierten Oberflächen wurden anschließend im Schräglicht bewertet und miteinander verglichen.

Vergilbung (Ermittlung Δb -Wert)

Die Vergilbungszahl wurde nach DIN 6167 bestimmt. Sie gibt die Änderung des Gelbwerts einer Probe unter dem Einfluss von Temperatur während einer bestimmten Zeitspanne an. Sie ist die Differenz der sogenannten Gelbwerte Δb der behandelten und unbehandelten Probe.

Die b-Werte wurden mit dem Farbmessgerät SF 600 (Datacolor) bei D65 10° gemessen.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich weisen die erfindungsgemäßen Vorimprägnate eine höhere Festigkeit in z-Richtung und eine bessere Bedruckbarkeit auf. Das Vergilbungsverhalten, insbesondere bei höheren Temperaturen, ist bei den erfindungsgemäßen Vorimprägnaten ebenfalls verbessert. Der Lackstand ist im Vergleich zu den üblichen Vorimprägnaten besser oder vergleichbar gut.

Tabelle 1 Modifizierte Stärken

MG-verteilung g/mol	Stärke I	Stärke II	Stärke III	Stärke IV	Dextrin (Licopol von Südstärke)
0 -1.000	3,90	4,42	1,83	12,20	8,54
1.000 -5.000	14,54	16,36	7,63	34,41	33,88
5.000 -25.000	36,56	28,68	22,59	47,50	48,98
25.000 -200.000	38,85	35,54	42,74	5,89	8,61
200.000 -1.000.000	5,60	12,5	20,71	0,00	0,00
1.000.000-5.000.000	0,56	2,48	4,50	0,00	0,00
> 5.000.000	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Polydispersitätsindex	11, .2	22,3	19,0	4,2	3,4

Tabelle 2 Prüfergebnisse

Prüfung	Beispiele												
	1	2A	2B	2C	3	4	5	6	7	8	V1	V2	V3
z-Festigkeit	8	8	8	8	8	8	8	8	8,5	7,5	7	7	7
Bedruckbarkeit	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1,5	3	2	4
Lackstand	bes- ser	bes- ser	bes- ser	bes- ser	bes- ser	gut	bes- ser	bes- ser	bes- ser	bes- ser	gut	gut	gut
Vergilbung Δb 140°-190°C	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,5	1,5	1,2	1,5	2,0	1,7	1,5
Vergilbung Δb 140°-210°C	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,2	3,2	2,7	2,9	4,0	3,5	3,6

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Vorimprägnat, das erhältlich ist durch Imprägnieren eines Dekorrohlpapiers mit einer Tränkharzlösung, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tränkharzlösung mindestens einen Polymerlatex und mindestens eine modifizierte Stärke mit einem Polydispersitätsindex von 6 bis 23 enthält.

2. Vorimprägnat, das erhältlich ist durch Imprägnieren eines Dekorrohlpapiers mit einer Tränkharzlösung, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tränkharzlösung mindestens einen Polymerlatex und mindestens eine modifizierte Stärke mit einer spezifischen Molekulargewichtsverteilung enthält, wobei sich das Molekulargewicht der Stärkemoleküle folgendermaßen verteilt:
 - höchstens 6 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von 0 bis 1.000 g/mol,
 - 5 bis 20 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von 1.000 bis 5.000 g/mol,
 - 20 bis 40 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von 5.000 bis 25.000 g/mol,
 - 20 bis 45 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von 25.000 bis 200.000 g/mol,
 - 5 bis 22 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von 200.000 bis 1.000.000 g/mol,
 - 0,5 bis 5 Gew. % Moleküle mit einem Molekulargewicht von mehr als 1.000.000 g/mol.

3. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Polymerlatex ein Styrol-(Meth)Acrylsäureester-Copolymer ist.
4. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Polymerlatex ein Styrol-Butylacrylat ist.
5. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mengenverhältnis Stärke/Polymerlatex 20/80 bis 80/20, bezogen auf die Masse des Tränkharzes (atro), beträgt.
6. Vorimprägnat nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Mengenverhältnis 45/55 bis 65/35, bezogen auf die Masse des Tränkharzes (atro), beträgt.
7. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tränkharzlösung 1 bis 30 Gew. % eines Pigments und/oder Füllstoffs enthält, bezogen auf die Bindemittelmasse (atro).
8. Vorimprägnat nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pigment Titandioxid, Kaolin, Bentonit und/oder Calciumcarbonat sein kann.
9. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tränkharzlösung einen Feststoffgehalt von 9 bis 40 Gew.% aufweist.

10. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge des Tränkharzes 10 bis 35 % des Flächengewichts des Dekorohpapiers beträgt.
11. Dekorpapier oder dekorativer Beschichtungswerkstoff, erhältlich aus einem Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/057870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B44C5/04 D21H17/28 D21H17/35 D21H17/37 D21H17/67
 D21H19/58 D21H27/26

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)
 B44C D21H

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	EP 1 176 255 A (DOW CHEMICAL CO [US]) 30 January 2002 (2002-01-30) paragraph [0034]; tables 3-5	1, 2, 11
X	WO 2007/000420 A (BASF AG [DE]; BROCKMEYER ANDREAS [DE]; KUKULA HILDEGARD [DE]; Ettl ROL) 4 January 2007 (2007-01-04) page 2, line 35 - page 3, line 12; claims	1, 2, 11
A	EP 0 806 522 A (ROEHM GMBH [DE]) 12 November 1997 (1997-11-12) the whole document	1-11

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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2008

Date of mailing of the international search report

10/11/2008

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

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/057870

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1176255	A	30-01-2002	AU 8632301 A 05-02-2002
			CA 2419949 A1 31-01-2002
			WO 0208517 A1 31-01-2002
			US 2004014844 A1 22-01-2004
WO 2007000420	A	04-01-2007	CN 101213215 A 02-07-2008
			DE 102005030789 A1 11-01-2007
			EP 1902072 A1 26-03-2008
EP 0806522	A	12-11-1997	DE 19618681 A1 13-11-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/057870

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B44C5/04 D21H17/28 D21H17/35 D21H17/37 D21H17/67 D21H19/58 D21H27/26		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B44C D21H		
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	EP 1 176 255 A (DOW CHEMICAL CO [US]) 30. Januar 2002 (2002-01-30) Absatz [0034]; Tabellen 3-5	1, 2, 11
X	WO 2007/000420 A (BASF AG [DE]; BROCKMEYER ANDREAS [DE]; KUKULA HILDEGARD [DE]; ETTL ROL) 4. Januar 2007 (2007-01-04) Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 12; Ansprüche	1, 2, 11
A	EP 0 806 522 A (ROEHM GMBH [DE]) 12. November 1997 (1997-11-12) das ganze Dokument	1-11
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 3. November 2008		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 10/11/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/057870

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1176255	A	30-01-2002	AU 8632301 A	05-02-2002
			CA 2419949 A1	31-01-2002
			WO 0208517 A1	31-01-2002
			US 2004014844 A1	22-01-2004
WO 2007000420	A	04-01-2007	CN 101213215 A	02-07-2008
			DE 102005030789 A1	11-01-2007
			EP 1902072 A1	26-03-2008
EP 0806522	A	12-11-1997	DE 19618681 A1	13-11-1997