

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 753 624 A1

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
15.01.1997 Patentblatt 1997/03

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: D21H 23/72, D21H 27/22

(21) Anmeldenummer: 96110652.3

(22) Anmeldetag: 02.07.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: 12.07.1995 DE 19525300

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Wittmann, Otto  
67227 Frankenthal (DE)

- Kirchgässner, Uwe, Dr.  
67227 Frankenthal (DE)
- Denzinger, Walter  
67346 Speyer (DE)
- Jäckh, Christof, Dr.  
69120 Heidelberg (DE)
- Decher, Jakob  
67240 Bobenheim-Roxheim (DE)

**(54) Imprägnierte Folien für die Beschichtung von Holzwerkstoffen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Folien, gekennzeichnet durch

b2) 1,4 bis 2,5 mol Formaldehyd pro Mol Melamin und

I Imprägnieren eines Ausgangsträgerstoffs (I) mit einer wässrigen Lösung eines Polymeren (P) aufgebaut aus

c2) 0 bis 0,2 mol einer weiteren Verbindung, die mit Formaldehyd in einer Additions- oder Kondensationsreaktion reagieren kann, pro Mol Melamin.

a1) 50 bis 100 Gew.-% Acrylamid, Methacrylamid und/oder einem Derivat des Acrylamids bzw. Methacrylamids, bei dem eines oder beide Wasserstoffatome am Stickstoffatom durch eine Hydroxymethylgruppe substituiert sind (Monomere a1)

b1) 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren mit Acrylamid copolymerisierbaren Monomeren (Monomere b1)

und gegebenenfalls anschließender Trocknung des imprägnierten Ausgangsträgerstoffs (I) bis zu einem Wassergehalt von weniger als 4 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des imprägnierten Ausgangsträgerstoffs (I), falls dessen Wassergehalt höher ist,

II Imprägnieren des in Schritt I erhaltenen imprägnierten und gegebenenfalls getrockneten Trägerstoffs (I) (Ausgangsträgerstoff II) mit einer wässrigen Lösung, enthaltend ein Kondensationsprodukt aus

a2) Melamin

EP 0 753 624 A1

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Folien, gekennzeichnet durch

5 I Imprägnieren eines Ausgangsträgerstoffs (I) mit einer wässrigen Lösung eines Polymeren (P) aufgebaut aus

a1) 50 bis 100 Gew.-% Acrylamid, Methacrylamid und/oder einem Derivat des Acrylamids bzw. Methacrylamids, bei dem eines oder beide Wasserstoffatome am Stickstoffatom durch eine Hydroxymethylgruppe substituiert sind (Monomere a1)

10 b1) 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren mit Acrylamid copolymerisierbaren Monomeren (Monomere b1)

und gegebenenfalls anschließender Trocknung des imprägnierten Ausgangsträgerstoffs (I) bis zu einem Wassergehalt von weniger als 4 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des imprägnierten Ausgangsträgerstoffs (I), falls dessen Wassergehalt höher ist,

15 II Imprägnieren des in Schritt I erhaltenen imprägnierten und gegebenenfalls getrockneten Trägerstoffs (I) (Ausgangsträgerstoff II) mit einer wässrigen Lösung, enthaltend ein Kondensationsprodukt aus

20 a2) Melamin

b2) 1,4 bis 2,5 mol Formaldehyd pro Mol Melamin und

25 c2) 0 bis 0,2 mol einer weiteren Verbindung, die mit Formaldehyd in einer Additions- oder Kondensationsreaktion reagieren kann, pro Mol Melamin.

Weiterhin betrifft die Erfindung imprägnierte Folien, die nach diesem Verfahren erhältlich sind sowie deren Verwendung zur Beschichtung von Schichtpreßstoffen.

30 Vor allem in der Möbelindustrie werden Folien benötigt, die sich zur Beschichtung von Holzwerkstoffen wie Spanplatten, Sperrholz und Holzfaserverplatten eignen und diesen eine schützende und dekorative Oberfläche verleihen.

Es ist allgemein bekannt (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie GmbH 1973, Band 7, S. 417 bis 418) für diesen Zweck Trägerstoffe wie Papiere oder Faservliese einzusetzen, die mit einem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt imprägniert sind.

35 An die imprägnierten Folien werden verschiedene Anforderungen gestellt. Sie sollen den Schichtpreßstoffen eine Oberfläche verleihen, die unempfindlich gegen Wasser und Chemikalien ist. Weiterhin soll die Oberfläche möglichst hart sein, damit sie gegen mechanische Beanspruchungen wie Verkratzen unempfindlich ist.

Damit die Folien diese Anforderungen erfüllen, muß das Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, mit dem die Folien imprägniert sind, zu einem hochvernetzten Polymer ausgehärtet werden.

40 Das Aushärten der imprägnierten Folien erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur und soll, damit die Verarbeitung der imprägnierten Folien möglichst wirtschaftlich durchgeführt werden kann, nur kurze Zeit in Anspruch nehmen. Zu diesem Zweck werden den Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, mit denen die Trägerstoffe imprägniert werden, Härter zugesetzt.

Es zeigte sich jedoch, daß die so hergestellten Oberflächenbeschichtungen zu spröde sind und zur Bildung von Rissen neigen.

45 Um den Oberflächenbeschichtungen eine höhere Elastizität zu verleihen, wurde in der DE-A-2049378 empfohlen, den Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid zuzusetzen.

Aus der DE-A-2460994 ist es für den gleichen Zweck bekannt, Mischungen aus Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und wasserlöslichen Copolymerisaten einzusetzen. Als Monomer zur Herstellung der Copolymerisate wird u.a. auch Acrylamid und Methacrylamid empfohlen.

50 In der DE-A-2135072 wird vorgeschlagen, Mischungen aus Polymerdispersionen aus Acrylestern und Acrylamiden zur Herstellung von elastifizierten Folien einzusetzen.

Nachteilig an der Verwendung von Mischungen aus den in den 3 letztgenannten Schriften empfohlenen Copolymeren und Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten ist jedoch, daß die hiermit hergestellten Oberflächenbeschichtungen zur Vergrauung und Ausbildung von weißen Ausblühungen neigen. Dieser Effekt ist besonders dann erkennbar, wenn als Trägerstoffe farbige oder schwarze Dekorpapiere eingesetzt werden. Die Farben wirken dann grau oder trüb.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, neue imprägnierte Folien und Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, mit denen sich harte und gleichzeitig elastische Oberflächenbeschichtungen herstellen lassen und bei denen insbesondere der beschriebene Vergrauungseffekt nicht auftritt.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Herstellungsverfahren der imprägnierten Folien bzw. die Folien selbst gefunden.

Als Ausgangsträgerstoffe kommen alle Materialien, die üblicherweise für die Herstellung von imprägnierten Folien verwendet werden, die zur Beschichtung von Schichtwerkstoffen dienen, in Betracht (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie GmbH 1973, Band 7, Seiten 417 bis 418). Dies sind vor allem Faservliese und Papiere, insbesondere Natronkraftpapiere und Dekorpapiere.

Es ist gleichfalls möglich, als Ausgangsträgerstoff Bahnen von Papierbrei zu verwenden, aus denen durch Pressen und Trocknen Papier hergestellt werden kann.

Die erfindungsgemäßen imprägnierten Folien werden hergestellt, indem man in Schritt I die Ausgangsträgerstoffe mit einer wässrigen Lösung eines Polymeren (P), aufgebaut aus

a1) 50 bis 100, bevorzugt 75 bis 100, besonders bevorzugt 100 Gew.-% Acrylamid, Methacrylamid und/oder einem Derivat des Acrylamids bzw. Methacrylamids, bei dem eines oder beide Wasserstoffatome am Stickstoffatom durch eine Hydroxymethylgruppe substituiert sind (Monomere a1)

b1) 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% eines weiteren mit Acrylamid copolymerisierbaren Monomeren (Monomere b1)

imprägniert.

Bei den Monomeren (b1) handelt es sich bevorzugt zu 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-% um Monomere (b1.1), die neben einer C=C-Doppelbindung, die sie zur Copolymerisation mit Acrylamid befähigt, eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Sulfonsäuregruppe, gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen mono- oder disubstituierte Carbamoylgruppen oder eine Carbonyldioxygruppe tragen und bevorzugt zu 0 bis 20, besonders bevorzugt zu 0 bis 10 Gew.-% um von den Monomeren (a1) und (b1.1) verschiedenen Monomeren (Monomere b1.2), die mit Acrylamid copolymerisierbar sind.

Zu den Monomeren (b1.1) zählen auch solche Monomere, bei denen die Carboxylgruppe oder die Sulfonsäuregruppe in die Salzform überführt ist. Als Kationen kommen dabei beispielsweise die Alkalimetallionen bevorzugt die von Natrium und Kalium und das Ammoniumion in Betracht.

Beispiele für die Monomeren (b1.1) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure (Methylmaleinsäure), Itaconsäure (Methylbernsteinsäure), Fumarsäure, den (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)estern der Acrylsäure, z.B. Hydroxiethylacrylat, Hydroxypropylacrylat sowie Hydroxybutylacrylat, (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)estern der Methacrylsäure, z.B. Hydroxiethylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Sulfonsäuren mit einer C=C-Doppelbindung, z.B. Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrosulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropylester, Methacrylsäure-3-sulfopropylester, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylmethylacetamid.

Es hat sich bewährt, vor allem solche Monomere (b1.1) einzusetzen, die in Wasser eine Löslichkeit von mindestens 100 g/l (gemessen bei 25°C) aufweisen.

Als Monomere (b1.2) kommen vor allem Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, die (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl)ester der Acrylsäure, die (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl)ester der Methacrylsäure sowie die (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl)mono- und Diester der Malein- und Fumarsäure in Betracht.

Der K-Wert der Polymere (P) beträgt üblicherweise 6 bis 300, bevorzugt 7 bis 150, besonders bevorzugt 8 bis 50, wobei sich die K-Werte auf die in Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, John Wiley and Sons, Inc 1983, Volume 23, Seiten 967 und 968 angegebene Meßmethode beziehen.

Polymere mit K-Werten von 6 bis 300, bevorzugt 7 bis 150, besonders bevorzugt 8 bis 50, wobei die K-Werte auf die in H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, Seiten 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) beschriebene Meßmethode beziehen, sind ebenfalls geeignet. Dabei bedeutet  $K = k \times 10^3$ . Gemessen wird im K-Wert-Bereich von 6 bis 20 als 5 gew.-%ige, im K-Wert-Bereich von 20 bis 100 als 1 gew.-%ige und bei K-Werten von mehr als 100 als 0,1 gew.-%ige Lösungen.

Die Herstellung der Polymeren (P) erfolgt im allgemeinen nach bekannten Verfahren der radikalischen Polymerisation, z.B. der Lösungs-, Fällungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, wobei die Lösungspolymerisation in Wasser bevorzugt ist.

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation eignen sich allgemein übliche Radikalspender, z.B. Peroxyverbindungen, Azoverbindungen sowie Redoxsysteme.

Bei der Lösungspolymerisation in Wasser werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfate sowie alle wasserlöslichen Azoinitiatoren eingesetzt. Als Redoxsysteme kommen lösliche Eisen-, Kupfer-, Vanadiumsalze sowie Reduktionsmittel wie Natriumhydrogensulfid, Natriumdithionit, Ascorbinsäure und Glukose beispielsweise in Betracht.

Dem Fachmann ist bekannt, daß er besonders einfach niedermolekulare Polymere (P) herstellen kann, wenn er die Polymerisation in Gegenwart eines Reglers durchführt.

Als Regler sind beispielsweise geeignet 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Dodecylmercaptan sowie sek. Alkohole wie Isopropanol und sek. Die Regler werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere (a1) und (b1) bei der Polymerisation der Monomere zugesetzt.

5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folien sind Polymere (P) mit einem K-Wert von 8 bis 50, die unter Einsatz eines Reglers hergestellt werden, besonders geeignet.

Zur Imprägnierung des Ausgangsträgerstoffs (I) werden wässrige Lösungen des Polymeren (P) eingesetzt, die bevorzugt 5 bis 25, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% des Polymeren (P) enthalten.

10 Der Ausgangsträgerstoff (I) wird üblicherweise mit 4 bis 8,5, bevorzugt mit 5,5 bis 7,5 g des Polymeren (P), pro 100 Gramm des Ausgangsträgerstoffs (I) imprägniert, indem man auf je 100 g Ausgangsträgerstoff (I) eine wässrige Lösung, die das Polymer (P) in den angegebenen Mengen enthält, einwirken läßt.

Die Art und Weise der Imprägnierung ist nicht kritisch. Der Ausgangsträgerstoff (I) kann beispielsweise in eine wässrige Lösung des Polymeren (P) getaucht werden oder die wässrige Lösung des Polymeren (P) kann auf den Ausgangsträgerstoff (I) gesprüht werden.

15 Es ist erforderlich, daß der mit der wässrigen Lösung des Polymeren (P) imprägnierte Ausgangsträgerstoff (I) einen Wassergehalt von weniger als 4 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des mit der wässrigen Lösung des Polymeren (P) imprägnierte Ausgangsträgerstoffs (I), aufweist, wenn es in dem folgenden Schritt II mit dem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt imprägniert wird. Bevorzugt beträgt der Wassergehalt weniger als 3 Gew.-%.

20 Der Feststoffgehalt kann beispielsweise ermittelt werden, indem man von einer Probe des mit der wässrigen Lösung des Polymeren (P) imprägnierten Ausgangsträgerstoffs (I) das Gewicht ermittelt, die Probe in einem Umluft-trockenschrank 1 Stunde bei 150°C trocknet, die getrocknete Probe erneut wiegt und anhand der Gewichts-differenz den Wassergehalt berechnet.

25 Um die Trocknung zu beschleunigen, führt man sie üblicherweise bei einer Temperatur von 120 bis 180°C durch, beispielsweise indem die imprägnierten Ausgangsträgerstoffe (I) in einem Trockenkanal berührungsfrei auf Luftpolstern trocknen.

Die in Schritt I erhaltenen Trägermaterialien (Ausgangsträgerstoffe II) werden in einem darauf folgenden Schritt II mit einer wässrigen Lösung eines Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes imprägniert.

30 Die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte (im folgenden Text kurz "Kondensationsprodukte") sind allgemein bekannt (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 403 bis 422 oder Kunststoff-Handbuch, 2. Auflage, 1988, Band 10, Seiten 41 bis 49).

Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Kondensationsprodukte werden

a2) Melamin

35 b2) 1,4 bis 2,5, bevorzugt 1,5 bis 1,6 mol Formaldehyd pro Mol Melamin

c2) 0 bis 0,2, bevorzugt 0 bis 0,1 mol einer weiteren Verbindung, die mit Formaldehyd in einer Additions- oder Kondensationsreaktion reagieren kann, pro Mol Melamin

40 eingesetzt.

Insbesondere werden die Mengen der Komponenten (a2), (b2), (c2) so gewählt, daß das Molverhältnis der in den Komponenten (a1), (a3) und (a4) ursprünglich vorhandenen -NH<sub>2</sub>-Gruppen zur Komponente (a2) 0,1:1 bis 0,8:1, bevorzugt 0,4:1 bis 0,6:1 beträgt.

Das Melamin (Komponente a2) wird bevorzugt in fester Form eingesetzt.

45 Der Formaldehyd (Komponente b2) wird bevorzugt in Form einer 30- bis 50-gew.-%igen wässrigen Lösung oder in Form von Paraformaldehyd eingesetzt.

Als Komponente (c2) kommen Harnstoff, Guanamine wie Benzoguanamin und Acetoguanamin in Betracht. Bisguanamine wie Adipo-, Glutar- oder Methylolglutarobisguanamin sowie Verbindungen, welche mehrere, z.B. kondensierte Aminotriazinkerne enthalten, sind ebenfalls geeignet.

50 Der Harnstoff wird bevorzugt in Form einer konzentrierten wässrigen Lösung aus Harnstoff und Formaldehyd (Komponente a2), die aus der DE-A-2451990 und der EP-A-0083427 bekannt sind, eingesetzt. Diese Lösungen aus 3,0 bis 6,0, bevorzugt 3,5 bis 4,5 mol Formaldehyd pro Mol Harnstoff, haben bevorzugt einen Feststoffgehalt nach DIN 12605 von 50 bis 85, bevorzugt von 60 bis 80 Gew.-%. Sie enthalten Harnstoff und Formaldehyd teils in freier monomerer Form, teils in Form von Umsetzungsprodukten wie Methylolharnstoffen oder niedermolekularen Kondensationsprodukten.

55 Die Umsetzung der Ausgangsverbindungen zu den Kondensationsprodukten erfolgt üblicherweise bei einem pH-Wert von 7 bis 10, bevorzugt von 8,5 bis 9,2 und einer Reaktionstemperatur von 60 bis 110, bevorzugt von 90 bis 100°C. Die Umsetzung kann beendet werden, indem man die Reaktionsmischung auf Temperaturen unterhalb 50°C, bevorzugt auf 20 bis 30°C abkühlt. Es wird im allgemeinen bei Normaldruck gearbeitet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen imprägnierten Folien eignen sich besonders wässrige Lösungen der Kondensationsprodukte mit einem Feststoffgehalt von 45 bis 55 Gew.-% und einer Viskosität von 20 bis 80 mPa · s (bezogen auf eine Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 100 s<sup>-1</sup>).

Die wässrigen Lösungen der Kondensationsprodukte werden im allgemeinen mit einer die Härtung beschleunigenden Komponente versetzt. Dabei handelt es sich beispielsweise um die allgemein bekannten Härter oder um Umsetzungsprodukte von aliphatischen Aminen wie Dimethylethanolamin mit SO<sub>2</sub>. Der Härter wird der wässrigen Lösung des Kondensationsproduktes im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% zugesetzt.

Damit sich die Eigenschaften der wässrigen Lösungen der Kondensationsprodukte bei ihrer Lagerung möglichst wenig verändern, wird ihnen der Härter mit Vorteil unmittelbar vor der Imprägnierung der Trägermaterialien (I) zugesetzt.

Weiterhin können der wässrigen Lösung der Kondensationsprodukte auch allgemein übliche Hilfsmittel des Standes der Technik zugesetzt werden, m z.B. Schaumverhütungsmittel und Netzmittel, z.B. polyethoxylierte Alkohole.

Die Imprägnierung der Trägermaterialien (I) nimmt man zweckmäßigerweise nach einem Verfahren vor, wie es für die Imprägnierung der Ausgangsträgermaterialien (I) mit der wässrigen Lösung des Polymeren (P) beschrieben ist.

Der Ausgangsträgerstoff (II) wird üblicherweise mit 100 bis 130, bevorzugt mit 110 bis 120 g des Kondensationsproduktes, pro 100 Gramm des Ausgangsträgerstoffs (II) imprägniert, indem man auf je 100 g Ausgangsträgerstoff (II) eine wässrige Lösung, die das Kondensationsprodukt in den angegebenen Mengen enthält, einwirken läßt.

Es empfiehlt sich, die erfindungsgemäßen imprägnierten Folien, sofern sie einen Wassergehalt von mehr als 7,0 Gew.-%, bezogen auf ihren Feststoffgehalt aufweisen, vor ihrer weiteren Verarbeitung zu trocknen.

Besonders günstige Verarbeitungseigenschaften weisen imprägnierte Folien mit einem Wassergehalt von 5 bis 7 und vor allem 5,5 bis 6,5 Gew.-% auf.

Die erfindungsgemäß imprägnierten Folien eignen sich für die Beschichtung von Schichtpreßstoffen wie Spanplatten, Holzfaserplatten, Tischlerplatten sowie zur Beschichtung von Holz und Kunststoff.

Hierzu werden die imprägnierten Folien, gegebenenfalls in mehreren Lagen übereinander, bei erhöhter Temperatur auf diese Materialien aufgepreßt. Die Temperatur beträgt üblicherweise 120 bis 220°C, der Druck 8 bis 22 bar und die Preßzeit 8 bis 55 sec.

Auf diese Weise erhält man glänzende Oberflächenbeschichtungen, die rißbeständig, beständig gegen Wasserdampf und verdünnte Laugen und Säuren sind und eine hohe Farbbrillanz aufweisen.

#### 30 Beispiel 1

Ein weißes Dekorpapier mit einem Gewicht von 80 g/m<sup>2</sup> wurde mit einer 15 gew.-%igen wässrigen Lösung von Polyacrylamid mit einem K-Wert von 17 durch Tauchen imprägniert und bei 140°C getrocknet, nachdem zuvor überschüssige Polymerlösung durch Rakeln entfernt worden war. Das getrocknete Papier (Trägermaterial) wies einen Wassergehalt von 3,5 Gew.-% auf und enthielt 7,5 g Polyacrylamid pro m<sup>2</sup>. Anschließend wurde das so behandelte Papier mit einer wässrigen Lösung eines Melaminharzes (Molverhältnis Melamin:Formaldehyd 1:1,6), das bei einer Viskosität von 42 mPa · s (20°C) aufwies, imprägniert und bei 140-160°C in einem Trockenkanal berührungsfrei auf Luftpolstern getrocknet. Der entstandene Dekorfilm enthielt 98g Melamin-Festharz pro m<sup>2</sup> und wies einen Wassergehalt von 6,5 Gew.-% auf. Zur Ermittlung des Feststoffgehalts wurden die Materialien 2 h bei 120°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet.

Mit dem Dekorfilm wurden geschliffene Holzspanplatten unter verschiedenen Bedingungen verpreßt:

a) 1 Dekorfilmlage  
190°C, 20 kp/cm<sup>2</sup>, 35 sec. Preßzeit

b) 1 Dekorfilmlage  
230°C, 20 kp/cm<sup>2</sup>, 11 sec. Preßzeit

c) 2 Dekorfilmlagen  
170°C, 20 kp/cm<sup>2</sup>, 6 min. Preßzeit bei Rückkühlung.

#### Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch bei einem Auftrag von 8 g Polyacrylamid (100%ig)/m<sup>2</sup> auf das Dekorpapier.

#### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Analog Beispiel 1, jedoch ohne Vorbehandlung mit Polyacrylamid.

## EP 0 753 624 A1

Die hergestellten Schichtpreßstoffe wurden den im folgenden geschilderten anwendungstechnischen Prüfungen unterworfen:

- Bestimmung des Härtingsgrades

5 Eine mit Rhodamin B (0,05 g/l) angefärbte 0,1 n HCL wird in eine Glaskalotte, deren Auflagerand plangeschliffen ist, eingefüllt.

Die mit Lösung gefüllte Kalotte läßt man 15 h auf die Grenzfläche des zu prüfenden Körpers einwirken.

Nach Entfernen der Glaskalotte wird die Oberfläche des Prüfkörpers mit Wasser abgespült und der restliche Wasseranteil mit einem Tuch abgetrocknet. Beurteilt wird visuell nach Säureangriff und Farbstoffaufzug.

10 Die Beurteilungsskala für Säureangriff und Farbaufzug ist gesondert herzustellen und richtet sich nach dem zu prüfenden Oberflächentyp.

Klassifiziert wird nach Bewertungsstufen von 0-6.

15 0 = kein Säureangriff; kein Farbstoffaufzug

1 = Veränderung im Glanz

2 = geringe Anfärbung

20 3 = starke Anfärbung, aber keine Strukturänderung

4 = Aufquellung der Oberfläche

5 = Blasenbildung

25

6 = Ablösen des Harzes

- Bestimmung des Glanzgrades

30 Die Bestimmung des Glanzgrades erfolgt mit einem Lange REFO 3/REFO 3-M Glanzmeßgerät bei einem Einfallswinkel von 20°. Der Glanzgrad der Oberfläche wird ausgedrückt in % des reflektierten Lichteinfalls.

- Reißbeständigkeit

35 Die Reißprüfung erfolgt an Oberflächen, die durch Pressen von zwei Dekorpapierlagen auf eine Spanplatte bei 170°C und einem Druck von 20 kp/cm<sup>2</sup> entwickelt werden. Die Preßzeit beträgt 6min bei anschließender Rückkühlung auf Raumtemperatur. Die Beschichtete Spanplatte wird zur Erzeugung von Spannungen 15 Stunden bei 80°C im Umlufttrockenschrank gelagert und nach dem Abkühlen auf Reißbildung beurteilt.

Die Prüfergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgelistet.

40

Tabelle 1

Beispiel		1	2	3 (V) ohne PAA
Härtungsgrad	a) 190°C / 35 s	2	2	2
	b) 230°C / 11 s	1	1	1
Glanz < 20°	a) 190°C / 35 s	72	70	54
	b) 230°C / 11 s	78	74	58
Reißbeständigkeit bei 170°C / 6 min		1	0	6

45

50

55 Beispiel 4

Ein schwarzes Dekorpapier mit einem Gewicht von 90 g/m<sup>2</sup> wurde mit einer 15gew.-%igen wässrigen Lösung von Polyacrylamid mit einem K-Wert von 11 durch Tauchen imprägniert und bei 140°C getrocknet, nachdem zuvor überschüssige Polymerlösung durch rakeln entfernt worden war. Das getrocknete Papier (Trägermaterial) wies einen Was-

sergehalt von 3,7Gew.-% auf und enthält 7,5g Polyacrylamid pro Quadratmeter. Anschließend wurde das so behandelte Papier mit einer wässrigen Lösung eines Melaminharzes (Molverhältnis Melamin:Formaldehyd 1:1,6, Feststoffgehalt 55%, Viskosität 48 mPa · s (20°C)), die zusätzlich 0,2 Gew.-% Netzmittel (einem polyethoxylierten Alkohol (Kauropal (R) 930/931)) und 0,5 Gew.-% Härter (Dimethylethanolamin mit SO<sub>2</sub> (Härter 529/BASF Aktiengesellschaft)) enthielt, imprägniert.

Die so erhaltenen Folien wurden wie in Beispiel 1, Punkt 1.1. und 1.2. verarbeitet.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 4 gearbeitet, jedoch wurde das schwarze Dekorpapier mit einer Mischung der wässrigen Lösung des Polyacrylamids und des Melaminharzes imprägniert. Die Dosierung erfolgte so, daß die imprägnierte Folie pro Quadratmeter die gleichen Mengen an Polyacrylamid und Melaminharz enthielt, wie die in Beispiel 4 beschriebene.

Die gemäß Beispiel 3 und 4 hergestellten Schichtpreßstoffe wurden hinsichtlich ihrer Vergrauung visuell beurteilt und wie folgt klassifiziert.

- 1 = ohne jegliche Beeinträchtigung des brillanten tiefschwarzen Farbtons
- 2 = Brillanz leicht gedämpft
- 3 = leichte Vergrauung
- 4 = starke Vergrauung
- 5 = Bildung weißer Inseln

Tabelle 2

Beispiel	4	5 (V)
Vergrauung	2	4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Folien, gekennzeichnet durch

I Imprägnieren eines Ausgangsträgerstoffs (I) mit einer wässrigen Lösung eines Polymeren (P) aufgebaut aus

a1) 50 bis 100 Gew.-% Acrylamid, Methacrylamid und/oder einem Derivat des Acrylamids bzw. Methacrylamids, bei dem eines oder beide Wasserstoffatome am Stickstoffatom durch eine Hydroximethylgruppe substituiert sind (Monomere a1)

b1) 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren mit Acrylamid copolymerisierbaren Monomeren (Monomere b1)

und gegebenenfalls anschließender Trocknung des imprägnierten Ausgangsträgerstoffs (I) bis zu einem Wassergehalt von weniger als 4 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des imprägnierten Ausgangsträgerstoffs (I), falls dessen Wassergehalt höher ist,

II Imprägnieren des in Schritt I erhaltenen imprägnierten und gegebenenfalls getrockneten Trägerstoffs (I) (Ausgangsträgerstoff II) mit einer wässrigen Lösung, enthaltend ein Kondensationsprodukt aus

a2) Melamin

b2) 1,4 bis 2,5 mol Formaldehyd pro Mol Melamin und

c2) 0 bis 0,2 mol einer weiteren Verbindung, die mit Formaldehyd in einer Additions- oder Kondensationsreaktion reagieren kann, pro Mol Melamin.

2. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Folien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere (b1)

5 b1.1) 75 bis 100 Gew.-% eines mit Acrylamid copolymerisierbaren Monomeren, welches eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Sulfonsäuregruppe gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen mono- oder disubstituierte Carbamoylgruppen, eine Carbonyldioxygruppe oder eine (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy)-carbonylgruppe trägt und

10 b1.2) 0 bis 25 Gew.-% bevorzugt mit Acrylamid copolymerisierbare Monomere einsetzt.

- 15 3. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Folien nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymer (P) mit einem K-Wert von 6 bis 300 einsetzt.

- 20 4. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Folien nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt I eine wässrige Lösung, enthaltend 5 bis 25 Gew.-% des Polymeren (P), einsetzt.

- 25 5. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Folien nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Ausgangsträgerstoff (I) pro 100 Gramm Ausgangsträgerstoff (I) mit 4 bis 8,5 g des Polymeren (P), in Form seiner wässrigen Lösung, imprägniert.

- 30 6. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Folien nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt II eine wässrige Lösung, enthaltend 45 bis 55 Gew.-% des Kondensationsproduktes, einsetzt.

- 35 7. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Folien nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Ausgangsträgerstoff (II) pro 100 g Ausgangsträgerstoff (II) mit 100 bis 130 g des Kondensationsproduktes, in Form seiner wässrigen Lösung, imprägniert.

- 40 8. Imprägnierte Folien, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7.

- 45 9. Verwendung der imprägnierten Folien nach Anspruch 8 zur Beschichtung von Schichtpreßstoffen.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 11 0652

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y,D	DE-A-20 49 378 (BASF AG) 13.April 1972 * Seite 4, Zeile 22 - Zeile 32; Beispiele 3-10 *	8,9	D21H23/72 D21H27/22
A	---	1-7	
Y,D	DE-A-24 60 994 (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 1.Juli 1976 * Ansprüche 1-3,7 *	8,9	
A	---	1-7	
Y	EP-A-0 002 044 (BASF AG) 30.Mai 1979 * Beispiel 4 *	8,9	
A	---	1-7	
A	US-A-4 250 282 (DORRIES PETER ET AL) 10.Februar 1981		
A	EP-A-0 268 809 (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 1.Juni 1988 -----		
			<b>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)</b>
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	23.Oktober 1996	Naeslund, P	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		.....	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)