

(19)



(11)

EP 1 518 024 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
07.08.2013 Patentblatt 2013/32

(51) Int Cl.:
D21H 27/26 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2004/001393

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
30.08.2006 Patentblatt 2006/35

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/074577 (02.09.2004 Gazette 2004/36)

(21) Anmeldenummer: **04710840.2**

(22) Anmeldetag: **13.02.2004**

(54) **VORIMPRÄGNAT**

PREPREG

PREIMPREGNE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(74) Vertreter: **Eisenführ, Speiser & Partner**
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(30) Priorität: **24.02.2003 DE 10307966**

(56) Entgegenhaltungen:

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.2005 Patentblatt 2005/13

EP-A- 1 391 443 EP-B- 0 739 435
WO-A1-94/00523 WO-A1-95/17551
DE-A1- 2 949 306 DE-A1- 19 728 250
DE-A1- 19 735 959 DE-C- 10 134 302
DE-C1- 10 134 302

(60) Teilanmeldung:
06119238.1 / 1 757 731

(73) Patentinhaber: **Ahlstrom Osnabrück GmbH**
49090 Osnabrück (DE)

- **ARNOLD, H. ET AL: 'Individuelles Differential Coating- bessere Bedruckbarkeit' NEUE VORIMPRÄGNATE, HOLZ- U. KUNSTSTOFF - VERARBEITUNG Juni 2001, Seiten 36 - 38**
- **ARNOLD, H. ET AL: 'Herstellung einseitig imprägnierter Druckpapiere mittels Filmpresse' WOCHENBLATT FÜR PARPIERFABRIKATION Juni 2000, Seiten 350 - 355**

(72) Erfinder:

- **HOLGER, Arnold**
49134 Wallenhorst (DE)
- **BERND, Reinhardt**
49082 Osnabrück (DE)

EP 1 518 024 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Vorimprägnate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie daraus erhältliche dekorative Beschichtungswerkstoffe.

[0002] Dekorative Beschichtungswerkstoffe, sogenannte Dekorpapiere oder Dekorfolien, werden vorzugsweise zur Oberflächenbeschichtung bei der Möbelherstellung und im Innenausbau, insbesondere für Laminatböden, eingesetzt. Diese Dekorfolien sind kunstharzgetränkte und gegebenenfalls nachträglich oberflächenbehandelte Papierbahnen, die dekorativ bedruckt oder unbedruckt und in einem unter Druck und Wärme nicht mehr reaktivierbaren Zustand sind. Je nach Art des Tränkverfahrens wird zwischen duroplastischen Dekorfolien mit durchimprägniertem Kem (offline-Verfahren) und Dekorfolien auf der Basis von Vorimprägnaten (online-Verfahren) unterschieden, auf denen anschließend eine Finish-Beschichtung vorgenommen werden kann. Somit entsteht eine Dekorfolie, die eine fertige Oberfläche besitzt.

[0003] Dekorfolien auf der Basis von Vorimprägnaten werden bereits innerhalb der Papiermaschine, unmittelbar nach der Blattbildung und Trocknung, mit einem Harzgemisch in Abhängigkeit von der flächenbezogenen Masse des Basispapiers mehr oder weniger tief getränkt. Nach der Trocknung und Glättung, meist ebenfalls innerhalb der Papiermaschine, muss das Papier oder die Folie vernetzt und damit spaltfest sein, damit bei den nachfolgenden Verarbeitungsschritten der Finish-Beschichtung und Kaschierung auf entsprechende Träger keine Fasertrennung innerhalb der Dekorfolie eintritt. Außerdem wird von den Vorimprägnaten für die weitere Verarbeitung eine hohe Deckkraft und Oberflächengüte, gute Bedruckbarkeit im Rotationstiefdruck, gute Lackierbarkeit (hoher Lackstand), gute Planlage und Verklebbarkeit mit Span- und MDF Platten (mitteldichte Faserplatten) verlangt.

[0004] Die für die Herstellung von Vorimprägnaten üblicherweise eingesetzten thermisch vernetzbaren Imprägnierharze sind wasserverdünnbare, formaldehydhaltige Harzlösungen auf der Basis von Harnstoff-, Melamin- oder Phenolharzen. Da ihre alleinige Verwendung zu relativ spröden Produkten führt, werden diese Harzlösungen im allgemeinen in Kombination mit wasserverdünnbaren, thermisch vernetzbaren Polymerdispersionen auf der Basis von Acrylsäure, Acrylsäureester, Styrol, Butadien, Vinylacetat oder Acrylnitril eingesetzt.

[0005] Bei Vorimprägnaten kann die Harzaufnahme zwischen 5 und 35 Gew.-% betragen, wobei im allgemeinen der Anteil an Harzlösungen tiefer in das Rohpapier penetriert als der Anteil an Polymerdispersionen. Letztere reichern sich mehr oder weniger an der Ober- und Unterseite des Papiers an und gewährleisten eine gute Glättbarkeit und damit Bedruckbarkeit sowie Oberflächendichtigkeit und damit Lackierbarkeit (Lackstand) der Papiere. Die Harzlösungen dagegen sollen die gute Spaltfestigkeit und Planlage des Vorimprägnats durch Vernetzung des Faser-Harz-Verbundes während der weiteren Verarbeitungsprozesse gewährleisten.

[0006] Die Penetrationstiefe von Polymerdispersionen kann durch verschiedene Additive erhöht werden, wie z.B. durch wasserlösliche Polymere auf der Basis von Polyvinylalkoholen, Gelatine, Stärken, Cellulosederivaten, Alginaten und deren Mischungen (EP 0739 435 B1), Maleinsäure-Copolymerisaten (EP 0 223 922 A1) oder eines Copolymerisats aus (Meth-)Acrylamid und (Meth-) Acrylsäure (DE 197 28 250 A1 und DE 197 584 79 A1).

[0007] Teilweise wird bei der Herstellung der Vorimprägnate unter Verwendung o.g. Additive gänzlich auf den Einsatz von klassischen formaldehydhaltigen-Harzlösungen verzichtet. Diese dann formaldehydfreien Vorimprägnate sind jedoch in ihrer Spaltfestigkeit, Planlage und Bedruckbarkeit begrenzt.

[0008] Durch die Verwendung einer thermisch härtbaren, formaldehydfreien Harzlösung, die erst bei einer Wärmebehandlung des Vorimprägnats über einen Zeitraum von etwa 40 Sekunden bei etwa 132 °C gemäß DE 101 34 302 C1 weitgehend vernetzt (Vernetzungsgrad von höchstens 85 %), werden diese Nachteile vermieden. Die hierfür verwendete Harzlösung, deren Herstellung und Einsatzmöglichkeiten, u.a. für das Imprägnieren von Papieren für dekorative Anwendungen, sind in der DE 197 35 959 A1 beschrieben. Nachteilig ist, dass ein solches bis zur Heißverpressung auf dem Trägermaterial (z.B. Spanplatte) als letzten Weiterverarbeitungsschritt völlig unvernetztes Vorimprägnat gemäß der DE 101 34 302 C2 bis dahin keine bessere oder sogar schlechtere innere Festigkeiten als bekannte formaldehydfreie oder -haltige Vorimprägnate besitzt. Insbesondere weist es bis zum Heißverpressen eine schlechtere Oberflächendichtigkeit und damit schlechtere Lackierung (niedrigerer Lackstand) sowie eine schlechtere Planlage während der Kaschierung (Verklebung) auf als bisher bekannte formaldehydfreie und -haltige Vorimprägnate.

[0009] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, teilvernetzte Vorimprägnate bereitzustellen, die bereits am Ende der Papiermaschine die genannten Nachteile weitgehend vermeiden und sich nach Möglichkeit durch hohe Oberflächengüte, gute Bedruckbarkeit und höhere Spaltfestigkeit als bekannte formaldehydfreie oder -haltige Vorimprägnate, gute Lackierbarkeit (hoher Lackstand), gute Planlage und Verklebbarkeit mit üblichen Klebstoffen in den nachfolgenden Verarbeitungsstufen auszeichnen und damit off line imprägnierten Papieren in ihren Eigenschaften nahezu gleichwertig sind.

[0010] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein formaldehydfreies Vorimprägnat mit den Merkmalen gemäß Patentanspruch 1. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0011] In verfahrensmäßiger Hinsicht wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 8, wobei vorteilhafte weitere Ausführungsformen in den entsprechenden Unteransprüchen angegeben sind.

[0012] Das erfindungsgemäße Vorimprägnat ist erhältlich durch Imprägnieren eines Rohpapiers mit einer Imprägnier-

Kombination, die eine thermisch härtbare, formaldehydfreie Harzlösungen und eine thermisch vernetzbare Polymerdispersion enthält. Das imprägnierte Rohpapier wird getrocknet und geglättet. Das Glätten erfolgt zweckmäßigerweise innerhalb der zur Herstellung des Vorimprägnats verwendeten Papiermaschine. Der Vernetzungsgrad des Vorimprägnats beträgt mindestens 10 % und höchstens 85 %. Das imprägnierte Rohpapier hat eine Restfeuchte von 2 bis 3 Gew.-%.

[0013] Der Vernetzungsgrad wird analog der in der DE 101 34 302 C1 beschriebenen Prüfmethode bestimmt, indem bei einem Vorimprägnat eine Fläche von 100 cm² ausgestanzt, gewogen und 15 min lang in Wasser bei einer Temperatur von 60 °C gehalten, gespült, im Ofen bei 130 °C getrocknet und erneut gewogen wird. Aus der Gewichts Differenz und dem bekannten Auftrag des Imprägnierharzes bzw. der Imprägnier-Kombination (z.B. 12 g/m² trocken bei einem 60 g/m²-Vorimprägnat) lässt sich der lösliche Anteil des oder der Polymeren bestimmen. Der Vernetzungsgrad in % ist dann 100 - löslicher Anteil in %.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung thermisch teilvemetzter, formaldehydfreier Vorimprägnate innerhalb der Papiermaschine und deren Verwendung als dekorative Beschichtungswerkstoffe. Unter Vorimprägnaten werden erfindungsgemäß mit formaldehydfreien Harzlösungen in Kombination mit Polymerdispersionen teilimprägnierte Papiere verstanden. Der Anteil der Imprägnierkomponenten beträgt 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Rohpapiergewicht.

[0015] Die Restfeuchte des Vorimprägnats beträgt zwischen 1,5 bis 3 Gew.-%. Bei Restfeuchten von mehr als 3,5 Gew.-% kann das Vorimprägnat an Maschinenteilen anhaften, beispielsweise an den Glättwerkswalzen der Papiermaschine.

[0016] Zum Imprägnieren geeignete formaldehydfreie Harzlösungen sind die in der DE 197 35 959 A1 beschriebenen Polymerzusammensetzungen, enthaltend

A) mindestens ein durch radikalische Polymerisation erhältliches Polymerisat, das weniger als 5 Gew.-% einer α , β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält,

B) mindestens ein durch radikalische Polymerisation erhältliches Polymerisat, das mehr als 15 Gew.-% einer α , β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält, und

C) mindestens ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxylgruppen.

[0017] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann zum Imprägnieren des Rohpapiers ein Harz eingesetzt werden, das die zuvor genannten Komponenten B) und C), nicht aber die Komponente A) enthält. Solche Harze sind in der DE 197 35 959 A1 offenbart.

[0018] Die erfindungsgemäße wasserverdünnbare Imprägniermischung aus o.g. formaldehydfreien Harzlösungen A) + B) + C) oder B) + C) und üblicherweise verwendeten Polymerdispersionen wird auf mindestens eine Seite der Papierbahn aufgebracht, anschließend bis zu einer Restfeuchte von 2 bis 3 Gew.-% getrocknet und danach geglättet. Das imprägnierte Rohpapier ist dadurch teilvernetzt, wobei der Vernetzungsgrad je nach Mischungsverhältnis der Imprägnier-Kombination zwischen mindestens 10 % und max. 85 % beträgt. In den nachfolgenden Verarbeitungsschritten, wie Bedrucken, Lackieren und Kaschieren/Nerklieben ist dieses nur teilvemetzte Vorimprägnat ausreichend flexibel. Besonders vorteilhaft für die Qualität des Vorimprägnats ist es, wenn die Restfeuchte bereits in der Papiermaschine ("on-line") eingestellt wird. Unter eine Papiermaschine wird dabei in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Gebrauch des Wortes die Anlage zur Papierherstellung, angefangen vom Sieben der Faserstoffsuspension bis zum Aufrollen des Rohpapiers verstanden.

[0019] Das Mischungsverhältnis zwischen formaldehydfreier Harzlösung (I) und Polymerdispersion (II) beträgt (fest: fest), 45:55 bis 30:70. Besonders bevorzugt sind Mischungsverhältnisse von 35:65 bis 30:70, da Vorimprägnate, die mit Imprägnier-Kombinationen mit diesen Mischungsverhältnissen hergestellt wurden, besonders gut bedruckbar und ausreichend flexibel sind.

[0020] Die Konzentration der erfindungsgemäßen Imprägniermischung, die bei Bedarf weitere Additive enthält, kann bis zu 50 Gew.-% betragen. Die erfindungsgemäße Imprägnier-Kombination kann online auf die Papierbahn in einer Menge zwischen 5 und 35 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gew.-%, bezogen auf das Flächengewicht des Rohpapiers, aufgetragen werden. Als Auftragsvorrichtungen können alle üblicherweise innerhalb der Papiermaschine angewendeten Aggregate eingesetzt werden, vorzugsweise Walzenauftragsvorrichtungen, wie Leimpresse oder Filmpresse.

[0021] Überraschend wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Vorimprägnate bereits unmittelbar nach der Papiermaschine bessere Eigenschaften als bisher bekannte formaldehydhaltige und formaldehydfreie Vorimprägnate bezüglich Bedruckbarkeit und Oberflächenfestigkeit (Tesa festigkeit) aufweisen. Gleichzeitig behalten sie aber eine hohe Oberflächendichtigkeit (hoher Lackstand) sowie Dimensionsstabilität/Planlage, die formaldehydfreie unvernetzte Vorimprägnate gemäß DE 101 34 302 C1, also imprägniert mit o.g. formaldehydfreien Harzlösungen gemäß DE 197 35

959 A1 nach der Papiermaschine nicht besitzen. Bei letztgenanntem Vorimprägnat erfolgt die Teilvernetzung erst am Ende der gesamten Prozesskette der Weiterverarbeitung, also der Heißverpressung.

[0022] Erreicht werden diese hervorragenden Eigenschaften des erfindungsgemäßen Vorimprägnats durch die Kombination von Harzlösungen und Polymerdispersionen in einem bestimmten Abmischungsverhältnis, bei dem sich ein Optimum zwischen penetrierenden und filmbildenden Eigenschaften der Einzelkomponenten beim Imprägnieren des Rohpapiers einstellt und das bereits innerhalb der Papiermaschine, vermutlich durch Synergieeffekte und Temperatureinfluß, weitgehend seinen endgültigen Zustand erreicht hat.

[0023] Das erfindungsgemäße Vorimprägnat ist dadurch bedeutend universeller in den Weiterverarbeitungsschritten einsetzbar und unterliegt keinen technologischen Einschränkungen bezüglich verschiedener Prozessparameter, wie Geschwindigkeit, Temperatur und Druck. Insbesondere können die erfindungsgemäßen Vorimprägnate so hergestellt werden, dass sie eine hohe Flexibilität, Dimensionsstabilität und gute Sperreigenschaften gegen Wasser und Lösungsmittel besitzen und insbesondere als Basismaterial für hochwertige Spezialpapiere, wie Druck- und Werbeträger, dekorative Wandmaterialien, Schleifpapiere, Klebebänder oder Fußbodenbeläge einsetzbar sind.

[0024] Besonders gute Vorimprägnat-Qualitäten konnten erreicht werden, wenn der Vernetzungsgrad des Vorimprägnats mehr als 50 %, vorzugsweise 70 % und mehr beträgt.

[0025] Die erfindungsgemäß zu imprägnierenden Rohpapiere sind solche, die u.a. in den Patentschriften EP 0223 922 A1, EP 0870 872 A1 und DE 101 34 302 A1 beschrieben sind. Ebenfalls sind die dabei angewendeten Imprägnier-, Trocknungs- und Glättungsverfahren in den genannten Dokumenten sowie in der Fachzeitschrift "Wochenblatt für Papierfabrikation" Nr. 6 (2000), S. 350 bis 355 ausführlich beschrieben und bekannter Stand der Technik.

[0026] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Mengenangaben beziehen sich auf den Feststoff oder Feststoffgehalt, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1 (Vergleich)

[0027] Erfindungsgemäß wurde ein Rohpapier aus 20 % Kiefersulfat-Zellstoff und 80 % Eukalyptuszellstoff hergestellt. Der Mahlgrad betrug 30 °SR (Schopper-Riegler). Als Zusätze wurden auf 100 g Zellstoff 25 g Titandioxid und 4 g formaldehydfreies Nassfestmittel eingesetzt. Dieses Rohpapier ohne Masseleimung und mit einer flächenbezogenen Masse von 48 g/m² wurde in einer Laborleimpresse mit einer formaldehydfreien Harzlösung von ca. 30 % Feststoffgehalt aus modifizierter Polyacrylsäure und einem mehrwertigen Alkohol (Acrodur 950 L der Fa. BASF) beidseitig imprägniert und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen innerhalb von ca. 18 Sekunden bis zu einer Restfeuchte von ca. 2 % getrocknet.

[0028] Die Auftragsmenge nach der Trocknung betrug 10 g/m².

[0029] In der Tabelle 1 sind die Vernetzungsgrade der bei unterschiedlichen Temperaturen getrockneten Vorimprägnate zusammengestellt. Danach erfolgt bei in der Papiermaschine üblichen Trocknungsbedingungen (bis 110 °C, Trocknungsdauer ca. 14 Sekunden bei 300 m/min) eine Teilvernetzung der Vorimprägnate bis zu etwa 30 %.

Beispiel 2 (Erfindungsgemäßes Vorimprägnat)

[0030] Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels einer Laborleimpresse mit der erfindungsgemäßen Imprägniermischung aus einer formaldehydfreien Harzlösung (Acrodur 950 L) und einer Styrol-Acrylat-Dispersion (Acronal 305 D der Fa. BASF) im Verhältnis 35:65 (fest:fest) imprägniert und bei Temperaturen von etwa 110 °C bis zu einer Restfeuchte von ca. 2 % innerhalb von ca. 18 Sekunden getrocknet.

[0031] Die Auftragsmenge betrug etwa 12 g/m². Der Vernetzungsgrad des erfindungsgemäßen Vorimprägnats betrug ca. 70 %. Demnach erhöht der Zusatz an Polymerdispersion zur Harzlösung den Vernetzungsgrad signifikant.

Beispiel 3 (Vergleich)

[0032] Das Rohpapier aus Beispiel 1 wurde mittels Laborleimpresse mit einer üblicherweise eingesetzten Imprägniermischung für klassische Vorimprägnate aus formaldehydfreier Styrol-Acrylat-Dispersion (Acronal 305) und formaldehydhaltiger Harzlösung (Urecoll TS) im Verhältnis 70:30 (A) und 90:10 (B) (fest gerechnet) imprägniert und danach analog Beispiel 2 getrocknet. Die Auftragsmenge betrug jeweils ca. 13 g/m².

[0033] Der Vernetzungsgrad des klassischen Vorimprägnats betrug 76 % (A) bzw. 84 % (B) und liegt damit signifikant höher als der von erfindungsgemäßen Vorimprägnaten mit Anteilen an formaldehydfreien Harzlösungen gemäß Beispiel 1 und 2

Beispiel 4

[0034] Die gemäß Beispiel 1 bis 3 hergestellten Vorimprägnate wurden unter konstanten Bedingungen in einem

Laborkalender geglättet. Die erreichten Papiereigenschaften sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

[0035] Im Vergleich zu üblicherweise eingesetzten formaldehydhaltigen bzw. formaldehydarmen Vorimprägnaten (Vergleichsbeispiele 3 A und 3 B) weist das erfindungsgemäße formaldehydfreie Vorimprägnat (Beispiel 2) eine bedeutend bessere Spaltfestigkeit und Bedruckbarkeit auf. Der Lackstand bleibt auf hohem Qualitätsniveau, während die Planlage etwas schlechter wird.

[0036] Im Gegensatz zum formaldehydfreien Vorimprägnat gemäß Beispiel 1 zeichnet sich das erfindungsgemäße Vorimprägnat (Beispiel 2) durch eine verbesserte Oberflächendichtigkeit und damit bedeutend höheren Lackstand, geringeren Farbdurchschlag (Pinhole-Test) und bessere Bedruckbarkeit sowie höhere Planlage aus.

[0037] Die signifikant besseren Eigenschaften des erfindungsgemäßen thermisch teilvernetzten Vorimprägnats sind verursacht durch die Kombination von Harzlösung und Polymerdispersion in einem bestimmten Bereich der Mischungsverhältnisse sowie der sich dadurch einstellenden höheren Vernetzungsgrade als mit der Harzlösung allein.

Tabelle 1

Vernetzungsgrad von Vorimprägnaten nach unterschiedlicher thermischer Behandlung (Kontakt Trocknung)				
	Trocknungstemperatur, °C			
	95	100	105	110
Vernetzungsgrad, %	0	11,3	18,6	30,5

Imprägnierung mit formaldehydfreier Harzlösung . Acrodur 350 L, 30 %lg) Auftrag ca. 10 g/m²

Tabelle 2

Gegenüberstellung der Eigenschaften unterschiedlicher Vorimprägnate, geglättet					
Vergleiche					
		erfindungsgemäßes Vorimprägnat			
Papiereigenschaft		Beispiel 3 (A)	Beispiel 3 (B)	Beispiel 1	Beispiel 2
flächenbezogene Masse,	g/m ²	ca. 60	ca. 60	ca. 60	ca. 60
Auftragsmenge,	g/m ²	ca. 13	ca. 13	ca. 10	ca. 12
Vernetzungsgrad, % (110°C, < 20 Sekunden)		ca. 76	ca. 84	ca. 30	ca. 70
Wasserabsorption,	g/m ²	17,0	20,0	37,8	23,0
Porosität nach Bendtsen,	ml/min	37,1	36,0	250	14,5
Glätte nach Bekk,	s	296	310	285	320
Planlage,	s	14	5	6	10
Spaltfestigkeit / Tesatest		3	5	1	1
Lackstand / Glanz, Pinhole-Test	%	84,6 1	82,1 1	21,0 4	81,8 2
Bedruckbarkeit (wässriger Tiefdruck)		3	3	4	1
Formaldehydemission, mg HCO/m ² .h		ca. 0,7	ca. 0,35 (formaldehydarm)	< 0,2 (formaldehydfrei)	< 0,2 (formaldehydfrei)
Note 1 = sehr gut Note 5 = sehr schlecht					

Patentansprüche

1. Vorimprägnat, erhältlich durch Imprägnieren eines Rohpapiers mit einer thermisch vernetzbaren Imprägnier-Kom-

bination, die eine formaldehydfreie Harzlösung und eine Polymerdispersion enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mischungsverhältnis zwischen Harzlösung und Polymerdispersion in der Imprägnier-Kombination 45:55 bis 30:70 (fest:fest) beträgt, die Restfeuchte 2 bis 3 Gew.-% beträgt und das Vorimprägnat nach einer Trocknung einen Vernetzungsgrad von mindestens 10 % und höchstens 85 % aufweist.

2. Vorimprägnat nach Anspruch 1, wobei die Harzlösung enthält:

- a) ein durch radikalische Polymerisation erhältliches Polymerisat, das weniger als 5 Gew.-% einer α , β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält,
- b) ein durch radikalische Polymerisation erhältliches Polymerisat, das mehr als 15 Gew.-% einer α , β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält, und
- c) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxygruppen.

3. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion auf der Basis von Acrylsäure, Acrylsäureester, Styrol, Butadien, Vinylacetat oder Acrylnitril aufgebaut ist.

4. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mischungsverhältnis zwischen Harzlösung und Polymerdispersion in der Imprägnier-Kombination 35:65 bis 30:70 beträgt.

5. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Imprägnierkomponenten im Papier zwischen 5 und 35 Gew.-% bezogen auf das Flächengewicht des Rohpapiers beträgt.

6. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trocknung bis zu einer Restfeuchte von 2 bis 3 Gew.-% erfolgt und dabei Vernetzungsgrade von mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 70 % erreicht werden.

7. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vorimprägnat ein Dekorvorimprägnat oder dekorativer Beschichtungswerkstoff ist.

8. Verfahren zum Herstellen eines Vorimprägnats, umfassend die Schritte:

- a) Imprägnieren eines Rohpapiers mit einer thermisch vernetzbaren Imprägnier-Kombination, die eine formaldehydfreie Harzlösung und eine Polymerdispersion enthält, wobei das Mischungsverhältnis zwischen Harzlösung und Polymerdispersion in der Imprägnier-Kombination 45:55 bis 30:70 (fest:fest) beträgt, und
- b) Trocknen des imprägnierten Rohpapiers, so dass die Imprägnier-Kombination einen Vernetzungsgrad von mindestens 10 % und höchstens 85 % und eine Restfeuchte von 2 bis 3 Gew.-% aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Harzlösung enthält:

- a) ein durch radikalische Polymerisation erhältliches Polymerisat, das weniger als 5 Gew.-% einer α , β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält,
- b) ein durch radikalische Polymerisation erhältliches Polymerisat, das mehr als 15 Gew.-% einer α , β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält, und
- c) ein Alkanolamin mit mindestens zwei Hydroxygruppen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trocknen bei mindestens 100 °C durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Imprägnieren das Mischungsverhältnis zwischen Harzlösung und Polymerdispersion in der Imprägnier-Kombination 35:65 bis 30:70 beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Imprägnieren der Anteil der Imprägnierkomponenten im Papier zwischen 5 und 35 Gew.-% bezogen auf das Flächengewicht des Rohpapiers beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trocknen in der Papiermaschine erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Imprägnier-Kombination, die Harzlösung und/oder die Polymerdispersion mittels einer Walzenauftragsvorrichtung, vorzugsweise einer Leim- oder Filmpresse, auf das Rohpapier aufgebracht werden.

5

Claims

1. A prepreg, obtainable by impregnating a base paper with a thermally cross-linkable impregnation combination which contains a formaldehyde-free resin solution and a polymer dispersion, **characterized in that** the mixing ratio between the resin solution and the polymer dispersion in the impregnation combination amounts to from 45 : 55 to 30 : 70 (solid : solid), the residual moisture amounts to from 2 to 3% by weight, and, after drying, the prepreg has a degree of cross-linking of at least 10% and at most 85%.
2. A prepreg according to Claim 1, wherein the resin solution contains:
- a) a polymer which is obtainable by radical polymerization and which contains, polymerized in, less than 5% by weight of an α -, β -ethylene-unsaturated mono- or dicarboxylic acid,
 - b) a polymer which is obtainable by radical polymerization and which contains, polymerized in, more than 15% by weight of an α -, β -ethylene-unsaturated mono-or dicarboxylic acid, and
 - c) an alkanolamine with at least two hydroxyl groups.
3. A prepreg according to one of Claims 1 and 2, **characterized in that** the polymer dispersion is constituted on the basis of acrylic acid, acrylic acid ester, styrene, butadiene, vinyl acetate or acrylonitrile.
4. A prepreg according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the mixing ratio between the resin solution and the polymer dispersion in the impregnation combination amounts to from 35 : 65 to 30 : 70.
5. A prepreg according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the proportion of the impregnation components in the paper amounts to between 5 and 35% by weight with respect to the weight *per* unit area of the base paper.
6. A prepreg according to any one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the drying takes place to a residual moisture of from 2 to 3% by weight, and degrees of cross-linking of at least 50%, and preferably at least 70%, are achieved.
7. A prepreg according to any one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the prepreg is a decorative prepreg or a decorative coating material.
8. A method of producing a prepreg, comprising the steps:
- a) impregnating a base paper with a thermally cross-linkable impregnation combination which contains a formaldehyde-free resin solution and a polymer dispersion, wherein the mixing ratio between the resin solution and the polymer dispersion in the impregnation combination amounts to from 45 : 55 to 30 : 70 (solid : solid), and
 - b) drying the impregnated base paper, so that the impregnation combination has a degree of cross-linking of at least 10% and at most 85% and a residual moisture of from 2 to 3% by weight.
9. A method according to Claim 8, **characterized in that** the resin solution contains:
- a) a polymer which is obtainable by radical polymerization and which contains, polymerized in, less than 5% by weight of an α -, β -ethylene-unsaturated mono- or dicarboxylic acid,
 - b) a polymer which is obtainable by radical polymerization and which contains, polymerized in, more than 15% by weight of an α -, β -ethylene-unsaturated mono-or dicarboxylic acid, and
 - c) an alkanolamine with at least two hydroxyl groups.
10. A method according to one of Claims 8 to 9, **characterized in that** the drying is carried out at at least 100°C.
11. A method according to any one of Claims 8 to 10, **characterized in that** during the impregnation the mixing ratio between the resin solution and the polymer dispersion in the impregnation combination amounts to from 35 : 65 to 30 : 70.

12. A method according to any one of Claims 8 to 11, **characterized in that** during the impregnation the proportion of the impregnation components in the paper amounts to between 5 and 35% by weight with respect to the weight *per* unit area of the base paper.

13. A method according to any one of Claims 8 to 12, **characterized in that** the drying takes place in the paper-making machine.

14. A method according to any one of Claims 8 to 13, **characterized in that** the impregnation combination, the resin solution and/or the polymer dispersion are applied to the base paper by means of a roller-application apparatus, preferably a glue press or film press.

Revendications

1. Préimprégné, susceptible d'être obtenu par imprégnation d'un papier de base par une combinaison d'imprégnation réticulable thermiquement, qui contient une solution de résine exempte de formaldéhyde et une dispersion de polymère, **caractérisé en ce que** le rapport de mélange entre la solution de résine et la dispersion de polymère dans la combinaison d'imprégnation est de 45 : 55 à 30 : 70 (solide : solide), l'humidité résiduelle est de 2 à 3 % en poids et le préimprégné après séchage présente un degré de réticulation d'au moins 10 % et d'au plus 85 %.

2. Préimprégné selon la revendication 1, dans lequel la solution de résine contient :

- a) un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire, qui contient moins de 5 % en poids d'un acide monocarboxylique ou dicarboxylique insaturé α,β -éthyléniquement introduit pendant la polymérisation,
- b) un polymérisat susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire, qui contient plus de 15 % en poids d'un acide monocarboxylique ou dicarboxylique insaturé α,β -éthyléniquement introduit pendant la polymérisation, et
- c) une alcanolamine avec au moins deux groupes hydroxy.

3. Préimprégné selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** la dispersion de polymère est formée à base d'acide acrylique, d'ester d'acide acrylique, de styrène, le butadiène, d'acétate de vinyle et d'acrylonitrile.

4. Préimprégné selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le rapport de mélange entre la solution de résine et la dispersion de polymère dans la combinaison d'imprégnation est de 35 : 65 à 30 : 70.

5. Préimprégné selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la quantité de composants d'imprégnation dans le papier est entre 5 et 35 % en poids rapporté au grammage du papier de base.

6. Préimprégné selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le séchage a lieu jusqu'à une humidité résiduelle de 2 à 3 % en poids et ainsi qu'on obtient un degré de réticulation d'au moins 50 %, de préférence au moins 70 %.

7. Préimprégné selon les revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le préimprégné est un préimprégné décoratif ou un revêtement décoratif.

8. Procédé de préparation d'un préimprégné, comprenant les étapes consistant à :

- a) imprégner un papier de base avec une combinaison d'imprégnation réticulable thermiquement, qui contient une solution de résine exempte d'aldéhyde et une dispersion de polymère, le rapport de mélange entre la solution de résine et la dispersion de polymère dans la combinaison d'imprégnation étant de 45 : 55 à 30 : 70 (solide : solide), et
- b) sécher le papier de base imprégné, de manière que la combinaison d'imprégnation présente un degré de réticulation d'au moins 10 % et d'au plus 85 % et une humidité résiduelle de 2 à 3 % en poids.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la solution de résine contient :

- a) un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire, qui contient moins de 5 % en poids

d'un acide monocarboxylique ou dicarboxylique insaturé α,β -éthyléniquement introduit pendant la polymérisation,

b) un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire, qui contient plus de 15 % en poids d'un acide monocarboxylique ou dicarboxylique insaturé α,β -éthyléniquement introduit pendant la polymérisation, et

c) une alcanolamine avec au moins deux groupes hydroxy.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 à 9, **caractérisé en ce qu'on** effectue le séchage à au moins 100 °C.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** par imprégnation le rapport de mélange entre la solution de résine et la dispersion de polymère dans la combinaison d'imprégnation est de 35 : 65 à 30 : 70.

12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, **caractérisé en ce que** par imprégnation la quantité des composants imprégnés dans le papier est entre 5 et 35 % en poids rapporté au grammage du papier de base.

13. Procédé selon l'une des revendications 8 à 12, **caractérisé en ce que** le séchage a lieu dans la machine à papier.

14. Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, **caractérisé en ce que** la combinaison d'imprégnation, la solution de résine et/ou la dispersion de polymère sont déposées sur le papier de base au moyen d'un dispositif d'application par rouleaux, de préférence une presse à encoller ou à pelliculer.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0739435 B1 [0006]
- EP 0223922 A1 [0006] [0025]
- DE 19728250 A1 [0006]
- DE 19758479 A1 [0006]
- DE 10134302 C1 [0008] [0013] [0021]
- DE 19735959 A1 [0008] [0016] [0017] [0021]
- DE 10134302 C2 [0008]
- EP 0870872 A1 [0025]
- DE 10134302 A1 [0025]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 2000, 350-355
[0025]