



(11) **EP 3 754 109 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.12.2020 Patentblatt 2020/52

(51) Int Cl.:
D21H 27/18 (2006.01) **D21H 17/60 (2006.01)**
D21H 19/20 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19180856.7**

(22) Anmeldetag: **18.06.2019**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

• **GRONDE, Ingo**
49143 Bissendorf (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- & Rechtsanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)

(71) Anmelder: **Schoeller Technocell GmbH & Co. KG**
49086 Osnabrück (DE)

Bemerkungen:

Ein Antrag gemäss Regel 139 EPÜ auf Hinzufügung von Anspruch 1 liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens von der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 3.).

(72) Erfinder:
• **KLOSKOWSKI, Michael**
49565 Bramsche (DE)

(54) **VORIMPRÄGNAT MIT VERBESSERTER PLANLAGE**

(57) Vorimprägnat aus einem mit einer formaldehydfreien Tränkharzlösung imprägnierten Dekorrohnpapier, wobei auf mindestens einer Seite des Vorimprägnats eine hydrophobe Schicht angeordnet ist sowie Dekorfolie oder dekorativer Beschichtungswerkstoff enthaltend das erfindungsgemäße Vorimprägnat.

EP 3 754 109 A1

Beschreibung

TECHNISCHES FELD DER ERFINDUNG

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft Vorimprägnate für Beschichtungszwecke und daraus erhältliche Dekorpapiere oder dekorative Beschichtungswerkstoffe.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

- 10 **[0002]** 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.
- 15 **[0003]** Je nach Art des Imprägniervorgangs unterscheidet man zwischen Dekorpapieren/Dekorfolien mit einem wärmehärtenden Harz durchimprägniertem Papierkern und sogenannten Vorimprägnaten, bei denen das Papier in der Papiermaschine online oder offline nur teilweise oder auch nahezu vollständig mit Harzdispersionen und wasserlöslichen Polymeren imprägniert wird.
- [0004]** Für das Aufkleben der Dekorfolien auf Holzwerkstoffe wie Spanplatten oder MDF-Platten werden üblicherweise Harnstoffleime oder Polyvinylacetat (PVAC)-Leime eingesetzt.
- 20 **[0005]** Bei den aus Vorimprägnaten hergestellten Laminaten wird die Dekorfolie, ein optional bedrucktes und mit einer Lackschicht versehenes Vorimprägnat, unter Verwendung des Leims mit einer Unterlage, beispielsweise einer Spanplatte, unter Anwendung von Druck bei erhöhter Temperatur verpresst. Dies kann beispielsweise mit einer Kurztaktpresse oder mit einem Kaschierkalandar geschehen.
- [0006]** An die Verklebbarkeit und die Haftung der aufgeklebten Dekorfolie werden in der verarbeitenden Industrie hohe Anforderungen gestellt. So muss die Haftung bereits unmittelbar nach dem Klebeprozess gut sein, um eine Beschädigung der frisch kaschierten Platte bei der weiteren Handhabung zu vermeiden. Die Platten werden häufig bereits wenige Minuten bis Stunden nach dem Verkleben der Dekorfolie durch Sägen, Fräsen und Bohren weiter bearbeitet, auch hierbei darf an den Bearbeitungskanten kein Ablösen oder Einreißen der aufgetragenen Dekorfolie auftreten. Weiterhin werden die fertiggestellten Oberflächen häufig für den weiteren Transport verpackt, wobei Klebebänder zum Einsatz kommen, die auch direkt auf die fertige dekorative Oberfläche aufgeklebt werden. Diese Klebebänder müssen eine ausreichende Klebekraft aufweisen; sie müssen sich nach dem Transport rückstandsfrei ablösen lassen, ohne dass die verklebte Dekorfolie beschädigt oder abgelöst wird. Die Dekorfolie muss deshalb auch nach Verklebung eine hohe Spaltfestigkeit senkrecht zur dekorativen Oberfläche aufweisen.
- 30 **[0007]** Die bei den oben genannten Beschichtungswerkstoffen verwendete Dekorfolie wird weiß oder farbig mit oder ohne zusätzlichen Aufdruck eingesetzt.
- [0008]** Hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften müssen die als Ausgangsmaterialien dienenden sogenannten Dekorroh-papiere bestimmte Anforderungen erfüllen. Dazu gehören hohe Opazität zur besseren Abdeckung der Unterlage, gleichmäßige Formation und Grammatur des Blatts 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.
- 40 **[0009]** Zur Erzeugung einer dekorativen Oberfläche können die Dekorvorimprägnate bedruckt werden. 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. Auch bei digitalen Druckverfahren, wie dem Inkjet-Druck, die sich heute mehr und mehr durchsetzen, sind eine möglichst glatte und homogene Oberflächentopografie und ein abgestimmtes Farbannahmeverhalten der Papieroberfläche entscheidend für ein gutes Druckbild.
- 50 **[0010]** Aus diesem Grunde werden die für Vorimprägnate verwendeten Rohpapiere 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.
- [0011]** Der Druck und/oder die Lackierung werden einseitig auf das Vorimprägnat aufgetragen und bewirken eine Fixierung des Vorimprägnats an der bedruckten und/oder lackierten Seite, die auch als Dekorseite oder Sichtseite

bezeichnet wird. Kommt die der Dekorseite gegenüberliegende Seite des Vorimprägnats mit Feuchtigkeit in Kontakt, wie es bei der Weiterverarbeitung beim Verkleben der Fall ist, führt die einseitige Dehnung und die Fixierung auf der Gegenseite je nach verwendetem Tränkharz zu einem Curlen (Aufrollen) oder Schüsseln des Vorimprägnats. Die Planlage des Vorimprägnats ist nicht gegeben.

[0012] Dieser Effekt ist insbesondere bei der Verarbeitung in Etagenpressen, Kurztaktpresse und in anderen nicht kontinuierlichen Verfahren von Nachteil, da das Verkleben mit wässrigen Harnstoffleimen (UF-Leime) oder Polyvinylacetat Leimen (PVAC-Leime) beeinträchtigt wird.

[0013] Die zu verklebende Dekorfolie, ein optional bedrucktes und mit einer Lackschicht versehenes Vorimprägnat, wird mit einer Unterlage, beispielsweise einer Spanplatte, unter Anwendung von Druck bei erhöhter Temperatur verpresst. Kommt es vor dem Verpressen durch die schlechte Planlage des Vorimprägnats zum Curl (Aufrollen) an den Rändern ist ein Verpressen der Dekorfolie nicht mehr ohne Fehler möglich.

[0014] Die vorgenannten Eigenschaften werden wesentlich von der Imprägnierung des Dekorroh-papiers, d.h. von der Art des eingesetzten Imprägniermittels beeinflusst. Werden beispielsweise die üblichen formaldehydhaltigen Harze als Tränkharz eingesetzt, weisen die hergestellten Vorimprägnate gute Planlageeigenschaften auf, wohingegen der Einsatz von formaldehydfreien Tränkharzen zu schlechten Planlageeigenschaften der damit hergestellten Vorimprägnate führt.

[0015] Die bei der Herstellung der klassischen Dekorpapiere zur Imprägnierung der Dekorroh-papiere üblicherweise eingesetzten Tränkharzlösungen sind Harze auf der Basis von Harnstoff-, Melamin- oder Phenolharzen. Diese führen zu spröden Produkten mit schlechter Weiterreißfestigkeit und Bedruckbarkeit. Es ist in zunehmendem Maße darauf zu achten, dass die zur Imprägnierung von Dekorroh-papieren verwendeten Tränkharzlösungen frei von gesundheitsschädlichen Substanzen, insbesondere formaldehydfrei, sind. Des Weiteren sollten die eingesetzten Bestandteile zu einem möglichst hohen Anteil aus nachwachsenden Rohstoffen stammen.

[0016] 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 nicht ausreichender Haftung nach dem Verkleben führt.

[0017] 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 Haftung nach dem Verkleben auch noch verbesserungsfähig.

[0018] In der WO 2001/11139 A1 ist eine formaldehydfreie Zusammensetzung aus einem Bindemittel, einer wässrigen Polymerdispersion und Glyoxal vorgeschlagen, die die Herstellung von spaltbeständigen Dekor-papieren ermöglicht. Das mit dieser Zusammensetzung imprägnierte Papier lässt sich jedoch nicht gut verkleben.

[0019] In der WO 2009/000769 A1 wird zur Imprägnierung eine formaldehydfreie Zusammensetzung aus einem Styrol-Acrylsäureester-Copolymer und einer Stärke mit einer bestimmten Molekulargewichtsverteilung beschrieben.

[0020] Die EP 2 537 682 B1 beschreibt zur Imprägnierung eine formaldehydfreie Zusammensetzung aus einem Styrol-Acrylsäureester-Copolymer mit Hydroxyalkyl(meth)acrylat-Monomeranteilen und einer Stärke mit einer bestimmten Molekulargewichtsverteilung. Dadurch wird die Spaltfestigkeit und die Haftung des Vorimprägnats nach dem Verkleben verbessert. Insbesondere bei den Prozessschritten Bedrucken, Lackieren und Verkleben können solche Vorimprägnate aber eine unzureichende Planlage aufweisen und wellen sich in störender Weise.

[0021] In der WO 2010/089086 A1 wird der Auftrag von aliphatischen, polycarbonathaltigen anionischen Polyurethan-dispersionen auch auf der zur Verklebung vorgesehenen Rückseite von imprägnierten Dekor-papieren vorgeschlagen, um das Problem der unzureichenden Planlage bei der Weiterverarbeitung zu verringern. Dabei sind jedoch vergleichsweise hohe Auftragsmengen von 5 g/m² und mehr auf der Rückseite erforderlich, und die Verbesserung der Planlage tritt auch nur bei einer gleichzeitigen vorderseitigen Beschichtung mit der gleichen Polyurethandispersion ein. Zudem verschlechtern sich die Eigenschaften beim Verkleben des Vorimprägnats mit steigender Auftragsmenge deutlich.

[0022] Keines der bislang bekannten Vorimprägnate, die formaldehydhaltige duroplastische Harze oder formaldehydfreie acrylatische Harzdispersionen enthalten, erfüllt alle an sie gestellten Anforderungen wie gesundheitliche und ökologische Unbedenklichkeit, gute Planlage bei den weiteren Verarbeitungsschritten wie Bedrucken, Lackieren und dem abschließenden Verkleben und gute Haftung nach dem Verkleben auf einer Holzwerkstoffplatte.

[0023] Entweder werden formaldehydhaltige Harze eingesetzt, die gute Planlageeigenschaften aufweisen aber deren Einsatz aus ökologischen und gesundheitlichen Gesichtspunkten nicht erwünscht ist oder die Vorimprägnate auf Basis formaldehydfreier Harze weisen schlechte Planlageeigenschaften und/oder schlechte Hafteigenschaften auf.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0024] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein formaldehydfreies Vorimprägnat mit einer guten Planlage bereitzustellen, dass die oben genannten Nachteile nicht aufweist und sich insbesondere nach dem Bedrucken und/oder Lackieren durch gute Planlage beim Verkleben sowie durch gleichzeitige gute Haftung nach dem Verkleben und Kaschieren auf einem permanenten Träger, beispielsweise einer Holzwerkstoffplatte auszeichnet.

[0025] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Vorimprägnat aus einem mit einer formaldehydfreien Tränkharzlösung imprägnierten Dekorrohnpapier, wobei auf mindestens einer Seite des Vorimprägnats eine hydrophobe Schicht angeordnet ist.

[0026] Überraschend wurde gefunden, dass der Einsatz einer hydrophoben Schicht auf mindestens einer Seite des Vorimprägnats zu einer verbesserten Planlage bzw. geringerem Aufwölben der Blattränder oder Curlen des Vorimprägnats bei der Weiterverarbeitung führt und gleichzeitig die gute Haftung nach Verklebung auf eine Holzwerkstoffplatte mit den üblichen wässrigen Leimen erhalten bleibt.

[0027] Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Dekorfolie oder ein dekorativer Beschichtungswerkstoff, enthaltend das erfindungsgemäßen Vorimprägnat.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0028] Die hydrophobe Schicht (Strich) ist erfindungsgemäß auf mindestens einer Seite von Vorimprägnaten vorhanden, die ein mit einem formaldehydfreien Tränkharz imprägniertes Dekorrohnpapier enthalten.

[0029] Formaldehydfreie Tränkharze umfassen beispielsweise Stärke und/oder Polyvinylalkohol. Die Menge des formaldehydfreien Tränkharzes im Vorimprägnat kann vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere jedoch 12 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Flächengewicht des Dekorrohnpapiers, betragen.

[0030] Grundsätzlich sind Vorimprägnate mit einem oder mehreren Tränkharzen imprägnierte Dekorrohnpapiere, die nach dem Imprägnieren bedruckt werden. Klassischerweise werden Dekorpapiere zunächst bedruckt, beispielsweise mit einem Holzmuster, und dann imprägniert. Vorimprägnate im Sinne der Erfindung sind mit formaldehydfreiem Tränkharz imprägnierte Dekorrohnpapiere.

[0031] Die zu imprägnierenden Dekorrohnpapiere sind Papiere, 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.

[0032] Dekorrohnpapiere unterscheiden sich von üblichen Papieren durch den sehr viel höheren Füllstoffanteil oder Pigmentgehalt und das Fehlen einer beim Papier üblichen Masseleimung oder Oberflächenleimung.

[0033] Die hydrophobe Schicht auf mindestens einer Seite des erfindungsgemäßen Vorimprägnats hat die Funktion der Verringerung der Wasserdampfdurchlässigkeit, ohne die Verklebbarkeit des Vorimprägnats mit einer Unterlage zu beeinträchtigen. Sie verringert ferner das Durchschlagen von Feuchtigkeit, beispielsweise des wässrigen Leimungsmittels.

[0034] Das Vorimprägnat weist üblicherweise eine Dekorseite und eine der Dekorseite gegenüberliegende Seite (Rückseite) auf. Als Dekorseite wird die Sichtseite oder Druckseite des Vorimprägnats bezeichnet, die dem Betrachter des fertigen Dekorlaminats zugewandt ist. Als die der Dekorseite des Vorimprägnats gegenüberliegende Seite wird dabei die Seite des Vorimprägnats bezeichnet, die der dem Betrachter des fertigen Dekorlaminates zugewandten Seite gegenüberliegt und die bei der Verklebung des Dekorlaminates mit einem Trägermaterial dem Trägermaterial, z.B. der Holzwerkstoffplatte, zugewandt ist.

[0035] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die hydrophobe Schicht auf der der Dekorseite des Vorimprägnats gegenüberliegenden Seite angeordnet.

[0036] Die Beschichtungsflüssigkeit zum Erhalt der hydrophoben Schicht auf mindestens einer Seite des Vorimprägnats kann als Dispersion vorliegen. Diese Dispersion kann eine Suspension oder eine Emulsion sein. Folglich kann das Hydrophobierungsmittel als Feststoff oder flüssig (emulgiert) in der Dispersion vorliegen.

[0037] Das Gewicht der aufgetragenen hydrophoben Schicht kann 0,1 bis 10 g/m² atro (absolut trocken) betragen, vorzugsweise 0,3 bis 5 g/m² atro, besonders bevorzugt 0,4 bis 2,5 g/m² atro, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 g/m² atro, jeweils bezogen auf das Gewicht des Vorimprägnats.

[0038] Die erfindungsgemäße hydrophobe Schicht enthält vorzugsweise ein organisches Hydrophobierungsmittel in einer Menge von 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der absolut trockenen (atro) hydrophoben Schicht, insbesondere 40 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%.

[0039] Als organisches Hydrophobierungsmittel können Wachse eingesetzt werden. Wachse im Sinne der Erfindung sind einerseits Gemische aus Estern höherer einwertiger Alkohole mit höheren Fettsäuren. Andererseits werden darunter erfindungsgemäß auch Substanzgemische wachsartiger Konsistenz verstanden, die zwischen 40 °C und 350 °C schmelzen und auf die die zuvor genannte chemische Definition nicht oder nur teilweise passt. Unter höheren einwertigen Alkoholen und höheren Fettsäuren werden erfindungsgemäß solche einwertigen Alkohole und Fettsäuren verstanden, die Ketten mit 12 bis 38 Kohlenstoffatomen aufweisen.

[0040] Als Wachse können sowohl tierische, pflanzliche und synthetische Wachse verwendet werden. Bevorzugt sind chemisch modifizierte natürliche Wachse, sogenannte teilsynthetische Wachse, z.B. Ester-Wachse (Umsetzungsprodukte langkettiger Wachssäuren und einwertiger Fett- oder Wachsalkohole), Amide von Fett- und Wachssäuren, wie Disetarylethylendiamid oder Ethylendistearamid, Stearinsäureamid, Behensäureamid, Erucasäureamid, Ölsäureamid, Säurewachse, Lanette-Wachse, Keton-Wachse, Ether-Wachse, Sojawachs, Rizinuswachs, Rapswachs, und vollständig

synthetische Wachse, z.B. Polyolefin-Wachse, wie Polyethylen-Wachse, High Density Polyethylen (HD-PE) Wachse und Polypropylen-Wachse, Olefin-Copolymer-Wachse, wie Ethylen-Vinylacetat (EVA)-Wachse, Polyester-Wachse und Polyethylenglycol (PEG)-Wachse sowie PTFE-Wachse und Fluor-Wachse sowie Mischungen daraus. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Polyethylen (PE)-Wachse, insbesondere High Density Polyethylen (HDPE)-Wachse, Paraffin-Wachse oder Mischungen daraus. Bei den Mischungen der Wachse kann es sich um Mischungen aus zwei oder mehr Wachsen des gleichen Typs oder verschiedener Typen handeln. Unter einer Mischung von Wachsen des gleichen Typs wird beispielsweise eine Mischung von zwei Wachsen verstanden, die beide PE-Wachsen zuzuordnen sind. Unter einer Mischung von Wachsen verschiedener Typen wird beispielsweise eine Mischung eines Paraffin-Wachses und eines PE-Wachses verstanden.

[0041] Die Beschichtungsflüssigkeit kann zusätzlich zu dem Hydrophobierungsmittel weitere Hilfsstoffe enthalten, solche sind beispielsweise Netzmittel, Emulgatoren, Bindemittel und Verdicker. Besonders bevorzugt enthält die Beschichtungsflüssigkeit zusätzlich zu dem Hydrophobierungsmittel Bindemittel auf Acrylat- oder Methacrylat-Polymerbasis oder auf Basis von Copolymeren, die (Meth)Acrylsäureester als Comonomer.

[0042] Der Auftrag der hydrophoben Schicht auf die Rückseite eines Dekorropapiers kann vor oder nach Imprägnierung des Dekorropapiers erfolgen. Ein Auftrag der hydrophoben Schicht nach der Imprägnierung des Dekorropapiers ist bevorzugt.

[0043] Das formaldehydfreie Tränkhärz für die Herstellung des Vorimprägnates ist bevorzugt ein Gemisch aus einem wasserlöslichen Polymer und einem Polymerlatex. Das Mengenverhältnis wasserlösliches Polymer/Polymerlatex in der Tränkhärzlösung beträgt vorzugsweise 80/20 bis 20/80, bevorzugt wird jedoch ein Mengenverhältnis von 45/55 bis 65/35 und insbesondere 50/50 bis 60/40, jeweils bezogen auf die Masse des Tränkhärzes (atro).

[0044] Als wasserlösliches Polymer werden beispielsweise Stärke, Stärkederivate oder nanoskalige Stärketeilchen, insbesondere Stärkedextrin, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können, eingesetzt. Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann auch Polyvinylalkohol eingesetzt werden.

[0045] 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.

[0046] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält das zur Herstellung des erfindungsgemäßen Vorimprägnates eingesetzte formaldehydfreie Tränkhärz als Polymerlatex ein Styrol-Acrylsäureester-Copolymer, bevorzugt ein Styrol-Butylacrylat-Copolymer.

[0047] Die Tränkhärzlösung kann Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. 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 hier das den Polymerlatex und das wasserlösliche Polymer enthaltende Gemisch zu verstehen.

[0048] Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vorimprägnate eingesetzte Tränkhärzlösung kann einen Gesamtstoffgehalt, bezogen auf die Trockenmasse von 9 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 35 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 26 bis 30 Gew.-%, aufweisen.

[0049] Das erfindungsgemäß beschichtete imprägnierte Dekorropapier kann einen hohen Anteil eines Pigments oder eines Füllstoffs enthalten. Der Anteil des Füllstoffs im Dekorropapier 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.

[0050] Als Zellstoffe zur Herstellung der Dekorropapiere können Nadelholz Zellstoffe (Langfaser Zellstoffe) und/oder Laubholz Zellstoffe (Kurzfaser Zellstoffe) 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 Massenverhältnis 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).

[0051] 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.

[0052] Die Dekorropapiere können auf einer Fourdrinier-Papiermaschine oder einer Yankee-Papiermaschine hergestellt werden. Dazu kann das Zellstoffgemisch bei einer Stoffdicke 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 Stoffdicke

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 Dekorharpapier erhalten, das anschließend noch getrocknet wird. Die Flächengewichte der erzeugten Papiere können 15 bis 300 g/m² betragen.

Insbesondere geeignet sind jedoch Dekorharpapiere mit einem Flächengewicht von 40 bis 100 g/m².
[0053] Das Einbringen der Tränkharzlösung in das Dekorharpapier (Imprägnierung) kann in der Papiermaschine oder offline durch Aufsprühen, Tränken, Walzenauftrag oder Aufstreichen (Rakel) erfolgen. Besonders bevorzugt wird ein Auftrag über Leimpresen oder Filmpresen.

[0054] 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 %.

[0055] Nach Trocknung können die imprägnierten Papiere (Vorimprägnate) noch bedruckt und lackiert werden und anschließend nach üblichen Verfahren auf verschiedene Substrate, beispielsweise Spanplatten oder Faserplatten aufkaschiert werden.

[0056] Das Aufbringen der hydrophoben Schicht auf der Rückseite der imprägnierten Papiere kann in der Papiermaschine oder offline durch alle in der Papierindustrie üblichen Auftragsverfahren wie Aufsprühen, Tränken, Walzenauftrag (z.B. Kiss-Coater), Aufstreichen (z.B. Rakel oder Klinge) oder auch durch Gußbeschichtung (z.B. Curtain-Coater) erfolgen. Besonders bevorzugt wird ein Auftrag über Filmpresse oder Rasterwalze mit Druckkammerrakel.

[0057] Die Trocknung der imprägnierten und rückseitig beschichteten Papiere erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise mit Hilfe von Heißluft-Konvektionstrocknern, IR- oder Walzentrocknern, in einem Temperaturbereich von 120 bis 180 °C bis zu einer Restfeuchte von 2 bis 6 %.

[0058] Nach Trocknung können die so beschichteten Vorimprägnate noch bedruckt und lackiert werden und anschließend nach üblichen Verfahren auf verschiedene Substrate, beispielsweise Spanplatten oder Faserplatten aufkaschiert werden.

[0059] 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 V-1 (Vergleich)

[0060] 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 Dekorharpapier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² und einem Aschegehalt von 23 Gew.-% gefertigt. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf das Gewicht des Zellstoffs (atro).

[0061] Dieses Rohpapier wurde in einer Leimpresse mit einer wässrigen Harzlösung von 30 Gew.-% Feststoffgehalt, enthaltend Stärkedextrin (EMDEX® B1102, Firma Emsland-Stärke, Emlichheim) und Styrol-Butylacrylat-Copolymerlatex (Revacryl® X4340 Firma Synthomer, Marl) in einem Mengenverhältnis von 55:45, beidseitig imprägniert. Hierzu wurde zunächst ein 45%iger Stärkedextrinansatz 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 30 Gew.-% mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge auf pH 8,0 eingestellt.

[0062] Das imprägnierte Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge der Tränkharzlösung nach Trocknung betrug 10 g/m².

[0063] Die Glasübergangstemperatur T_g des eingesetzten Latex (Copolymers) Revacryl® X4340 beträgt 28°C.

Beispiel A-1 (Erfindung)

[0064] Auf die Rückseite des wie in Beispiel V-1 hergestellten imprägnierten Rohpapiers wurde eine wachshaltige Dispersion mit einer Stabrakel (100 µm Rillentiefe) aufgetragen. Der Feststoffgehalt der aufgetragenen wässrigen Dispersion beträgt nach Verdünnung 20 Gew.-%. Die wachshaltige Dispersion ist im Handel unter der Marke Wükoseal® KIT (Feststoffgehalt 40 Gew.-%) der Münzing Chemie GmbH, Abstatt erhältlich.

[0065] Das auf der Rückseite beschichtete Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge des Striches nach Trocknung betrug 1,5 g/m², die Auftragsmenge des in der Dispersion enthaltenen Wachses beträgt dabei 0,5 g/m²

Beispiel A-2 (Erfindung)

[0066] Das Vorimprägnat wird wie in Beispiel A-1 beschichtet, jedoch beträgt der Feststoffgehalt der aufgetragenen wässrigen Dispersion nach Verdünnung 15 Gew.-%.

[0067] Das auf der Rückseite beschichtete Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge des Striches nach Trocknung betrug 1 g/m².

Beispiel A-3 (Erfindung)

[0068] Auf die Rückseite des wie in Beispiel V-1 hergestellten imprägnierten Rohpapiers wurde eine wachshaltige Dispersion mit einer Stabrakel (300 µm Rillentiefe) aufgetragen. Der Feststoffgehalt der aufgetragenen wässrigen Dispersion beträgt nach Verdünnung 25 Gew.-%. Die wachshaltige Dispersion ist im Handel unter der Marke Wükoseal® KIT der Münzing Chemie GmbH, Abstatt erhältlich.

[0069] Das auf der Rückseite beschichtete Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge des Striches nach Trocknung betrug 5 g/m².

Beispiel A-4 (Erfindung)

[0070] Auf die Rückseite des wie in Beispiel V-1 hergestellten imprägnierten Rohpapiers wurde eine wachshaltige Dispersion mit einer Stabrakel (100 µm Rillentiefe) aufgetragen. Der Feststoffgehalt der aufgetragenen wässrigen Dispersion beträgt nach Verdünnung 20 Gew.-%. Die wachshaltige Dispersion ist im Handel unter der Marke Hydrowax 215 der Sasol, Hamburg erhältlich.

[0071] Das auf der Rückseite beschichtete Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge des Striches nach Trocknung betrug 1,5 g/m².

Beispiel V-2 (Vergleich)

[0072] Auf die Rückseite des wie in Beispiel V-1 hergestellten imprägnierten Rohpapiers wurde eine Suspension mit einer Stabrakel (100 µm Rillentiefe) aufgetragen. Der Feststoffgehalt der aufgetragenen wässrigen Suspension beträgt nach Verdünnung 50 Gew.-%. Die silanhaltige Suspension ist im Handel unter der Marke Sitren 595 der Evonik Industries AG, Essen erhältlich.

[0073] Das auf der Rückseite beschichtete Papier wurde anschließend bei einer Temperatur von 120°C bis zu einer Restfeuchte von 2,5% getrocknet. Die Auftragsmenge des Striches nach Trocknung betrug 1,5 g/m².

Beispiel V-3 Vergleich)

[0074] Als Vergleich wird ein kommerziell erhältliches formaldehydhaltiges Dekorvorimprägnat 9327060 der Kämmerer Spezialpapiere GmbH, Osnabrück verwendet.

[0075] Die Durchführung der Prüfungen ist nachfolgend erläutert.

Planlage: Rollneigung nach Braun

[0076] Ein Prüfling mit den Abmessungen 10 cm x 7 cm wird mit der Rückseite auf destilliertes Wasser aufgelegt und eine Zeitmessung wird im Moment des Auflegens gestartet. Die Wassertemperatur liegt bei 20-22 °C. Nach 5 Sekunden erfolgt die Entnahme des Prüflings von der Wasseroberfläche. Mit der Pinzette wird der Prüfling auf der Schmalseite (7cm) hochgezogen und in senkrechte Position nach unten gehalten. Die Zeitmessung wird gestoppt, wenn die beiden Längsseiten des Prüflings aneinanderstoßen.

[0077] Die Rollneigung nach Braun ist charakterisiert durch die Zeit in Sekunden die nach der Entnahme des Prüflings aus dem Wasserbad vergeht, bis die Längsseiten des Prüflings aneinanderstoßen. Die nach anhalten der Zeitmessung abgelesene Zeit muss also um die 5 Sekunden reduziert werden, die der Prüfling auf der Wasseroberfläche verbracht hat. Das dann erhaltene Ergebnis ist die Rollneigung nach Braun.

Planlage: Wasser-Wert

[0078] Eine flache Schale im Format DIN A3 oder größer wird mit destilliertem Wasser gefüllt. Ein Prüfling im Format DIN A4 wird mit der Rückseite auf die Wasseroberfläche aufgelegt und eine Zeitmessung gestartet. Die Wassertemperatur liegt bei 20-22 °C. Beobachtet wird das Verhalten der Ränder des Prüflings im Verlauf der Zeit. Die Zeitmessung wird gestoppt, sobald der Curl, bzw. das Aufrollen der Ränder des Prüflings, das Maximum überschritten hat und die

Entspannung einsetzt, d.h. die Ränder sich wieder in Richtung Wasseroberfläche bewegen. Die so erhaltene Zeit stellt den Wasser-Wert dar.

Lackierung des Vorimprägnats

[0079] Die Vorimprägnat Muster werden 60 Sekunden lang bei 160°C vorgeheizt. Danach wird mit einer Rakel 10±1 g/m² des säurehärtenden Lacksystems IV-49 der Firma Plantagchemie, Detmold, aufgebracht. Die Trocknung der Muster erfolgt horizontal liegend im Trockenofen 45 Sekunden lang bei 160°C.

Kaschierung des Vorimprägnats

[0080] Das lackierte Vorimprägnat wird mit einem Laborkaschierkalandar auf eine Spanplatte aufgebracht. Zum Einsatz kommen handelsübliche Spanplatten (20 cm x20 cm). Auf die Spanplatte wird einseitig eine Harnstoff-Harz-Leim-Lösung (Kaurit Leim 122 der BASF, Ludwigshafen, Pulver in Wasser mit 50 % Feststoffgehalt gelöst) mit einer Rakel aufgetragen, der Leimauftrag (Feststoff) beträgt 35 ± 5 g/m². Auf die mit dem Leim versehene Spanplattenoberfläche wird das lackierte Vorimprägnatblatt aufgelegt, wobei die lackierte Seite des Vorimprägnats von der Spanplatte weg weist und das Blatt allseitig etwa 2 cm über die Spanplatte übersteht. Die mit dem Vorimprägnat versehene Spanplatte wird dann durch den Kaschierkalandar geschoben, wobei der Anpressdruck 80 N/mm, die Temperatur der Anpresswalze 180°C und die Vorschubgeschwindigkeit 2 m/min beträgt.

Haftfestigkeit

[0081] Die Prüfung der Haftung beginnt direkt nach der Kaschierung. Dazu wird der 2 cm breite über die Spanplatte seitlich überstehende Vorimprägnatstreifen senkrecht zur Plattenkante eingeschnitten. Die Breite der Streifen und der Abstand zueinander betragen 12 mm.

[0082] Jeder überstehende Streifen wird von Hand in einem Winkel von 60° von der Spanplatte weg ruckartig über einen dreieckigen Stab abgezogen. Das Abziehen erfolgt nach der Kaschierung. Bewertet wird die Fläche, die nach den Abziehvorgängen nicht mehr oder nicht mehr vollständig von dem Vorimprägnat abgedeckt wird. Die Auswertung erfolgt nach Noten (Note 1 = sehr gut bis Note 6 = ungenügend).

TESA-Test

[0083] Der TESA-Test erfolgt in Anlehnung an die Werknorm IHD-W-463 des Instituts für Holztechnologie Dresden. Zunächst werden die kaschierten Platten 24 h gelagert. Dann werden in und quer zur Laufrichtung des Kaschierkalandars 15 cm lange TESA-Filmstreifen (TESA Film Typ 4104) auf die kaschierte Platte aufgebracht und mit einer Testwalze (10kg) blasenfrei fixiert. Nach verschiedenen Zeiten (sofort, 1h, 2h) erfolgt der Abriss des TESA-Film-Streifens ruckartig in einem Winkel von 30°C von Hand. Bewertet wird die Fläche unter dem abgezogenen Teststreifen, im Idealfall erfolgt keine Papierspaltung. Die Bewertung der TESA-Festigkeit erfolgt nach Noten (Note 1 = sehr gut bis Note 6 = ungenügend)

[0084] Die Versuchsergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass der Auftrag einer hydrophoben Schicht von 0,1 bis 10 g/m² atro auf die Rückseite eines formaldehydfreien Vorimprägnates zu einer verbesserten Planlage (Rollneigung nach Braun und Wasser-Wert) in Verbindung mit einer guten Haftung nach dem Verkleben (Haftfestigkeit und Tesa-Test) führt. Eine weitere Steigerung der Auftragsmenge bringt keine weitere Verbesserung der Planlage und kann zur Verschlechterung der Hafteigenschaften führen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Tränkharzlösung und Testergebnisse

	Hydrophobierungsmittel der hydrophoben Schicht							
	Wükoseal® KIT	Sitren® 595	Hydrowax 215	Formaldehyd frei	Planlage Rollneigung nach Braun	Planlage Wasser	Haftfestigk eit	TESA- Test 2h
	Gew.-% atro	Gew.-% atro	Gew.-% atro		s	s	Note	Note
V- 1				X	1	8	2	3
V- 2		1,5		X	54	66	6	4

(fortgesetzt)

	Hydrophobierungsmittel der hydrophoben Schicht							
5	Wükoseal® KIT	Sitren® 595	Hydrowax 215	Formaldehyd frei	Planlage Rollneigung nach Braun	Planlage Wasser	Haftfestigk eit	TESA- Test 2h
	Gew.-% atro	Gew.-% atro	Gew.-% atro		s	s	Note	Note
10	V- 3				31	34	2	2-3
	A- 1	1,5		X	14	12	2-3	2
15	A- 2	1,0		X	13	11	2	2
	A- 3	5,0		X	19	15	3	2
20	A- 4		1,5	X	10	11	3	3

Patentansprüche

2. Vorimprägnat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hydrophobe Schicht auf der der Dekorseite des Vorimprägnats gegenüberliegenden Seite angeordnet ist.

3. Vorimprägnat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Flächengewicht der hydrophoben Schicht 0,1 bis 10 g atro/m² beträgt.

4. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hydrophobe Schicht ein organisches Hydrophobierungsmittel in einer Menge von 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der absolut trockenen hydrophoben Schicht enthält.

5. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Hydrophobierungsmittel ein Wachs ist.

6. Vorimprägnat nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wachs ein chemisch modifiziertes natürliches Wachs oder ein vollständig synthetisches Wachs oder Mischungen daraus, insbesondere ein Polyethylen-Wachs, ein Paraffin-Wachs oder Mischungen daraus, ist.

7. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des formaldehyd-freien Tränkharzes im Vorimprägnat 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Flächengewicht des Dekorharpapiers beträgt.

8. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das formaldehydfreie Tränkharz ein Gemisch aus einem wasserlöslichen Polymer und einem Polymerlatex ist.

9. Vorimprägnat nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche Polymer ausgewählt ist aus Stärke, Stärkederivaten oder nanoskaligen Stärketeilchen, insbesondere Stärkedextrin.

10. Vorimprägnat nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche Polymer Polyvinylalkohol ist.

11. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polymerlatex ein Styrol-Acrylsäureester-Copolymer, bevorzugt ein Styrol-Butylacrylat-Copolymer, ist.

EP 3 754 109 A1

12. Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mengenverhältnis wasserlösliches Polymer/Polymerlatex in der Tränkharzlösung 80/20 bis 20/80 bezogen auf die Masse des Tränkharzes (atro) beträgt.

5 **13.** Vorimprägnat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vorimprägnat eine Rollneigung nach Braun von mindestens 10 Sekunden, bevorzugt mindestens 13 Sekunden, aufweist.

10 **14.** Vorimprägnat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vorimprägnat Wasser-Werte von mindestens 10 Sekunden aufweist.

15 **15.** Dekorfolie oder dekorativer Beschichtungswerkstoff enthaltend das Vorimprägnat nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 18 0856

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 37 41 368 A1 (WTZ HOLZVERARBEITENDE IND [DD]) 29. Dezember 1988 (1988-12-29) * Spalte 2, Zeile 11 - Zeile 35 * * Anspruch 1 *	1-14	INV. D21H27/18 D21H17/60 D21H19/20
X	US 2004/197591 A1 (SCHNIEDER CHRISTA [DE] ET AL) 7. Oktober 2004 (2004-10-07) * Ansprüche 9,11,12 *	1,14	
A	WO 96/11301 A1 (SIMPSON TIMBER CO [US]) 18. April 1996 (1996-04-18) * Ansprüche 1-33 * * Seite 10, Zeile 3 - Zeile 17 *	1-14	
A	WO 97/31036 A1 (BASF AG [DE]; HUMMERICH RAINER [DE] ET AL.) 28. August 1997 (1997-08-28) * Seite 13, Zeile 18 - Zeile 21 * * Ansprüche 13,14 * * Seite 14, Zeile 40 - Zeile 45 *	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 22. Juli 2019	Prüfer Ponsaud, Philippe
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 19 18 0856

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-07-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3741368 A1	29-12-1988	DD 262622 A1	07-12-1988
		DE 3741368 A1	29-12-1988
US 2004197591 A1	07-10-2004	AT 505590 T	15-04-2011
		BR 0211089 A	14-12-2004
		CA 2453105 A1	30-01-2003
		CN 1527898 A	08-09-2004
		DE 10134302 C1	12-12-2002
		EP 1407079 A1	14-04-2004
		HU 0401892 A2	28-02-2005
		JP 2004535522 A	25-11-2004
		KR 20040035681 A	29-04-2004
		PL 366948 A1	07-02-2005
		SK 202004 A3	03-08-2004
		US 2004197591 A1	07-10-2004
		WO 03008708 A1	30-01-2003
WO 9611301 A1	18-04-1996	AU 3963995 A	02-05-1996
		US 5955203 A	21-09-1999
		WO 9611301 A1	18-04-1996
WO 9731036 A1	28-08-1997	AR 005953 A1	21-07-1999
		AT 185352 T	15-10-1999
		AU 706941 B2	01-07-1999
		BR 9707571 A	27-07-1999
		CA 2247312 A1	28-08-1997
		CN 1211260 A	17-03-1999
		DE 19606394 A1	28-08-1997
		DK 0882074 T3	27-12-1999
		EP 0882074 A1	09-12-1998
		ES 2138858 T3	16-01-2000
		JP 3850446 B2	29-11-2006
		JP 2000506940 A	06-06-2000
		KR 19990087099 A	15-12-1999
		MX 202090 B	29-05-2001
		TW 502056 B	11-09-2002
		US 6071994 A	06-06-2000
		WO 9731036 A1	28-08-1997

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- DE 19728250 A1 **[0016]**
- EP 0648248 A1 **[0017]**
- EP 0739435 A1 **[0017]**
- WO 200111139 A1 **[0018]**
- WO 2009000769 A1 **[0019]**
- EP 2537682 B1 **[0020]**
- WO 2010089086 A1 **[0021]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *DAS PAPIER*, 1980, vol. 12, 575-579 **[0051]**