

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. August 2007 (30.08.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/096200 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 12/30 (2006.01) C08G 12/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/001692

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Februar 2007 (22.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06075451.2 23. Februar 2006 (23.02.2006) EP
10 2006 027 760.0 9. Juni 2006 (09.06.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AMI - AGROLINZ MELAMINE INTERNATIONAL GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PUCHINGER, Helmut [AT/AT]; Arnethstrasse 18, A-4240 Freistadt (AT). ENDESFELDER, Andreas [DE/AT]; Boschweg 1, A-4021 Linz (AT). BURGER, Martin [DE/AT]; Franckstrasse 26, A-4020 Linz (AT). SCHWARZINGER, Clemens [AT/AT]; Leopold-Bauer-Strasse 19, A-4600 Wels (AT). LEIDL, Manuela [AT/AT]; Schaberlweg 11, A-5280 Braunau (AT). HUBER, Werner [AT/AT]; Kirchberg 23, A-5232 Kirchberg (AT). SCHMIDT, Harald [AT/AT]; Kaindlweg 13, A-4040 Linz (AT).

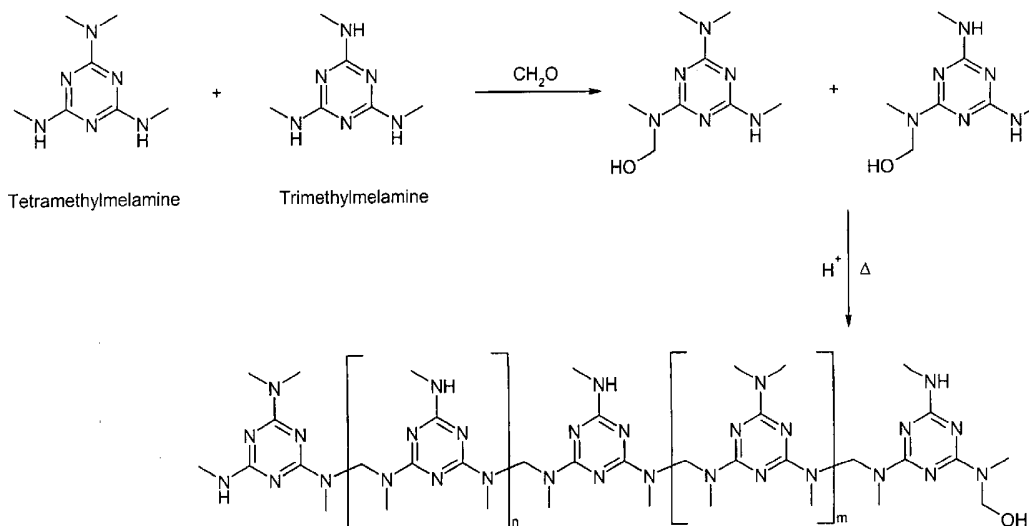
(74) Anwalt: DR. GROSS, Felix; c/o Patentanwälte, Maikowski & Ninnemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: NOVEL MELAMINE-FORMALDEHYDE CONDENSATES WITH THERMOPLASTIC PROPERTIES

(54) Bezeichnung: NEUE MELAMIN-FORMALDEHYD-KONDENSATIONSPRODUKTE MIT THERMOPLASTISCHEN EIGENSCHAFTEN



(57) Abstract: The invention relates to melamine-formaldehyde condensates with thermoplastic properties that can be produced from formaldehyde and melamine derivatives, where in at least one of the melamine derivatives organic radicals R have been used to substitute at least four of the total of six hydrogen atoms of the three melamine amino groups, and where the organic radicals R are mutually identical or different. The invention also relates to a process for production of the melamine-formaldehyde condensates, use thereof, and an analytical method for determining the constitution of the melamine-formaldehyde condensates.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit thermoplastischen Eigenschaften herstellbar aus Formaldehyd und Melaminderivaten, wobei in mindestens einem der Melaminderivate mindestens vier der insgesamt sechs Wasserstoffatome der drei Aminogruppen des Melamins durch organische Reste R substituiert sind, wobei die organischen Reste R untereinander gleich oder verschieden sind. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, deren Verwendung sowie eine analytische Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

WO 2007/096200 A1



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

TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Neue Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit thermoplastischen Eigenschaften

Die Erfindung betrifft neue Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit thermoplastischen Eigenschaften nach Anspruch 1, eine Verfahren zur Herstellung derselben nach Anspruch 14, deren Verwendung nach Anspruch 17 sowie eine Methode zu deren Analytik nach Anspruch 18.

Melamin-Formaldehyd-Harze werden hauptsächlich in der Holzindustrie als Bindemittel in Sperrholzplatten, in Laminaten, als Vernetzungsmittel in Lacken und als Verbundmaterial für Pressmassen verwendet. Diese herkömmlichen Harze sind hochvernetzte und deshalb steife und harte duroplastische Materialien. Die Vernetzung erfolgt in der Regel bereits bei tiefen Temperaturen, so dass die Materialien nicht ohne Vernetzung aufgeschmolzen werden können und deshalb keine thermoplastische Verarbeitbarkeit gegeben ist.

15

In der Vergangenheit wurden verschiedene Ansätze gewählt, um die thermoplastische Verarbeitbarkeit von Aminoplasten wie Melamin-Formaldehydharzen zu verbessern.

Ein Ansatz besteht in der Umetherung von bereits veretherten Melaminharzen (WO 03/106558). Dabei werden zunächst Melamin-Aldehyd-Vorkondensate mit niedermolekularen Alkoholen verethert und anschließend mit höhermolekularen Alkoholen umgeethert. Die derart hergestellten, vernetzten Harze weisen ein gutes Schmelzverhalten auf, das heißt, zwischen ihrer Schmelztemperatur und der beginnenden Aushärtungstemperatur besteht ein ausreichend großes Verarbeitungsfenster.

25

Nachteilig bei den bekannten veretherten Melaminharzen ist, dass sie stark vernetzt sind und deshalb auch in der Schmelze eine verhältnismäßig hohe Viskosität aufweisen. Beim Einarbeiten von Füllstoffen erhöht sich die Viskosität weiter, so dass eine homogene Verteilung der Füllstoffe im Harz kaum möglich ist. Des Weiteren bedingt die hohe Viskosität ein schlechtes Fließverhalten der Harzschmelze im Verarbeitungswerkzeug.

30

Einen anderen Ansatz zur Erhöhung der Flexibilität von Melaminharz-Formmassen beschreibt die WO 2005/010097. Ein vernetzter Melaminharzether wird hier mit einem vernetzten Thermoplast gemischt. Vernetzte Thermoplaste, wie ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer oder ein Ethylen-Acrylsäureester-Copolymer, wirken als Gleitmittel und verbessern so das Fließverhalten der Formmassen. Nachteilig dabei ist, dass sich durch den

35

Zusatz von Thermoplasten die mechanischen Eigenschaften der Formmassen verschlechtern.

5 Ein weiterer Ansatz der Veränderung der Eigenschaften von Melaminharzen besteht zum Beispiel darin, die Kondensationsreaktion mit bereits modifizierten Melaminderivaten durchzuführen. So ist bereits der Einsatz von N-alkylierten Melaminderivaten zur Herstellung der Polymerprodukte und deren Kondensationsprodukte mit Formaldehyd bekannt.

10 In den US-Anmeldungen 2005/0282994 und 2005/0014869 werden N-Alkylmelamin-Formaldehyd-Zusammensetzungen beschrieben, die als Vernetzer in Lacksystemen eingesetzt werden. Insbesondere werden Di- und Trialkylmelamine bzw. deren Mischungen beschreiben sowie deren Vernetzung mit Carbamaten bzw. Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthalten.

15 In den US-Schutzrechten 3056755 und 2980637 wird die Verwendung von Di- und Trialkylmelaminen und deren Kondensationsprodukte mit Formaldehyd und teilweise auch Alkoholen als Bestandteil von Einbrennlacken beschrieben. Hierbei sind die beschriebenen Harze aber immer nur ein Bestandteil, der meist zur Vernetzung von Alkydharzen verwendet wird. Die Anwendungen dieser Kondensationsprodukte beschränken sich auf Lacksysteme,
20 in denen die Melaminprodukte als Vernetzungsmittel verwendet werden. Die Kondensationsprodukte sind zur Ausbildung von vernetzten Polymeren geeignet, die in der Regel nicht oder nur sehr schlecht in der Schmelze verarbeitbar sind. Auch wird in keinem dieser Fälle von thermoplastischen Eigenschaften der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte berichtet.

25

Der Erfindung liegt nunmehr das Problem zu Grunde, neuartige Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte bereitzustellen, die eine gute thermoplastische Verarbeitbarkeit, gute post-forming Eigenschaften und gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

30 Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung eines Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Das erfindungsgemäße Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit thermoplastischen Eigenschaften wird dabei aus Formaldehyd und Melaminderivaten hergestellt, wobei in
35 mindestens einem der Melaminderivate mindestens vier der insgesamt sechs Wasserstoffatome der drei Aminogruppen des Melamins durch organische Reste R substituiert sind, wobei die organischen Reste R untereinander gleich oder verschieden sind.

Die Aminogruppen des Melamins liegen also N-substituiert vor. Die erfindungsgemäß verwendeten Melaminderivate weisen somit lediglich nur noch zwei freie Wasserstoffatome an den Aminogruppen des Melamins auf, die einer weiteren chemischen Reaktion
5 zugänglich sind.

Die freien Wasserstoffatome liegen dabei bevorzugt an zwei sekundären Aminogruppen vor. Dies ist bedingt durch die unterschiedliche chemische Reaktivität von primären und sekundären Aminen, wobei eine Substitution immer bevorzugt zunächst an primären und
10 dann erst an sekundären Aminogruppen erfolgt. Somit weisen die erfindungsgemäß verwendeten Melaminderivate bevorzugt zwei sekundäre und eine tertiäre Aminogruppen auf.

Bei Umsetzung der erfindungsgemäß verwendeten Melaminderivate mit Formaldehyd kommt es daher lediglich zur Ausbildung von zwei Methylolgruppen pro Melaminring, bevorzugt an
15 zwei unterschiedlichen sekundären Aminogruppen. Dies bedingt eine bevorzugte Ausbildung von linearen Oligomeren und Polymeren in der weiterführenden Kondensation.

Die linearen Kettenmoleküle können bei entsprechenden Temperaturen aneinander
20 abgleiten, wodurch das Harz bereits bei relativ niedrigen Temperaturen schmelzbar und thermoplastisch verarbeitbar wird. Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte weisen daher ein sehr gutes Fließverhalten auf und lassen sich ausgezeichnet in Formgebungswerkzeugen verteilen.

25 Rein lineare Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte erhält man, wenn bei 100% der eingesetzten Melaminderivate vier der sechs Amino-Wasserstoffatome substituiert sind. Bei der Umsetzung dieser Melaminderivate mit Formaldehyd werden die so entstehenden Polymere in eine lineare Architektur gezwungen.

30 Vorteilhafterweise enthalten die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte zwischen 10 bis 99 % Melaminderivate, bei denen mindestens vier der insgesamt sechs Wasserstoffatome der drei Aminogruppen des Melamins durch organische Reste R substituiert sind.

Es können somit neben den mindestens vierfach substituierten Melaminderivaten auch
35 weitere Komponenten in den Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten enthalten sein. So werden mit Vorteil unsubstituiertes Melamin bzw. ein- bis sechsfach substituierte Melaminderivate oder Mischungen davon verwendet. Der Substitutionsgrad der in den Mischungen verwendeten Melaminderivate ist somit variabel. Dabei können bei den

verschiedenen Substitutionsgraden sowohl gleiche organische Reste R als auch unterschiedliche Reste R eingesetzt werden.

5 So können Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte hergestellt werden, die unterschiedliche Anteile an linearen Strukturen aufweisen. Sind bei 10 bis 99 % der eingesetzten Melaminderivate vier der sechs Amino-Wasserstoffatome bereits substituiert, so können bei den restlichen 90 bis 1 % des eingesetzten Melaminderivate null bis sechs der insgesamt sechs Amino-Wasserstoffatome durch einen organischen Rest substituiert sein oder es können beliebige Mischungen dieser Melaminderivate eingesetzt werden.

10 Vorteilhafterweise enthalten die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte neben den mindestens vierfach N-substituierten Melaminderivaten auch zwischen 90 bis 1 % Acetoguanamin, Benzoguanamin, substituierte bzw. umaminierte Actoguanamine oder Benzoguanamine, Phenole oder beliebige Mischungen davon.

15 Als zur Derivatisierung bzw. N-Substitution geeignete organische Reste R kommen vorteilhafterweise C_1 - C_{20} -Alkyl, ein C_5 - C_{30} -Cycloalkyl, ein C_6 - C_{24} -Aryl, ein C_7 - C_{30} -Arylalkyl-, ein Hydroxy- C_2 - C_{10} -Alkyl-, ein Hydroxy- C_2 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl)_n - mit n von 1 bis 5, und / oder ein Amino- C_2 - C_{12} -Alkyl-Rest zum Einsatz.

20 Bevorzugt sind dabei Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Benzyl-Reste und besonders bevorzugt Methylreste. Ein Vorteil in der Verwendung von Methylgruppen besteht in deren leichten Zugänglichkeit über viele Methylierungsreagenzien. Ein weiterer Vorteil liegt auch darin, dass Methylgruppen klein sind, somit die Struktur des Melamins nur gering beeinflussen und somit
25 die Melamineigenschaften möglichst erhalten bleiben.

Die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte weisen mit Vorteil einen teilweisen linearen Aufbau, bevorzugt jedoch einen vollständig linearen Aufbau auf.

30 Insgesamt werden durch die gezielte Derivatisierung bzw. N-Substitution der Aminogruppen des Melamins vor der Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten neue Materialien erzeugt die interessante neue Eigenschaften besitzen. Durch eine Variation des N-Substitutionsgrades oder der Verwendung einer Mischung von Melaminderivaten mit
verschiedenen Substitutionsgraden sowie durch eine Mischung mit underivatisiertem
35 Melamin können diese Eigenschaften in einem breiten Spektrum variiert werden.

Durch die Derivatisierung bzw. N-Substitution der Aminogruppen wird eine verbesserte Löslichkeit der Triazinderivate erreicht. Dadurch ist eine schonende Harzherstellung möglich,

so erfolgt teilweise bereits bei Raumtemperatur eine Umsetzung mit Formaldehyd. Ferner werden wesentlich einheitlichere Harze erhalten, da bereits zu Reaktionsbeginn das gesamte Melaminderivat gelöst vorliegt und nicht erst durch Reaktion in Lösung gebracht wird. So kann durch die Wahl der Reaktionsbedingungen und der Reaktionszeiten eingestellt werden, ob bevorzugt Monomer, Dimere, Trimere oder Oligomer gebildet werden. Damit ist auch deutlich, dass enge Molmassenverteilungen erzielbar sind. Die breite der Molmassenverteilung kann aber auch durch die Zusammensetzung aus unterschiedlichen Melaminderivaten breit variiert werden.

Vorteilhaft ist ferner, das bedingt durch die verbesserte Löslichkeit der derivatisierten Melamine auch die Formaldehydmenge bei der Harzherstellung reduziert werden kann bis zu einem Verhältnis von Melaminderivaten zu Formaldehyd von 1:1. Dennoch kann durch Erhöhung der Temperatur oder Zugabe von Härtungskatalysatoren eine Vernetzung der Harze erreicht werden. So ist es aber möglich, Bauteile mit verringerten Emissionen herzustellen, sowohl was die Formaldehydemissionen als auch die VOC-Emissionen betrifft.

Vorteilhafterweise weisen die erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte einen Schmelzbereich zwischen 70 bis 130°C und eine Schmelzviskosität von 0.1 bis 100 Pas auf.

Die Kondensationsprodukte sind auch dadurch gekennzeichnet, dass in einem Temperaturbereich zwischen 70 und 130 °C keine Vernetzung zwischen den meist linear vorliegenden Kondensationsprodukten auftritt. Eine Vernetzung der meist linearen Kondensationsprodukte tritt erst bei Temperaturen über 130°C oder nach Zugabe eines Härtungskatalysators auf.

Mit Vorteil liegen die die Methylolgruppen der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte teilweise oder vollständig verethert vor, wobei bevorzugte Alkohole zur Veretherung Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Cyclohexanol, Phenol, Benzylalkohol, Monoalkylether von Ethylen- oder Propylenglykol oder Mischungen davon sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird auch durch ein Verfahren zur Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gemäß Anspruch 17 und deren Verwendung gemäß der Ansprüche 21 und 22 gelöst.

Erfindungsgemäß werden die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach einem Verfahren hergestellt, bei dem die Reaktion von

a) Melaminderivaten, wobei in den Melaminderivaten mindestens vier der insgesamt sechs Wasserstoffatome der drei Aminogruppen des Melamins durch organische Reste R substituiert sind, und / oder

5 b) Mischungen aus Melaminderivaten gemäß a) und Melaminderivaten, bei denen keines, und / oder eines bis sechs der insgesamt sechs Wasserstoffatome der drei Aminogruppen durch organische Reste substituiert ist, und / oder

10 c) Mischungen aus Melaminderivaten gemäß a) und Acetoguanamin, Benzoguanamin, substituierte bzw. umaminierte Actoguanamine, Guanamine und / oder Phenole,

mit Formaldehyd in einem Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:6, bevorzugt 1:1 bis 1:3, durchgeführt wird.

15 Die Reaktion erfolgt vorteilhafterweise in alkalischen Medium, ist aber auch in neutralem oder sauren Medium möglich.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Melaminderivate weisen als organische Reste ein C₁-C₂₀-Alkyl, ein C₅-C₃₀-Cycloalkyl, ein C₆-C₂₄-Aryl oder ein C₇-C₃₀-Arylalkyl-, ein Hydroxy-C₂-C₁₀-Alkyl-, ein Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n - mit n von 1 bis 5, und /
20 oder ein Amino-C₂-C₁₂-Alkyl-Rest, insbesondere ein Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Benzyl-Rest, auf.

Mit Vorteil werden die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte unter saurer Katalyse mit Alkoholen, bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Cyclohexanol,
25 Phenol, Benzylalkohol, Monoalkylether von Ethylen- oder Propylenglykol oder Mischungen, verethert werden.

Die erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte werden als Bindemittel in Laminaten eingesetzt. Die Kondensationsprodukte erlauben dabei
30 Postforming-Eigenschaften auch ohne eine Veretherung der Methylolgruppen. Da die erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte sowohl in Lösung als auch als getrocknetes Pulver erhalten werden können, ist sowohl eine Nassimprägnierung als auch eine Trockenimprägnierung möglich.

35 Ferner finden die erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte als Bindemittel in Verbundwerkstoffen mit Naturfasern, Glasfasern, Holzprodukten sowie weiteren Füllstoffen und Additiven Verwendung. Die Verbundwerkstoffe können zum Beispiel Holz,

Naturfasern, Glasfasern, organische, anorganisch Füllstoffe, synthetische Fasern (zB Polyamid, Polyester) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte eignen sie sich für
5 alle gängigen Verarbeitungsmethoden wie z. B. Spritzguß, Formpressen, Extrusion etc.

Auch als Bestandteil von Lacksystemen sind die erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte einsetzbar.

10 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird ebenfalls durch ein Verfahren zur analytischen Bestimmung der erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gelöst.

Die Strukturen werden durch eine Kombination von verschiedenen analytischen Methoden bestimmt. Außerdem wird die Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften mit dem
15 Verlauf des Polymerisationsgrades verfolgt. Das Wissen um diese Daten ist essentiell für eine korrekte Quantifizierung der einzelnen Spezies innerhalb einer komplexen Harzmischung.

Eine Trennung der Harzbestandteile erfolgt mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie
20 (HPLC) und Gel- Permeationschromatographie (GPC). Die HPLC- oder GPC-Fraktionen werden gesammelt, massenspektroskopisch analysiert und die Ergebnisse mit den Resultaten von Laserlichtstreuungsmessungen sowie mit externen Kalibrierungen mittels Polymerstandards verglichen. Die analytischen Methoden umfassen dabei HPLC-Massenspektroskopie (MS), ESI-Ion-Trap-MS und MALDI-TOF-MS.

25 Ferner wird eine Probe mittels Pyrolyse - Gaschromatographie (GC)-(MS) untersucht.

Die Charakterisierung der Harzmischungen erfolgt auch durch HPLC in Verbindung mit einem PDA Detektor und einem Ion-Trap-Massenspektrometer das MSⁿ Experimente
30 durchführen kann.

Durch Anwendung dieser Methoden ist eine zweifelsfreie Zuordnung der einzelnen Spezies der Mischung möglich. Bei der Vernetzung der Verbindungen werden diese mehr und mehr unlöslich in für HPLC/MS Messungen geeigneten Lösungsmitteln. Daher werden die Harze
35 auf GPC Systemen mit IR-, UV- und Streulicht-Detektoren getrennt und die gesammelten Fraktionen massenspektroskopisch untersucht, um die korrekten Molmassen zu bestimmen.

Komplett ausgehärtete Systeme sind nicht mehr löslich und deshalb ebenfalls einer flüssigchromatographischen Untersuchung nicht mehr zugänglich. Die Charakterisierung erfolgt deshalb mit Hilfe analytischer Pyrolyse und thermisch induzierter Hydrolyse und Methylierung (THM) an einem GC/MS System. Mit Hilfe dieser Technik können nicht nur die Harzbestandteile sondern auch Füllstoffe und Additive bestimmt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren 1 bis 3 und mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

10 Figur 1: Synthese einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte

Figur 2A: ein ESI-MS-Spektrum eines noch nicht gehärteten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes

15

Figur 2B: ein ESI-MS-Spektrum eines ausgehärteten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes

20 Figur 3A ein Chromatogramm einer Auftrennung einer Probe eines Melamin-Formaldehydproduktes mittels GPC und nachfolgender MALLS und RI-Detektion

Figur 3B ein Chromatogramm einer Auftrennung einer Probe eines Melamin-Formaldehydproduktes mittels HPLC mit nachfolgender MS und UV-Detektion

25

Figur 4: ein Chromatogramm einer Auftrennung einer Probe eines Melamin-Formaldehydproduktes mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

30 Figur 5: ein Chromatogramm einer Auftrennung einer Probe eines Melamin-Formaldehydproduktes mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) und ein Massenspektrogramm (MS) zur Bestimmung der molekularen Masse einer ausgewählten Fraktion

Figur 6: ein Pyrogramm einer Pyrolyse-GC/MS-Analyse

35

Beispiel 1: Herstellung von 2,4-Bis-methyl-6-dimethyl-melamin als methyliertes Melaminderivat

Die Umsetzung erfolgt unter Rühren aus Cyanurchlorid (1 mol) mit 2 mol Methylamin (40%ig) in Aceton bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis -5 °C. Nach Zugabe von NaOH (2 mol) erhitzt man, bis eine Temperatur von ca. 40-45 °C erreicht wird. Nach einer Reaktionszeit von ca. 2 Stunden wird das Produkt abfiltriert. Das Produkt wird in Wasser mit einem
5 Überschuss an Dimethylamin unter gleichzeitiger Zugabe von NaOH gerührt und ca. 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird abgekühlt, filtriert und getrocknet. Der Schmelzpunkt F_p des erhaltenen Produktes liegt bei 86-87 °C.

Beispiel 2: Herstellung eines ersten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes

10

Ein mol des methylierten Melamins nach Beispiel 1 wird bei 40°C mit 1 mol Formaldehyd (als 37%ige Formalinlösung) bei pH 8 zur Reaktion gebracht. Dabei bleibt die gesamte Reaktionszeit eine Suspension erhalten, die sich in ihrer Konsistenz aber deutlich erkennbar verändert. Nach 60 min ist die Reaktion beendet, das Produkt wird abfiltriert und im Vakuum
15 getrocknet. Man erhält ein Pulver mit einem Schmelzpunkt um 120°C und einer Molmasse von 300-400. Das Produkt besteht vorwiegend aus Di- und Trimeren. Die Aushärtung zum Harz erfolgt bei erhöhten Temperaturen und saurer Katalyse.

Der Syntheseweg, die Struktur des erhaltenen Kondensationsproduktes sowie ein
20 Strukturausschnitt aus dem ausgehärteten Harz sind in Figur 1 gezeigt.

Die im Verlaufe des Aushärtungsprozesses stattfindende Polymerisation wird mittels ESI-MS sichtbar.

25 Figur 2A zeigt ein ESI-MS-Spektrum eines noch nicht gehärteten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes aus Tri- und Tetra-Methylmelamin. In der Monomer-Region von 169-259 Da sind methylierte Melamineinheiten mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1 erkennbar. Die Region von 349-469 Da umfasst drei verschiedene Typen von Dimeren auf: eine Hexamethylspezies (349 Da), eine Heptamethylspezies (363
30 Da) und eine Octamethylspezies (377 Da). Die am häufigsten vorkommene Spezies ist das Hexamethyldimer mit ein oder zwei Methylolgruppen (379 Da, 409 Da).

- Figur 2b zeigt ein ESI-MS desselben Kondensationsproduktes nach erfolgter Aushärtung durch Ameisensäure bei 140°C. Die am häufigsten auftretenden Peaks liegen bei ca. 700
35 Da, die Tetrameren zugeordnet werden können. Die höchste Masse ist bei über 2000 Da nachweisbar.

Die Auftrennung einer Probe des Harzes wurde mittels GPC mit nachfolgender MALLS und RI-Detektion (Figur 3A) und mittels HPLC mit nachfolgender MS und UV-Detektion (Figur 3B) verfolgt. Bei Verwendung von HPLC-MS ist eine bessere Separation der Oligomere im Vergleich zu GPC erkennbar. Auf Grund der hohen Anzahl von verschiedenen Spezies ist
5 eine klare Trennung in die einzelnen Isomere noch nicht möglich.

In Figur 4 ist die Abhängigkeit der UV Absorptionsmaxima vom Polymerisationsgrad dargestellt. Figur 4 zeigt die analytische Charakterisierung des Kondensationsproduktes mittels HPLC – Auftrennung. Eine Probe des Harzes aus Beispiel 1 wurde in der HPLC mit
10 einem PDA-Detektor in seine Bestandteile aufgetrennt und mittels Ionenfalle-MS, ESI-MS und MALDI-TOF MS deren Molmassen bestimmt. Daraus kann dann die Struktur der einzelnen Spezies bestimmt werden (vgl. Figur 1). Das Harz aus Beispiel 1 besteht zu ca. 55 % aus Dimeren ($n=0$), ca. 35% Trimeren ($n=1$) und zu etwa 10% aus höheren Homologen ($n>1$).

Figur 5 zeigt die analytische Charakterisierung des Kondensationsproduktes mittels GPC / MS. Eine Probe des Harzes aus Beispiel 1 wurde auf einem GPC-System mit RI-, UV- und Lichtstredetektor aufgetrennt, die Fraktionen und mittel MS ihre Molmasse bestimmt. So konnte ebenfalls die Zusammensetzung der Probe ermittelt werden.
15

Bei kompletter Aushärtung sind die resultierenden Polymere nicht länger in organischen Lösungsmitteln löslich und können daher nicht mittels üblichen HPLC, GPC oder Lösungsmittel basierenden MS-Techniken möglich. In solchen Fällen hat sich die Pyrolyse-GC/MS als wertvolle analytische Methode erwiesen.
20

Figur 6 zeigt ein Pyrolyse-GC/MS Spektrogramms eines ausgehärteten Tetramethylmelamin-Harzes. Die Hauptprodukte der Pyrolyse ergeben sich aus dem Bindungsbruch der Methylenbrücken.
25

30 **Beispiel 3:** Herstellung eines zweiten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes

Zu 90 ml Wasser werden 6 g Tetramethylmelamin und 24 g Trimethylmelamin zugegeben und die Mischung auf 70°C erhitzt. Dann wird Formalinlösung (14,3 g) entsprechend einem Verhältnis Formaldehyd : Triazin von 1 : 1 zugegeben. Der pH-Wert der Reaktionsmischung beträgt 8,2. Die Mischung wird für 30 min auf 70°C gehalten, abgekühlt und einrotiert. Man erhält das Harz als weißen Feststoff. Das Harz schmilzt in einem Bereich von 80-100°C, die Molmassen betragen 300-400. Durch Erhitzen auf 140°C (evtl. unter Zugabe von Säure) kann das Harz ausgehärtet werden, wobei die Molmasse auf deutlich über 2000 steigt.
35

Beispiel 4: Herstellung eines dritten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes

Zu 80 ml Wasser werden 10 g Melamin und 2,5 g Tetramethylmelamin gegeben und auf
5 80°C erwärmt. Dann werden 6 g Formaldehyd als Formalinlösung zugegeben und 15 min auf
70°C gehalten. Anschließend wird abgekühlt und einrotiert. Man erhält das Harz als weißen
Feststoff. Das Harz schmilzt bei 120°C-125°C. Die Molmasse beträgt ca. 350.

Beispiel 5: Herstellung eines vierten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes

10

Zu 100 ml Wasser werden 15 g einer Mischung aus Melamin und methylierten Melaminen
(18% Tetramethylmelamin, 30% Trimethylemalmin, 24% Dimethylmelamin, 15%
Monomethylmelamin, 13% Melamin) gegeben und auf 90°C erwärmt. Dann werden 10 g
Formaldehyd als Formalinlösung zugegeben. Die Mischung wird 30 min bei 90°C gehalten,
15 abgekühlt und einrotiert. Man erhält das Harz als weißen Feststoff. Das Harz schmilzt in
einem Bereich von 90-110°C, die Molmasse beträgt 400-500.

Beispiel 6: Herstellung eines ersten Laminates unter Verwendung eines Melamin-
Formaldehyd-Kondensationsproduktes

20

Auf einer Cavitec Anlage werden Dekorpapiere mit 150-250% des Polymers aus Beispiel 2
bestreut und im IR-Feld fixiert. Anschließend werden die Papiere in einer Laminatpresse bei
160-190°C und Drücken von 80-110 bar für 5 min verpresst. Die Probekörper weisen glatte,
matte Oberflächen auf. Die Säuretests liefern um eine Stufe schlechtere Ergebnisse als reine
25 MF-Harze.

Im Verformungstest nach EN 438 Methode A werden Biegeradien von 3-4 mm mit 0,7 mm
Laminaten erreicht.

Beispiel 7: Herstellung eines zweiten Laminates unter Verwendung eines Melamin-
Formaldehyd-Kondensationsproduktes

Auf einer Cavitec Anlage werden Dekorpapiere mit 150-250% einer Mischung aus 90% des
Polymers aus Beispiel 2 und 10% Lamelite 139 (MF-Harz von AMI) bestreut und im IR-Feld
35 fixiert. Anschließend werden die Papiere in einer Laminatpresse bei 160-190°C und Drücken
von 80-110 bar für 5 min verpresst. Die Probekörper weisen glatte, matte Oberflächen auf.
Die Säuretests liefern Ergebnisse die dem reinen Lamelite 139 vergleichbar sind.

Im Verformungstest nach EN 438 Methode A werden ebenfalls Biegeradien von 3-4 mm mit 0,7 mm Laminaten erreicht.

5 **Beispiel 8:** Herstellung eines Formkörpers unter Verwendung des Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes

Auf einer Cavitec-Anlage werden Flachsfaser-Vliese mit 35% des Harzes aus Beispiel 2 bestreut. Anschließend wird das Polymer im IR-Feld fixiert. Diese Prepregs werden anschließend bei 190°C und 120 bar für 3 min verpresst. Nach Rückkühlung auf 70°C
10 werden die Probekörper entnommen.

Die mechanischen Kennwerte der Probekörper entsprechen weitgehend denen von Probekörpern, die mit unsubstituierten Melamin-Harzen hergestellt wurden.

15 **Beispiel 9:** Herstellung von Verbundwerkstoffen unter Verwendung des Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes

a) Eine Mischung aus 50 g Harz nach Beispiel 2 und 50 g Holz wird unter Zugabe von 0,5 g NH_4Cl bei 150°C und 80 bar Druck zu Platten verpresst. Diese Platten weisen im
20 Biegeversuch ein E-Modul von 2295 MPa auf.

b) Eine Mischung aus 15 g Harz nach Beispiel 2 und 50 g Holz wird unter Zugabe von 0,15 g NH_4Cl bei 150°C und 80 bar Druck zu Platten verpresst. Diese Platten weisen im
25 Biegeversuch ein E-Modul von 3116 MPa auf.

c) Eine Mischung aus 15 g Harz nach Beispiel 3 und 50 g Cellulose wird unter Zugabe von 0,15 g NH_4Cl bei 150°C und 80 bar Druck zu Platten verpresst. Diese Platten weisen im
30 Biegeversuch ein E-Modul von 4258 MPa auf.

Eine Standardspanplatte der Fa. Egger (8mm Dicke, 95% Holz) weist zum Vergleich ein E-Modul von 2282 MPa auf.

Beispiel 10: Herstellung eines fünften Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes

35 693,6 g N,N'-Dimethylmelamin, 91,8 g Wasser und 584,1 g einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung werden gemeinsam auf 60°C erhitzt bis eine klare Lösung erhalten wird. Dann wird rasch auf Raumtemperatur gekühlt.

756,9 g N,N',N''-Trimethylmelamin, 135 g Wasser und 584,1 g einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung werden gemeinsam bei Raumtemperatur gerührt, bis aus der Lösung die gebildeten Methylolmelamine ausfallen. Dann wird diese Mischung mit der oberen Mischung und weiteren 350 g Melaminderivat nach Beispiel 1 vereinigt und für 15 min auf 60°C erhitzt. Dabei erhält man eine klare Lösung. Nach Gefriertrocknung erhält man das Harz als weißen Feststoff.

Beispiel 11: Herstellung von Verbundwerkstoffen unter Verwendung des Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes

10

Auf einer Cavitec-Anlage werden Flachsfaser-Vliese mit 35% des Harzes aus Beispiel 10 bestreut. Anschließend wird das Polymer im IR-Feld fixiert. Diese Prepregs werden anschließend bei 160°C und 250 bar für 4 min verpresst. Nach Rückkühlung auf 70°C werden die Probekörper entnommen.

15 Die mechanischen Kennwerte des Verbundwerkstoffes können der folgenden Tabelle entnommen werden.

Zugmodul MPa	Zugfestigkeit MPa	Biegemodul MPa	Biegefestigkeit MPa	Schlagzähigkeit kJ/m ²
9320	77,2	8311	131,7	20,5

Die Bauteilemissionen nach VDA 275 (Formaldehyd) und VDA 277 (VOC – volatile organic content) liegen bei 29,6 bzw. 18,5 ppm.

20 Die Bauteilemissionen eines vergleichbaren Verbundes hergestellt aus Lamelite 139 (Melamin-Formaldehyd-Harz) liegen bei 45,0 bzw. 77,0 ppm.

Patentansprüche

1. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit thermoplastischen Eigenschaften

5

herstellbar

durch eine Reaktion von Formaldehyd mit Melaminderivaten, wobei in mindestens einem der Melaminderivate mindestens vier der insgesamt sechs Wasserstoffatome der drei Aminogruppen des Melamins durch organische Reste R substituiert sind, wobei die organischen Reste R untereinander gleich oder verschieden sind.

10

2. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kondensationsprodukte zu 10 bis 99 % Melaminderivate enthalten, bei denn mindestens vier der insgesamt sechs Wasserstoffatome der drei Aminogruppen des Melamins durch organische Reste R substituiert sind.

15

3. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kondensationsprodukte zu 90 bis 1 % Melaminderivate oder Mischungen davon enthalten, wobei bei besagten Melaminderivaten keines oder eines bis sechs der insgesamt sechs Wasserstoffatome der drei Aminogruppen durch organische Reste R substituiert sind.

20

4. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kondensationsprodukte zu 90 bis 1 % Acetoguanamin, Benzoguanamin, substituierte bzw. umamierte Actoguanamine oder Benzoguanamine, Phenole oder beliebige Mischungen davon enthalten.

25

5. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein organischer Rest R ein C₁-C₂₀-Alkyl, ein C₅-C₃₀-Cycloalkyl, ein C₆-C₂₄-Aryl und / oder ein C₇-C₃₀-Arylalkyl-Rest ist.

30

6. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein organischer Rest R ein Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- und / oder Benzyl-Rest ist.

35

7. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein organischer Rest ein Methylrest ist.
- 5 8. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein organischer Rest ein Hydroxy-C₂-C₁₀-Alkyl-, ein Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n - mit n von 1 bis 5, und / oder Amino-C₂-C₁₂-Alkyl-Rest ist.
- 10 9. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen teilweisen linearen Aufbau.
10. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen vollständig linearen Aufbau.
- 15 11. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen Schmelzbereich zwischen 70 und 130°C.
- 20 12. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem Temperaturbereich zwischen 70 und 130°C keine Vernetzung zwischen den meist linear vorliegenden Kondensationsprodukten auftritt
- 25 13. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Schmelzviskosität von 0.1 bis 100 Pas.
- 30 14. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Vernetzung der meist linearen Kondensationsprodukte bei Temperaturen über 130°C oder nach Zugabe eines Härtungskatalysators auftritt.
- 35 15. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Methylolgruppen teilweise oder vollständig verethert vorliegen.

16. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Methylolgruppen mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Cyclohexanol, Phenol, Benzylalkohol, Monoalkylether von Ethylen- oder Propylenglykol oder Mischungen davon verethert vorliegen.

5

17. Ein Verfahren zur Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16,

gekennzeichnet durch

10

die Reaktion von

a) Melaminderivaten, wobei in den Melaminderivaten mindestens vier der insgesamt sechs Wasserstoffatome der drei Aminogruppen des Melamins durch organische Reste R substituiert sind, und / oder

15

b) Mischungen aus Melaminderivaten gemäß a) und Melaminderivaten, bei denen keines oder eines bis sechs der insgesamt sechs Wasserstoffatome der drei Aminogruppen durch organische Reste substituiert ist, und / oder

20

c) Mischungen aus Melaminderivaten gemäß a) und Acetoguanamin, Benzoguanamin, substituierte bzw. umaminierte Actoguanamine, Guanamine, und / oder Phenolen,

mit Formaldehyd in einem Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:6, bevorzugt 1:1 bis 1:3.

25

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion im alkalischen Medium erfolgt.

30

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein organischer Rest R ein C₁-C₂₀-Alkyl, ein C₅-C₃₀-Cycloalkyl, ein C₆-C₂₄-Aryl oder ein C₇-C₃₀-Arylalkyl-, ein Hydroxy-C₂-C₁₀-Alkyl-, ein Hydroxy-C₂-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)_n - mit n von 1 bis 5, und / oder ein Amino-C₂-C₁₂-Alkyl-Rest, insbesondere ein Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Benzyl-Rest ist.

35

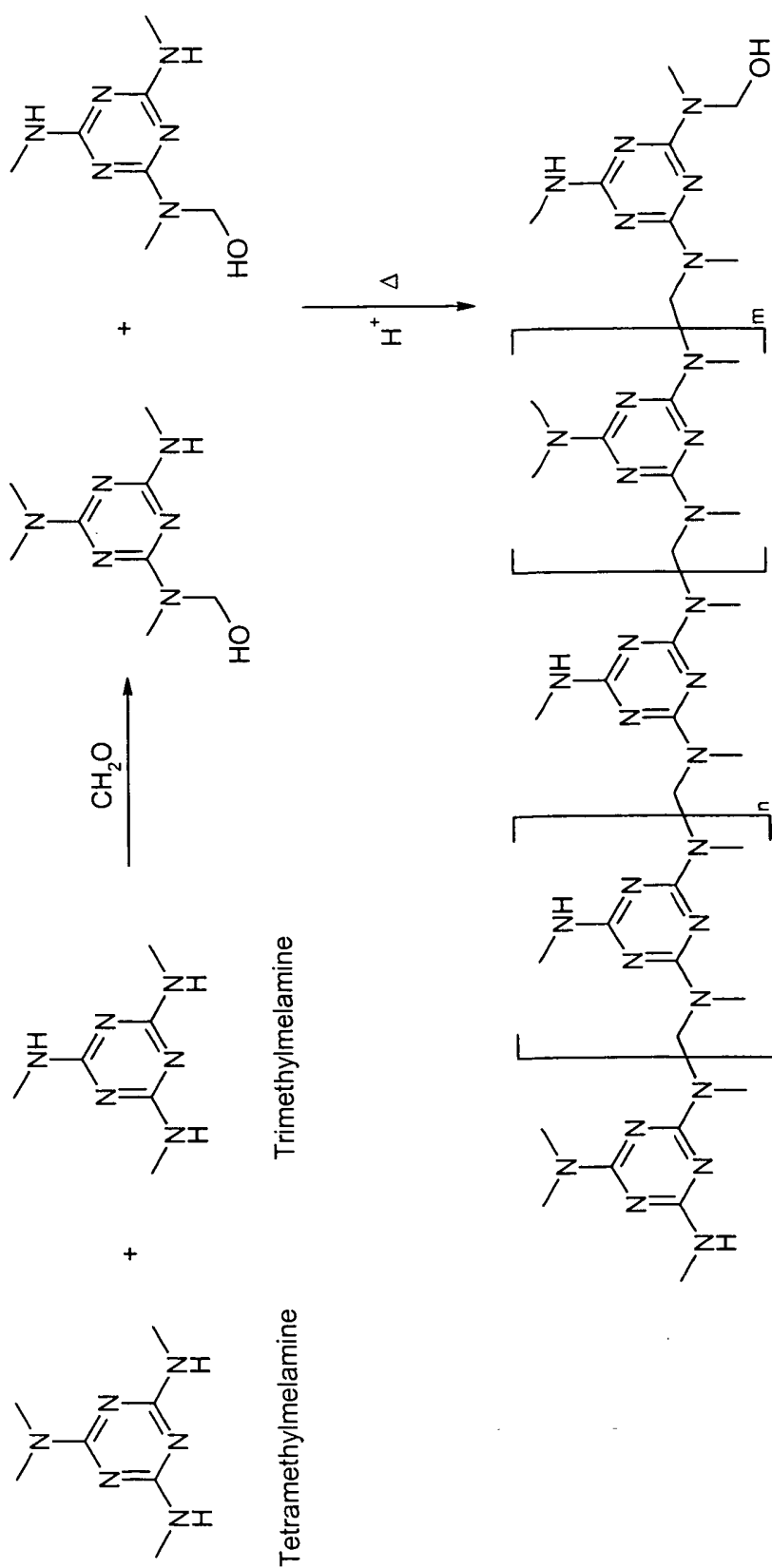
20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 17 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte unter saurer Katalyse mit Alkoholen, bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Cyclohexanol, Phenol,

Benzylalkohol, Monoalkylether von Ethylen- oder Propylenglykol oder Mischungen, verethert werden.

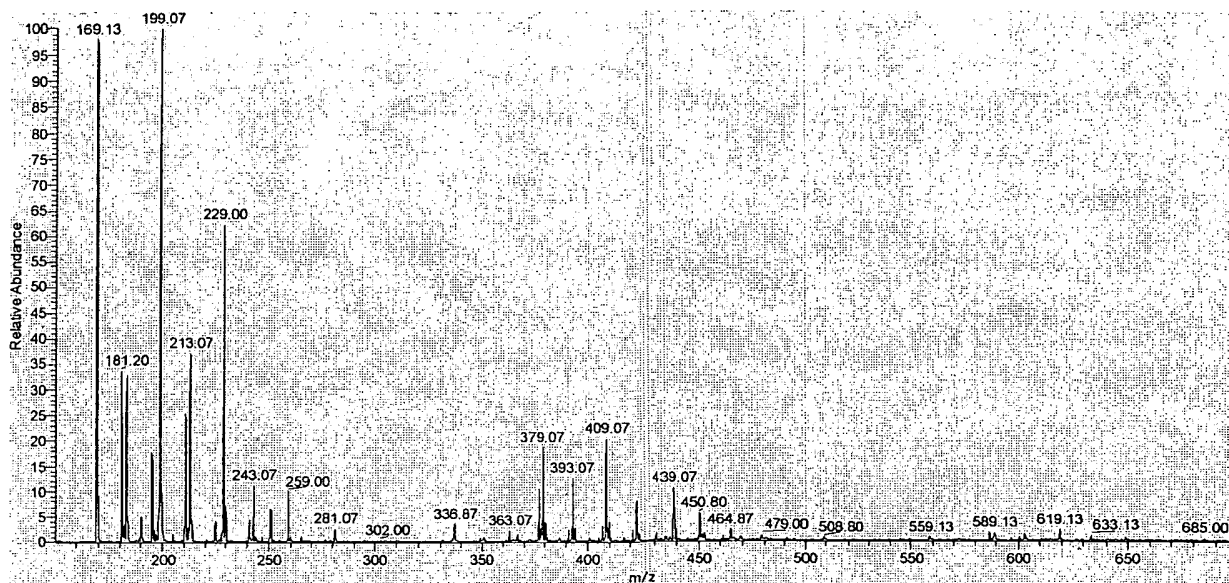
5 21. Verwendung von Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach einem der Anspruch 1 bis 16 als Bindemittel in Laminaten und / oder Verbundwerkstoffen.

22. Verwendung von Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach einem der Anspruch 1 bis 16 als Bestandteil von Lacken.

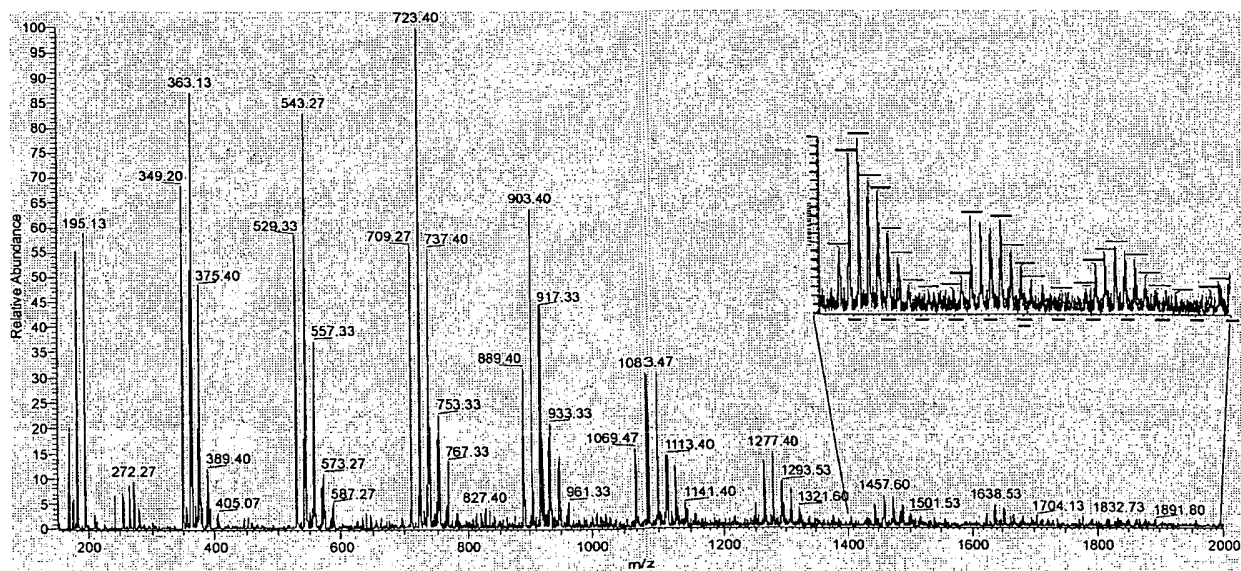
10 23. Verfahren zur analytischen Bestimmung der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16.



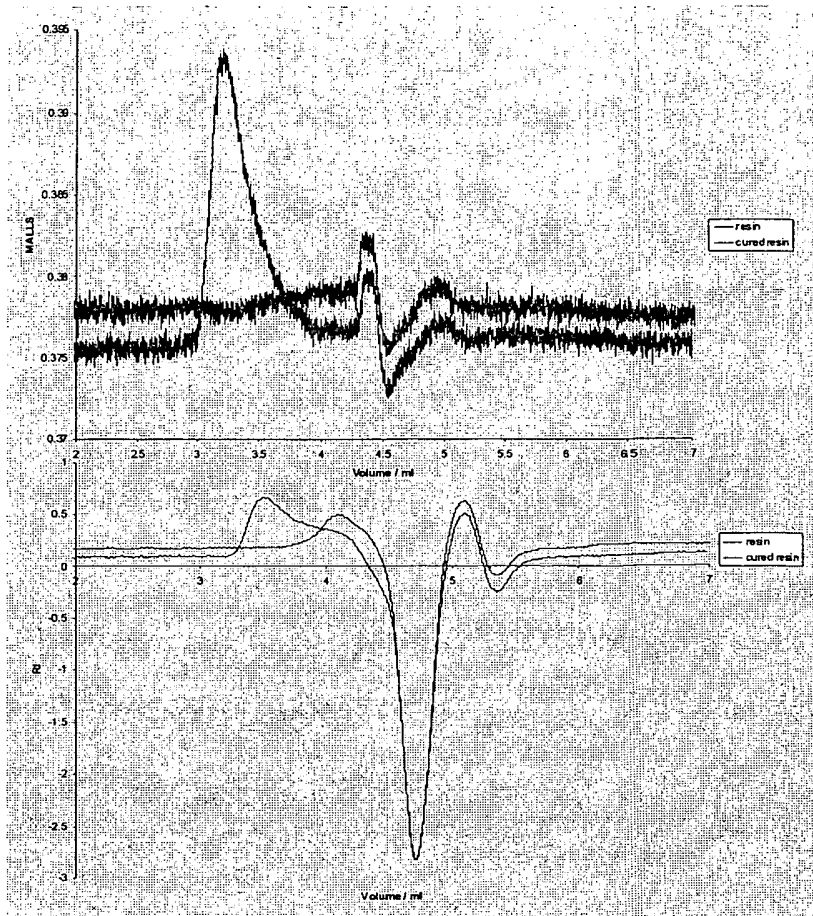
Figur 1



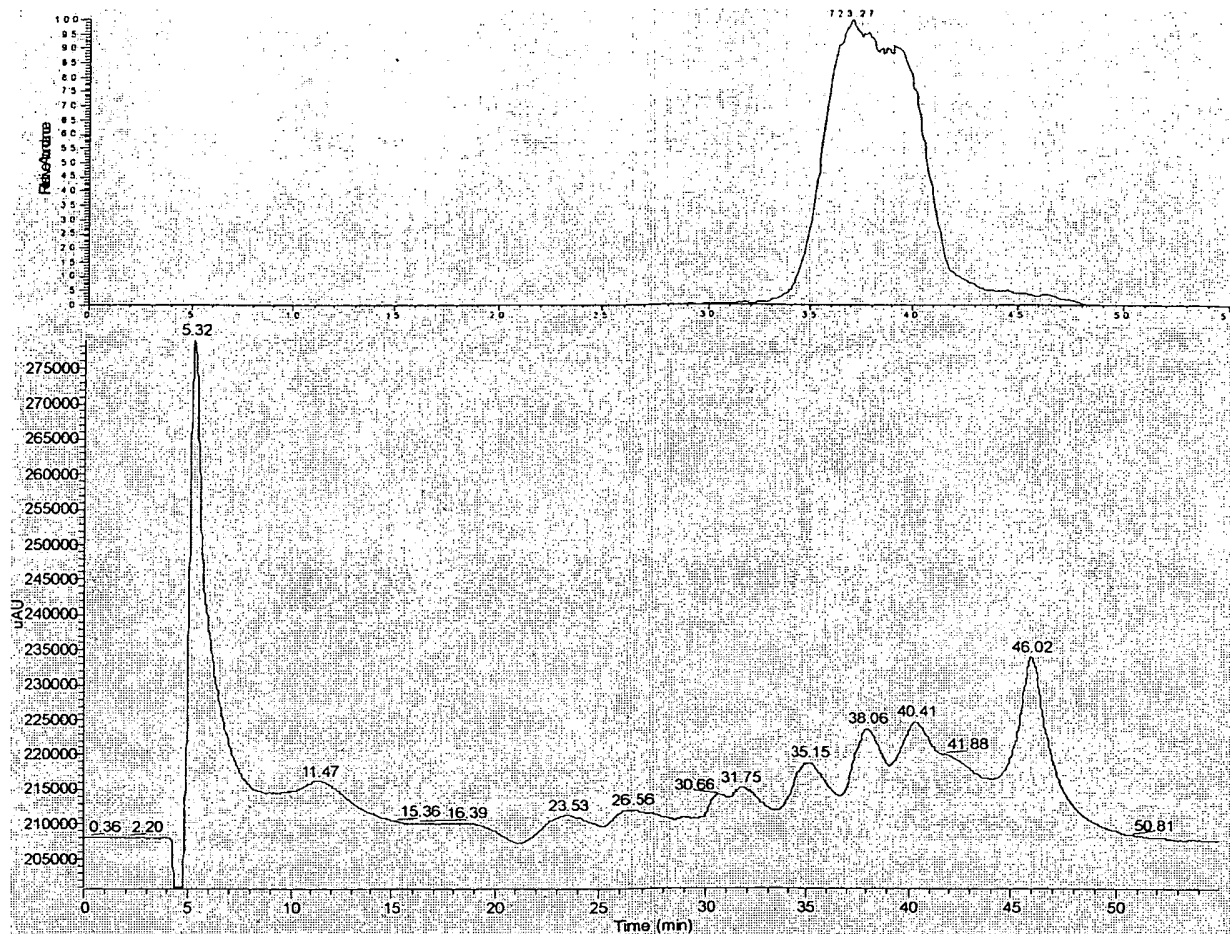
Figur 2A



Figur 2B

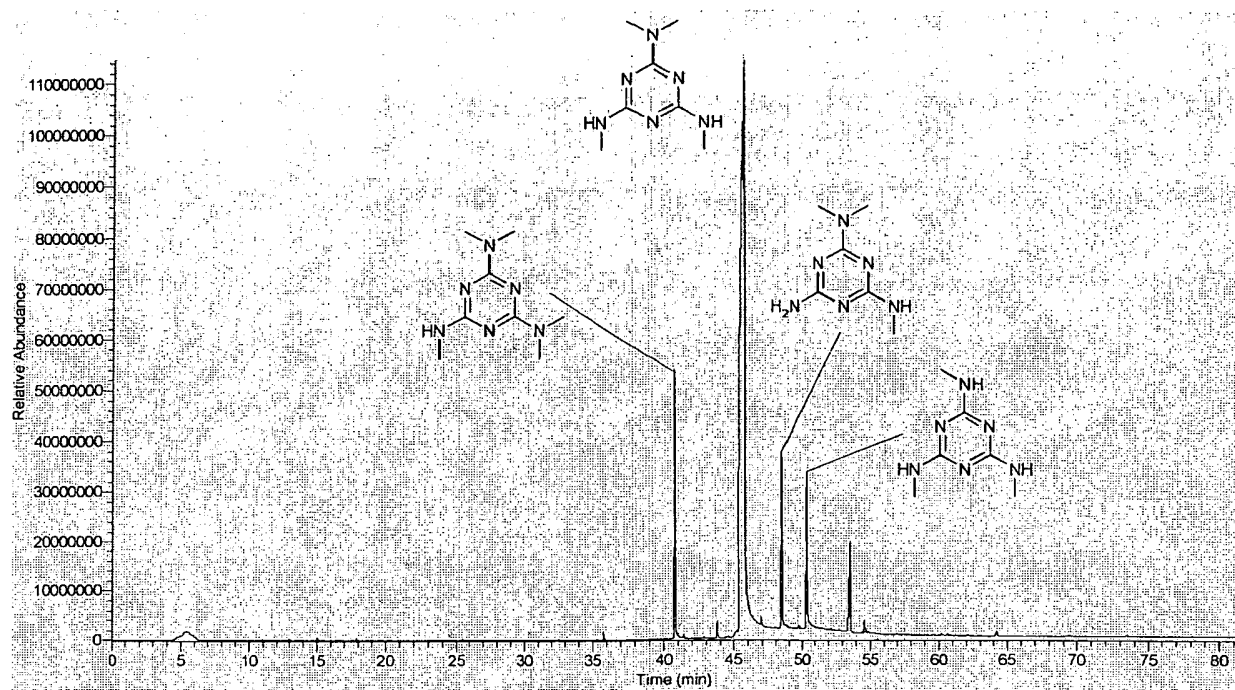


Figur 3A



Figur 3B

6/6



Figur 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/001692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G12/30 C08G12/32

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/046053 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT]; RAETZSCH MANFRED [AT]; BUCKA HARTMUT [AT];) 5 June 2003 (2003-06-05) page 2, paragraph 3 - page 7, paragraph 1 page 10, paragraph 5 - page 24, last paragraph; claims; examples	1-23
X	EP 1 416 005 A (AMI AGROLINZ MELAMINE INTERNAT [AT]) 6 May 2004 (2004-05-06) paragraphs [0007] - [0029]; claims	1-23
X	DE 905 850 C (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 8 March 1954 (1954-03-08) page 1, line 17 - page 2, line 25; example 1	1-23
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2007

Date of mailing of the international search report

21/05/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, Juan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/001692

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 11 03 582 B (HENKEL & CIE GMBH) 30 March 1961 (1961-03-30) column 1, line 1 - column 4, line 49; claims; example 3	1-23
X	WO 96/34133 A (BASF AG [DE]; BERBNER HEINZ [DE]; GIHR HARTMUT [DE]; RACHWALSKY UWE [D]) 31 October 1996 (1996-10-31) page 1, line 43 - page 3, line 8 page 4, line 5 - page 6, line 24; claims	1-23
X	WICKS ZENO W JR ET AL: "MODEL COMPOUND FOR MELAMINE FORMALDEHYDE RESINS" J COAT TECHNOL JUL 1983, vol. 55, no. 702, July 1983 (1983-07), pages 29-34, XP009083542 abstract page 31, right-hand column, line 1 - page 32, right-hand column, line 15	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/001692

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03046053	A	05-06-2003	AU 2002351690 A1	10-06-2003
			CA 2475579 A1	05-06-2003
			CN 1615330 A	11-05-2005
			EP 1448671 A1	25-08-2004
			US 2005038226 A1	17-02-2005
EP 1416005	A	06-05-2004	DE 10251653 A1	15-07-2004
DE 905850	C	08-03-1954	NONE	
DE 1103582	B	30-03-1961	US 3202635 A	24-08-1965
WO 9634133	A	31-10-1996	AT 195155 T	15-08-2000
			CA 2216872 A1	31-10-1996
			CN 1182461 A	20-05-1998
			DE 19515277 A1	31-10-1996
			EP 0822997 A1	11-02-1998
			ES 2149476 T3	01-11-2000
			JP 11504084 T	06-04-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/001692

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G12/30 C08G12/32		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/046053 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT]; RAETZSCH MANFRED [AT]; BUCKA HARTMUT [AT];) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Seite 2, Absatz 3 - Seite 7, Absatz 1 Seite 10, Absatz 5 - Seite 24, letzter Absatz; Ansprüche; Beispiele -----	1-23
X	EP 1 416 005 A (AMI AGROLINZ MELAMINE INTERNAT [AT]) 6. Mai 2004 (2004-05-06) Absätze [0007] - [0029]; Ansprüche -----	1-23
X	DE 905 850 C (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 8. März 1954 (1954-03-08) Seite 1, Zeile 17 - Seite 2, Zeile 25; Beispiel 1 ----- -/--	1-23
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Mai 2007		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21/05/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Otegui Rebollo, Juan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 11 03 582 B (HENKEL & CIE GMBH) 30. März 1961 (1961-03-30) Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 4, Zeile 49; Ansprüche; Beispiel 3 -----	1-23
X	WO 96/34133 A (BASF AG [DE]; BERBNER HEINZ [DE]; GIHR HARTMUT [DE]; RACHWALSKY UWE [D]) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Seite 1, Zeile 43 - Seite 3, Zeile 8 Seite 4, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 24; Ansprüche -----	1-23
X	WICKS ZENO W JR ET AL: "MODEL COMPOUND FOR MELAMINE FORMALDEHYDE RESINS" J COAT TECHNOL JUL 1983, Bd. 55, Nr. 702, Juli 1983 (1983-07), Seiten 29-34, XP009083542 Zusammenfassung Seite 31, rechte Spalte, Zeile 1 - Seite 32, rechte Spalte, Zeile 15 -----	1-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001692

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03046053	A	05-06-2003	AU	2002351690 A1	10-06-2003
			CA	2475579 A1	05-06-2003
			CN	1615330 A	11-05-2005
			EP	1448671 A1	25-08-2004
			US	2005038226 A1	17-02-2005
EP 1416005	A	06-05-2004	DE	10251653 A1	15-07-2004
DE 905850	C	08-03-1954	KEINE		
DE 1103582	B	30-03-1961	US	3202635 A	24-08-1965
WO 9634133	A	31-10-1996	AT	195155 T	15-08-2000
			CA	2216872 A1	31-10-1996
			CN	1182461 A	20-05-1998
			DE	19515277 A1	31-10-1996
			EP	0822997 A1	11-02-1998
			ES	2149476 T3	01-11-2000
			JP	11504084 T	06-04-1999