

(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
18. Juni 2015 (18.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/086074 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 12/00 (2006.01) *C08L 61/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/076368

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2013 (12.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: **BÖRNER, Frank**; Heiligenseestraße 139, 13503 Berlin (DE). **JOBMANN, Monika**; Beim Kloster Dohren 65B, 21614 Buxtehude (DE). **HAHN, Mathias**; An der Bahn 2, 14552 Michendorf (DE).

(74) Anwalt: **HAGGENMÜLLER, Christian**; Maiwald Patentanwalts GmbH, Elisenhof, Elisenstrasse 3, 80335 Munich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2015/086074 A1

(54) Title: FORMALDEHYDE-FREE RESINS BASED ON HYDROXYL ALDEHYDES

(54) Bezeichnung : FORMALDEHYD-FREIE HARZE BASIEREND AUF HYDROXYALDEHYDEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a formaldehyde-free resin, wherein a hydroxyl monoaldehyde is reacted with an amine, an amide or an aromatic hydroxyl compound; also a resin produced by said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formaldehyd-freien Harzes, in dem ein Hydroxy-Monoaldehyd mit einem Amin, einem Amid oder einer aromatischen Hydroxyverbindung umgesetzt wird, sowie ein durch dieses Verfahren erhältliche Harz.

5

10

Formaldehyd-freie Harze basierend auf Hydroxyaldehyden

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formaldehyd-freien Harzes sowie das durch dieses Verfahren erhältliche Harz.

20 Synthetische Harze oder Kunstharze sind relativ niedermolekulare, aushärtbare Materialien, die durch Umsetzung von Carbonylverbindungen (insbesondere Aldehyden wie Formaldehyd) mit Verbindungen, die NH-Gruppen oder OH-Gruppen aufweisen, gewonnen werden. Beispielhafte Harze sind Aminharze, Amidharze oder Harze aromatischer Hydroxyverbindungen (z.B. Phenolharze). Nach
25 einer anschließenden Vernetzung (d.h. Aushärtung) des Harzes erhält man einen Duroplasten.

Als Komponenten mit Amin- oder Amidfunktionalität werden z. B. Harnstoff, Melamin, Benzoguanamin, Dicyandiamid und Acetylendiharnstoff eingesetzt, wobei
30 insbesondere Harnstoff- und Melaminharze von technischer Bedeutung sind. Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen für die Ausbildung von Harzen sind insbesondere Phenole. Als Aldehydkomponente kommt aufgrund seiner hohen Reaktivität und des niedrigen Rohstoffpreises vorzugsweise Formaldehyd zum Einsatz. Bei der Harzsynthese wird häufig mit einem Überschuss an Aldehyd
35 gearbeitet, um die Reaktionen zwischen beiden Komponenten zu unterstützen.

- 2 -

Entsprechend hoch sind die Restgehalte an Formaldehyd. Formaldehyd kann auch durch Hydrolyse der Polykondensate freigesetzt werden.

Nachteilig ist die von Formaldehyd ausgehende gesundheitliche Belastung.

- 5 Formaldehyd ist zurzeit gemäß der europäischen Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen als Gefahrstoff mit krebserzeugenden Eigenschaften der Kategorie 2 eingestuft. Geplant ist eine Einstufung in die Kategorie 1B.
- 10 Aufgrund dieses Gefährdungspotenzials bemüht man sich seit vielen Jahren um eine Reduzierung des Formaldehydgehaltes. Hierfür wurden verschiedene Lösungsansätze gefunden und auch technisch umgesetzt. Hierzu zählen:
- Der Einsatz von Formaldehydfängern, die den freien Formaldehyd binden, wie z. B. Amine (Harnstoff, Melamin), Polyamine (Polyvinylamin, 15 Polyethylenamin) oder Polyphenole (Tannin). Nachteilig sind hierbei allerdings z.B. eine verlangsamte Reaktionsgeschwindigkeit des Harzes und die negative Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften (WO 2006/127818, WO 2006/134083, WO2008/068180).
 - Die Reduzierung des Anteils an Formaldehyd bei der Harzsynthese (z.B. 20 Molverhältnis 1: < 1 bei Einsatz von Harnstoff und Formaldehyd). Dies führt jedoch zu einer Verringerung der Harzreaktivität und letztlich auch zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und der Stabilität in Wasser (DE60125602).
- 25 Basierend auf diesen Maßnahmen ist es gelungen, den Formaldehydgehalt deutlich zu reduzieren. So konnte die Formaldehydemission aus Spanplatten, bei deren Herstellung Harnstoff-Formaldehyd-Harz als Bindemittel eingesetzt wurde, von ca. 100 ppm vor 1970 auf ca. 5 ppm im Jahr 2008 reduziert werden (EP2265684). Für Platten der Klasse E1 liegt Grenzwert zurzeit bei 0,1 ppm.

Aufgrund der aktuellen Diskussion zur Reklassifizierung von Formaldehyd ist jedoch zukünftig eine weitere Reduzierung der zulässigen Grenzwerte bzw. eine generelle Einschränkung der Einsatzgebiete von Produkten, in deren Herstellungskette Formaldehyd eingesetzt wird, zu erwarten.

5

Somit rücken Harzsysteme, die vollständig ohne Formaldehyd auskommen, wieder in den Vordergrund, auch wenn aus ökonomischer Sicht Formaldehyd der preiswerteste Aldehyd ist.

10 Der Ersatz von Formaldehyd durch andere Monoaldehyde ist bekannt.

Aminoharze auf der Basis reiner Glyoxylsäure liefern ebenfalls stabile Harze, bringen jedoch eine große Salzlast mit, da sie, um nicht auszuhärten, vor der Synthese zu den Aminoharzen mit einer Base neutralisiert werden müssen. Diese

15 Salze nehmen leicht Wasser auf und führen bei der Anwendung (z.B. in Holzwerkstoffen) zu einer erhöhten Quellbarkeit der Endprodukte. Da die Säuregruppe mit Calciumionen wasserunlösliche Salze bildet, werden solche Systeme aber als Betonverfestiger und Fließhilfsmittel in der Bauindustrie eingesetzt (z.B. US 2008/108732, DE 2004050395, US 5750634, US 5891983).

20

In US2010/0247941 und US2006/0093843 werden Aminoharze auf der Basis von Dimethoxyglyoxal (auch als Dimethoxyethanal bezeichnet) beschrieben. Diese Harze sollen als Leime bei der Herstellung von Holzwerkstoffen eingesetzt werden. Diese Harze sind allerdings relativ unreaktiv, was z.B. bei der

25 Holzwerkstoffherstellung zu langen Presszeiten führt.

Harze auf Basis von Dimethoxyglyoxal und Melamin werden auch für den Einsatz bei der Mikroverkapselung von Duftstoffen beschrieben (WO2013/068255, WO2009/100553, WO2011/161618).

30

Dialdehyde wie z.B. Glyoxal liefern schon bei der leicht basischen Anlagerung an Harnstoff, Melamin, Benzoguanamin, Acetylendiharnstoff bzw. Dicyandiamid unlösliche vernetzte Gelstrukturen. Aufgrund dieser Selbstvernetzung schon bei der Anlagerung und der daraus resultierenden hohen Viskositäten haben derartige Harze
5 keine technische Relevanz.

In DE 3041580 wird bei der Harzsynthese ein alkylierter Harnstoff eingesetzt, so dass die möglichen Umsetzungen am Amid reduziert werden. Die Amidgruppen werden durch Alkylgruppen geschützt, bevor Glyoxal angelagert wird. Diese Harze
10 werden in hochverdünnten Lösungen als Knitterfestausführung in der Textilindustrie eingesetzt.

Wie beschrieben, stehen prinzipiell weitere Aldehyde als Alternativen zum Formaldehyd bei der Harzsynthese zur Verfügung. Dabei ist jedoch zu
15 berücksichtigen, dass die bekannten Systeme entweder nicht reaktiv genug sind, oder bei Einsatz dieser Harze nicht das für die Endprodukte gewünschte Eigenschaftsprofil erhalten werden kann (Festigkeit, Steifigkeit bzw. Beständigkeit). Bei der Verwendung von Dialdehyden wie Glyoxal stellt sich wiederum das Problem, dass sich bereits bei der Anlagerung des Dialdehyds an das Amin oder
20 Amid vernetzte Strukturen bilden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Formaldehyd-freie Harze bereit zu stellen, die einerseits lagerstabil sind, sich andererseits aber unter Einstellung entsprechender Aushärtungsbedingungen gut dreidimensional vernetzen lassen und
25 dabei Endprodukte liefern, die hinsichtlich Festigkeit, Steifigkeit oder Beständigkeit das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines Formaldehyd-freien Harzes, das den oben genannten Anforderungen gerecht wird.

Gemäß eines ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung wird das Problem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Formaldehyd-freien Harzes, in dem ein Hydroxy-Monoaldehyd mit einem Amin, Amid oder einer aromatischen Hydroxyverbindung umgesetzt wird.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem Hydroxy-Monoaldehyd eine organische Verbindung verstanden, die eine Aldehydgruppe und außerdem eine oder mehrere Hydroxygruppen aufweist. Ein solcher Hydroxy-Monoaldehyd kann auch als Kohlenhydrat-Aldehyd oder Zucker-Aldehyd bezeichnet werden.

10

Bevorzugt handelt es sich bei dem Hydroxy-Monoaldehyd um einen Hydroxy-Monoaldehyd mit 2-3 Kohlenstoffatomen (nachfolgend auch als Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyd bezeichnet).

15 Geeignete Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyde sind insbesondere Glycolaldehyd oder Glycerinaldehyd oder ein Gemisch dieser Aldehyde.

Hydroxy-Monoaldehyde, insbesondere Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyde wie Glycolaldehyd oder Glycerinaldehyd können über herkömmliche, dem Fachmann
20 bekannte Syntheseverfahren hergestellt werden oder sind kommerziell erhältlich.

Glykolaldehyd wird beispielsweise als Dimer kommerziell angeboten, allerdings zu einem relativ hohen Einkaufspreis. Dieses Dimer kann durch basisch katalysierte Ringöffnung zur Harzsynthese verwendet werden.

25

Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyde wie Glycolaldehyd oder Glycerinaldehyd können beispielsweise durch eine katalytische Umpolungsreaktion aus Formaldehyd oder einer Formaldehyd-Quelle (z.B. Paraformaldehyd) erhalten werden (Carbonyl-Umpolung). Wie dem Fachmann bekannt ist, handelt es sich bei einer Umpolung um
30 eine chemische Reaktion, bei der eine Verbindung, die eine funktionelle Gruppe

enthält, modifiziert wird mit dem Ziel, deren Polarität umzukehren. Eine solche katalytische Umpolungsreaktion des Formaldehyds zur Herstellung von Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyden ist beispielsweise in DE 42 12 264 beschrieben.

- 5 Bei einer solchen katalytischen Umpolung von Formaldehyd zu einem Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyd können als Nebenprodukte auch Hydroxyaldehyde mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen entstehen. Deren Reaktivität gegenüber Aminen, Amiden oder Hydroxyverbindungen bei der Harzsynthese ist jedoch im Vergleich zu Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyden geringer, so dass es erwünscht sein kann, die Bildung von
- 10 Hydroxyaldehyden mit 4 oder mehr C-Atomen möglichst zu minimieren. Andererseits sollte dies nicht auf Kosten der Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung des Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyds erreicht werden.

- Bei der Verwendung eines Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyds für die Harzsynthese im
- 15 Rahmen der vorliegenden Erfindung kann dieses Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyd, insbesondere Glycolaldehyd und/oder Glycerinaldehyd, bevorzugt in einer katalytischen Umpolungsreaktion erhalten werden, die folgende Schritte umfasst:
- (i) Bereitstellung einer Reaktionslösung, die ein organisches Lösungsmittel, Formaldehyd und/oder Paraformaldehyd, und einen Katalysator enthält,
 - 20 (ii) Erwärmen der Reaktionslösung unter Ausbildung des Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyds,
 - (iii) in Kontakt bringen der Reaktionslösung mit einer wässrigen Phase.

- Sobald die Reaktionslösung mit der wässrigen Phase in Schritt (iii) in Kontakt
- 25 gebracht wird, ist es bevorzugt, dass keine Erwärmung der Reaktionslösung durch eine äußere Heizquelle mehr stattfindet.

- Die wässrige Phase, mit der die Reaktionslösung in Kontakt gebracht wird, kann beispielsweise eine Temperatur von 30°C oder weniger aufweisen. Bei der wässrigen
- 30 Phase kann es sich auch um gefrorenes Wasser (d.h. Eis) handeln.

Dadurch, dass die Reaktionslösung nach der Ausbildung des Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyds mit der wässrigen Phase in Kontakt gebracht wird, kann die weitergehende Reaktion zu Hydroxyaldehyden mit 4 oder mehr C-Atomen
5 unterdrückt werden. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit gehen die Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyde wie Glycolaldehyd und/oder Glycerinaldehyd in Schritt (iii) in die wässrige Phase über, während der Umpolungskatalysator in dem organischen Lösungsmittel verbleibt. Der Umpolungskatalysator wäre auch bei Raumtemperatur noch ausreichend katalytisch aktiv, um eine weitere Reaktion zu Produkten mit 4
10 oder mehr C-Atomen zu katalysieren. Diese räumliche Trennung von Umpolungskatalysator und Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyd trägt somit dazu bei, eine weitere Reaktion zu Produkten mit 4 oder mehr C-Atomen zu unterbinden.

Das in Kontakt bringen der Reaktionslösung mit der wässrigen Phase kann auf
15 übliche Weise erfolgen, z.B. dadurch, dass die Reaktionslösung auf die wässrige Phase gegossen wird (oder umgekehrt).

Bevorzugt handelt es sich bei der Reaktionslösung in den Schritten (i) und (ii) um eine einphasige Reaktionslösung. Bevorzugt ist der Wassergehalt der
20 Reaktionslösung relativ gering (z.B. weniger als 10 Vol% oder weniger als 5 Vol%, bezogen auf das Volumen des organischen Lösungsmittels bzw. der organischen Lösungsmittel) oder die Reaktionslösung ist sogar wasserfrei. Der Begriff „einphasige Reaktionslösung“ schließt in dieser bevorzugten Ausführungsform für die Schritte (i) und (ii) die Anwesenheit einer separaten wässrigen Phase aus.

25 Die Auswahl eines geeigneten organischen Lösungsmittels kann der Fachmann ohne weiteres auf der Basis seines allgemeinen Fachwissens vornehmen. Es können sowohl protische wie auch aprotische organische Lösungsmittel verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein aprotisches Lösungsmittel oder ein
30 Gemisch aprotischer Lösungsmittel verwendet. Als geeignete organische

Lösungsmittel können z.B. Alkohole wie C₁₋₄-Alkohole, Essigsäureethylester, Pyridin, Aceton, cyclische Ether (1,4-Dioxan / THF) und nicht-cyklische Ether (z.B. Dipropylether, Dibutylether, Diglyme) genannt werden.

- 5 Die Auswahl eines geeigneten Katalysators für die Umpolungsreaktion von Formaldehyd kann der Fachmann ebenfalls auf der Basis seines allgemeinen Fachwissens vornehmen. Geeignete Umpolungskatalysatoren werden beispielsweise in DE 42 12 264 A1 beschrieben.
- 10 Bevorzugte Katalysatoren für die Umpolungsreaktion von Formaldehyd sind beispielsweise mesoionische Triazolium- oder Tetrazoliumverbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Nitron (1,4-Diphenyl-4H-[1,2,4]triazol-3-yl)-phenylamin) als Katalysator verwendet.
- 15 Kommerziell erhältlicher Paraformaldehyd kann Ameisensäure enthalten. Da der Umpolungskatalysator in Anwesenheit einer Säure deaktiviert werden könnte, erfolgt in Schritt (i) und/oder Schritt (ii) bevorzugt die Zugabe einer Base. Deren Basizität sollte dabei bevorzugt nicht zu stark sein, da ansonsten eine Cannizzaro-Reaktion eintreten kann. Als geeignete Basen können beispielsweise Carbonate, tert. Amine, oder Anionenaustauscher genannt werden.
- 20

Wenn in den Schritten (i) und (ii) eine einphasige Reaktionslösung verwendet wird, kann im Vergleich zu einem zweiphasigen Reaktionsmedium (Phasentransfer-Reaktion) eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit realisiert werden. Sobald sich in diesem einphasigen Reaktionsmedium dann der Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyd gebildet hat, kann die weitergehende Umsetzung zu Hydroxyaldehyden mit 4 oder mehr C-Atomen durch ein in Kontakt bringen mit einer wässrigen Phase in Schritt (iii) unterbunden werden.

25

Wie oben bereits erwähnt, gehen die Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyde wie Glycolaldehyd und/oder Glycerinaldehyd aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit in Schritt (iii) in die wässrige Phase über. Gegebenenfalls kann die Reaktionslösung noch mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt bzw. gewaschen werden, um die Ausbeute an Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyden weiter zu verbessern. Nach dem Abtrennen von

5 der Reaktionslösung kann diese wässrige Phase für die Harzsynthese eingesetzt werden. Zur Verbesserung der Lagerstabilität wird der pH-Wert der wässrigen Phase bevorzugt auf einen Wert von $5,5 \pm 2$, bevorzugter $5,5 \pm 0,5$ eingestellt. In einer solchen wässrigen Phase ist der Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyd über Monate stabil.

10

Sofern bei der oben beschriebenen Synthese des Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyds ein Gemisch von zwei oder mehr Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyden, beispielsweise ein Gemisch aus Glycolaldehyd und Glycerinaldehyd, erhalten wird, können diese Aldehyde über gängige, dem Fachmann geläufige Trennverfahren (z.B.

15 Chromatographie) voneinander separiert werden, so dass in der anschließenden Harzsynthese das Amin, das Amid oder die aromatische Hydroxyverbindung nur mit einem bestimmten Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyd umgesetzt wird. Alternativ ist es auch möglich, das Gemisch der Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyde direkt für die Harzsynthese zu verwenden, ohne dabei die vorteilhaften Eigenschaften wie z.B.

20 hohe Lagerstabilität des Harzes zu verlieren.

Bei dem Amin, dem Amid oder der aromatischen Hydroxyverbindung, das bzw. die mit dem Hydroxy-Monoaldehyd zur Herstellung eines Formaldehyd-freien Harzes umgesetzt wird, kann es sich um solche handeln, die üblicherweise für die

25 Herstellung von Harzen verwendet werden.

Das Ausgangsamin oder Ausgangsamid kann beispielsweise 2-3 Amin- bzw. Amidgruppen aufweisen (d.h. Diamin bzw. Diamid oder Triamin bzw. Triamid). Es können im Rahmen der vorliegenden Erfindung aber auch Amine oder Amide mit

30 mehr als 3 Amin- bzw. Amidgruppen verwendet werden.

Als Amin oder Amid kommt beispielsweise ein Aminotriazin, Harnstoff, ein Harnstoffderivat, Thioharnstoff, ein Thioharnstoffderivat, Iminoharnstoff (d.h. Guanidin), ein Iminoharnstoffderivat, ein Cyanamid, ein Diaminoalkan, ein
5 Diamidoalkan, ein Polyacrylamid oder ein Gemisch dieser Verbindungen in Frage. Ferner können pflanzliche/tierische Amine/Amide (wie z. B. Proteine, Gelatine) eingesetzt werden.

Geeignete Aminotriazine sind insbesondere Amino-1,3,5-triazine wie z.B. Melamin,
10 Acetoguanamin und Benzoguanamin. Als geeignete Harnstoffderivate können beispielsweise alkylierte Harnstoffe wie Methylharnstoff oder cyclische Harnstoffe wie Acetylendiharnstoff oder Ethylenharnstoff genannt werden. Als geeignete Thioharnstoffderivate können beispielsweise cyclische Thioharnstoffe wie Ethylenthioharnstoff genannt werden. Als geeignete Iminoharnstoffderivate können
15 beispielsweise cyclische Iminoharnstoffe genannt werden. Als geeignetes Cyanamid kann beispielsweise Dicyandiamid oder Cyanamid genannt werden. Als geeignete Diaminoalkane können beispielsweise Diamino-C₁₋₈-Alkane genannt werden. Als geeignete Diamidoalkane können beispielsweise Diamido-C₁₋₈-Alkane genannt werden.

20 Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind beispielsweise Phenol oder Phenolverbindungen mit mindestens zwei Hydroxygruppen. Als bevorzugte Phenolverbindungen mit mindestens zwei Hydroxygruppen können beispielsweise Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon,
25 Pyrogallol oder ein Gemisch von mindestens zwei dieser Phenolverbindungen genannt werden.

Sofern die Harzsynthese mit einem Amin oder Amid erfolgt, kann das molare Verhältnis des Hydroxy-Monoaldehyds zu den Amingruppen desamins oder den
30 Amidgruppen des Amids über einen breiten Bereich variiert werden.

- Weist das Amin oder Amid beispielsweise 3 Amin- bzw. Amidgruppen auf, so liegt das molare Verhältnis des Hydroxy-Monoaldehyds zu den Amingruppen des Amins oder den Amidgruppen des Amids bevorzugt im Bereich von $0,5/3$ bis $3/3$,
5 bevorzugter $1,5/3$ bis $2,5/3$ oder $1,8/3$ bis $2,2/3$. Weist das Amin oder Amid beispielsweise 2 Amin- bzw. Amidgruppen auf, so liegt das molare Verhältnis des Hydroxy-Monoaldehyds zu den Amingruppen des Amins oder den Amidgruppen des Amids bevorzugt im Bereich von $0,2/2$ bis $2/2$, bevorzugter $0,3/2$ bis $1,5/2$, noch bevorzugter $0,5/2$ bis $1,5/2$.
- 10 Sofern die Harzsynthese mit einer aromatischen Hydroxyverbindung erfolgt, kann das molare Verhältnis des Hydroxy-Monoaldehyds zu der aromatischen Hydroxyverbindung über einen breiten Bereich variiert werden.
- 15 Weist die aromatische Hydroxyverbindung beispielsweise 3 Hydroxygruppen auf, so liegt das molare Verhältnis des Hydroxy-Monoaldehyds zu der aromatischen Hydroxyverbindung bevorzugt im Bereich von $0,5/1$ bis $1/3$, bevorzugter $1/1$ bis $1/2$. Weist die aromatische Hydroxyverbindung beispielsweise 2 Hydroxygruppen auf, so liegt das molare Verhältnis des Hydroxy-Monoaldehyds zu der aromatischen
20 Hydroxyverbindung bevorzugt im Bereich von $0,5/1$ bis $1/4$, bevorzugter $1/1$ bis $1/2$.
- In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es prinzipiell möglich, dass jede Amingruppe des Ausgangsamins oder jede Amidgruppe des Ausgangsamids oder bei Phenolen jede Ringposition des aromatischen Rings, die in ortho- oder para-Position
25 zu der OH-Gruppe steht (nachfolgend auch als reaktive Ringpositionen der aromatischen Hydroxyverbindung bezeichnet), mit zumindest einem Monoaldehyd reagiert. Alternativ kann es jedoch bevorzugt sein, dass zumindest eine Amingruppe des Amins oder eine Amidgruppe des Amids oder eine reaktive Ringposition der aromatischen Hydroxyverbindung nicht mit dem Monoaldehyd umgesetzt wird.

Wie nachfolgend noch ausführlicher beschrieben wird, kann in einer bevorzugten Ausführungsform das aus der Umsetzung des Hydroxy-Monoaldehyds mit dem Amin, dem Amid oder der aromatischen Hydroxyverbindung erhaltene Produkt anschließend mit einem weiteren Aldehyd, bevorzugt einem Dialdehyd oder einem
5 Trialdehyd umgesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform erhält man dadurch ein Harz, das noch freie Aldehydgruppen aufweist. Wenn also nach der Umsetzung des Hydroxy-Monoaldehyds mit dem Amin, dem Amid oder der aromatischen Hydroxyverbindung noch freie Amin- oder Amidgruppen oder reaktive Ringpositionen vorhanden sind, wären diese in einem nachfolgenden
10 Umsetzungsschritt unmittelbar für eine Reaktion mit dem Dialdehyd oder Trialdehyd zugänglich. Geeignete Verfahrensbedingungen, um dies sicherzustellen, sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise kann der Monoaldehyd im molaren Unterschuss, bezogen auf die Anzahl der Amingruppen desamins oder der Amidgruppen des Amids oder die molare Menge der aromatischen Hydroxyverbindung, zugegeben
15 werden.

Geeignete Lösungsmittel für die Umsetzung des Hydroxy-Monoaldehyds mit dem Amin, dem Amid oder der aromatischen Hydroxyverbindung sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Bevorzugt wird ein wässriges Lösungsmittel verwendet.
20 Ferner können Wasserstoffbrücken-brechende polare Lösungsmittel eingesetzt werden.

Geeignete Reaktionsbedingungen (wie z.B. Reaktionstemperatur und pH-Wert) für die Umsetzung des Hydroxy-Monoaldehyds mit dem Amin, dem Amid oder der
25 aromatischen Hydroxyverbindung sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Die Reaktionstemperatur kann beispielsweise im Bereich von 20°C bis 100°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 65°C liegen. In Abhängigkeit von dem Amin oder dem Amid oder der aromatischen Hydroxyverbindung und dem verwendeten

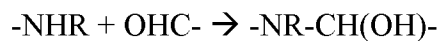
Monoaldehyd kann der pH-Wert über einen breiten Bereich variieren. Der pH-Wert kann beispielsweise im Bereich von 6 bis 10, bevorzugter 7 bis 8,5 liegen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Oligomere mit sehr kurzen
5 Sequenzen gebildet. Diese Harze können auch noch bei hohen Feststoffanteilen (z.B. 60 Gew%) problemlos stabilisiert werden (d.h. hohe Lagerstabilität). Die Zugabe stabilisierender Additive ist nicht erforderlich. Das erfindungsgemäße Harz kann beispielsweise einen Feststoffgehalt von mindestens 40 Gew% oder sogar
10 mindestens 55 Gew% aufweisen. Das Harz kann dabei frei von polymeren Additiven sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das aus der Umsetzung des Hydroxy-Monoaldehyds mit dem Amin, dem Amid oder der aromatischen
Hydroxyverbindung erhaltene Produkt anschließend mit einem weiteren Aldehyd
15 umgesetzt, wobei der Aldehyd ein Dialdehyd, ein Trialdehyd, ein Monoaldehyd wie Glyoxylsäure, oder ein Gemisch von mindestens zwei dieser Aldehyde ist.

In dieser bevorzugten Ausführungsform wurde festgestellt, dass sich lagerstabile
Harze auch mit Dialdehyden oder Trialdehyden herstellen lassen, wenn das Amin
20 oder Amid oder die aromatische Hydroxyverbindung zunächst mit dem Hydroxy-Monoaldehyd umgesetzt wird. In bekannter Weise reagiert dabei die Aldehydgruppe mit dem Stickstoff der Amin- bzw. Amidgruppe oder mit einer reaktiven Ringposition (d.h. einer Position des aromatischen Rings, die in ortho- oder para-
Position zu der OH-Gruppe steht) der aromatischen Hydroxyverbindung. Der als
25 Folge dieser Reaktion an das Stickstoffatom der Amin- oder Amidgruppe oder den aromatischen Ring kovalent gebundene und sich aus dem Hydroxy-Monoaldehyd ableitende Rest fungiert dann als Schutzgruppe, die in dem nachfolgenden Verfahrensschritt verhindert, dass es bei der Umsetzung mit dem Dialdehyd oder
Trialdehyd zu einer unerwünschten signifikanten Vernetzung kommt.

Da bei der Anlagerung eines Aldehyds z.B. an ein Amin oder Amid gemäß der Reaktionsgleichung



die Aldehydgruppe in eine Halbacetalgruppe überführt wird und diese

- 5 Halbacetalgruppe eine reaktive Gruppe darstellt, die für eine spätere Vernetzungsreaktion genutzt werden kann, wird in diesem ersten Reaktionsschritt eine „reaktive Schutzgruppe“ an der Amin- oder Amingruppe angebracht (d.h. eine Gruppe, die einerseits in einer nachfolgenden Umsetzung mit einem Di- oder
- 10 Trialdehyd zunächst eine unerwünschte vorzeitige Vernetzung verhindert, andererseits aber eine reaktive Gruppe aufweist, die später die erwünschte Vernetzung bzw. Aushärtung zu einem vernetzten Material unterstützen kann). Da der Hydroxy-Monoaldehyd selbst bereits eine Hydroxygruppe enthält, weist somit die reaktive Schutzgruppe zwei OH-Gruppen auf. Beide OH-Gruppen können für eine spätere Vernetzungsreaktion vorteilhaft sein.

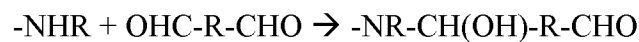
15

- In dieser bevorzugten Ausführungsform sind nach dem ersten Schritt also zunächst ein oder mehrere Amingruppen desamins oder Amidgruppen des Amids oder eine oder mehrere Positionen des aromatischen Phenolringes durch eine sich aus dem Hydroxy-Monoaldehyd ableitende reaktive Schutzgruppe blockiert. Wird nun in
- 20 einem weiteren Schritt der Dialdehyd oder Trialdehyd zugegeben, kann dieser zunächst nur mit N-Atomen oder solchen reaktiven Positionen des aromatischen Ringes reagieren, die im ersten Schritt noch nicht mit einer Schutzgruppe blockiert wurden. Da die Reaktion des Hydroxy-Monoaldehyds mit dem Amin oder Amid im ersten Schritt eine Gleichgewichtsreaktion ist, kann der Dialdehyd oder Trialdehyd
- 25 im zweiten Schritt außerdem die sich aus dem Hydroxy-Monoaldehyd ableitenden Schutzgruppen teilweise ersetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Harz freie Aldehydgruppen auf. Die Anwesenheit freier Aldehydgruppen kann die Reaktivität bei der Einstellung

geeigneter Bedingungen erhöhen und somit die Herstellung eines vernetzten Endprodukts unterstützen.

Durch die im zweiten Schritt noch mögliche Umsetzung des Dialdehyds oder
5 Trialdehyds mit dem Stickstoff des Amins bzw. Amids können zwar einerseits gemäß der Reaktionsgleichung



freie Aldehydgruppen entstehen, eine signifikante vorzeitige (und daher unerwünschte) Vernetzung findet jedoch nicht statt. Gleiches gilt auch für die Harze
10 auf der Basis einer aromatischen Hydroxyverbindung.

Die Reaktivität des Harzes wird auch durch die Anwesenheit der reaktiven Schutzgruppe erhöht. Wie bereits oben erläutert, enthält der sich aus dem Hydroxy-Monoaldehyd ableitende und als Schutzgruppe für die Amin- oder Amidgruppe oder
15 die aromatische Ringposition fungierende Rest zwei reaktive OH-Gruppen (davon eine Halbacetalgruppe), die bei Einstellung entsprechender Bedingungen für eine spätere Vernetzungsreaktion zur Verfügung steht.

Mit Aminen oder Amiden oder aromatischen Hydroxyverbindungen umsetzbare
20 Dialdehyde oder Trialdehyde sind dem Fachmann an sich bekannt.

Beispielhaft können in diesem Zusammenhang Glyoxal oder ein Dialdehyd der Formel $OHC-(CH_2)_{1-3}-CHO$ (d.h. Malonaldehyd, Succindialdehyd, Glutaraldehyd) genannt werden.

25 Als geeigneter Trialdehyd kann beispielsweise 2,4,6-Tris(p-formylphenoxy)-1,3,5-triazin genannt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, dass der Dialdehyd oder
30 Trialdehyd dem Produkt aus dem ersten Schritt, welches bevorzugt in einer

wässrigen Lösung vorliegt, zudosiert wird. Alternativ ist es auch möglich, dass das Produkt aus dem ersten Schritt (z.B. in Form einer wässrigen Lösung) dem Dialdehyd oder Trialdehyd zudosiert wird. In beiden Fällen ist es bevorzugt, dass die eine Komponente der anderen Komponente kontinuierlich zudosiert wird. Während
5 im ersten Fall ausreichend langsam zudosiert wird, so dass sich im Reaktionsmedium während der Umsetzung immer nur eine geringe Konzentration an nicht umgesetztem Dialdehyd oder Trialdehyd befinden, wird im Fall gut wasserlöslicher Produkte zügig zudosiert, um nach der Reaktion das Harz durch Abkühlung zu stabilisieren.

10

Sofern eine Reaktion mit einem weiteren Aldehyd erfolgt, wird das Produkt aus dem ersten Schritt bevorzugt nicht isoliert, sondern in Form der wässrigen Lösung, in der es im ersten Schritt hergestellt wurde, für die Umsetzung mit dem Dialdehyd oder Trialdehyd im zweiten Schritt verwendet.

15

Die Menge an Dialdehyd oder Trialdehyd, die im zweiten Schritt zugegeben wird, kann über einen breiten Bereich variiert werden.

Weist das Amin oder Amid 3 Amin- bzw. Amidgruppen auf, so liegt das molare
20 Verhältnis des Dialdehyds oder Trialdehyds zu den Amingruppen oder Amidgruppen bevorzugt im Bereich von $0,1/3$ bis $5/3$, bevorzugter $0,5/3$ bis $3/3$ oder $0,8/3$ bis $2,2/3$. Weist das Ausgangsamin oder Ausgangsamid 2 Amin- bzw. Amidgruppen auf, so liegt das molare Verhältnis des Dialdehyds oder Trialdehyds zu den Amingruppen oder Amidgruppen bevorzugt im Bereich von $0,1/3,9$ bis $3,9/0,1$, bevorzugter $0,3/1,7$
25 bis $1,7/0,3$, noch bevorzugter $0,5/1,5$ bis $1,5/0,5$.

Weist das Amin oder Amid zwei Amin- oder Amidgruppen auf, so kann das molare Verhältnis des im zweiten Schritt zugegebenen Dialdehyds oder Trialdehyds zu dem im ersten Schritt zugegebenen Hydroxy-Monoaldehyd beispielsweise im Bereich von
30 $1/0,01$ bis $1/3$ oder $1/0,2$ bis $1/2$ oder auch $1/0,5$ bis $1/1,5$ liegen. Weist das Amin

oder Amid drei Amin- oder Amidgruppen auf, so kann das molare Verhältnis des im zweiten Schritt zugegebenen Dialdehyds oder Trialdehyds zu dem im ersten Schritt zugegebenen Hydroxy-Monoaldehyd beispielsweise im Bereich von 1/0,01 bis 1/5 oder 1,5/0,2 bis 1,5/2 oder auch 2/0,3 bis 2/1 liegen.

5

Weist die aromatische Hydroxyverbindung 3 Hydroxygruppen auf, so liegt das molare Verhältnis des Dialdehyds oder Trialdehyds zu der aromatischen Hydroxyverbindung bevorzugt im Bereich von 1/0,1 bis 1/2,5, bevorzugter 1/0,1 bis 1/1,5. Weist die aromatische Hydroxyverbindung 2 Hydroxygruppen auf, so liegt das molare Verhältnis des Dialdehyds oder Trialdehyds zu der aromatischen Hydroxyverbindung bevorzugt im Bereich von 1/0,1 bis 1/3,5, bevorzugter 1/0,1 bis 1/2.

10

Geeignete Reaktionsbedingungen (wie z.B. Reaktionstemperatur und pH-Wert) für die Umsetzung eines Amins oder Amids oder einer aromatischen Hydroxyverbindung mit dem Dialdehyd oder Trialdehyd sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

15

Die Reaktionstemperatur im zweiten Schritt kann beispielsweise im Bereich von 20°C bis 100°C, bevorzugter von 40°C bis 65°C liegen. Der pH-Wert kann beispielsweise im Bereich von 6 bis 10, bevorzugter 7 bis 8,5 liegen.

20

In dieser bevorzugten Ausführungsform (d.h. Umsetzung mit einem weiteren Aldehyd, insbesondere einem Di- oder Trialdehyd, in einem zweiten Schritt) können Oligomere mit sehr kurzen Sequenzen gebildet werden und die Harze können auch noch bei hohen Feststoffanteilen (z.B. 60 Gew%) problemlos stabilisiert werden. Auch bei den gut löslichen Verbindungen wie Harnstoff oder Guanidin bleiben die Reaktionsprodukte durch die sich aus dem Hydroxy-Monoaldehyd ableitende reaktive Schutzgruppe so niedrig viskos, dass eine Stabilisierung auch bei hohen Feststoffanteilen sehr gut möglich ist.

25

30

Weiterhin zeichnet sich das Harz in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch aus, dass es freie Aldehydgruppen aufweist, die die Reaktivität bei der Einstellung geeigneter Bedingungen erhöhen und somit die Herstellung eines vernetzten

5 Endprodukts unterstützen.

Die Reaktivität des Harzes wird auch durch die Anwesenheit der reaktiven Schutzgruppe erhöht.

10 Damit wird eine Reaktivität erreicht, die derjenigen von Harzen auf Formaldehydbasis entspricht oder diese sogar übertrifft.

Die hergestellten Harze können stabilisiert werden, beispielsweise durch

- Abkühlen (z.B. auf eine Temperatur unterhalb von 30°C, bevorzugter
15 unterhalb von 25°C) und/oder
- Zusatz von Alkoholen und/oder
- Einstellen des pH auf einen Wert im Bereich von 7,0-9,0, bevorzugter 7,5-
8,5.

20 Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Materials, umfassend

- die Bereitstellung eines Formaldehyd-freien Harzes gemäß des oben
beschriebenen Verfahrens und
- die Vernetzung bzw. Aushärtung des Harzes.

25

Geeignete Bedingungen für die Vernetzung eines Harzes zur Herstellung eines vernetzten Materials sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Vernetzte Materialien werden auch als Duroplasten bezeichnet.

30

Die Anwesenheit freier primärer Amidgruppen kann die Reaktivität des Harzes erhöhen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher dem Formaldehyd-freien Harz vor und/oder während der Vernetzung Harnstoff oder Polyamid oder Polyacrylamid (bevorzugt jeweils in Form einer Lösung) zugegeben. Bevorzugt erfolgt die Zugabe des Amids in einer Menge, so dass die Anzahl der freien primären Amidgruppen geringer ist als die Anzahl der freien Aldehyd-Gruppen.

Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung ein Formaldehyd-freies Harz, das durch das oben beschriebene Verfahren erhältlich ist, also durch Umsetzung eines Hydroxy-Monoaldehyds mit einem Amin oder einem Amid oder einer aromatischen Hydroxyverbindung.

Hinsichtlich bevorzugter Hydroxy-Monoaldehyde, Amine, Amide oder aromatischer Hydroxyverbindungen kann auf die oben gemachten Ausführungen verwiesen werden.

Bevorzugt weist das Harz freie Aldehydgruppen auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind in dem erfindungsgemäßen Harz vorhanden:

- Amingruppen oder Amidgruppen oder aromatische Ringe, an die Reste gebunden sind, die sich von der Umsetzung mit dem Hydroxy-Monoaldehyd aus dem ersten Schritt ableiten, also die reaktive Schutzgruppe,
- sowie Amingruppen oder Amidgruppen oder aromatische Ringe, an die Reste gebunden sind, die sich von der Umsetzung mit dem Dialdehyd oder Trialdehyd im zweiten Schritt ableiten und in einer bevorzugten Ausführungsform freie Aldehydgruppen aufweisen können.

Der Feststoffgehalt des Harzes kann über einen breiten Bereich variiert werden. Der Feststoffgehalt beträgt mindestens 40 Gew%. Bevorzugt liegt die Konzentration bzw.

der Feststoffgehalt des Harzes im Bereich von 40 bis 80 Gew% oder 55 bis 70 Gew%. Das erfindungsgemäße Harz zeigt auch noch bei hohem Feststoffgehalt eine gute Lagerstabilität. Stabilisierende Zusätze sind nicht erforderlich. Bevorzugt enthält das Harz kein polymeres Additiv.

5

Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung einen vernetzten Materials, erhältlich aus dem oben beschriebenen Harz.

Das vernetzte Material wird erhalten, indem das Harz entsprechend ausgehärtet wird, d.h. einer Vernetzung unterzogen wird. Bevorzugt werden Amino- oder Amidharze im sauren pH-Bereich vernetzt, während Phenolharze bevorzugt im alkalischen pH-Bereich vernetzt werden.

Gemäß eines weiteren Aspekts betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyds in einer katalytischen Umpolungsreaktion, die folgende Schritte umfasst:

- (i) Bereitstellung einer Reaktionslösung, die ein organisches Lösungsmittel, Formaldehyd und/oder Paraformaldehyd, und einen Katalysator enthält,
- (ii) Erwärmen der Reaktionslösung unter Ausbildung des Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyds,
- (iii) in Kontakt bringen der Reaktionslösung mit einer wässrigen Phase.

Hinsichtlich der bevorzugten Merkmale dieses Syntheseverfahrens kann auf die obigen Ausführungen verwiesen werden.

25

Wie bereits oben beschrieben, wird der für die Harzherstellung verwendete Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyd bevorzugt über dieses Syntheseverfahren hergestellt.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung eingehender erläutert.

30

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von Glycolaldehyd

- 5 1160,8 g Paraformaldehyd und 50 g Molsieb werden mit 2062,5 g Essigsäureethylester in einen 7,5 l Druckreaktor vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Dann werden 45 g Nitron (zuvor in 1432 g Essigsäureethylester gelöst) zudosiert. Ferner werden zum Abfangen von Säure 3,2 g Kaliumcarbonat zugesetzt. Anschließend wird auf 80°C erwärmt. Die Reaktionslösung wird nach 1 Stunde
- 10 Reaktionszeit aus dem Reaktor in eine Vorlage mit 1 kg Eis entleert und bei 10°C gerührt.

- Die Essigsäureethylester-Phase wird wiederholt mit je 100 g Wasser ausgeschüttelt. Das Gewicht der vereinigten wässrigen Phasen beträgt 2304 g und der Gehalt an
- 15 Hydroxy-Monoaldehyd in der wässrigen Phase liegt bei ca. 49%.

- Die wässrige Phase enthält neben Glycolaldehyd auch noch Glycerinaldehyd. Das Verhältnis von Glycolaldehyd zu Glycerinaldehyd beträgt etwa 5:1. Bezogen auf den eingesetzten Formaldehyd beträgt die Ausbeute an Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyd etwa
- 20 70 %.

- Die wässrige Aldehydphase wird durch Zusatz von Essigsäure auf pH=5 eingestellt und so weiter stabilisiert. Die resultierende Aldehydlösung ist mehr als 3 Monate stabil.

25

Beispiel 2: Harzsynthese (Glycolaldehydharz auf Basis von Melamin)

380 g der Glykolaldehydlösung (ca. 50%ig) nach Beispiel 1 werden mit 50%iger wässriger NaOH-Lösung bis pH 7,8 neutralisiert. Nach Zugabe von 84 g (0,66 Mol)

Melamin wird unter kräftigem Rühren auf 60°C erwärmt und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei löst sich das Melamin vollständig auf.

Das entstehende Harz ist bei Raumtemperatur länger als 3 Monate stabil.

5

Beispiel 3: Glycolaldehyd/Glyoxal-Harz auf Basis von Melamin, Harz mit freien Aldehydgruppen

380 g der Glykolaldehydlösung (ca. 50%ig) nach Beispiel 1 werden mit 50%iger wässriger NaOH-Lösung bis pH 7 neutralisiert. Nach Zugabe von 126 g (1 Mol) Melamin wird unter kräftigem Rühren auf 60°C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt (Suspension klart auf). Dann werden 54,38 g (0,375 Mol) 40%ige wässrige Glyoxallösung innerhalb von 30 Minuten bei 58°C zugetropft. Nach weiteren 5 Minuten wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

15

Das Harz enthält freie Aldehydgruppen und ist bei Raumtemperatur länger als 1 Monat stabil. Durch die freien Aldehydgruppen wird bei der Härtung dieser Harze neben der Kondensations- auch eine Additionsreaktion ermöglicht, was die Reaktivität erhöht.

20

Beispiel 4: Glycolaldehyd/Glyoxal-Harz auf Basis von Melamin, Harz mit freien Aldehydgruppen

Die Glykolaldehydlösung nach Beispiel 1 wird mit 50%iger wässriger NaOH-Lösung bis pH 7,3 neutralisiert. Nach Zugabe von 126 g (1 Mol) Melamin wird unter kräftigem Rühren auf 60°C erwärmt und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt (Suspension klart auf). Dann werden 27,2 g (0,188 Mol) 40%ige wässrige Glyoxallösung innerhalb von 30 Minuten bei 58°C zugetropft. Nach weiteren 5 Minuten wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

30

- 23 -

Das Harz enthält freie Aldehydgruppen und ist bei Raumtemperatur länger als 2 Monate stabil. Durch die freien Aldehydgruppen wird bei der Härtung dieser Harze neben der Kondensations- auch eine Additionsreaktion ermöglicht, was die Reaktivität erhöht.

5

Ansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines Formaldehyd-freien Harzes, in dem ein
5 Hydroxy-Monoaldehyd mit einem Amin, einem Amid oder einer
aromatischen Hydroxyverbindung umgesetzt wird.
2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Hydroxy-Monoaldehyd ein
10 Hydroxy-Monoaldehyd mit 2-3 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Glycolaldehyd
oder Glycerinaldehyd oder ein Gemisch dieser Aldehyde ist.
3. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Amin oder Amid ein
15 Aminotriazin, Harnstoff, ein Harnstoffderivat, Thioharnstoff, ein
Thioharnstoffderivat, Iminoharnstoff, ein Iminoharnstoffderivat, ein
Cyanamid, ein Diaminoalkan, ein Diamidoalkan, ein Polyacrylamid, ein
pflanzliches oder tierisches Amin oder Amide, oder ein Gemisch von
mindestens zwei dieser Verbindungen ist; oder die aromatische
20 Hydroxyverbindung eine Phenolverbindung mit mindestens zwei
Hydroxygruppen ist.
4. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das aus der
Umsetzung des Hydroxy-Monoaldehyds mit dem Amin, dem Amid oder der
aromatischen Hydroxyverbindung erhaltene Produkt anschließend mit einem
25 weiteren Aldehyd umgesetzt, wobei der Aldehyd ein Dialdehyd, ein
Trialdehyd, ein Monoaldehyd wie Glyoxylsäure, oder ein Gemisch von
mindestens zwei dieser Aldehyde ist.
5. Das Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Dialdehyd Glyoxal oder ein
30 Dialdehyd der Formel $\text{OHC}-(\text{CH}_2)_{1-3}-\text{CHO}$ ist.

- 25 -

6. Das Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei das Amin oder Amid ein Triamin oder Triamid ist und das molare Verhältnis des Dialdehyds oder Trialdehyds zu den Amingruppen oder Amidgruppen im Bereich von 0,1/3 bis 5/3 liegt; oder das Amin oder Amid ein Diamin oder Diamid ist und das molare Verhältnis des Dialdehyds oder Trialdehyds zu den Amingruppen oder Amidgruppen im Bereich von 0,1/3,9 bis 3,9/0,1 liegt.
7. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 4-6, wobei das Harz freie Aldehydgruppen aufweist.
8. Ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Materials, umfassend
- die Bereitstellung eines Formaldehyd-freien Harzes nach einem der Ansprüche 1-7 und
 - die Vernetzung des Harzes.
9. Ein Formaldehyd-freies Harz, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-7
10. Das Formaldehyd-freie Harz nach Anspruch 9, enthaltend:
- Amingruppen oder Amidgruppen oder aromatische Ringe, an die Reste gebunden sind, die sich von der Umsetzung mit dem Hydroxy-Monoaldehyd ableiten,
 - sowie Amingruppen oder Amidgruppen oder aromatische Ringe, an die Reste gebunden sind, die sich von der Umsetzung mit dem Dialdehyd oder Trialdehyd ableiten und bevorzugt freie Aldehydgruppen aufweisen.
11. Das Formaldehyd-freie Harz nach Anspruch 9 oder 10, einen Feststoffgehalt von mindestens 40 Gew% aufweisend.

12. Ein vernetztes Material, erhältlich aus dem Harz nach einem der Ansprüche 9-11 durch Vernetzung.
13. Ein Verfahren zur Herstellung eines Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyds in einer katalytischen Umpolungsreaktion, die folgenden Schritte umfassend:
5
(i) Bereitstellung einer Reaktionslösung, die ein organisches Lösungsmittel, Formaldehyd und/oder Paraformaldehyd, und einen Katalysator enthält,
(ii) Erwärmen der Reaktionslösung unter Ausbildung des Hydroxy-C₂₋₃-
10 Monoaldehyds,
(iii) in Kontakt bringen der Reaktionslösung mit einer wässrigen Phase.
14. Das Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Reaktionslösung einphasig ist; und/oder keine Erwärmung der Reaktionslösung durch eine äußere
15 Heizquelle mehr stattfindet, wenn die Reaktionslösung in Schritt (iii) mit der wässrigen Phase in Kontakt gebracht wird.
15. Verwendung des in dem Verfahren nach Anspruch 13 oder 14 hergestellten Hydroxy-C₂₋₃-Monoaldehyds für die Harzherstellung gemäß einem der
20 Ansprüche 1-7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/076368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G12/00 C08L61/00
 ADD.

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 C08L

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/068255 A1 (FIRMENICH & CIE [CH]) 16 May 2013 (2013-05-16) page 1, line 4 - page 17, line 30; claims 1-14; examples -----	1-15
X	WO 2011/161618 A1 (FIRMENICH & CIE [CH]; BERTHIER DAMIEN [CH]; LEON GERALDINE [CH]; PARET) 29 December 2011 (2011-12-29) page 1, line 4 - page 19, line 20; claims 1-17; examples -----	1-15
X	WO 2007/135108 A1 (CLARIANT SPECIALTY FINE CHEM [FR]; WILHELM DIDIER [FR]; VU NGOC CAN [F]) 29 November 2007 (2007-11-29) page 1, line 4 - page 9, line 15; claims 1-24; examples -----	1-15
	-/--	



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 application or patent 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 July 2014

Date of mailing of the international search report

17/07/2014

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/076368

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 38 31 421 A1 (WALDMANN JOHN J [US]) 30 March 1989 (1989-03-30) the whole document	1-15
X	----- EP 0 301 406 A2 (BASF AG [DE]) 1 February 1989 (1989-02-01) page 2, line 1 - page 4, line 19; claims 1-12; examples -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/076368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013068255	A1	16-05-2013	NONE
WO 2011161618	A1	29-12-2011	CN 102958507 A 06-03-2013 EP 2585042 A1 01-05-2013 JP 2013538879 A 17-10-2013 US 2013084456 A1 04-04-2013 WO 2011161618 A1 29-12-2011
WO 2007135108	A1	29-11-2007	AU 2007253363 A1 29-11-2007 CA 2652844 A1 29-11-2007 EP 2029647 A1 04-03-2009 FR 2901559 A1 30-11-2007 JP 2009537685 A 29-10-2009 NZ 573027 A 12-01-2012 RU 2008151139 A 27-06-2010 US 2010247941 A1 30-09-2010 WO 2007135108 A1 29-11-2007
DE 3831421	A1	30-03-1989	NONE
EP 0301406	A2	01-02-1989	AU 597842 B2 07-06-1990 AU 2003388 A 02-02-1989 DE 3724868 A1 09-02-1989 EP 0301406 A2 01-02-1989 ES 2059449 T3 16-11-1994 FI 883526 A 29-01-1989 JP S6460699 A 07-03-1989 NZ 225562 A 29-01-1990 PT 88106 A 30-06-1989 US 4888412 A 19-12-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076368

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G12/00 C08L61/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C08L

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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/068255 A1 (FIRMENICH & CIE [CH]) 16. Mai 2013 (2013-05-16) Seite 1, Zeile 4 - Seite 17, Zeile 30; Ansprüche 1-14; Beispiele -----	1-15
X	WO 2011/161618 A1 (FIRMENICH & CIE [CH]; BERTHIER DAMIEN [CH]; LEON GERALDINE [CH]; PARET) 29. Dezember 2011 (2011-12-29) Seite 1, Zeile 4 - Seite 19, Zeile 20; Ansprüche 1-17; Beispiele -----	1-15
X	WO 2007/135108 A1 (CLARIANT SPECIALTY FINE CHEM [FR]; WILHELM DIDIER [FR]; VU NGOC CAN [F]) 29. November 2007 (2007-11-29) Seite 1, Zeile 4 - Seite 9, Zeile 15; Ansprüche 1-24; Beispiele -----	1-15
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. Juli 2014	17/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kiebooms, Rafaël
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 38 31 421 A1 (WALDMANN JOHN J [US]) 30. März 1989 (1989-03-30) das ganze Dokument -----	1-15
X	EP 0 301 406 A2 (BASF AG [DE]) 1. Februar 1989 (1989-02-01) Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 19; Ansprüche 1-12; Beispiele -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076368

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013068255	A1	16-05-2013	KEINE
WO 2011161618	A1	29-12-2011	CN 102958507 A 06-03-2013 EP 2585042 A1 01-05-2013 JP 2013538879 A 17-10-2013 US 2013084456 A1 04-04-2013 WO 2011161618 A1 29-12-2011
WO 2007135108	A1	29-11-2007	AU 2007253363 A1 29-11-2007 CA 2652844 A1 29-11-2007 EP 2029647 A1 04-03-2009 FR 2901559 A1 30-11-2007 JP 2009537685 A 29-10-2009 NZ 573027 A 12-01-2012 RU 2008151139 A 27-06-2010 US 2010247941 A1 30-09-2010 WO 2007135108 A1 29-11-2007
DE 3831421	A1	30-03-1989	KEINE
EP 0301406	A2	01-02-1989	AU 597842 B2 07-06-1990 AU 2003388 A 02-02-1989 DE 3724868 A1 09-02-1989 EP 0301406 A2 01-02-1989 ES 2059449 T3 16-11-1994 FI 883526 A 29-01-1989 JP S6460699 A 07-03-1989 NZ 225562 A 29-01-1990 PT 88106 A 30-06-1989 US 4888412 A 19-12-1989