

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50278/2019
(22) Anmeldetag: 01.04.2019
(43) Veröffentlicht am: 15.09.2020

(51) Int. Cl.: **C08G 12/40** (2006.01)
C08G 12/30 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2016019128 A1
US 3259627 A
CH 197294 A

(71) Patentanmelder:
Kompetenzzentrum Holz GmbH
4040 Linz (AT)

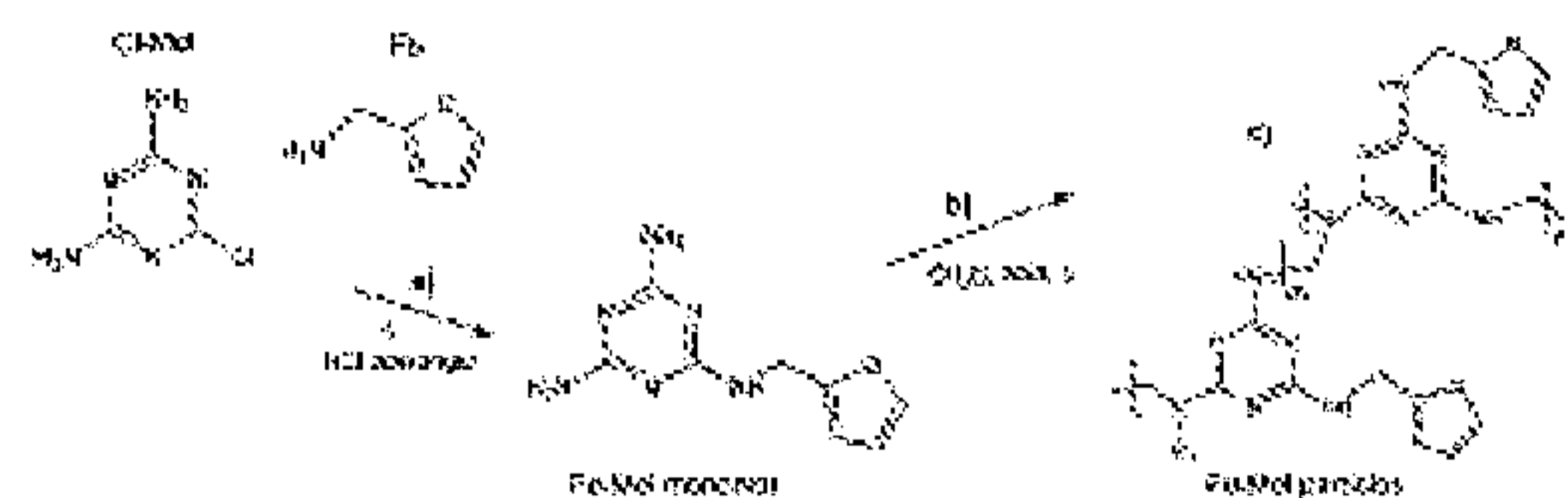
(72) Erfinder:
Urdl Katharina MSc
9330 Althofen (AT)
Müller Uwe Dr.
4225 Luftenberg (AT)

(74) Vertreter:
Anwälte Burger und Partner Rechtsanwalt
GmbH
4580 Windischgarsten (AT)

(54) **Monomer auf Melaminbasis**

(57) Die Erfindung betrifft ein Monomer auf Melaminbasis, mit einem Melaminmolekül, wobei das Melaminmolekül eine funktionelle Gruppe aufweist, die eine Furyl-Gruppe oder Thienyl-Gruppe ist oder eine endständige Furyl-Gruppe oder Thienyl-Gruppe aufweist.

Fig.1



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Monomer auf Melaminbasis, mit einem Melaminmolekül, wobei das Melaminmolekül eine funktionelle Gruppe aufweist, die eine Furyl-Gruppe oder Thienyl-Gruppe ist oder eine endständige Furyl-Gruppe oder Thienyl-Gruppe aufweist.

Fig. 1

Die Erfindung betrifft ein Monomer auf Melaminbasis, mit einem Melaminmolekül, wobei das Melaminmolekül eine funktionelle Gruppe aufweist.

Weiter betrifft die Erfindung Polymerpartikel auf Basis von Furan-funktionalisiertem Melamin-Formaldehyd.

Die Erfindung betrifft auch eine duroplastische Melaminoberfläche.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Monomers auf Melaminbasis, mit einem Melaminmolekül, wobei das Melaminmolekül mit einer funktionellen Gruppe funktionalisiert wird.

Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polymerpartikel, nach dem ein Monomer polymerisiert wird.

Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung eines Monomers auf Basis eines Furan-funktionalisierten Melamins.

Melamin-Formaldehyd-Harze (MF-Harze) finden eine breite Anwendung als Bindemittel bei der Herstellung von Holzwerkstoffen, als Imprägnierharze für Laminierpapiere für Möbeloberflächen oder als polymere Matrices in Holz-Kunststoff-Verbundstoffen. Bei diesen Anwendungen werden B-Stufen-Präpolymere durch Polykondensation von Melamin mit Formaldehyd in sauren oder basischen Medien erhalten. Anschließend werden die Vorpolymerisate im Endprodukt durch Anwendung von hohem Druck und Temperaturen bis 190 ° C in vollständig ausgehärtete vernetzte 3D-Netzwerke von duromeren MF-Harzen umgewandelt. Die Eigenschaften vollständig ausgehärteter MF-Harze umfassen eine hohe Kratzfestigkeit, Hydrolysebeständigkeit und chemische Inertheit.

Da Materialperformance und Nutzungsdauer ein Hauptproblem bei der Anwendung von Polymeren sind, versuchen viele Wissenschaftler, ihre Materialien durch Einbeziehung von Selbstheilungskonzepten zu verbessern. Um eine Selbstheilung in Massepolymeren oder Polymerbeschichtungen zu erreichen, können verschiedene physikalische und chemische Ansätze verwendet werden, um ein auf einen Stimulus ansprechendes Material zu erzeugen. Die erforderlichen Reize können Wärme, Licht, Elektrizität, ein Magnetfeld oder pH-Schwankungen sein.

Die intrinsische Selbstheilung in thermoplastischen Polymeren ist relativ einfach erreichbar, da die Beweglichkeit des Matrixsystems durch einen viskoelastischen Reflow (oberhalb der T_g) erhöht wird, der die Rekombination reversibler Bindungsfunktionen in der Matrix unterstützt. Im Gegensatz dazu ist die Heilung von duroplastischen Polymeren aufgrund der geringen Beweglichkeit funktioneller Kettenenden innerhalb der stark vernetzten Netzwerkstruktur noch nicht einfach zu erreichen. Eine gut erforschte thermoreversible Heilchemie ist die Diels-Alder (DA) [2 + 4] -Cycloaddition zwischen einer Maleimid- und einer Furangruppe. Diels-Alder-Funktionen wurden in viele verschiedene Polymermatrizen integriert, um selbstheilende Eigenschaften zu erreichen.

In Katharina Urdl et al, Furan-functionalised melamine-formaldehyde particles performing Diels-Alder reactions, *European Polymer Journal* 108 (2018) 225–234 (Referenz 1), wird die Möglichkeit der Co-Kondensation von zwei verschiedenen Präpolymeren zu Partikeln beschrieben, die anschließend mittels DA-Cycloaddition unter Verwendung von Maleimiden vernetzt werden. Das erste Präpolymer basierte auf 2-Aminomethylfuran-Formaldehyd, das zweite Präpolymer auf Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten. Die zwei Vorpolymere wurden dann co-kondensiert, um ein dreidimensionales Blockcopolymer in Partikelform zu bilden. Es wurde gezeigt, dass solche Furan-Formaldehyd / Melamin-Formaldehyd-Copolymerpartikel mehrere reversible Diels-Alder-Reaktionen durchführen, wenn sie mit Maleimidgruppen behandelt werden. Der Ansatz, mit zwei verschiedenen Arten von Präpolymeren zu beginnen, führt jedoch zu einer unbefriedigenden chemischen Homogenität der erhaltenen Teilchen. Die Teilchen bestehen aus relativ

großen unterschiedlichen Regionen, die entweder nur aus (DA-unreaktivem) Melamin-Formaldehyd oder (DA-reaktivem) Furan-Formaldehyd-Substrukturen bestehen. Da nur furanreiche Regionen thermoreversible DA-Reaktionen eingehen können, kann das Potenzial der Selbstheilungseffekte nicht homogen über die Partikeloberfläche ausgenutzt werden. Zudem sind daraus Beschichtungen nicht herstellbar.

Die Aufgabe vorliegender Erfindung besteht in der Bereitstellung einer Möglichkeit zur Verbesserung der Reaktivität thermoreversibler Diels Alder Reaktionen an Oberflächen, insbesondere an selbstheilenden Oberflächen.

Die Aufgabe der Erfindung wird mit dem eingangs genannten Monomer gelöst, bei dem die funktionelle Gruppe eine Furyl-Gruppe oder Thienyl-Gruppe ist oder eine endständige Furyl-Gruppe oder Thienyl-Gruppe aufweist.

Weiter die Aufgabe der Erfindung durch die voranstehenden Polymerpartikel gelöst, die das Monomer nach der Erfindung aufweisen.

Die Aufgabe der Erfindung wird auch mit der voranstehend genannten duroplastische Melaminoberfläche gelöst, die über selbstheilende Eigenschaften verfügt und aus einem erfindungsgemäßen Monomer oder aus erfindungsgemäßen vernetzbaren, gegebenenfalls reversibel quervernetzbaaren, Polymerpartikel hergestellt ist.

Die Erfindung betrifft auch durch das voranstehend genannte Verfahren zur Herstellung eines Monomers auf Melaminbasis gelöst, nach dem vorgesehen ist, dass das Melaminmolekül mit einem Furan funktionalisiert wird.

Zudem wird die Aufgabe der Erfindung mit dem eingangs genannten Verfahren zur Herstellung von Polymerpartikel gelöst, das Furan-funktionalisierte Monomere, die entsprechend dem Verfahren nach der Erfindung hergestellt wurden, polymerisiert oder mit einem Maleimid zur einem Diels Alder Addukt reagiert werden.

Schließlich wird die Aufgabe der Erfindung durch die Verwendung eines Monomers auf Basis eines Furan-funktionalisierten Melamins zur Herstellung eines Gegenstandes mit einer selbstheilenden Oberfläche, wobei ein Monomer gemäß der

Erfindung eingesetzt wird, oder durch die Verwendung eines Monomers auf Basis eines Furan-funktionalisierten Melamins zur Herstellung einer Beschichtung auf einem Gegenstand, an der eine thermoreversible Diels Alder Reaktion durchgeführt werden kann, wobei ein Monomer gemäß der Erfindung eingesetzt wird, gelöst.

Von Vorteil ist dabei, dass durch die Furan-Funktionalität auf den Melaminmolekülen deren Reaktivität verbessert und die Dichte der reaktiven Gruppen auf der Partikeloberfläche der daraus gewonnenen Polymerpartikel erhöht werden kann. Das Monomer kann somit sowohl das Netzwerk an sich als auch das Melamin bilden. Durch den Einsatz eines bifunktionellen Monomers ist somit die Verwendung von zwei Vorpolymeren, wie dies in voranstehend genanntem Stand der Technik der Fall ist, nicht mehr notwendig. In Folge der Verwendung des bifunktionellen Monomers bei der Partikelherstellung kann eine homogenere Verteilung und höhere Dichte von Diels Alder reaktiven Gruppen auf der Oberfläche der daraus hergestellten Partikel erzielt werden. Diese Partikel weisen damit eine verbesserte Reaktivität gegenüber Maleimidgruppen auf. Mit dem Verfahren nach der Erfindung können somit verbesserte homogene und monodisperse Polymerpartikel hergestellt werden.

Zur Verbesserung Reaktivität der Funktionalisierung des Melaminmoleküls kann nach einer Ausführungsvariante vorgesehen sein, dass die funktionelle Gruppe eine Aminomethyl-Furyl-Gruppe ist bzw. dass ein Aminomethylfuran verwendet wird.

Nach einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung kann vorgesehen sein, dass das Monomer mit einem Bismaleimid zu einem Diels Alder Addukt umgesetzt ist. Es kann damit eine Alternative Route zur Herstellung von einer duroplastischen Oberfläche mit selbstheilenden Eigenschaften angegeben werden, wobei auch mit dieser alternativen Route die voranstehend genannten Effekte erreicht werden können.

Zur Verbesserung der Partikelbildung kann nach einer Ausführungsvariante der Polymerpartikel vorgesehen sein, dass die Einheiten aus dem Monomer über Me-

thylengruppen miteinander verbunden sind. Dazu können die Furan-funktionalisierten Monomere mit einer Sol-Gel-Kondensation in wässrigem Medium mit Formaldehyd oder Glyoxal oder Glutaralehyd zu den Polymerpartikel umgesetzt werden.

Zur einfacheren Herstellung einer Beschichtung auf einem Gegenstand kann nach einer Ausführungsvariante der Erfindung vorgesehen sein, dass die mit den Methylengruppen verbundenen Einheiten aus dem Monomer mit einem Maleimid vernetzt sind bzw. werden.

Es kann nach einer alternativen Ausführungsvariante vorgesehen sein, dass das Diels Alder Addukt mit Formaldehyd oder Glyoxal oder Glutaralehyd zu einem Netzwerk vernetzt wird.

Es kann weiter gemäß anderen Ausführungsvarianten der Erfindung vorgesehen sein, dass die Polymerpartikel einen Partikeldurchmesser zwischen 0,1 μm und 2,2 μm aufweisen, und dass gegebenenfalls die Polymerpartikel eine Partikelgrößenverteilung mit einem D50 Wert zwischen 0,9 μm und 1,1 μm und einem D90 Wert zwischen 1,3 μm und 1,5 μm aufweisen. Es kann damit die Monodispersität der Polymerpartikel verbessert werden.

Nach einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung können die Partikel zumindest annähernd kugelförmig ausgebildet sein, womit die Konzentration an Diels Alder Reaktivitäten auf der Partikeloberfläche im Vergleich zu anderen Partikelformen mit gleich großem Volumen erhöht werden kann.

Bevorzugt bildet die duroplastische Melaminoberfläche nach einer Ausführungsvariante eine Beschichtung oder einen Film. Die Oberfläche kann also nicht nur an einem duroplastischen Gegenstand an sich zur Verfügung gestellt werden, sondern auf unterschiedlichsten Gegenständen aus unterschiedlichsten Werkstoffen.

Vorzugsweise wird das Aminomethylfuran nach einer Ausführungsvariante des Verfahrens mit 6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4-diamin umgesetzt, da damit eine bessere Umsetzungsgrad der Reaktion erreicht werden kann, sodass das Reaktionsprodukt direkt, ohne aufwändige Reinigungsschritte verwendet werden kann.

Bevorzugt ist vorgesehen, dass zu Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens das Monomer mit einer einstufigen Reaktion hergestellt wird.

Zum besseren Verständnis der Erfindung wird diese anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert.

Es zeigen:

- Fig. 1 ein Reaktionsschema zur Herstellung des Monomers nach der Erfindung und dessen Polymerisation;
- Fig. 2 ein Reaktionsschema zur Vernetzung von Polymerisaten entsprechend Fig. 1;
- Fig. 3 eine Partikelgrößenverteilung;
- Fig. 4 eine SEM Aufnahme von Polymerpartikeln;
- Fig. 5 Reaktionsschema zur Herstellung eines Films oder einer Beschichtung aus einem monomeren Diels Alder Addukt, das in einem ersten Schritt mit Formaldehyd (a) umgesetzt wurde, um ein methyliertes Präpolymer zu ergeben. In einem zweiten Schritt wird das DA-Präpolymer gehärtet (b), um das DA-Harz zu bilden.

Wie voranstehend ausgeführt, betrifft die Erfindung ein Monomer, das unter anderem zur Herstellung von sogenannten selbstheilenden Oberflächen verwendet werden kann. Generell kann das Monomer für Beschichtungen bzw. zur Herstellung von Gegenständen verwendet werden, an der/den eine thermoreversible Diels Alder Reaktion durchgeführt werden kann.

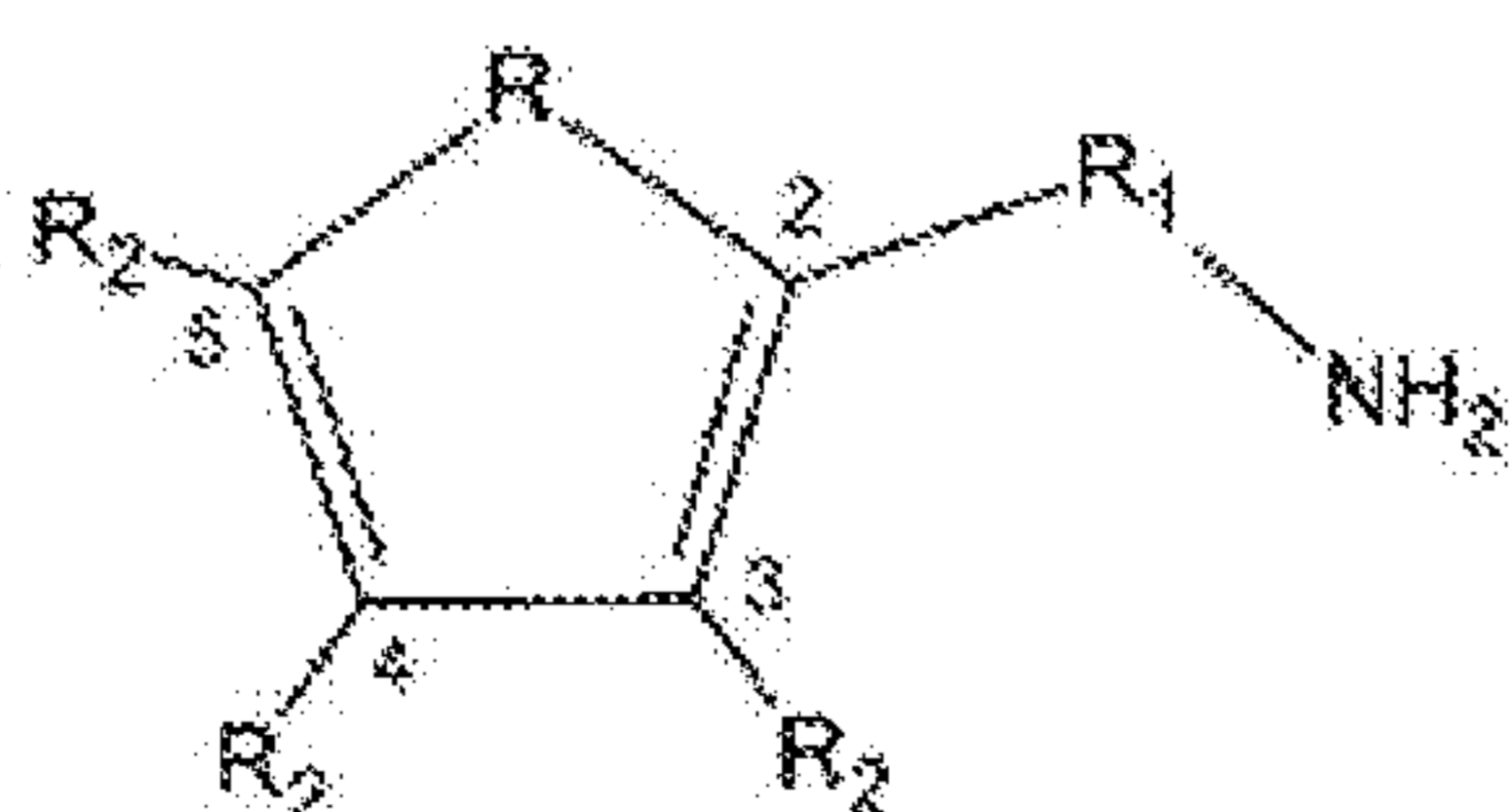
Das Monomer ist aber auch noch anderwärtig verwendbar. Beispielsweise kann es zur Herstellung von funktionalisierten Trägerteilchen verwendet werden. Die Trägerteilchen können als Träger für weitere chemische Moleküle verwendet werden, beispielsweise für Wirkstoffe, Farbstoffe, Duftstoffe, bzw. generell Additive, etc.

Zur Herstellung des Monomers wird bevorzugt 6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4-diamin eingesetzt. Anstelle davon kann aber auch 2-Amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine eingesetzt werden. Zumindest eine der Aminogruppen kann durch NH_2 oder NHR_1 gebildet sein, wobei R_1 ausgewählt sein kann aus einer Gruppe umfassend oder bestehend aus C_1 -, C_2 -, C_3 - oder C_4 -Alkylgruppen, C_1 -, C_2 -, C_3 - oder C_4 -Alkoxyalkyl-Gruppen. Es sind prinzipiell auch andere Reste einsetzbar, bzw. kann gegebenenfalls auch das zweite H der Aminogruppen substituiert sein, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass die Reaktivität der Aminogruppen nicht bzw. nicht zu stark beeinträchtigt wird.

Diese Melamin Verbindungen werden im Folgenden mit Mel bezeichnet.

Das Monomer wird mit einer chemischen Verbindung aus dieser Gruppe von Verbindungen, insbesondere dem 6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4-diamin, durch Funktionalisierung mit einer Furyl-Gruppe hergestellt. Die Furylgruppe substituiert das Chlor des Triazins. Das so hergestellte Monomer weist damit eine Furyl-Gruppe oder eine endständige Furyl-Gruppe auf.

Für die Bereitstellung der Furylgruppe kann insbesondere 2-Aminomethylfuran eingesetzt werden. Generell kann ein Furan verwendet werden, das an einer der Stellen 2, 3, 4, 5 substituiert ist (siehe dazu die folgende Strukturformel). Bevorzugt werden 2- und/oder 5-substituierte Furane. Das Furan weist bevorzugt primäre Amino-Gruppen (am Kettenende) auf. R_1 steht für eine lineare C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -, C_5 -, C_6 -, C_7 -, C_8 -, C_9 -, C_{10} -Alkylgruppe oder eine verzweigte C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -, C_5 -, C_6 -, C_7 -, C_8 -, C_9 -, C_{10} -Alkylgruppe oder für einen Polyethylenglycol-Spacer.



$\text{R} = \text{O}, \text{S}$

$\text{R}_1 = \text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$, PEG

$\text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3$

An zumindest einer der Stellen 3, 4, 5 kann anstelle eines H Atoms ein Substituent sein, der ausgewählt sein kann aus einer Gruppe bestehend aus oder umfassend die Methyl-, die Methoxy-, die Thiomethyl-Gruppe.

Die Ausführungen zu den Furanen sind auf Thiophene übertragbar.

Diese Furan-Verbindungen werden im Folgenden mit Fu bezeichnet.

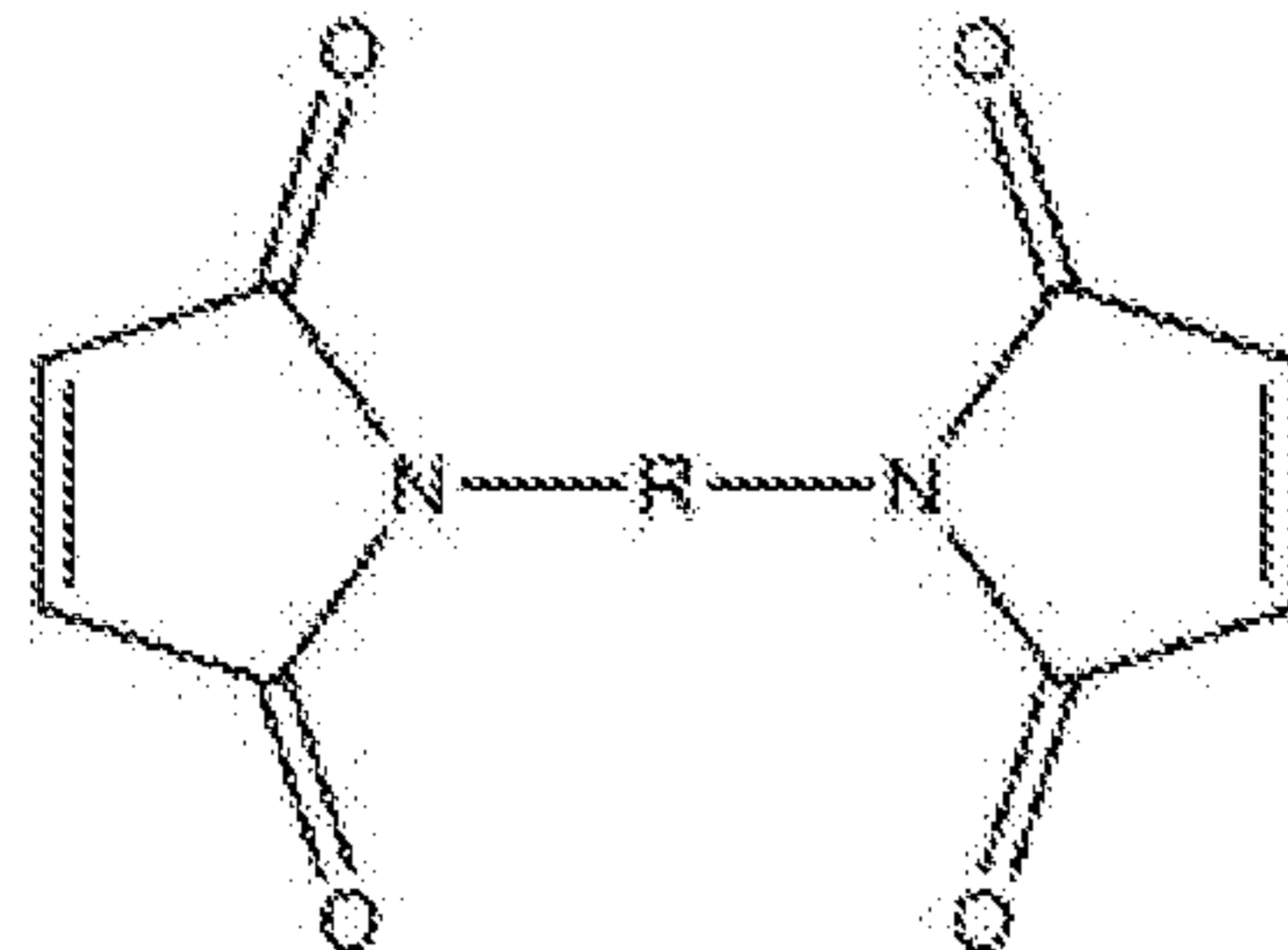
Die Umsetzung von 6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4-diamin mit 2-Aminomethylfuran ist in Fig. 1 als Reaktionsschema dargestellt. Es entsteht ein Furan-substituiertes Melaminmolekül, das im Folgenden als Fu-Mel bezeichnet wird.

Wie in Fig. 1 dargestellt, kann dieses Monomer Fu-Mel in weiterer Folge zu Polymerpartikel polymerisiert werden. Vorzugsweise wird dazu Formaldehyd verwendet, sodass die Fu-Mel Monomere über Methylengruppen miteinander verbunden werden. Anstelle von Formaldehyd kann auch Glyoxal oder Glutaralehyd eingesetzt werden.

In weiterer Folge können Polymerbeschichtungen bzw. Polymergegenstände aus den Fu-Mel Polymerpartikeln werden. Dazu können die Polymerpartikel gemäß einer Ausführungsvariante der Erfindung mit einem Maleimid vernetzt werden. Das Reaktionsschema dazu ist in Fig. 2 dargestellt.

Als Maleimid kann beispielsweise 4'-Diphenylmethan-bis-maleimid (BMI1) oder Polyphenylmethan-bis-maleimid (BMI2) verwendet werden. Andere einsetzbare Maleimide sind Bis- oder Tris oder Multimaleimide mit sogenannten Spacerketten zwischen den endständigen Maleimid-gruppen. Als Spacerketten können lineare C₁-, C₂-, C₃-, C₄-, C₅-, C₆-, C₇-, C₈-, C₉-, C₁₀-, C₁₁, C₁₂-Alkylketten oder verzweigte C₁-, C₂-, C₃-, C₄-, C₅-, C₆-, C₇-, C₈-, C₉-, C₁₀-, C₁₁, C₁₂-Alkylketten (C₁-C₁₂), Polyphenylmethan-spacer (insbesondere mit einer molaren Masse zwischen 300 g/mol und 900 g/mol) und Polyethylenglycol-Spacer (insbesondere mit einer molaren Masse zwischen 140 g/mol und 900 g/mol). Beispielsweise kann O,O'-Bis(2-aminopropyl) polypropylene glycol-block-polyethylene glycol-block-polypropylene glycol bzw. generell ein Jeffamine®, wie z.B. EDR-140, T-401, ED-600 und ED-900 eingesetzt werden.

Ein Bismaleimid kann die folgende allgemeine Struktur haben, wobei der Rest R für die genannten Spacerketten steht.



Anstelle von Maleimiden können zur Vernetzung auch lineare C1-, C2-, C3- C4-, C5-, C-6 Verbindungen oder cyclische Verbindungen (insbesondere mit vier, fünf oder sechs C-Atomen im Ring, wie z.B. Maleinsäureanhydrid) eingesetzt werden, wenn sie eine Doppelbindung aufweisen, an der mindestens eine, oder vorzugsweise zwei oder drei oder vier elektronenziehende Gruppen angeordnet sind. Diese elektronenziehenden Gruppen sind insbesondere Ester- oder Cyanogruppen (z.B. Dimethylfumarat).

Die Vernetzung der Polymerpartikel erfolgt insbesondere nach dem Diels Alder Reaktionsmechanismus. Beispielsweise kann die Diels-Alder-Reaktion in einer lösungsgegossenen thermoreversiblen vernetzten Polymerbeschichtung unter Verwendung von Fu-Mel-Teilchen und multifunktionellen Maleimiden durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiel 1

Für die Umsetzung von 6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4-diamin mit 2-Aminomethylfuran sowie die weitere Verwendung des daraus hergestellten Monomers Fu-Mel wurden folgende Edukte bzw. Hilfsstoffe eingesetzt:

- 2-Chlor-1,3,5-triazin-2,4-diamin und 2-Aminomethylfuran von Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland)
- Formaldehydlösung (37 Gew.-%) von Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Deutschland)

- Natriumacetat (NaOAc) von Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Deutschland)
- Essigsäure (HOAc) von Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Deutschland)
- Natriumbicarbonat von der Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Deutschland)
- Ethanol (70%) von Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Deutschland)
- N, N-Dimethylformamid von Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Deutschland)
- 4,4'-Diphenylmethan-bis-maleimid (BMI1) von HOS-Technik GmbH (Österreich)
- Polyphenylmethan-bis-maleimid (BMI2) von HOS-Technik GmbH (Österreich).

1. Herstellung von N²-(Furan-2-ylmethyl) -1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (Fu-Mel)-Monomer

7,1 g (48 mmol) 6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4-diamin (Mel), 4,9 g (50 mmol) 2-Aminomethylfuran (Fu) und 4,08 g (48 mmol) NaHCO₃ wurden in einen mit einem Rückflusskühler und einem Temperatursensor ausgestatteten Rundkolben gegeben. 40 ml H₂O und 55 ml Ethanol wurden zugegeben, dann wurde die Mischung gerührt, auf 85 ° C erhitzt und 8,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das Ethanol unter vermindertem Druck abgedampft. Das Reaktionsprodukt, das aus der wässrigen Lösung ausgefällt wurde, wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Schließlich wurde das Reaktionsprodukt über Nacht (im Vakuum) getrocknet. Das Fu-Mel wurde ohne weitere Reinigung verwendet, da die Reaktion ein reines Reaktionsprodukt lieferte (9,1 g, 40 mmol, 84% der theoretischen Ausbeute). Das Reaktionsprodukt wurde mittels IR-Spektroskopie charakterisiert.

Generell kann im Rahmen der Erfindung das Fu-Mel Monomer durch Umsetzung von Fu mit Mel in einem molaren Verhältnis von 0,98 : 1 bis 1,3 : 1, bevorzugt 1,01 : 1 bis 1,1 : 1, erhalten werden.

Anstelle von NaHCO_3 können im Rahmen der Erfindung generell auch Na_2CO_3 , tertiäre Amine, wie z.B. Triethylamin, Tributylamin, bzw. auch andere, als HCl-Fänger eingesetzt werden. Der HCl-Fänger kann in einem molaren Anteil zugesetzt werden, sodass ein Verhältnis von Mel : HCl-Fänger vorliegt, das zwischen 1 : 1 und 1 : 1,2, insbesondere zwischen 1 : 1 und 1 : 1,05, liegt. Bevorzugt werden äquimolare Mengen von Mel und dem HCl-Fänger eingesetzt.

Anstelle von Ethanol kann im Rahmen der Erfindung auch ein anderer Alkohol, wie z.B. Methanol, etc., verwendet werden.

Die Temperatur der Reaktion kann im Rahmen der Erfindung generell zwischen $65\text{ }^\circ\text{C}$ und $100\text{ }^\circ\text{C}$ betragen.

Die Dauer der Reaktion kann im Rahmen der Erfindung generell zwischen 6 Stunden und 14 Stunden betragen.

Generell kann das Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigung direkt verwendet werden.

Das Monomer wird also bevorzugt mittels einer einstufigen Reaktion hergestellt.

2. Fu-Mel-(Vor-)Polymerherstellung (Sol-Gel Kondensation)

Das (Vor-)Polymer wurde synthetisiert, indem 4,4 g (20 mmol) Fu-Mel, 3,2 g (40 mmol) Formaldehydlösung und 40 ml H_2O in einen Rundkolben gegeben wurden, der mit einem Rückflusskühler und einem Temperatursensor ausgestattet war. Die Mischung wurde gerührt, auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und 80 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Das resultierende (Vor-)Polymer wurde für die nachfolgende Partikelherstellung verwendet.

Generell kann im Rahmen der Erfindung das Fu-Mel (Vor-)polymer durch Umsetzung von Fu-Mel mit Formaldehyd in einem molaren Verhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 4 erhalten werden.

Die Temperatur der Polymerisation kann im Rahmen der Erfindung generell zwischen 65 °C und 100 °C betragen.

Die Dauer der Polymerisation kann im Rahmen der Erfindung generell zwischen 0,25 Stunden und 1 Stunden betragen.

3. Fu-Mel-Partikelherstellung

Die Polymerpartikel wurden bei einem konstanten pH-Wert von 3,6 in einem Puffer HOAc / NaOAc hergestellt. 200 ml Pufferlösung wurden in einen Rundkolben gegeben, der mit einem Rückflusskühler und einem Temperatursensor ausgestattet war, und auf 100 °C erhitzt. Dann wurde die Rührgeschwindigkeit auf 800 U/min erhöht und die (Vor-)Polymerlösung aus 2.) (vorgewärmt auf 100 °C) wurde zugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei 100 °C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Fu-Mel-Teilchen durch mehrere Zentrifugations-, Wasch- und Redispergierungsschritte mit Wasser isoliert und über Nacht im Vakuum getrocknet. Der Gehalt an nicht umgesetztem freiem Formaldehyd in der Lösung betrug $30,41 \pm 0,26$ mg/l, wie durch die Acetylaceton-Methode photometrisch bestimmt.

Generell können die Polymerpartikel im Rahmen der Erfindung bei einem konstanten pH-Wert zwischen 3,6 und 5,6 in einem Puffer HOAc / NaOAc oder bei einem konstanten pH-Wert zwischen 2,6 und 7,0 in einem Puffer Zitronensäure / Phosphat hergestellt werden.

Das Volumen an Pufferlösung wird entsprechend dem gewünschten pH-Wert und dem eingesetzten Volumen an (Vor-)Polymerlösung aus 2.) gewählt.

Die Temperatur bei der Partikelherstellung kann im Rahmen der Erfindung generell zwischen 65 °C und 100 °C betragen.

Die Dauer bei der Partikelherstellung kann im Rahmen der Erfindung generell zwischen 0,25 Stunden und 6 Stunden betragen.

4. Diels-Alder-Reaktion 1 (DA-Reaktion 1)

1,84 mmol Fu-Mel und 0,9 mmol BMI2 wurden zu 3 ml DMF gegeben. Das Gemisch wurde unter N₂ bei 60 °C gerührt.

Generell kann das molare Verhältnis von Fu-Mel : BMI2 zwischen 1 : 0,3 und 1 : 1 betragen.

Die Temperatur der DA-Reaktion 1 kann generell zwischen 25 °C und 70 °C betragen.

Die Dauer der Reaktion kann generell zwischen 24 Stunden und 48 Stunden betragen.

5. Diels-Alder-Kopplung mit Fu-Mel-Partikeln zur Bildung einer Beschichtung

Zu 10 ml DMF wurden 0,5 g der Fu-Mel-Teilchen und 0,5 mmol des BMI (1 oder 2) gegeben. Die Mischung wurde 24 Stunden bei 60 °C gerührt.

Generell kann das molare Verhältnis von Fu-Mel : BMI (1 oder 2) zwischen 1 : 0,3 und 1 : 1 betragen.

Die Temperatur dieser Reaktion kann generell zwischen 25 °C und 70 °C betragen.

Die Dauer der Reaktion kann generell zwischen 24 Stunden und 48 Stunden betragen.

Das erhaltene Produkt wurde lösungsgegossen und über Nacht unter Vakuum getrocknet, um einen Beschichtungsfilm zu erhalten. Es können aber auch andere Beschichtungsverfahren, wie beispielsweise Sprühen, Streichen, Tauchen, etc., eingesetzt werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsvariante der Erfindung kann vorgesehen sein, dass die Polymerpartikel einen Partikeldurchmesser zwischen 0,1 μm und 2,2 μm , insbesondere zwischen 0,8 μm und 1,9 μm aufweisen. Erreicht wird dies durch die Herstellung der Partikel mit folgenden Prozessparametern: 30 Minuten Reaktionszeit, 100 °C Reaktionstemperatur, und einem pH von 3,6.

Weiter können die Polymerpartikel gemäß einer weiteren Ausführungsvariante eine Partikelgrößenverteilung mit einem D50 Wert zwischen 0,9 μm und 1,1 μm und einem D90 Wert zwischen 1,3 μm und 1,5 μm aufweisen. Eine derartige Partikelgrößenverteilung ist in Fig. 3 dargestellt. Erreicht wird dies durch die Aufreinigungs- und Isoliermethode mittels Zentrifugieren.

Die Partikelgrößen wurden an einer wässrigen Aufschlämmungen (4 Gew.-%) der Polymerpartikel direkt mit einem akustischen Teilchenanalysator (DT1200, Quantachrome GmbH & Co. KG, Odelzhausen, Deutschland) gemessen. Die Partikelgrößen wurden in einem Frequenzbereich von 10 - 99,5 MHz mit einer bimodalen Verteilungsanpassung bewertet.

Bevorzugt sind die Polymerpartikel zumindest annähernd kugelförmig ausgebildet wie dies aus Fig. 4 zu ersehen ist. Erreicht wird dies durch die Polymerisierung bei einem pH von 2,6 - 3,6.

In der voranstehenden Beschreibung wird kurz zusammengefasst der Weg beschrieben, dass in einem ersten Schritt das Fu-Mel Monomer synthetisiert wird, danach dieses Monomer mit Formaldehyd, Glyoxal oder Glutaraldehyd polymerisiert wird, und das entstandene Produkt dann mit einem Bismaleimid vernetzt werden kann.

Im Rahmen der Erfindung besteht aber auch die Möglichkeit des Aufbaus einer reaktiven Diels-Alder-Gruppe (DA), die ebenfalls zu einer selbstheilenden wärmehärtenden Harzbeschichtung umgesetzt werden kann.

Dazu wird im ersten Schritt wieder das Fu-Mel-Monomer entsprechend voranstehenden Ausführungen synthetisiert.

Danach wird aber die Reihenfolge der Schritt bis zur Beschichtung umgekehrt. Das Fu-Mel-Monomer wird mit einem Bismaleimid-Vernetzer entsprechend voranstehenden Ausführungen über eine Diels Alder Reaktion (DA) umgesetzt, um ein monomeres DA-Addukt zu ergeben. Dieses monomere DA-Addukt wird danach mit Formaldehyd oder Glyoxal oder Glutaralehyd so umgesetzt, dass die Aminogruppen am Fu-Mel-Monomer methyliert wurden, um ein DA-Präpolymer zu erhalten. Das DA-Präpolymer kann zum Imprägnieren verschiedener Dekorpapiere oder zum Beschichten von Folien oder anderen Substraten verwendet werden. Die Aushärtung des DA-Harzes kann beispielsweise durch Lösungsgießen bei erhöhten Temperaturen zur Entfernung des Lösungsmittels und anschließendes Heißpressen erreicht werden, um so einen gleichmäßigen Film bzw. eine gleichmäßige Beschichtung zu bilden. In Fig. 5 ist dieser Syntheseweg veranschaulicht.

Ausführungsbeispiel 2

1. DA-Vorpolymer Synthese

4,11 g Fu-Mel und 6,54 g BMI 2 wurden in 35 ml DMF gelöst. Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden unter N₂ bei 60 °C gerührt. Für die Synthese des Vorpolymers können dem DA-Addukt in DMF 1,5 bis 4 Äquivalente Formaldehyd (2,87 bis 5,74 g Formaldehydlösung F) zugesetzt werden. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bis 105 Minuten bei 70 °C gerührt.

Generell kann das molare Verhältnis von Fu-Mel : BMI (1 oder 2) zwischen 1 : 0,3 und 1 : 1 betragen.

Die Temperatur dieser Reaktion kann generell zwischen 25 °C und 70 °C betragen.

Die Dauer der Reaktion kann generell zwischen 0,5 Stunden und 2 Stunden betragen.

2. Aushärten des Monomer-DA Addukts

Imprägniertes Papier oder beschichtete Proben oder reines Harz (Monomer-DA Addukt) wurden durch Pressen mit der Laborpresse SUT-PUK 1600 (Svoboda Umformtechnik GmbH, Wien, Österreich) unter Verwendung einer Hochglanz-Pressplatte bei einem konstanten Druck von 20 N/cm² vollständig gehärtet. Das während eines Presszyklus verwendete dynamische Temperaturprogramm ist in TABELLE 1 aufgeführt.

TABELLE 1 Temperaturprogramm für die Laborpresse SUT-PUK 1600

	Temperatur [° C]	Zeit [Sekunden]
Heizung	65 bis 110	200
Isotherme	110	300
Abkühlung	110 bis 65	200
Isotherme	65	900

Das im Rahmen der Erfindung synthetisierte Monomer Fu-Mel sowie das polymerisierte Vorprodukt, das zur Partikelherstellung verwendet wurde, wird als reines Reaktionsprodukt erhalten, wobei keine weitere Reinigung erforderlich ist. Die Fu-Mel-Partikel sind monodispers und chemisch homogen. Die Fu-Mel Partikel haben die Eigenschaft, reversibel vernetzte Polymernetzwerke mit Maleimid-Vernetzern zu bilden.

Durch die Verwendung des bifunktionellen Monomers bei der Partikelherstellung konnten sphärisch geformte und monodisperse Partikel erreicht werden, die eine vergleichsweise hohe Dichte und homogene Verteilung reaktiver Gruppen an der Oberfläche aufweisen. Hohe Dichte bedeutet dabei, dass 2 ± 1 Furangruppen pro nm^2 Partikeloberfläche vorhanden sind.

Diese Partikel zeigen eine erhöhte Reaktivität gegenüber Maleimidgruppen, und es ist möglich, reversible Diels Alder Netzwerke unter Verwendung eines multifunktionellen Bis-Maleimids zu bilden.

Die Ausführungsbeispiele beschreiben mögliche Ausführungsvarianten, wobei an dieser Stelle bemerkt sei, dass auch Kombinationen der einzelnen Ausführungsvarianten untereinander möglich sind.

Patentansprüche

1. Monomer auf Melaminbasis, mit einem Melaminmolekül, wobei das Melaminmolekül eine funktionelle Gruppe aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Gruppe eine Furyl-Gruppe oder Thienyl-Gruppe ist oder eine endständige Furyl-Gruppe oder Thienyl-Gruppe aufweist.
2. Monomer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Gruppe eine Aminomethyl-Furyl-Gruppe ist.
3. Monomer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass dieses mit einem Bismaleimid zu einem Diels Alder Addukt umgesetzt ist.
4. Polymerpartikel auf Basis von Furan-funktionalisiertem Melamin-Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel Einheiten aus einem Monomer nach Anspruch 1 bis 3 umfassen.
5. Polymerpartikel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten aus dem Monomer über Methylengruppen miteinander verbunden sind.
6. Polymerpartikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mit den Methylengruppen verbundenen Einheiten aus dem Monomer mit einem Maleimid vernetzt sind.
7. Polymerpartikel nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel einen Partikeldurchmesser zwischen 0,1 μm und 2,2 μm aufweisen.
8. Polymerpartikel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel eine Partikelgrößenverteilung mit einem D_{50} Wert zwischen 0,9 μm und 1,1 μm und einem D_{90} Wert zwischen 1,3 μm und 1,5 μm aufweisen.

9. Polymerpartikel nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel zumindest annähernd kugelförmig ausgebildet sind.
10. Duroplastische Melaminoberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass sie über selbstheilende Eigenschaften verfügt und aus einem Monomer entsprechend Anspruch 1 bis 3 oder aus vernetzbaren, gegebenenfalls reversibel quervernetzbaaren, Polymerpartikel entsprechend einem der Ansprüche 4 bis 9 hergestellt ist.
11. Duroplastische Melaminoberfläche nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Beschichtung oder einen Film bildet.
12. Verfahren zur Herstellung eines Monomers auf Melaminbasis, mit einem Melaminmolekül, wobei das Melaminmolekül mit einer funktionellen Gruppe funktionalisiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Melaminmolekül mit einem Furan funktionalisiert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Funktionalisierung ein Aminomethylfuran verwendet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminomethylfuran mit 6-Chlor-1,3,5-triazin-2,4-diamin umgesetzt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer mit einer einstufigen Reaktion hergestellt wird.
16. Verfahren zur Herstellung von Polymerpartikel, dadurch gekennzeichnet, dass Furan-funktionalisierte Monomere, die entsprechend einem Verfahren nach Anspruch 12 bis 15 hergestellt wurden, polymerisiert oder mit einem Maleimid zur einem Diels Alder Addukt reagiert werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Furan-funktionalisierte Monomere mit einer Sol-Gel-Kondensation in wässrigem Medium mit Formaldehyd oder Glyoxal oder Glutaralehyd zu Polymerpartikel umgesetzt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel mit einem Maleimid vernetzt werden.
19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Diels Alder Addukt mit Formaldehyd oder Glyoxal oder Glutaralehyd zu einem Netzwerk vernetzt wird.
20. Verwendung eines Monomers auf Basis eines Furan-funktionalisierten Melamins zur Herstellung eines Gegenstandes mit einer selbstheilenden Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Monomer gemäß Anspruch 1 bis 3 eingesetzt wird.
21. Verwendung eines Monomers auf Basis eines Furan-funktionalisierten Melamins zur Herstellung einer Beschichtung auf einem Gegenstand, an der eine thermoreversible Diels Alder Reaktion durchgeführt werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass ein Monomer gemäß Anspruch 1 bis 3 eingesetzt wird.

Fig.1

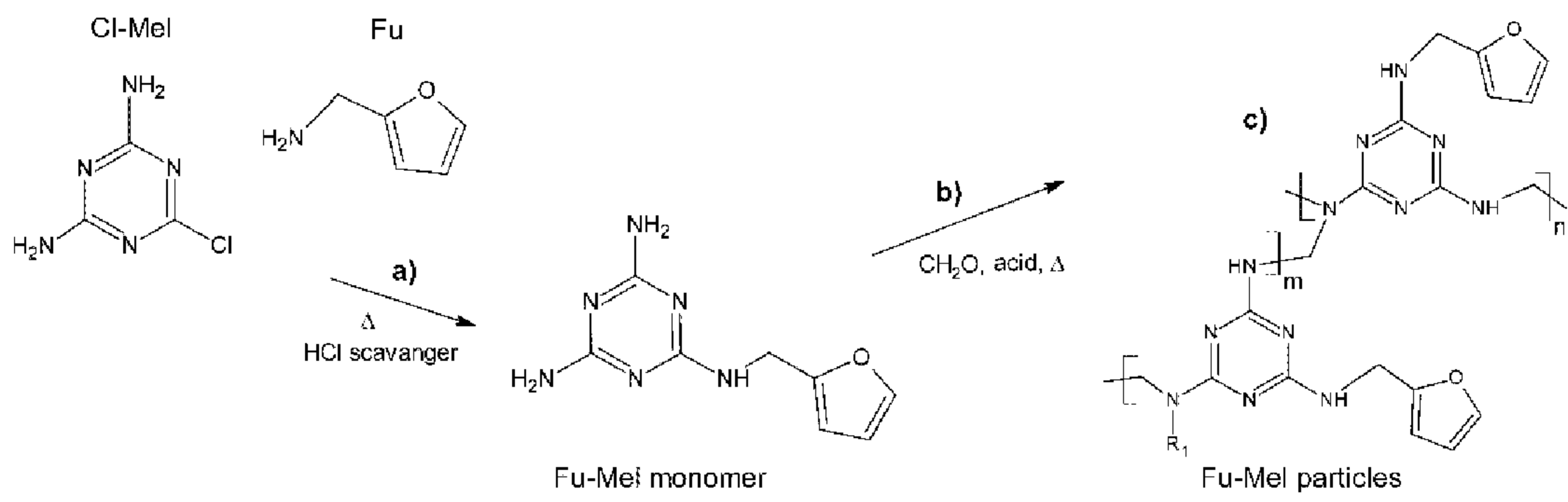


Fig.2

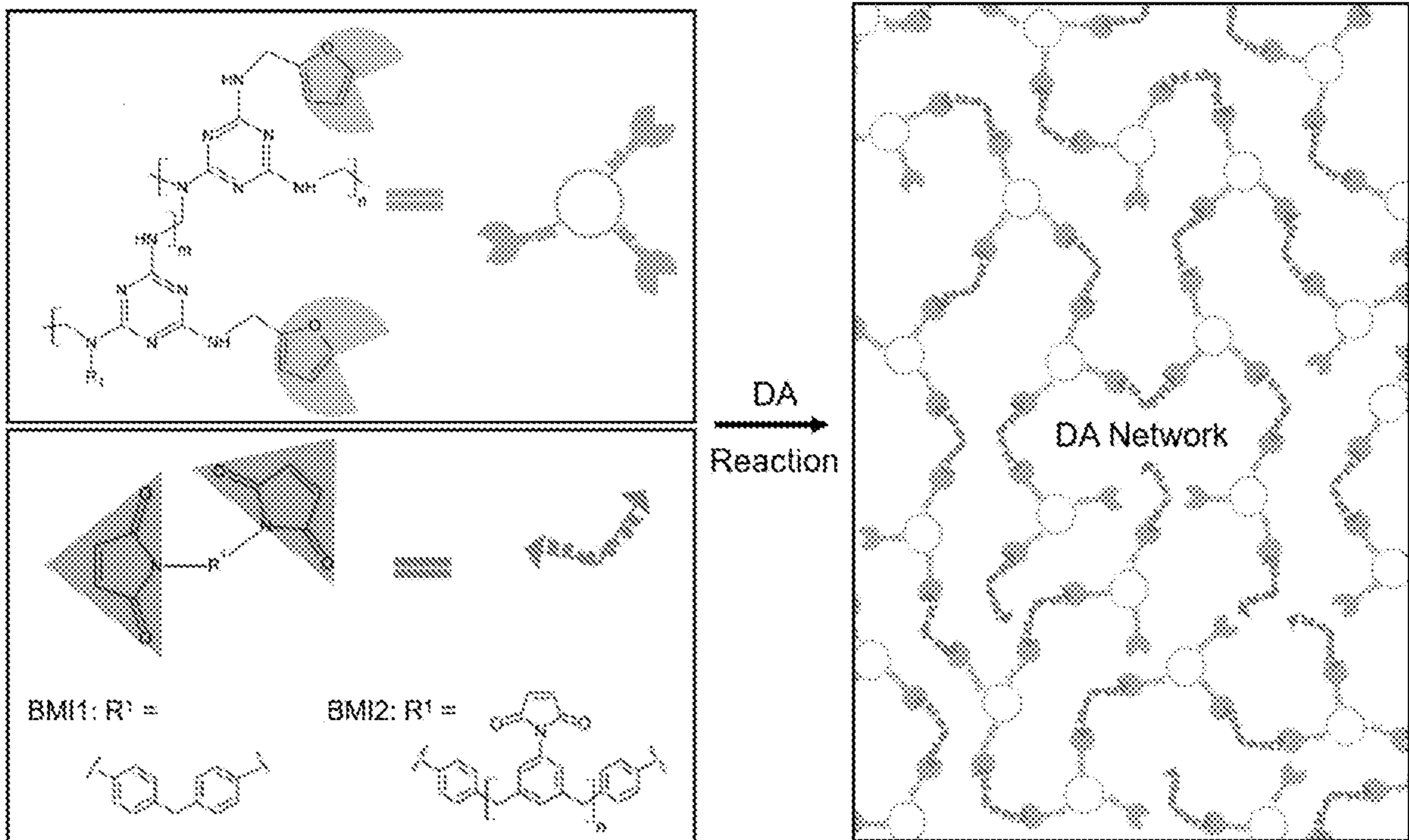


Fig.3

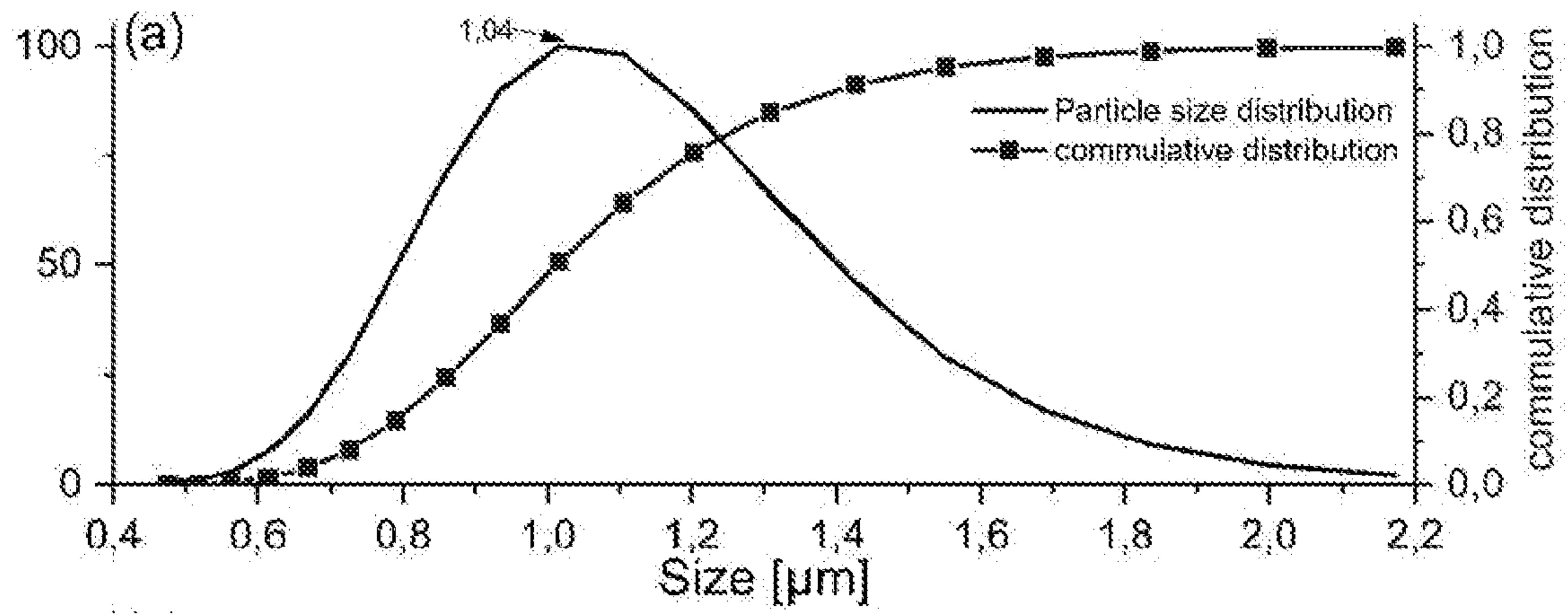


Fig.4

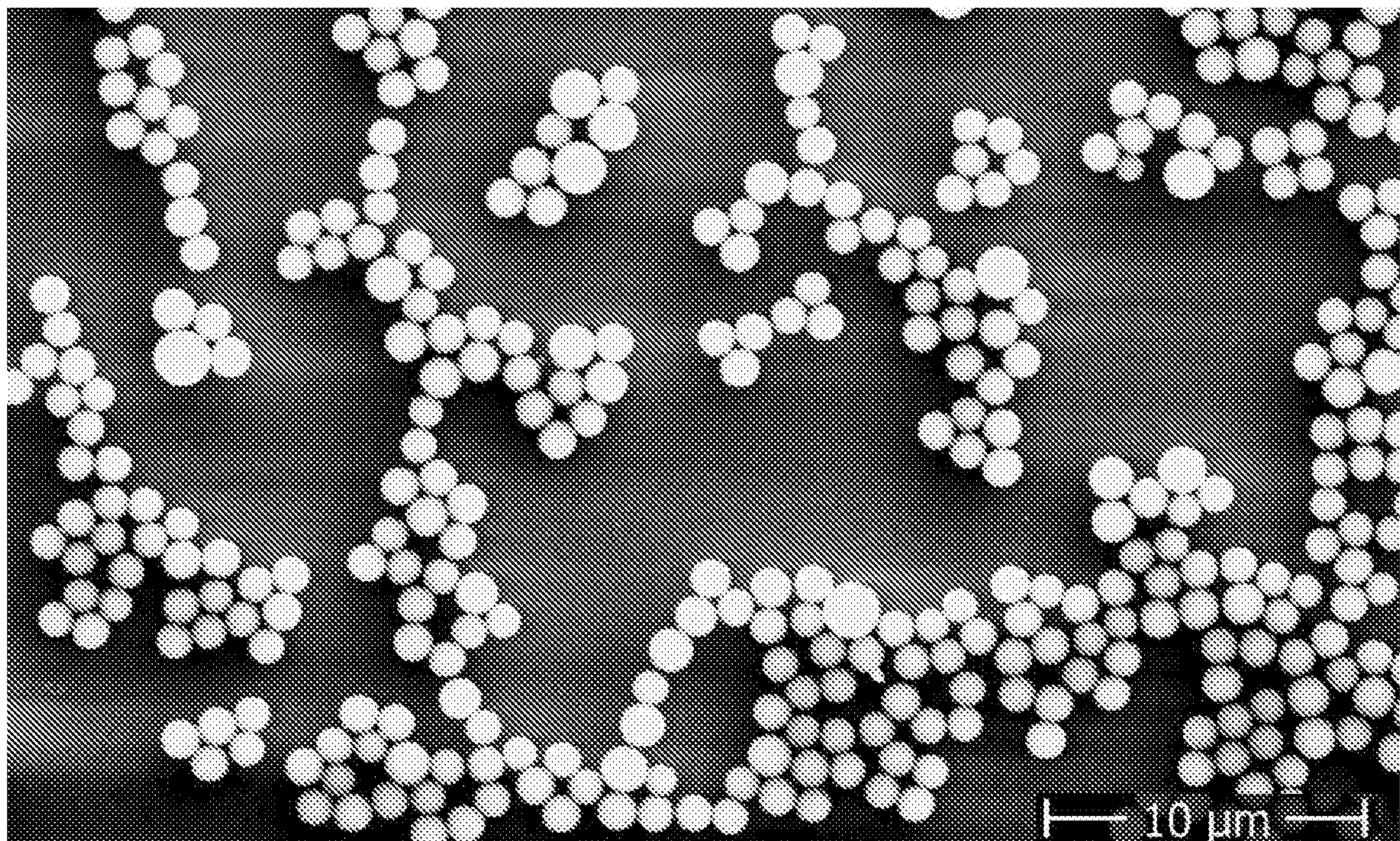


Fig.5

