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

(19) Weltoorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
PCT

(50) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/030895

(51) Internationale Patentklassifikation²: C09J 161/00


(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:


(72) Erfinder; und


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

(54) Titel: BINDING AGENT SYSTEM CONTAINING AMINOPLASTIC RESINS, COPOLYMERS FROM N-FUNCTIONALIZED ETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMERS AND OPTIONALLY VINYL ALCOHOL AND ACID

(54) Bezeichnung: BINDEMittelSYSTEM ENTHALTEND AMINOPLASTHRZE, COPOLYMERE AUS N-FUNKTIONALISIERTEN ETHYLENISCH UNGESATTIGTEN MONOMEREN UND GEGBEBENFALLS VINYLALKOHOL UND SÄURE

(57) Abstract: The invention relates to a binding agent system containing aminoplastic resins, copolymers from N-functionalized ethenically unsaturated monomers and optionally vinyl alcohol, one or several acids, optionally a dispersion and usual additives, a method for the production of bonded substances using the above-mentioned binding system and wooden materials containing said binding agent system.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bindemittelsystem enthaltend Aminoplastharze, Copolymeres aus N-funktionalisierten ethenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls Vinylalkohol, eine oder mehrere Säuren, gegebenenfalls eine Dispersion und übliche Additive, ein Verfahren zur Herstellung von verleimten Werkstoffen unter Verwendung des genannten Bindemittelsystems und Holzwerkstoffe, die dieses Bindemittelsystem enthalten.
Bindemittelsystem enthaltend Aminoplastharze, Copolymere aus N-funktionalisierten ethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls Vinlyalkohol und Säure

Beschreibung


DE-A 199 30 525 offenbart ein Aminoplastsystem beinhaltend Polyethylenimin oder Polyvinylamin und Aminoplast zur Herstellung von MDF (Mitteldichten Faserplatten).


WO 02/68178 beschreibt einen Härter für Aminoplastharze beinhaltend teilweise funktionalisiertes Polyvinylacetat, eine Säure, ein saures Salz und/oder eine Säure generierendes Salz; sowie übliche Additive. Ferner wird ein Verfahren offenbart, in dem der Härter und der Kleber getrennt aufgetragen, danach zusammengeführt und unter Druck ausgehärtest werden.

WO 01/70898 beschreibt ein Bindemittelsystem beinhaltend ein veretheretes Aminoharz, teilweise funktionalisiertes Polyvinylacetat, organische Säuren und Polyvinylalkohol.

Die japanische Offenlegungsschrift JP 2002 322451 offenbart ein Kondensationsharz, das ein teilweise verseiftes Vinlyalkohol Polymersystem mit N-Vinylamidgruppen bein-
haltet. Das Polymersystem wird vor der Kondensationsreaktion der Amino- oder Phenolkomponente und der Aldehydkomponente zugegeben und liegt folglich einkondensiert im Aminoplastharz vor.

5 Trotz der vielseitigen Bindemittelsysteme, die im Stand der Technik beschrieben sind, gibt es weiterhin Verbesserungsbedarf in Hinblick auf die Bindefestigkeit, die Aushärtungszeit und die offene Zeit, insbesondere bei Raumtemperaturverarbeitungen.

Demnach bestand die Aufgabe darin, ein Bindemittelsystem aufzuzeigen, dass bei Raumtemperatur oder niedrigeren Temperaturen schnell aushärtet, eine ausreichend offene Zeit und sehr gute Bindefestigkeit aufweist. Weiter sollen mit Hilfe dieses Bindemittels verleimte Werkstoffe, insbesondere Holzwerkstoffe, bereitgestellt werden, die stark zusammenhaften und den üblichen Standards entsprechen.

15 Ferner soll für die Flächenverleimung ein Verfahren aufgezeigt werden, das die offenen Zeiten des Bindemittelsystems verlängert.

Überraschend wurde ein Bindemittelsystem enthaltend

20 (a) Aminoplastharz,
(b) Copolymer(e) aus ausschließlich N-funktionalisierten ethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder Copolymer(e) aus mindestens einem N-funktionalisierten ethylenisch ungesättigten Monomer und Vinylalkohol
(c) Säure, ein saures Salz und/oder ein eine Säure generierendes Salz

25 gefunden, dass sehr kurze Aushärtezeiten bei Raumtemperatur und eine lange offene Zeit beim Verleimen aufweist.


30 Der Veretherungsgrad der Aminoplastharzmischung aus veretherten und unverether-ten Aminoplastharzen liegt vorteilhaft bei 1 bis 95 %, bevorzugt bei 15 bis 80 %, insbesondere bei 20 bis 65 %. Der Veretherungsgrad entspricht dem Verhältnis aus der Anzahl der verethernten Methyolgruppen zu der Anzahl aus den verethernten und unverethernten Methyolgruppen multipliziert mit 100.

35
Der Anteil der verethernten Aminoplastharze liegt vorteilhaft bei 20 bis 80 Gew.-% bezogen auf die Aminoplastharzmischung (Komponente a)), insbesondere bei 40 bis 60 Gew.-%.


Im erfindungsgemäßen Bindemittelsystem liegt das Aminoplastharz vorzugsweise mit einer Menge von 5 bis 70 Gew.-% (Feststoffgehalt bei 120°C/2h bestimmt) bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittelsystems (Feststoff inklusive Wasser) vor. Bevorzugt liegt das Aminoplastharz mit 15 bis 65 Gew.-% vor, insbesondere mit 25 bis 60 Gew.-%. Der Feststoffgehalt des Aminoplastharzes beträgt in der Regel 50 bis 80%, bevorzugt 60 bis 75%.

Die Komponenten (b) und (c) stellen in der Regel den Härtcr dar.


Die Komponente (b) ist vorteilhaft wasserlöslich. Die Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur beträgt mindestens 2 g / 100 g, bevorzugt mindestens 4 g, besonders bevorzugt mindestens 6 g.

Bevorzugt besteht die Komponente (b) aus einem oder mehreren Copolymeren aus N-
funktionalisierten ethylenisch ungesättigten Monomeren und Vinylalkohol, insbesonde-
re aus Vinylformamid und/oder Vinylanin und Vinylalkohol oder aus Vinylacetamid und
Vinylalkohol, besonders bevorzugt aus Vinylformamid und/oder Vinylanin und Vinylal-
kokhol, ganz besonders bevorzugt aus Vinylanin und Vinylalkohol. Das Gewichtsver-
hältnis von Vinylalkohol zu Vinylformamid, Vinylanin und/oder Vinylacetamid liegt vor-
teilhaft bei 95:5 bis 75:25, insbesondere bei 90:10 bis 80:20.

Das Gewichtsmittel der Molmasse des Copolymers liegt vorteilhaft bei 5000 – 500000,
bevorzugt 10000 – 250000, besonders bevorzugt 20000 - 100000. 4 %ige wässrige Lösungen
dieser Copolymere besitzen bei 20 °C bevorzugt eine Viskosität von 2 – 70 mPas, besonders
bevorzugt 10 – 60 mPas, ganz besonders bevorzugt 20 – 50 mPas.

Der Härter enthält besonders bevorzugt mindestens ein Copolymer aus Vinylalkohol
und Vinylformamid und/oder Vinylanin.

Im erfindungsgemäßen Bindemittelsystem liegt die Komponente (b) mit einer Menge
von 0,1 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels vor. Bevor-
zugt liegt die Komponente (b) mit 0,5 bis 10 Gew.-% vor, insbesondere mit 1 bis
6 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Bindemittelsystem enthält mindestens eine Säure, ein saures
Salz und/oder ein Säure generierendes Salz (Komponente (c)). Die Wahl der Säure,
bzw. des Salzes hängt mit den Charakteristika des Härters zusammen, beispielsweise,
wie schnell die Aushärtung nach dem Vermischen des Aminoplastharzes und des Här-
ters erfolgen soll.

Typischerweise werden als Säuren organische Säuren, wie beispielsweise Maleinsäu-
re, Zitronensäure oder Ameisensäure, oder anorganische Säuren, wie beispielsweise
Phosphorsäure oder Sulfamidsäure oder Mischungen hieraus verwendet. Bevorzugt
sind organische Säuren, insbesondere Ameisensäure.

Unter sauren Salzen werden solche verstanden, die in Wasser eine saure Lösung bil-
den. Vorteilhaft werden Aluminiumphosphat, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat oder
Aluminiumchlorid oder Mischungen hieraus verwendet.

Unter einem eine Säure generierenden Salz werden solche Salze verstanden, die
durch Reaktion mit einer Komponente des Bindemittelsystems eine Säure generieren.

Vorteilhaft werden Ammoniumsalze verwendet, wie beispielsweise Ammonium-
phosphat, Ammoniumsulfat und/oder Ammoniumchlorid.
Im erfindungsgemäßen Bindemittelsystem liegt die Komponente (c) mit einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittelsystems vor. Bevorzugt liegt die Komponente (c) mit 1 bis 20 Gew.-% vor, insbesondere mit 1,5 bis 15 Gew.-%.

Das Bindemittelsystem enthält vorteilhaft eine Dispersion (Komponente (d)). Außerdem können gegebenenfalls übliche Additive (Komponente (e)) enthalten sein.

Bevorzugt beinhaltet der Härter eine Dispersion (d) umfassend mindestens ein Polymer. Das Polymer ist typischerweise ein Homopolymer oder ein Copolymer hergestellt aus einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren. Beispiele vorteilhafter ethylenisch ungesättigter Monomere sind Vinylmonomere, wie Vinylester, zum Beispiel Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Comonomere hiervon; Polycrylate wie beispielsweise Alkylester von acrylnischen oder methacrylnischen Säuren, wie Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat etc.; Butadien-Styrol und Derivate wie beispielsweise carboxyliertes Butadien-Styrol; substituierte oder unsubstituierte Mono- und Dialkylester der alpha, beta- ungesättigten (Di)Carboxylsäuren wie beispielsweise substituierte und unsubstituierte Mono- und Dibutyl-, und Mono- und Diethylester der Maleinsäure oder die korrespondierenden Ester der Fumarsäure, Zitronensäure oder Itaconäsäure, Crotonsäure, (Meth)Acrylsäure; Polyurethane.


Im erfindungsgemäßen Bindemittelsystem liegt das Polymer der Dispersion (d) mit einer Menge von 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittelsystems vor. Bevorzugt liegt das Polymer der Dispersion mit 1 bis 25 Gew.-% vor, insbesondere mit 3 bis 20 Gew.-%.

Der Härter hat üblicherweise einen pH-Wert von 1 bis 6,5, insbesondere 1,3 bis 3. Die Viskosität des Härters liegt bevorzugt über 300 mPas, besonders bevorzugt über 1000 mPas (bei Raumtemperatur und einer Scherrate von 100 s⁻¹). Er zeigt vorteilhaft ein pseudoplastisches Verhalten. Der Wirkstoffgehalt des Härters ((b)+(c)+ggf. (d) + ggf. (e)) liegt zwischen 10 und 70 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 und 55 Gew.-%, der restliche Anteil besteht aus Wasser.


Die Komponente (e) kann entweder in dem Härter oder im Aminoplast oder in beiden Komponenten vorhanden sein, vorteilhaft ist die Komponente (e) zu 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, in dem Härter und zu 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, in dem Aminoplast vorhanden. Im erfindungsgemäßen Bindemittelsystem liegen die üblichen Additive mit einer Menge von 0 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittelsystems vor. Bevorzugt liegen die üblichen Additive mit 0 bis 10 Gew.-% vor, insbesondere mit 0 bis 5 Gew.-%.

Die für das Bindemittelsystem angegebenen Gewichtsprozente der Komponenten (a) bis (e) beziehen sich auf die reinen, nicht-wässrigen Einsatzstoffe. Die Mengenangaben der Komponenten (a) bis (e) ergänzen sich mit Wasser auf 100 Gew.-%. Der Feststoffgehalt bzw. Wirkstoffgehalt des Bindemittelsystems liegt in der Regel bei 25 bis 75 Gew.-%, bevorzugt bei 40 bis 65 Gew.-%, der restliche Anteil besteht aus Wasser. Obwohl ein flüssiges Bindemittelsystem bevorzugt ist, ist auch ein pulverförmiges Bindemittelsystem möglich.
Das erfindungsgemäße Bindemittelsystem ist besonders zum Verleimen von Werkstoffen geeignet. Es kann hergestellt werden, in dem die Komponenten (a) mit (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) gemischt werden. Danach wird das Bindemittelsystem auf das zu verleimende Holz aufgetragen.

Vorteilhaft wird das Aminoplastharz [(a) und ggf. (e)] getrennt von dem Härter [(b), (c) und ggf. (d) und/oder (e)] auf den Werkstoff aufgetragen.

Das Aminoplastharz kann aber auch gemischt mit der Komponente (b) getrennt von den Komponenten (c) und gegebenenfalls (d) aufgetragen werden. Ferner kann das Aminoplastharz gemischt mit der Komponente (d) getrennt von den Komponenten (b) und (c) aufgetragen werden. Die Komponente (e) kann in beiden Fällen in allen Komponentengemischen vorhanden sein.

Bevorzugt wird das Aminoplastharz getrennt von dem Härter beinhaltend (b) und (c) und gegebenenfalls (d) aufgetragen, wobei die Komponente (e) in beiden Gemischen vorliegen kann.

Die beiden Komponenten können jeweils in Form von Streifen, in Form von Filmen und/oder als Spray aufgetragen werden. Die Gesamtauftragsmenge liegt in der Regel bei 20 bis 500 g/m², insbesondere bei 250 bis 450 g/m².

Es ist auch eine Kombination aus den verschiedenen Auftragsarten möglich. Bevorzugt wird der Härter in Form von parallelen Streifen und das Aminooplast als Film aufgetragen, insbesondere wird bei dieser Variante der Härter eine gewisse Zeit, etwa 0,1 bis 2 Sekunden, vor dem Aminooplast aufgetragen.


Das erfindungsgemäße Bindemittelsystem eignet sich besonders für Anwendungen, bei denen eine hohe Bindefestigkeit erforderlich ist.

Beispiele:

Komponente (a)  Mit Methanol veretheretes Melaminharz mit einem Melamin : Formaldehyd-Verhältnis von 2,7 und einem Veretherungsgrad von 50%

Komponente (b)  Vinylalkohol-Vinylformamid-Copolymere mit einem Vinylalkohol:Vinylformamidmassenverhältnis von 82:12

Polyvinylalkohol „Mowiol 30-92“ der Firma Kuraray

Komponente (d)  Ethylen-Vinylacetat-Dispersion „B340“ der Firma Türmerlein GmbH

Tabelle 1: Zusammensetzung der Komponenten

<table>
<thead>
<tr>
<th>Beispiele</th>
<th>Komponenten</th>
<th>Rest</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>1</td>
<td>Veretheretes Melaminharz</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>1</td>
<td>Vinylalkohol-Vinylformamid-Copolymere</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ameisensäure</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Polyvinylacetat-Dispersion</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Gew.-%</td>
<td>35\textsuperscript{a}</td>
<td>46</td>
</tr>
<tr>
<td>Vergleichs-</td>
<td>Veretheretes Melaminharz</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>beispiel 1</td>
<td>Polyvinylalkohol</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ameisensäure</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Polyvinylacetat-Dispersion</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Gew.-%</td>
<td>35\textsuperscript{a}</td>
<td>46</td>
</tr>
<tr>
<td>Vergleichs-</td>
<td>Veretheretes Melaminharz</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>beispiel 2</td>
<td>-</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ameisensäure</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Polyvinylacetat-Dispersion</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Gew.-%</td>
<td>35\textsuperscript{a}</td>
<td>49,5</td>
</tr>
<tr>
<td>Vergleichs-</td>
<td>Veretheretes Melaminharz</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>beispiel 3</td>
<td>-</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>Ameisensäure</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>-</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Gew.-%</td>
<td>35\textsuperscript{a}</td>
<td>59,5</td>
</tr>
</tbody>
</table>

\textsuperscript{a} Gew.-% bezieht sich auf experimentell bestimmten Feststoffgehalt (120 °C/12 h)

\textsuperscript{b} Gew.-% bezieht sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion

Der Leim (Komponente (a)) wurde unmittelbar vor der Verwendung mit dem Härter (Komponenten (b), (c) und (d) im Gewichtsverhältnis 100:100 gemischt. Nach 10 Minutent Wartezeit erfolgte die Verleimung von Buchenholz wie in EN 302-1 beschrieben.
(Fugendicke 0,5 mm). Nach 6h Presszeit bei 20 ± 2°C und 65 ± 5 % Luftfeuchte wurde die Bindefestigkeit gemäß EN 301 ermittelt.

<table>
<thead>
<tr>
<th></th>
<th>Erfindungs-</th>
<th>Vergleichs-</th>
<th>Vergleichs-</th>
<th>Vergleichs-</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td>gemäßes</td>
<td>beispiel 1</td>
<td>beispiel 2</td>
<td>beispiel 3</td>
</tr>
<tr>
<td>Bindefestigkeit [N/mm²]</td>
<td>6.3</td>
<td>4.3</td>
<td>2.5</td>
<td>&lt; 2</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Patentansprüche

1. Bindemittelsystem enthaltend

5  (a) Aminoplastharz
   (b) Copolymer(e) aus ausschließlich N-funktionalisierten ethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder Copolymer(e) aus mindestens einem N-funktionalisierten ethylenisch ungesättigten Monomer und Vinilalkohol
   (c) Säure, ein saures Salz und/oder ein eine Säure generierendes Salz.

10  2. Bindemittelsystem nach Anspruch 1, in dem die Komponente (b) wasserlöslich ist.


5. Bindemittelsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4, worin in der Komponente (b) das Gewichtsverhältnis des Vinilalkohols zu dem N-funktionalisierten ethylenisch ungesättigten Monomer 90:10 bis 50:50 beträgt.

6. bindemittelsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, in dem eine Dispersion (d) enthalten ist.

7. bindemittelsystem nach den Ansprüchen 1 bis 6, in dem übliche Additive (e) enthalten sind.

8. Bindemittelsystem nach den Ansprüchen 1 bis 7, worin die Komponenten (a) bis (e) in folgenden Mengen bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittelsystems vorliegen:

35  (a) von 5 bis 70 Gew.-%,
   (b) von 0,1 bis 15 Gew.-%,
   (c) von 0,5 bis 30 Gew.-%,
   (d) von 0 bis 30 Gew.-%,
   (e) von 0 bis 25 Gew.-%,

wobei sich die Mengenangaben der Komponenten (a) bis (e) mit Wasser auf 100 Gew.-% ergänzen.
9. Bindemittelsystem nach den Ansprüchen 1 bis 8, worin die Komponenten (a) bis (e) in folgenden Mengen bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittelsystems vorliegen:

(a) von 15 bis 65 Gew.-%,
(b) von 0,5 bis 10 Gew.-%,
(c) von 1 bis 20 Gew.-%,
(d) von 1 bis 25 Gew.-%,
(e) von 0 bis 10 Gew.-%,

wobei sich die Mengenangaben der Komponenten (a) bis (e) mit Wasser auf 100 Gew.-% ergänzen.


14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aminoplastharz ggf. im Gemisch mit der Komponente (e) getrennt von dem Härter aus (b), (c) und ggf. (d) und/oder (e) auf den Werkstoff aufträgt.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aminoplastharz im Gemisch mit der Komponente (b) oder (d) und ggf. (e) getrennt von den verbleibenden Komponenten aufträgt.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass man erst den Härter in Form von parallelen Streifen und dann das Aminoplastharz in Form eines Films aufträgt.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man Holzwerkstoffe verleimt.
18. Holzwerkstoff, enthaltend ein Bindemittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J16/00

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)
IPC 7 C09J A61K B27N B32B B27D

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, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

<table>
<thead>
<tr>
<th>Category</th>
<th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th>
<th>Relevant to claim No.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>X</td>
<td>US 6 024 943 A (SYMES KENNETH CHARLES ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) example 16</td>
<td>1-6, 10-12</td>
</tr>
<tr>
<td>X</td>
<td>DE 199 30 525 A (BASF AG) 4 January 2001 (2001-01-04) cited in the application page 4, lines 1-5; claims 1,3,4; examples 1-4</td>
<td>1-13,17, 18</td>
</tr>
<tr>
<td>Y</td>
<td>WO 01/70898 A (AKZO NOBEL NV; CASCO PRODUCTS AB (SE); LINDBERG STEFAN (SE); NASLI BA) 27 September 2001 (2001-09-27) cited in the application claims 16,17</td>
<td>14-16</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in 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

"X" 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
"Y" 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 novel or 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.

Date of the actual completion of the international search
13 January 2005

Date of mailing of the international search report
21/01/2005

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
olde Scheper, B
<table>
<thead>
<tr>
<th>Category</th>
<th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th>
<th>Relevant to claim No.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Y</td>
<td>WO 02/068178 A (SANDBAKKEN PER OLAV; PEDERSEN ASTRID (NO); DYNEA WOOD AND SPECIALITY) 6 September 2002 (2002-09-06) cited in the application claims 1-6</td>
<td>14-16</td>
</tr>
<tr>
<td>Y</td>
<td>DE 681 324 C (IG FARBEININDUSTRIE AG) 16 November 1939 (1939-11-16) the whole document</td>
<td>14-16</td>
</tr>
<tr>
<td>Y</td>
<td>DE 100 35 412 A (DIEFFENBACHER GMBH MASCHF) 31 January 2002 (2002-01-31) the whole document</td>
<td>14-16</td>
</tr>
<tr>
<td>Patent document cited in search report</td>
<td>Publication date</td>
<td>Patent family member(s)</td>
</tr>
<tr>
<td>--------------------------------------</td>
<td>----------------</td>
<td>-------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 729041 B2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 5331798 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 730956 B2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 5331898 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 5331998 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 9713619 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 9713634 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2275792 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2277136 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2277143 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 69710367 D1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 69710367 T2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DK 950070 T3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ES 2170969 T3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9828396 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9828398 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9828339 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ID 21962 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ID 27689 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2001507058 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2001507384 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2001507059 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>PT 950070 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6194375 B1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6329057 B1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 9711578 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 9711582 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 9711589 A</td>
</tr>
<tr>
<td>--------------------------------------</td>
<td>----------------</td>
<td>-------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AT 247155 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 5685700 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 50003290 D1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 1192223 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ES 2204632 T3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>NO 20016375 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6624284 B1</td>
</tr>
<tr>
<td>--------------------------------------</td>
<td>----------------</td>
<td>-------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 4293801 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 2001242938 B2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 0109305 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2403362 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CN 1419593 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EE 200200536 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 1268700 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2003528203 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>NO 20024443 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>NZ 521208 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>PL 357806 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 0170898 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>SK 13412002 A3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2001031825 A1</td>
</tr>
<tr>
<td>Patent document cited in search report</td>
<td>Publication date</td>
<td>Patent family member(s)</td>
</tr>
<tr>
<td>--------------------------------------</td>
<td>-----------------</td>
<td>--------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td>WO 02068178 A</td>
<td>06-09-2002</td>
<td>NO 20010952 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2439392 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CN 1457353 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 1372947 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 02068178 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2004099373 A1</td>
</tr>
<tr>
<td>DE 681324 C</td>
<td>16-11-1939</td>
<td>GB 435041 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>NL 41265 C</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2015806 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>FR 769588 A</td>
</tr>
</tbody>
</table>
INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J161/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK.

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierte Minderheitsstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09J A61K B27N B32B B27D

Recherchierte aber nicht zum Minderheitsstoff gehörige Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

<table>
<thead>
<tr>
<th>Kategorie*</th>
<th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th>
<th>Betr. Anspruch Nr.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>X</td>
<td>US 6 024 943 A (SYMES KENNETH CHARLES ET AL) 15. Februar 2000 (2000-02-15) Beispiel 16</td>
<td>1-6, 10-12</td>
</tr>
<tr>
<td>X</td>
<td>DE 199 30 525 A (BASF AG) 4. Januar 2001 (2001-01-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeilen 1-5; Ansprüche 1,3,4; Beispiele 1-4</td>
<td>1-13,17, 18</td>
</tr>
<tr>
<td>Y</td>
<td>WO 01/70898 A (AKZO NOBEL NV : CASCO PRODUCTS AB (SE); LINDBERG STEFAN (SE); NASLI BA) 27. September 2001 (2001-09-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 16,17</td>
<td>14-16</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Weitere Veröffentlichungen sind in 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* 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 in Recherchenberichten 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 beantragten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

**Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angestellt ist**
**X** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auferordentlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
**V** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als aus erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche
13. Januar 2005

Absendetermin des internationalen Recherchenberichts
21/01/2005

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 epos nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bodensleifer
olde Scheper, B

Formular PCT/EA/210 (Bllatt 2) (Januar 2004)
<table>
<thead>
<tr>
<th>Kategorie</th>
<th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th>
<th>Bfr. Anspruch Nr.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Y</td>
<td>WO 02/068178 A (SANDBAKKEN PER OLAV; PEDERSEN ASTRID (NO); DYNEA WOOD AND SPECIALITY) 6. September 2002 (2002-09-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-6</td>
<td>14-16</td>
</tr>
<tr>
<td>Y</td>
<td>DE 681 324 C (IG FARBENINDUSTRIE AG) 16. November 1939 (1939-11-16) das ganze Dokument</td>
<td>14-16</td>
</tr>
<tr>
<td>Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument</td>
<td>Datum der Veröffentlichung</td>
<td>Mitglied(e) der Patentfamilie</td>
</tr>
<tr>
<td>-----------------------------------------------</td>
<td>--------------------------</td>
<td>-------------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2275792 A1 02-07-1998</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 69710367 D1 21-03-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 69710367 T2 17-10-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DK 950070 T3 13-05-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ES 2170969 T3 16-08-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9828396 A1 02-07-1998</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9828398 A1 02-07-1998</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 9828339 A1 02-07-1998</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ID 21962 A 19-08-1999</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ID 27689 A 19-04-2001</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2001507058 T 29-05-2001</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2001507384 T 05-06-2001</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2001507059 T 29-05-2001</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>PT 950070 T 28-06-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6194375 B1 27-02-2001</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6329057 B1 11-12-2000</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 9711578 A 23-06-1999</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 9711582 A 23-06-1999</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 9711589 A 23-06-1999</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AT 247155 T 15-08-2003</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 5685700 A 05-02-2001</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 50003290 D1 18-09-2003</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 1192223 A1 03-04-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ES 2204632 T3 01-05-2004</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>NO 20016375 A 31-01-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6624284 B1 23-09-2003</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 4293801 A 03-10-2001</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 2001242938 B2 28-10-2004</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 0109305 A 17-12-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2403362 A1 27-09-2001</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CN 1419593 T 21-05-2003</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EE 200200536 A 15-04-2004</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 1268700 A1 02-01-2003</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2003528203 T 24-09-2003</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>NO 20024443 A 15-11-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>NZ 521208 A 30-05-2003</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>PL 357806 A1 26-07-2004</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 0170898 A1 27-09-2001</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>SK 13412002 A3 11-09-2003</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2001031825 A1 18-10-2001</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Formular PCT/A/210 (Anhang Patentfamilie) (Januar 2004)
<table>
<thead>
<tr>
<th>Internationaler Recherchenbericht</th>
<th>Datum der Veröffentlichung</th>
<th>Mitglied(er) der Patentfamilie</th>
<th>Datum der Veröffentlichung</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>WO 02068178 A</td>
<td>06-09-2002</td>
<td>NO 20010952 A</td>
<td>27-08-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2439392 A1</td>
<td>06-09-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CN 1457353 T</td>
<td>19-11-2003</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 1372947 A2</td>
<td>02-01-2004</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 02068178 A2</td>
<td>06-09-2002</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2004099373 A1</td>
<td>27-05-2004</td>
</tr>
<tr>
<td>DE 681324 C</td>
<td>16-11-1939</td>
<td>GB 435041 A</td>
<td>12-09-1935</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>NL 41265 C</td>
<td>16-08-1937</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2015806 A</td>
<td>01-10-1935</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>FR 769588 A</td>
<td>28-08-1934</td>
</tr>
</tbody>
</table>