

(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  
14. Januar 2010 (14.01.2010)

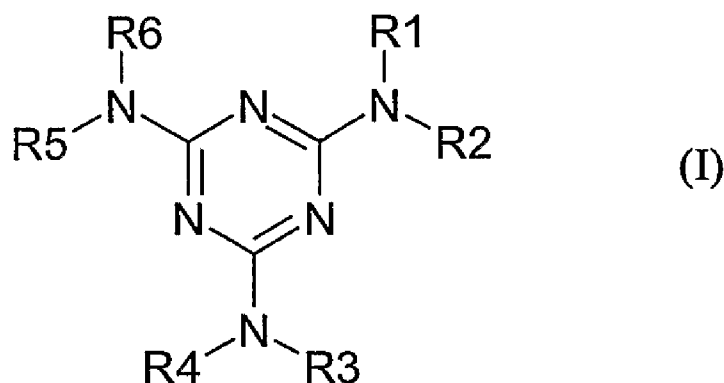
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2010/003165 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C07D 251/70 (2006.01) C08G 18/20 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2009/000272
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Juli 2009 (09.07.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
08450104.8 11. Juli 2008 (11.07.2008) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): JOHANNES KEPLER UNIVERSITÄT LINZ [AT/AT]; Altenberger Strasse 69, A-4040 Linz (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Harald [AT/AT]; Kaindlweg 13, A-4040 Linz (AT). SCHWARZINGER, Clemens [AT/AT]; Leopold Bauer Strasse 19, A-4600 Wels (AT). HUBER, F., Werner [AT/AT]; Kirchberg 23, A-5232 Kirchberg (AT). IRRGEHER, Martin [AT/AT]; Laerchenauerstrasse 2c, A-4020 Linz (AT).
- (74) Anwälte: BACHINGER-FUCHS, Eva-Maria et al.; Wipplingerstrasse 30, A-1010 Wien (AT).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: VINYL-SUBSTITUTED MELAMINES

(54) Bezeichnung: VINYL-SUBSTITUIERTE MELAMINE



(57) Abstract: The invention relates to melamine derivatives of the general formula (I) where R1 to R6 are selected from the group consisting of vinyl, H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl, methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub>, where R<sub>7</sub> is (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, and allyl, or two radicals attached to the same nitrogen, together with N, form a phthalimide or succinimide radical, with the proviso that at least one of R1-R6 is vinyl.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Melaminderivate der allgemeinen Formel (I) wobei R1 bis R6 aus der Gruppe, bestehend aus Vinyl, H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub>, wobei R<sub>7</sub> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl ist, und Allyl, ausgewählt ist oder zwei an denselben Stickstoff gebundenen Reste gemeinsam mit N einen Phthalimid- oder Succinimidrest bilden, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von R1-R6 Vinyl ist.

WO 2010/003165 A1

## VINYL-SUBSTITUIERTE MELAMINE

Die vorliegende Erfindung betrifft vinylsubstituierte Melaminderivate der allgemeinen Formel I, daraus erhaltliche Polymere sowie ein Verfahren zur Herstellung der Melaminderivate.

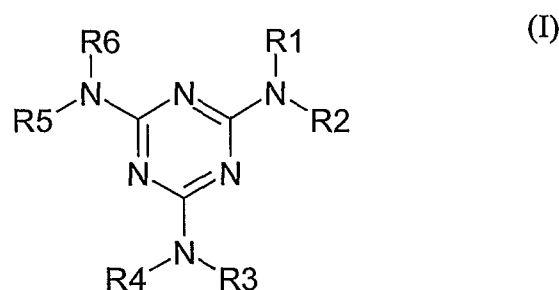
In der Literatur sind zahlreiche Melaminderivate beschrieben. Mit Vinyl substituierte Melaminderivate sind jedoch nicht bekannt, da im Unterschied zu vielen anderen Substituenten eine N-Vinyl-Substitution von Melamin oder Melaminderivaten bisher noch nicht gelungen ist.

Mit einer oder mehreren Vinylgruppen substituierte Melamine oder Melaminderivate würden neben einer Kondensationsreaktion an den NH-Bindungen, zum Beispiel mit Formaldehyd, eine weitere polymere Aufbaureaktion mit der Vinylgruppe gestatten oder könnten als neue Vinylmonomere zu Polyvinylmelaminen polymerisiert werden. Außerdem könnten vinylsubstituierten Melaminderivate mit bekannten Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen, Propylen, Vinylchlorid, Styrol, Vinylacetat u. a., copolymerisiert werden.

Derartige Vinylmelamine wären darüber hinaus für auch für neuartige Agrochemikalien und pharmazeutische Produkte von Interesse.

Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, mit Vinyl substituierte Melaminderivate bereitzustellen, die insbesondere als Ausgangspunkt für die Herstellung neuartiger Polymere eingesetzt werden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung solcher vinylsubstituierten Melaminderivate sowie von Polymeren, die aus diesen Melaminderivat-Monomeren erhältlich sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Melaminderivate der allgemeinen Formel I



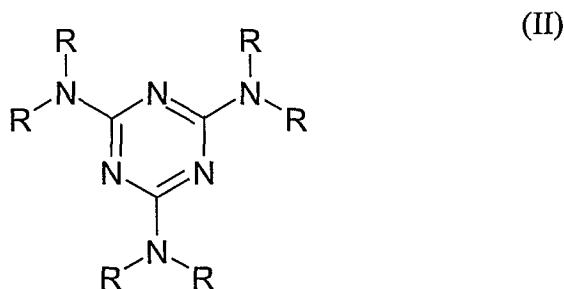
gelöst, wobei

R1 bis R6 aus der Gruppe, bestehend aus Vinyl, H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub>, wobei R<sub>7</sub> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl ist, und Allyl, ausgewählt ist oder zwei an denselben Stickstoff gebundenen Reste gemeinsam mit N einen Phthalimid- oder Succinimidrest bilden, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von R1-R6 Vinyl ist.

Bevorzugte Melaminderivate sind wie folgt gekennzeichnet:

- R1 = Vinyl, R2 bis R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl
- R1 = R2 = Vinyl, R3 bis R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl
- R1 = R3 = R5 = Vinyl, R2, R4, R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl
- R1 = R2 = R3 = Vinyl, R4 bis R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl
- R1 = R2 = R3 = R4 = Vinyl, R5, R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl
- R1 = R2 = R3 = R4 = R5 = Vinyl, R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der obigen Melaminderivate ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel II



wobei jedes R unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Allyl, Methylol und CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub>, wobei R<sub>7</sub> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl ist, ausgewählt ist oder zwei an denselben Stickstoff gebundene Reste R mit N einen Phthalimid- oder Succinimidrest bilden, mit der Maßgabe, dass mindestens ein R Wasserstoff ist,

in Gegenwart eines Vinylierungskatalysators mit Acetylen umgesetzt wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist der Vinylierungskatalysator aus der Gruppe, bestehend aus einer basischen metallorganischen Verbindung, vorzugsweise Natriummethylat oder Kalium-t-butylat, einem Quecksilbersalz, z.B. Quecksilbersulfat, einem Zinksalz, z.B. Zinkacetat, und einem Kupfersalz, z.B. Kupfersulfat, ausgewählt.

Bei Quecksilber- und Kupferverbindungen ist der Vinylierungskatalysator zweckmäßigerweise auf einem Trägermaterial, insbesondere Aktivkohle, Silikat oder Aluminiumoxid, aufgebracht.

Die Reaktion kann je nach Wahl des Lösungsmittels drucklos oder unter Druck durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Vinylierungsreaktion jedoch bei einem Druck von 0,1-2,0 MPa und einer Temperatur von 80°C-190°C durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt bevorzugt 1 bis 12 Stunden.

Die Vinylierung der Melamine mit Acetylen wird vorteilhaft in einem Lösungsmittel, wie Toluol, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid, Dioxan oder Mischungen davon, durchgeführt.

Die Darstellung von Methylol-substituierten Vinylmelaminen kann auch nach der Vinylierung durch Umsetzen der Melamine mit Formaldehyd durchgeführt werden. Aus diesen können dann auch durch Reaktion der Methylolgruppe mit den entsprechenden Alkoholen  $\text{CH}_2\text{OR}^7$ -substituierte Vinylmelamine hergestellt werden, die z.B. im Bereich der Lackanwendungen von Melaminharzen üblich sind.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft Polymere, welche durch Polymerisation, Copolymerisation oder Polykondensation erhältlich sind, wobei als Monomer ein Melaminderivat der allgemeinen Formel I eingesetzt wird.

Das erfindungsgemäße Melaminderivat wird dabei als Monomer oder als Copolymer mit anderen Vinylmonomeren beispielsweise für die Herstellung von Kunststoffen, Plastifizierungsmitteln oder Lackbindemitteln verwendet. Gemäß einer anderen Ausführungsform wird es als Monomer für Kondensationsreaktionen mit Carbonylverbindungen, insbesondere mit Formaldehyd, für Laminatbeschichtungen, Lackbindemittel und Verleimungsmittel für Holzwerkstoffe eingesetzt. Auch seine Anwendung als Baustein für neue Agrochemikalien und pharmazeutische Produkte wird von der vorliegenden Erfindung umfasst.

Gegenstand der Erfindung sind weiters Verbundstoffe, insbesondere „Wood Polymer Composites“ und Glasfaserverbundstoffe, welche ein wie oben definiertes Polymer umfassen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In einem 1-Liter-Rührreaktor werden 19,6 g Pentamethylmelamin in 400 ml Dimethylsulfoxid aufgelöst und auf 100°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,5 g Kalium-tert.-butylat werden innerhalb von 1 Stunde 2,5 l gasförmiges Acetylen eingeleitet. Danach wird abgekühlt und das Dimethylsulfoxid unter Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen, 2 mal mit 50 ml Toluol extrahiert und danach der Toluolextrakt eingengt. Die HPLC-MS Analyse führte zu folgendem Ergebnis:

0,3 % Pentamethylmelamin  
98,6 % N-Vinyl-pentamethylmelamin  
1,1% Rückstand

Durch Umkristallisieren aus Methanol konnte N-Vinyl-pentamethylmelamin in reiner Form isoliert werden:

Schmelzpunkt: 102°C

H-NMR-Signale: 7,77 – 7,90 ppm (dd,  $J_1 = 9,22$  Hz,  $J_2 = 16,02$  Hz, 1H)  
4,32 ppm (d,  $J_2 = 16,02$  Hz, 1H)  
4,18 ppm (d,  $J_1 = 9,22$  Hz, 1H)  
3,19 ppm (s, 3H)  
3,06 ppm (s, 12H)

MS: 222 Da

<sup>13</sup>C-NMR, HSQC und HMC bestätigen obige Struktur.

Beispiel 2

In einem 1-Liter-Rührreaktor werden 18,2 g N,N',N'',N'''-Tetramethylmelamin in 600 ml Dimethylsulfoxid aufgelöst und auf 130°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,3 g Kalium-tert.-butylat werden innerhalb von 2 Stunden 4,5 l gasförmiges Acetylen eingeleitet. Danach wird abgekühlt und das Dimethylsulfoxid unter Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird gemäß Beispiel 1 aufgearbeitet. Die HPLC-MS Analyse führte zu folgendem Ergebnis:

0,8 % N,N',N'',N'''-Tetramethylmelamin

27,2% N-Vinyl-N,N',N'',N'''-tetramethylmelamin (MH<sup>+</sup>=209)  
68,7% N,N'-Divinyl-N,N',N'',N'''-tetramethylmelamin (MH<sup>+</sup>=235)  
3,3% Rückstand

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol konnte N,N'-Divinyl-N,N',N'',N'''-tetramethylmelamin in reiner Form isoliert werden.

Schmelzpunkt: 51°C

HNMR-Signale: 7,75 – 7,82 ppm (dd, J<sub>1</sub> = 9,21 Hz, J<sub>2</sub> = 15,92 Hz, 2H)  
4,41 ppm (d, J<sub>2</sub> = 15,92 Hz, 2H)  
4,27 ppm (d, J<sub>1</sub> = 9,21, Hz 2H)  
3,22 ppm (s, 6H)  
3,09 ppm (s, 6H)

MS: 234 Da

<sup>13</sup>C-NMR, HSQC und HMC bestätigen obige Struktur

Eine vollständige Isolierung und Auftrennung der einzelnen vinylsubstituierten Melaminderivate kann durch chromatographische Verfahren erreicht werden.

Analytik des umkristallisierten Produktes:

Thermo QTrap GC/MS System:

Säule: Restek RTX-35 MS (30 m)

GC Programm: 50°C (4 min) auf 310°C (5 min) mit 10°C min<sup>-1</sup>

Trägergas: Helium, 2,5 ml min<sup>-1</sup>

0,55% N,N',N'',N'''-Tetramethylmelamin (t<sub>R</sub> = 18,38 min)

0,87% N-Vinyl-N,N',N'',N'''-tetramethylmelamin (t<sub>R</sub> = 19,46 min)

98,58% N,N'-Divinyl-N,N',N'',N'''-tetramethylmelamin (t<sub>R</sub> = 20,2 min)

### Beispiel 3

In einem 1-Liter-Rührautoklav werden 16,8 g N,N',N'''-Trimethylmelamin, 800 ml Toluol und 0,8 g Natriummethylat vorgelegt und unter Kühlung 7,5 g Acetylen einkondensiert. Danach wird auf 165 °C erwärmt und diese Temperatur 3 Stunden gehalten. Nach der Entspannung des Autoklaven wird der Rückstand gemäß Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

2,7 % N,N',N''-Trimethylmelamin  
20,3 % N-Vinyl-N,N',N''-trimethylmelamin (MH<sup>+</sup>=195)  
37,1 % N,N'-Divinyl-N,N',N''-trimethylmelamin (MH<sup>+</sup>=221)  
35,4 % N,N',N''-Trivinyl-N,N',N''-trimethylmelamin (MH<sup>+</sup>=247)  
4,5 % Rückstand

Eine vollständige Isolierung und Auftrennung der einzelnen vinylsubstituierten Melaminderivate kann durch chromatographische Verfahren erreicht werden.

#### Beispiel 4

In einem 1-Liter-Rührautoklav werden 15,4 g N,N',-Dimethylmelamin, 400 ml Toluol, 200 ml Dimethylsulfoxid und 0,8 g Natriummethylat vorgelegt und unter Kühlung 12,5 g Acetylen einkondensiert. Danach wird auf 155 °C erwärmt und diese Temperatur 5 Stunden gehalten. Nach der Entspannung des Autoklaven wird der Rückstand gemäß Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

8,7 % N,N'-Dimethylmelamin  
17,2 % N-Vinyl-N,N'-dimethylmelamin (MH<sup>+</sup>=181)  
26,1 % N,N'-divinyl-N,N'-dimethylmelamin (MH<sup>+</sup>=207)  
35,4 % N,N',N''-Trivinyl-N,N'-dimethylmelamin (MH<sup>+</sup>=233)  
11,9 % N,N',N'',N''-Tetravinyl-N,N'-dimethylmelamin (MH<sup>+</sup>=259)  
1,7 % Rückstand

Eine vollständige Isolierung und Auftrennung der einzelnen vinylsubstituierten Melaminderivate kann durch chromatographische Verfahren erreicht werden.

#### Beispiel 5

In einem 1-Liter-Rührautoklav werden 15,4 g N,N',N''-Triallylmelamin, 800 ml Toluol und 0,6 g Natriummethylat vorgelegt und unter Kühlung 7,5 g Acetylen einkondensiert. Danach wird auf 140°C erwärmt und diese Temperatur 2,5 Stunden gehalten. Nach der Entspannung des Autoklaven wird der Rückstand gemäß Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

8,3% N,N',N''-Triallylmelamin

- 11,7 % N-Vinyl- N,N',N''-triallylmelamin ( $MH^+=273$ )
- 37,2 % N,N'-Divinyl-N,N'-N''-triallylmelamin ( $MH^+=299$ )
- 30,8 % N,N',N''-Trivinyl-N,N',N''-triallylmelamin ( $MH^+=325$ )
- 2,0% Rückstand

Eine vollständige Isolierung und Auftrennung der einzelnen vinylsubstituierten Melaminderivate kann durch chromatographische Verfahren erreicht werden.

#### Beispiel 6

In einem 1-Liter-Rührautoklav werden 21,0 g N,N',N''-Triethylmelamin, 400 ml Toluol, 200 ml Tetrahydrofuran und 0,6 g Natriummethylat vorgelegt und unter Kühlung 8,5 g Acetylen einkondensiert. Danach wird auf 180°C erwärmt und diese Temperatur 2 Stunden gehalten. Nach der Entspannung des Autoklaven wird der Rückstand gemäß Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

- 1,9 % N,N',N''-Triethylmelamin
- 21,5 % N-Vinyl-N,N',N''-triethylmelamin ( $MH^+=237$ )
- 34,0 % N,N'-Divinyl-N,N',N''-triethylmelamin ( $MH^+=263$ )
- 37,4 % N,N',N''-Trivinyl-N,N',N''-triethylmelamin ( $MH^+=289$ )
- 5,2 % Rückstand

Eine vollständige Isolierung und Auftrennung der einzelnen vinylsubstituierten Melaminderivate kann durch chromatographische Verfahren erreicht werden.

#### Beispiel 7

In einem 2-Liter-Rührreaktor werden 12,8 g Phthalimidomelamin in 1000 ml Dimethylsulfoxid aufgelöst und auf 150°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,8 g Quecksilber-(II)-sulfat werden innerhalb von 4 Stunden 5,5 Liter gasförmiges Acetylen eingeleitet. Danach wird abgekühlt und das Dimethylsulfoxid unter Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird gemäß Beispiel 1 aufgearbeitet. Die HPLC-MS -Analyse führte zu folgendem Ergebnis:

- 22,8 % Phthalimidomelamin
- 12,1 % N-Vinyl-phthalimidomelamin ( $MH^+=283$ )
- 1,2 % N,N'-Divinyl-phthalimidomelamin ( $MH^+=309$ )



18,3 % N,N'-Divinyl-phthalimidomelamin ( $MH^+=309$ )  
3,2 % N,N,N'-Trivinyl-phthalimidomelamin ( $MH^+=335$ )  
21,0 % N,N,N',N'-Tetravinyl-phthalimidomelamin ( $MH^+=361$ )  
21,4 % Rückstand

Eine vollständige Isolierung und Auftrennung der einzelnen vinylsubstituierten Melaminderivate kann durch chromatographische Verfahren erreicht werden.

#### Beispiel 8

In einem 2-Liter-Rührautoklav werden 12,6 g Melamin in 200 ml Toluol, 800 ml Dimethylsulfoxid und 0,6 g Kupfer-(I)-chlorid vorgelegt und unter Kühlung 10,5 g Acetylen einkondensiert. Danach wird auf 180°C erwärmt und diese Temperatur 4 Stunden gehalten. Nach der Entspannung des Autoklaven wird der Rückstand gemäß Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

25,3 % Melamin  
12,1 % N-Vinylmelamin ( $MH^+=153$ )  
18,4 % N,N'-Divinylmelamin ( $MH^+=179$ )  
33,7 % N,N',N''-Trivinylmelamin ( $MH^+=205$ )  
12,5 % Rückstand

Eine vollständige Isolierung und Auftrennung der einzelnen vinylsubstituierten Melaminderivate kann durch chromatographische Verfahren erreicht werden.

#### Beispiel 9

In einem 2-Liter-Rührautoklav werden 12,6 g Melamin in 1000 ml Dimethylsulfoxid und 2,0 g Katalysator (15 % Quecksilber-(II)-sulfat auf Aktivkohle) vorgelegt und unter Kühlung 10,5 g Acetylen einkondensiert. Danach wird auf 190°C erwärmt und diese Temperatur 3,5 Stunden gehalten. Nach der Entspannung des Autoklaven wird der Katalysator abfiltriert und der flüssige Anteil gemäß Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

20,1 % Melamin  
14,1 % N-Vinylmelamin ( $MH^+=153$ )  
21,0 % N,N'-Divinylmelamin ( $MH^+=179$ )

32,7 % N,N',N''-Trivinylmelamin (MH<sup>+</sup>=205)

12,1 % Rückstand

Eine vollständige Isolierung und Auftrennung der einzelnen vinylsubstituierten Melaminderivate kann durch chromatographische Verfahren erreicht werden.

#### Beispiel 10

In einem 1-Liter-Rührautoklav werden 16,8 g N,N',N''-Trimethylmelamin, 1000 ml Dioxan und 0,8 g Zinkacetat vorgelegt und unter Kühlung werden 7,5 g Acetylen einkondensiert. Danach wird auf 160°C erwärmt und diese Temperatur 2,5 Stunden gehalten. Nach der Entspannung des Autoklaven wird der Rückstand gemäß Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

2,1 % N,N',N''-Trimethylmelamin

22,4 % N-Vinyl-N,N',N''-trimethylmelamin (MH<sup>+</sup>=195)

34,1 % N,N'-Divinyl-N,N',N''-trimethylmelamin (MH<sup>+</sup>=221)

31,7 % N,N',N''-Trivinyl-N,N',N''-trimethylmelamin (MH<sup>+</sup>=247)

9,7 % Rückstand

Eine vollständige Isolierung und Auftrennung der einzelnen vinylsubstituierten Melaminderivate kann durch chromatographische Verfahren erreicht werden.

#### Beispiel 11

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und pH-Elektrode werden 35 ml 33%ige Formalinlösung vorgelegt und mit Natronlauge wird ein pH von 8,4 eingestellt. Die Lösung wird auf 80°C erwärmt und unter Rühren werden 20 g einer Mischung aus 34 % N-Vinyl-N,N',N''-trimethylmelamin, 63 % N,N'-Divinyl-N,N',N''-trimethylmelamin und 3 % N,N',N''-Trivinyl-N,N',N''-trimethylmelamin zugegeben. Nach etwa 10 Minuten ist die Lösung noch leicht trüb. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 10 Minuten wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Methylolgruppengehalt der Lösung wird nach der Cyanidmethode und mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR bestimmt. Das Gemisch ist vollständig methyloliert, freie NH-Gruppen können nicht nachgewiesen werden.

Identifizierung der einzelnen Bestandteile mittels ESI-MS:

N-Vinyl-N,N',N''-trimethyldimethylolmelamin (MH<sup>+</sup>=255)

$N,N'$ -Divinyl- $N,N''$ -trimethylmethylolmelamin ( $MH^+=251$ )

Eine vollständige Isolierung und Auftrennung der einzelnen vinylsubstituierten Melaminderivate kann durch chromatographische Verfahren erreicht werden.

#### Beispiel 12

0,1 g Tetramethyldivinylmelamin werden mit 5% (w/w) Dibenzoylperoxid gemischt und in einen Aluminiumtiegel überführt. Die Mischung wird in einer DSC mit einer Heizrate von  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  polymerisiert. Es wird ein Schmelzpeak bei  $50-60^{\circ}\text{C}$  (endotherm) und ein Polymerisationspeak bei  $107-150^{\circ}\text{C}$  (exotherm, Maximum bei  $132,5^{\circ}\text{C}$ ) detektiert.

#### Beispiel 13

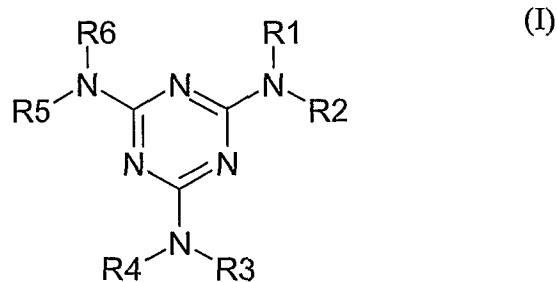
20 g Alkylvinylmelamine aus Beispiel 3 werden mit 5% (w/w) Dibenzoylperoxid und 40 g Holzspänen des Typs BK70/90 (Nadelholz) gemischt und in eine Aluminiumform gefüllt. In einer Tischpresse wird die Mischung bei  $160^{\circ}\text{C}$  und 50 bar für 10 Minuten gepresst und danach noch unter Druck abgekühlt. Nach dem Erkalten lässt sich eine homogene, feste Spanplatte aus der Form lösen.

#### Beispiel 14

1 g Pentamethylvinylmelamin wird mit 4 g Styrol und 5% (w/w) Dibenzoylperoxid gemischt und in einen Glaskolben mit Magnetrührer überführt. Die Mischung wird mittels Ölbad auf  $160^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Es bildet sich eine homogene, immer viskoser werdende Masse. Nach 2 Stunden wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und bildet eine klare, harte Masse.

Patentansprüche:

1. Melaminderivat der allgemeinen Formel I



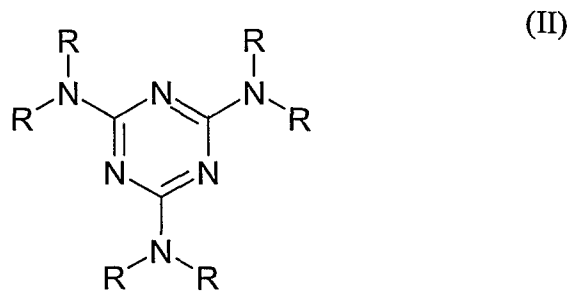
wobei

R1 bis R6 aus der Gruppe, bestehend aus Vinyl, H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub>, wobei R<sub>7</sub> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl ist, und Allyl, ausgewählt ist oder zwei an denselben Stickstoff gebundenen Reste gemeinsam mit N einen Phthalimid- oder Succinimidrest bilden, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von R1-R6 Vinyl ist.

2. Melaminderivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R1 = Vinyl, R2 bis R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl.
3. Melaminderivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R1 = R2 = Vinyl, R3 bis R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl.
4. Melaminderivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R1 = R3 = R5 = Vinyl, R2, R4, R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl.
5. Melaminderivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R1 = R2 = R3 = Vinyl, R4 bis R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl.
6. Melaminderivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R1 = R2 = R3 = R4 = Vinyl, R5, R6 = H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Methylol, CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub> oder Allyl.

7. Melaminderivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{Vinyl}$ ,  $R_6 = \text{H}$ ,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, Methylol,  $\text{CH}_2\text{OR}_7$  oder Allyl.

8. Verfahren zur Herstellung eines Melaminderivats der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel II



wobei jedes R unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, Allyl, Methylol und  $\text{CH}_2\text{OR}_7$ , wobei  $R_7$   $(C_1-C_4)$ -Alkyl ist, ausgewählt ist oder zwei an denselben Stickstoff gebundene Reste R mit N einen Phthalimid- oder Succinimidrest bilden, mit der Maßgabe, dass mindestens ein R Wasserstoff ist, in Gegenwart eines Vinylierungskatalysators mit Acetylen umgesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Vinylierungskatalysator aus der Gruppe, bestehend aus einer basischen metallorganischen Verbindung, vorzugsweise Natriummethylat oder Kalium-t-butylat, einem Quecksilbersalz, einem Zinksalz und einem Kupfersalz, ausgewählt ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylierungsreaktion bei einem Druck von 0,1-2,0 MPa und einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$ - $190^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.

11. Polymer, erhältlich durch Polymerisation, Copolymerisation oder Polykondensation, wobei als Monomer ein Melaminderivat der allgemeinen Formel I eingesetzt wird.

12. Verbundstoff, umfassend ein Polymer nach Anspruch 11.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/AT2009/000272

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C07D251/70 C08G18/20

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)  
C07D C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 293 750 A (BASF AG [DE]) 7 December 1988 (1988-12-07) Tabelle 1, Eintrag 1-24claim 1 -----	1-12
X	US 2 868 788 A (LUVISI JOHN P) 13 January 1959 (1959-01-13) Beispiel II -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

1 Oktober 2009

Date of mailing of the international search report

08/10/2009

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

Fritz, Martin

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2009/000272

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0293750	A	07-12-1988	DE 3718447 A1	15-12-1988
			JP 63317501 A	26-12-1988
			US 4900795 A	13-02-1990
<hr/>				
US 2868788	A	13-01-1959	NONE	
<hr/>				

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2009/000272

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C07D251/70 C08G18/20

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C07D C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 293 750 A (BASF AG [DE]) 7. Dezember 1988 (1988-12-07) Tabelle 1, Eintrag 1-24Anspruch 1	1-12
X	US 2 868 788 A (LUVISI JOHN P) 13. Januar 1959 (1959-01-13) Beispiel II	1-12

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\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
1. Oktober 2009	08/10/2009
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  Fritz, Martin



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2009/000272

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0293750	A	07-12-1988	DE 3718447 A1 15-12-1988
			JP 63317501 A 26-12-1988
			US 4900795 A 13-02-1990
<hr/>			
US 2868788	A	13-01-1959	KEINE
<hr/>			