

(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
8. Oktober 2009 (08.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/121603 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 273/18 (2006.01) **C07D 251/18** (2006.01)
C07C 275/06 (2006.01) **C07D 251/70** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/002430

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. März 2009 (27.03.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 016 964.1 31. März 2008 (31.03.2008) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DICKE, Rene**
[DE/AT]; Am Südgarten 27, A-4060 Leonding (AT). **EN-
DESFELDER, Andreas** [DE/AT]; Boschweg 1, /a/1/3,
A-4020 Linz (AT). **BURGER, Martin** [DE/AT]; Franck-
strasse 26, A-4020 Linz (AT). **HAHN, Christoph**
[AT/AT]; Niedermayrweg 8, A-4040 Linz (AT).
SCHWARZINGER, Clemens [AT/AT]; Leopold-Bauer-
Strasse 19, A-4060 Weis (AT). **FÜRST, Wolfgang** [AT/
AT]; Höfenberstrasse 26, A-4060 Leonding (AT).
SCHMIDT, Harald [AT/AT]; Kaindlweg 13, A-4040
Linz (AT).

(74) Anwälte: **MORAWSKI, Birgit** et al.; Maikowski & Nin-
nemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(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, 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, 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, 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: METHOD FOR PRODUCING A COMPOUND WITH AT LEAST ONE AT LEAST MONOSUBSTITUTED AMINO GROUP

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER VERBINDUNG MIT MINDESTENS EINER ZUMINDEST EINFACH SUBSTITUIERTEN AMINOGRUPPE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing at least one compound having at least one at least monosubstituted amino group. According to the invention, a starting substance supporting at least one amino group is reacted with an alcohol in a reaction mixture in the presence of ammoniac.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung mit mindestens einer zumindest einfach substituierten Aminogruppe. Erfindungsgemäß wird dazu eine mindestens eine Aminogruppe tragende Ausgangssubstanz mit einem Alkohol in einer Reaktionsmischung in Gegenwart von Ammoniak umgesetzt.



WO 2009/121603 A1

5

10

Verfahren zur Herstellung einer Verbindung mit mindestens einer zumindest einfach substituierten Aminogruppe

15

Beschreibung

20

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung mit mindestens einer zumindest einfach substituierten Aminogruppe gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und die Verwendung einer mit einem entsprechenden Verfahren hergestellten Verbindung gemäß den Ansprüchen 25 oder 27.

25

Die JP 2000-063369 A beschreibt ein Verfahren zur Alkylierung von Melamin, in dem Melamin mit einem Alkohol bei hohen Temperaturen in Gegenwart eines Metallkatalysators auf einem mikroporösen Träger umgesetzt wird. Dabei werden vor allem niedrig alkylierte Produkte hergestellt. Bei diesem Verfahren wird einerseits eine niedrige Selektivität der alkylierten Produkte und andererseits die Bildung von Cyanursäureestern als Nebenprodukten durch Hydrolyse bzw. Substitution der Aminogruppen beobachtet. Die Reaktion erfolgt unter einer Stickstoff-, Argon-, Wasserstoff- oder Kohlenmonoxidatmosphäre.

30

35

Die EP 0 711 760 A1 beschreibt die Alkylierung von Melamin durch Umsetzung von Melamin in Gegenwart eines Katalysators und einer Atmosphäre aus Argon, Stickstoff,

Kohlenmonoxid oder einer Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Es werden kein vollständiger Umsatz der Edukte und keine Selektivität bezüglich einzelner Produkte erreicht.

Die EP 1 057 821 A1 beschreibt die Alkylierung von Melamin mit Alkoholen in Gegenwart von Katalysatoren und einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre. Es werden kein
5 vollständiger Umsatz der Edukte und keine Selektivität bezüglich einzelner Produkte erreicht.

Shinoda et al. (Appl. Catalysis A: General 194-195 (2000), 375–381) beschreiben eine Methylierung von Melamin ausgehend von Methanol. Für die Katalyse wird ein Metall mit
10 einem sauren Träger benutzt und die Reaktion wird unter Schutzgas- (Argon-) oder Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reaktion erreicht zwar einen vollständigen Umsatz, jedoch nur nach sehr langen Reaktionszeiten. Das gebildete Produktspektrum enthält verschieden substituierte Methylnelamine.

15 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit zumindest einer einfach substituierten Aminogruppe bereitzustellen, die – bei Einführung mehrerer Substituenten in die jeweilige Verbindung – in hoher Selektivität bezüglich der Verteilung der Substituenten herstellbar sind.

20 Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Demnach wird eine Ausgangssubstanz, die mindestens eine Aminogruppe trägt, mit einem Alkohol umgesetzt, wobei der Reaktionsansatz flüssigen bzw. gelösten und/oder gasförmigen Ammoniak aufweist. Insbesondere weist die Gasphase des Reaktionsansatzes gasförmigen Ammoniak auf. Die Ausgangssubstanz und der Alkohol sind dabei Teil einer
25 Reaktionsmischung. Auch Ammoniak kann, beispielsweise in gelöster Form, Teil der Reaktionsmischung sein. Die Reaktionsmischung kann beispielsweise eine Flüssigkeit oder eine Dispersion sein. Die Aminogruppe der Ausgangssubstanz weist zumindest ein direkt an den Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom auf. Das heißt, diese Aminogruppe kann unsubstituiert oder einfach substituiert sein. Nach der Umsetzung mit dem Alkohol R-OH ist
30 der Rest R statt des ursprünglichen Wasserstoffatoms an das Stickstoffatom der Aminogruppe gebunden. Mit anderen Worten ist das erfindungsgemäße Verfahren ein Verfahren zur Derivatisierung einer Aminogruppe.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass der Einsatz von Ammoniak als Gas oder als
35 Lösung in Alkoholen zu einer nahezu vollständigen Unterdrückung von Nebenprodukten führt und dass gleichzeitig die Selektivität der Alkylierungsreaktion signifikant ansteigt.

Insbesondere kann die Nebenproduktbildung durch Hydrolyse signifikant reduziert oder unterdrückt werden.

Bei aus dem Stand der Technik bekannten Alkylierungsreaktionen führt demgegenüber insbesondere die Anwesenheit von Luft und von Spuren von Wasser zur Hydrolyse der gebildeten Produkte, wobei die entsprechenden Alkoxycyanurate gebildet werden. Solche Alkoxycyanurate können auch gebildet werden, wenn Methanol gegen eine komplette Aminogruppe unter Freisetzung von Ammoniak substituiert wird. Dies wird beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht beobachtet.

Um eine möglichst niedrige Nebenproduktbildung und Hydrolyse zu erreichen, beträgt das Stoffmengenverhältnis von Ammoniak zu Alkohol rund 0,1 bis rund 2, insbesondere rund 0,5 bis rund 1,5 und ganz besonders rund 0,8 bis rund 1,3. Die in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Zahlenwerte sind sowohl bei einseitig offenen Bereichen als auch bei geschlossenen Bereichen stets so zu verstehen, dass die oberen und unteren Grenzen von dem jeweiligen Bereich mit erfasst sind.

Die Umsetzung erfolgt in einer Ausgestaltung bei einem Gesamtdruck von ca. 1 bis ca. 200 bar, insbesondere bei ca. 40 bar bis ca. 180 bar und ganz besonders bei ca. 60 bar bis ca. 140 bar. Der Gesamtdruck setzt sich dabei aus dem Ammoniakpartialdruck und dem Partialdruck weiterer in der Gasphase enthaltener Gase zusammen. Als solche weiteren Gase kommen beispielsweise Luft oder Stickstoff in Betracht, wobei kleine Mengen dieser Gase gegenüber großen Mengen bevorzugt sind.

In einer Variante erfolgt die Umsetzung unter Einwirkung eines Katalysators, um die Umsatzraten zu erhöhen, die Reaktionstemperaturen auf einem niedrigeren Niveau halten zu können, die Selektivität bezüglich der Produkte zu erhöhen und/oder die Reaktionszeiten zu verkürzen.

Der Katalysator weist in einer alternativen Ausgestaltung ein Metall oder ein Metalloxid auf. Auch Mischungen verschiedener Metalle und/oder Metalloxide sind möglich.

Insbesondere weist der Katalysator ein Metall aus der 8., 9. oder 10. IUPAC-Gruppe (VIII. Nebengruppe) des Periodensystems auf. Dazu gehören unter anderem Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium und Platin.

Die eingesetzte Menge des Katalysators liegt in einer Variante im Bereich von 0,001 bis 20 Mol-%, insbesondere 0,01 bis 10 Mol-%, insbesondere 0,1 bis 1 Mol-% und ganz besonders 0,1 bis 0,5 Mol-%, jeweils bezogen auf die Stoffmenge der umzusetzenden Verbindung.

5 In einer weiteren Ausgestaltung weist der Katalysator ein Trägermaterial auf. Wird beispielsweise ein poröses Trägermaterial verwendet, lässt sich die Oberfläche des Katalysators erhöhen und die Menge des katalytisch aktiven Metalls oder Metalloxids verringern.

10 Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Zeolithe, Alumosilikate, Alumophosphate, Metalloxide, Silikate, Schichtsilikate, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie Kohlenstoff.

Beispiele für Zeolithe sind Beta-Zeolith (BEA), Y-Zeolith, Faujasit, Mordenit, ZSM-5, Zeolith X, Zeolith A.

15 Beispiele für Schichtsilikate sind Montmorillonit, Mordenit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorophlogopite und/oder synthetische Smectite.

20 Die Katalysatoren können als Pulver-, Formkörper- und Monolithkatalysatoren, letztere beispielsweise auf Wabenkörpern, eingesetzt werden. Für die Umsetzung kommen beispielsweise Festbettreaktoren, Wirbelschichtreaktoren, Rührkesselreaktoren oder Rohrreaktoren zum Einsatz. Die Reaktoren werden in einer Variante für die Umsetzung unter
25 Ammoniakatmosphäre mit Drücken von ca. 1 bis ca. 200 bar bei Temperaturen bis 280°C oder 300 °C beaufschlagt. Temperaturbereiche von ca. 100 °C bis ca. 300 °C, insbesondere ca. 150 °C bis ca. 250 °C und ganz besonders ca. 180 °C bis ca. 240 °C sind bevorzugt.

Die notwendigen Reaktionszeiten liegen in einer Ausgestaltung unter 20 Stunden,
30 insbesondere zwischen ca. 1 Minute und ca. 20 Stunden, insbesondere zwischen ca. 1 Stunde und ca. 10 Stunden, und ganz besonders zwischen ca. 4 Stunden und ca. 8 Stunden.

In einer alternativen Ausgestaltung wird der Katalysator nach erfolgter Umsetzung, das heißt
35 nachdem die Reaktion beendet oder abgebrochen wird, beispielsweise durch Filtration von der Reaktionsmischung getrennt und weiter verarbeitet.

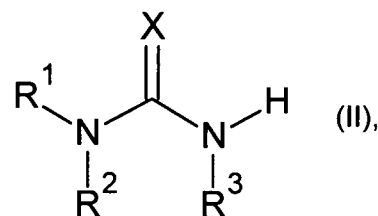
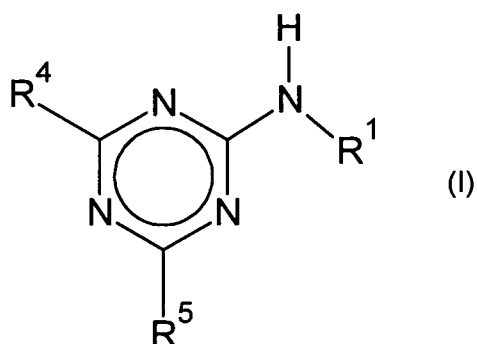
Die Weiterverarbeitung kann beispielsweise ein Erhitzen in einem Lösungsmittel bei ca. 60 °C bis ca. 120 °C, insbesondere ca. 80 °C bis ca. 100 °C, sein. Dadurch ist es möglich, an den Katalysator gebundenes Produkt von dem Katalysator zu lösen und so die Ausbeute der Reaktion zu erhöhen.

5

Als Lösungsmittel wird in einer Variante Wasser und/oder Aceton verwendet. Beispielsweise ist eine 1:1-Mischung (vol/vol) aus Wasser und Aceton ein geeignetes Lösungsmittel.

In einer Variante ist die Ausgangssubstanz ein Triazinderivat der allgemeinen Formel (I) oder ein Harnstoff bzw. Harnstoffderivat der allgemeinen Formel (II):

10



wobei

• R^4 und R^5 unabhängig voneinander Q^1 oder einen mit seinem zentralen Stickstoffatom an den Triazinring der Struktur der Formel (I) gebundenen Rest der Formel R^6-N-R^7 oder R^8-N-R^9 bedeuten, wobei

15

- Q^1 ein lineares oder verzweigtes C_1 - C_{30} -Alkyl oder einen cyclischen Substituenten in Form eines C_5 - C_{20} -Cycloalkyls, eines C_5 - C_{20} -Aryls, eines C_1 - C_{20} -alkylsubstituierten C_5 - C_{20} -Aryls oder eines Imids von cyclischen gesättigten Carbonsäuren, wobei das C_1 - C_{30} -Alkyl oder der cyclische Substituent durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-$ und/oder $-OC(O)O-$ unterbrochen sein kann, bedeutet,

20

25

• R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_{20} -Cycloalkyl, C_5 - C_{20} -Aryl, C_1 - C_{20} -alkylsubstituiertes C_5 - C_{20} -Aryl, das jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs $-C(O)O-$,

30

-OC(O)-, -C(O)- und/oder -OC(O)O- unterbrochen sein und/oder durch eine oder mehrere Hydroxygruppen und/oder Mercaptogruppen funktionalisiert sein kann, bedeuten und

- 5 • X O oder S bedeutet.

In einer weiteren Ausgestaltung wird als Alkohol eine Verbindung mit der allgemeinen Formel $R^{10}-OH$ verwendet, wobei

- 10 • R^{10} lineares oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, C_5-C_{20} -Cycloalkyl, C_1-C_{20} -alkylsubstituiertes C_5-C_{20} -Aryl, das jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)- und/oder -OC(O)O- unterbrochen sein und/oder durch eine oder mehrere Hydroxygruppen und/oder Mercaptogruppen
15 funktionalisiert sein kann, bedeutet.

In einer Variante ist mindestens eine Hydroxylgruppe des Alkohols am Alkylrest und nicht am Arylrest gebunden, wenn R^{10} ein C_1-C_{20} -alkylsubstituiertes C_5-C_{20} -Aryl, welches wie zuvor unterbrochen oder substituiert sein kann, bedeutet. Dabei kann es auch vorgesehen sein,
20 dass sämtliche Hydroxylgruppen am Alkylrest und nicht am Arylrest gebunden sind. Auf diese Weise lässt sich die Bildung arylierter Triazin- oder Harnstoffderivate zugunsten der Bildung arylsubstituierter alkylierter Derivate vermeiden.

Sofern Hydroxylgruppen des Alkohols sowohl am Alkylrest als auch am Arylrest vorliegen,
25 wenn R^{10} ein C_1-C_{20} -alkylsubstituiertes C_5-C_{20} -Aryl, welches wie zuvor unterbrochen oder substituiert sein kann, bedeutet, kann über die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen dennoch eine Bildung arylsubstituierter alkylierter Triazin- und Harnstoffderivate gegenüber arylierten Derivaten bevorzugt werden. So reagieren arylische Hydroxylgruppen aufgrund elektronischer Einflüsse des Aromaten grundsätzlich langsamer als Hydroxylgruppen, die an
30 einen Alkylrest gebunden sind.

Beispiele für mögliche Triazinderivate als Ausgangssubstanz sind Melamin, Benzoguanamin, Acetoguanamin, 2,2-Dimethylamino-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,2-Dibutylamino-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(2-hydroxyethyl)amino-1,3,5-triazin, 2-Succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin und 2,4,6-Tris-methylamino-1,3,5-triazin. Beispiele für Harnstoffderivate als
35 Ausgangssubstanz sind Hydroxyethylharnstoff und Ethylenharnstoff. Auch nicht derivatisierter Harnstoff kann als Ausgangssubstanz eingesetzt werden.

Insbesondere werden als Alkohol ein Monoalkohol, ein Polyalkohol (worunter auch Diole und Oligoole zu verstehen sind) oder ein Thiol bzw. Mischungen davon eingesetzt.

- 5 Beispiele für geeignete Monoalkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Hexanol, Decanol, Dodecanol, Stearylalkohol, Glykolmonomethylether, Diethylenglycolmonomethylether und Benzylalkohol.

- Beispiele für geeignete Polyalkohole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerol,
10 Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Tripropylenglykol, Trisopropanolamin, Triethanolamin, Hexandiol, Butandiol und Glycerolmonostearat.

Beispiele für geeignete Thiole sind Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptomethylbutanol und Mercaptohexanol.

15

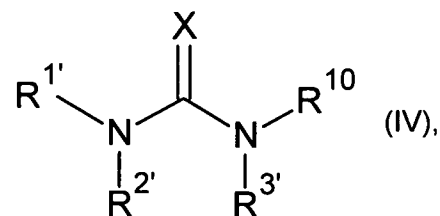
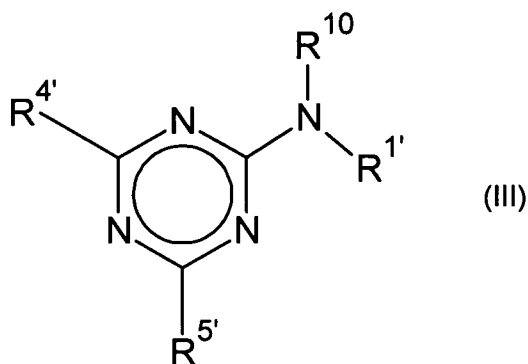
- In einer Variante des Verfahrens reicht es bei kurzkettigen Alkoholen als Edukten für die Derivatisierung, insbesondere Alkylierung, der Ausgangssubstanz aus, den Alkohol im Überschuss einzusetzen, um diesen auch als Lösungsmittel zu nutzen. In einer weiteren Variante werden bei Verwendung von längerkettigen Alkoholen (mehr als 8, 10 oder 12 C-
20 Atome) inerte Lösungsmittel als Lösungsvermittler eingesetzt, um eine bessere Umsetzung zu erreichen. Grundsätzlich können auch Lösungsvermittler bei kurzkettigeren Alkoholen eingesetzt werden, wenn diese beispielsweise stark verzweigt sind und daher eine höhere Viskosität aufweisen. Der Einsatz eines Lösungsvermittlers ist immer dann angebracht, wenn die Mischung ohne Lösungsvermittler nicht mehr rührfähig ist.

25

- Beispiele für derartige Lösungsvermittler sind Tetrahydrofuran, Diethylether, Dimethoxymethan, Dimethoxyethan, Diethoxymethan, Diethoxyethan, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykoldibutylether, Diethylenglykoldiethylether, Dioxan, Benzen, Toluol, Xylen, Mesitylen, Cumen, Chlorbenzen, Pentan, Hexan, Cyclohexan,
30 Heptan, Octan, Acetonitril, Methylacetat, Ethylacetat, Methylbenzoat, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Dimethylimidazolidinon.

In einer Variante ist die gebildete Verbindung ein Triazinderivat der allgemeinen Formel (III) oder Harnstoffderivat der allgemeinen Formel (IV) ist:

35



wobei

- $R^{4'}$ und $R^{5'}$ unabhängig voneinander Q^1 oder einen mit seinem zentralen Stickstoffatom an den Triazinring der Struktur der Formel (III) gebundenen Rest der Formel $R^{6'}-N-R^{7'}$ oder $R^{8'}-N-R^{9'}$ bedeuten, wobei
 - Q^1 ein lineares oder verzweigtes C_1 - C_{30} -Alkyl oder einen cyclischen Substituenten in Form eines C_5 - C_{20} -Cycloalkyls, eines C_5 - C_{20} -Aryls, eines C_1 - C_{20} -alkylsubstituierten C_5 - C_{20} -Aryls oder eines Imids von cyclischen gesättigten Carbonsäuren, wobei das C_1 - C_{30} -Alkyl oder der cyclische Substituent durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-$ und/oder $-OC(O)O-$ unterbrochen sein kann, bedeutet,
- $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ und $R^{9'}$ unabhängig voneinander
 - R^{10} ,
 - H,
 - eine an einen am selben Stickstoffatom des Triazinderivats oder des Harnstoffderivats gebundenen Rest R^{10} gebundene kovalente Bindung, so dass sich eine zyklische Struktur aus dem Stickstoffatom und dem Rest R^{10} ausbildet, oder
 - lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_{20} -Cycloalkyl, C_5 - C_{20} -Aryl, C_1 - C_{20} -alkylsubstituiertes C_5 - C_{20} -Aryl, das jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-$ und/oder $-OC(O)O-$ unterbrochen sein und/oder durch eine oder mehrere Hydroxygruppen und/oder Mercaptogruppen funktionalisiert sein kann, bedeuten,

- R^{10} lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_{20} -Cycloalkyl, C_1 - C_{20} -alkylsubstituiertes C_5 - C_{20} -Aryl, das jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-$ und/oder $-OC(O)O-$ unterbrochen sein und/oder durch eine oder mehrere Hydroxygruppen und/oder Mercaptogruppen funktionalisiert sein kann, bedeutet, wobei durch R^{10} eine zyklische Struktur mit zwei an dasselbe Stickstoffatom der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) gebundenen kovalenten Bindungen ausgebildet sein kann, wobei eine der beiden kovalenten Bindungen durch einen der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 oder R^9 bereitgestellt wird und
- X O oder S bedeutet.

Eine zyklische Struktur durch den Rest R^{10} bildet sich beispielsweise dann, wenn ein Alkohol eingesetzt wird, der mindestens zwei Hydroxylgruppen trägt, die jeweils mit demselben Stickstoffatom der Ausgangsverbindung reagieren.

In einer Variante des Verfahrens kommt mindestens einem Rest, insbesondere mindestens zwei Resten, insbesondere mindestens drei Resten, insbesondere mindestens vier Resten, insbesondere mindestens fünf Resten der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 nur die Bedeutung des Rests R^{10} und insbesondere nicht die Bedeutung H zu. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die entsprechenden Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 in der Ausgangssubstanz einen Wasserstoffrest bedeutet haben. Mit anderen Worten können unterschiedlich viele Aminogruppen der gebildeten Verbindung (beispielsweise eine, zwei oder drei Aminogruppen) voneinander unabhängig unterschiedlich hoch (beispielsweise einfach oder zweifach) mit dem Rest R^{10} substituiert sein.

Durch geeignete Versuchsparameter können beispielsweise im Wesentlichen reine N,N' -Dialkylverbindungen, N,N',N'' -Trialkylverbindungen oder N,N,N',N'' -Tetraalkylverbindungen hergestellt werden. Auch können durch geeignete Versuchsparameter im Wesentlichen reine N,N' -Dihydroxyalkylverbindungen, N,N',N'' -Trihydroxyalkylverbindungen, N,N',N'' -Trihydroxyalkyl- N,N',N'' -trialkylverbindungen, N,N,N',N'' -Tetrahydroxyalkylverbindungen oder N,N,N',N',N'',N'' -Hexahydroxyalkylverbindungen hergestellt werden.

In einer Ausgestaltung ist die gebildete Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend N -Alkylmelamin, N,N' -Dialkylmelamin, N,N',N'' -Trialkylmelamin, N,N,N',N'' -Tetraalkylmelamin, N,N,N',N',N'',N'' -Pentaalkylmelamin und N,N,N',N',N'',N'',N'' -Hexaalkylmelamin.

In einer weiteren Ausgestaltung ist die gebildete Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend N-Alkylharnstoff, N,N'-Dialkylharnstoff, N,N,N'-Trialkylharnstoff und N,N,N',N'-Tetraalkylharnstoff.

5

In einer weiteren Ausgestaltung ist die gebildete Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend N-Alkylthioharnstoff, N,N'-Dialkylthioharnstoff, N,N,N'-Trialkylthioharnstoff und N,N,N',N'-Tetraalkylthioharnstoff.

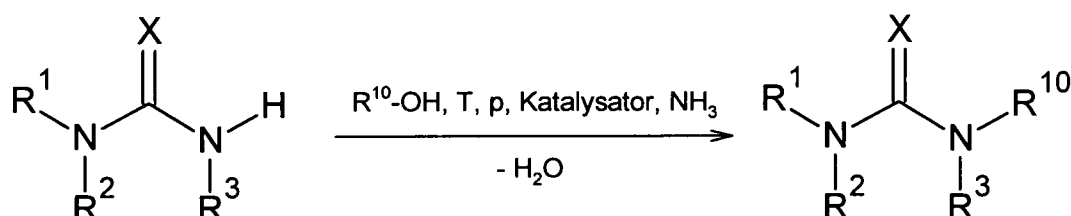
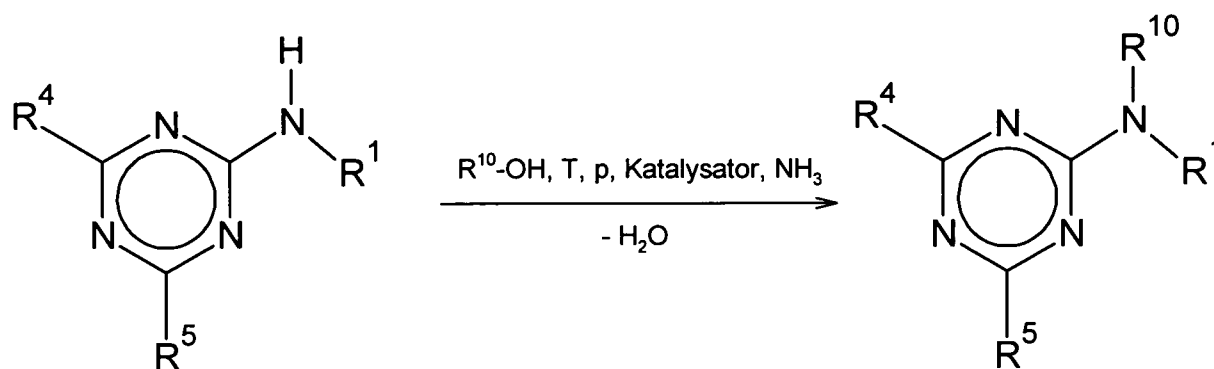
10 In einer alternativen Ausgestaltung ist die gebildete Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend N-Alkylbenzoguanamin, N,N'-Dialkylbenzoguanamin, N,N,N'-Trialkylbenzoguanamin und N,N,N',N'-Tetraalkylbenzoguanamin.

15 In einer weiteren alternativen Ausgestaltung ist die gebildete Verbindung ausgewählt aus der Gruppe N-Alkylacetoguanamin, N,N'-Dialkylacetoguanamin und N,N,N'-Trialkylacetoguanamin und N,N,N',N'-Tetraalkylacetoguanamin.

20 In einer weiteren Ausgestaltung ist die gebildete Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend N-(Hydroxyalkyl)-melamin, N,N'-Di-(hydroxyalkyl)-melamin, N,N',N''-Tris-(hydroxyalkyl)-melamin, N,N,N',N''-Tetra-(hydroxyalkyl)-melamin, N,N,N',N',N''-Penta-(hydroxyalkyl)-melamin und N,N,N',N',N'',N''-Hexa-(hydroxyalkyl)-melamin.

25 Als Alkylrest kommen dabei jeweils insbesondere Methyl-, Ethyl-, Butyl und/oder Hexylreste (oder deren Mischungen) in Betracht, aber auch alle anderen für den Rest R^{10} oben angegeben Bedeutungen. Als Hydroxyalkylrest kommen alle Hydroxygruppen tragenden Reste R^{10} , beispielsweise 2-Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und/oder Hydroxyethoxyethylreste, in Betracht.

30 Anhand der nachfolgenden Reaktionsgleichungen soll eine beispielhafte Ausgestaltung des beanspruchten Verfahrens näher erläutert werden. Dabei bedeuten „T“ eine gegenüber der Raumtemperatur erhöhte Temperatur und „p“ einen gegenüber dem Standardluftdruck erhöhten Druck (besondere Parameterausgestaltungen bzw. Reaktionsbedingungen und Bedeutungen der Reste R^n sind weiter oben erläutert):



5

Durch die Umsetzung der Ausgangssubstanz wird ein an den Stickstoff einer Aminogruppe gebundenes Wasserstoffatom durch den Rest R^{10} aus dem eingesetzten Alkohol ersetzt; es erfolgt eine Derivatisierung der Aminogruppe. Nach Abschluss der Reaktion weist die derivatisierte Aminogruppe zumindest einen von einem Wasserstoffatom verschiedenen Substituenten, nämlich R^{10} , auf. Je nach Reaktionsbedingungen können auch weitere Reste R^n , die zuvor ein Wasserstoffatom darstellten, durch den Rest R^{10} ersetzt werden. Auf diese Weise lassen sich Verbindungen mit unterschiedlich stark substituierten Aminogruppen herstellen.

10

15

Durch die erzielte Reinheit eignen sich die nach diesem Verfahren hergestellten derivatisierten, insbesondere alkylierten, Verbindungen wie beispielsweise alkylierte Aminotriazine und alkylierte Harnstoffe für die Verwendung als Formaldehydharze. Unter dem Begriff „Formaldehydharz“ wird dabei ein Harz aus Formaldehyd und der entsprechenden gebildeten Verbindung verstanden. Diese Formaldehydharze weisen spezielle Eigenschaften hinsichtlich Rheologie, Hydrophilie bzw. Lipophilie und Oberflächeneigenschaften auf. Sie eignen sich insbesondere zur Verwendung im Bereich der Laminatbeschichtung der Holzverarbeitenden Industrie.

20

25

Insbesondere alkylierte Verbindungen wie beispielsweise das symmetrische Trialkylmelamin (N,N',N'' -Trialkylmelamin) eignen sich auch als Vernetzer. Weitere Einsatzgebiete der gebildeten Verbindungen, insbesondere der alkylierten Verbindungen wie beispielsweise den alkylierten Aminotriazinen und den alkylierten Harnstoffen, sind der Bereich der Additive zur

Plastifizierung, der Bereich der Flammenschutzadditive, der Bereich der Comonomere für ein Polyurethan und der Bereich der Agrochemikalien.

- Da durch eine Alkylierung (insbesondere dann, wenn längerkettige Alkylreste an die eine Aminogruppe tragende Ausgangssubstanz gebunden werden) die Hydrophobizität der gebildeten Verbindung gegenüber der Ausgangsverbindung erhöht wird, eignen sich die mit dem beanspruchten Verfahren hergestellten Verbindungen dazu, in einer Mischung mit einem Polyolefin, insbesondere einem Polyethylen (Polyethen) oder Polypropylen (Polypropen), eingesetzt zu werden. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise die Flammschutzeigenschaften oder Oberflächeneigenschaften eines aus der Mischung des Polyolefins und der gebildeten Verbindung bestehenden Gegenstands gegenüber den entsprechenden Eigenschaften eines aus einem unmodifizierten Polyolefin bestehenden Gegenstands verbessern.
- Weitere Details der Erfindung werden anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, wobei das zunächst folgende Vergleichsbeispiel 1 ein Verfahren gemäß dem Stand der Technik mit niedriger Selektivität bezüglich der gebildeten Produkte wiedergibt. Sofern nicht explizit etwas anderes angegeben wird, sind alle Prozentangaben in den Beispielen wie auch in den übrigen Teilen der Beschreibung und den Ansprüchen als Massenprozent zu verstehen.

Herstellung von N,N'-Dimethylmelamin

- Vergleichsbeispiel 1:
- In einem 500ml Rührautoklav werden 5,0 g Melamin, 104 g Methanol und 10,1 g eines Ni/Y-Zeolith Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven wird auf 200°C aufgeheizt. Dabei stellt sich ein Druck von 40 bar ein. Nach 6 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereint und bis zur Trockne eingengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 4,9 g Produkt isoliert, was einer Ausbeute von 81% bezogen auf eingesetztes Melamin entspricht.
- Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 25,7% Melamin, 10,1% N-Methylmelamin, 1,2% N,N-Dimethylmelamin, 1,6% N,N'-

Dimethylmelamin, 8,5% O-Methylmelamin, 9,3% O,O'-Dimethylmelamid und 43,6% Trimethylcyanurat.

Beispiel 1a:

- 5 In einem 500ml Rührautoklav werden 5,0 g Melamin, 205 g Methanol und 10,2 g eines Ni/Y-Zeolith Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 105 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 210°C aufgeheizt. Dabei stellt sich ein Druck von 130 bar ein. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete
- 10 Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereint und bis zur Trockne eingedunstet. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 5,7 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab
- 15 93,6 % N,N'-Dimethylmelamin, 5,0 % N-Methylmelamin und 1,3 % N,N',N''-Trimethylmelamin sowie 0,1 % Trimethylcyanurat.

Beispiel 1b:

- In einem 500ml Rührautoklav werden 5,4 g Melamin, 109 g Methanol und 10,3 g eines
- 20 Ru/Mordenit Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 105 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 200°C aufgeheizt. Dabei stellt sich ein Druck von 120 bar ein. Nach 6 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit
- 25 Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereint und bis zur Trockne eingedunstet. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 6,6 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 62
- 30 % N,N'-Dimethylmelamin, 2,1 % N-Methylmelamin und 35,9 % N,N',N''-Trimethylmelamin.

Herstellung von N,N',N''-Trimethylmelamin

Beispiel 2a:

- 35 In einem 500ml Rührautoklav werden 5,3 g Melamin, 107 g Methanol und 10,4 g eines Ru/BEA Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 100 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf

230°C aufgeheizt. Dabei stellt sich ein Druck von 140 bar ein. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereint und bis zur Trockne eingengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 6,5 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 99% N,N',N''-Trimethylmelamin sowie 1 % N,N,N',N''-Tetramethylmelamin.

10

Beispiel 2b:

In einem 500ml Rührautoklav werden 5,3 g Melamin, 120 g einer 15%igen ammoniakalischen Methanollösung und 10,4 g eines Ru/BEA Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven wird auf 230°C aufgeheizt. Dabei stellt sich ein Druck von 70 bar ein. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereint und bis zur Trockne eingengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 6,7 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 97,6% N,N',N''-Trimethylmelamin sowie 2,4% N,N,N',N''-Tetramethylmelamin.

25 Herstellung von N,N-N',N''-Tetramethylmelamin

Beispiel 3a:

In einem 500ml Rührautoklav werden 5,4 g Melamin, 208 g Methanol und 10,3 g eines Ru/BEA Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 55,5 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 230°C aufgeheizt. Dabei stellt sich ein Druck von 140 bar ein. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und bis zur Trockne eingengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 6,9 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab

72,3% N,N,N',N''-Tetramethylmelamin, 25,8% N,N',N''-Trimethylmelamin sowie 1,1% N,N,N'-Trimethylmelamin und 0,8% N,N,N',N'-Tetramethylmelamin.

Beispiel 3b:

- 5 In einem 500ml Rührautoklav werden 5,1 g eines Gemisches aus 30% N-Methylmelamin, 34% N,N'-Dimethylmelamin und 36% N,N',N''-Trimethylmelamin, 202 g Methanol und 10,4 g eines Ru/BEA Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 60 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 240°C aufgeheizt. Dabei stellt sich ein Druck von 135 bar ein. Nach 4 Stunden Reaktionszeit
- 10 wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und bis zur Trockne eingeeengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 5,4 g Produkt isoliert.
- 15 Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 84,2% N,N,N',N''-Tetramethylmelamin, 15,6% N,N',N''-Trimethylmelamin sowie 0,2% N,N,N',N',N''-Pentamethylmelamin.

20 Herstellung von N,N',N''-Triethylmelamin

Beispiel 4:

- In einem 500ml Rührautoklav werden 5,1 g Melamin, 303 g Ethanol und 10,2 g eines Ni/NiO Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach
- 25 Verschließen des Autoklaven werden 103,8 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 240°C aufgeheizt. Dabei stellt sich ein Druck von 155 bar ein. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung
- 30 werden vereint und bis zur Trockne eingeeengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 7,8 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 94,6% N,N',N''-Triethylmelamin und 5,4% N,N,N',N''-Tetraethylmelamin.

Methylierung von Harnstoff

Beispiel 5:

In einem 500ml Rührautoklav werden 3,0 g Harnstoff, 80 g Methanol und 5 g eines Ru/BEA Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 100 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 200°C aufgeheizt. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereint und bis zur Trockne eingeeengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 3,5 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 84,6% N,N'-Dimethylharnstoff, 3,4% N-Monomethylharnstoff und 12% N,N,N'-Trimethylharnstoff.

Methylierung von Benzoguanamin

Beispiel 6:

In einem 500ml Rührautoklav werden 6,0 g Benzoguanamin, 110 g Methanol und 9,5 g eines Ni/NiO Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 80 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 230°C aufgeheizt. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereint und bis zur Trockne eingeeengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 6,5 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 78,5% N,N'-Dimethylbenzoguanamin, 6,7% N-Monomethylbenzoguanamin und 14,8% N,N,N'-Trimethylbenzoguanamin.

Ethylierung von Acetoguanamin

Beispiel 7:

In einem 500ml Rührautoklav werden 5,6 g Acetoguanamin, 290 g Ethanol und 10,2 g eines Ru/TiO₂ Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 100 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 210°C aufgeheizt. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der

Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und bis zur Trockne eingeeengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 6,5 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 74,8% N,N'-Diethylacetoguanamin und 25,2 % N,N,N'-Triethylacetoguanamin.

Herstellung von Hexylmelamin

Beispiel 8:

In einem 1000ml Rührautoklav werden 5,1 g Melamin, 500 g Hexanol und 10,2 g eines Ni/NiO Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 103,8 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 250°C aufgeheizt. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und bis zur Trockne eingeeengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 7,8 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 55% N,N',N''-Trihexylmelamin, 27% N,N'-Dihexylmelamin und 15% N-Monohexylmelamin sowie 3% Melamin.

Herstellung von Tris-(2-hydroxyethyl)-melamin

Beispiel 9:

In einem 1000ml Rührautoklav werden 5,0 g Melamin, 400 g Ethylenglycol und 9,5 g eines Ru/Mordenit Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 120 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 210°C aufgeheizt. Nach 6 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Wasser bei 100°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und bis zur Trockne eingeeengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 8,1 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC

ergab 64% N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)melamin, 16% N,N'-Di-(2-hydroxyethyl)melamin und 6% N-Mono-(2-hydroxyethyl)melamin sowie 14% N,N,N',N''-Tetra-(2-hydroxyethyl)melamin.

5 Herstellung von N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)-N,N',N''-trimethylmelamin

Beispiel 10:

In einem 1000ml Rührautoklav werden 5,5 g N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)-melamin, 250 g Methanol und 10,2 g eines Ru/Al₂O₃ Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 160 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 200°C aufgeheizt. Nach 6 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) bei 80°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und bis zur Trockne eingeeengt. Das entstehende Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 5,9 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 85% N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)-N,N',N''-trimethylmelamin, 12% N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)-N,N'-dimethylmelamin und 3% N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)-N-monomethylmelamin.

20

Herstellung von Hexa-(2-hydroxyethyl)-melamin

Beispiel 11:

25 In einem 1000ml Rührautoklav werden 5,0 g Melamin, 500 g Ethylenglycol und 10,5 g eines Ru/BEA Katalysators intensiv gemischt, damit der Katalysator nicht zu Boden sinkt. Nach Verschließen des Autoklaven werden 120 g Ammoniak in den Reaktor gedrückt und auf 220°C aufgeheizt. Nach 14 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und der Autoklav abgekühlt und entspannt. Die erkaltete Lösung wird über einen Filter vom Katalysator getrennt. Der Katalysator wird mit Wasser bei 100°C ausgekocht. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und bis zur Trockne eingeeengt. Das entstehende Produkt wird aus Butanol umkristallisiert und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 11,3 g Produkt isoliert. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Produkts mittels quantitativer HPLC ergab 53% N,N,N',N',N'',N''-Hexa-(2-hydroxyethyl)melamin, 18% N,N,N',N',N''-Penta-(2-hydroxyethyl)melamin, 16% N,N,N',N''-Tetra-(2-hydroxyethyl)melamin, 9% N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)-melamin, und 4% N,N'-Di-(2-hydroxyethyl)-melamin.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung mit mindestens einer zumindest einfach
5 substituierten Aminogruppe, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine mindestens eine
Aminogruppe tragende Ausgangssubstanz mit einem Alkohol in einer
Reaktionsmischung in Gegenwart von Ammoniak umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Stoffmengenverhältnis
10 von Ammoniak zu Alkohol 0,1 bis 2, insbesondere 0,5 bis 1,5 und ganz besonders 0,8 bis
1,3 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung bei
15 einem Gesamtdruck von 1 bis 200 bar, insbesondere 40 bis 180 bar und ganz besonders
60 bis 140 bar erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass
die Reaktionsmischung einen Katalysator aufweist.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator ein Metall
und/oder ein Metalloxid aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metall und/oder das
Metalloxid ein Metall aus der 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems aufweist.
25
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der
Katalysator ein Trägermaterial aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trägermaterial ein
30 Zeolith, ein Alumosilikat, ein Alumophosphat, ein Metalloxid, ein Silikat, ein Schichtsilikat,
Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und/oder Kohlenstoff aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der
Katalysator nach erfolgter Umsetzung von der Reaktionsmischung getrennt und weiter
35 verarbeitet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator während der Weiterverarbeitung bei 60 °C bis 120 °C, insbesondere 80 °C bis 100 °C, in einem Lösungsmittel erhitzt wird.

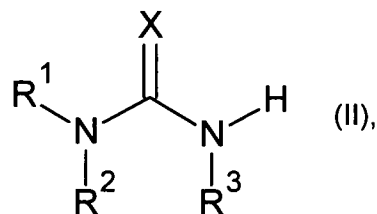
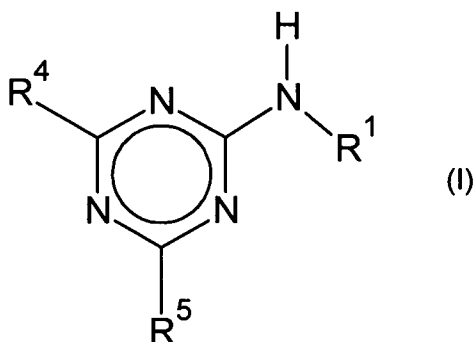
5 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Lösungsmittel Wasser und/oder Aceton aufweist.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 100 °C bis 300 °C, insbesondere 150 °C bis
10 250 °C, insbesondere 180 °C bis 240 °C erfolgt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung während einer Reaktionsdauer von 1 Minute bis 20 Stunden, insbesondere 1 Stunde bis 10 Stunden und ganz besonders 4 Stunden bis 8 Stunden
15 erfolgt.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Ausgangssubstanz ein Triazinderivat der allgemeinen Formel (I) oder ein Harnstoff bzw. Harnstoffderivat der allgemeinen Formel (II) ist:

20



wobei

• R^4 und R^5 unabhängig voneinander Q^1 oder einen mit seinem zentralen Stickstoffatom an den Triazinring der Struktur der Formel (I) gebundenen Rest der
25 Formel R^6-N-R^7 oder R^8-N-R^9 bedeuten, wobei

- Q^1 ein lineares oder verzweigtes C_1 - C_{30} -Alkyl oder einen cyclischen Substituenten in Form eines C_5 - C_{20} -Cycloalkyls, eines C_5 - C_{20} -Aryls, eines C_1 - C_{20} -alkylsubstituierten C_5 - C_{20} -Aryls oder eines Imids von cyclischen gesättigten
30

Carbonsäuren, wobei das C₁-C₃₀-Alkyl oder der cyclische Substituent durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)- und/oder -OC(O)O- unterbrochen sein kann, bedeutet,

5

- R¹, R², R³, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₂₀-Cycloalkyl, C₅-C₂₀-Aryl, C₁-C₂₀-alkylsubstituiertes C₅-C₂₀-Aryl, das jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs -C(O)O-,
10 -OC(O)-, -C(O)- und/oder -OC(O)O- unterbrochen sein und/oder durch eine oder mehrere Hydroxygruppen und/oder Mercaptogruppen funktionalisiert sein kann, bedeuten und

- X O oder S bedeutet.

15

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Alkohol die allgemeine Formel R¹⁰-OH aufweist, wobei

20

R¹⁰ lineares oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₂₀-Cycloalkyl, oder C₁-C₂₀-alkylsubstituiertes C₅-C₂₀-Aryl, das jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)- und/oder -OC(O)O- unterbrochen sein und/oder durch eine oder mehrere Hydroxygruppen und/oder Mercaptogruppen funktionalisiert sein kann, bedeutet.

25

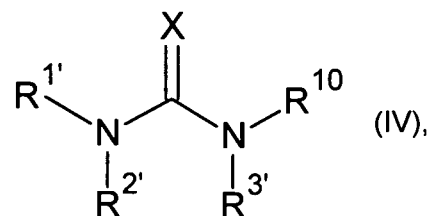
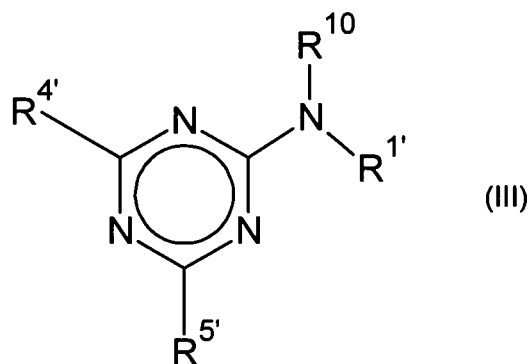
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eine Hydroxylgruppe des Alkohols am Alkylrest und nicht am Arylrest vorliegt, wenn R¹⁰ ein C₁-C₂₀-alkylsubstituiertes C₅-C₂₀-Aryl bedeutet.

30

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Alkohol ein Monoalkohol, ein Polyalkohol oder ein Thiol ist.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die gebildete Verbindung ein Triazinderivat der allgemeinen Formel (III) oder Harnstoffderivat der allgemeinen Formel (IV) ist:

35



wobei

- $R^{4'}$ und $R^{5'}$ unabhängig voneinander Q^1 oder einen mit seinem zentralen Stickstoffatom an den Triazinring der Struktur der Formel (III) gebundenen Rest der Formel $R^{6'}-N-R^{7'}$ oder $R^{8'}-N-R^{9'}$ bedeuten, wobei
 - Q^1 ein lineares oder verzweigtes C_1 - C_{30} -Alkyl oder einen cyclischen Substituenten in Form eines C_5 - C_{20} -Cycloalkyls, eines C_5 - C_{20} -Aryls, eines C_1 - C_{20} -alkylsubstituierten C_5 - C_{20} -Aryls oder eines Imids von cyclischen gesättigten Carbonsäuren, wobei das C_1 - C_{30} -Alkyl oder der cyclische Substituent durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-$ und/oder $-OC(O)O-$ unterbrochen sein kann, bedeutet,
- $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ und $R^{9'}$ unabhängig voneinander
 - R^{10} ,
 - H,
 - eine an einen am selben Stickstoffatom des Triazinderivats oder des Harnstoffderivats gebundenen Rest R^{10} gebundene kovalente Bindung, so dass sich eine zyklische Struktur aus dem Stickstoffatom und dem Rest R^{10} ausbildet, oder
 - lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_{20} -Cycloalkyl, C_5 - C_{20} -Aryl, C_1 - C_{20} -alkylsubstituiertes C_5 - C_{20} -Aryl, das jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)-$ und/oder $-OC(O)O-$ unterbrochen sein und/oder durch eine oder mehrere Hydroxygruppen und/oder Mercaptogruppen funktionalisiert sein kann, bedeuten,

- **R¹⁰** lineares oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₂₀-Cycloalkyl oder C₁-C₂₀-alkylsubstituiertes C₅-C₂₀-Aryl, das jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte Stickstoffatome und/oder durch eine oder mehrere Gruppen des Typs -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)- und/oder -OC(O)O- unterbrochen sein und/oder durch eine oder mehrere Hydroxygruppen und/oder Mercaptogruppen funktionalisiert sein kann, bedeutet, wobei durch **R¹⁰** eine zyklische Struktur mit zwei an dasselbe Stickstoffatom der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) gebundenen kovalenten Bindungen ausgebildet sein kann, wobei eine der beiden kovalenten Bindungen durch einen der Reste **R^{1'}**, **R^{2'}**, **R^{3'}**, **R^{6'}**, **R^{7'}**, **R^{8'}** oder **R^{9'}** bereitgestellt wird und
- **X** O der S bedeutet.

19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens einem Rest, insbesondere mindestens zwei Resten, insbesondere mindestens drei Resten, insbesondere mindestens vier Resten, insbesondere mindestens fünf Resten der Reste **R^{1'}**, **R^{2'}**, **R^{3'}**, **R^{6'}**, **R^{7'}**, **R^{8'}** und **R^{9'}** die Bedeutung des Rests **R¹⁰** zukommt.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die gebildete Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend N,N'-Dialkylmelamin, N,N',N''-Trialkylmelamin und N,N,N',N''-Tetraalkylmelamin.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die gebildete Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend N-Monoalkylharnstoff, N,N'-Dialkylharnstoff und N,N,N'-Trialkylharnstoff.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die gebildete Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend N-Monoalkylthioharnstoff, N,N'-Dialkylthioharnstoff und N,N,N'-Trialkylthioharnstoff.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die gebildete Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend N,N'-Dialkylbenzoguanamin, N,N,N'-Trialkylbenzoguanamin, N,N'-Dialkylacetoguanamin und N,N,N'-Trialkylacetoguanamin.

24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die gebildete Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend N,N'-Di-

(hydroxyalkyl)-melamin, N,N',N''-Tris-(hydroxyalkyl)-melamin, N,N,N',N''-Tetra-(hydroxyalkyl)-melamin, N,N,N',N',N''-Penta-(hydroxyalkyl)-melamin und N,N,N',N',N'',N''-Hexa-(hydroxyalkyl)-melamin.

- 5 25. Verwendung einer mit einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
hergestellten Verbindung zur Herstellung von Oligomeren, Polymeren oder eines
Formaldehydharzes und/oder als Comonomer in Aminoplast-Formaldehyd-Harzen, als
Vernetzer, als Plastifizierungsadditiv, als Comonomer für ein Polyurethan, als
Flammschutzadditiv und/oder als Agrochemikalie.
- 10 26. Verwendung nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Formaldehydharz
als Laminatbeschichtung eingesetzt wird.
- 15 27. Verwendung einer mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24 hergestellten
Verbindung in einer Mischung mit einem Polyolefin, insbesondere einem Polyethylen
oder Polypropylen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/002430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C273/18 C07C275/06 C07D251/18 C07D251/70

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)

C07C C07D

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 0 125 616 A (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO LTD [JP]) 21 November 1984 (1984-11-21) Anspruch 1, Reaktion (b) page 7, line 19 - line 37 Beispiele	1-24
X	EP 0 711 760 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 15 May 1996 (1996-05-15) cited in the application examples 1-19 page 6, line 55 page 2, line 38 page 15, line 20 page 9, line 53 - line 56 ----- -/--	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

25 Juni 2009

Date of mailing of the international search report

03/07/2009

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

Fitz, Wolfgang

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/002430

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 057 821 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 6 December 2000 (2000-12-06) cited in the application Beispiele page 6, line 18 paragraph [0004] paragraph [0056] -----	1-25
X	EP 0 882 720 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 9 December 1998 (1998-12-09) Beispiele page 16, line 22 page 34, line 17 - line 26 page 9, line 40 page 9, line 51 - line 52 -----	1-25
X	WO 03/106558 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT]; RAETZSCH MANFRED [AT]; MACHHERNDL MARKUS []) 24 December 2003 (2003-12-24) abstract Seite 44, Abschnitt 1.3 Seite 52, Abschnitt 32.2 -----	25-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/002430

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0125616	A	21-11-1984	BR 8402227 A	18-12-1984
			CA 1220492 A1	14-04-1987
			DE 3468677 D1	18-02-1988
			JP 1590389 C	30-11-1990
			JP 2016743 B	18-04-1990
			JP 59210050 A	28-11-1984
			SU 1405699 A3	23-06-1988
			US 4578516 A	25-03-1986
EP 0711760	A	15-05-1996	AT 217617 T	15-06-2002
			CA 2167670 A1	02-02-1995
			CN 1127506 A	24-07-1996
			DE 69430629 D1	20-06-2002
			DE 69430629 T2	05-12-2002
			WO 9503287 A1	02-02-1995
			TW 401406 B	11-08-2000
			US 5792867 A	11-08-1998
EP 1057821	A	06-12-2000	AT 267819 T	15-06-2004
			CA 2319219 A1	22-07-1999
			DE 69917607 D1	01-07-2004
			DE 69917607 T2	02-06-2005
			WO 9936411 A1	22-07-1999
			NO 20003679 A	19-09-2000
			US 6307046 B1	23-10-2001
EP 0882720	A	09-12-1998	AT 204572 T	15-09-2001
			AU 704558 B2	29-04-1999
			AU 1173197 A	28-07-1997
			CA 2241525 A1	10-07-1997
			CN 1206409 A	27-01-1999
			DE 69614720 D1	27-09-2001
			DE 69614720 T2	20-06-2002
			WO 9724338 A1	10-07-1997
			NO 982959 A	19-08-1998
			US 6127538 A	03-10-2000
WO 03106558	A	24-12-2003	AU 2003257415 A1	31-12-2003
			CA 2488805 A1	24-12-2003
			EP 1521805 A1	13-04-2005
			US 2006100317 A1	11-05-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002430

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C273/18 C07C275/06 C07D251/18 C07D251/70

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C C07D

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 0 125 616 A (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO LTD [JP]) 21. November 1984 (1984-11-21) Anspruch 1, Reaktion (b) Seite 7, Zeile 19 - Zeile 37 Beispiele	1-24
X	EP 0 711 760 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 15. Mai 1996 (1996-05-15) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-19 Seite 6, Zeile 55 Seite 2, Zeile 38 Seite 15, Zeile 20 Seite 9, Zeile 53 - Zeile 56 ----- -/--	1-25



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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juni 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/07/2009

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

Fitz, Wolfgang

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002430

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 057 821 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 6. Dezember 2000 (2000-12-06) in der Anmeldung erwähnt Beispiele Seite 6, Zeile 18 Absatz [0004] Absatz [0056] -----	1-25
X	EP 0 882 720 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) Beispiele Seite 16, Zeile 22 Seite 34, Zeile 17 - Zeile 26 Seite 9, Zeile 40 Seite 9, Zeile 51 - Zeile 52 -----	1-25
X	WO 03/106558 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT]; RAETZSCH MANFRED [AT]; MACHHERNDL MARKUS []) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) Zusammenfassung Seite 44, Abschnitt 1.3 Seite 52, Abschnitt 32.2 -----	25-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002430

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0125616	A	21-11-1984	BR	8402227 A	18-12-1984
			CA	1220492 A1	14-04-1987
			DE	3468677 D1	18-02-1988
			JP	1590389 C	30-11-1990
			JP	2016743 B	18-04-1990
			JP	59210050 A	28-11-1984
			SU	1405699 A3	23-06-1988
			US	4578516 A	25-03-1986
EP 0711760	A	15-05-1996	AT	217617 T	15-06-2002
			CA	2167670 A1	02-02-1995
			CN	1127506 A	24-07-1996
			DE	69430629 D1	20-06-2002
			DE	69430629 T2	05-12-2002
			WO	9503287 A1	02-02-1995
			TW	401406 B	11-08-2000
			US	5792867 A	11-08-1998
EP 1057821	A	06-12-2000	AT	267819 T	15-06-2004
			CA	2319219 A1	22-07-1999
			DE	69917607 D1	01-07-2004
			DE	69917607 T2	02-06-2005
			WO	9936411 A1	22-07-1999
			NO	20003679 A	19-09-2000
			US	6307046 B1	23-10-2001
EP 0882720	A	09-12-1998	AT	204572 T	15-09-2001
			AU	704558 B2	29-04-1999
			AU	1173197 A	28-07-1997
			CA	2241525 A1	10-07-1997
			CN	1206409 A	27-01-1999
			DE	69614720 D1	27-09-2001
			DE	69614720 T2	20-06-2002
			WO	9724338 A1	10-07-1997
			NO	982959 A	19-08-1998
			US	6127538 A	03-10-2000
WO 03106558	A	24-12-2003	AU	2003257415 A1	31-12-2003
			CA	2488805 A1	24-12-2003
			EP	1521805 A1	13-04-2005
			US	2006100317 A1	11-05-2006