

Brigard & Castro
Abogados

Apartado 3892

Cra. 7 16-56
Bogotá - Colombia S.A.

Tel. Conm. 3802200
Tel./Fax: (57.1) 2827976
(57.1) 3802700

E-Mail: bricas@brigardycastro.com.co

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicacion : 03050554 00000002

Folios: 73

Fecha (AND): 2003-08-08 16:44:18

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLETEN

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REF: AGROLINZ MELAMIN GmbH

Expediente No.03 050.554 - Solicitud de Patente

**Titulada: MATERIAL DE MOLDEO DE AMINO RESINA PARA
PRODUCTOS CON FLEXIBILIDAD MEJORADA Y PRODUCTOS DE
AMINO RESINA CON FLEXIBILIDAD MEJORADA**

**RAMIRO CASTRO DUQUE, vecino de Bogotá, portador de la tarjeta profesional
No. 1003, obrando como apoderado de la sociedad, AGROLINZ MELAMIN GmbH,
me permito anexar al presente escrito los siguientes documentos:**

**1. Copias certificadas por la Oficina Austriaca de Patentes de las dos primeras
solicitudes presentadas para la misma invención, de la cuales REIVINDICAMOS
PRJORIDAD, junto con sus correspondientes traducciones del alemán al castellano.**

De la señora Jefe atentamente,



**RAMIRO CASTRO DUQUE
C.C. No. 170.322 de Bogotá
Código 340
Cra 7 No. 16-56 Piso 9**

**Bogotá, Agosto 08, 2003
CHP/MEV/hsr.**



91236
9A-J^{1/2}
96

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 50,00
Gebührenfrei
gem. § 14, TP 1. Abs. 3
Geb. Ges. 1957 idgF.

Aktenzeichen A 902/2002

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma Agrolinz Melamin GmbH
in A-4021 Linz, St.-Peter-Straße 25,
(Oberösterreich),**

am **14. Juni 2002** eine Patentanmeldung betreffend

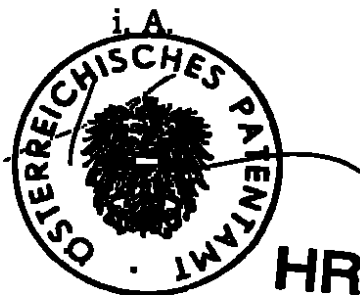
"Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität",

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnungen mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten Beschreibung samt Zeichnungen übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 24. Juni 2003

Der Präsident:



HRNCIR
Fachoberinspektor

A 902/2002**Urtext**

51 Int. Cl. :

AT PATENTSCHRIFT

11 Nr.

-
- (73) **Patentinhaber:** Agrolinz Melamin GmbH
A-4021 Linz, AT
- (54) **Gegenstand :** Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter
Flexibilität
- (61) **Zusatz zu Patent Nr.**
- (66) **Umwandlung aus GM**
- (62) **Ausscheidung aus :**
- (22) (21) **Angemeldet am:**
- (30) **Priorität :**
- (42) **Beginn der Patentdauer :**
Längste mögliche Dauer :
- (45) **Ausgegeben am :**
- (72) **Erfinder :**
- (60) **Abhängigkeit :**
-
- (56) **Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht
gezogen wurden:**

Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität

Die Erfindung betrifft Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Aminoplaste wie Melamin-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Erzeugnissen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen sowie deren geringe Flexibilität.

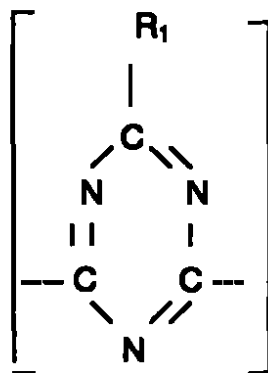
Niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu geringe Schmelzviskosität für diese Verarbeitungsverfahren und können lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Wobcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verl. München 1988, S. 266-274). Fasern, Schäume oder Beschichtungen aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviskosität der Melaminharz-vorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharz-vorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

Bekannte Verfahren zur Verbesserung der Flexibilität von Melaminharzerzeugnissen sind der Zusatz von Polyvinylalkohol bei der Herstellung von Melaminharzfasern durch Verspinnen aus Lösung (DE 23 64 091 B2) oder der Einsatz von Melaminharzen, die mit Alkyldiaminen, Alkoxyalkylaminen bzw. Dicyandiamid modifiziert sind, bei der Herstellung von Post-Forming-Laminaten (WO 96 30 422 A1). Bei der Herstellung der Erzeugnisse verbesserter Flexibilität werden jedoch Melaminharzlösungen eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind Aminoplastformmassen, die sich nach thermo-plastischen Verarbeitungsverfahren zu Erzeugnissen verbesserter Flexibilität verarbeiten lassen.

Die erfindungsgemässe Aufgabe wurde durch Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, gelöst,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

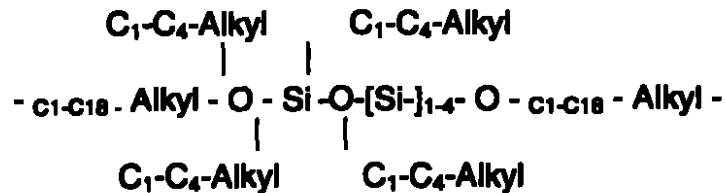
$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-\text{Alkyl}, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Alkyl}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Aryl}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_8-C_{14}-\text{Aryl}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-\text{Alkyl}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

wobei $n = 1$ bis 200;

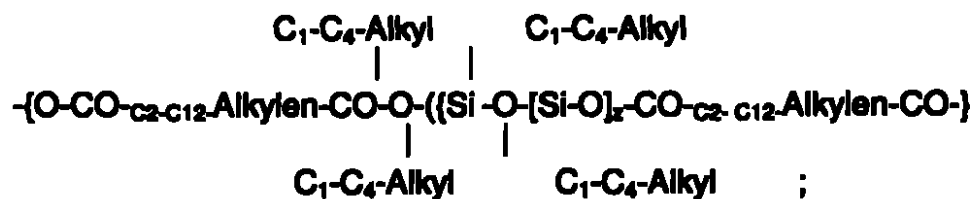
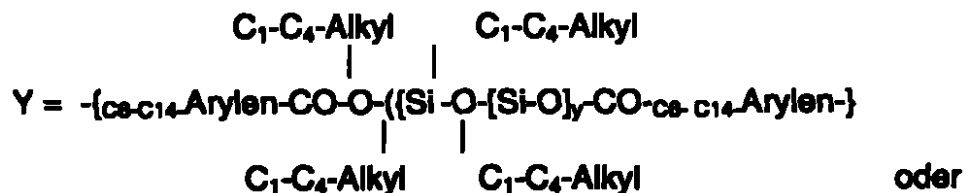
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\{(\text{X})_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\}$,

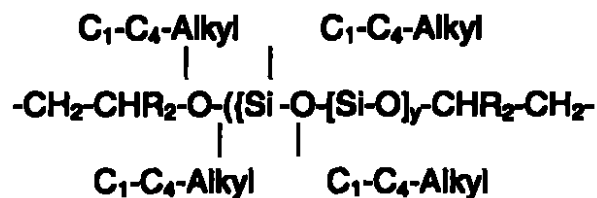
bei denen

$\text{X} = \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{8\text{-C}_{14}}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$ oder
 $-\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{2\text{-C}_{12}}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$;



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $\text{R}_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-C₂-C₄-alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-C₂-C₈-Alkylen-O-C₈-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen- Sequenzen;

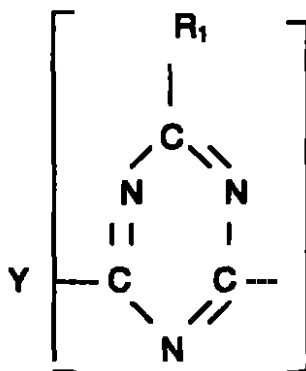
durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäure-anhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diolen vom Typ HO-R₄-OH sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

Die endständigen Triazinsegmente in den Polytriazinethern der erfindungsgemässen Aminoplast-Formmassen sind Triazinsegmente der Struktur



$Y = -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_3, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{OH}$

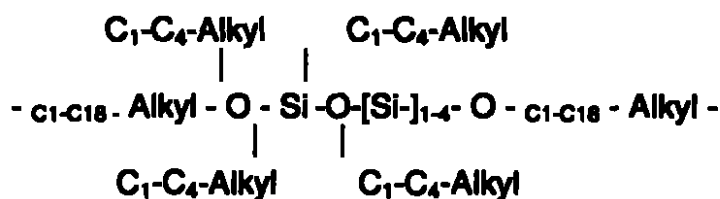
$R_1 = -\text{NH}_2, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_3, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{OH}, -\text{OH}, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$
 $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH-}, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{NH-}, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH-},$

$R_2 = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyl};$

$R_3 = \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}, \text{H};$

$R_4 = \text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkylen}, -\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-,$
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Arylen}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-,$
 $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-, -\text{[CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3\text{)-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3\text{)}\text{]}_n-, -\text{[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-,$
 $-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{-O-CO-C}_8\text{-C}_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n-,$
 $-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{-O-CO-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n-,$
 wobei $n = 1$ bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

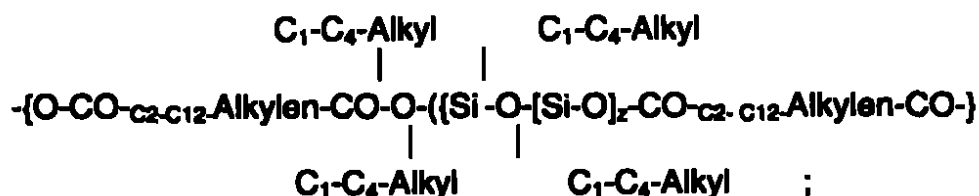


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\text{[(X)}_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{)]}_n-$

bei denen

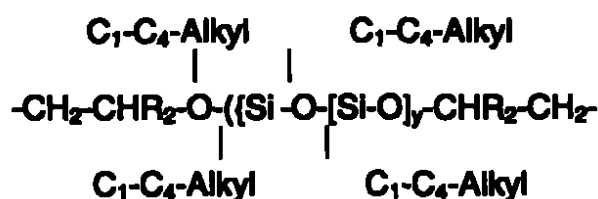
$X = \{(\text{CH}_2)_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_8\text{-C}_{14}\text{-Arylen}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-8}-\}$ oder
 $-\{(\text{CH}_2)_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-8}-\};$

$Y = -\{\text{C}_8\text{-C}_{14}\text{-Arylen}-\text{CO}-\text{O}-\overset{\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}}{\underset{\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}}{\text{[Si-O]}}} \overset{\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}}{\underset{\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}}{\text{[Si-O]}}} \text{-CO-C}_8\text{-C}_{14}\text{-Arylen}-\}$ oder



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

- $\text{C}_2\text{-C}_8$ Alkylen-O- $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ Arylen-O- $\text{C}_2\text{-C}_8$ Alkylen-Sequenzen;

Die Aminoplast-Formmassen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm vorliegen.

Bevorzugt werden als Polytriazinether in den Aminoplast-Formmassen 30- bis 300-Kern-Polytriazinether, die 30 bis 300 Triazinzyklen im Makromolekül enthalten.

In den Aminoplast-Formmassen werden als Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit $R_2 = \text{H}$ bevorzugt.

Die Mischungen aus Polytriazinethern in den Aminoplast-Formmassen können Gemische aus Polytriazinethern mit gleichem oder unterschiedlichem Substituent $R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-, -NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-$ sein.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% enthalten sein können, sind $Al_2O_3, Al(OH)_3, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Ruß, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulosepulver$ und/oder Schalen- und Kermehle wie Erdnussschalenmehl oder Olivenkermehl. Bevorzugt werden als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Illit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorophlogopite und/oder synthetische Smectite.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind C_2-C_{20} -Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C_8-C_{20} -Vinylaromaten.

Beispiele für die C_2-C_{20} -Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-

Methylpenten-1, Methylethyl-penten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C_8 - C_{20} -Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren, α -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Die in den Aminoplast-Formmassen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind bevorzugt partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierten Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C_2 - C_{20} -Olefinen bzw. C_8 - C_{20} -Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C_1 - C_{18} -Monoalkylaminen, C_8 - C_{18} -aromatischen Monoaminen, C_2 - C_{18} -Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C_2 - C_4 -alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C_2 - C_4 -alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C_1 - C_{18} -Monoalkylamine, C_8 - C_{18} -aromatische Monoamine, C_2 - C_{18} -Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C_2 - C_4 -alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C_2 - C_4 -alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Aminoplast-Formmassen aus bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat, oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat

und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/ oder Hexandiisocynat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglycolen als Diolkomponenten mit Molmassen von 2000 bis 30000.

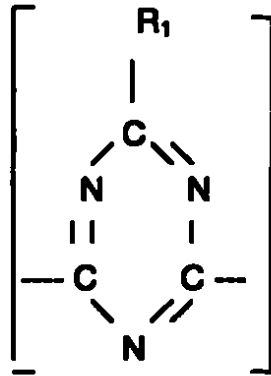
Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat und/oder

Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Die Aminoplast-Formmassen werden erfindungsgemäss nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Mischungen, die aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, \text{Phthallimido-}, \text{Succinimido-}$

$, -NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 \text{ - Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} \text{ - Alkyl, H};$

$R_4 = C_2-C_{18}\text{-Alkylen, } -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2-CH(CH_3)-,$

$-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}\text{-Arylen-O-CH}_2-CH(CH_3)-,$

$-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-,$

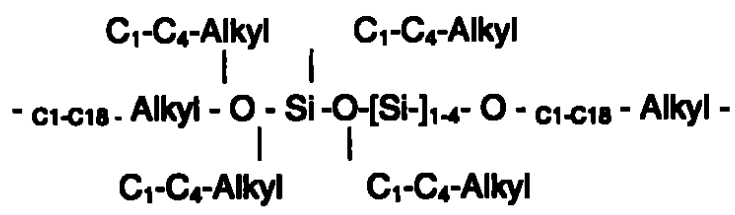
$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_8-C_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n-,$

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n-,$

wobei $n = 1$ bis

200;

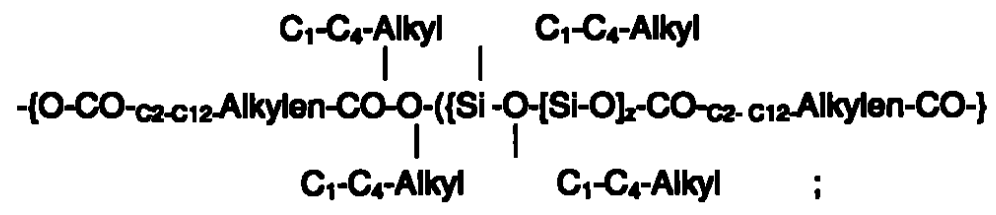
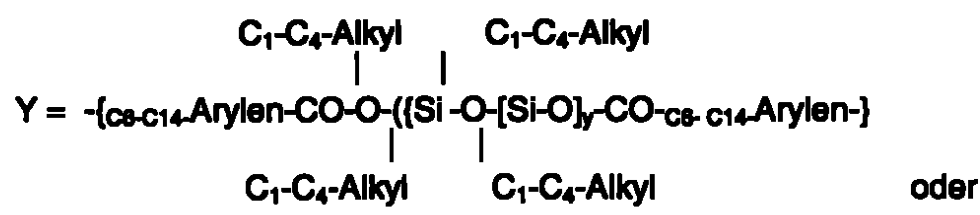
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{-}$,

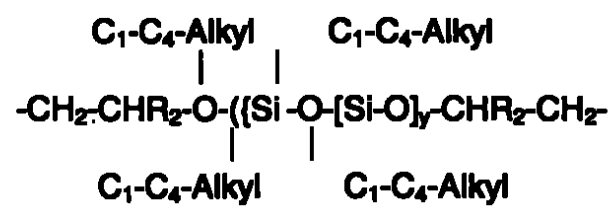
bei denen

$X = \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{8\text{-C}_{14}}\text{Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$ oder
 $\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{2\text{-C}_{12}}\text{Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$;



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
 2-Amino-4,6-di- $\text{C}_{2\text{-C}_4}$ alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Dien vom Typ

-C₂-C₈-Alkyl-O-C₈-C₁₈-Aryl-O-C₂-C₈-Alkyl- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

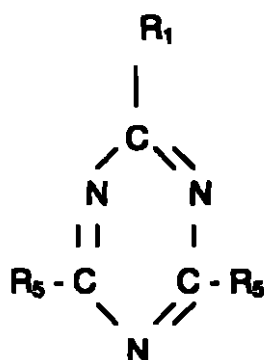
wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diol vom Typ HO-R₄-OH sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Vorkondensate aus C₁-C₈-Aldehyden und Triazinderivaten der Struktur



R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,

R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;

R₅ = -NH-CHR₂-OH

103
~~104~~
 104

durch Umsetzung mit C₁-C₈-Alkoholen in neutralem bis schwach saurem Medium bei 25 bis 150°C und 0,1 bis 5 bar verethert, und die substituierten Triazinderivate bei Verweilzeiten von 5 bis 15 min bei 150 bis 250°C und 0,1 bis 15 bar konditioniert werden, wobei gebildete Salze unter Einhaltung eines pH-Werts von 7 bis 10 abgetrennt werden können, indem die Schmelze der Aminotriazinether bei 70 bis 150°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, C₃- bis C₆-Alkoholen aufgelöst, unlösliche Anteile nach Abkühlung auf 15 bis 40°C abgetrennt, und die zugesetzten C₃- bis C₆-Alkohole bei 70 bis 140°C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden,

- in der zweiten Verfahrensstufe die erhaltenen C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate durch partielle Umetherung mit Diolen vom Typ HO-R₄-OH und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ

O

O

wobei R₄

C₂-C₁₈-Alkylen, -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-,

-[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-,

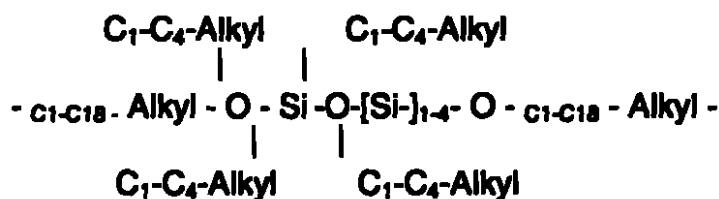
-[O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n-,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,

wobei n = 1 bis 200;

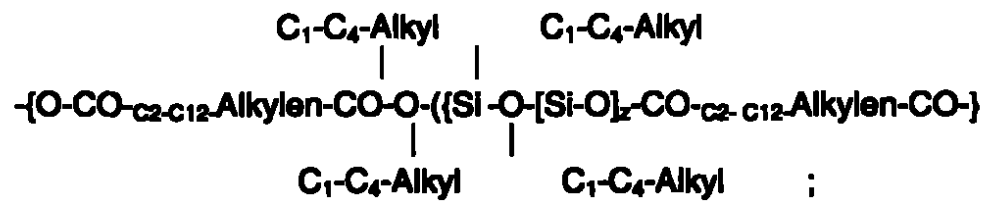
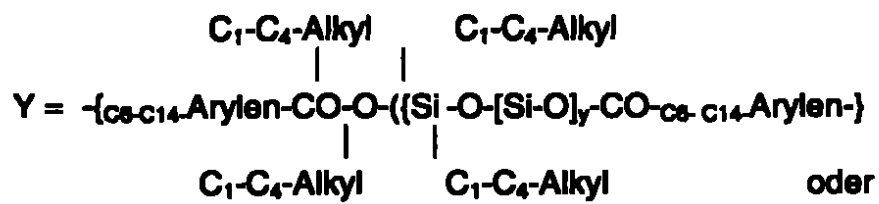
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r- ,

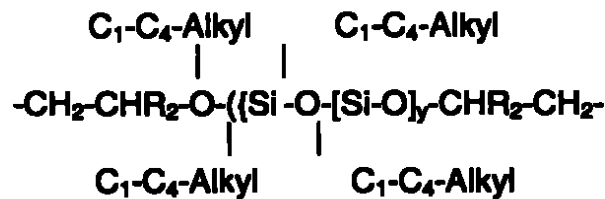
bei denen

X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈} oder



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen
vom Typ

$\text{-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-O-C}_8\text{-C}_{18}\text{-Arylen-O-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-}$ Sequenzen;

und $R_8 = \text{-CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-O-C}_8\text{-C}_{14}\text{-Arylen-O-CH}_2\text{-}$,

bedeuten,

und wobei bei der partielle Umsetzung mit Diolen und/oder Bisepoxiden Mischungen eingesetzt werden können, die bis 70 Masse% $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Alkohole enthalten,

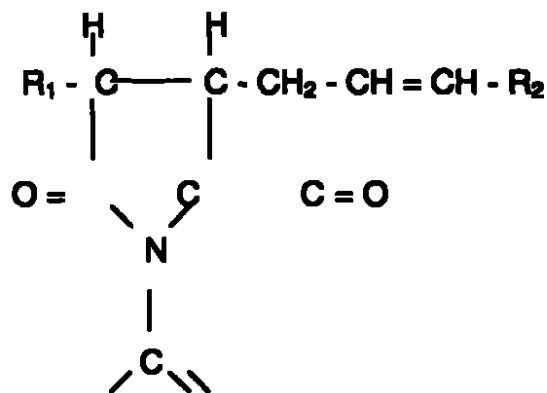
bei Verweilzeiten von 1 bis 60 min. unter Abdestillation von $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkoholen bei 60 bis 250°C /0,05 bis 1 bar in die entsprechenden substituierten Triazinderivate überführt werden, wobei durch das Molverhältnis $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alkyl-oxa-C}_1\text{-C}_8\text{-alkylen-amino-Gruppen}$ / eingesetztes Diol und/oder eingesetztes Bisepoxid von 20 : 1 bis 1,1 : 1 eine partielle Umetherung der $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylethergruppen der $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alkyl-oxa-C}_1\text{-C}_8\text{-alkylen-amino-triazine}$ erzielt wird,

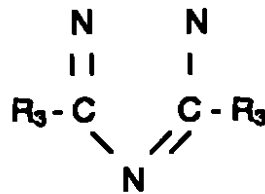
- in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern die erhaltene Schmelze, die veretherte Aminotriazinderivate sowie Anteile an Polytriazinethern und an nichtumgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Diol enthält und weiterhin $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Alkohole enthalten kann, in einen Knetter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis

12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung umgesetzt, und die Polytriazinether ausgetragen und granuliert werden, wobei die Schmelze vor Dosierung in den Knetter einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C unterzogen werden kann, der Schmelze bis zu 75 Masse% Füllstoffe, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Polytriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe zugesetzt werden können, und die Schmelze vor dem Austrag einer Schmelzefiltration unterzogen werden kann.

Die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden sind Vorkondensate, die als C₁-C₈-Aldehyd-Komponenten insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd und/oder Trimethylolacetaldehyd und als Triazinderivat insbesondere Melamin enthalten. Besonders bevorzugt werden Vorkondensate aus Melamin und Formaldehyd mit einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:2,5 bis 1: 3,5.

Geegnerte Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden, die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzt werden können, sind weiterhin Vorkondensate, die als Triazinderivat Melaminharzether, Phthallimido-substituierte Triazine wie N-(4,6-Diamino-(1,3,5-triazin-2-yl)-phthallimid oder Succinimido-substituierte Triazine wie 2,4-Diamino-6-succinimido-1,3,5-triazin enthalten. Als Succinimido-substituierte Triazine sind ebenfalls Alkenyl-substituierte Imidotriazinderivate der Formel





wobei

$\text{R}_1 = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5,$

$\text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{15}\text{-Alkyl}, \text{C}_1\text{-C}_{15}\text{-Alkyloxa}, \text{Cyclopentyl}, \text{Cyclohexyl}, \text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Arylen}, \text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Arylenoxa}, \text{Cyano}, \text{Carboxy}, -[\text{CH}_2]_{1-13} - \text{CH} = \text{CH}_2,$

$\text{R}_3 = -\text{NH}_2, -\text{NH-CHR}_4\text{-OR}_4$

$\text{R}_4 = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyl},$

bedeuten, geeignet.

Beispiele für Alkenyl-substituierte Imidotriazinderivate, bei denen der Substituent $\text{R}_1 = \text{H}$ ist, sind 2-Butenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-Dodecenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin oder 2-Octenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = \text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ bedeuten, sind Ethylenglycol, Butandiol, Octandiol, Dodecandiol und Octadecandiol.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2]_n -$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polyethylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)]_n -$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polypropylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

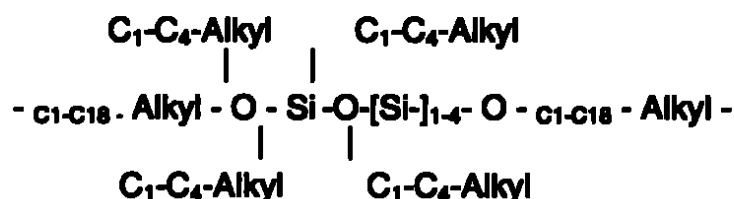
Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2]_n -$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n -$ ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder

Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)-terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diöle vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C_{2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Diöle vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

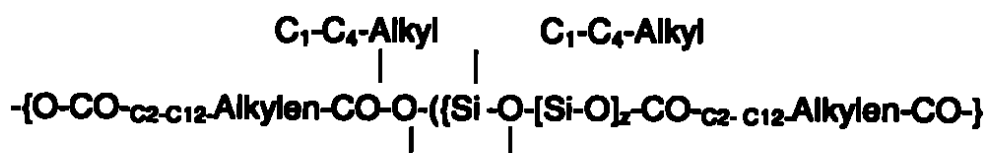
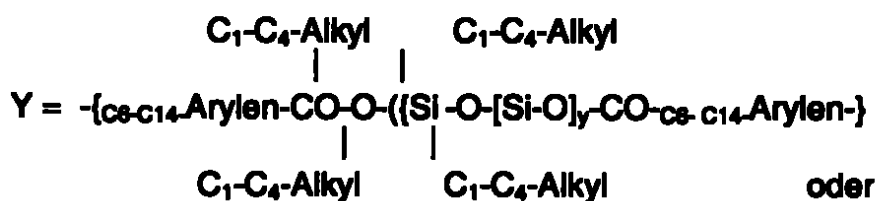


bedeuten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoctyl)tetraethyldisiloxan.

Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Diöle vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]- ist,

bei denen

X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-C_{8-C14}-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈} oder
-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C_{2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈];

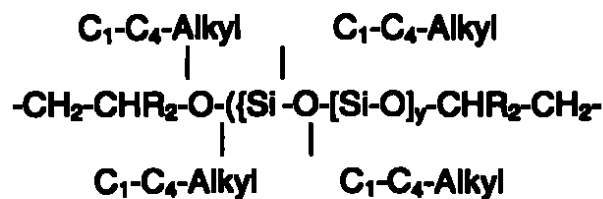


C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkyl ;

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aromatischer C₆-C₁₄-Arylen-dicarbonsäuren wie Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatischer C₂-C₁₂-Alkylendicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pimelinsäure, Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole HO-R₄-OH, bei denen R₄ Polyethersequenzen des Typs



wobei R₂ = H; C₁-C₄-Alkyl und y = 3 bis 50; bedeuten,

sind Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diöle auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-bis(hydroxy-c₂-c₄-alkylenamino)-1,3,5-triazin sind Diöle auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Phenoetherdiole auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diölen vom Typ

Bis(hydroxy-c₂-c₈-Alkylen-O-)C₆-C₁₈-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxidaddukte an Diphenylolpropan.

Neben Diölen als mehrwertige Alkohole können beim erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen ebenfalls dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder vierwertige Alkohole wie Erythrit oder deren

Mischungen mit zweiwertigen Alkoholen eingesetzt werden. Der Umfang der Umsetzung der Hydroxygruppen bei der partiellen Umetherung in der zweiten Verfahrensstufe und der Kondensation in der dritten Verfahrensstufe erfolgt wie bei Einsatz bifunktioneller Alkohole.

Beispiele für Bisepoxide des Typs $\text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{R}_8 - \text{CH} - \text{CH}_2$

$$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$

wobei R_8 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Alkylen}-\text{O}-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_8-\text{C}_{14}-\text{Arylen}-\text{O}-\text{CH}_2-$ bedeuten, sind Ethylenglycoldiglycidether, Octandioldiglycidether, Hydrochinondiglycidether und Diphenylolpropandiglycidether.

Beispiele für C_5 - C_{18} -Alkohole, die in Mischungen mit Diolen und/oder Bisepoxiden in der ersten Verfahrensstufe mit den C_1 - C_4 -alkyl-oxa- C_1 - C_8 -alkylen-amino-substituierten Triazinderivaten umgesetzt werden können, sind Amylalkohol, Hexenylalkohol, Octylalkohol und Stearylalkohol.

Als Reaktoren sind zur Durchführung der ersten Verfahrensstufe Rührreaktoren mit Bodenablass und absteigendem Kühler geeignet. Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind Reaktionstemperaturen im Bereich von 25 bis 120°C bei 0,1 bis 5 bar.

Die Katalyse der Veretherung mit C_1 - C_8 -Alkoholen in der ersten Verfahrensstufe kann als homogene Katalyse in Gegenwart von löslichen ionischen Katalysatoren oder als heterogene Katalyse in Gegenwart von Ionenaustauschern oder Zeolithen durchgeführt werden.

Beispiele für geeignete saure Katalysatoren bei der Veretherung sind Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

109 108
1

Erfolgt die Veretherung in der ersten Verfahrensstufe unter homogener Katalyse mit Salzsäure als saurem Katalysator, so werden für die Neutralisation der Reaktionsmischung bevorzugt alkoholische Lösungen von Alkalimetallhydroxiden eingesetzt. Für die Abtrennung der ausgefallenen Salze sind Drucknutschen geeignet. Die Verdampfung des Restgehalts an C₁-C₈-Alkoholen kann in kontinuierlichen Filmverdampfern mit Austragsschnecke erfolgen.

Beispiele für geeignete Ionenaustauschharze als heterogene Katalysatoren sind chlormethylierte und Trimethylamin-amierte Copolymere aus Styren und Divinylbenzen, sulfonierte Copolymere aus Styren und Divinylbenzen und m-Phenylendiamin-Formaldehyd-Copolymere.

Der Vorteil des Einsatzes von Ionenaustauscherharzen besteht darin, dass bei der heterogenen Katalyse alle Prozessstufen, die die Neutralisation und Abtrennung von Salzen beinhalten, entfallen können.

Eine bevorzugte Variante des Verfahrens zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C₁-C₈-Alkoholen in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.

Beispiele für geeignete Molekularsiebe sind natürliche oder synthetische Zeolithe. Zusätze von mehr als 100 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, an Molekularsieben bei der Veretherung sind von Vorteil, wenn wässrige Lösungen von Melaminharzvorkondensaten eingesetzt werden.

In der zweiten Verfahrensstufe erfolgt die partielle Umsetzung der C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-substituierten Triazinderivate mit Diolen und/oder Bisepoxiden erfindungsgemäss bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 250°C, als Reaktoren sind Fallfilmverdampfer oder Knetzer geeignet.

Der bevorzugte Temperaturbereich für die katalytische partielle Umetherung der C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate in Gegenwart starker Säuren liegt bei Temperaturen im Bereich von 100-175°C.

Bei der thermischen partiellen Umetherung der C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate in der zweiten Verfahrensstufe liegt der bevorzugte Temperaturbereich bei 150-250°C, insbesondere bei 180 bis 230°C.

Beispiele für saure Katalysatoren, die bei der katalytischen Umetherung eingesetzt werden können, sind p-Toluolsulfonsäure und/oder Dicarbonsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid.

Für die partielle Umetherung der verethereten Melaminharzvorkondensate mit Diolen ist es von Vorteil, den pH-Wert des Alkohols auf pH = 2 bis 7 einzustellen.

Werden in der zweiten Verfahrensstufe bei der Aufarbeitung des verethereten Vorkondensats Wasser und nichtumgesetztes Diol und gegebenenfalls weitere nichtumgesetzte Reaktanten aus dem neutralisierten Reaktionsansatz durch Abdestillation abgetrennt, so erfolgt die Abdestillation bevorzugt bei 50 bis 90°C/0,01 bis 0,2 bar.

Durch eine Temperierung der Aminotriazinether bei 70 bis 140°C in der dritten Verfahrensstufe bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast- Formmassen wird eine Kondensation bereits vor Dosierung in den Knetter initiiert.

Als Knetter sind bevorzugt Doppelschneckenextruder L/D = 32-48 mit gegenläufiger Schneckenanordnung und mehreren Entgasungszonen geeignet. Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit einer Zahnradschneckenpumpe in einen Schmelzefilter gefördert werden. Die Überführung der Schmelze in

Granulatpartikel kann in Pastillierungsanlagen durch Dosierung der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der abgelegten Pastillen erfolgen.

Eine bevorzugte Variante der Herstellung von Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe, die aus unterschiedlichen Ausgangsprodukten hergestellt wurden, oder Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe mit nicht umgeetherten C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₆-alkylen-amino-substituierten Triazinderivaten eingesetzt werden.

Der Anteil der Polytriazinether, bei denen die Brückenglieder -NH-CHR₃ - O - CHR₃-NH- bzw. -NH-CHR₃-NH- sind, wird durch die Verweilzeit im Extruder und die Massetemperatur im Extruder in der dritten Verfahrensstufe bestimmt. Bei kurzen Verweilzeiten und niedrigen Massetemperaturen im Extruder werden noch Anteile an Polytriazinethern gebildet, bei denen die Brückenglieder -NH-CHR₃-O-CHR₃-NH- sind. Bei längeren Verweilzeiten und höheren Massetemperaturen im Extruder sind Polytriazinether mit Brückengliedern -NH-CHR₃-O-CHR₃-NH- nicht mehr nachweisbar.

Bevorzugt werden Aminoplast-Formmassen, bei denen die Polytriazinether frei von Brückengliedern -NH-CHR₃-O-CHR₃-NH- sind.

Als bevorzugte technologische Variante können bei dem Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen alle Verfahrensstufen in einem Reaktionsapparat nacheinander durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Reaktionsapparate für diese technologische Variante sind kontinuierliche Knetzer, denen statische Mischer nachgeschaltet sein können.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen können neben Festharzen ebenfalls Lösungen von

Aminoplastvorkondensaten aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden eingesetzt werden, die unmittelbar in einer vorgelagerten Prozessstufe durch Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C₁-C₈-Aldehyden in C₁-C₄-Alkoholen oder Mischungen aus 70 bis 99 Masse% C₁-C₄-Alkoholen und 30 bis 1 Masse% Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart ionischer Katalysatoren, bei 45 bis 90°C und Verweilzeiten von 15 bis 140 min hergestellt worden sind.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemässen Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass sie auf Grund der höheren Schmelzviskosität gegenüber üblichen Triazinderivat-vorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten nach Schmelzeverarbeitungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können und Härte und Flexibilität der daraus hergestellten Erzeugnisse in einem breiten Eigenschaftsbereich einstellbar sind.

Der Anteil an flüchtigen Spaltprodukten während der Aushärtung der erfindungsgemässen Aminoplast-Formmassen aus Polytriazinethern während der Ausformung der Schmelze zum Erzeugnis ist gegenüber üblichen Formmassen auf Basis von niedermolekularen

Aminoplast-Vorkondensaten drastisch reduziert. Dadurch lassen sich aus den Aminoplast-Formmassen bei kurzen Taktzeiten rissfreie Erzeugnisse herstellen.

Bevorzugte Einsatzgebiete der Aminoplast-Formmassen sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen.

Die erfindungsgemässen Aminoplast-Formmassen, insofern sie keine Füllstoffe oder weitere reaktive Polymere enthalten, sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ C₁-C₁₀-Alkoholen, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis 60 Masse% löslich. Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhesiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw.

Dispersionen der Polytriazinether gegenüber den entsprechenden Triazinharz-Vorkondensaten bestehen in der höheren Viskosität und den daraus resultierenden besseren Verlaufeigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht ausgehärteter Zwischenprodukte bei der Faser- oder Schaumherstellung.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert :

Beispiel 1

1.1 Herstellung des veretherten Aminotriazin-Aldehyd-Vorkondensats

Zur Herstellung des Vorkondensats werden in einen 50 l - Rührreaktor, 5,05 kg Melamin, 4,2 kg Paraformaldehyd, 21 g p-Toluolsulfonsäure und 17,9 kg Methanol dosiert. Innerhalb 15 min wird auf 90°C erwärmt und bis zum Erreichen einer klaren Lösung bei dieser Temperatur weiter gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird mit 20% methanolischer KOH auf einen pH von 8,7 eingestellt. Nachfolgend wird die Lösung in einem zweistufigen Verdampfungsschritt bis zu einem Restlösungsmittelgehalt von 10 Masse% eingengt.

1.2 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung der Aminoplast-Formmasse wird als veretherter Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin nach 1.1 und als Diolkomponente Bis(hydroxy-ethyl)terephthalat eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneteter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 32,5 g Bis(hydroxyethyl)terephthalat und 39,5 g 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ geknetet, bis nach einer Reaktionszeit von 6 min ein Drehmoment von 3 Nm erreicht ist. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Der durch HPLC im Reaktionsprodukt ermittelte Gehalt an nicht umgesetztem Bis(hydroxyethyl)terephthalat beträgt 19 Masse%. Die Viskosität der Aminoplast-Formmasse bei 140°C beträgt 300 Pa.s .

1.3 Herstellung von Prepregs und 3D-Profil-Laminaten

Die Herstellung der Prepregs erfolgt über eine Bepulverung von Cellulosevliesen (120g/m², Lenzing AG, Österreich) mit dem fein vermahlenden Polytriazinether nach 1.2 (mittlerer Partikeldurchmesser 0,1 mm) mit anschließender Aufschmelzung des Pulvers im Infrarotstrahlerfeld bei ca. 150°C. Die so hergestellten Prepregs besitzen einen Harzauftrag von ca. 50%.

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profils werden 3 Prepregs plus ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 150°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 180°C erhöht und 15 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 5,6 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2% und eine Schlagzähigkeit von 12,5 kJ/m².

Beispiel 2

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 75 Masse% 2,4,6-Tris-Ethoxymethylamino-1,3,5-triazin und 25 Masse% eines Triazinmethylethers, der aus einem Vorkondensat aus Butyroguanamin/Melamin 1 :5 als Aminotriazinkomponente und Butyraldehyd/Formaldehyd 1:8 als Aldehydkomponente bei einem Aldehyd/Aminotriazin - Verhältnis 3 : 1 hergestellt wurde, eingesetzt. Die Diolkomponente bildet eine Mischung aus 50 Masse% Butandiol und 50 Masse% eines Polypropylenglycols mit einer Molmasse von 500.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messknetter (Fa. Haake Polyabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 175°C werden in die Knetkammer 45 g der Triazinethermischung und 35 g der Mischung der Diolkomponenten dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ 12 min geknetet. Die während der Compoundierung freiwerdende Alkoholmischung wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Nach 10 min werden 5 Masse% Na-Montmorillonit

(Südchemie AG) sowie 5 Masse%, jeweils bezogen auf die Aminotriazinmischung, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) zugegeben und weitere 5 min geknetet. Die Aminoplast-Formmasse wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Beispiel 3

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 20 Masse% 2,4-Bis-methoxymethylamino-6-methyl-1,3,5-triazin und 80 Masse% 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol ein Oligoethylenglycolether auf Basis Pentaerythrit (Simulsol PTKE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

In einem Laborextruder GL 27 D44 (Leistritz) mit Vacuumentgasung, Temperaturprofil

130°C/150°C/190°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/100°C/100°C

werden in den Einzugstrichter mit 1,38 kg/h die Mischung des veretherten Vorkondensats und mittels Seitenstromdosierung in die Einzugszone mit 1,12 kg/h das Diol auf Basis Pentaerythrit gravimetrisch dosiert. In die Zone 8 des Extruders wird über eine Seitenstromdosierung mit 0,1 kg/h ein mit Bernsteinsäure oberflächlich benetzter Natriummontmorillonit (Südchemie, Moosburg Deutschland) zudosiert. Die Extrusion findet bei einem bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3 bis 4 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min^{-1} . Der aus dem Extruder austretende Strang des gefüllten Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Die Aminoplast-Formmasse zeichnet sich durch eine niedrige Viskosität bei 150°C von ca. 100-200 Pas aus.

019942

112 ~~113~~
~~12~~

Beispiele 4 bis 15

Versuchsdurchführung wie Beispiel 1.2, als Diöle werden Simulsol BPLE (Oligoethylen-glycolether von Bisphenol A, Seppic S.A., Paris), Simulsol PTKE (Oligoethylenglycolether von Pentaerythrit, Seppic S.A., Paris), PEG 1000 (Polyethylenglycol, Molmasse rd. 1000, BASF), 1,6 Hexandiol, 1,12 Dodecandiol, PTHF 250 (Polytetrahydrofuran Molmasse 250, BASF Schwarzheide) und 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan eingesetzt :

Beispiel Nr.	Diol	Masse % in Mischg	Temp . [°C]	Reaktionszeit [min] bis 3 Nm	Viskosität [Pa s]/140°C (DMA-Werte)	Restdiolgehalt (HPLC) [Gew.%]
4	Simulsol BPLE	24,1	170	14	300	15 %
5	Simulsol BPLE	24,1	200	~ 5 - 7	800	14 %
6	Simulsol PTKE	24,1	170	13	700	15 %
7	Simulsol PTKE	24,1	200	~ 6 - 8	1000	12 %
8	PEG 1000	39,4	170	15	1200	20 %
9	PEG 1000	39,4	200	~ 6 - 7	1400	17 %
10	1,6-Hexandiol	21,1	170	17	1000	10 %
11	1,6-Hexandiol	7,1	170	14	400	4 %
12	1,12-Dodecandiol	29,1	130 *)	~ 30	400	15 %
13	1,12-Dodecandiol	29,1	120 *)	~ 40	800	12 %
14	PTHF 250	32,8	120 *)	~ 40	1200	20 %
15	1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyl disiloxan	29,5	170	~ 11	300	17 %

* Bei den Beispielen 12 bis 14 wurden 0,1 Masse%, bezogen auf die Summe der Mischungskomponenten, p-Toluolsulfonsäure als Hilfsstoff zugesetzt.

Bei der Umesterung und Kondensation im Knetzer werden 38 bis 59 Masse% des eingesetzten Diols an den Polytriazinether gebunden.

Der Polytriazinether in Beispiel 5 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) $M_n=1800$ und $M_w=22700$. Der Rest $-OCH_3$ -Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 14,5 Masse%, die Viscosität bei 140°C 800 Pa.s

Beispiel 16

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als veretherter Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin nach Beispiel 1 und als Diol der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether findet bei 200°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vacuumentgasung (Lelstritz) bei einem Temperaturprofil von 100°C/130°C/130°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/100°C/100°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2 bis 3 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min^{-1} . In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Der resultierende Aminoplast-Formmasse besitzt eine Viscosität bei 140°C von 250 Pa.s und einen durch HPLC ermittelten Gehalt an nicht umgesetztem Diol von 15 Masse%.

Beispiele 17 bis 30

Versuchsdurchführung wie Beispiel 16, als Dirole werden DGT (Bis(hydroxyethyl)tere-phthalat), Simulsol BPLE (Oligoethylenglycolether von Bisphenol A, Seppic S.A., Paris), Simulsol PTKE (Oligoethylenglycolether von Pentaerythrit, Seppic S.A., Paris), PEG 1000 (Polyethylenglycol, Molmasse rd. 1000, BASF), 1,6 Hexandiol, 1,12 Dodecandiol, PTHF 250 (Polytetrahydrofuran

•

1

[illegible]

Beispiele 18 bis 20

[illegible][illegible][illegible]

Bei- spiel Nr.	Diol	Triazin- ether Masse% in Mischg.	Diol Masse % in Mischg.	Massen durch- satz [kg/h]	Dreh- zahl [min ⁻¹]	Viskosität [Pa s] / 140°C	Restdiolge- halt in Mischg. (HPLC) Masse%
17	DGT	54,8	45,2	5	250	200	18 %
18	Simulsol BPLE	48,6	51,4	2,5	150	1000	20 %
19	Simulsol BPLE	75,9	24,1	5	250	500	12 %
20	Simulsol BPLE	75,9	24,1	2,5	150	700	10 %
21	Simulsol PTKE	75,9	24,1	5	250	800	8 %
22	Simulsol PTKE	75,9	24,1	2,5	150	1000	6 %
23	PEG 1000	60,6	39,4	5	250	900	16 %
24	PEG 1000	60,6	39,4	2,5	150	1100	14%
25	1,6-Hexandiol	78,9	21,1	5	250	700	13 %
26	1,6-Hexandiol	92,9	7,1	2,5	150	800	3 %
27	1,12- Dodecandiol	70,9	29,1	2,5	150	900	12 %
28	1,12- Dodecandiol	70,9	29,1	5	250	600	14 %
29	PTHF 250	67,2	32,8	5	250	1200	17 %
30	1,3- Bis(hydroxybutyl) tetramethyldisilo xan	70,5	29,5	2,5	150	700	13 %

Bei der Umesterung und Kondensation im Extruder werden 38 bis 67 Masse% des eingesetzten Diols an den Polytriazinether gebunden.

Der Polytriazinether in Beispiel 17 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) $M_n=1600$ und $M_w=18500$. Der Rest $-OCH_3$ -Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 14,3 Masse%, die Viscosität bei 140°C 200 Pa.s .

Der Polytriazinether in Beispiel 23 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) $M_n=2900$ und $M_w=145000$. Der Rest $-OCH_3$ -Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 11,2 Masse%, die Viscosität bei 140°C 900 Pa.s .

Beispiel 31

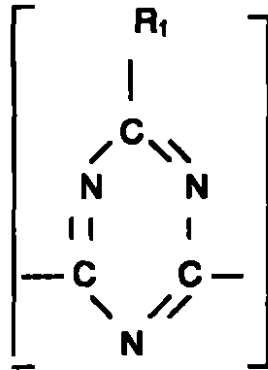
Für die Herstellung der Aminoplast-Formmasse wird ein Vorkondensat mit 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente (Gehalt an $-NH-CH_2$ -Gruppen 1,56 mol/mol Triazin, Gehalt an $-OCH_3$ -Gruppen 1,95 mol/mol Triazin) und als Blsepoxerverbindung Bisphenol-A-diglycidether (Molmasse 340) eingesetzt.

Die Umsetzung mit der Blsepoxerverbindung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneteter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 59 g des Vorkondensats mit 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente dosiert und nach Aufschmelzen des Vorkondensats 13 g Bisphenol-A-diglycidether zudosiert (Verhältnis $-NH-CH_2$ -Gruppen Triazinether / Epoxygruppen Blsepoxerverbindung 5 : 1) und bei einer Drehzahl von 30 min⁻¹ geknetet, bis ein Drehmoment von 3 Nm erreicht ist. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Die Viscosität der Aminoplast-Formmasse bei 140°C beträgt 420 Pa.s .

Patentansprüche

1. Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplast-Formmassen Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -\text{NH}_2, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-R_3, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-R_4-\text{OH}, -\text{OH}, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-}$

$-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-R_4-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH}-, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{NH}-, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH}-,$

$R_2 = \text{H}, \text{C}_1-\text{C}_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = \text{C}_1-\text{C}_{18} - \text{Alkyl}, \text{H};$

$R_4 = \text{C}_2-\text{C}_{18}-\text{Alkylen}, -\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Alkylen}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-,$

$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Arylen}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-,$

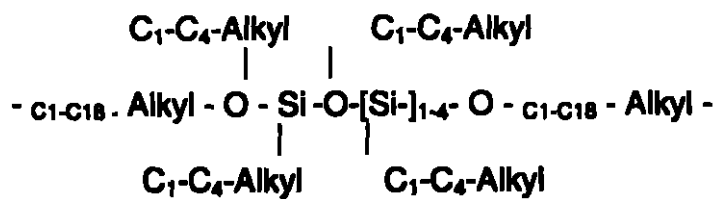
$-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-, -\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{]}_n-, -\text{[O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-,$

$-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6-\text{C}_{14}-\text{Arylen}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n-,$

$-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Alkylen}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n-,$

wobei $n = 1$ bis 200;

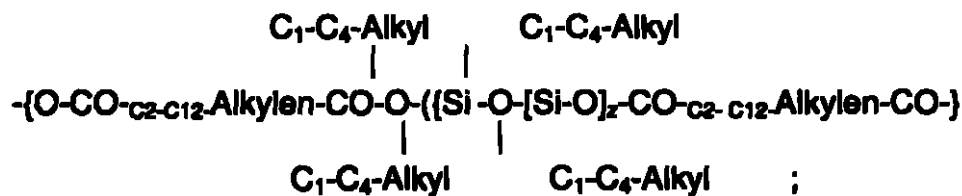
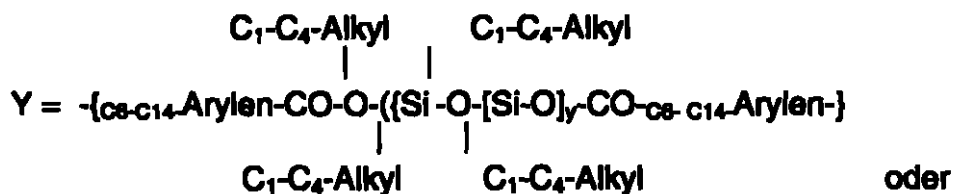
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{-}$,

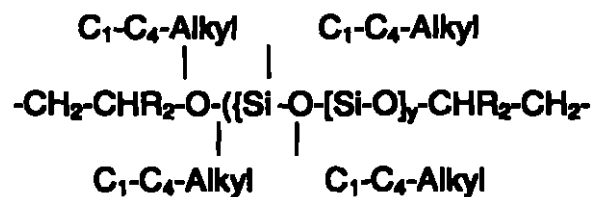
bei denen

$X = \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{8\text{-C}_{14}}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$ oder
 $\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{2\text{-C}_{12}}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\};$



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
 2-Amino-4,6-di- $\text{C}_{2\text{-C}_4}$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-C₂-C₈-Alkylen-O-C₈-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen- Sequenzen;

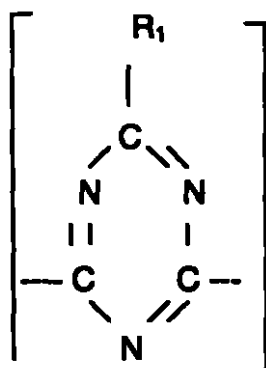
durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)-acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R₄-OH sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

2. Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polytriazinether 30- bis 300-Kern-Polytriazinether sind.
3. Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit R₂ = H sind.
4. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CH(R_2)-O-R_3, -NH-CH(R_2)-O-R_4-OH, -OH, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-}$

$-NH-CH(R_2)-O-R_4-O-CH(R_2)-NH-, -NH-CH(R_2)-NH-, -NH-CH(R_2)-O-CH(R_2)-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-\text{Alkylen}, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Alkylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$

$-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Arylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$

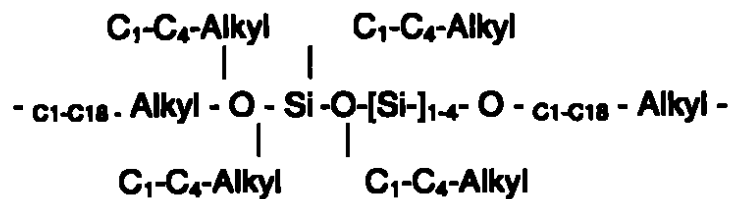
$-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-,$

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_8-C_{14}-\text{Arylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-\text{Alkylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

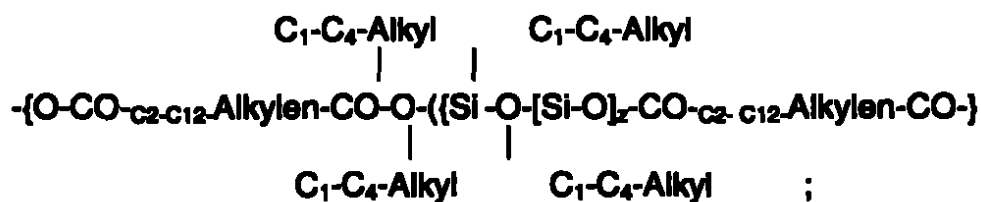
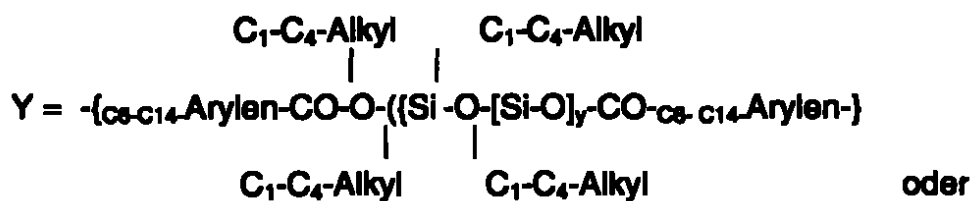
wobei $n = 1$ bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



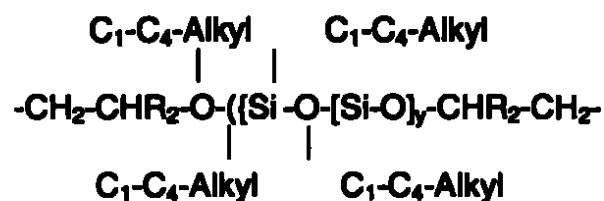
- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\{(\text{X})_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\}$,

bei denen



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $\text{R}_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_{2\text{-C}_4}$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-C₂-C₈-Alkylen-O-C₈-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

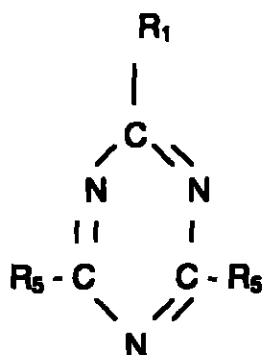
wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)-acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R₄-OH, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Vorkondensate aus C₁-C₈-Aldehyden und Triazinderivaten der Struktur



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

$R_5 = -NH-CHR_2-OH$

durch Umsetzung mit C_1-C_8 -Alkoholen in neutralem bis schwach saurem Medium bei 25 bis 150°C und 0,1 bis 5 bar verethert, und die substituierten Triazinderivate bei Verweilzeiten von 5 bis 15 min bei 150 bis 250°C und 0,1 bis 15 bar konditioniert werden, wobei gebildete Salze unter Einhaltung eines pH-Werts von 7 bis 10 abgetrennt werden können, indem die Schmelze der Aminotriazinether bei 70 bis 150°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, C_3- bis C_8 -Alkoholen aufgelöst, unlösliche Anteile nach Abkühlung auf 15 bis 40°C abgetrennt, und die zugesetzten C_3- bis C_8 -Alkohole bei 70 bis 140°C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden,

- in der zweiten Verfahrensstufe die erhaltenen C_1-C_8 -alkyl-oxa- C_1-C_8 -alkylen-amino- substituierten Triazinderivate durch partielle Umetherung mit Diolen vom Typ $HO-R_4-OH$ und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ $H_2C-CH-R_6-CH-CH_2$

O

O

wobei R_4

C_2-C_{18} -Alkylen, $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$,

$-[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$,

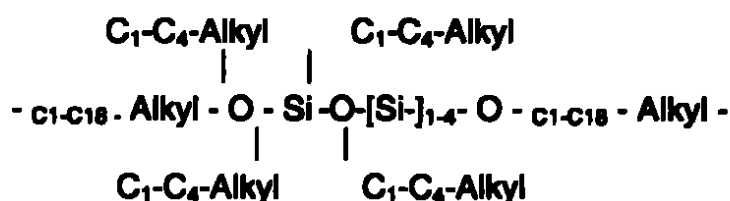
$-[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-$,

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_8-C_{14}$ -Arylen- $CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$,

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}$ -Alkylen- $CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$,

wobei $n = 1$ bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r-$,

bei denen

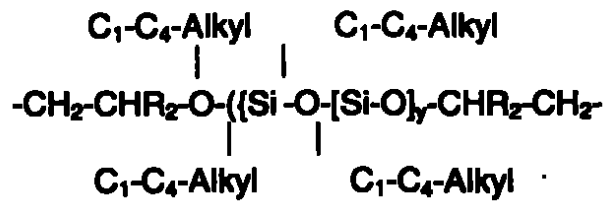
$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_8-C_{14}\text{-Arylen-}CO-O-(CH_2)_{2-8}\}$ oder
 $-(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}\text{-Alkylen-}CO-O-(CH_2)_{2-8}-$;

$Y = -\{C_8-C_{14}\text{-Arylen-}CO-O-\overset{\overset{C_1-C_4\text{-Alkyl}}{|}}{\underset{\underset{C_1-C_4\text{-Alkyl}}{|}}{(Si-O[Si-O]_r-CO-C_8-C_{14}\text{-Arylen-})}}\}$
 oder

$-(O-CO-C_2-C_{12}\text{-Alkylen-}CO-O-\overset{\overset{C_1-C_4\text{-Alkyl}}{|}}{\underset{\underset{C_1-C_4\text{-Alkyl}}{|}}{(Si-O[Si-O]_r-CO-C_2-C_{12}\text{-Alkylen-}CO-)}}\}$
 ;

$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen-O- $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ -Arylen-O- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen- Sequenzen;

und $R_8 = \text{-CH}_2\text{-O-}\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-O-}\text{C}_8\text{-C}_{14}\text{-Arylen-O-CH}_2\text{-}$,

bedeuten,

und wobei bei der partielle Umsetzung mit Diolen und/oder Bisepoxiden Mischungen eingesetzt werden können, die bis 70 Masse% $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Alkohole enthalten,

bei Verweilzeiten von 1 bis 60 min. unter Abdestillation von $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkoholen bei 60 bis 250°C /0,05 bis 1 bar in die entsprechenden substituierten Triazinderivate überführt werden, wobei durch das Molverhältnis $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alkyl-oxa- $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alkylen-amino-Gruppen / eingesetztes Diol und/oder eingesetztes Bisepoxid von 20 : 1 bis 1,1 : 1 eine partielle Umetherung der $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylethergruppen der $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alkyl-oxa- $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alkylen-amino-triazine erzielt wird,

- in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern die erhaltene Schmelze, die veretherte Aminotriazinderivate sowie Anteile an Polytriazinethern und an nichtumgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Diol enthält und weiterhin $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Alkohole enthalten kann, in einen Kneter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis

12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung umgesetzt, und die Polytriazinether ausgetragen und granuliert werden, wobei die Schmelze vor Dosierung in den Knetter einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C unterzogen werden kann, der Schmelze bis zu 75 Masse% Füllstoffe, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Polytriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe zugesetzt werden können, und die Schmelze vor dem Austrag einer Schmelzefiltration unterzogen werden kann.

5. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Katalysatoren und/oder zur Neutralisation des Reaktionsansatzes anorganische oder organische Säuren, Basen, Ionenaustauschharze und/oder saure Zeolithe eingesetzt werden.
6. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C₁-C₈-Alkoholen in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Verfahrensstufe die partielle Umetherung der C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-substituierten Triazinderivate katalytisch in Gegenwart starker Säuren bei Temperaturen im Bereich von 100-175°C durchgeführt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Verfahrensstufe die partielle Umetherung der C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-substituierten

Triazinderivate thermisch bei Temperaturen im Bereich von 150-250°C durchgeführt wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe unterschiedlicher Ausgangsprodukte oder Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe mit nicht umgeetherten C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivaten eingesetzt werden.
10. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass alle Verfahrensstufen in einem Reaktionsapparat nacheinander durchgeführt werden.
11. Verwendung von Aminoplast-Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Schmelzverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen, sowie zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern.

Zusammenfassung

Aminoplast-Formmassen bestehen aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern, in denen die Triazinringe überwiegend durch Brückenglieder vom Typ $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ und $\text{-NH-CHR}_2\text{-NH-}$ verknüpft sind, wobei

$\text{R}_2 = \text{H, C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyl}$;

$\text{R}_4 = \text{C}_2\text{-C}_{16}\text{-Alkyl}$, $\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkyl-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$,

$\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Aryl-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$,

$\text{-[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-}$, $\text{-[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}]_n\text{-}$, $\text{-[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-}$,

$\text{-[(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{-O-CO-C}_8\text{-C}_{14}\text{-Aryl-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n\text{-}$,

$\text{-[(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{-O-CO-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkyl-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n\text{-}$,

wobei $n = 1$ bis 200;

Siloxangruppen enthaltende Sequenzen,

Sequenzen auf Basis von Alkylnoxidaddukten des Melamins,

Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und Diolen,

bedeuten,

und wobei die Formmassen bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 20 Masse% Diöle sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

Die Aminoplast-Formmassen lassen sich nach üblichen Verfahren der Schmelzverarbeitung verarbeiten und können als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen eingesetzt werden.

122 125

OFICINA AUSTRIACA DE PATENTES

A-1200 Viena, Dresdner StraÙe 87

Impuesto 50,00 EUROS

Artículo 14, TP 1, Inciso 3

Ley de Impuestos 1957 idgF

Referencia A 902/2002

La Oficina Austriaca de Patentes certifica que la compaa

Agrolinz Melamin GmbH

domiciliada en A-4021 Linz, St.-Peter-StraÙe 25

(Alta Austria)

presentó el día 14 de Junio del 2002 una solicitud de patente
titulada

"Masas moldeadas de aminoplásticos

para productos de flexibilidad mejorada",

y que la descripción adjunta concuerda con la descripción ori-
ginal que fue presentada simultáneamente con esta solicitud de
patente.

Oficina Austriaca de Patentes

Viena, 24 de Junio del 2003

El Presidente

En representación

HRNCIR, Inspector Superior (Firma y Sello Oficial)

124
123
X
2

A 902/2002

Texto Original

Clase Internacional: -

MEMORIA DE PATENTE AUSTRIACA

No.: -

Titular de la patente: Agrolinz Melamin GmbH

A-4021 Linz, Austria

Objeto: Masas moldeadas de aminoplásticos para
productos de flexibilidad mejorada

Adición a la patente No.: -

Transformación de GM: -

Separación de: -

Solicitada el: -

Prioridad: -

Inicio de la patente: -

Máxima duración posible: -

Otorgada el: -

Inventor: -

Dependencia: -

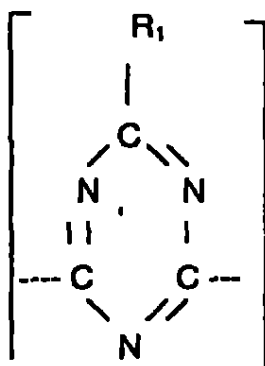
Objeciones tomadas en consideración para la evaluación de la
patentabilidad: -

124 ~~125~~

Reivindicaciones de patente

1. Masas moldeadas de aminoplásticos para productos de flexibilidad mejorada, caracterizadas porque las masas moldeadas de aminoplásticos consisten en mezclas de éteres de politriazina de 20 a 1.000 núcleos,

para lo cual en los éteres de politriazina



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, ftalimido-,$
 $succinimido-, -NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-$
 $O-CHR_2-NH-,$

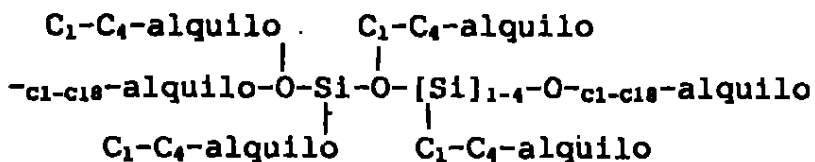
$R_2 = H, C_1-C_7\text{-alquilo};$

$R_3 = C_1-C_{18}\text{-alquilo}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}\text{-alquilenos}, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}\text{-alquilenos-O-CH}_2-$
 $CH(CH_3)-, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}\text{-arilenos-O-CH}_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n,$
 $-[-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n,$
 $-[(CH_2)_{2-8}O-CO-C_6-C_{14}\text{-arilenos-CO-O-(CH}_2)_{2-8}-]_n,$
 $-[(CH_2)_{2-8}O-CO-C_6-C_{14}\text{-alquilenos-CO-O-(CH}_2)_{2-8}-]_n,$

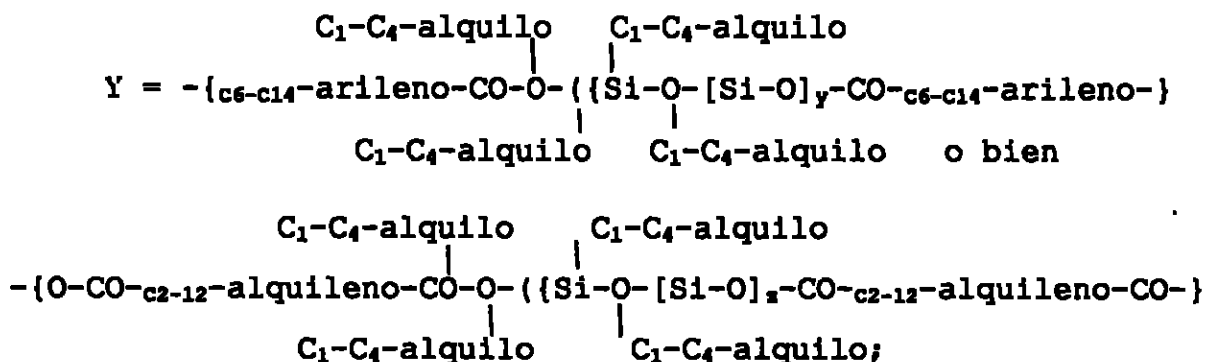
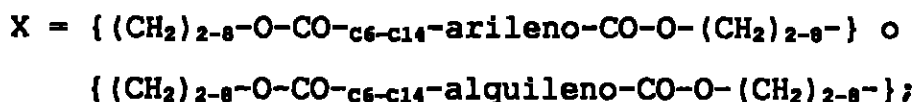
en donde $n = 1$ a $20;$

- secuencias contenedoras de grupos siloxano del tipo



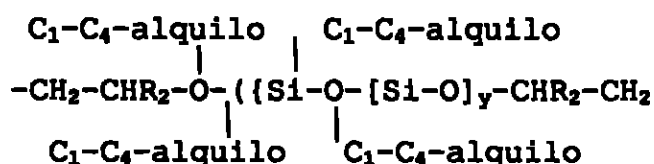
-secuencias de poliéster contenedoras de grupos siloxano del tipo $-[(X)_x-O-CO-(Y)_y-CO-O-(X)_x]-,$
 en las cuales

125
126
X



$r = 1 \text{ a } 70; \quad s = 1 \text{ a } 70; \quad y = 3 \text{ a } 50;$

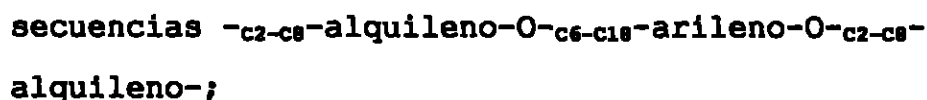
-secuencias de poliéter contenedoras de grupos siloxano del tipo



para lo cual $R_2 = \text{H}, \text{C}_1-\text{C}_4-\text{alquilo}; y = 3 \text{ a } 50;$

- secuencias sobre la base de aductos de óxido de alquilenno de la melamina del tipo secuencias 2-amino-4,6-di-c2-c4-alquilenamino-1,3,5-triazina;

-secuencias de éter fenólico sobre la base de fenoles bivalentes y C_2-C_8 -dioles del tipo



los segmentos de triazina están enlazados mediante miembros puente $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$ y $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$, así como eventualmente también $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$ a éteres de politriazina de 20 a 1.000 núcleos con estructura lineal y/o ramificada, para lo cual en los éteres de politriazina la proporción molar de los sustituyentes $R_3:R_4 = 20:1 \text{ a } 1:20$, el porcentaje de enlaces de los segmentos de triazina mediante miembros puente $-\text{NH}-\text{CHR}_3-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-\text{CHR}_3-\text{NH}-$ es de 5 a 95% de mol, y para lo cual las masas moldeadas de aminoplásticos pueden contener hasta 75% de masa en ingredientes de relleno, hasta

126 ~~127~~ ~~128~~

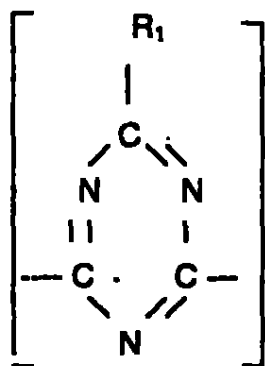
50% de masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido de ácido maleínico, copolímeros modificados de anhídrido de ácido maleínico, poli(met)-acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretano, hasta 20% de masa de dioles del tipo $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, así como también hasta 2% de masa de estabilizadores, absorbentes de rayos ultravioleta y/o sustancias auxiliares.

2. Masas moldeadas de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los éteres de politriazina son éteres de politriazina de 30 a 300 núcleos.

3. Masas moldeadas de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque los éteres de politriazina en las mezclas son éteres de politriazina con $R_2 = \text{H}$.

4. Procedimiento para la elaboración de masas moldeadas de aminoplásticos, caracterizado porque las masas moldeadas de aminoplásticos, las cuales consisten en mezclas de éteres fundibles de politriazina de 20 a 1.000 núcleos,

para lo cual en los éteres de politriazina



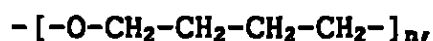
$R_1 = -\text{NH}_2$, $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_3$, $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-OH}$, $-\text{OH}$, ftalímido-, succinímido-, $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$, $-\text{NH-CHR}_2\text{-NH-}$, $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$,

$R_2 = \text{H}$, $\text{C}_1\text{-C}_7\text{-alquilo}$;

$R_3 = \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-alquilo}$, I;

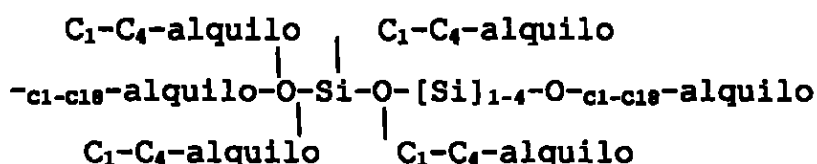
$R_4 = \text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-alquilenos}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-}\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-alquilenos-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-}\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-arilenos-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$,

127 128
37

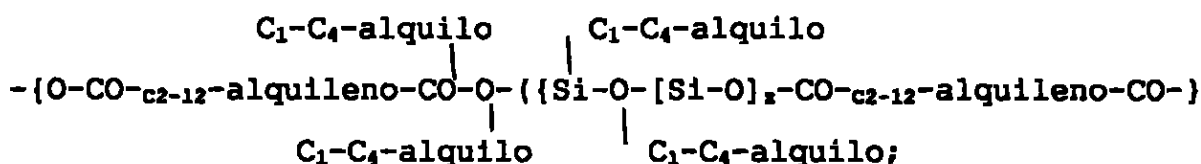
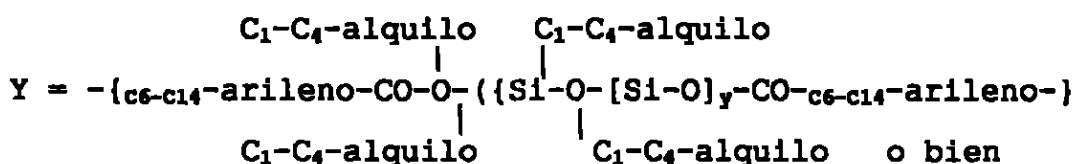


en donde $n = 1$ a 20 ;

- secuencias contenedoras de grupos siloxano del tipo

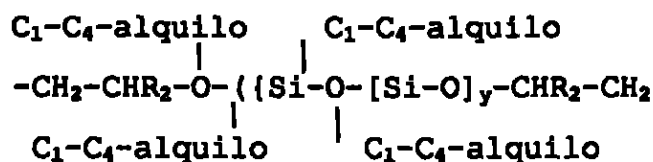


-secuencias de poliéster contenedoras de grupos siloxano del tipo $-[(X)_r-\text{O}-\text{CO}-(Y)_s-\text{CO}-\text{O}-(X)_r]-$, en las cuales



$r = 1$ a 70 ; $s = 1$ a 70 ; $y = 3$ a 50 ;

-secuencias de poliéter contenedoras de grupos siloxano del tipo



para lo cual $R_2 = \text{H}$, $\text{C}_1-\text{C}_4-\text{alquilo}$; $y = 3$ a 50 ;

- secuencias sobre la base de aductos de óxido de alquileneno de la melamina del tipo secuencias



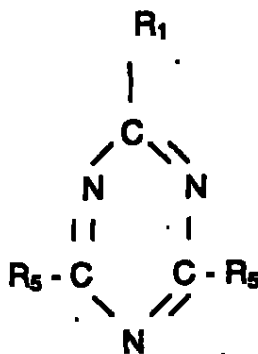
-secuencias de éter fenólico sobre la base de fenoles bivalentes y C_2-C_8 -dioles del tipo

729
128

secuencias $-C_2-C_6-$ alquilenos- $O-C_6-C_18-$ arileno- $O-C_2-C_6-$ alquilenos;

los segmentos de triazina están enlazados mediante miembros puente $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-$ y $-NH-CHR_2-NH-$, así como eventualmente también $-NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-$ a éteres de politriazina de 4 a 1.000 núcleos con estructura lineal y/o ramificada, para lo cual en los éteres de politriazina la proporción molar de los substituyentes $R_3:R_4 = 20:1$ a $1:20$, el porcentaje de enlaces de los segmentos de triazina mediante miembros puente $-NH-CHR_3-O-R_4-O-CHR_3-NH-$ es de 5 a 95% de mol, y para lo cual las masas moldeadas de aminoplásticos pueden contener hasta 75% de masa en ingredientes de relleno, hasta 50% de masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido de ácido maleínico, copolímeros modificados de anhídrido de ácido maleínico, poli(met)-acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretano, hasta 20% de masa de dioles del tipo $HO-R_4-OH$, así como también hasta 2% de masa de estabilizadores, absorbentes de rayos ultravioleta y/o sustancias auxiliares, son elaborados de acuerdo con un procedimiento de varios pasos en el cual

- en el primer paso del procedimiento precondensados de C_1-C_6 -aldehidos y derivados de triazina de la estructura



$R_1 = NH_2, -NH-CHR_2-OH, -OH, ftalimido-, succinimido-,$

$R_2 = H, C_1-C_7-$ alquilo;

$R_5 = -NH-CHR_2-OH;$

130
129 27

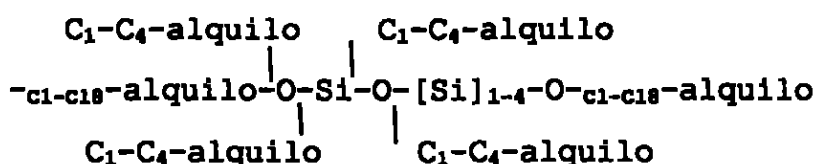
se eterifican mediante reacción con C₁-C₈-alcoholes en un medio que va de neutral hasta levemente ácido a una temperatura de 25 a 150°C y una presión de 0,1 a 5 bar, y los derivados de triazina substituidos se acondicionan en tiempos de tratamiento de 5 a 15 minutos a una temperatura de 150 a 250°C y 0,1 a 15 bar, para lo cual pueden ser separadas las sales formadas manteniendo un valor pH de 7 a 10, disolviendo la masa fundida de los éteres de aminotriazina a una temperatura de 70 a 150°C en 70 a 150% de masa (respecto a los éteres de aminotriazina) de C₃- a C₆-alcoholes, separando las partes insolubles luego de enfriamiento a una temperatura de 15 a 40°C, y los C₃- a C₆-alcoholes son evaporados a una temperatura de 70 a 140°C hasta un contenido restante de 5 a 20% de masa;

- en el segundo paso del procedimiento los derivados de triazina substituidos por C₁-C₈-alquil-oxa-C₁-C₈-alquilenamino son transformados en los correspondientes derivados de triazina substituidos mediante transesterificación parcial con dioles del tipo HO-R₄-OH y/o mediante reacción parcial con bisepóxidos del tipo H₂-CH-R₅-CH-CH₂ en tiempos de tratamiento de 1 a 60 minutos con destilación de C₁-C₈-alcoholes a una temperatura de 60 a 250°C y una presión de 0,01 a 1 bar

para lo cual R₄ significa

R₄ = C₂-C₁₈-alquileo, -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n,
 -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n,
 -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n,
 -[(CH₂)₂₋₈O-CO-C₆-C₁₄-arileno-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n,
 -[(CH₂)₂₋₈O-CO-C₆-C₁₄-alquileo-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n,
 en donde n = 1 a 20;

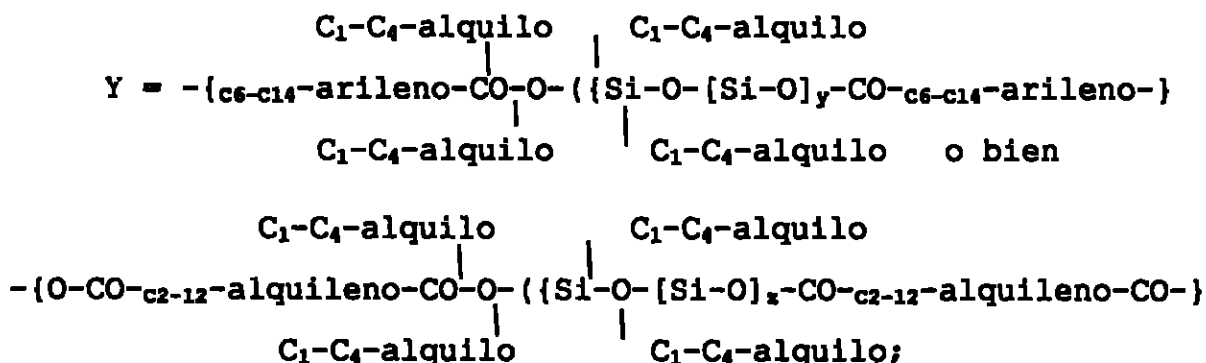
- secuencias contenedoras de grupos siloxano del tipo



131
130

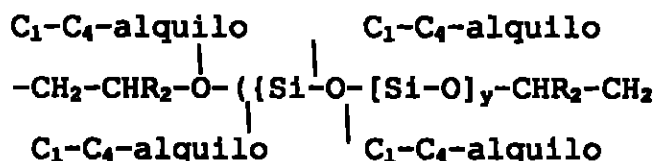
-secuencias de poliéster contenedoras de grupos siloxano del tipo $-(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r-$, en las cuales

$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-arileno-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\}$ o bien $\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-alquilenno-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\}$;



$r = 1 \text{ a } 70; \quad s = 1 \text{ a } 70; \quad y = 3 \text{ a } 50;$

-secuencias de poliéter contenedoras de grupos siloxano del tipo



para lo cual $R_2 = H, C_1-C_4\text{-alquilo}; y = 3 \text{ a } 50;$

- secuencias sobre la base de aductos de óxido de alquilenno de la melamina del tipo secuencias 2-amino-4,6-di- $C_2-C_4\text{-alquilenamino-1,3,5-triazina};$

-secuencias de éter fenólico sobre la base de fenoles bivalentes y $C_2-C_8\text{-dioles}$ del tipo

-secuencias $-C_2-C_8\text{-alquilenno-O-C}_6\text{-C}_{18}\text{-arileno-O-C}_2\text{-C}_8\text{-alquilenno-};$

y $R_6 = -CH_2-O-C_2-C_{12}\text{-alquilenno-O-CH}_2,$

$-CH_2-O-C_6-C_{14}\text{-arileno-O-CH}_2-$,

y para lo cual en la reacción parcial con dioles y/o bisepóxidos se pueden utilizar mezclas que contienen hasta 70% de masa de $C_5-C_{18}\text{-alcoholes},$

lográndose en este segundo paso del procedimiento mediante la proporción molar grupos $C_1-C_8\text{-alquil-oxa-}C_1-C_8\text{-alquilenamino /}$ diol utilizado y/o bisepóxido utilizado de 20:1 a 1,1:1 una

B31
131

transesterificación parcial de los grupos C₁-C₈-alquiléter de las C₁-C₈-alquil-oxa-C₁-C₈-alquilen-amino-triazinas;

- en el tercer paso del procedimiento para la adicional condensación de los éteres de aminotriazina para obtener éteres de politriazina, la masa fundida obtenida que contiene derivados de aminotriazina eterificados y partes de éteres de politriazina y de diol no-reaccionado o no-separado y que puede contener además C₅-C₁₈-alcoholes, se hace reaccionar dosificada en una malaxadora con un tiempo de tratamiento de 2 a 12 minutos a una temperatura de 140 a 220°C con gasificación, y se extraen los éteres de politriazina y se granulan, para lo cual la masa fundida antes de la dosificación en la malaxadora se puede someter a una regularización de temperatura de 20 a 120 minutos a una temperatura de 70 a 140°C, a la masa fundida se le pueden agregar hasta 75% de masa de ingredientes de relleno, otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido de ácido maleínico, copolímeros modificados de anhídrido de ácido maleínico, poli(met)-acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretano, así como también hasta 2% de masa (en cada caso respecto a los éteres de politriazina) de estabilizadores, absorbentes de rayos ultravioleta y/o sustancias auxiliares, y antes de la extracción la masa fundida se puede someter a una filtración de masa fundida.

5. Procedimiento para la elaboración de masas moldeadas de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque como catalizadores iónicos y/o para la neutralización del principio de reacción se utilizan ácidos orgánicos, bases, resinas intercambiadoras de iones y/o zeolitos ácidos.

6. Procedimiento para la elaboración de masas moldeadas de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque en el primer paso del procedimiento la eterificación de los precondensados con C₁-C₈-alcoholes en presencia de 10 a 300% de masa respecto a la sustancia seca del precondensado utilizado se efectúa con tamizado molecular.

133 132
28

7. Procedimiento para la elaboración de masas moldeadas de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque en el segundo paso del procedimiento, la transesterificación parcial de los derivados de triazina substituidos por C₁-C₈-alquil-oxa-C₁-C₈-alquilen-amino se efectúa catalíticamente en presencia de ácidos fuertes a temperaturas entre 100 y 175°C.
8. Procedimiento para la elaboración de masas moldeadas de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque en el segundo paso del procedimiento, la transesterificación parcial de los derivados de triazina substituidos por C₁-C₈-alquil-oxa-C₁-C₈-alquilen-amino se efectúa térmicamente a temperaturas entre 150 y 250°C.
9. Procedimiento para la elaboración de masas moldeadas de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque en el tercer paso del procedimiento para la condensación adicional de los éteres de aminotriazina para obtener éteres de politriazina se utilizan mezclas de productos del 2° paso del procedimiento de diferentes productos de partida o mezclas de productos del 2° paso del procedimiento con derivados de triazina substituidos por C₁-C₈-alquil-oxa-C₁-C₈-alquilen-amino y no-transesterificados.
10. Procedimiento para la elaboración de masas moldeadas de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque todos los pasos del procedimiento se efectúan consecutivamente en un aparato de reacción.
11. Uso de masas moldeadas de aminoplásticos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 para el procesamiento de masas fundidas, en particular como adhesivos fundidos o para la elaboración de placas, tubos, perfiles, piezas inyectadas, fibras y materiales de espuma, así como también para el procesamiento con solución o dispersión como adhesivo, resina de impregnación, resina de laca o resina de laminación o para la elaboración de espumas, microcápsulas o fibras.



131 91.236
133 3/2
M

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigeühr € 47,00

Gebührenfrei

gem. § 14, TP 1. Abs. 3

Geb. Ges. 1957 idgF.

Aktenzeichen **A 905/2002**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma Agrolinz Melamin GmbH
in A-4021 Linz, St.-Peter-Straße 25
(Oberösterreich),**

am 14. Juni 2002 eine Patentanmeldung betreffend

"Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität",

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der
ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten
Beschreibung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 6. Juni 2003

Der Präsident:

i. A.



HRNCIR
Fachoberinspektor

905/2002

01000000
A400933AT

134
Urtext

51 Int. CL :

AT PATENTSCHRIFT

11 Nr.

-
- (73) Patentinhaber: Agrolinz Melamin GmbH
A-4021 Linz, AT
- (54) Gegenstand: Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität
- (61) Zusatz zu Patent Nr.
- (66) Umwandlung aus GM
- (62) Ausscheidung aus :
- (22) (21) Angemeldet am:
- (30) Priorität :
- (42) Beginn der Patentedauer :
- Längste mögliche Dauer :
- (45) Ausgegeben am :
- (72) Erfinder :
- (60) Abhängigkeit :

-
- (56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität

Die Erfindung betrifft Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

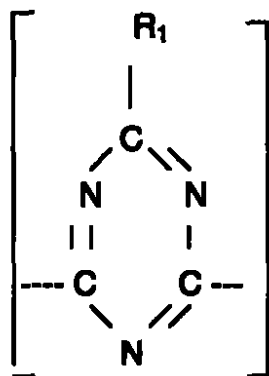
Erzeugnisse aus Aminoplasten wie Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harzen [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Erzeugnissen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen sowie deren geringe Flexibilität.

Niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu geringe Schmelzviskosität für diese Verarbeitungsverfahren und können zu Erzeugnissen lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verl. München 1988, S. 266-274). Melaminharzerzeugnisse in Form von Fasern, Schäumen oder Beschichtungen können auf Grund der niedrigen Schmelzviskosität der Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

Bekannte Verfahren zur Verbesserung der Flexibilität von Melaminharzerzeugnissen sind der Zusatz von Polyvinylalkohol bei der Herstellung von Melaminharzfasern durch Verspinnen aus Lösung (DE 23 64 091 B2) oder der Einsatz von Melaminharzen, die mit Alkylendiaminen, Alkoxyalkylaminen bzw. Dicyandiamid modifiziert sind, bei der Herstellung von Post-Forming-Laminaten (WO 96 30 422 A1). Bei der Herstellung der Erzeugnisse verbesserter Flexibilität werden jedoch Melaminharzlösungen eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität, die durch thermoplastische Verarbeitungsverfahren hergestellt werden können.

Die erfindungsgemässe Aufgabe wurde durch Aminoplasterzeugnisse gelöst, die erfindungsgemäss Erzeugnisse auf Basis von Aminoplast-Formmassen sind, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, \text{Phthallimido-}, \text{Succinlimido-}$

$-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 \text{ - Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} \text{ - Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}\text{-Alkylen}, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2-CH(CH_3)-,$

$-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}\text{-Arylen-O-CH}_2-CH(CH_3)-,$

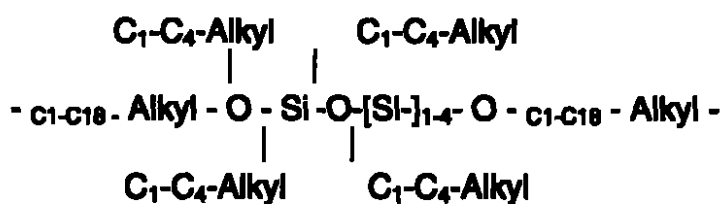
$-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-,$

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_8-C_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n-,$

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n-,$

wobei $n = 1$ bis 200;

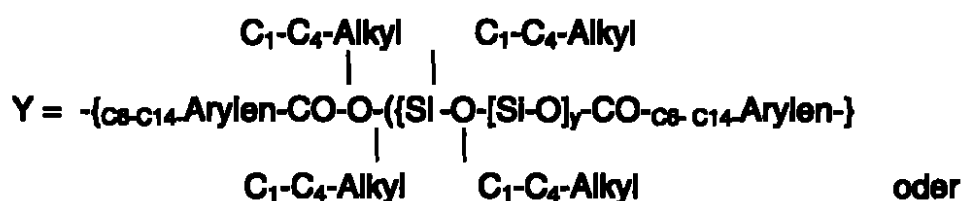
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

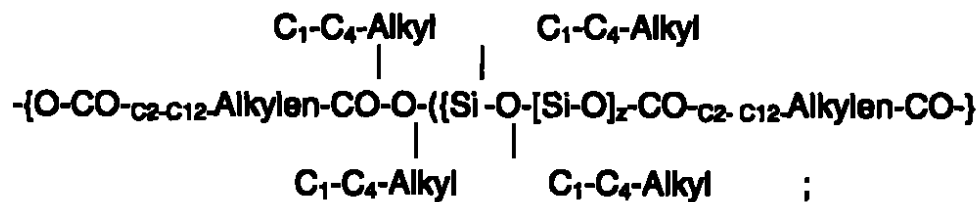


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{-}$,

bei denen

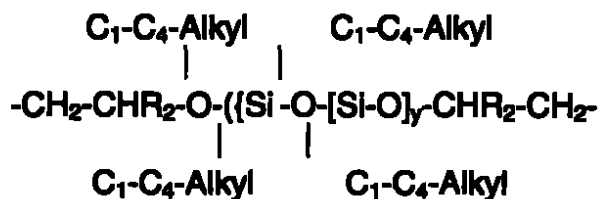
$X = \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-c}_{8\text{-c}_{14}}\text{Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$ oder
 $\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-c}_{2\text{-c}_{12}}\text{Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\};$





$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-alkylenamino-1,3,5-triazin}$ - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-Diolen}$
vom Typ

$\text{-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-O-C}_6\text{-C}_{18}\text{-Arylen-O-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-}$ Sequenzen;

durch Brückenglieder $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ und $\text{-NH-CHR}_2\text{-NH-}$ sowie
gegebenenfalls $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern
mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3 : R_4 =$
20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder $\text{-NH-CHR}_3\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}$ 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder
Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ
Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte

Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diöle des Typs HO - R₄ - OH, sowie bis zu 5 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber, Härter und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

Bevorzugt sind die Aminoplasterzeugnisse durch Schmelzverarbeitung hergestellte Halbzeuge, insbesondere Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe oder Fasern, oder Formstoffe, insbesondere Spritzgussteile, oder aus Fasern nach der Wickel-, Flecht- oder Pultrusionstechnik und nachfolgender Harz imprägnierung hergestellte Bauteile.

In den Aminoplast-Formmassen, die die Basis der erfindungsgemässen Aminoplasterzeugnisse bilden, werden als Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit R₂ = H bevorzugt.

Die Mischungen aus Polytriazinethern in den Aminoplast-Formmassen können Gemische aus Polytriazinethern mit gleichem oder unterschiedlichem Substituent R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -OH, Phthallimido-, Succinimido-, -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- sein.

Die in den Aminoplasterzeugnissen enthaltenen Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien sind bevorzugt Al₂O₃, Al(OH)₃, SiO₂, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulose, Cellulosederivate. Besonders bevorzugt als Füllstoffe werden Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Illit, Saponit, Beldelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorophlogopite und/oder synthetische Smectite. Als Adsorbermaterial werden Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit und Hectorit, Molekularsiebe des Typen A, X, Y, besonders 5A, Adsorber auf

Siliciumdioxidbasis, Mikrohohlkugeln, Cellulose und/oder Cellulosederivate besonders bevorzugt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind C₂-C₂₀-Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₈-C₂₀-Vinylaromaten.

Beispiele für die C₂-C₂₀-Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Dilsobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethylpenten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C₈-C₂₀-Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren, α -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Die in den Aminoplasterzeugnissen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind bevorzugt partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierten Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀-Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-

C₁₈-Monoalkylaminen, C₈-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₈-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat, oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Bevorzugt

werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die in den Aminoplastergezeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglycolen als Diolkomponenten mit Molmassen von 2000 bis 30000.

In den erfindungsgemässen Aminoplastergezeugnissen können bis zu 20 Masse% Diole des Typs $\text{HO} - \text{R}_4 - \text{OH}$ enthalten sein.

Beispiele für Diole vom Typ $\text{HO} - \text{R}_4 - \text{OH}$, wobei $\text{R}_4 = \text{C}_2 - \text{C}_{18}$ -Alkylen bedeuten, sind Ethylenglycol, Butandiol, Octandiol, Dodecandiol und Octadecandiol.

Beispiele für Diole vom Typ $\text{HO} - \text{R}_4 - \text{OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n -$ und $n = 1 - 200$ ist, sind Polyethylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

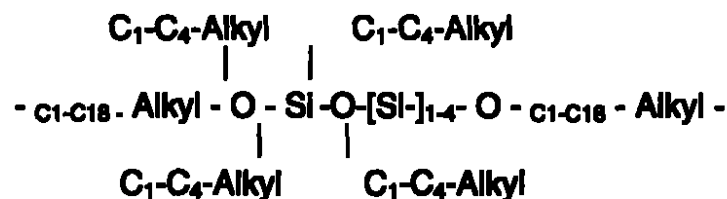
Beispiele für Diole vom Typ $\text{HO} - \text{R}_4 - \text{OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)]_n -$ und $n = 1 - 200$ ist, sind Polypropylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ $\text{HO} - \text{R}_4 - \text{OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n -$ und $n = 1 - 200$ ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ $\text{HO} - \text{R}_4 - \text{OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[(\text{CH}_2)_{2-8} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_6 - \text{C}_{14}\text{-Arylen} - \text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2)_{2-8}]_n -$ ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)-terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diöle vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C_{2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Diöle vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

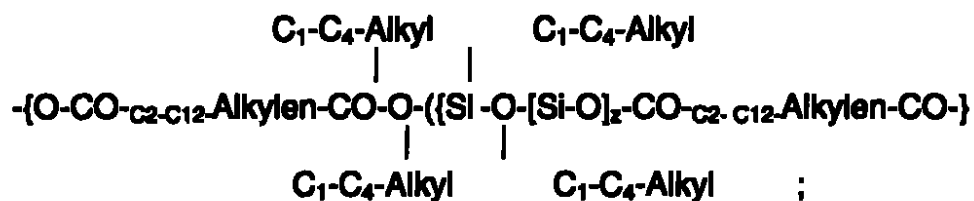
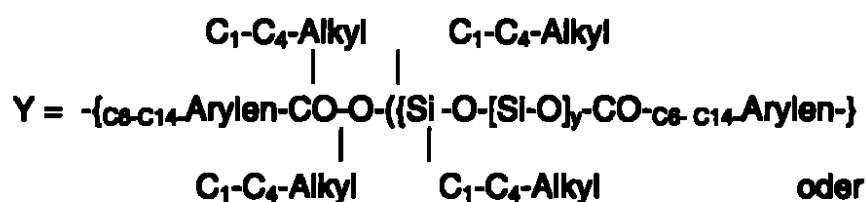


bedeuten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoctyl)tetraethyldisiloxan.

Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Diöle vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]- ist,

bei denen

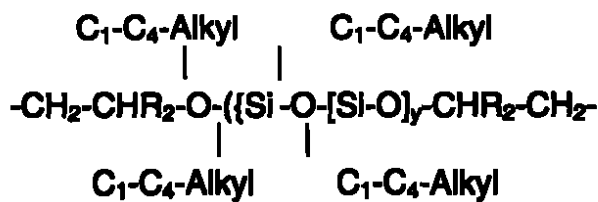
X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-C_{8-C14}-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈}- oder
-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C_{2-C12}-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]-;



r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aromatischer C₆-C₁₄-Arylendicarbonsäuren wie Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatischer C₂-C₁₂-Alkyldicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pimelinsäure, Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole HO-R₄-OH, bei denen R₄ Poly-ethersequenzen des Typs



wobei R₂ = H; C₁-C₄-Alkyl und y = 3 bis 50; bedeuten,

sind Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-bis(hydroxy-C₂-C₄-alkylenamino)-1,3,5-triazin sind Diole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Phenoetherdiole auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

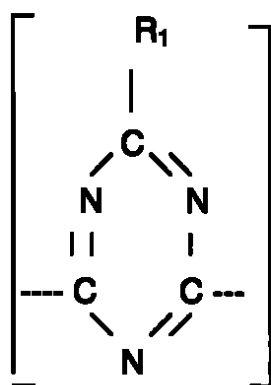
Bis(hydroxy-C₂-C₈-Alkylen-O-)C₆-C₁₈-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxidaddukte an Diphenylolpropan.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Aminoplastherzeugnissen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind Piperldinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Die Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität werden erfindungsgemäss nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente

140 ~~141~~



$R_1 = -\text{NH}_2, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_3, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{OH}, -\text{OH}, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$
 $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH-}, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{NH-}, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH-},$

$R_2 = \text{H}, \text{C}_1-\text{C}_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = \text{C}_1-\text{C}_{18} - \text{Alkyl}, \text{H};$

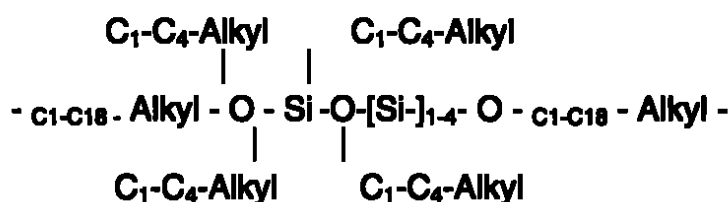
$R_4 = \text{C}_2-\text{C}_{18}-\text{Alkylen}, -\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Alkylen}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-,$
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Arylen}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-,$
 $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-, -\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{]}_n-, -\text{[O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-,$

$-\text{[}(\text{CH}_2)_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_8-\text{C}_{14}-\text{Arylen}-\text{CO}-\text{O}-\text{(CH}_2)_{2-8}\text{]}_n-,$

$-\text{[}(\text{CH}_2)_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Alkylen}-\text{CO}-\text{O}-\text{(CH}_2)_{2-8}\text{]}_n-,$

wobei $n = 1$ bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

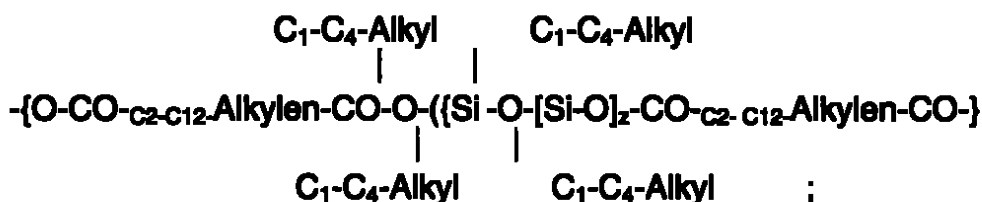


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\text{[(X)}_r-\text{O}-\text{CO-(Y)}_s-\text{CO-O-(X)}_r\text{)]-},$

bei denen

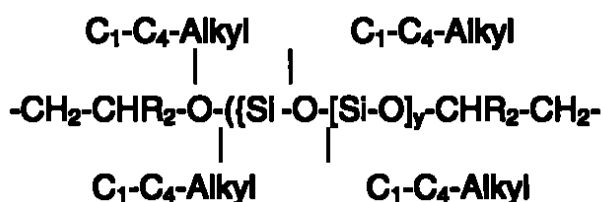
$X = \{(\text{CH}_2)_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_8-\text{C}_{14}-\text{Arylen}-\text{CO}-\text{O}-\text{(CH}_2)_{2-8}\}$ oder

142
141



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen
vom Typ



durch Brückenglieder $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ und $-\text{NH-CHR}_2\text{-NH-}$ sowie gegebenenfalls $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3 : R_4 = 20 : 1$ bis $1 : 20$ beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder $-\text{NH-CHR}_3\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}$ 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$ sowie

bis zu 5 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber, Härter und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,
in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 260°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der Polytriazinether nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

A) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststoffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgelegt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und konfektioniert werden,

oder

B) über eine Profildüse ausgetragen und als Profil oder Plattenmaterial abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

C) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Rohr abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

D) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen und als geschäumtes Plattenmaterial abgezogen werden,

oder

E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelzflüssig auf das rotierende Rohr aufgelegt werden,

oder

F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Drelzonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 70 bis 150°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden,

oder

G) in Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen oder nach dem Melt-Blow-Verfahren als Fasern abgetrennt, oder als Schmelze nach dem Rotationsspinnverfahren in eine Scherfeldkammer mit organischen

143
142

Dispergiernmitteln unter Bildung von Faserfibrillen ausgetragen, und in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden,

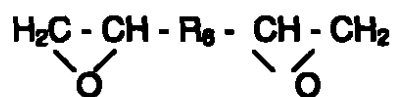
oder

K) zur Schmelzeinprägung von nach dem Wickelverfahren, Flechtverfahren oder Pultrusionsverfahren hergestellter Bauteilrohlinge eingesetzt werden,

und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 280°C und Verweilzeiten von 20 bis 120 min unterzogen werden.

Die bei dem Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verwendeten Aminoplast-Formmassen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm eingesetzt werden.

Die in den Aminoplast-Formmassen enthaltenen Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern lassen sich durch Veretherung von methylierten Aminotriazinethern mit C₁-C₄-Alkoholen, partielle Umetherung der Aminotriazinether mit Diolen vom Typ H-O-R₄-O-H und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ



wobei

R₄ = C₂-C₁₈-Alkylen, -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-

-[O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n-

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₈₋₁₂-Aryl-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₈₋₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,

n = 1 bis 200,

Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen oder Polyethersequenzen,

Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins,

Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und Diolen,

und $R_8 = -CH_2-O-C_2-C_{12}$ -Alkylen-O- CH_2- , $-CH_2-O-C_6-C_{14}$ -Arylen-O- CH_2- , bedeuten, und nachfolgendes Schmelzekneten der Aminotriazinether herstellen. Neben Diolen können als mehrwertige Alkohole auch drei- und/oder vierwertige Alkohole eingesetzt werden.

Bevorzugt werden bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplasterzeugnisse Aminoplast-Formmassen eingesetzt, bei denen die darin enthaltenen Polytriazinether 30- bis 300-Kern-Polytriazinether sind.

Mit besonderem Vorteil werden bei der Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität Aminoplast-Formmassen eingesetzt, bei denen die darin enthaltenen Polytriazinether Polytriazinether mit $R_2 = H$ sind.

Bevorzugt sind die bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplasterzeugnisse in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthaltenen Härter schwache Säuren vom Typ

- blockierte Sulfonsäuren,
- aliphatische C_4-C_{18} -Carbonsäuren,
- Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure,
- C_1-C_{12} -Alkylester oder C_2-C_8 -Hydroxyalkylester von C_6-C_{14} -aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,
- Salze von Melamin oder Guanaminen mit C_1-C_{18} -aliphatischen Carbonsäuren,
- Anhydride, Halbester oder Halbamide von C_4-C_{20} -Dicarbonsäuren,
- Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20} -Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C_2-C_{20} -Olefine und/oder C_6-C_{20} -Vinylaromaten, und/oder
- Salze von C_1-C_{12} -Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C_1-C_{18} -aliphatischen, C_6-C_{14} -aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Die in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen als Härter enthaltenen schwachen Säuren können bei der Rezepturierung der Aminoplast-Formmassen und/oder nach dem Aufschmelzen der Aminoplast-Formmassen vor der Ausformung zum Halbzeug bzw. Formstoff zugesetzt werden.

Beispiele für blockierte Sulfonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplastergezeugnisse sind Benzilmonoxim-tosylat, α -Cyclohexylsulfonyl-oxyimi-no-phenylessigsäureethylester, Acetonoxim-p-benzoylbenzolsulfonat, α -(4-Nitro-benzol-sulfonyloxyimino)benzylcyanid, 2-Nitrobenzylsulfonat und 2-Methylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-enitril.

Beispiele für aliphatische C_4 - C_{18} -Carbonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplastergezeugnisse sind Buttersäure, Capronsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Beispiele für Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure als Härter, die bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplastergezeugnisse in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthalten sind, sind Ammoniumhydrogenphosphat, Natriumpolyphosphat und Kaliumhydrogenphosphat.

Beispiele für C_1 - C_{12} -Alkylester oder C_2 - C_8 -Hydroxyalkylester von C_6 - C_{14} -aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplastergezeugnisse sind Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester.

Beispiele für Salze von Melamin oder Guanaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen Carbonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplastergezeugnisse sind Melaminformiat, Melamincitrat und/oder Acetoguanaminbutyrat.

Beispiele für Anhydride, Halbester oder Halbamide von C_4 - C_{20} -Dicarbonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplastergezeugnisse sind Maleinsäureanhydrid, Mono- C_1 - C_{18} -alkylmaleate wie Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäuremonoethylhexylester oder Monostearylmaleat oder Maleinsäuremono- C_1 - C_{18} -alkylamide wie Maleinsäuremonoethylamid, Maleinsäuremonooctylamid oder Maleinsäuremonostearylamid.

Beispiele für Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C_2 - C_{20} -Olefine und/oder C_8 - C_{20} -Vinylaromaten als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplastergezeugnisse sind Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C_3 - C_8 - α -Olefinen vom Typ Isobuten, Diisobuten und/oder 4-Methylpenten und/oder Styren mit einem Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/ C_3 - C_8 - α -Olefin bzw. Styren bzw. entsprechender Monomermischungen von 1 : 1 bis 1 : 5.

Beispiele für Salze von C_1 - C_{12} -Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen, C_6 - C_{14} -aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplastergezeugnisse sind Ethanolammoniumchlorid, Triethylammoniummaleat, Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-p-toluolsulfonat.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen eingesetzt werden können, sind Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Für die Herstellung von Aminoplastergezeugnissen, die Füllstoffe, Adsorbermaterialien, weitere reaktive Polymere, Diöle, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthalten, können Formmassen eingesetzt werden, in denen diese Komponenten bereits enthalten sind, oder die Komponenten

werden bei der Verarbeitung der Aminoplast-Formmassen zu Aminoplasterzeugnissen zugesetzt.

Für das Aufschmelzen der Aminoplast-Formmassen bei der Herstellung der Aminoplasterzeugnisse sind als kontinuierliche Knetextruder mit Kurzkompressionsschnecken oder Dreizonenschnecken mit $L/D = 20-40$ geeignet. Bevorzugt werden 5-Zonen-Schnecken mit Einzugszone, Kompressionszone, Scherzone, Dekompressionszone und Homogenisierungszone. Schnecken mit Schnittiefen von $1 : 2,5$ bis $1 : 3,5$ sind bevorzugt geeignet. Besonders günstig ist die Zwischenschaltung von statischen Mischern oder Schmelzepumpen zwischen Zylinder und Düse.

Günstige Massetemperaturen für die aufgeschmolzenen Aminoplast-Formmassen bei der Verarbeitung nach der Glättwerktechnologie zu Aminoplasterzeugnissen in Form von Platten oder Beschichtungen oder bei der Herstellung von Platten, Profilen oder Rohren durch Austrag aus einer Profildüse liegen im Bereich von 140 bis 220°C .

Bei der Herstellung von geschäumtem Plattenmaterial als Aminoplasterzeugnis durch Austrag über eine Breitschlitzdüse können Aminoplast-Formmassen eingesetzt werden, die gasabspaltende Treibmittel wie Natriumhydrogencarbonat, Azodicarbonamid, Zitronensäure/Bicarbonat-Treibsysteme und/oder Cyanursäuretrihydrazid enthalten, oder in die Schmelze werden vor dem Austrag leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Isopentan, Propan und/oder Isobutan, oder Gase wie Stickstoff, Argon und/oder Kohlendioxid dosiert. Günstige Düsentemperaturen für den Austrag der Treibmittel-enthaltenden Schmelze sind 135 bis 185°C . Bevorzugte Schaumdichten der geschäumten Aminoplasterzeugnisse liegen im Bereich von 10 bis 500 kg/m^2 .

Für die Extrusionsbeschichtung von Metallrohren sind Massetemperaturen der Schmelzen aus Aminoplast-Formmassen von 145°C bis 210°C und eine Vorwärmung des Rohrmaterials auf 120 bis 160°C erforderlich.

Vorzugsweise werden bei der Herstellung von Aminoplast-Spritzgusserzeugnissen Spritzgussmaschinen mit Spritzeinheiten eingesetzt, die Dreizonenschnecken mit einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D besitzen. Die Einspritzgeschwindigkeit bei der Herstellung der durch Spritzgiessen erzeugten Formtellerzeugnisse soll möglichst hoch eingestellt werden, um Einfallstellen und schlechte Blindennähte auszuschliessen. Bevorzugte Schmelzetemperaturen liegen im Bereich von 170 bis 260°C

Bei der Herstellung von Fasererzeugnissen aus Aminoplasten werden zur gleichmässigen Schmelzedosierung der im Plastifizierextruder aufgeschmolzenen Formmassen über den Schmelzeverteiler zum Kapillarwerkzeug bevorzugt Diphenyl-beheizte Schmelzepumpen für die auf 170-250°C erhitzten Schmelzen eingesetzt.

Die Herstellung von Filamentgarnen als Aminoplasterzeugnisse kann in Kurzspinnanlagen durch Abzug der Fäden mit Hilfe schnelllaufender Galetten mit Fadenabzugsgeschwindigkeiten auf 60 bis 450 m/min und Weiterverarbeitung in Nachfolgeeinrichtungen aus Härtungskammer, Reckeinrichtung und Wickler erfolgen.

Fasern oder Vliese als Aminoplasterzeugnisse können ebenfalls nach dem Melt-Blow-Verfahren durch Applizierung eines hochoerhitzten Luftstroms um die Kapillardüsenöffnungen bei der Extrusion der Fäden aus dem Kapillarwerkzeug in den Blasschacht hergestellt werden. Der Luftstrom verstreckt den geschmolzenen Faden unter gleichzeitiger Zertellung in viele Einzelfäserchen mit Faserdurchmessern von 0,5 bis 12 µm. Eine Weiterverarbeitung der auf dem Siebtransportband abgelegten Fasern zu Vliesen kann durch Applikation von Thermobondier- oder Vernadelungsprozessen zur Erzielung der erforderlichen Festigkeit und Dimensionsstabilität erfolgen.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen erfolgt die Herstellung von Faserfibrillen aus den Aminoplastformmassen bevorzugt durch

- Eintrag der Schmelze über Eintragsdüsen bei Schmelzetemperaturen von 160 bis 220°C in eine Scherfeldkammer, die auf 150 bis 210°C erhitzte hochsiedende organische Dispergiermittel, bevorzugt Paraffinöl oder Motorenöl, enthält, wobei in die Scherfeldkammer saure Gase, bevorzugt Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid, eingeleitet werden, und wobei der aus der Eintragsdüse austretende Schmelzestrang durch das vom Rotor verwirbelte Öl unter Faserbildung verstreckt und zerteilt wird,
- Überführung der Dispersion der gebildeten Faserfibrillen in organischen Dispergiernitteln in einen Siebabscheider unter gleichzeitiger Extraktion der hochsiedenden Dispergiernitteln mit niedrighsiedenden Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Hexan oder Heptan,
- Austrag des Faserfibrillen-Kurzfaservlieses und gegebenenfalls thermische Nachver-netzung des Kurzfaservlieses bei Temperaturen von 190 bis 240°C und Verweilzeiten von 40 bis 120 min, erfolgt.

Aminoplasterzeugnisse in Form von rotationssymmetrischen Bauteilen nach dem Wickelverfahren, in Form komplexer Bauteile nach der Rundflechttechnik oder von Profilen nach der Pultrusionstechnik lassen sich durch Tränkung der Faserrohlinge in Form von Rohren, Fittings, Behältern oder Profilen mit der Schmelze der Aminoplast-Formmasse herstellen.

Die Härte und Flexibilität der hergestellten Erzeugnisse wird durch den Gehalt der Brückenglieder zwischen den Triazinsegmenten, Art und Molmasse des Substituenten R_4 in den Brückengliedern, den Anteil linearer Verknüpfungen zwischen den Triazinsegmenten sowie weiterhin durch den Anteil von länger-kettigen Substituenten an den Triazinsegmenten bestimmt, die aus der Umsetzung mit C_5 - C_{18} -Alkoholen resultieren. Je höher der Anteil und die

Molmasse der Brückenglieder, der Anteil der linearen Triazinsegment-Verknüpfungen und der Anteil an längerkettigen Substituenten, um so höher ist die Flexibilität der hergestellten Aminoplasterzeugnisse.

Die Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität werden bevorzugt für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau und Fahrzeugindustrie, insbesondere in Form von Schaumplatten als Isolationsbauteile, in Form von Platten als Verkleidungselemente, in Form von Rohren und Hohlprofilen in der Lüftungstechnik, in Form von Spritzgussteilen als Funktionsteile sowie in Form von Fasern insbesondere zur Herstellung von Elektroisolationspapieren, Feuerschutzkleidung, Kleidung für hohe Arbeitstemperaturen, Brandschutzdecken, Filtervliesen, Filzen für Papiermaschinen sowie Fahrzeug- bzw. Maschinen-Isolationsabdeckungen, sowie in Form komplexer Bauteile, Behälter oder Profile nach dem Wickel-, Flecht- oder Pultrusionsverfahren eingesetzt.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

Herstellung von Verbundkunststoffen

1.1 Herstellung der Formmasse aus Polytriazinethern

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als veretherter Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether findet bei 200°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vacuumtgasung (Leistritz) bei einem Temperaturprofil von 100°C/130°C/130°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/100°C/100°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2 bis 3 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Die durch GPC ermittelte Molmasse des Polytriazinethers beträgt 1800. Der Gehalt an nichtumgesetztem Simulsol BPLE nach HPLC-Analyse (Lösung in THF, UV-Detektion mit externem Standard) beträgt 14 Masse%. Der Anteil der -OCH₃-Gruppen im Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,5 Masse%. Die Viskosität bei 140°C liegt bei 800 Pa.s.

1.2 Herstellung von Prepregs und 3D-Profil-Laminaten

Die Herstellung der Prepregs erfolgt über eine Bepulverung von Cellulosevliesen (120g/m², Lenzing AG, Österreich) mit dem fein vermahlenden Polytriazinether nach 1.1 (mittlerer Partikeldurchmesser 0,1 mm) mit anschließender Aufschmelzung des Pulvers im Infrarotstrahlerfeld bei ca. 150°C. Die so hergestellten Prepregs besitzen einen Harzauftrag von ca. 50%.

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profiles werden 3 Prepregs plus ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 150°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 180°C erhöht und 15 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 5,6 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2% und eine Schlagzähigkeit von 12,5 kJ/m².

Der Restgehalt an freiem Simulsol BPLE im Werkstück (8 Std. Extraktion gemahlener Proben mit Dioxan, HPLC-Analyse) liegt bei 0,3 Masse%. Der Anteil der -OCH₃- Gruppen im vernetzten Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Poly-triazinethers mit Mineralsäure) beträgt 2,7 Masse%.

Beispiel 2

Herstellung von Aminoplast-Glasfaserverbunden

147

2.1 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol Bis(hydroxy-ethyl)terephthalat eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneteter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 32,5 g Bis(hydroxyethyl)terephthalat und 39,5 g 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ 10 min geknetet. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Nach 10 min werden 5 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 5 Masse%, jeweils bezogen auf 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) zugegeben und weitere 5 min geknetet. Der

Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/ II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Die durch GPC ermittelte Molmasse des Polytriazinethers beträgt 1600. Der Gehalt an nichtumgesetztem Bis(hydroxyethyl)terephthalat nach HPLC-Analyse (Lösung in THF, UV-Detektion mit externem Standard) beträgt 18 Masse%. Der Anteil der -OCH₃ - Gruppen im Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,3 Masse%. Die Viskosität bei 140°C liegt bei 200 Pa.s.

2.2 Herstellung von mit Endlosglasfasern verstärkten Platten

Zur Herstellung Endlosglasfaser-verstärkter Aminoplast-Platten werden 10 Ansätze des in 2.1 hergestellten Granulats im Laborextruder bei 190°C

aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse kontinuierlich auf ein mit 0,8 m/min bewegtes Glasfaservlies (105 g/m^2) aufgegeben. Durch die Imprägnierung erhöht sich die Flächenmasse des Glasfaservlieses auf 165 g/m^2 . Das imprägnierte Glasfaservlies wird zusammen mit zwei weiteren auf diese Art behandelten Glasfaservliesen kontinuierlich über eine Heizkammer mit 150°C in eine Doppelbandpresse geführt und bei 180°C mit einem Druck von 20 bar zum Verbund verpresst.

Die mechanische Prüfung von Prüfkörpern, die aus dem Verbund ausgefräst wurden, ergab im Biegeversuch ein E-Modul von 7,3 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2%, eine Schlagzähigkeit von $9,5 \text{ kJ/m}^2$ sowie eine Wassersorption von 0,08%.

Der Restgehalt an freiem Bis(hydroxyethyl)terephthalat (8 Std. Extraktion gemahlener Proben mit Dioxan, HPLC-Analyse) beträgt 0,5 Masse%. Der Anteil der $-\text{OCH}_3$ - Gruppen im vernetzten Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 1,7 Masse%.

0100449
148

Beispiel 3

Herstellung von Rohren

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44 mit gleichläufigen Schnecken, Dosiereinrichtung für Fasermaterialien im 4. Zylinder und einer Dekompressionszone für Vacuumentgasung, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/ 120/120/140/160°C, werden in die Einzugszone mit 9 kg die Aminoplast-Formmasse entsprechend Beispiel 1, mit 4,5 kg/h Granulat aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Schmelzindex 18g/10min bei 190°C/2,19 kp, Vinylacetatgehalt 17 Masse%) und mit 0,75 kg/h Wollastonit (Tremin 939, Quarzwerke Österreich) dosiert. Nach Mischung und Homogenisierung der Komponenten werden im 4. Zylinder Cellulosefasern in Form von Kardenband zugeben, indem sie direkt von einer Spule abgewickelt und vom Extruder selbst eingezogen werden. Nach Zerkleinerung der Fasern, intensiver Homogenisierung und Kondensation wird die Mischung in ein Siebdom-Rohrwerkzeug, welches mehrstufig dielektrisch auf einen Temperaturgradienten von 160-195°C beheizt ist, als rundes Hohlprofil ausgetragen.

Wird die Mischung anstelle durch das Siebdom-Rohrwerkzeug durch ein Profilwerkzeug 10 x 4 mm ausgetragen, so besitzen aus dem Profil hergestellte Normprüfstäbe im Biegeversuch einen E-Modul von 9,2 GPa und eine Schlagzähigkeit von 12 kJ/m².

Beispiel 4 Herstellung von Spritzgiessformteilen

4.1. Herstellung der Formmasse

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44, mit gleichläufigen Schnecken, Seitenstromdosiereinrichtung für pulverförmige Medien im 7. Zylinder und einer Dekompressionszone für Vacuumentgasung, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/ 120/120/120/120/100°C, werden in die Einzugszone mit 7,5

kg/h der Polytriazinether entsprechend Beispiel 1, mit 1,5 kg/h Glasfaserschnitzel (Aminosilanschlichte, Faserquerschnitt $17\ \mu\text{m}$, Faserlänge 3mm) und mit 0,5 kg/h handelsüblicher Nitril-Kautschuk dosiert. Über die Seitenstromdosiereinrichtung im 7. Zylinder wird ein Gemisch aus 20 Masse% Zeolith (Molekularsieb 5A, UOP GmbH) und 80 Masse% Kaolin TEC 2 (Quarzwerte,

Österreich) mit 1,0 kg/h zugegeben. Nach intensiver Homogenisierung wird die Mischung ausgetragen und granuliert.

4.2 Herstellung von Formteilen mittels Spritzgiess-Technik

Das Granulat nach 4.1 wird mit einer Spritzgussmaschine zu Verbundplatten verarbeitet. Im Förderteil wird eine Temperatur von 110°C eingestellt. Die Temperatur der Spritzgusskammer liegt bei ca. 150°C , und es wurde ein Spritzdruck von ca. $100\ \text{N/cm}^2$ eingestellt. Nach einer Verweilzeit von 5 min ist das Werkstück ausgehärtet und kann nach Abkühlung entnommen werden.

Die entstehenden Verbundplatten besitzen kratzfeste Oberflächen und sind wasserdampf- und chemikalienresistent. Ausgefräste Normstäbe haben im Biegeversuch einen E-Modul von 7,8 GPa, eine Schlagzähigkeit von $9,7\ \text{kJ/m}^2$ und eine Dehnung von 4,1%.

Beispiel 5 Herstellung von fasergefüllten Profilstäben

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, $L/D=44$ mit gleichläufigen Schnecken, Seitenstromdosiereinrichtung für pulverförmige Medien im 4. Zylinder, einer Dekompressionszone für Vacuumtgasung und einem Profilwerkzeug $4 \times 10\ \text{mm}$, Temperaturprofil $20/120/120/120/120/120/120/140/160^\circ\text{C}$, werden in die Einzugszone mit 6,7 kg/h der Polytriazinether nach Beispiel 1, mit 0,7 kg/h Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (Styrol:MSA=2:1), mit 1,3 kg/h Cellulosekurzfasern (3 mm), und mit 1,3 kg/h Polyamidkurzfasern (3 mm) dosiert.

Über die Seitenstrom-dosiereinrichtung im 4. Zylinder wird mit 1 kg/h ein mit Aminopropyltriethoxysilan modifizierter Na-Montmorillonit zugegeben. Nach intensiver Homogenisierung und Kondensation wird die Mischung in einer Profildüse zu einem Vollprofil geformt und nach Aushärtung durch Temperung konfektioniert.

Aus dem Profil geschnittene Normprüfstäbe ergaben im Biegeversuch einen E-Modul von 10,5 GPa, eine Dehnung von 3,7% und eine Schlagzähigkeit von 13,1 kJ/m².

Beispiel 6

Herstellen einer Verbundplatte mittels Niederdruckverfahren

6.1 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als veretherter Vorkondensat eine Mischung aus 20 Masse% 2,4-Bis-methoxymethylamino-6-methyl-1,3,5-triazin und 80 Masse% 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol ein Oligool auf Basis Pen-taerythrit (Simulsol PTKE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

In einem Laborextruder GL 27 D44 (Leistritz) mit Vacuumentgasung, Temperaturprofil

130°C/150°C/190°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/100°C/100°C

werden in den Einzugstrichter mit 1,38 kg/h die Mischung des veretheren Vorkondensats und mittels Seitenstromdosierung in die Einzugszone mit 1,12 kg/h das Oligool auf Basis Pentaerythrit gravimetrisch dosiert. In die Zone 8 des Extruders wird über eine Seitenstromdosierung mit 0,1 kg/h ein mit Bernsteinsäure oberflächlich benetzter Natriummontmorillonit (Südchemie, Moosburg Deutschland) zudosiert. Die Extrusion findet bei einem bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3 bis 4 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min^{-1} . Der aus dem Extruder austretende Strang des gefüllten Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten. Die Aminoplast-Formmasse zeichnet sich durch eine niedrige Viskosität bei 150°C von ca. 100-200 Pas aus.

6.2 Herstellen der Verbundplatte

In einem Vorratsbehälter wird die Aminoplast-Formmasse nach 6.1 bei 150°C aufgeschmolzen. In das Werkzeug wird ein Kohlenstoff-Filamentgewebe mit 245 g/m^2 eingelegt. Das Werkzeug wird auf 150°C temperiert, geschlossen und ein Vakuum von 130 mbar angelegt. Nach Öffnen des Injektionsstutzens fließt das Harz in das Werkzeug, wobei nach vollständiger Tränkung des Vlieses nach 4 min

Herstellung von Aminoplast-Glasfaserverbunden

8.1 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als veretheretes Vorkondensat eine Mischung aus 75 Masse% 2,4,6-Tris-Ethoxymethylamino-1,3,5-triazin und 25 Masse% eines Triazinmethylethers, der aus einem Vorkondensat aus Butyroguanamin/Melamin 1 :5 als Aminotriazin Komponente und Butyraldehyd/Formaldehyd 1:8 als Aldehydkomponente bei einem Aldehyd/Aminotriazin - Verhältnis 3 : 1 hergestellt wurde, eingesetzt. Die Diolkomponente bildet eine Mischung aus 50 Masse% Butandiol und 50 Masse% eines Polypropylenglycols mit einer Molmasse von 500.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messknetzer (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 175°C werden in die Knetkammer 45 g der Triazinethermischung und 35 g der Mischung der Diolkomponenten dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ 12 min geknetet. Die während der Compoundierung freiwerdende Alkoholmischung wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Nach 10 min werden 5 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 5 Masse%, jeweils bezogen auf die Aminotriazinmischung, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) zugegeben und weitere 5 min geknetet. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/ II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

2.3 Herstellung von mit Endlosglasfasern verstärkten Platten

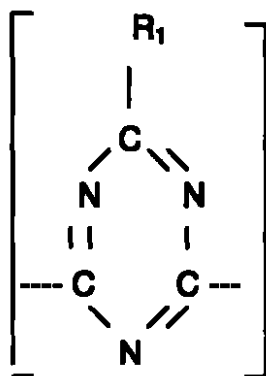
Zur Herstellung Endlosglasfaser-verstärkter Aminoplast-Platten werden 10 Ansätze des in 2.1 hergestellten Granulat im Laborextruder bei 195°C aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse kontinuierlich auf ein mit 0,8 m/min bewegtes Glasfaservlies (105 g/m²) aufgegeben. Durch die Imprägnierung erhöht sich die Flächenmasse des Glasfaservlieses auf 155 g/m². Das imprägnierte Glasfaservlies wird zusammen mit zwei weiteren auf diese Art behandelten Glasfaservliesen kontinuierlich über eine Heizkammer mit 155°C in

eine Doppelbandpresse geführt und bei 180°C mit einem Druck von 20 bar zum Verbund verpresst.

Die mechanische Prüfung von Prüfkörpern, die aus dem Verbund ausgefräst wurden, ergab im Biegeversuch ein E-Modul von 6,3 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 4,2%, eine Schlagzähigkeit von 15 kJ/m² sowie eine Wassersorption von 0,14%.

Patentansprüche

1. Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplasterzeugnisse Erzeugnisse auf Basis von Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, sind, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



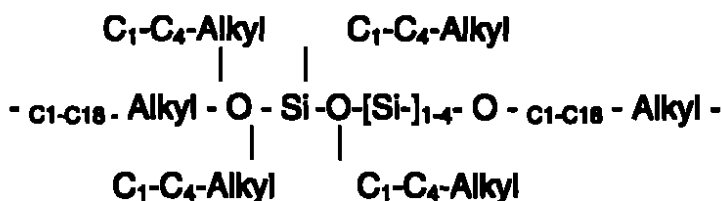
$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-\text{Alkylen}, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Alkylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Arylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-\text{Arylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-\text{Alkylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 wobei $n = 1$ bis 200;

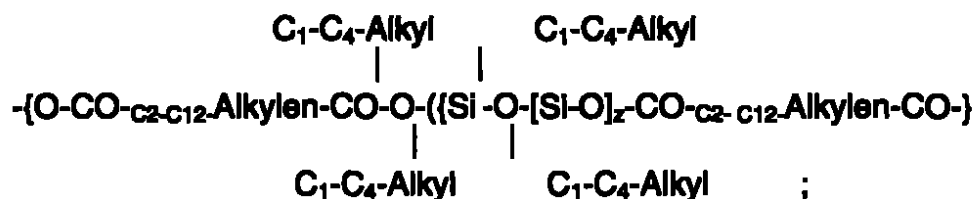
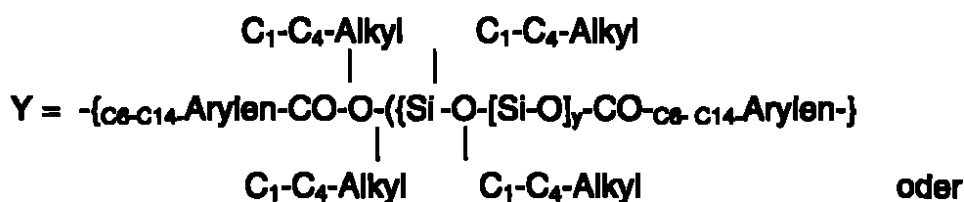
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(\text{X})_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{-}$,

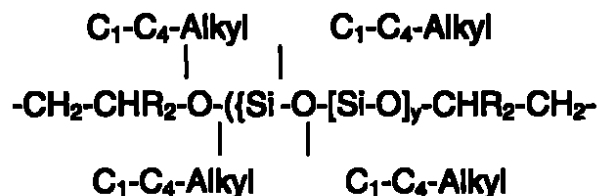
bei denen

$\text{X} = \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{8\text{-C}_{14}}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$ oder
 $\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{2\text{-C}_{12}}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$;



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $\text{R}_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
 2-Amino-4,6-di- $\text{C}_{2\text{-C}_4}$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Dien
 vom Typ

$-\text{C}_{2\text{-C}_8}\text{-Alkylen-O-C}_{8\text{-C}_{18}}\text{-Arylen-O-C}_{2\text{-C}_8}\text{-Alkylen-}$ Sequenzen;

durch Brückenglieder $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ und $\text{-NH-CHR}_2\text{-NH-}$ sowie gegebenenfalls $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3 : R_4 = 20 : 1$ bis $1 : 20$ beträgt,

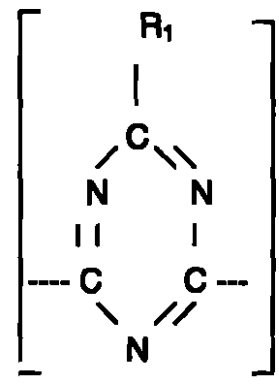
der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder $\text{-NH-CHR}_3\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}$ 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diöle des Typs $\text{HO - R}_4\text{ - OH}$, sowie bis zu 5 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber, Härter und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

2. Aminoplasterzeugnisse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplasterzeugnisse durch Schmelzverarbeitung hergestellte Halbzeuge, bevorzugt Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe oder Fasern, oder Formstoffe, bevorzugt Spritzgussteile, oder aus Fasern nach der Wickel-, Flecht- oder Pultrusionstechnik und nachfolgender Harzimprägnierung hergestellte Bauteile, sind.
3. Aminoplasterzeugnisse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Aminoplasterzeugnissen enthaltenen Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien Al_2O_3 , Al(OH)_3 , SiO_2 , Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schlefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulose, Cellulosederivate, bevorzugt als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite, sowie bevorzugt

als Adsorbiermaterial Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, Molekularsiebe des Typen A, X, Y, besonders 5A, Adsorber auf Siliciumdioxidbasis, Mikrohohlkugeln, Cellulose und/oder Cellulosederivate sind.

4. Aminoplasterzeugnisse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Aminoplasterzeugnissen enthaltenen Verstärkungsfasern anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern sowie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyestern und/oder Polyamiden, sind.
5. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



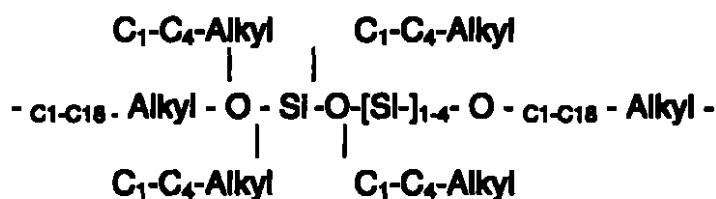
$R_1 = -\text{NH}_2, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-R_3, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-R_4-\text{OH}, -\text{OH}, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$
 $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-R_4-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH-}, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{NH-}, -\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH-},$

$R_2 = \text{H}, \text{C}_1-\text{C}_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = \text{C}_1-\text{C}_{18} - \text{Alkyl}, \text{H};$

$R_4 = C_2-C_{18}$ -Alkylen, $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}$ -Alkylen- $O-CH_2-CH(CH_3)-$,
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}$ -Arylen- $O-CH_2-CH(CH_3)-$,
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$, $-[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$, $-[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-$,
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_8-C_{14}$ -Arylen- $CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$,
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}$ -Alkylen- $CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$,
 wobei $n = 1$ bis 200;

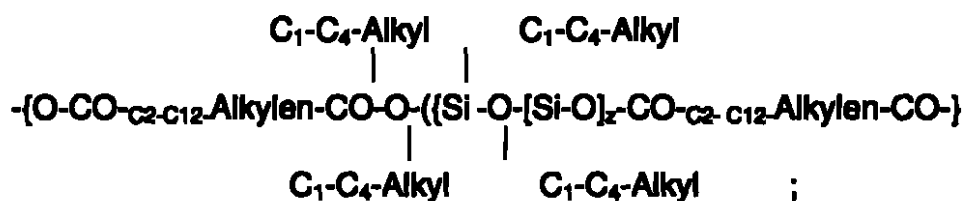
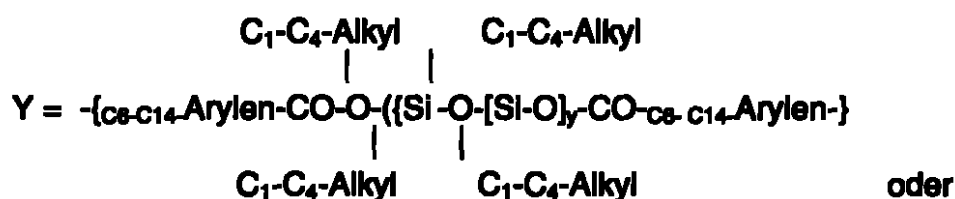
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r-$,

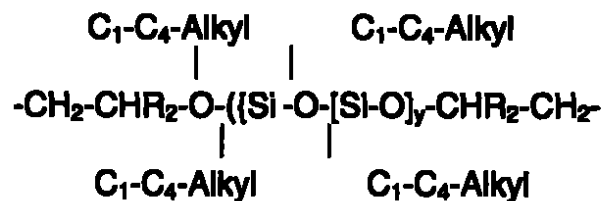
bei denen

$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_8-C_{14}$ -Arylen- $CO-O-(CH_2)_{2-8}\}$ oder
 $\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}$ -Alkylen- $CO-O-(CH_2)_{2-8}\}$;



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Dien
vom Typ

$\text{-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkyl-O-C}_8\text{-C}_{18}\text{-Aryl-O-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkyl-}$ Sequenzen;

durch Brückenglieder $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ und $\text{-NH-CHR}_2\text{-NH-}$ sowie
gegebenenfalls $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern
mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3 : R_4 =$
20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-
 $\text{CHR}_3\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}$ 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder
Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ
Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte
Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester
und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diöle des Typs $\text{HO - R}_4\text{ - OH}$,
sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber, Härter und/oder
Hilfsstoffe, enthalten können,

in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 260°C und
Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der
Polytriazinether nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische
Polymere

A) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststoffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgelegt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und konfektioniert werden,

oder

B) über eine Profildüse ausgetragen und als Profil oder Plattenmaterial abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

C) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Rohr abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden,

oder

D) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen und als geschäumtes Plattenmaterial abgezogen werden,

oder

E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelz-flüssig auf das rotierende Rohr aufgelegt werden,

oder

F) In Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Drelzonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 70 bis 150°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden,

oder

G) In Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen oder nach dem Melt-Blow-Verfahren als Fasern abgetrennt, oder als Schmelze nach dem Rotationsspinnverfahren in eine Scherfeldkammer mit organischen Dispergiernmitteln unter Bildung von Faserfibrillen ausgetragen, und in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden,

oder

K) zur Schmelzeimprägnierung von nach dem Wickelverfahren, Flechtverfahren oder Pultrusionsverfahren hergestellter Bauteilrohlinge eingesetzt werden,

11004 ~~150~~ 155
~~10~~

und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 280°C und Verweilzeiten von 20 bis 120 min unterzogen werden.

6. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen nach Anspruch 5 , dadurch gekennzeichnet, dass die in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthaltenen Polytriazinether 30- bis 300-Kern-Polytriazinether sind.
7. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthaltenen Polytriazinether Polytriazinether mit $R_2 = H$ sind.
8. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthaltenen Härter schwache Säuren vom Typ
 - blockierte Sulfonsäuren,
 - aliphatische C_4 - C_{18} -Carbonsäuren,
 - Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure,
 - C_1 - C_{12} -Alkylester oder C_2 - C_8 -Hydroxyalkylester von C_6 - C_{14} -aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,
 - Salze von Melamin oder Guanaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen Carbonsäuren,
 - Anhydride, Halbester oder Halbamide von C_4 - C_{20} -Dicarbonsäuren,
 - Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C_2 - C_{20} -Olefine und/oder C_6 - C_{20} -Vinylaromaten, und/oder
 - Salze von C_1 - C_{12} -Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen, C_6 - C_{14} -aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren

sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, sind.

9. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen nach Anspruch 5 , dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung von Faserfibrillen aus den Aminoplastformmassen durch

- Eintrag der Schmelze über Eintragsdüsen bei Schmelztemperaturen von 180 bis 220°C in eine Scherfeldkammer, die auf 150 bis 210°C erhitzte hochsiedende organische Dispergiemittel, bevorzugt Paraffinöl oder Motorenöl, enthält, wobei in die Scherfeldkammer saure Gase, bevorzugt Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid, eingeleitet werden, und wobei der aus der Eintragsdüse austretende Schmelzestrang durch das vom Rotor verwirbelte Öl unter Faserbildung verstreckt und zerteilt wird,
- Überführung der Dispersion der gebildeten Faserfibrillen in organischen Dispergiermitteln in einen Siebabscheider unter gleichzeitiger Extraktion der hochsiedenden Dispergiermittel mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Hexan oder Heptan,
- Austrag des Faserfibrillen-Kurzfaservlieses und gegebenenfalls thermische Nachvernetzung des Kurzfaservlieses bei Temperaturen von 180 bis 210°C und Verweilzeiten von 40 bis 120 min,

erfolgt.

0100000

156

197
2
6

10. Verwendung von Aminoplastergezeugnissen verbesserter Flexibilität nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau und Fahrzeugindustrie, insbesondere in Form von Schaumplatten als Isolationsbauteile, in Form von Platten als Verkleidungselemente, in Form von Rohren und Hohlprofilen in der Lüftungstechnik, in Form von Spritzgussteilen als Funktionsteile sowie in Form von Fasern insbesondere zur Herstellung von Elektroisolationspapieren, Feuerschutzkleidung, Kleidung für hohe Arbeitstemperaturen, Brandschutzdecken, Filtervliesen, Filzen für Papiermaschinen sowie Fahrzeug- bzw. Maschinen-Isolationsabdeckungen, sowie in Form komplexer Bauteile, Behälter oder Profile nach dem Wickel-, Flecht- oder Pultrusionsverfahren.

Zusammenfassung

Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität wie Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe, Fasern oder Spritzgussteile werden durch thermoplastische Verarbeitung von Formmassen aus Mischungen von schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern, in denen die Triazinringe durch Alkyldiaminogruppen und Aminoendgruppen enthaltende längerkettige Sequenzen verknüpft sind, hergestellt, wobei die Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester, und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

Die Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität werden bei hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau, Fahrzeugindustrie und Brandschutztechnik eingesetzt.

157 158
6/10/03

OFICINA AUSTRIACA DE PATENTES

A-1200 Viena, Dresdner StraÙe 87

Impuesto 47,00 EUROS

Artículo 14, TP 1, Inciso 3

Ley de Impuestos 1957 idgF

Referencia A 905/2002

La Oficina Austriaca de Patentes certifica que la compaa

Agrolinz Melamin GmbH

domiciliada en A-4021 Linz, St.-Peter-StraÙe 25

(Alta Austria)

presentó el día 14 de Junio del 2002 una solicitud de patente
titulada

"Productos de aminoplásticos de flexibilidad mejorada",
y que la descripción adjunta concuerda con la descripción ori-
ginal que fue presentada simultáneamente con esta solicitud de
patente.

Oficina Austriaca de Patentes

Viena, 6 de Junio del 2003

El Presidente

En representación

HRNCIR, Inspector Superior (Firma y Sello Oficial)

159
X
6

A 905/2002

Texto Original

Clase internacional: -

MEMORIA DE PATENTE AUSTRIACA

No.: -

Titular de la patente: Agrolinz Melamin GmbH

A-4021 Linz, Aistria

Objeto: Productos de aminoplásticos de
flexibilidad mejorada

Adición a la patente No.: -

Transformación de GM: -

Separación de: -

Solicitada el: -

Prioridad: -

Inicio de la patente: -

Máxima duración posible: -

Otorgada el: -

Inventor: -

Dependencia: -

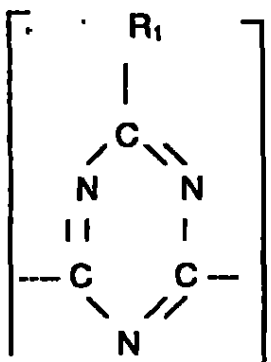
Objeciones tomadas en consideración para la evaluación de la
patentabilidad: -

150
6/2

Reivindicaciones de patente

1. Productos de aminoplásticos de flexibilidad mejorada, caracterizados porque los productos de aminoplásticos son productos sobre la base de masas moldeadas aminoplásticas que consisten en mezclas de éteres de politriazina de 20 a 1.000 núcleos,

para lo cual en los éteres de politriazina



$R_1 = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_3$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{OH}$, $-\text{OH}$, ftalimido-, succinimido-, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$,

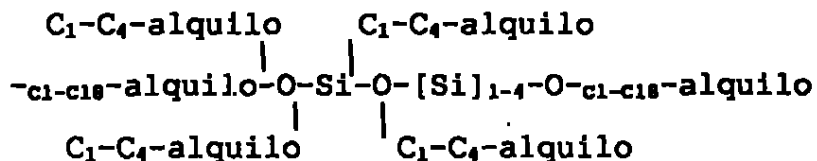
$R_2 = \text{H}$, C_1-C_7 -alquilo;

$R_3 = \text{C}_1-\text{C}_{18}$ -alquilo, H ;

$R_4 = \text{C}_2-\text{C}_{18}$ -alquilenos, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -alquilenos- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -arilenos- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]\text{n}$, $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]\text{n}$, $-\text{[-O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]\text{n}$, $-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6-\text{C}_{14}$ -arileno- $\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{)}_{2-8}\text{O-}]\text{n}$, $-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6-\text{C}_{14}$ -alquilenos- $\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{)}_{2-8}\text{O-}]\text{n}$,

en donde $n = 1$ a 20 ;

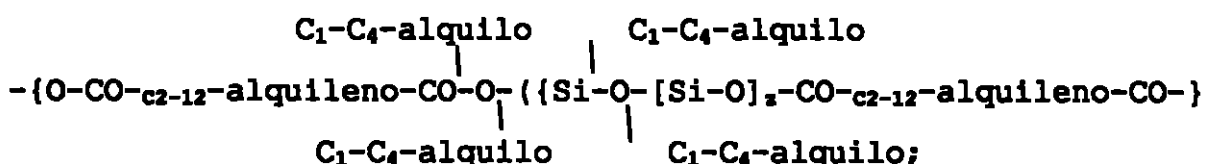
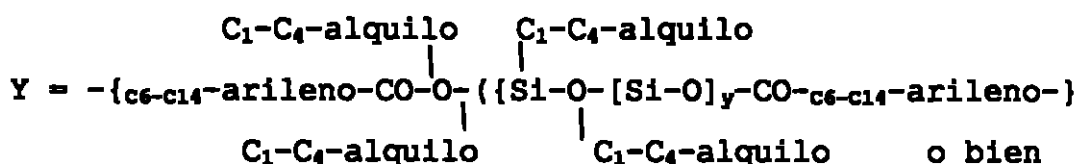
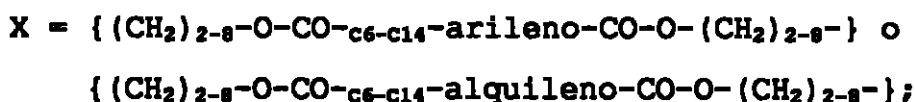
- secuencias contenedoras de grupos siloxano del tipo



-secuencias de poliéster contenedoras de grupos siloxano del tipo $-\text{[(X)}_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{)]-}$,

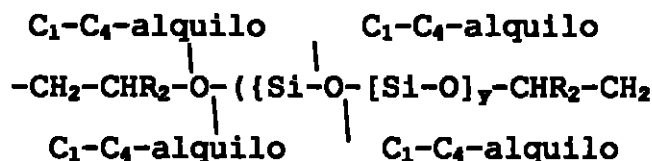
160
tet
6

en las cuales



$r = 1 \text{ a } 70; \quad s = 1 \text{ a } 70; \quad y = 3 \text{ a } 50;$

-secuencias de poliéter contenedoras de grupos siloxano del tipo



para lo cual $R_2 = \text{H}, \text{C}_1-\text{C}_4-\text{alquilo}; y = 3 \text{ a } 50;$

- secuencias sobre la base de aductos de óxido de alquilenno de la melamina del tipo secuencias 2-amino-4,6-di- C_2-C_4 -alquilenamino-1,3,5-triazina;

-secuencias de éter fenólico sobre la base de fenoles bivalentes y C_2-C_8 -dioles del tipo secuencias $-\text{C}_2-\text{C}_8-\text{alquilenno}-\text{O}-\text{C}_6-\text{C}_{10}-\text{arileno}-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_8-\text{alquilenno}-;$

los segmentos de triazina están enlazados mediante miembros puente $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$ y $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$, así como eventualmente también $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$ a éteres de politriazina de 20 a 1.000 núcleos con estructura lineal y/o ramificada, para lo cual en los éteres de politriazina la proporción molar de los substituyentes $R_3:R_4 = 20:1 \text{ a } 1:20,$ el porcentaje de enlaces de los segmentos de triazina mediante miembros puente $-\text{NH}-\text{CHR}_3-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-\text{CHR}_3-\text{NH}-$ es de 5 a 95% de mol, y para lo cual las masas moldeadas de aminoplásticos pueden

161
J
X
6

contener hasta 75% de masa en ingredientes de relleno, hasta 50% de masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido de ácido maleínico, copolímeros modificados de anhídrido de ácido maleínico, poli(met)-acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretano, hasta 20% de masa de dioles del tipo HO-R₄-OH, así como también hasta 5% de masa de estabilizadores, absorbentes de rayos ultravioleta y/o sustancias auxiliares.

2. Productos de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque los productos de aminoplásticos son productos semiacabados elaborados mediante procesamiento de fusión, preferentemente placas, tubos, perfiles, recubrimientos, materiales de espuma o fibras, o piezas moldeadas, preferiblemente piezas inyectadas, o elementos de construcción en fibra elaborados según la técnica de enrollamiento, de trenzado o de extrusión por estirado y subsiguiente impregnación de resina.

3. Productos de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque los materiales de relleno o los materiales adsorbentes contenidos en los productos de aminoplásticos son Al₂O₃, Al(OH)₃, SiO₂, sulfato de bario, carbonato de calcio, esferas de vidrio, tierra silicea, mica, harina de cuarzo, harina de pizarra, microesferas huecas, hollín, talco, silicato en capas, tamizado molecular, harina de roca, harina de madera, celulosa, derivados de celulosa, siendo preferidos como materiales de relleno los silicatos en capa del tipo montmorilonita, bentonita, caolinita, muscovita, hectorita, fluorhectorita, canemita, revdita, grumantita, ilerita, saponita, beidelita, nontronita, estevensita, laponita, taneolita, vermiculita, halosita, volconscoita, magadita, rectorita, kenyaite, sauconita, borfluorlogopita y/o esmectitas sintéticas, y siendo preferidos como material adsorbente silicatos en capa del tipo montmorilonita, bentonita, hectorita, tamizados mole-

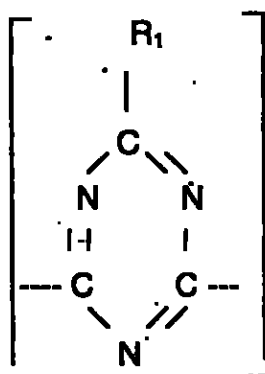
162 2163

culares del tipo A, X, Y, particularmente 5A, adsorbentes sobre base de dióxido de silicio, microesferas huecas, celulosa y/o derivados de celulosa.

4. Productos de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque las fibras reforzantes contenidas en los productos de aminoplásticos son fibras inorgánicas, en particular fibras de vidrio y/o fibras de carbono, fibras naturales, en particular fibras de celulosa, así como lino, yute, kenaf y fibras de madera, y/o fibras plásticas, en particular fibras de poliacrilonitrilo, polivinilalcohol, polivinilacetato, polipropileno, poliésteres y/o poliamidas.

5. Procedimiento para la elaboración de productos de aminoplásticos de flexibilidad mejorada, caracterizado porque las masas moldeadas de aminoplásticos, las cuales consisten en mezclas de éteres fundibles de politriazina de 20 a 1.000 núcleos,

para lo cual en los éteres de politriazina

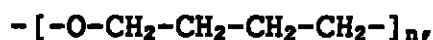


$R_1 = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_3$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{OH}$, $-\text{OH}$, ftalimido-, succinimido-, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{CHR}_2-\text{NH}-$,

$R_2 = \text{H}$, C_1-C_7 -alquilo;

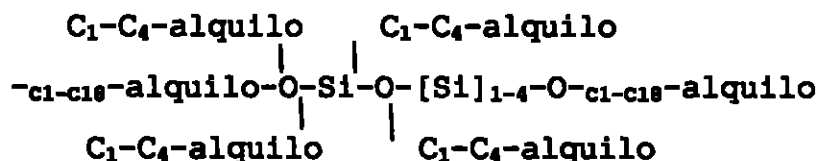
$R_3 = \text{C}_1-\text{C}_{18}$ -alquilo, H ;

$R_4 = \text{C}_2-\text{C}_{18}$ -alquilenos, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -alquilenos- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -arilenos- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n$, $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{]}_n$.

163
69/164

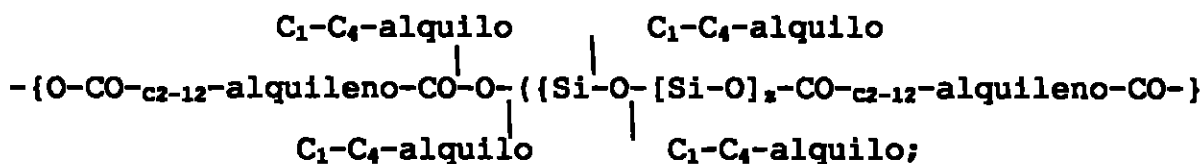
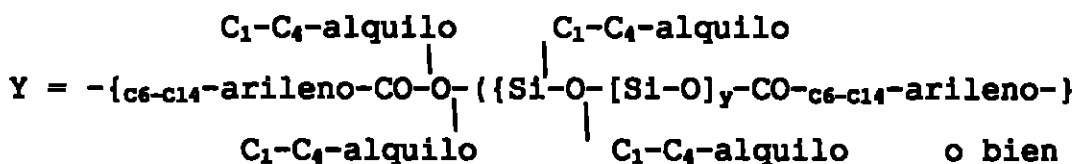
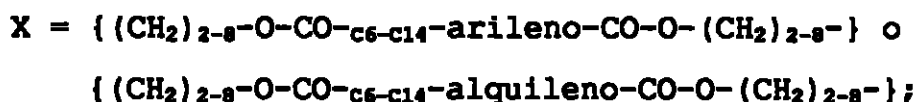
en donde $n = 1$ a 20 ;

- secuencias contenedoras de grupos siloxano del tipo



-secuencias de poliéster contenedoras de grupos siloxano

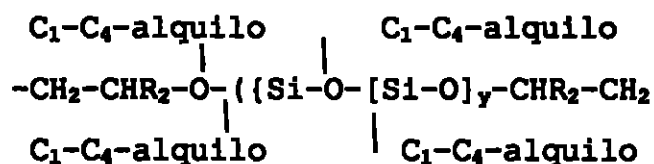
del tipo $-(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r-$, en las cuales



$r = 1$ a 70 ; $s = 1$ a 70 ; $y = 3$ a 50 ;

-secuencias de poliéter contenedoras de grupos siloxano

del tipo



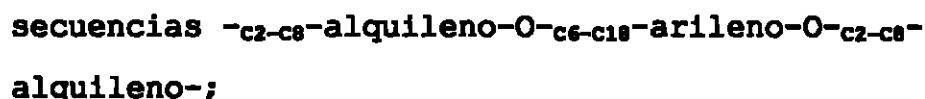
para lo cual $R_2 = H$, $C_1-C_4\text{-alquilo}$; $y = 3$ a 50 ;

- secuencias sobre la base de aductos de óxido de alquilenno de la melamina del tipo secuencias

2-amino-4,6-di- $C_2-C_4\text{-alquilenamino-1,3,5-triazina}$;

-secuencias de éter fenólico sobre la base de fenoles

bivalentes y $C_2-C_8\text{-dioles}$ del tipo



164
165
70

los segmentos de triazina están enlazados mediante miembros puente $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ y $\text{-NH-CHR}_2\text{-NH-}$, así como eventualmente también $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ a éteres de politriazina de 4 a 1.000 núcleos con estructura lineal y/o ramificada, para lo cual en los éteres de politriazina la proporción molar de los substituyentes $\text{R}_3\text{:R}_4 = 20\text{:1}$ a 1:20 , el porcentaje de enlaces de los segmentos de triazina mediante miembros puente $\text{-NH-CHR}_3\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}$ es de 5 a 95% de mol, y para lo cual las masas moldeadas de aminoplásticos pueden contener hasta 75% de masa en ingredientes de relleno, hasta 50% de masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido de ácido maleínico, copolímeros modificados de anhídrido de ácido maleínico, poli(met)-acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretano, hasta 20% de masa de dioles del tipo $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, así como también hasta 2% de masa de estabilizadores, absorbentes de rayos ultravioleta y/o sustancias auxiliares,

son fundidos en malaxadoras continuas a temperaturas de masa de 105 a 260°C y tiempos de tratamiento de 2 a 12 minutos y bajo endurecimiento de los éteres de politriazina según los procedimientos de procesamiento usuales para los polímeros termoplásticos

A) son llevados como masa fundida a un tren satinador y extraídos como láminas sobre bandas transportadoras y cortados o sellados sobre carriles planos de láminas metálicas, láminas plásticas, carriles de papel o carriles textiles y sacados y confeccionados como productos adheridos multicomponentes, o bien

B) distribuidos a través de una tobera perfilada y sacados como perfil o como material en lámina, cortados y confeccionados, o bien

C) distribuidos a través de una tobera anular, sacados como tubos bajo presión de aire, cortados y confeccionados, o bien

165
166
A

D) luego de agregarles un dosis de agentes de propulsión son distribuidos a través de una tobera de ranura ancha y sacados como material espumado en lámina, o bien

E) son distribuidos a través de la tobera de ranura ancha a una instalación de recubrimiento de tubos y sellados fundidos sobre el tubo en rotación, o bien

F) en máquinas inyectoras, preferentemente con tornillos sin-fín de tres zonas de una longitud de 18 a 24 D, de alta velocidad de inyección y a temperaturas de herramienta de 70 a 150°C, son procesados para obtener piezas perfiladas inyectadas, o bien

G) en instalaciones hiladoras de masa fundida son extrudados mediante bombas de masa fundida a través de la herramienta capilar hacia la caja de soplado y sacados como hilos, o son separados como fibras según el procedimiento de fusión y soplado, o son distribuidos con agentes dispersantes como masa fundida según el procedimiento de hilado por rotación a una cámara campo de corte formándose hebras de fibra, y son procesados adicionalmente en dispositivos ulteriores, o bien

K) son utilizados para la impregnación de masa fundida de piezas crudas de construcción elaboradas según el procedimiento de enrollamiento, el procedimiento de trenzado o el procedimiento de extrusión por estirado,

y para el endurecimiento completo los productos son eventualmente sometidos a un tratamiento ulterior a temperaturas de 180 a 280°C y tiempos de tratamiento de 20 a 120 minutos.

6. Procedimiento para la elaboración de productos de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque los éteres de politriazina contenidos en las masas moldeadas de aminoplásticos son éteres de politriazina de 30 a 300 núcleos.

166
167
14

7. Procedimiento para la elaboración de productos de aminoplásticos de flexibilidad mejorada de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque los éteres de politriazina contenidos en las masas moldeadas de aminoplásticos son éteres de politriazina con $R_2 = H$.

8. Procedimiento para la elaboración de productos de aminoplásticos de flexibilidad mejorada de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque los endurecedores contenidos en las masas moldeadas de aminoplásticos son ácidos débiles del tipo

- ácidos sulfónicos bloqueados,
- ácidos C_4 - C_8 -carbónicos alifáticos,
- sales alcalinas o sales de amonio del ácido fosfórico,
- C_1 - C_{12} -alquilésteres o C_2 - C_8 -hidroxialquilésteres de ácidos C_6 - C_{14} -carboxílicos aromáticos o de ácidos inorgánicos,
- sales de melamina o de guanamina con ácidos C_1 - C_{18} -carboxílicos alifáticos,
- anhídridos, semi-ésteres o semi-amidas de ácidos C_4 - C_{20} -dicarboxílicos,
- semi-ésteres o semi-amidas de copolímeros de anhídridos de ácido C_4 - C_{20} -dicarboxílicos etilénicamente insaturados y de monómeros etilénicamente insaturados del tipo C_2 - C_{20} -olefinas y/o C_6 - C_{20} -vinilaromáticos, y/o
- sales de C_1 - C_{12} -alquilaminas o alcanolaminas con ácidos C_1 - C_{18} -carboxílicos alifáticos o ácidos C_6 - C_{14} -carboxílicos aromáticos o alquilaromáticos, así como ácidos inorgánicos del tipo ácidos de sales, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

9. Procedimiento para la elaboración de productos de aminoplásticos de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la elaboración de hebras de fibra se efectúa a partir de las masas moldeadas de aminoplásticos mediante

- entrada de la masa fundida mediante toberas de entrada a temperaturas de masa fundida de 160 a 220°C en una cámara de

167
M
168

campo de corte que contiene agentes dispersantes orgánicos de alto punto de ebullición calentados a 150-210°C, preferentemente aceite de parafina o aceite para motores, para lo cual a la cámara de campo de corte se introducen gases ácidos, preferentemente cloruro de hidrógeno o dióxido de azufre, y para lo cual la tira de masa fundida que sale de la tobera entrada es estirada y dividida con formación de fibras mediante el aceite arremolinado por el rotor,

- traslado de la dispersión de las hebras de fibra formadas en agentes dispersantes orgánicos a un separador de tamiz con simultánea extracción de los agentes dispersantes de alto punto de ebullición con hidrocarburos de bajo punto de fusión, preferentemente hexano o heptano,

- evacuación del substrato de hebras de fibra / fibras cortas y eventualmente post-humectación del substrato de fibras cortas a temperaturas de 180 a 210°C y tiempos de tratamiento de 40 a 120 minutos.

10. Uso de productos de aminoplásticos de flexibilidad mejorada de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 para usos con altas exigencias de resistencia al fuego y al calor en construcciones, construcción de máquinas e industria vehicular, en particular en forma de láminas de espuma como elementos aislantes para construcciones, en forma de placas como elementos de revestimiento, en forma de tubos y perfiles huecos en la técnica de ventilación, en forma de piezas inyectadas como partes funcionales y en forma de fibras en particular para la elaboración de papeles electro-aislantes, ropa protectora contra el fuego, ropa para altas temperaturas de trabajo, tapas protectoras contra incendio, substratos filtrantes, fieltros para máquinas de hacer papel y cubiertas asilantes para vehículos y máquinas, así como también en forma de elementos complejos de construcción, recipientes o perfiles elaborados según el procedimiento de enrollamiento, de trenzado o de extrusión por estirado.