

Drigard & Castr
Abogados

Apartado 3692

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

AS: 91.208

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 03850562 00000002 Folios: 30
Fecha (AMB): 2003-08-08 16:45:33
Tramite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 229 COMPLETA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REF: AGROLINZ MELAMIN GmbH
Expediente No.03 050.562 - Solicitud de Patente

**Titulada: COMPOSICIONES PARA PREPARAR PRODUCTOS DE AMINO
RESINAS Y PROCESO PARA PREPARAR PRODUCTOS A PARTIR DE
LAS COMPOSICIONES**

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. Copia certificada por la Oficina Austriaca de Patentes de la primera solicitud presentada para la misma invención, de la cual REIVINDICAMOS PRIORIDAD, junto con su correspondiente traducción 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.



91208
42/46

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 36,00
Gebührenfrei
gem. § 14, TP 1. Abs. 3
Geb. Ges. 1957 idgF.

Aktenzeichen A 904/2002

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

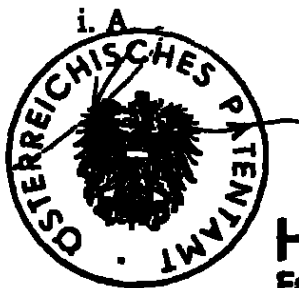
"Zusammensetzungen zur Herstellung von Amionplasterzeugnissen",

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:



HRNCIR
Fachoberinspektor

47
17

A 904/2002

Urtext

51 Int. Cl. :

AT PATENTSCHRIFT

11 Nr.

- (73) Patentinhaber: Agrolinz Melamin GmbH
A-4021 Linz, AT
- (54) Gegenstand : Zusammensetzungen zur Herstellung von
Aminoplasterzeugnissen
- (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:

11

Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sowie durch Schmelzverarbeitung daraus hergestellte Erzeugnisse.

Halbzeuge und Formstoffe aus Aminoplasten 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.

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 (Woebcken, 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 Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

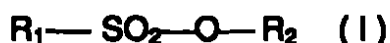
Übliche Härter für Aminoplaste sind starke Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Ameisensäure sowie Ammoniumchlorid (EP 0 657 496 A2; EP 0 523 485 A1, EP 0 799 260). Von Nachteil bei diesen Härtern ist die zu geringe Härtungsgeschwindigkeit in Zusammensetzungen mit Melaminharzvorkondensaten mit Molmassen von 300 bis 5000 bei kurzen Verweilzeiten während der Schmelzverarbeitung der Zusammensetzungen zu Halbzeugen und Formstoffen, was zu unbefriedigenden Werkstoffeigenschaften führt.

Aufgabe der Erfindung sind Zusammensetzungen aus Melaminharzvorkondensaten und Härtern, die für die Schmelzverarbeitung zu Aminoplasterzeugnissen geeignet sind.

Die Aufgabe wurde durch Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen durch Schmelzverarbeitung gelöst, wobei die Zusammensetzungen erfindungsgemäss aus

- A) 95 bis 99,9 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Polykondensaten von Mela-minharzen mit Molmassen von 300 bis 300000,
 B) 0,1 bis 5 Masse% schwachen Säuren als thermoinduzierbare Härter, bestehend aus

B1) Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel (I)



R_1 = unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Biphenyl

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl oder Substituenten

CO- R_3

N = C

N (R_4)(R_5)

wobei

R_3 = nichtsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder Aryl,

R_4 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_9 -Alkanoyl oder Benzyl,

R_5 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann,

B2) C_4 - C_{18} -aliphatischen und/oder C_7 - C_{18} -aromatischen Carbonsäuren,

B3) Alkalisalzen oder Ammoniumsalzen der Phosphorsäure,

B4) C_1 - C_{12} -Alkylestern oder C_2 - C_8 -Hydroxyalkylestern von C_7 - C_{14} -aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,

B5) Salzen von Melamin oder Guanaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen Carbonsäuren,

B6) Anhydriden, Halbestern oder Halbarniden von C_4 - C_{20} -Dicarbonsäuren,

B7) Halbestern oder Halbarniden 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, und/oder

B8) Salzen von C_1 - C_{12} -Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen, C_7 - C_{14} -aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure,

und

C) gegebenenfalls bis zu 400 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 30 Masse% weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Malein-säureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly-(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 4 Masse%, jeweils bezogen auf die Polykondensate von Melaminharzen, Stabilisatoren, UV-Absorbern und/oder Hilfsstoffen,

bestehen.

Beispiele für übliche Verfahren der Schmelzverarbeitung sind Extrusion, Spritzguss oder Blasformen.

Beispiele für Aminoplastergezeugnisse, die durch Schmelzverarbeitung hergestellt werden können, sind Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe, Fasern, Spritzgussteile und Hohlkörper.

Die Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm vorliegen.

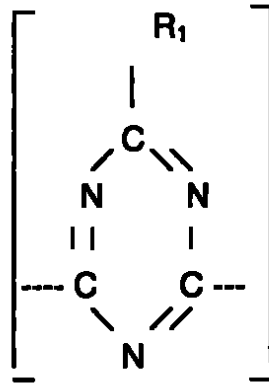
Die Polykondensate von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000 können Polykondensate sein, in denen die Triazinsequenzen durch Brückenglieder -NH-Alkylen-NH- verknüpft sind.

Als Melaminharze werden in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C₁-C₈-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C₁-C₈-Aldehyden 1 : 1,5 bis 1: 5 sowie deren partielle Veretherungsprodukte bevorzugt, wobei die Melaminderivate durch Hydroxy-C₁-C₁₀-alkylgruppen, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder durch Amino-C₁-C₁₂-alkylgruppen substituierte Melamine, Ammelin, Ammelid, Melem, Melon, Melam, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin, und/oder Butyroguanamin sein können, und die C₁-C₈-Aldehyde insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd, sind.

Die Melaminharze können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, eingebaute Phenole und/oder Harnstoff enthalten. Als Phenolkomponenten sind dabei Phenol, C₁-C₈-Alkylphenole, Hydroxyphenole und/oder Bisphenole geeignet.

Bevorzugt sind die Vorkondensate von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000 Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 1000-Kern-Oligotriazinethern,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH,$
Phthalimido-.

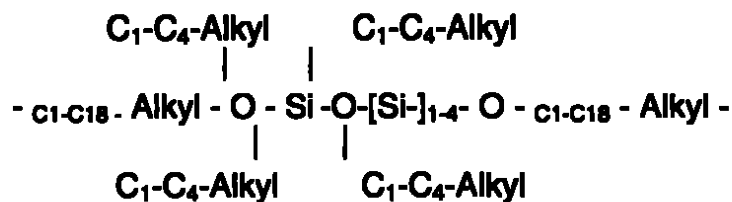
Succinimido-, $-NH-CO-C_5-C_{18}-Alkyl,$ $-NH-C_5-C_{18}-Alkylen-OH,$
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2,$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-$
 $NH-,$
 $-NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

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

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

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

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

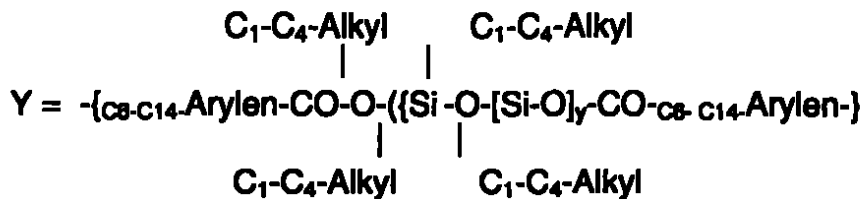


5/50
X

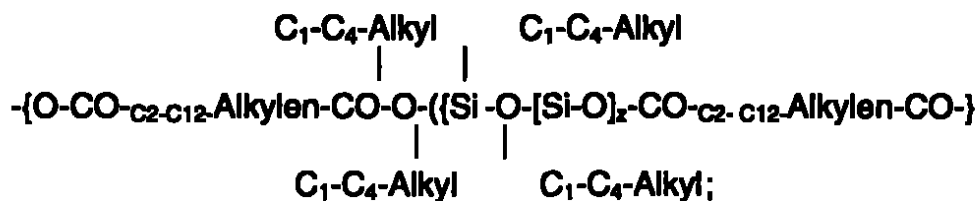
- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r-$,

bei denen

$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}\text{-Arylen-}CO-O-(CH_2)_{2-8}\}$ oder
 $-\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}\text{-Alkylen-}CO-O-(CH_2)_{2-8}\};$

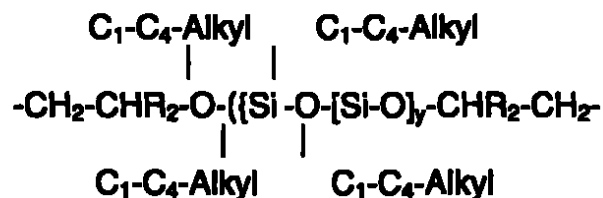


oder



$r = 1 \text{ bis } 70; \quad s = 1 \text{ bis } 70 \quad \text{und } y = 3 \text{ bis } 50 \text{ bedeuten;}$

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H; C_1-C_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3 \text{ bis } 50$ bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
 2-Amino-4,6-di- C_2-C_4 -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

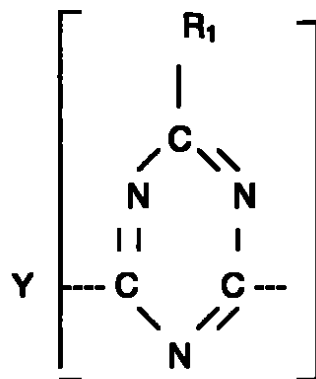
- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2-C_8 -Diolen
 vom Typ

$-C_2-C_8\text{-Alkylen-O-C}_6\text{-C}_{18}\text{-Arylen-O-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-}$ Sequenzen;

durch Brückenglieder $-NH-CHR_2-NH-$ oder $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-$ und
 $-NH-CHR_2-NH-$ sowie gegebenenfalls $-NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-$, $-NH-CHR_2-$

O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- bzw. -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- zu 4- 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 Brücken-glieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt, und die Polytriazinether bis zu 20 Masse% Diöle vom Typ HO - R₄ - OH enthalten können.

Die endständigen Triazinsegmente in den Polytriazinethern sind Triazinsegmente der Struktur



Y = -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,

-NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-OH,

R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-

Succinimido-, -NH-CO-R₃, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-OH, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,

-NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,

R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;

R₃ = C₁-C₁₈ - Alkyl, H;

R₄ = C₂-C₁₈-Alkylen, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

52/51

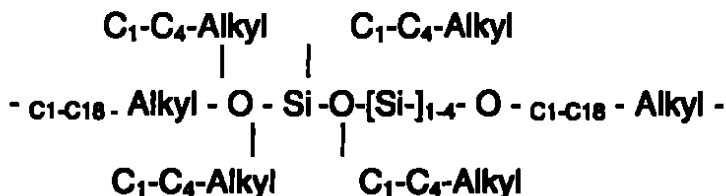
$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]}_n-$, $-\text{[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$,

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

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

wobei $n = 1$ bis 200 ;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

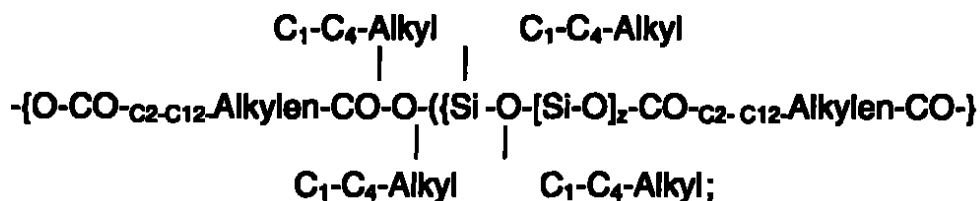
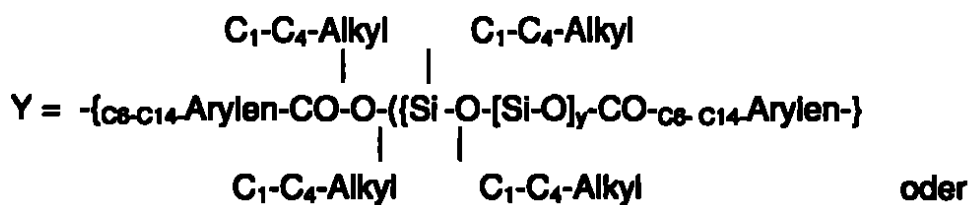


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\text{[(X)}_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{)]-}$,

bei denen

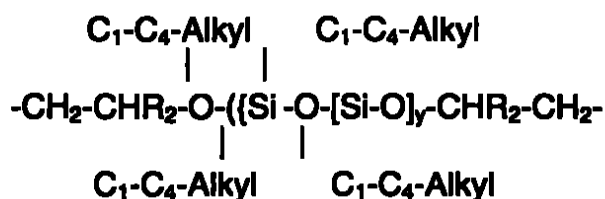
$\text{X} = \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\}$ oder

$-\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\}$;



$r = 1$ 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:

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

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

bilden.

Die bei den erfindungsgemässen Zusammensetzungen eingesetzten 4- bis 1000-Kern-Polytriazinether können durch Veretherung von Melaminharzvorkondensaten mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoholen, gegebenenfalls unter nachfolgender partieller Umetherung mit $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ -Alkoholen, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Diolen, mehrwertigen Alkoholen vom Typ Glycerin oder Pentaerythrit, $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Aminoalkoholen, Polyalkylenglycolen, Hydroxyendgruppen enthaltenden Polyestern, Siloxan-polyestern, Siloxanpolyethern, Melamin-Alkylenoxid-Addukten und/oder Zweikernphenol-Alkylenoxidaddukten und/oder Umsetzung mit $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Diaminen und/oder Bisepoxiden, und nachfolgende thermische Kondensation der modifizierten Melaminharzkondensate in der Schmelze im kontinuierlichen Kneten bei Temperaturen von 140 bis 220°C hergestellt werden.

Die Melaminharzvorkondensate, die bei der Herstellung der 4- bis 1000-Kern-Oligotriazinether eingesetzt werden, sind bevorzugt Vorkondensate, die als $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Aldehyd-Komponenten Formaldehyd, Acetaldehyd und/oder Trimethylolacetaldehyd und als Melaminkomponente neben Melamin ebenfalls Acetoguanamin und/oder Benzoguanamin enthalten können. Besonders

S252
R

bevorzugt werden Vorkondensate aus Melamin und Formaldehyd mit einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:1,5 bis 1: 3.

Bevorzugt sind die in den Zusammensetzungen enthaltenen Polykondensate von Melaminharzen Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 300-Kern-Polytriazinethern.

Die thermoinduzierbaren Härter vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel



in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen sind bevorzugt blockierte Sulfonsäuren, in denen die Substituenten

R_1 = unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl- oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl, $\begin{array}{c} \text{CO} - R_3 \\ \diagup \\ - N = C \\ \diagdown \\ N(R_4)(R_5), \end{array}$

R_3 = C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl und/oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy, Phenoxy oder H_2N -CO-NH-, -CN, C_2 - C_5 -Alkyloyl, Benzoyl, C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl, Phenoxy-carbonyl, Morpholino-, Piperidino-, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy-, Phenoxy-, oder H_2N -CO-NH-,

$R_4 = \text{H, C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl, Phenyl, C}_2\text{-C}_9\text{-Alkanoyl oder Benzyl}$

$R_5 = \text{H, C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl oder Cyclohexyl,}$ sind,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann.

Beispiele für bevorzugte blockierte Sulfonsäuren sind Benzilmonoxim-tosylat, Benzil-monoxim-p-dodecylbenzolsulfonat, 4-Nitroacetophenonoximtosylat, α -Tosyloxyiminocapronsäureethylester, α -Cyclohexylsulfonyloxyimino-phenylelessigsäureethylester, α -(4-Chlorphenylsulfonyloxyimino)capronsäurephenylester, 4,4-Dimethylbenzilmonoxim-tosylat, Dibenzylketonoxim-tosylat, Acetonoxim-p-benzoylbenzolsulfonat, α -Tetralonoxim-tosylat, Anthrachinonmonoxim-tosylat, Thioxanthonoxim-tosylat, α -(p-Toluolsulfonyloxyimino)benzylcyanid, α -(4-Nitrobenzolsulfonyloxyimino)benzylcyanid, α -(Benzolsulfonyl-oxyimino)-4-chlorbenzylcyanid, α -(Benzolsulfoxyimino)-2,6-dichlorbenzylcyanid, α -(2-Chlorbenzolsulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanid, 4-Chlor- α -trifluor-acetophenon-oxim-benzolsulfonat, Fluorenoxim-tosylat, α -(Benzolsulfonyloxyimino)ureidocarbonyl-acetonitril, α -(p-Toluolsulfonyloxyimino)-benzoylacetonitril, 2,3-Dihydro-1,4-naphthochinon-monoxim-tosylat, Acetophenonoximtosylat, Chromanoximtosylat, 2-Nitrobenzylsulfonat, 2,6-Dinitrobenzylbenzolsulfonat, 4-Nitrobenzyl-9,10-dimethoxyanthracen-2-sulfonat, 2-Methylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-enitril, 4-Cyclohex-1-enyl-2-methylsulfonyl-oxyimino-but-3-enitril, 4-Furan-2-yl-isopropylsulfonyloxyimino-but-3-enitril und 2-Penta-fluorophenylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-enitril.

Beispiele für aliphatische $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ -Carbonsäuren, die in den erfindungsgemässen Rezepturen als thermoinduzierbare Härter enthalten sein können, sind Buttersäure, Capronsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

SA 53
X

Beispiele für aromatische C_7 - C_{18} -Carbonsäuren, die in den erfindungsgemässen Rezepturen als thermoinduzierbare Härter enthalten sein können, sind Benzoesäure, Phthal-säure oder Naphthalindicarbonsäure.

Beispiele für Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure, die in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen als thermoinduzierbare Härter enthalten sein können, sind Ammoniumhydrogenphosphat, Natriumpolyphosphat und Kaliumhydrogenphosphat.

Die C_1 - C_{12} -Alkylester bzw. C_2 - C_8 -Hydroxyalkylester von C_7 - C_{14} -aromatischen Carbonsäuren in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind bevorzugt Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die Salze von Melamin bzw. Guanaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen Carbonsäuren bevorzugt Melamin-formiat, Melamincitrat, Melaminmaleat, Melaminfumarat und/oder Acetoguanaminbutyrat.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die als thermoinduzierbare Härter eingesetzten Anhydride, Halbester oder Halbamide von C_4 - C_{20} -Dicarbonsäuren bevorzugt Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Mono- C_1 - C_{18} -alkylmaleate, Maleinsäuremonoamid oder Maleinsäuremono- C_1 - C_{18} -alkyl-amide.

Beispiele für Mono- C_1 - C_{18} -alkylmaleate sind Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäure-monoethylhexylester oder Monostearylmalat.

Beispiele für Maleinsäuremono- C_1 - C_{18} -alkyl-amide sind Maleinsäuremonoethylamid, Maleinsäuremonooctylamid oder Maleinsäuremonostearylamid.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die als thermoinduzierbare Härter eingesetzten 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 bevorzugt 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.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die Salze von C_1 - C_{12} -Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C_1 - C_8 -aliphatischen, C_7 - C_{12} -aromatischen bzw. alkylaromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure bevorzugt Ethanolammoniumchlorid, Triethylammoniummaleat, Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-p-toluolsulfonat.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 400 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, 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 Kernmehle wie Erdnusschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden 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.

Beispiele für geeignete Verstärkungsfasern, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 400 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind anorganische

Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern wie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyester und/oder Polyamiden.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, 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 Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, 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, Methylethylpenten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbomen.

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

Die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von 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 Mol-massen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₈-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminier-ten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monover-etherten 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 Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, 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 Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastergezeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylen-aminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, 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 Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, 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.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 2 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Piperidin-derivate, Benzophenon-derivate, Benzotriazol-derivate, Triazin-derivate und/oder Benzofuran-derivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplast-erzeugnissen bis zu 4 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Erfindungsgemäss sind weiterhin Erzeugnisse aus den vorbeschriebenen Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen, hergestellt

durch Schmelzverarbeitung, wobei die Zusammensetzungen in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 220 °C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der schmelzbaren Polykondensate von Melaminharzen 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 aufgesiegtelt 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 aufgesiegtelt werden,

oder

F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 5 bis 70°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

H) nach dem Harzinfusionsverfahren in eine offene Form mit dem Faserhalbzeug dosiert und nach der Vacuumsacktechnologie zu Laminaten ausgeformt werden, oder

I) nach dem Harzinjektionsverfahren in eine verriegelbare Form, in dem sich Preforms aus textilem Material befinden, injiziert werden und zu Bauteilen ausgeformt und ausgehärtet werden,

oder

K) zur Schmelzeimprägung 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 220°C und Verweilzeiten von 30 bis 120 min unterzogen werden.

Für die Herstellung von Erzeugnissen aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen, die Füllstoffe, Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthalten, können Zusammensetzungen eingesetzt werden, in denen diese Komponenten bereits enthalten sind, oder die Komponenten werden bei der Verarbeitung der Zusammensetzungen zugesetzt.

Für das Aufschmelzen der erfindungsgemässen Zusammensetzungen 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 Schnitttiefen von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5 sind bevorzugt geeignet. Besonders günstig ist die Zwischenschaltung von statischen Mischern oder Schmelzpumpen zwischen Zylinder und Düse.

Günstige Massetemperaturen für die aufgeschmolzenen Zusammensetzungen bei der Verarbeitung nach der Glättwerktechnologie zu Platten oder Beschichtungen oder bei der Herstellung von Platten, Profilen oder Rohren durch Austrag aus einer Profildüse liegen im Bereich von 110 bis 150°C.

Bei der Herstellung von geschäumtem Plattenmaterial durch Austrag über eine Breitschlitzdüse können Zusammensetzungen 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 110 bis 175°C. Bevorzugte Schaumdichten der Schäume aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen liegen im Bereich von 10 bis 500 kg/m².

Für die Extrusionsbeschichtung von Metallrohren sind Massetemperaturen der Schmelzen der Zusammensetzungen von 135°C bis 220°C und eine Vorwärmung des Rohrmaterials auf 100 bis 160°C erforderlich.

Vorzugsweise werden bei der Herstellung von Spritzgusserzeugnissen aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen Spritzgussmaschinen mit Spritzeinheiten eingesetzt, die Dreizonenschnecken mit einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D besitzen. Die Einspritzgeschwindigkeit bei der Herstellung der durch Spritzgiessen erzeugten Formteile soll möglichst hoch eingestellt werden, um Einfallstellen und schlechte Bindenähte auszuschliessen.

Bei der Herstellung von Fasererzeugnissen aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen werden zur gleichmässigen Schmelzedosierung der im Plastifizierextruder aufgeschmolzenen Zusammensetzungen über den Schmelzeverteiler zum Kapillarwerkzeug bevorzugt Diphenyl-beheizte Schmelzepumpen für die auf 120-240°C erhitzten Schmelzen eingesetzt.

Die Herstellung von Filamentgarnen aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen kann in Kurzspinnanlagen durch Abzug der Fäden mit Hilfe schnelllaufender Galetten und Weiterverarbeitung in Nachfolgeeinrichtungen aus Nachhärtungskammer, Reckeinrichtung und Wickler erfolgen.

Fasern oder Vliese als Erzeugnisse aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können ebenfalls nach dem Melt-Blow-Verfahren durch Applizierung eines hochoberhitzten 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 Zerteilung 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.

Faserverstärkte Kunststoffe nach dem Harzinfusionsverfahren können durch Imprägnierung der Faserhalbzeuge durch die unter Umgebungsdruck stehende Schmelze der erfindungsgemässen Zusammensetzung, die in den evakuierten Vakuumsack gedrückt wird, unter Einsatz einer offenen Form hergestellt werden.

Flächige oder komplex geformte Bauteile nach dem Harzinjektionsverfahren werden durch Einlegen von Preforms aus nichtimprägnierten Textilien in eine verriegelbare Form, Injizierung der Schmelze der erfindungsgemässen Zusammensetzung, und Aushärtung hergestellt.

Rotationssymmetrische Bauteile nach dem Wickelverfahren, komplexe Bauteile nach der Rundflechttechnik oder Profile nach der Pultrusionstechnik lassen sich durch Tränkung der Faserrohlinge in Form von Rohren, Fittings, Behältern oder Profilen mit der Schmelze der erfindungsgemässen Zusammensetzung herstellen.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert :

Beispiel 1

Als schmelzbares Melaminharz-Polykondensat in der Zusammensetzung wird ein Polytriazinether aus Melamin und Formaldehyd mit einem Verhältnis Melamin/Formaldehyd von 1:3 verwendet. Die Methylolgruppen sind überwiegend durch Methanol verethert, so dass der Gehalt des Harzes an Methoxygruppen 20 Masse% beträgt. Die Molmasse des Poly-triazinethers beträgt rund 2000 g/mol.

Das schmelzbare Melaminharz-Polykondensat wird mit 1 Masse% Maleinsäure, bezogen auf das Melaminharz-Polykondensat, als thermoinduzierbarer Härter versetzt, und der Härungsverlauf der Zusammensetzung mittels Dynamisch-Mechanischer-Analyse charakterisiert. Die Analysen wurden an einem RDS-Gerät der Firma Rheometric Scientific durchgeführt. Die Zusammensetzungen wurden von 60°C auf 300°C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt und der Viskositätsverlauf bestimmt. Als Onset wurde die Temperatur bestimmt, ab der ein starker Anstieg der Viskosität zu beobachten ist (Abbildung 1).

Die Onsettemperatur der Zusammensetzung beträgt 135°C. Im Vergleichsversuch ohne thermo-induzierbaren Härter beträgt die Onsettemperatur 200°C.

Beispiele 2 bis 9:

Versuchsdurchführung analog Beispiel 1, anstelle Maleinsäureanhydrid als thermoinduzierbarer Härter wurden die in Tabelle 1 angegebenen Härter verwendet :

Beispiel	Härter	Onsettemperatur (°C)
2	Phthalsäure	155
3	Maleinsäureanhydrid	110
4	Phthalsäureanhydrid	126
5	Maleinsäuremonobutylester	130

6	Maleinsäuremonoamid	140
7	Melaminmaleat	145
8	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	200
9	ohne	200

Im Vergleichsversuch 8 wurde *p*-Toluolsulfonsäure als starke Säure als thermoinduzierbarer Härter eingesetzt. Die Zusammensetzung mit der starken Säure ergibt eine um 45 bis 90°C höhere Onsettemperatur gegenüber den erfindungsgemässen Zusammensetzungen bzw. die gleiche Onsettemperatur wie in Zusammensetzungen ohne thermoinduzierbaren Härter (Vergleichsversuch 9).

Beispiel 10

Als Melaminharz wird ein mit einem Ethylenglykol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) umgeethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat auf Basis 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin eingesetzt. Die durch GPC ermittelte Molmasse 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 $-OCH_3$ -Gruppen im umgeetherten Melaminharz (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,5 Masse%. Die Viskosität bei 140°C liegt bei 800 Pas.

Die Umetherung des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats auf Basis 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und weitere Kondensation findet bei 220°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vakuumentgasung (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 2,5 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 Ethylenglykol-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. Das umgeetherte Harz wird mit 1 Masse% Maleinsäure compoundiert und von diesem Compound der Härungsverlauf mittels Dynamisch-Mechanischer-Analyse analog Beispiel 1 bestimmt. Die Onsettemperatur beträgt in diesem Beispiel 125°C.

Beispiel 11-14:

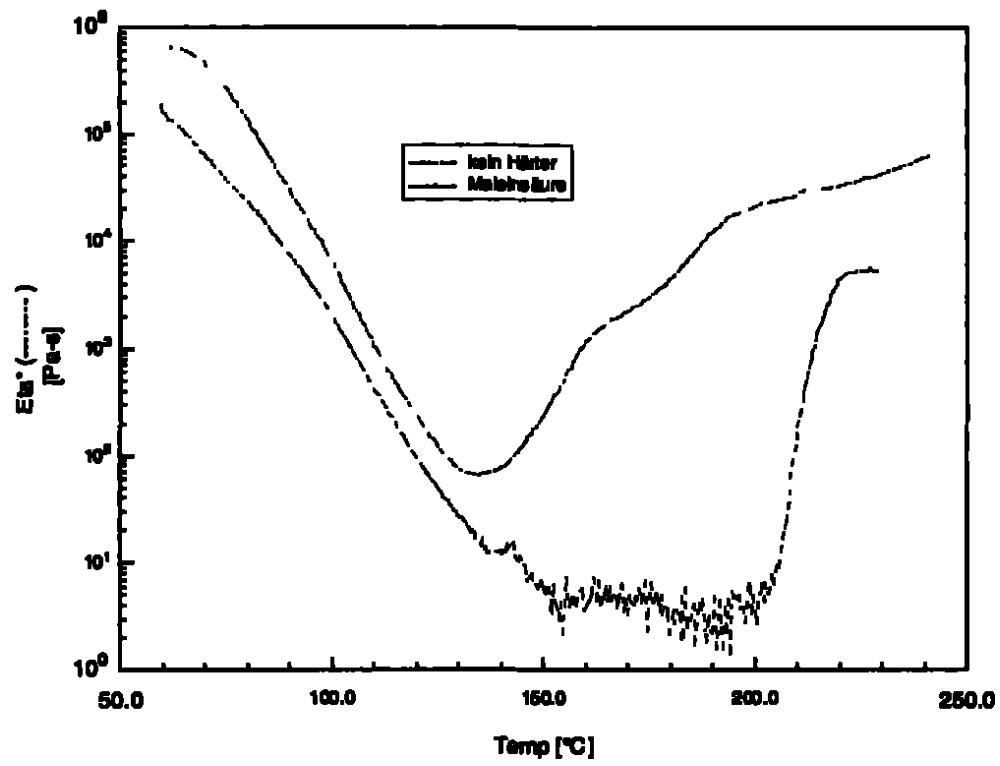
Versuchsdurchführung analog Beispiel 10, es wurden die in Tabelle 2 angegebenen Härter verwendet :

Beispiel	Härter	Onsettemperatur °C
10	Maleinsäure	125
11	Maleinsäureanhydrid	116
12	Phthalsäureanhydrid	121
13	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	170
14	ohne	180

Abbildung 1

Härtungsverläufe in den Zusammensetzungen nach Beispiel 1 ohne thermoinduzierbaren Härter und mit 1 Masse% Maleinsäure, bezogen auf das Melaminharz-Polykondensat, als thermoinduzierbaren Härter

Viscosität



Patentansprüche

1. Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen durch Schmelzeverarbeitung, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzungen aus

A) 95 bis 99,9 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Polykondensaten von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000,

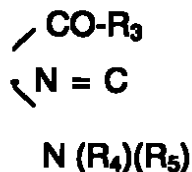
B) 0,1 bis 5 Masse% schwachen Säuren als thermoinduzierbare Härter, bestehend aus

B1) Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel (I)



R_1 = unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Biphenyl

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl oder Substituenten



wobei

R_3 = nichtsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder Aryl,

R_4 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_9 -Alkanoyl oder Benzyl,

R_5 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann,

B2) C_4 - C_{18} -aliphatischen und/oder C_7 - C_{18} -aromatischen Carbonsäuren,

B3) Alkalisalzen oder Ammoniumsalzen der Phosphorsäure,

B4) C_1 - C_{12} -Alkylestem oder C_2 - C_8 -Hydroxyalkylestem von C_7 - C_{14} -aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,

B5) Salzen von Melamin oder Guanaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen Carbonsäuren,

B6) Anhydriden, Halbestern oder Halbamiden von C_4 - C_{20} -Dicarbonsäuren,

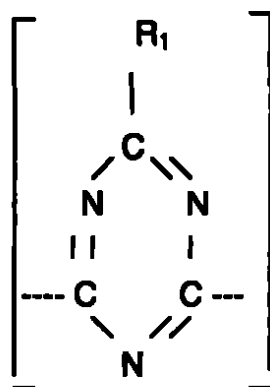
B7) Halbestern oder Halbamiden von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch

ungesättigten Monomeren vom Typ C_2 - C_{20} -Olefine und/oder C_8 - C_{20} -Vinylaromaten, und/oder

B8) Salzen von C_1 - C_{12} -Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen, C_7 - C_{14} -aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, und

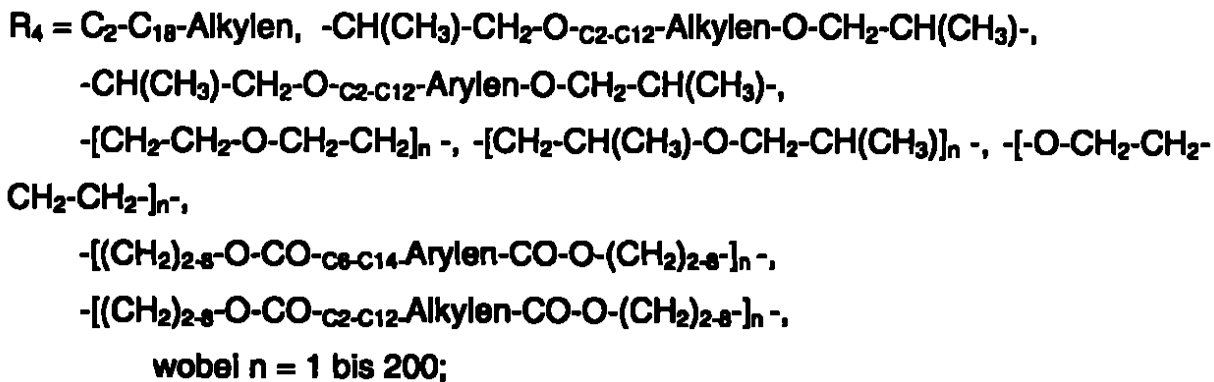
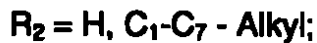
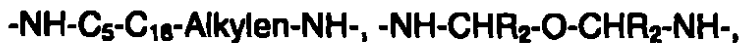
C) gegebenenfalls bis zu 400 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 30 Masse% weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 4 Masse%, jeweils bezogen auf die Polykondensate von Melaminharzen, Stabilisatoren, UV-Absorbieren und/oder Hilfsstoffen, bestehen.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensate von Melaminharzen Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern sind, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente

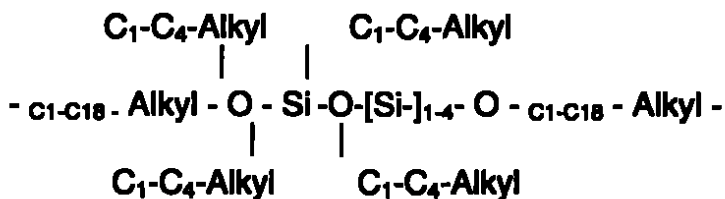


$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH,$
Phthalimido-

Succinimido-, $-NH-CO-C_5-C_{18}$ -Alkyl-, $-NH-C_5-C_{18}$ -Alkylen-OH,
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}$ -Alkylen- NH_2 , $-NH-C_5-C_{18}$ -Alkylen- NH_2 ,
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-$, $-NH-CHR_2-NH-$, $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}$ -Alkylen-
 $NH-$,

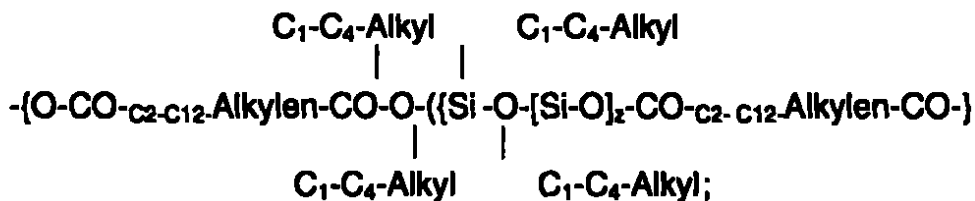
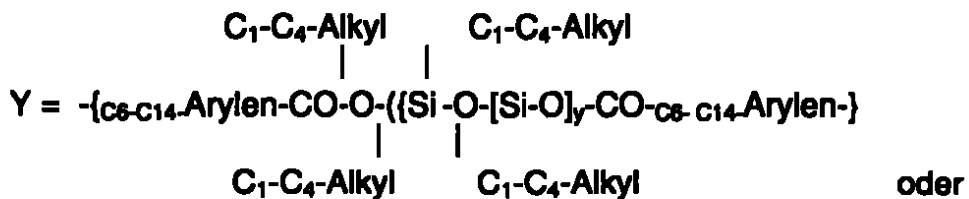
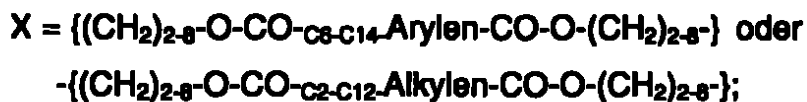


- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



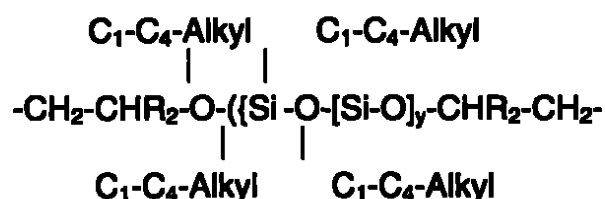
- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\{(\text{X})_r-\text{O}-\text{CO}-(\text{Y})_s-\text{CO}-\text{O}-(\text{X})_r\}-$,

bei denen



$r = 1$ 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

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

durch Brückenglieder $\text{-NH-CHR}_2\text{-NH-}$ oder $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ und $\text{-NH-CHR}_2\text{-NH-}$ sowie gegebenenfalls $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$, $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-C}_5\text{-C}_{18}\text{-Alkylen-NH-}$ bzw. $\text{-NH-C}_5\text{-C}_{18}\text{-Alkylen-NH-}$ zu 4- 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 die Polytriazinether bis zu 20 Masse% Diolen des Typs $\text{HO-R}_4\text{-OH}$ enthalten können.

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensate von Melaminharzen Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 300-Kern-Polytriazinethern sind.

buz
X

4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoinduzierbaren Härter vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel



blockierte Sulfonsäuren sind, in denen die Substituenten

R_1 = unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl- oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl,



R_3 = C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl und/oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy, Phenoxy oder H_2N -CO-NH-, -CN, C_2 - C_5 -Alkyloyl, Benzoyl, C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl, Phenoxycarbonyl, Morpholino-, Piperidino-, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy-, Phenoxy-, oder H_2N -CO-NH-,

R_4 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_8 -Alkanoyl oder Benzyl

R_5 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann.

5. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die C₁-C₁₂-Alkylester bzw. C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₇-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester sind.
6. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze von Melamin bzw. Guanaminen mit C₁-C₁₆-aliphatischen Carbonsäuren Melaminformiat, Melamincitrat, Melaminmaleat, Melaminfumarat und/oder Acetoguanaminbutyrat sind.
7. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Mono-C₁-C₁₈-alkyl-maleate, Maleinsäuremonoamid oder Maleinsäuremono-C₁-C₁₈-alkylamide sind.
8. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C₃-C₈- α -Olefinen vom Typ Isobuten, Diisobuten und/oder 4-Methylpenten und/oder Styren mit einem Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/C₃-C₈- α -Olefin bzw. Styren bzw. entsprechender Monomermischungen von 1 : 1 bis 1 : 5 sind.
9. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₇-C₁₄-aromatischen bzw. alkylaromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure Ethanolammoniumchlorid, Triethylammonium-maleat,

Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-p-toluolsulfonat sind.

10. Erzeugnisse aus den Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, hergestellt durch Schmelzverarbeitung, wobei die Zusammensetzungen in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 220°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der schmelzbaren Polykondensate von Melaminharzen 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 aufgesiegelt 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 aufgesiegelt werden,

oder

F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 5 bis 70°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 Dispergiermitteln unter Bildung von Faserfibrillen ausgetragen, und in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden,

oder

H) nach dem Harzinfusionsverfahren in eine offene Form mit dem Faserhalbzeug dosiert und nach der Vacuumsacktechnologie zu Laminaten ausgeformt werden, oder

I) nach dem Harzinjektionsverfahren in eine verlegelbare Form, in dem sich Preforms aus textilen Material befinden, injiziert werden und zu Bauteilen ausgeformt und ausgehärtet werden,

oder

J) zur Schmelzeimprägnierung 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 220°C und Verweilzeiten von 30 bis 120 min unterzogen werden.

Handwritten signature and initials in the top right corner.

Zusammenfassung

Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen durch Schmelzverarbeitung bestehen aus

A) 95 bis 99,9 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Polykondensaten von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000,

A) 0,1 bis 5 Masse% schwachen Säuren als thermoinduzierbare Härter, bestehend aus

Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure; aliphatischen C_4 - C_{18} -Carbonsäuren; aromatischen C_7 - C_{18} -Carbonsäuren; Alkalisalzen oder Ammoniumsalzen der Phosphorsäure; C_1 - C_{12} -Alkylestern oder C_2 - C_8 -Hydroxyalkylestern von C_7 - C_{14} -aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren; Salzen von Melamin oder Guanaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen Carbonsäuren; Anhydriden, Halbestern oder Halbamiden von C_4 - C_{20} -Dicarbonsäuren; Halbestern oder Halbamiden 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; und/oder Salzen von C_1 - C_{12} -Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen, C_7 - C_{14} -aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, und

B) gegebenenfalls bis zu 400 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 30 Masse% weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly-(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 4 Masse%, jeweils bezogen auf die Polykondensate von Melaminharzen, Stabilisatoren, UV-Absorbern und/oder Hilfsstoffen.

Die Zusammensetzungen können durch Schmelzverarbeitung zu Erzeugnissen wie Platten, beschichtete Trägermaterialien, Profilen, Rohren, Spritzgussartikeln, Fasererzeugnissen und Laminaten verarbeitet werden.

506
76

OFICINA AUSTRIACA DE PATENTES

A-1200 Viena, Dresdner Straße 87

Impuesto 36,00 EUROS

Artículo 14, TP 1, Inciso 3

Ley de Impuestos 1957 idgF

Referencia A 904/2002

La Oficina Austriaca de Patentes certifica que la compañía

Agrolinz Melamin GmbH

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

(Alta Austria)

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

"Composiciones para la elaboración de
productos de aminoplásticos",

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)

A 904/2002

Texto Original

Clase internacional: -

MEMORIA DE PATENTE AUSTRIACA

No.: -

Titular de la patente: Agrolinz Melamin GmbH
A-4021 Linz, Aistria

Objeto: Composiciones para la elaboración de
productos de aminoplásticos

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: -

2767

Reivindicaciones de patente

1. Composiciones para la elaboración de productos de amino-plásticos mediante procesamiento de masa fundida, caracterizadas porque las composiciones consisten en

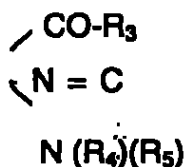
- A) 95 a 99,9% de masa de policondensados de aminoplásticos fundibles y libres de disolventes de resinas de melamina con masas molares de 300 hasta 300.000
- B) 0,1 a 5% de masa de ácidos débiles como endurecedores termo-inducibles consistentes en
 - B1) formadores de ácidos del tipo ácidos sulfónicos bloqueados de la fórmula general (I)



R_1 = arilo o bifenilo insustituídos o sustituidos,

R_2 = 4-nitrobencilo, pentafluorobencilo,

sustituyentes



para lo cual

R_3 = alquilo o arilo no-sustituídos o substituidos,

R_4 = H, C_1 - C_{12} -alquilo, fenilo, C_2 - C_8 -alcanoilo o bencilo,

R_5 = H, C_1 - C_{12} -alquilo o ciclohexilo,

o R_3 y R_4 o R_5 conjuntamente con los átomos a los que están enlazados forman un anillo de 5 a 8 miembros, el cual puede estar anillado por 1 o 2 radicales benzo,

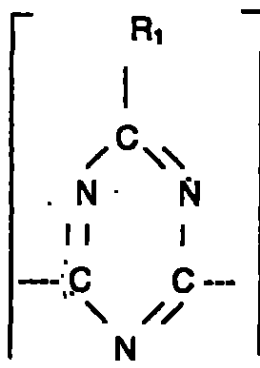
- B2) ácidos C_4 - C_{18} -carboxílicos alifáticos y/o ácidos C_7 - C_{18} -carboxílicos aromáticos
- B3) sales alcalinas o sales de amonio del ácido fosfórico,
- B4) C_1 - C_{12} -alquilésteres o C_2 - C_8 -hidroxialquilésteres de ácidos C_6 - C_{14} -carboxílicos aromáticos o de ácidos inorgánicos,
- B5) sales de melamina o de guanamina con ácidos C_1 - C_{18} -carboxílicos alifáticos,
- B6) anhídridos, semi-ésteres o semi-amidas de ácidos C_4 - C_{20} -dicarboxílicos,

2468
X

- B7) semi-ésteres o semi-amidas de copolímeros de anhídridos de ácido C₄-C₂₀-dicarboxílicos etilénicamente insaturados y de monómeros etilénicamente insaturados del tipo C₂-C₂₀-olefinas y/o C₆-C₂₀-vinilaromáticos, y/o
- B8) sales de C₁-C₁₂-alquilaminas o alcanolaminas con ácidos C₁-C₁₈-carboxílicos alifáticos o ácidos C₆-C₁₄-carboxílicos aromáticos o alquilaromáticos, así como también ácidos inorgánicos del tipo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico,
- C) Eventualmente hasta 400% de masa de materiales de relleno y/o fibras reforzantes, hasta 30% de masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido de ácido meleínico, copolímeros modificados de anhídrido de ácido maleínico, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretano, así como hasta 4% de masa (en cada caso respecto a los policondensados de resinas demelamina) de estabilizadores, absorbentes de rayos ultravioleta y/o sustancias auxiliares.

2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los policondesados de resinas de melamina son mezclas de éteres fundibles de politriazina de 4 a 1.000 núcleos,

para lo cual en los éteres de politriazina



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH, ftalimido-, succinimido-, -NH-CO-C_5-C_{18}-alquilo, -NH-C_5-C_{18}-alquilen-OH, -NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-alquilen-OH, -NH-C_5-C_{18}-$

27/69

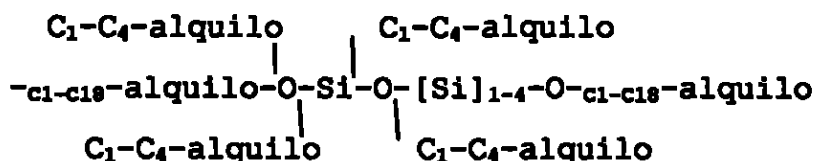
alquilenos-NH₂, -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-alquilenos-NH-, -NH-C₅-C₁₈-alquilenos-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,

R₂ = H, C₁-C₇-alquilo;

R₃ = C₁-C₁₈-alquilo, H;

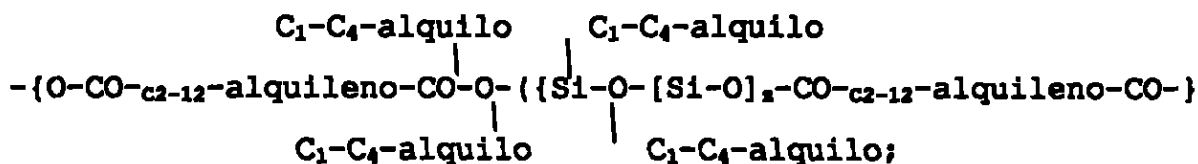
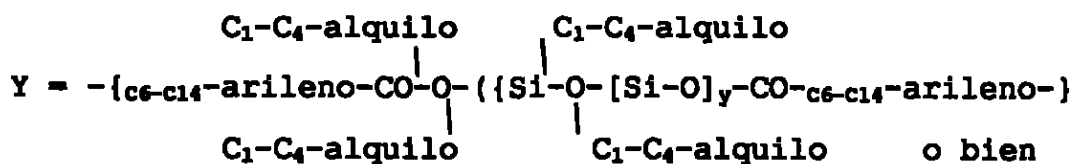
R₄ = C₂-C₁₈-alquilenos, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-alquilenos-O-CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-arilenos-O-CH₂-CH(CH₃)-, -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n, -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n, -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-arilenos-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n, -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-alquilenos-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n, en donde n = 1 a 20;

-secuencias contenedoras de grupos siloxano del tipo



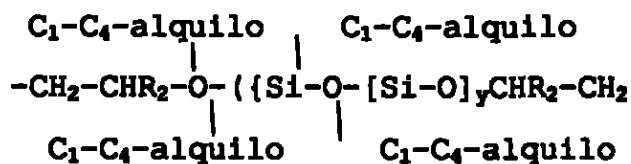
-secuencias de poliéster contenedoras de grupos siloxano del tipo -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-, en las cuales

X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-arilenos-CO-O-(CH₂)₂₋₈}- o
{(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-alquilenos-CO-O-(CH₂)₂₋₈};



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

-secuencias de poliéster contenedoras de grupos siloxano del tipo



2720
262

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

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

secuencias $-C_2-C_8$ -alquilenno-O- C_6-C_{18} -arileno-O- $-C_2-C_8$ -alquilenno-;

los segmentos de triazina están enlazados mediante miembros puente $-NH-CHR_2-NH-$ o $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-$ y $-NH-CHR_2-NH-$, así como eventualmente también $-NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-$, $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}$ -alquilenno-NH- o $-NH-C_5-C_{18}$ -alquilenno-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 sustituyentes $R_3:R_4 = 20:1$ a $1:20$, y 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 los éteres de politriazina pueden contener hasta 20% de masa de dioles del tipo $HO-R_4-OH$.

4. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los endurecedores termo-inducibles del tipo de ácidos sulfónicos bloqueados de la fórmula



son ácidos sulfónicos bloqueados en los cuales los sustituyentes

$R_1 = C_6-C_{10}$ -arilo o C_7-C_{12} -arilalquilo insustituídos o sustituidos por uno o por varios de los sustituyentes halógeno, C_1-C_4 -halogenalquilo, C_1-C_{16} -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alquilo-CO-NH, fenilo-CO-NH, benzoilo o nitro,

$R_2 = 4$ -nitrobencilo, pentafluorobencilo, $\begin{array}{c} \text{CO}-R_3 \\ \diagup \\ N=C \\ \diagdown \end{array} N(R_4)(R_5)$,
 $R_3 = C_1-C_{12}$ -alquilo, C_1-C_4 -halogenalquilo, C_2-C_6 -alquilenno, C_5-C_{12} -cicloalquilo, C_6-C_{10} -arilo y/o C_7-C_{12} -arilalquilo insustituídos o sustituidos por uno o por varios de los sustituyen-

tes halógeno, C₁-C₄-halogenalquilo, C₁-C₁₆-alquilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquilo-CO-NH, fenilo-CO-NH, benzoilo o nitro; C₁-C₈-alcoxi, C₅-C₈-cicloalcoxi, fenoxi o H₂N-CO-NH, -CN, C₂-C₅-alquiloilo, benzoilo, C₂-C₅-alcoxycarbonilo, fenoxycarbonilo, morfolino, piperidino, C₁-C₁₂-alquilo, C₁-C₄-halogenalquilo, C₂-C₆-alquenilo, C₅-C₁₂-cicloalquilo, C₆-C₁₀-arilo insustituido o sustituido por uno o por varios de los sustituyentes halógeno, C₁-C₄-halogenalquilo, C₁-C₁₆-alquilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquilo-CO-NH, fenilo-CO-NH, benzoilo o nitro; C₇-C₁₂-arilalquilo, C₁-C₈-alcoxi, C₅-C₈-cicloalcoxi, fenoxi o bien H₂N-CO-NH,

R₄ = H, C₁-C₁₂-alquilo, fenilo, C₂-C₉-alcanoilo o bencilo,

R₅ = H C₁-C₁₂-alquilo o ciclohexilo,

o bien R₃ y R₄ o R₅ conjuntamente con los átomos a los que están enlazados forman un anillo de 5 a 8 miembros, el cual puede estar anillado por 1 o 2 radicales benzo.

5. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los C₁-C₁₂-alquilésteres o C₂-C₈-hidroxialquilésteres de ácidos C₇-C₁₄-carbónicos aromáticos son dibutilftalato, éster diglicólico de ácido ftálico y/o éster glicólico de ácido trimelítico.

6. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque las sales de melamina o de guanamina con ácidos C₁-C₁₆-carboxílicos alifáticos son formiato de melamina, citrato de melamina, maleato de melamina, fumarato de melamina y/o butirato de acetoguanamina.

7. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los anhídridos, semi-ésteres o semi-amidas de ácidos C₄-C₂₀-dicarboxílicos son anhídrido de ácido maleínico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido ftálico, mono-C₁-C₁₈-alquil-maleato, monoamida de ácido maleínico o mono-C₁-C₁₈-alquilamida de ácido maleínico.

73
72

8. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los 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} -olefina y/o C_8 - C_{20} -vinilaromáticos son semiésteres o semi-amidas de copolímeros de anhídrido de ácido maleínico y C_3 - C_8 - α -olefinas del tipo isobuteno, diisobuteno y/o 4-metilpenteno y/o estireno con una proporción molar anhídrido de ácido maleínico / C_3 - C_8 - α -olefina o estireno o las correspondientes mezclas de monómeros de 1:1 a 1:5.

9. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque las sales de C_1 - C_{12} -alquilaminas o alcanolaminas con ácidos C_1 - C_{18} -carboxílicos alifáticos, C_7 - C_{14} -carboxílicos aromáticos o alquilaromáticos o ácidos inorgánicos del tipo ácidos clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico son cloruro de etanol amonio, maleato de trietilamonio, fosfato de dietanolamonio y/o p-toluolsulfonato de isopropilamonio.

10. Productos de las composiciones de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, elaborados mediante procesamiento de masa fundida, para lo cual las composiciones son fundidas en malaxadoras continuas a temperaturas de masa de 105 a 260°C y tiempos de tratamiento de 2 a 12 minutos y baj 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

7A 7B

- 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
- 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 fin 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
- H) de acuerdo con el procedimiento de infusión de resinas se dosifican en un molde abierto con el semiproducto de resina y de acuerdo con la tecnología de saco vacío son convertidos en laminados, o bien
- I) de acuerdo con el procedimiento de inyección de resinas se inyectan en un molde enclavable en el que se encuentran premoldes de material textil y se moldean para obtener elementos de construcción y se endurecen, o bien

J) se utilizan para la impregnación de masa fundida de piezas crudas de construcción elaboradas de acuerdo con el procedimiento de enrollamiento, de trenzado o de extrusión por estirado, y los productos eventualmente se someten a un post-tratamiento térmico a temperaturas de 180 a 220°C y tiempos de tratamiento de 30 a 120 minutos para el endurecimiento total.