



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 482**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/24** (2006.01)

**C08G 73/06** (2006.01)

**C08L 61/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04721898 .7**

86 Fecha de presentación : **19.03.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1603969**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2005**

54

Título: **Preimpregnados para compuestos de fibras de alta resistencia y elasticidad.**

30

Prioridad: **19.03.2003 DE 103 13 200**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2008**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2008**

73

Titular/es:  
**AMI Agrolinz Melamine International GmbH**  
**St.-Peter-Str. 25**  
**4021 Linz, AT**

72

Inventor/es: **Rätzsch, Manfred;**  
**Dicke, René;**  
**Machherndl, Markus;**  
**Burger, Martin;**  
**Knobelsdorf, Carmen y**  
**Reussmann, Thomas**

74

Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 294 482 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preimpregnados para compuestos de fibras de alta resistencia y elasticidad.

5 La invención se refiere a preimpregnados que contienen aminoplásticos para compuestos de fibras de alta resistencia y elasticidad, así como a un procedimiento para su preparación.

10 Se conoce el uso de aminoplásticos, tales como las resinas de melamina, para mejorar la estabilidad al plegamiento, la resistencia a las llamas y la resistencia a la descomposición de estructuras planas textiles de acetato de celulosa (documento GB 1164424 A1), poliamida (documento JP 53028707 A2) o poliésteres (documento GB 2028352 B2).

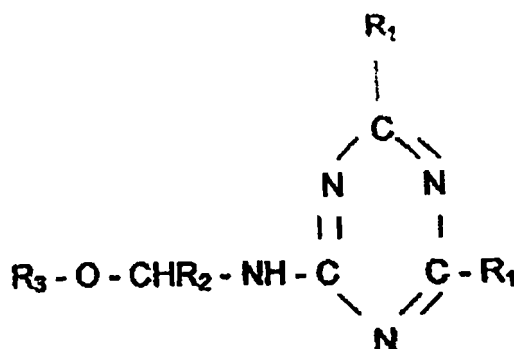
15 Asimismo se conoce la preparación de compuestos de fibras a partir de preimpregnados basados en esteras o materiales no tejidos de fibras de vidrio (documento US 3574027 A), fibras de yute (documento JP 10016123 A2), fibras de cerámica (documento JP 04316836 A2), fibras de asbesto (documento DE 1910097 A1) o fibras de lino [Hagstrand, P., Polym. Compos. (2001), 22(4), 568-578] que están impregnadas con aminoplásticos tales como urea o resinas de melamina.

20 El inconveniente del uso de las resinas aminoplásticas habituales para laminados en la preparación de compuestos de fibras reside en la insatisfactoria combinación de las propiedades de resistencia y elasticidad en los compuestos.

25 El objetivo de la invención son preimpregnados que contienen aminoplásticos para compuestos de fibras que poseen una mejor resistencia y elasticidad.

El objetivo de la invención se ha alcanzado mediante preimpregnados para compuestos de fibras que, de acuerdo con la invención, se componen de 50 a 85% en masa de estructuras planas textiles y de 15 a 50% en masa de poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico basados en

30 A) éteres de aminotriazina con la estructura



35  
40  
45  
R<sub>1</sub> = -NH<sub>2</sub>, -NH-CHR<sub>2</sub>-OH, -NH-CHR<sub>2</sub>-O-R<sub>3</sub>, -NH-CHR<sub>2</sub>-O-R<sub>4</sub>-OH, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OH, ftalimido-, succinimido-, -NH-CO-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, NH-alquilen-(C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>)-OH, -NH-CHR<sub>2</sub>-O-alquilen-(C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>)-NH<sub>2</sub>, -NH-alquilen-(C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>)-NH<sub>2</sub>,

50 R<sub>2</sub> = -H, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>,

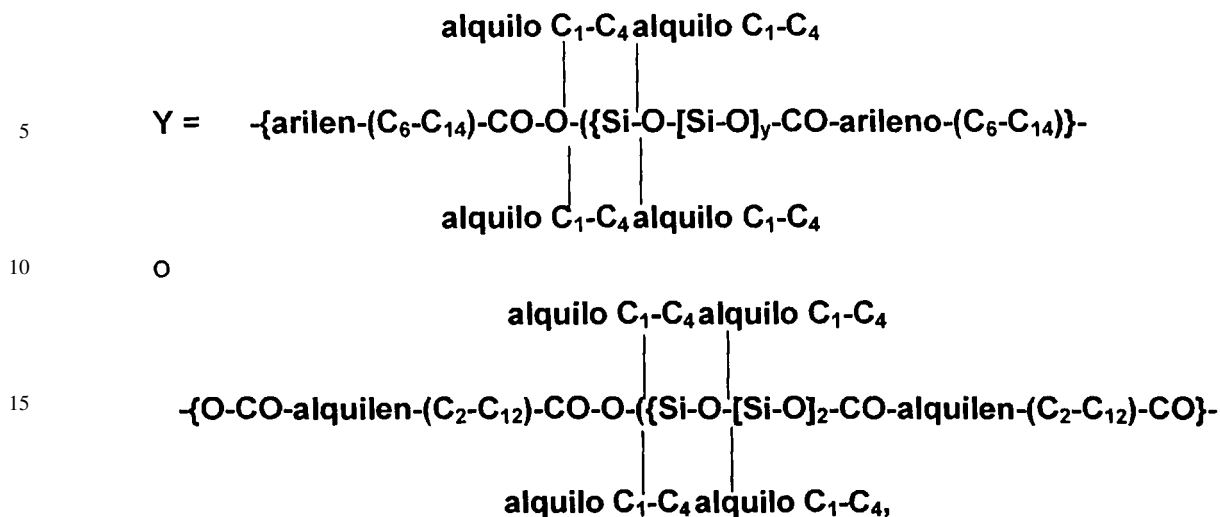
55 R<sub>3</sub> = -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -R<sub>4</sub>-OH,

R<sub>4</sub> = -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-arilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-, -[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>-, -[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub>-,

60 siendo n = 1 a 200;

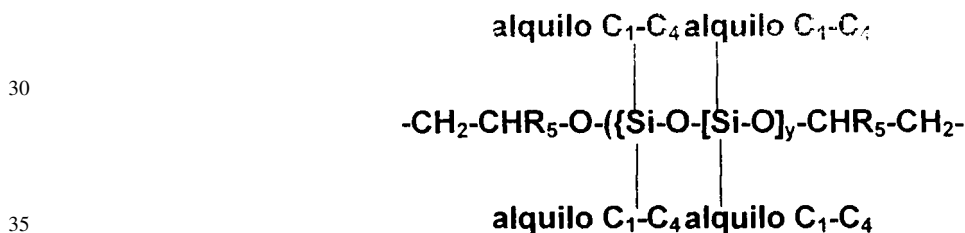
- secuencias de poliéster que contienen grupos siloxano de tipo -[(X)<sub>r</sub>-O-CO-(Y)<sub>s</sub>-CO-O-(X)<sub>r</sub>]- en las que significan

65 X = -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]- o -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]-,



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

- secuencias de poliéter que contienen grupos siloxano de tipo



en las que R<sub>5</sub> = H; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e y = 3 a 50;

- secuencias basadas en aductos de óxido de alquileno con melamina, del tipo de las secuencias 2-amino-4,6-di-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-amino-1,3,5-triazina;

- secuencias de éter fenólico basadas en fenoles difuncionales y dioles C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, del tipo de las secuencias alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-O-arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-O-alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>;

y/o

B) mezclas de 10 a 90% en masa de los éteres de aminotriazina A) y 90 a 10% en masa de poli(éteres de aminotriazina) con masas moleculares de 300 a 5.000, formándose los poli(éteres de aminotriazina) por autocondensación térmica de los éteres de aminotriazina A), y

C) isocianatos de fórmula R<sub>6</sub> (N=C=O)<sub>2</sub>,

en la que R<sub>6</sub> = arileno C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alquilen C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> y/o cicloalquilen C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y/o poliésteres o poliéteres oligoméricos con grupos isocianato terminales y masas moleculares de 200 a 5.000,

en los que la relación molar entre el segmento de triazina y los grupos éster de ácido carbámico asciende a entre 1:1 y 1:4.

Los materiales de base textiles presentes en los preimpregnados son preferentemente tejidos o materiales no tejidos, en especial tejidos o materiales no tejidos de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de poliamida, fibras de poliéster, fibras de polipropileno y/o fibras duroplásticas.

Ejemplos de fibras de poliamida de las cuales se pueden componer los materiales de base textiles presentes en los preimpregnados son fibras de poliamida-6, poliamida-6,6, poliamida-11, poliamida 12 y poli-m-fenilenoisoftalamida.

Ejemplos de fibras de poliéster de las cuales se pueden componer los materiales de base textiles presentes en los preimpregnados son fibras de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) o ácido poli-p-oxibenzoico.

## ES 2 294 482 T3

Ejemplos de fibras duroplásticas de las cuales se pueden componer los materiales de base textiles presentes en los preimpregnados son fibras de resinas de melamina o resinas fenólicas.

La relación entre el componente de aldehído y el componente de triazina en los poli(éteres de aminotriazina) que contiene grupos éster de ácido carbámico presentes en los preimpregnados asciende preferentemente a entre 1:1 y 3:1.

Ejemplos de componentes de aminotriazina adecuados para los éteres de aminotriazina definidos por el sustituyente  $R_1$  en la fórmula estructural son melamina, acetoguanamina, benzoguanamina, butiroguanamina, N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)ftalimida y 2,4-diamino-6-succinimido-1,3,5-triazina.

Ejemplos de componentes de aldehído  $C_1-C_8$  adecuados para los éteres de aminotriazina definidos por el sustituyente  $R_2$  en la fórmula estructural son formaldehído, acetaldehído y trimetilolacetaldehído.

Los éteres de aminotriazina que sirven de base para los poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico en los preimpregnados se pueden preparar por reacción de aminotriazinas con aldehídos  $C_1-C_8$  para dar precondensados de aminotriazina, eterificación de los precondensados de aminotriazina con alcoholes  $C_1-C_4$  y, dado el caso, transesterificación subsiguiente con alcoholes  $C_5-C_{18}$  y/o dioles de tipo HO- $R_4$ -OH. En la fórmula estructural se define con  $R_3$  el componente de eterificación que es un alcohol  $C_1-C_{18}$  y/o un diol de tipo OH- $R_4$ -OH.

Ejemplos de alcoholes  $C_1-C_4$  que pueden estar contenidos como componente de eterificación  $R_3$  en los éteres de aminotriazina son metanol, isopropanol y butanol.

Ejemplos de alcoholes  $C_5-C_{18}$  que pueden estar contenidos como componente de eterificación  $R_3$  en los éteres de aminotriazina son alcohol etilhexílico, alcohol dodecílico y alcohol estearílico.

Ejemplos de dioles de tipo HO- $R_4$ -OH,  $R_4$  = alquileo  $C_2-C_{18}$ , que pueden estar contenidos como componente de eterificación  $R_3$  en los éteres de aminotriazina son etilenglicol, butanodiol, octanodiol, dodecanodiol y octadecanodiol.

Ejemplos de dioles de tipo HO- $R_4$ -OH,  $R_4$  =  $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$  y  $n = 1$  a 200, que pueden estar contenidos como componente de eterificación  $R_3$  en los éteres de aminotriazina son polietilenglicoles con masas moleculares de 500 a 5.000.

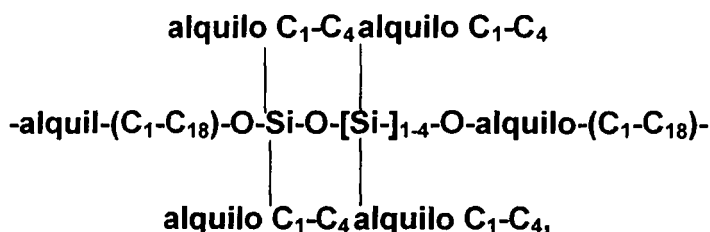
Ejemplos de dioles de tipo HO- $R_4$ -OH,  $R_4$  =  $-[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$  y  $n = 1$  a 200, que pueden estar contenidos como componente de eterificación  $R_3$  en los éteres de aminotriazina son polipropilenglicoles con masas moleculares de 500 a 5.000.

Ejemplos de dioles de tipo HO- $R_4$ -OH,  $R_4$  =  $-[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-$  y  $n = 1$  a 200, que pueden estar contenidos como componente de eterificación  $R_3$  en los éteres de aminotriazina son politetrahidrofuranos con masas moleculares de 500 a 5.000.

Ejemplos de dioles de tipo HO- $R_4$ -OH,  $R_4$  =  $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-arilen-(C_6-C_{14})-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$ , que pueden estar contenidos como componente de eterificación  $R_3$  en los éteres de aminotriazina son ésteres y poliésteres basados en ácidos dicarboxílicos saturados, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico o ácido naftalenodicarboxílico, y dioles, tales como etilenglicol, butanodiol, neopentilglicol y/o hexanodiol. Como éster se prefiere el tereftalato de bis (hidroxietilo).

Ejemplos de dioles de tipo HO- $R_4$ -OH,  $R_4$  =  $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-alquilen-(C_2-C_{12})-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$ , que pueden estar contenidos como componente de eterificación  $R_3$  en los éteres de aminotriazina son poliésteres basados en ácidos dicarboxílicos saturados, tales como ácido adípico y/o ácido succínico, ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico, y dioles, tales como etilenglicol, butanodiol, neopentilglicol y/o hexanodiol.

Ejemplos de dioles de tipo HO- $R_4$ -OH,  $R_4$  = secuencias que contienen grupos siloxano de tipo

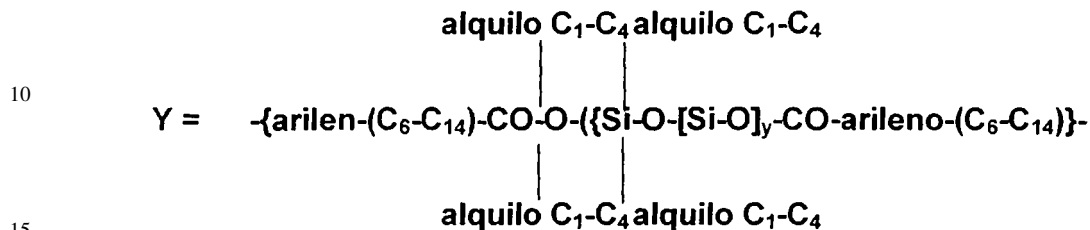


que pueden estar contenidos como componente de eterificación  $R_3$  en los éteres de aminotriazina son 1,3-bis(hidroxi-butil)tetrametildisiloxano y 1,3-bis(hidroxiocetil)tetraetildisiloxano.

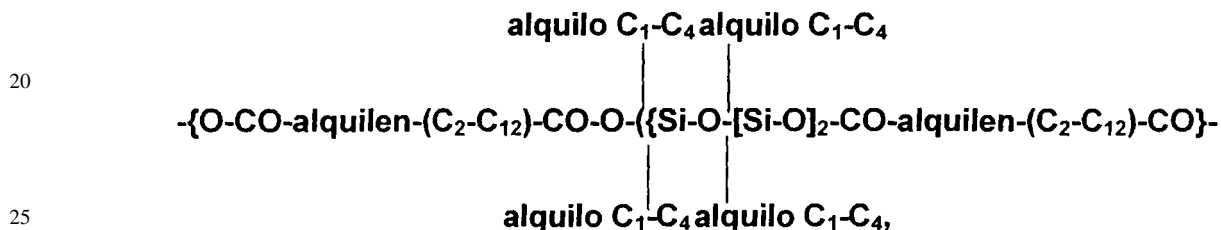
## ES 2 294 482 T3

Ejemplos de dioles que contienen secuencias de poliéster con grupos siloxano de tipo HO-R<sub>4</sub>-OH, R<sub>4</sub> = -[(X)<sub>r</sub>O-CO-(Y)<sub>s</sub>-CO-O-(X)]<sub>r</sub>-, que pueden estar contenidos como componente de eterificación R<sub>3</sub> en los éteres de aminotriazina, en los que significan

5 X = -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]- o -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]-,



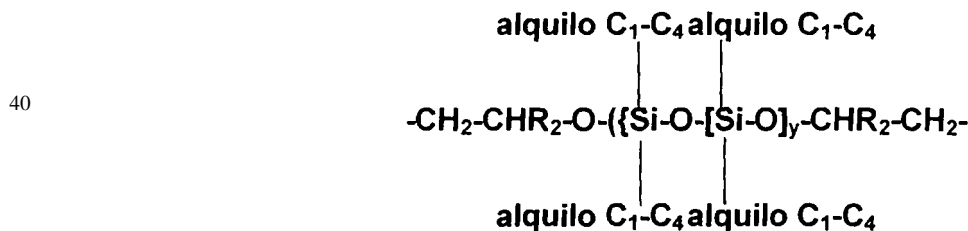
15 O



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

30 son poliésteres que contienen grupos hidroxilo terminales basados en ácidos arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido tereftálico o ácido naftalenodicarboxílico, ácidos alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido adípico, ácido maleico o ácido pimélico, dioles, tales como etilenglicol, butanodiol, neopentilglicol o hexanodiol, y siloxanos, tales como hexametildisiloxano o  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxano.

35 Ejemplos de polidioléteres HO-R<sub>4</sub>-OH que contienen grupos siloxano, R<sub>4</sub> = secuencias de poliéter de tipo



en las que R<sub>2</sub> = H; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e y = 3 a 50;

50 que pueden estar contenidos como componente de eterificación R<sub>3</sub> en los éteres de aminotriazina son polidioléteres basados en siloxanos, tales como hexametildisiloxano o  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxano, y óxidos de alquilenos, tales como óxido de etileno u óxido de propileno.

55 Ejemplos de dioles basados en aductos de óxido de alquilenos con melamina de tipo 2-amino-4,6-bis(hidroxialquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-amino)-1,3,5-triazina que pueden estar contenidos como componente de eterificación R<sub>3</sub> en los éteres de aminotriazina son dioles basados en melamina y óxido de etileno u óxido de propileno.

60 Ejemplos de dioléteres fenólicos basados en fenoles difuncionales y dioles C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> de tipo bis(hidroxialquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-O)-arileno C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> que pueden estar contenidos como componente de eterificación R<sub>3</sub> en los éteres de aminotriazina son aductos de óxido de etileno o aductos de óxido de propileno con difenilolpropano.

Como alcoholes polifuncionales que constituyen el componente de eterificación R<sub>3</sub> también pueden estar contenidos en los éteres de aminotriazina, además de los dioles, alcoholes trifuncionales, tales como glicerol, o alcoholes tetrafuncionales, tales como eritrita, o sus mezclas con alcoholes difuncionales.

65 Un procedimiento preferido para la preparación de los poli(éteres de aminotriazina) con masas moleculares de 300 a 5.000 como base para los poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico en los preimpregnados consiste en la autocondensación térmica de los éteres de aminotriazina entre 120 y 220°C en amasadoras continuas.

## ES 2 294 482 T3

En los preimpregnados, los poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico son preferentemente poli(éteres de aminotriazina) basados en melamina, formaldehído, metanol y diisocianatos de tipo  $R_6$  ( $N=C=O$ )<sub>2</sub>.

5 Ejemplos de isocianatos de fórmula  $R_6(N=C=O)_2$  como componente de isocianato en los poli(éteres de triazina) que contiene grupos éster de ácido carbámico son tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, decametilendiisocianato, difenilmetanodiisocianato, p-toluidendiisocianato o difeniloxidiisocianato.

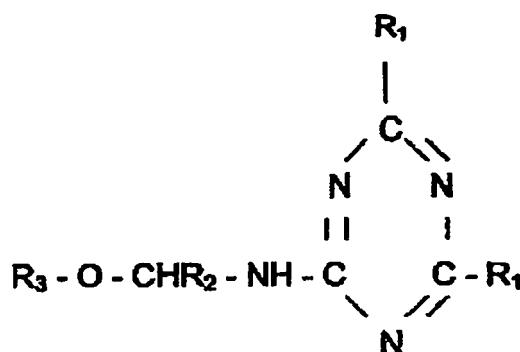
10 Como poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico se prefieren especialmente los poli(éteres de aminotriazina) basados en

15 B) mezclas de 5 a 30% en masa de éteres de aminotriazina A) y 95 a 70% en masa de poli(éteres de aminotriazina) con masas moleculares de 300 a 5.000, formándose los poli(éteres de aminotriazina) por autocondensación térmica de los éteres de aminotriazina A), y

C) isocianatos de fórmula  $R_6(N=C=O)_2$ , en la que  $R_6$  = alquileo  $C_4$ - $C_{18}$  y/o cicloalquileo  $C_5$ - $C_8$  y/o poliésteres o poliésteres oligoméricos con grupos isocianato terminales y masas moleculares de 200 a 5.000.

20 Los preimpregnados para compuestos de fibras de alta resistencia y elasticidad se elaboran según un procedimiento en el que se preparan de acuerdo con la invención preimpregnados formados por 50 a 85% en masa de estructuras planas textiles y 15 a 50% en masa de poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico según un procedimiento de aplicación de masa fundida en el que se funden mezclas de

25 A) éteres de aminotriazina con la estructura



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

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

$R_3$  = -alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ ,  $-R_4-OH$ ,

40  $R_4$  =  $-CH(CH_3)-CH_2-O$ -alquilen- $(C_2-C_{12})-O-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O$ -arilen- $(C_2-C_{12})-O-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$ ,  $-[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$ ,  $-[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-$ ,  $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO$ -arilen- $(C_6-C_{14})-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$ ,  $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO$ -alquilen- $(C_2-C_{12})-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-$ ,

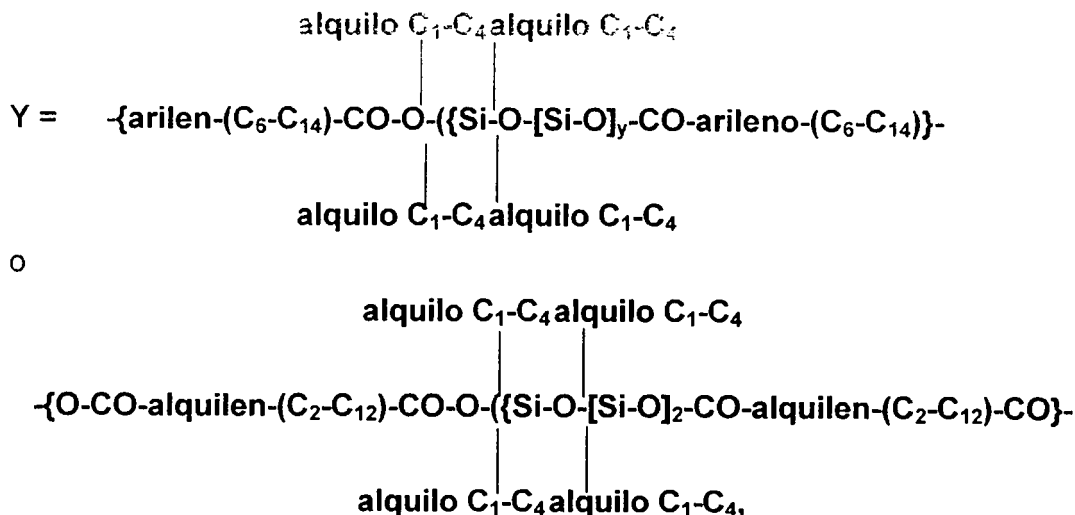
45 siendo  $n = 1$  a  $200$ ;

50 - secuencias de poliéster que contienen grupos siloxano de tipo  $-[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-$  en las que significan

55  $X$  =  $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO$ -arilen- $(C_6-C_{14})-CO-O-(CH_2)_{2-8}]$ - o  $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO$ -alquilen- $(C_2-C_{12})-CO-O-(CH_2)_{2-8}]$ -,  
60

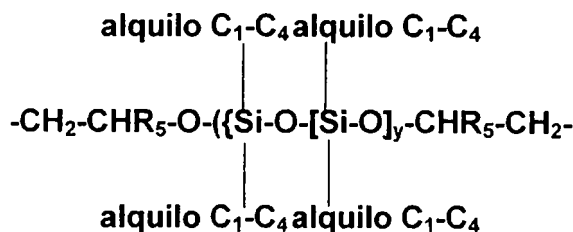
65

ES 2 294 482 T3



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

- secuencias de poliéter que contienen grupos siloxano de tipo



en las que R<sub>5</sub> = H; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e y = 3 a 50;

- secuencias basadas en aductos de óxido de alquileno con melamina, cordel tipo de las secuencias 2-amino-4,6-di-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-amino-1,3,5-triazina;

- secuencias de éter fenólico basadas en fenoles difuncionales y dioles C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, del tipo de las secuencias alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-O-arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-O-alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>;

y/o

B) mezclas de 10 a 90% en masa de los éteres de aminotriazina A) y 90 a 10% en masa de poli(éteres de aminotriazina) con masas moleculares de 300 a 5.000, formándose los poli(éteres de aminotriazina) por autocondensación térmica de los éteres de aminotriazina A), y

C) isocianatos de fórmula R<sub>6</sub>(N=C=O)<sub>2</sub>,

en la que R<sub>6</sub> = arileno C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> y/o cicloalquileno C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y/o poliésteres o poliéteres oligoméricos con grupos isocianato terminales y masas moleculares de 200 a 5.000,

en los que la relación molar entre diisocianato y la suma de grupos imino y grupos amino en la secuencia de triazina asciende a entre 0,15:1 y 0,65:1, y

en los que las mezclas pueden contener, respecto a los éteres de aminotriazina, entre 0,05 y 2% en masa de endurecedores latentes,

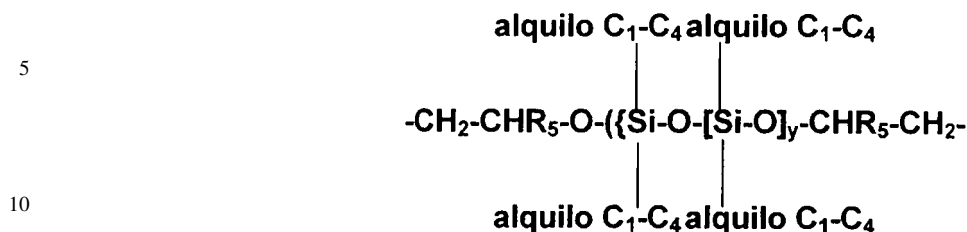
a temperaturas de 85 a 130°C, se hacen reaccionar y se aplican sobre los materiales de base textiles.

En el procedimiento de aplicación de masa fundida, las mezclas que se componen predominantemente de éteres de aminotriazina y diisocianatos se pueden aplicar por rasquetado o pulverización de la masa fundida poco viscosa sobre la banda plana en movimiento.



## ES 2 294 482 T3

- secuencias de poliéter que contienen grupos siloxano de tipo



en las que  $R_5 = \text{H}$ ;  $\text{alquilo C}_1\text{-C}_4$  e  $y = 3$  a  $50$ ;

15 - secuencias basadas en aductos de óxido de alquileo con melamina, del tipo de las secuencias 2-amino-4,6-di-alquilen-( $\text{C}_2\text{-C}_4$ )-amino-1,3,5-triazina;

- secuencias de éter fenólico basadas en fenoles difuncionales y dioles  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , del tipo de las secuencias alquilen-( $\text{C}_2\text{-C}_8$ )-O-arilen-( $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ )-O-alquileo  $\text{C}_2\text{-C}_8$ ;

20 y/o

B) mezclas de 10 a 90% en masa de los éteres de aminotriazina A) y 90 a 10% en masa de poli(éteres de aminotriazina) con masas moleculares de 300 a 5.000, formándose los poli(éteres de aminotriazina) por autocondensación 25 térmica de los éteres de triazina A), y

C) isocianatos de fórmula  $R_6(\text{N}=\text{C}=\text{O})_2$ ,

30 en la que  $R_6 =$  arileno  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ , alquileo  $\text{C}_4\text{-C}_{18}$  o cicloalquileo  $\text{C}_5\text{-C}_8$  y/o poliésteres o poliéteres oligoméricos con grupos isocianato terminales y masas moleculares de 200 a 5.000,

en los que la relación molar entre diisocianato y la suma de grupos imino y grupos amino en la secuencia de triazina asciende a entre 0,15:1 y 0,65:1, y

35 en los que las mezclas pueden contener, respecto a los éteres de aminotriazina, entre 0,05 y 2% en masa de endurecedores latentes,

con los materiales de base textiles a temperaturas de 5 a 80°C, se hacen reaccionar entre 80 y 120°C/10 a 100 kPa y se secan.

40 Ejemplos de hidrocarburos  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  que se pueden usar como dispersante en el procedimiento de aplicación líquida son pentano, isooctano y dodecano.

45 Ejemplos de cetonas  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$  que se pueden usar como dispersante en el procedimiento de aplicación líquida son metiletilcetona, diisobutilcetona y etilhexilcetona.

Tanto en el procedimiento de aplicación de masa fundida como en el procedimiento de aplicación líquida para la preparación de preimpregnados se usa como éter de aminotriazina preferentemente 2,4,6-tris(metoximetilamino)-1,3,5-triazina.

50 Tanto en el procedimiento de aplicación de masa fundida como en el procedimiento de aplicación líquida para la preparación de preimpregnados se usan como endurecedores latentes preferentemente ácidos débiles, en especial

- ácidos sulfónicos bloqueados,

55 - sales alcalinas o sales amonio del ácido fosfórico,

- ésteres alquílicos  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  o ésteres hidroxialquílicos  $\text{C}_2\text{-C}_8$  de ácidos carboxílicos  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$  aromáticos o de ácidos inorgánicos,

60 - sales de melamina o de guanaminas con ácidos carboxílicos  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  alifáticos,

- anhídridos, semiésteres o semiamidas de ácidos dicarboxílicos  $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ ,

65 - semiésteres o semiamidas de copolímeros formados por anhídridos de ácidos dicarboxílicos  $\text{C}_4\text{-C}_{20}$  etilénicamente insaturados y monómeros etilénicamente insaturados del tipo de las olefinas  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  y/o de los compuestos vinilaromáticos  $\text{C}_8\text{-C}_{20}$  y/o

## ES 2 294 482 T3

- sales de alquil-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-aminas y/o alcanolaminas con ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> aromáticos o alquilaromáticos, así como con ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

5 Ejemplos de ácidos sulfónicos bloqueados que se pueden usar como endurecedores latentes en la preparación de los preimpregnados son tosilato de bencilmonoxima, éster etílico del ácido  $\alpha$ -ciclohexilsulfoniloxiiminofenilacético, p-benzoilbencenosulfonato de acetoxima, cianuro de  $\alpha$ -(4-nitrobenceno-sulfoniloxiimino)bencilo, sulfonato de 2-nitrobencilo y 2-metilsulfoniloxiimino-4-fenilbut-3-enonitrilo.

10 Ejemplos de ácidos carboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos que se pueden usar como endurecedores latentes en la preparación de los preimpregnados son ácido butírico, ácido caproico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido oleico.

Ejemplos de sales alcalinas o sales amonio del ácido fosfórico que se pueden usar como endurecedores latentes en la preparación de los preimpregnados son hidrogenofosfato de amonio, polifosfato sódico e hidrogenofosfato potásico.

15 Ejemplos de ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o de ésteres hidroxialquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> de ácidos carboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> aromáticos o de ácidos inorgánicos que se pueden usar como endurecedores latentes en la preparación de los preimpregnados son ftalato de dibutilo, éster diglicólico del ácido ftálico y/o éster glicólico del ácido trimelítico.

20 Ejemplos de sales de melamina o de guanaminas con ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos que se pueden usar como endurecedores latentes en la preparación de los preimpregnados son formiato de melamina, citrato de melamina y/o butirato de acetoguanamina.

25 Ejemplos de anhídridos, semiésteres o semiamidas de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> que se pueden usar como endurecedores latentes en la preparación de los preimpregnados son anhídrido del ácido maleico, maleatos de monoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, tales como éster monobutílico del ácido maleico, éster monoetilhexílico del ácido maleico o maleato de monoestearilo, o monoalquil-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-amidas del ácido maleico, tales como monoetilamida del ácido maleico, monoocetilamida del ácido maleico o monoestearilamida del ácido maleico.

30 Ejemplos de semiésteres o semiamidas de copolímeros formados por anhídridos de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> etilénicamente insaturados y monómeros etilénicamente insaturados del tipo de las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> y/o de los compuestos vinilaromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> que se pueden usar como endurecedores latentes en la preparación de los preimpregnados son semiésteres o semiamidas de copolímeros formados por anhídrido del ácido maleico y  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, tales como isobuteno, diisobuteno y/o 4-metilpenteno, y/o estireno, con una relación molar entre anhídrido del ácido maleico y  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> y/o estireno y/o mezclas correspondientes de monómeros de 1:1 a 1:5.

35 Ejemplos de sales de alquil-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-aminas y/o alcanolaminas con ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> aromáticos o alquilaromáticos, así como con ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico que se pueden usar como endurecedores latentes en la preparación de los preimpregnados son cloruro de etanolamonio, maleato de trietilamonio, fosfato de dietanolamonio y/o p-toluenosulfonato de isopropilamonio.

40 La invención incluye asimismo los compuestos de fibras que se preparan usando los preimpregnados antes descritos.

45 Para la preparación de los compuestos de fibras, los preimpregnados compuestos por 50 a 85% en masa de estructuras planas textiles y 15 a 50% en masa de poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico se pueden endurecer a temperaturas de 135°C a 190°C y tiempos de permanencia de 4 a 90 min en monocapa o múltiples capas, preferentemente en prensas a entre 4 y 12 MPa.

50 El endurecimiento de los preimpregnados a temperaturas de 135°C a 190°C y tiempos de permanencia de 4 a 90 min también se puede realizar después de la laminación de los preimpregnados compuestos por 50 a 85% en masa de estructuras planas textiles y 15 a 50% en masa de poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico con materiales de base planos de madera, metal, plástico, papel, cartón, estructuras planas textiles o preimpregnados basados en materiales de base tales como estructuras planas textiles o papel, que están impregnados con resinas para laminación, tales como resinas epoxi, resinas fenólicas o resinas de poliéster insaturados, preferentemente bajo conformación en prensas entre 4 y 12 MPa.

60 Ejemplos de materiales de base planos que se pueden usar en la preparación de los compuestos de fibras por laminación con los preimpregnados compuestos por 50 a 85% en masa de estructuras planas textiles y 15 a 50% en masa de poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico son hojas de cobre, preimpregnados de papel Kraft, espuma de poliestireno, espuma de poliolefina, redes metálicas y preimpregnados de fibras de vidrio con resina fenólica.

65 Los compuestos de fibras de acuerdo con la invención son adecuados preferentemente para el uso como ropa protectora contra el calor, techos cortafuegos, papeles electroaislantes, elementos de construcción ignífugos en la electrónica, piezas de construcción y equipamientos de vehículos.

La invención se explica mediante los siguientes ejemplos:

## ES 2 294 482 T3

### Ejemplo 1

#### 1.1 Preparación de la mezcla de éter de aminotriazina y poli(éter de aminotriazina)

5 En un autoclave con agitación de 30 l se prepara una dispersión de melamina por incorporación de 1,0 kg de melamina en 13,7 kg de metanol a 95°C y, tras ajustar un pH de 6, se dosifica a presión en el autoclave con agitación como componente de aldehído una mezcla de 3 kg de formaldehído, 1,29 kg de metanol y 4,31 kg de agua, acondicionada previamente a 90°C, y la mezcla de reacción se hace reaccionar a una temperatura de reacción de 95°C y durante un tiempo de reacción de 5 min.

10 Tras enfriar a 65°C se ajusta un pH de 9 añadiendo sosa cáustica 10 N, y el condensado de resina de aminotriazina eterificado y disuelto en la mezcla de agua y metanol se transfiere, tras añadir 2,23 kg de butanol, a un primer evaporador al vacío en el que la solución del condensado de resina de aminotriazina eterificado se concentra a 80°C para dar una solución de resina de aminotriazina altamente concentrada que posee una proporción de sólidos de 75% en masa y un contenido en butanol de 10% en masa.

15 A continuación, la solución altamente concentrada de la resina de aminotriazina eterificada se transfiere a un segundo evaporador al vacío y se concentra a 90°C para dar una masa fundida jarabeada que posee una proporción de sólidos de 95% en masa y un contenido en butanol de 5% en masa.

#### 20 1.2 Preparación del preimpregnado y compresión para dar el compuesto de fibras

25 La masa fundida de tipo jarabe se dosifica a razón de 2,6 kg/h en el embudo de entrada de una extrusora de laboratorio GL 27 D44 (Leistritz) con zonas de desgaseado al vacío situadas tanto detrás de la zona de entrada como delante de la salida de producto, dosificación de corrientes laterales para medios líquidos y tobera de ranura ancha de 100 x 2 mm, perfil de temperatura 180°C/220°C/220°C/220°C/220°C/170°C/140°C/110°C/90°C/90°C/90°C, frecuencia de giro de la extrusora 200 min<sup>-1</sup>, el éter de aminotriazina se condensa térmicamente y las proporciones volátiles se desgasean a 10 kPa.

30 La muestra analítica de la mezcla de éter de aminotriazina y poli(éter de aminotriazina) extraída del tubo de desgaseado al vacío posee una masa molecular de 650.

35 En la masa fundida formada por la mezcla de poli(éter de aminotriazina)/éter de aminotriazina se dosifica hexametilendiisocianato a razón de 2,25 kg/h a través de una dosificación de corrientes laterales y se homogeneiza con la mezcla. Después de un segundo desgaseado al vacío a 15 kPa, la masa fundida se descarga a través de la tobera de ranura ancha sobre un tejido de fibras de vidrio que avanza a razón de 5 m/min (masa por unidad de superficie 200 g/m<sup>2</sup>) y que, una vez impregnado, atraviesa un túnel de calentamiento (120°C, tiempo medio de permanencia 8 min.).

40 El tejido de fibras de vidrio impregnado posee una proporción de resina de 44% en masa. Los análisis de ATR dan como resultado una relación de segmento de triazina/grupos éster de ácido carbámico de 1:2,6.

El tejido de fibras de vidrio impregnado se comprime en una prensa durante 20 min a 160°C/3 MPa y mientras se endurece.

45 El laminado posee los siguientes datos característicos del material:

Resistencia a la flexión:	320 N/mm <sup>2</sup>	Resiliencia:	78 kJ/m <sup>2</sup>
Resistencia a la tracción:	180 N/mm <sup>2</sup>	Alargamiento:	3%

50 Cuando se prepara un laminado con la misma proporción de resina en condiciones análogas pero sin añadir el diisocianato, se obtienen los siguientes datos característicos del material:

55

Resistencia a la flexión:	290 N/mm <sup>2</sup>	Resiliencia:	52 kJ/m <sup>2</sup>
Resistencia a la tracción:	168 N/mm <sup>2</sup>	Alargamiento:	2,2%

### Ejemplo 2

#### 60 2.1 Preparación del éter de aminotriazina

65 En un autoclave con agitación de 30 l se prepara una dispersión de aminotriazina por incorporación de 0,9 kg de melamina y 0,1 kg de benzoguanamina en 15 kg de metanol a 95°C y, tras ajustar un pH de 6,2, se dosifica a presión en el autoclave con agitación como componente de aldehído una mezcla de 2,7 kg de formaldehído, 0,3 kg de glioxal y 3 kg de agua, acondicionada previamente a 90°C, y la mezcla de reacción se hace reaccionar a una temperatura de reacción de 90°C y durante un tiempo de reacción de 10 min.

## ES 2 294 482 T3

Tras enfriar a 65°C se ajusta un pH de 9,2 añadiendo sosa cáustica 10 N, y el condensado de resina de aminotriazina eterificado y disuelto en la mezcla de agua y metanol se transfiere, tras añadir 0,6 kg de butanol, a un primer evaporador al vacío en el que la solución del condensado de resina de aminotriazina eterificado se concentra a 80°C para dar una solución de resina de aminotriazina altamente concentrada que posee una proporción de sólidos de 76% en masa y un contenido en butanol de 3,1% en masa.

A continuación, la solución altamente concentrada de la resina de aminotriazina eterificada se mezcla con 0,8 kg de Simulsol BPLE (éter oligoetilenglicólico de bisfenol A) en una zona de mezclado, se transfiere a un segundo evaporador al vacío y se concentra a 90°C para dar una masa fundida jarabeada que posee una proporción de sólidos de 98% en masa y un contenido en butanol de 2,2% en masa.

### 2.2 Preparación del preimpregnado y compresión para dar el compuesto de fibras

La masa fundida de tipo jarabe se dosifica a razón de 2,8 kg/h en el embudo de entrada de una extrusora de laboratorio GL 27 D44 (Leistritz) con zonas de desgaseado al vacío situadas tanto detrás de la zona de entrada como delante de la salida de producto, dosificación de corrientes laterales para medios líquidos y tobera de ranura ancha de 100 x 2 mm, perfil de temperatura 180°C/220°C/220°C/220°C/220°C/170°C/140°C/110°C/90°C/90°C/90°C, frecuencia de giro de la extrusora 200 min<sup>-1</sup>, el éter de aminotriazina se condensa térmicamente y las proporciones volátiles se desgasean a 10 kPa. La muestra analítica de la mezcla de éter de aminotriazina y poli(éter de aminotriazina) extraída del tubo de desgaseado al vacío posee una masa molecular de 3.800.

En la masa fundida formada por la mezcla de éter de aminotriazina/poli(éter de aminotriazina) se dosifica tetrametilendiisocianato a razón de 1,9 kg/h a través de una dosificación de corrientes laterales y se homogeneiza con la mezcla. Después de un segundo desgaseado al vacío a 15 kPa, la masa fundida se descarga a través de la tobera de ranura ancha sobre un tejido de fibras de vidrio que avanza a razón de 3,5 m/min (masa por unidad de superficie 200 g/m<sup>2</sup>) y que, una vez impregnado, atraviesa un túnel de calentamiento (120°C, tiempo medio de permanencia 8 min.).

El tejido de fibras de vidrio impregnado posee una proporción de resina de 50% en masa. Los análisis de ATR del preimpregnado dan como resultado una relación de segmento de triazina/grupos éster de ácido carbámico de 1:3,7.

El tejido de fibras de vidrio impregnado se comprime en una prensa durante 20 min a 160°C/3 MPa y mientras se endurece.

El laminado posee los siguientes datos característicos del material:

Resistencia a la flexión:	330 N/mm <sup>2</sup>	Resiliencia:	74 kJ/m <sup>2</sup>
Resistencia a la tracción:	188 N/mm <sup>2</sup>	Alargamiento:	2,8%

Cuando se prepara un laminado con la misma proporción de resina en condiciones análogas pero sin añadir el diisocianato, se obtienen los siguientes datos característicos del material:

Resistencia a la flexión:	295 N/mm <sup>2</sup>	Resiliencia:	50 kJ/m <sup>2</sup>
Resistencia a la tracción:	175 N/mm <sup>2</sup>	Alargamiento:	2,0%

### Ejemplo 3

Para la preparación del preimpregnado se usa 2,4,6-tris(metoximetilamino)-1,3,5-triazina como éter de aminotriazina, tereftalato de bis(hidroxiethyl) como componente de diol para la transesterificación y difeniloxidiisocianato como diisocianato.

La transesterificación y la autocondensación térmica del éter de aminotriazina se realizan en un mezclador medidor (empresa Haake Polyabsystem 540p). Después de un precalentamiento a 170°C se dosifican en la cámara de amasado 32,5 g de tereftalato de bis(hidroxiethyl) y 39,5 g de 2,4,6-tris-(metoximetilamino)-1,3,5-triazina y se amasan a una frecuencia de giro de 50 min<sup>-1</sup> hasta que se alcanza un par de 3 Nm al cabo de un tiempo de reacción de 6 min. Una vez enfriada, la mezcla de éter de aminotriazina y poli(éter de aminotriazina) se muele en un molino universal 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) con disco batidor y tamiz de 2 mm. Los análisis de GPC dan como resultado una masa molecular de 1.650.

Se disuelven a 110°C 50 g de la mezcla de éter de aminotriazina y poli(éter de aminotriazina) en 200 ml de dimetilsulfóxido, se añaden a la solución, tras enfriarse a 50°C, 68 g de difeniloxidiisocianato y 2 g de ftalato de dibutilo y la mezcla se homogeneiza.

La solución viscosa se aplica con una rasqueta sobre una banda de material celulósico no tejido (120 g/m<sup>2</sup>, Lenzing AG, Austria), y el material celulósico no tejido impregnado se fija en un marco de barras de agujas y se seca durante 5 h a 115°C/10 kPa en un armario de secado al vacío. El preimpregnado así preparado posee una aplicación de resina

## ES 2 294 482 T3

de aproximadamente 50%. Los análisis de ATR del preimpregnado dan como resultado una relación de secuencia de triazina/grupos éster de ácido carbámico de 1:3.

5 Los preimpregnados se recortan a un tamaño de 30 x 20 cm. Para la fabricación de una pieza de moldeo con bordes curvados a modo de un perfil en U se colocan uno encima de otro 3 preimpregnados más un material celulósico no tejido sin tratar como capa superior en un molde de compresión (30 x 20 cm) precalentado a 160°C, y la prensa se cierra lentamente de manera que los preimpregnados no endurecidos se puedan conformar fácilmente. La temperatura se aumenta a 180°C a una presión de 16 MPa y se comprime durante 20 min. La pieza de trabajo acabada se extrae y se enfría lentamente, y se amuela la rebaba generada por la salida de resina en el borde de inmersión del útil de compresión.  
10

Las probetas fresadas a partir de la pieza de trabajo poseen en el ensayo de flexión un módulo de elasticidad de 6,5 GPa, un alargamiento a la fuerza máxima de 3,2% y una resiliencia de 13 kJ/m<sup>2</sup>.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

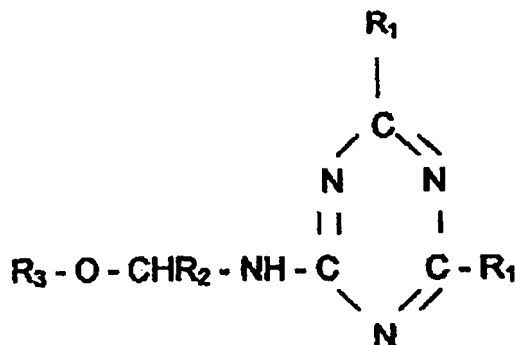
60

65

REIVINDICACIONES

1. Preimpregnados para compuestos de fibras de alta resistencia y elasticidad, **caracterizados** porque los preimpregnados se componen de 50 a 85% en masa de estructuras planas textiles y de 15 a 50% en masa de poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico basados en

A) éteres de aminotriazina con la estructura



R<sub>1</sub> = -NH<sub>2</sub>, -NH-CHR<sub>2</sub>-OH, -NH-CHR<sub>2</sub>-O-R<sub>3</sub>, -NH-CHR<sub>2</sub>-O-R<sub>4</sub>-OH, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OH, ftalimido-, succinimido-, -NH-CO-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, NH-alquilen-(C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>)-OH, -NH-CHR<sub>2</sub>-O-alquilen-(C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>)-NH<sub>2</sub>, -NH-alquilen-(C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>)-NH<sub>2</sub>,

R<sub>2</sub> = -H, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>,

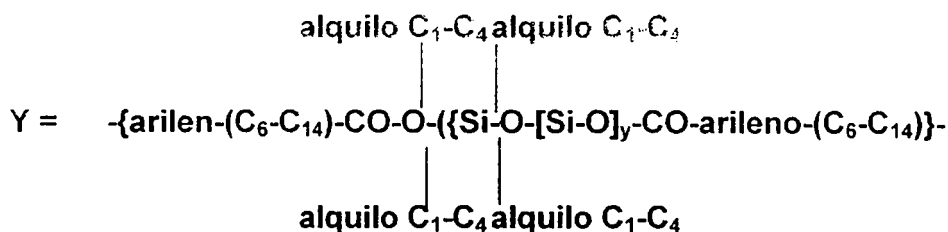
R<sub>3</sub> = -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -R<sub>4</sub>-OH,

R<sub>4</sub> = -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-arilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-, -[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>-, -[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub>-,

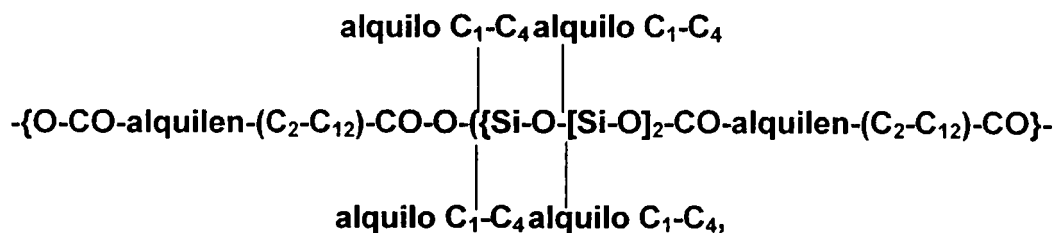
siendo n = 1 a 200;

- secuencias de poliéster que contienen grupos siloxano de tipo -[(X)<sub>r</sub>-O-CO-(Y)<sub>s</sub>-CO-O-(X)<sub>r</sub>]- en las que significan

X = -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]- o -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]-,



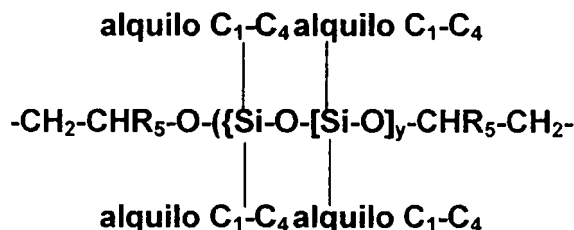
O



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

## ES 2 294 482 T3

- secuencias de poliéter que contienen grupos siloxano de tipo



15 en las que  $R_5 = H$ ; alquilo  $C_1\text{-C}_4$  e  $y = 3$  a  $50$ ;

- secuencias basadas en aductos de óxido de alquileno con melamina, del tipo de las secuencias 2-amino-4,6-di-alquilen-( $C_2\text{-C}_4$ )-amino-1,3,5-triazina;

20 - secuencias de éter fenólico basadas en fenoles difuncionales y dioles  $C_2\text{-C}_8$ , del tipo de las secuencias alquilen-( $C_2\text{-C}_8$ )-O-arilen-( $C_6\text{-C}_{18}$ )-O-alquileno  $C_2\text{-C}_8$ ;

y/o

25 B) mezclas de 10 a 90% en masa de los éteres de aminotriazina A) y 90 a 10% en masa de poli(éteres de aminotriazina) con masas moleculares de 300 a 5.000, formándose los poli(éteres de aminotriazina) por autocondensación térmica de los éteres de aminotriazina A), y

C) isocianatos de fórmula  $R_6 (N=C=O)_2$ ,

30 en la que  $R_6 =$  arileno  $C_6\text{-C}_{14}$ , alquileno  $C_4\text{-C}_{18}$  y/o cicloalquileno  $C_5\text{-C}_8$  y/o poliésteres o poliéteres oligoméricos con grupos isocianato terminales y masas moleculares de 200 a 5.000,

35 en los que la relación molar entre el segmento de triazina y los grupos éster de ácido carbámico asciende a entre 1:1 y 1:4.

2. Preimpregnados según la reivindicación 1, **caracterizados** porque los materiales de base textiles son tejidos o materiales no tejidos, preferentemente tejidos o materiales no tejidos de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de poliamida, fibras de poliéster, fibras de polipropileno y/o fibras duroplásticas.

40 3. Preimpregnados según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque en los poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico la relación entre el componente de aldehído y el componente de triazina asciende a entre 1:1 y 3:1.

45 4. Preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico son poli(éteres de aminotriazina) basados en melamina, formaldehído, metanol y diisocianatos de tipo  $R_6(N=C=O)_2$ .

50 5. Preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico son poli(éteres de aminotriazina) basados en

55 B) mezclas de 5 a 30% en masa de éteres de aminotriazina A) y 95 a 70% en masa de poli(éteres de aminotriazina) con masas moleculares de 300 a 5.000, formándose los poli(éteres de aminotriazina) por autocondensación térmica de los éteres de aminotriazina A), y

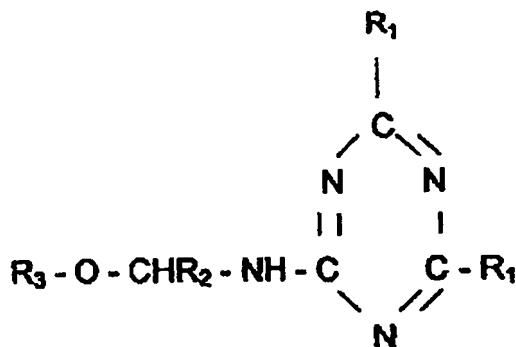
C) isocianatos de fórmula  $R_6(N=C=O)_2$ , en la que  $R_6 =$  alquileno  $C_4\text{-C}_{18}$  y/o cicloalquileno  $C_5\text{-C}_8$  y/o poliésteres o poliéteres oligoméricos con grupos isocianato terminales y masas moleculares de 200 a 5.000.

60 6. Procedimiento para la preparación de preimpregnados para compuestos de fibras de alta resistencia y elasticidad, **caracterizado** porque se preparan preimpregnados formados por 50 a 85% en masa de estructuras planas textiles y 15 a 50% en masa de poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico según un procedimiento de aplicación de masa fundida en el que se funden mezclas de

65

ES 2 294 482 T3

A) éteres de aminotriazina con la estructura



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

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

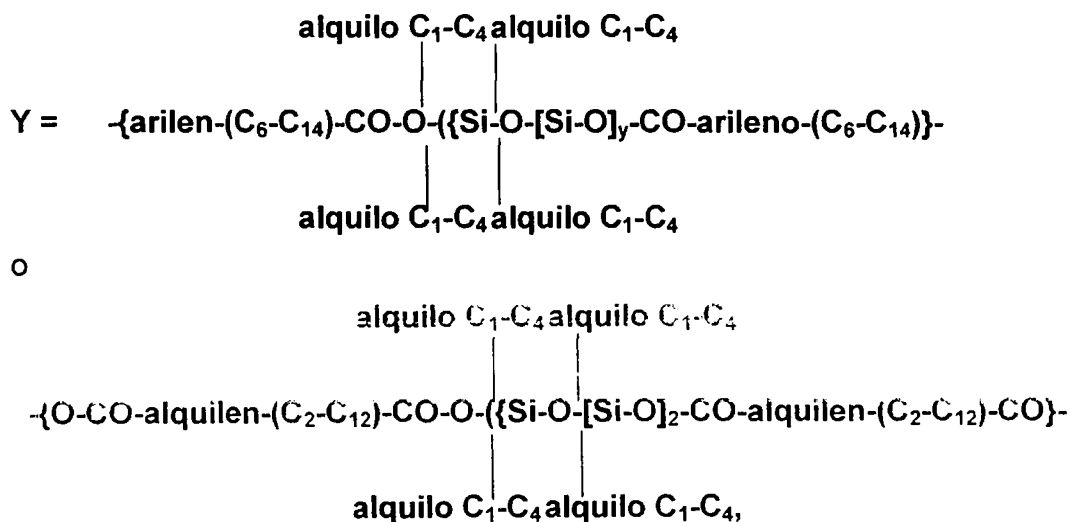
$R_3 = -$ alquilo  $C_1-C_{18}, -R_4-OH,$

$R_4 = -CH(CH_3)-CH_2-O-$ alquilen- $(C_2-C_{12})-O-CH_2-CH(CH_3)-, -CH(CH_3)-CH_2-O-$ arilen- $(C_2-C_{12})-O-CH_2-CH(CH_3)-, -[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-, -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-$ arilen- $(C_6-C_{14})-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-, -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-$ alquilen- $(C_2-C_{12})-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

siendo  $n = 1$  a  $200;$

- secuencias de poliéster que contienen grupos siloxano de tipo  $-[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-$  en las que significan

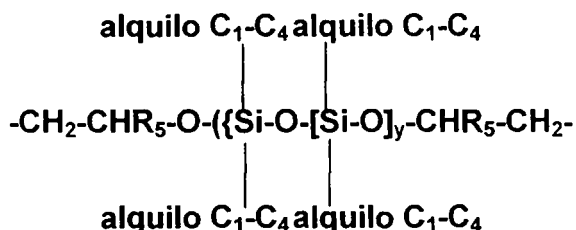
$X = -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-$ arilen- $(C_6-C_{14})-CO-O-(CH_2)_{2-8}]-$  o  $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-$ alquilen- $(C_2-C_{12})-CO-O-(CH_2)_{2-8}]-,$



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

## ES 2 294 482 T3

- secuencias de poliéter que contienen grupos siloxano de tipo



en las que  $R_5 = \text{H}$ ; alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  e  $y = 3$  a  $50$ ;

- secuencias basadas en aductos de óxido de alquileno con melamina, del tipo de las secuencias 2-amino-4,6-di-alquilen-( $\text{C}_2\text{-C}_4$ )-amino-1,3,5-triazina;

- secuencias de éter fenólico basadas en fenoles difuncionales y dioles  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , del tipo de las secuencias alquilen-( $\text{C}_2\text{-C}_8$ )-O-arilen-( $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ )-O-alquileno  $\text{C}_2\text{-C}_8$ ;

y/o

B) mezclas de 10 a 90% en masa de los éteres de aminotriazina A) y 90 a 10% en masa de poli(éteres de aminotriazina) con masas moleculares de 300 a 5.000, formándose los poli(éteres de aminotriazina) por autocondensación térmica de los éteres de aminotriazina A), y

C) isocianatos de fórmula  $R_6(\text{N}=\text{C}=\text{O})_2$ ,

en la que  $R_6 =$  arileno  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ , alquileno  $\text{C}_4\text{-C}_{18}$  y/o cicloalquileno  $\text{C}_5\text{-C}_8$  y/o poliésteres o poliéteres oligoméricos con grupos isocianato terminales y masas moleculares de 200 a 5.000,

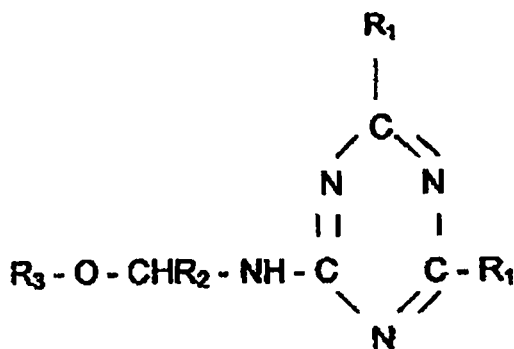
en los que la relación molar entre diisocianato y la suma de grupos imino y grupos amino en la secuencia de triazina asciende a entre 0,15:1 y 0,65:1, y

en los que las mezclas pueden contener, respecto a los éteres de aminotriazina, entre 0,05 y 2% en masa de endurecedores latentes,

a temperaturas de 85 a 130°C, se hacen reaccionar y se aplican sobre los materiales de base textiles.

7. Procedimiento para la preparación de preimpregnados para compuestos de fibras de alta resistencia y elasticidad, **caracterizado** porque se preparan preimpregnados formados por 50 a 85% en masa de estructuras planas textiles y 15 a 50% en masa de poli(éteres de aminotriazina) que contienen grupos éster de ácido carbámico según un procedimiento de aplicación líquida en el que se aplican dispersiones en hidrocarburos  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  y/o en cetonas  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$  o soluciones en dimetilsulfóxido, dimetilformamida y/o dimetilacetamida con un contenido en sólidos de 25 a 70% en masa, formadas por

A) éteres de aminotriazina con la estructura



$R_1 =$   $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH-CHR}_2\text{-OH}$ ,  $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_3$ ,  $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OH}$ , ftalimido-, succinimido-,  $-\text{NH-CO-}$ alquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ ,  $\text{NH-}$ alquilen-( $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ )-OH,  $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-}$ alquilen-( $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ )- $\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH-}$ alquilen-( $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ )- $\text{NH}_2$ ,

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

ES 2 294 482 T3

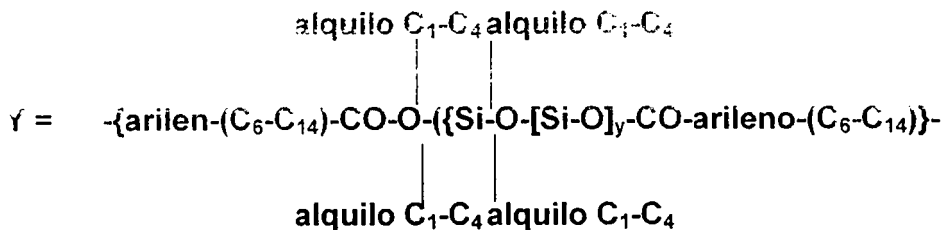
R<sub>3</sub> = -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -R<sub>4</sub>-OH,

R<sub>4</sub> = -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-arilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-,  
 5 -[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-, -[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>-, -[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-  
 CO-arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]<sub>n</sub>-,

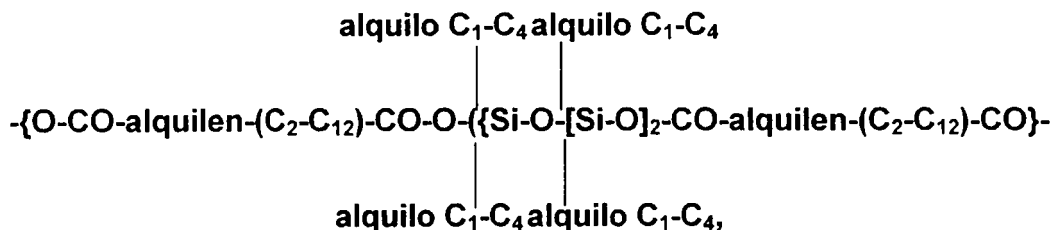
siendo n = 1 a 200;

- secuencias de poliéster que contienen grupos siloxano de tipo -(X)<sub>r</sub>-O-CO-(Y)<sub>s</sub>-CO-O-(X)<sub>r</sub>- en las que  
 10 significan

X = -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]- o -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>-O-CO-alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-8</sub>]-,

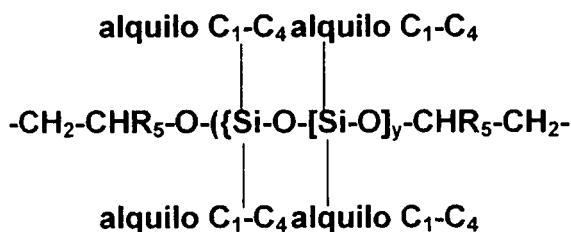


o



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

- secuencias de poliéter que contienen grupos siloxano de tipo



50 en las que R<sub>5</sub> = H; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e y = 3 a 50;

- secuencias basadas en aductos de óxido de alquilen con melamina, del tipo de las secuencias 2-amino-4,6-di-  
 alquilen-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-amino-1,3,5-triazina;

55 - secuencias de éter fenólico basadas en fenoles difuncionales y dioles C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, del tipo de las secuencias alquilen-  
 (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-O-arilen-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-O-alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>;

y/o

60 B) mezclas de 10 a 90% en masa de los éteres de aminotriazina A) y 90 a 10% en masa de poli(éteres de amino-  
 triazina) con masas moleculares de 300 a 5.000, formándose los poli(éteres de aminotriazina) por autocondensación  
 térmica de los éteres de triazina A), y

C) isocianatos de fórmula R<sub>6</sub>(N=C=O)<sub>2</sub>,

65 en la que R<sub>6</sub> = arileno C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alquilen C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> y/o cicloalquilen C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y/o poliésteres o poliéteres oligoméricos  
 con grupos isocianato terminales y masas moleculares de 200 a 5.000,

## ES 2 294 482 T3

en los que la relación molar entre diisocianato y la suma de grupos imino y grupos amino en la secuencia de triazina asciende a entre 0,15:1 y 0,65:1, y

5 en los que las mezclas pueden contener, respecto a los éteres de aminotriazina, entre 0,05 y 2% en masa de endurecedores latentes,

sobre materiales de base textiles a temperaturas de 5 a 80°C, se hacen reaccionar entre 80 y 120°C/10 a 100 kPa y se secan.

10 8. Procedimiento para la preparación de preimpregnados según la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado** porque como éter de aminotriazina se usa 2,4,6-tris(metoximetilamino)-1,3,5-triazina.

15 9. Procedimiento para la preparación de preimpregnados según al menos una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque como endurecedores latentes se usan ácidos débiles, preferentemente

- ácidos sulfónicos bloqueados,

- sales alcalinas o sales amonio del ácido fosfórico,

20 - ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o ésteres hidroxialquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> de ácidos carboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> aromáticos o de ácidos inorgánicos,

- sales de melamina o de guanaminas con ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos,

25 - anhídridos, semiésteres o semiamidas de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>,

- semiésteres o semiamidas de copolímeros formados por anhídridos de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> etilénicamente insaturados y monómeros etilénicamente insaturados del tipo de las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> y/o de los compuestos vinilaromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> y/o

30 - sales de alquil-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-aminas o alcanolaminas con ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> aromáticos o alquilaromáticos, así como con ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

35 10. Compuestos de fibras preparados usando los preimpregnados según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5.

11. Uso de los compuestos de fibras según la reivindicación 10 para ropa protectora contra el calor, techos cortafuegos, papeles electroaislantes, piezas de construcción y equipamientos de vehículos.

40

45

50

55

60

65