

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 411 684 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1813/2001
(22) Anmeldetag: 19.11.2001
(42) Beginn der Patentedauer: 15.09.2003
(45) Ausgabetag: 26.04.2004

(51) Int. Cl.⁷: **C08L 61/26**

(73) Patentinhaber:
AGROLINZ MELAMIN GMBH
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).
(72) Erfinder:
RÄTZSCH MANFRED DR.
WILHERING/THALHEIM,
OBERÖSTERREICH (AT).
BUCKA HARTMUT DIPL.ING.
EGGENDORF, OBERÖSTERREICH (AT).
DICKE RENE DR.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).
BURGER MARTIN DR.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) ERZEUGNISSE AUS TRIAZINSEGMENTE ENTHALTENDEN POLYMEREN

AT 411 684 B

(57) Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren wie Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe, Fasern oder Spritzgussteile werden durch thermoplastische Verarbeitung von Formmassen aus Mischungen von schmelzbaren 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern, in denen die Triazinringe überwiegend durch Alkylendiaminogruppen verknüpft sind, hergestellt, wobei die Erzeugnisse bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester, und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

Die Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren werden bei hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau Fahrzeugindustrie und Brandschutztechnik eingesetzt.

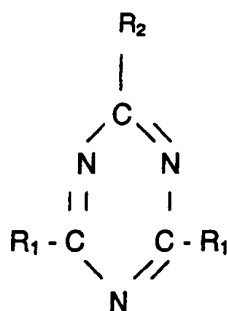
Die Erfindung betrifft Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren wie aus Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harzen in Form von Beschichtungen, Schichtpressstoffen, Laminaten, Formstoffen im Haushaltsbereich und der Elektroindustrie, Fasern oder Schäumen [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Halbzeugen oder Formstoffen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion oder Spritzguss, da hochmolekulare Melaminharze vernetzt und unschmelzbar sind. Unvernetzte 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). Darüber hinaus führen die flüchtigen Nebenprodukte bei der Polykondensation der Aminoplastvorkondensate zu Mikroporen oder Rissen in der Oberfläche der Produkte. Somit entstehen Materialien, die eine herabgesetzte Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen besitzen.

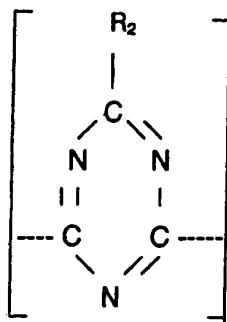
Fasern (EP 0 093 965 A-1), Schäume (EP 0 017 671 A-1) oder Beschichtungen (WO 96 20 230 A-1) aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviskosität der Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren, die durch übliche thermoplastische Verarbeitungsverfahren der Schmelzverarbeitung wie Extrusion oder Spritzguss hergestellt werden können.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde durch Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren gelöst, wobei die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren durch thermoplastische Verarbeitung von Formmassen aus Mischungen von schmelzbaren 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Triazinethern der Struktur



$R_1 = R_4 - O - CHR_3 - NH -$; $[R_4 - O - CHR_3]_2 N -$
 $R_2 = -NH_2, -NH - CHR_3 - OR_4, -N[CHR_3 - O - R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$
 $R_3 = H \text{ oder } C_1 - C_7 - \text{Alkyl};$
 $R_4 = C_1 - C_{18} - \text{Alkyl}; H,$
 sind, wobei die Triazinsegmente in den Oligotriazinethern



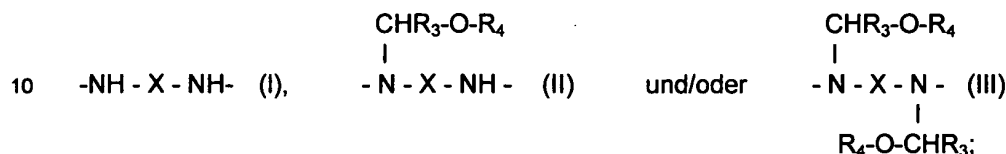
$R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, -N[CHR_3-O-R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$

$R_3 = H$ oder C_1-C_7 - Alkyl;

$R_4 = C_1-C_{18}$ - Alkyl; H,

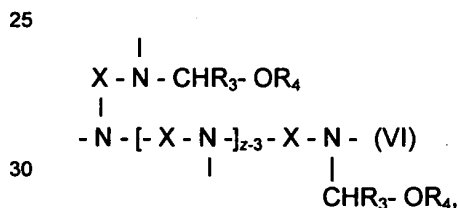
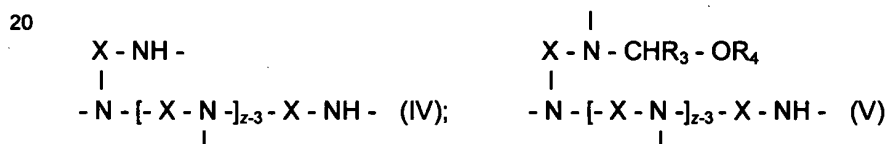
durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe den Typ I bis III bilden

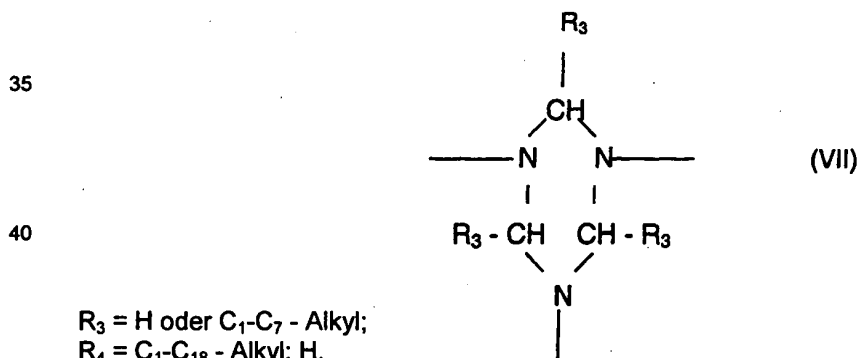


wobei $X = CHR_3$ und gegebenenfalls $CHR_3-O-CHR_3$ ist,

und die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ($z > v + 2$; z = Zahl der verknüpften Triazinringe; v = Zahl der Verzweigungspunkte) sowohl Brückenglieder von Typ I bis III in den linearen Kettensegmenten als auch Brückenglieder vom Typ IV bis VII in den durchgängig verzweigten Kettensegmenten ($z = v + 2$) sind



wobei $X = CHR_3$ und gegebenenfalls $CHR_3-O-CHR_3$ ist,



$R_3 = H$ oder C_1-C_7 - Alkyl;

$R_4 = C_1-C_{18}$ - Alkyl; H,

wobei der Substituent R_4 in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschliesslich C_1-C_{18} - Alkyl oder überwiegend C_1-C_{18} - Alkyl ist,

wobei in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt,

wobei Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder $X = CHR_3-O-CHR_3$ ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten sein können,

und wobei die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 75 Masse% Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte

Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly-(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

5 Bevorzugt sind die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren Halbzeuge, insbesondere Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe oder Fasern, oder Formstoffe, insbesondere Spritzgussteile, nach dem Harzinfusions- bzw. Harzinjektionsverfahren hergestellte Bauteile oder aus Fasern nach der Wickel-, Flecht- oder Pultrusionstechnik und nachfolgender Harzimpregnierung hergestellte Bauteile.

Bevorzugt werden Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren, bei denen die eingesetzten Formmassen aus Mischungen von Oligotriazinethern bestehen, bei denen

10 $R_2 = -NH_2$, $-NH-CHR_3-OR_4$, oder $-N[CHR_3-O-R_4]_2$;

$$R3 = H:$$

$R_4 = C_1-C_{18}$ - Alkyl oder H;

bedeuten.

In den für die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren eingesetzten Formmassen sind die Oligotriazinether bevorzugt 4- bis 8-Kern-Oligotriazinether.

Die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren werden bevorzugt aus Formmassen hergestellt, die Mischungen aus Oligotriazinethern mit 70 bis 90 Masse% Oligotriazinethern enthalten, in denen die Triazinsegmente durch $-NH-CHR_3-NH-$ Gruppen verknüpft sind.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxyethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

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

Beispiele für die C₂-C₂₀-Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten 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-Dimethylnorbornen.

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

Die in den Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind bevorzugt partiell oder vollständig veresterte bzw. amidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀- Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-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 Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C₆-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyamid-6,36, Polyamid-11 sowie Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen.

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

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

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

Beispiele für die in den Formmassen zur Herstellung von Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthaltenen Hilfsstoffe sind latente Härter wie Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Bevorzugt sind die in den Formmassen enthaltenen Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, SiO_2 , Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulose und/oder Cellulosederivate.

Besonders 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, Borfluorophlogopite und/oder synthetische Smectite.

Als Füllstoffe können in den Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren ebenfalls Schalen- und Kernmehle wie Erdußschalenmehl oder Olivenkernmehl enthalten sein.

Als Adsorbermaterial werden in den Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, silikatartige Molekularsiebe mit variierenden Aluminiumanteil, insbesondere der Typen A, X, Y, besonders bevorzugt 5A, Adsorber auf Siliciumdioxidbasis, Mikrohohlkugeln, Cellulose und/oder Cellulosederivate besonders bevorzugt.

Diese quellbaren Adsorbermaterialien dienen bei der Herstellung der Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren zur Adsorption für freiwerdende flüchtige Kondensationsprodukte.

Als Adsorber auf Siliciumdioxidbasis haben sich insbesondere Produkte des Herstellers Chemiewerk Bad Köstritz, Deutschland (Köstrosorb Typen) als geeignet erwiesen.

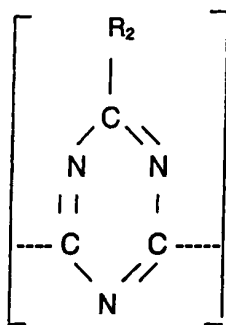
Geeignet sind weiterhin Adsorber auf Polyacrylsäurebasis.

Die in den Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthaltenen Verstärkungsfasern sind bevorzugt anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern sowie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyestern und/oder Polyamiden.

Die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem erfindungsgemäss Formmassen, die aus Mischungen von schmelzbaren 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Triazinethern der Struktur

5

10



$R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, -N[CHR_3-O-R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$

$R_3 = H \text{ oder } C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

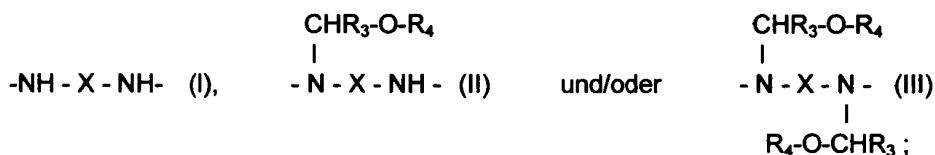
15

$R_4 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}; H,$

die durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind, bestehen,

die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe den Typ I bis III bilden

20



25

wobei $X = CHR_3$ und gegebenenfalls $CHR_3 - O - CHR_3$ ist,

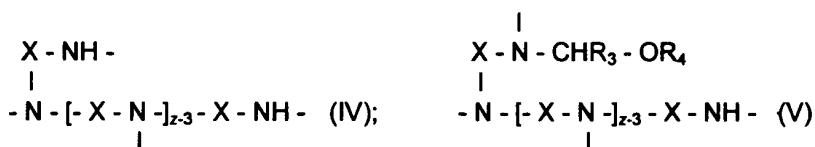
und die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ($z > v + 2$; $z = \text{Zahl der verknüpften Triazinringe}$;

$v = \text{Zahl der Verzweigungspunkte}$) sowohl Brückenglieder vom Typ I bis III in den linearen Ketten-

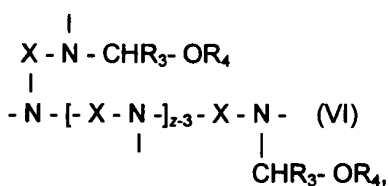
30

segmenten ($z = v + 2$) sind

35



40

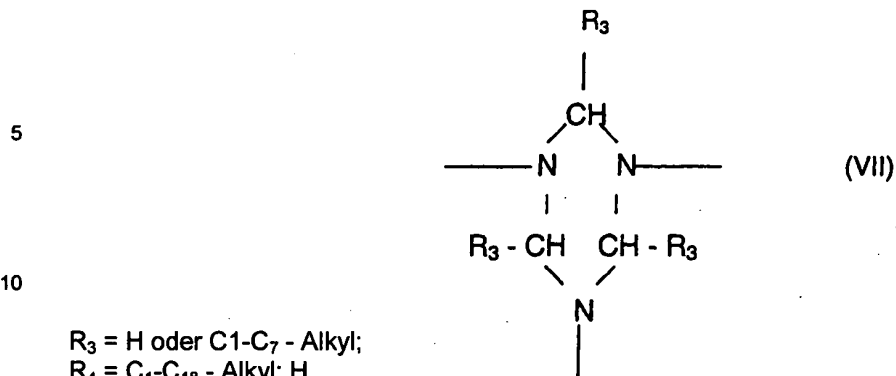


wobei $X = CHR_3$ und gegebenenfalls $CHR_3 - O - CHR_3$ ist,

45

50

55



15 wobei der Substituent R_4 in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschliesslich $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ oder überwiegend $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ ist, wobei in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt,

20 wobei Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder $\text{X} = \text{CHR}_3 - \text{O} - \text{CHR}_3$ ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten sein können,

und wobei die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 75 Masse% Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly-(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können, in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 220°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min, gegebenenfalls unter Zusatz von bis zu 300 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 100 Masse% weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester, und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die eingesetzten Oligotriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der Oligotriazinether nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

35 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

40 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

45 E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelzflüssig 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

50 G) in Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blaschacht 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

55 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,
 5 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.

Die für die Herstellung der Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren eingesetzten Formmassen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm vorliegen.

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

Für das Aufschmelzen der Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 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 Schmelzepumpen zwischen Zylinder und Düse.

Günstige Massetemperaturen für die aufgeschmolzenen Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren 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 Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren 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 135°C. Bevorzugte Schaumdichten der Schäume aus den Triazinsegmente enthaltenden Polymeren liegen im Bereich von 10 bis
 35 500 kg/m².

Für die Extrusionsbeschichtung von Metallrohren sind Massetemperaturen der Schmelzen aus den Triazinsegmente enthaltenden Polymeren von 135°C bis 190°C und eine Vorwärmung des Rohrmaterials auf 100 bis 140°C erforderlich.

Vorzugsweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Spritzgusserzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren 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 Triazinsegmente enthaltenden, Polymeren werden zur gleichmässigen Schmelzedosierung der im Plastifizierextruder aufgeschmolzenen Formmassen über den Schmelzeverteiler zum Kapillarwerkzeug bevorzugt Diphenyl-beheizte Schmelzepumpen für die auf 120-180°C erhitzten Schmelzen eingesetzt.

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

Fasern oder Vliese als Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren können ebenfalls nach dem Melt-Blow-Verfahren durch Applizierung eines hochoverhitzten 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 Zertei-
 55

lung in viele Einzelfaserchen mit Faserdurchmessern von 0,5 bis 12 µm. Eine Weiterverarbeitung der auf dem Siebtransportband abgelegten Fasern zu Vliesen kann durch Applikation von Thermo-bondier- oder Vernadelungsprozessen zur Erzielung der erforderlichen Festigkeit und Dimensions-stabilität erfolgen.

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

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

Rotationssymmetrische Bauteile nach dem Wickelverfahren, komplexe Bauteile nach der Rundflechttechnik oder Profile nach der Pultrusionstechnik lassen sich durch Tränkung der Faser-rohlinge in Form von Rohren, Fittings, Behältern oder Profilen mit der Schmelze der Formmasse 15 aus Triazinethern herstellen.

Bevorzugt werden Fasererzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren in Form von Faserfibrillen durch

- Eintrag der Schmelze über Eintragsdüsen bei Schmelzetemperaturen von 105 bis 130°C in eine Scherfeldkammer, die auf 95 bis 135°C erhitzte hochsiedende organische Dispergiermittel, be- 20 vorzugt Paraffinöl oder Motorenöl, enthält, wobei in die Scherfeldkammer saure Gase, be- vorzugt Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid, eingeleitet werden, und wobei der aus der Ein- tragsdüse austretende Schmelzestrang durch das vom Rotor verwirbelte Öl unter Faserbildung verstreckt und zerteilt wird,
- Überführung der Dispersion der gebildeten Faserfibrillen in organischen Dispergiermitteln in 25 einen Siebabscheider unter gleichzeitiger Extraktion der hochsiedenden Dispergiermittel mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Hexan oder Heptan,
- Austrag des Faserfibrill-Kurzfaser-Vlieses und gegebenenfalls thermische Nachvernetzung des Kurzfaser-Vlieses bei Temperaturen von 180 bis 210°C und Verweilzeiten von 40 bis 120min, 30 hergestellt.

Die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren sind insbesondere für Anwen- 35 dungen mit hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau und Fahrzeugindustrie, bevorzugt in Form von Schaumplatten als Isolationsbautei- le, in Form von Platten als Verkleidungselemente, in Form von Rohren und Hohlprofilen in der Lüftungstechnik, in Form von Spritzgussteilen als Funktionsteile sowie in Form von Fasern be- vorzugt zur Herstellung von Elektroisolationspapieren, Feuerschutzkleidung, Kleidung für hohe Ar- 40 beitstemperaturen, Brandschutzdecken, Filtervliesen, Filzen für Papiermaschinen sowie Fahrzeug- bzw. Maschinen-Isolationsabdeckungen, in Form von faserverstärkten Kunststoffbauteilen nach dem Harzinfusionsverfahren, in Form von Sandwichbauteilen nach dem Harzinjektionsverfahren sowie in Form komplexer Bauteile, Behälter oder Profile nach dem Wickel-, Recht- oder Pultrusi- onsverfahren.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1 Herstellung von Verbundkunststoffen

45 1.1 Herstellung der Formmasse aus Oligotriazinethern

In einer ersten Verfahrensstufe werden 4,8 kg eines pulverförmigen Melamin-Formaldehyd- Vorkondensats (Lamelite 200, Agrolinz Melamin) über eine Dosierbandwaage in einen 50 l - Rühr- reaktor, in dem 12 kg Methanol und 320 ml konzentrierte Salzsäure vorgelegt sind, bei 32°C unter 50 Rühren über einen Zeitraum von 2 Std. eingestreut. Nach vollständiger Auflösung des Vorkonden- sats wird noch eine weitere Stunde bei 35°C gerührt, der Reaktionsansatz mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt und das Methanol-Wasser-Gemisch bei 50 bis 80°C/ 15 mbar abdestilliert. Zum Rückstand werden 27 l Butanol hinzugefügt, der pH-Wert mit Salzsäure auf pH=5 eingestellt, und die Reaktionsmischung wird stufenweise von 95 auf 115°C erwärmt, bis 55 das abgespaltene Methanol abdestilliert ist.

Nach Abkühlung auf 80°C wird in der zweiten Verfahrensstufe zur Reinigung des veretherten Vorkondensats das in der ersten Verfahrensstufe hergestellte veretherte und partiell umgeetherte Vorkondensat mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 10,2 eingestellt und die ausgefallenen Salze in einer Drucknutsche abgetrennt. Die butanolische Lösung des partiell veretherten Vorkondensats wird in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragsschnecke überführt und Butanol bis auf einen Restanteil von 14% abgetrieben.

In der dritten Verfahrensstufe wird zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die Schmelze 30 min bei 90°C temperiert und das aufkonzentrierte Flüssigharz mittels einer Dosierpumpe in einen Leistritz-Doppelschneckenextruder Typ Micro 27-44 D mit gegenläufigen Schnecken und drei Entgasungszonen dosiert. Das Flüssigharz wird im Extruder zunächst bei einer Masstemperatur von 140°C/100 mbar entgast und anschliessend bei einer Masstemperatur von 185°C unter Vacuum nachkondensiert. Nach einer Verweilzeit im Extruder von 6 min wird der Oligoaminotriazinether mittels Schmelzeshradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

1.2 Prepreg-Herstellung

80 Masse% MF-Harz-Pastillen werden zusammen mit 20 Masse% Polyethylenglycol (Molmasse 1000) bei 110°C geschmolzen, intensiv gemischt und in eine 110°C heisse Temperierwanne gegeben. In die Schmelze werden Cellulosefaser-Vliese (Lyocellfasern, Lenzing AG) getaucht. Nachdem diese vollständig innerhalb 10 min benetzt sind, werden die Vliese aus der Schmelze über einen Abstreifer gezogen, um überschüssiges Harz zu entfernen. Anschliessend werden die benetzten Vliese in einem Kaltluftstrom zum Erstarren gebracht. Die so hergestellten Prepregs besitzen einen Harzauftrag von 35 Masse% bezogen auf die Gesamtmasse Prepreg.

1.3 Herstellen von 3D-Profil-Laminaten

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profils werden 3 Prepregs übereinander in eine auf 80°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 180°C erhöht, 15 min gepresst und die Presse auf 70°C rückgeköhlt. Das fertige Werkstück wird entnommen und der entstandene Grat durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen eine Zugfestigkeit von 45 MPa, eine Kerbschlagzähigkeit von 0,3 J/cm² und eine lineare Schwindung von 0,012 cm/cm.

Beispiel 2 Herstellung von Aminharz-Glasfaser-Verbunden

2.1 Herstellung der Formmasse aus Oligotriazinethern

In einer vorgelagerten Reaktionsstufe werden zur Herstellung des Vorkondensats in einen 50 l - Rührreaktor, der 2,4 kg Methanol enthält, 5,16 kg Paraformaldehyd und 2,4 kg Wasser dosiert, durch Zugabe von 0,1 n methanolischer KOH ein pH-Wert von 8,2 eingestellt und 30 min bei 50°C gerührt. Zur Suspension werden 4,4 kg Melamin und 0,7 kg Acetoguanamin hinzugefügt, 10 min auf 71 °C erwärmt und weitere 10 min unter Temperaturerhöhung auf 75°C gerührt.

Nach Abkühlung auf 57°C werden in der ersten Verfahrensstufe zur Veretherung des in der vorgelagerten Reaktionsstufe hergestellten Vorkondensats weitere 12 kg Methanol zugegeben, der Reaktionsansatz mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt und weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt.

In einem zweiten Schritt der ersten Verfahrensstufe wird das partiell veretherte Vorkondensat mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 10,2 eingestellt und Methanol und Wasser bei 80°C/50 mbar abdestilliert. Der Reaktionsansatz wird unter Zugabe von 12 kg Methanol aufgelöst, mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und 1 Std. bei 55°C

verethert. Nach Einstellung auf einen pH-Wert von 9,5 mit 20% methanolischer KOH wird bei 80°C/10 mbar eingengt.

Zur Reinigung wird die Schmelze in der zweiten Verfahrensstufe in 6 kg Butanol gelöst und die ausgefallenen Salze in einer Drucknutsche abgetrennt. Die butanolische Lösung des veretherten Vorkondensats wird in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragsschnecke überführt und Butanol bis auf einen Restanteil von 12% abgetrieben.

In der dritten Verfahrensstufe wird zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die Schmelze 20 min bei 100°C temperiert und das aufkonzentrierte Flüssigharz mittels einer Dosierpumpe in einen Leistritz-Doppelschneckenextruder Typ Micro 27-44 D mit gegenläufigen Schnecken und drei Entgasungszonen dosiert. Das Flüssigharz wird im Extruder zunächst bei einer Massetemperatur von 140°C/100 mbar entgast und anschliessend bei einer Massetemperatur von 190°C nachkondensiert. Die dabei entstehenden niedermolekularen Kondensationsprodukte werden unter Vakuum entfernt. Das nachkondensierte Harz wird direkt in einen zweiten Extruder gefördert (Kaskadenprinzip) und auf 120°C gekühlt. Über eine Seitendosierung werden 5 Masse% Zeolith (Molekularsieb 5A, UOP GmbH) und 8 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG), jeweils bezogen auf das nachkondensierte Harz, zugegeben. Abschliessend wird das Harz mittels Schmelzeshradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

2.2 Herstellung des Aminharz-Glasfaser-Verbunds

Zur Herstellung Endlosglasfaser-verstärkter Aminharz-Platten werden die Pastillen in einem Extruder aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse in ein Glasfaservlies (105 g/m²) gepresst. Dieses wird zusammen mit zwei weiteren auf diese Art vorbehandelten Glasfaservliesen über eine Heizkammer mit 100°C in eine Doppelbandpresse geführt und bei 180°C und einem Druck von 30 bar verpresst. Das fertige Verbund wird konfektioniert und Normprüfstäbe ausgefräst.

Die mechanische Prüfung ergab eine Zugfestigkeit von 80 MPa, eine Kerbschlagzähigkeit von 0,4 J/cm² sowie eine Wassersorption von 0,5% und eine lineare Schwindung von 0,001 cm/cm.

Beispiel 3 Herstellung von Rohren

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44 mit gleichläufigen Schnecken, Dosiereinrichtung für Fasermaterialien im 4. Zylinder und einer Dekompressionszone für Vacuum-entgasung, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/120/140/160°C, werden in die Einzugszone mit 9 kg/h MF-Harz-Pastillen entsprechend Beispiel 1, mit 4,5 kg/h Granulat aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Schmelzindex 18g/10min bei 190°C/2,19 kp, Vinylacetatgehalt 17 Masse%), mit 0,75 kg/h Zeolith (Molekularsieb 5A, UOP GmbH) und mit 0,75 kg/h fluoriertes Schichtsilikat (Somasif ME 100, Uni-Coop, Japan) dosiert. Nach Mischung und Homogenisierung der Komponenten werden im 4. Zylinder Cellulosefasern in Form von Kardenband zugeben, indem sie direkt von einer Spule abgewickelt und vom Extruder selbst eingezogen werden. Nach Zerkleinerung der Fasern, intensiver Homogenisierung und Kondensation wird die Mischung in ein Siebdorn-Rohrwerkzeug, welches mehrstufig dielektrisch auf einen Temperaturgradienten von 160-195°C beheizt ist, als rundes Hohlprofil ausgetragen. Das Rohr zeichnet sich durch eine glatte Oberfläche aus und enthält als Füllstoff neben den Silikaten unterschiedlich lange Cellulosefasern.

Wird die Mischung anstelle durch das Siebdorn-Rohrwerkzeug durch ein Profilwerkzeug 10 x 4mm ausgetragen, so besitzen aus dem Profil hergestellte Normprüfstäbe eine Zugfestigkeit von 42 MPa und eine Kerbschlagzähigkeit von 0,47 J/cm².

Beispiel 4 Herstellung von Spritzgiessformteilen

4.1. Herstellung der Formmasse

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44, mit gleichläufigen Schnecken, Seitenstromdosiereinrichtung für pulverförmige Medien im 4. Zylinder und einer Dekompressions-

zone für Vacuumentgasung, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/120/120/100°C, werden in die Einzugszone mit 7,5 kg/h MF-Harz-Pastillen entsprechend Beispiel 1, mit 1,5 kg/h Glasfaserschnitzel (Aminosilanschlichte, Faserquerschnitt 17 µm, Faserlänge 3mm) und mit 1,0 kg/h handelsüblicher Nitril-Kautschuk dosiert. Über die Seitenstromdosiereinrichtung im 4. Zylinder wird ein Gemisch aus 40 Masse% Zeolith (Molekularsieb 13X, UOP GmbH) und 60 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG, Deutschland) mit 1,0 kg/h zugegeben. Nach intensiver Homogenisierung wird die Mischung ausgetragen und granuliert.

4.2 Herstellung von Formteilen mittels Spritzgiess-Technik

Das Granulat wird mit einer Spritzgiessmaschine zu Verbundplatten verarbeitet. Im Förderteil wird eine Temperatur von 110°C eingestellt. Die Temperatur der Spritzgusskammer liegt bei ca. 150°C, und es wurde ein Spritzdruck von ca. 100 N/cm² eingestellt, der während des Härtevorgangs geringfügig absinkt. Nach einer Verweilzeit von 5 min ist das Werkstück ausgehärtet und kann nach Abkühlung entnommen werden.

Die entstehenden Verbundplatten besitzen hinsichtlich Kratzfestigkeit die gewohnten Eigenschaften eines Melamin-Formaldehyd-Harzes und sind wasserdampf- und chemikalienresistent. Ausgefräste Normstäbe haben eine Zugfestigkeit von 62 MPa, eine Kerbschlagzähigkeit von 0,63 J/cm² und eine Bruchdehnung von 4,1%.

Beispiel 5 Herstellung von fasergefüllten Profilstäben

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44 mit gleichläufigen Schnecken, Seitenstromdosiereinrichtung für pulverförmige Medien im 4. Zylinder und einer Dekompressionszone für Vacuumentgasung, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/120/140/160°C, werden in die Einzugszone mit 6,7 kg/h MF-Harz-Pastillen nach Beispiel 1, mit 0,7 kg/h eines mit Polyethylenoxidmonoethylether (Molmasse 2500) modifizierten Maleinsäureanhydrid-Isobuten- α -Methylstyren - Terpolymers (Molverhältnis 2:1: 1,5; Molmassen-Gewichtsmittel Terpolymer rd. 17200, Umsetzungsgrad Anhydridgruppen im Terpolymer 60 Mol%), mit 1,3 kg/h Cellulosekurzfasern (3 mm) und mit 1,3 kg/h Polyamidkurzfasern (3 mm) dosiert. Über die Seitenstromdosiereinrichtung im 4. Zylinder wird mit 1 kg/h ein Gemisches aus 20 Masse% Köstrosorb 1008 (Chemiewerk Bad Köstritz, Deutschland) und 80 Masse% ein mit als Hydrochlorid eingesetztem Amindiol (Simulsol ADM 27, Seppic S.A., Paris, Frankreich) organisch modifizierter Na-Montmorillonit zugegeben. Nach intensiver Homogenisierung und Kondensation wird die Mischung in einer Profildüse zu einem Vollprofil geformt und nach Aushärtung konfektioniert.

Entsprechende Normprüfstäbe ergaben eine Zugfestigkeit von 46 MPa, eine Bruchdehnung von 3,7% und eine Kerbschlagzähigkeit von 0,73 J/cm².

Beispiel 6 Herstellung eines MF-Schaumstoffs

1000g MF-Harz-Pastillen nach Beispiel 1 werden in 800g Methanol-Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 1:1) gelöst. Der Harzlösung werden unter intensiver Mischung mittels Ultraturrax 30g eines nichtionischen Tensides (Copolymer Ethylenoxid/Propylenoxid, Molverhältnis 1:1), 300g Pentan als Treibmittel, 10 g Ammonchlorid als 20% wässrige Lösung sowie 100g einer 50% wässrigen Lösung eines Vinylacetat-Hydroxyethylacrylat-Copolymers (Molverhältnis 2:1) unter Kühlung zugegeben.

Die Dispersion wird mit einer Zahnradpumpe in einen statischen Mischer gefördert, in dem sie unter hohem Druck auf 180 °C erwärmt wird. Über eine Breitschlitzdüse wird die Dispersion entspannt. Durch die Entspannung schäumen die verdampften Lösungsmittel das Harzgemisch auf und durch weitere Erwärmung (dielektrisch) auf 200°C erfolgt das vollständige Aushärten des Harzes.

Der Schaum wird anschliessend konfektioniert und besitzt eine Dichte von ca. 30 kg/m³.

Beispiel 7 Herstellung von Endlosfasern

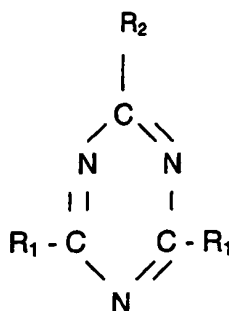
Das Harzgranulat entsprechend Beispiel 1 wird in einem Laborextruder aufgeschmolzen und auf 120°C erwärmt.

Die Schmelze wird bei konstanter Temperatur zur Einzugsöffnung einer Spinnpumpe gefördert. Mit der Spinnpumpe wird der für die Durchströmung eines Schmelzefilters und einer Spinndüse mit 6 Löchern erforderliche Vordruck aufgebaut. Die Harzschmelze wird bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1300 m/min in einem von erwärmten Stickstoff durchströmten Abzugsschacht auf einen Fadendurchmesser von 8 - 10 µm ausgezogen und abgekühlt.

Nach Erstarren des Harzes werden die Fasern in einem zweiten Abschnitt des Abzugsschachtes in saurer Atmosphäre (trockener HCl) vollständig ausgehärtet und auf übliche Weise konfektioniert.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren durch thermoplastische Verarbeitung von Formmassen aus Mischungen von schmelzbaren 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Triazinethern der Struktur



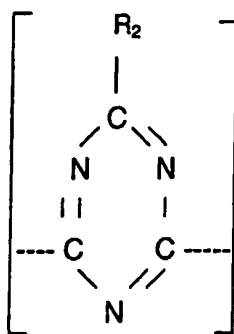
$R_1 = R_4 - \text{O} - \text{CHR}_3 - \text{NH} - ; [R_4 - \text{O} - \text{CHR}_3]_2 \text{N} -$

$R_2 = -\text{NH}_2, -\text{NH} - \text{CHR}_3 - \text{OR}_4, -\text{N}[\text{CHR}_3 - \text{O} - R_4]_2, -\text{CH}_3, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{OH}, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$

$R_3 = \text{H}$ oder $\text{C}_1 - \text{C}_7$ - Alkyl;

$R_4 = \text{C}_1 - \text{C}_{18}$ - Alkyl; H,

sind, wobei die Triazinsegmente in den Oligotriazinethern



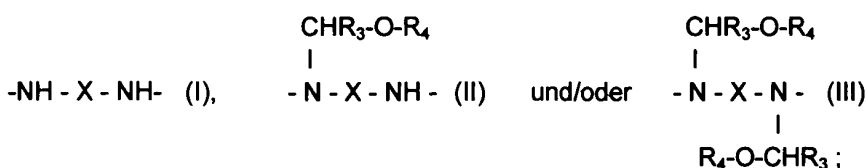
$R_2 = -\text{NH}_2, -\text{NH} - \text{CHR}_3 - \text{OR}_4, -\text{N}[\text{CHR}_3 - \text{O} - R_4]_2, -\text{CH}_3, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_6\text{H}_5,$

$R_3 = \text{H}$ oder $\text{C}_1 - \text{C}_7$ - Alkyl;

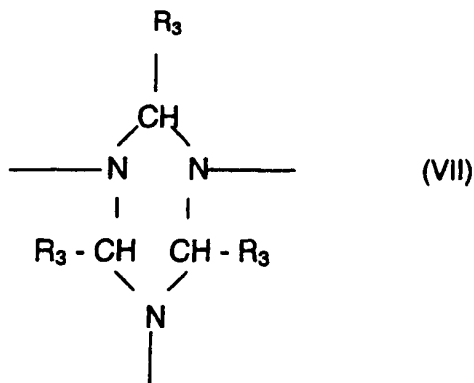
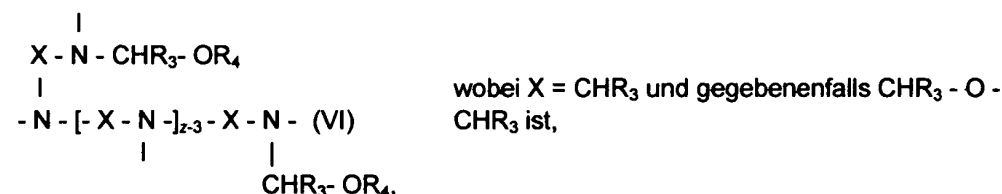
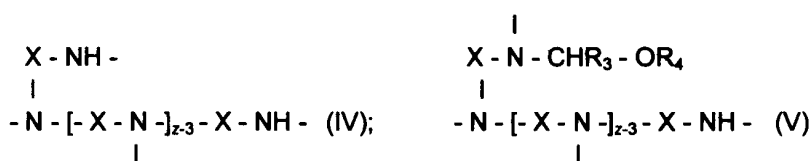
$R_4 = \text{C}_1 - \text{C}_{18}$ - Alkyl; H,

durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweig-

ter Struktur verknüpft sind,
die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe den Typ I bis III bilden



wobei $X = \text{CHR}_3$ und gegebenenfalls $\text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$ ist,
und die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ($z > v + 2$; $z = \text{Zahl der verknüpften Triazinringe}$; $v = \text{Zahl der Verzweigungspunkte}$) sowohl Brückenglieder von Typ I bis III in den linearen Kettensegmenten als auch Brückenglieder vom Typ IV bis VII in den durchgängig verzweigten Kettensegmenten ($z = v + 2$) sind



$\text{R}_3 = \text{H}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyl}$;
 $\text{R}_4 = \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$; H ,

wobei der Substituent R_4 in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschliesslich $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ oder überwiegend $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ ist,

wobei in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt,

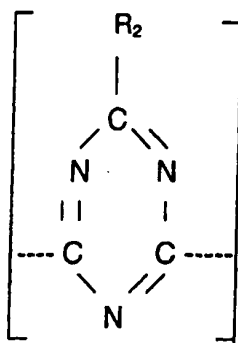
wobei Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder $X = \text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$ ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten sein können,

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

2. Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Erzeugnisse Halbzeuge, bevorzugt Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe, Fasern oder nach dem Harzinfusionsverfahren hergestellte Lamine, oder Formstoffe, bevorzugt Spritzgussteile, nach dem Harzinfusions- bzw. Harzinjektionsverfahren hergestellte Bauteile oder aus Fasern nach der Wickel-, Recht- oder Pultrusionstechnik und nachfolgender Harzimprägnierung hergestellte Bauteile, sind.
3. Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die 4- bis 18-Kern Oligotriazinether aus Mischungen von Oligotriazinethern bestehen, bei denen
$$R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, \text{ oder } -N[CHR_3-O-R_4]_2;$$
$$R_3 = H;$$
$$R_4 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl oder } H;$$
bedeuten.
4. Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligotriazinether 4-bis 8-Kern-Oligotriazinether sind.
5. Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen aus Oligotriazinethern 70 bis 90 Masse% Oligotriazinether enthalten, in denen die Triazinsegmente durch $-NH-CHR_3-NH-$ - Gruppen verknüpft sind.
6. Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die als weitere reaktive Polymere in den Mischungen aus Oligotriazinethern gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere partiell oder vollständig veresterte bzw. amidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind.
7. Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Formmassen enthaltenen Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, SiO_2 , Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulose, Cellulosederivate, bevorzugt als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorophlogopite und/oder synthetische Smectite, sowie bevorzugt als Adsorbermaterial Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, Molekularsiebe des Typen A, X, Y, besonders 5A, Adsorber auf Siliciumdioxidbasis, Mikrohohlkugeln, Cellulose und/oder Cellulosederivate sind.
8. Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Formmassen enthaltenen Verstärkungsfasern anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern sowie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyestern und/oder Polyamiden, sind.
9. Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass Formmassen aus Mischungen von schmelzbaren 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Triazinethern der Struktur

5

10



15

$R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, -N[CHR_3-O-R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$

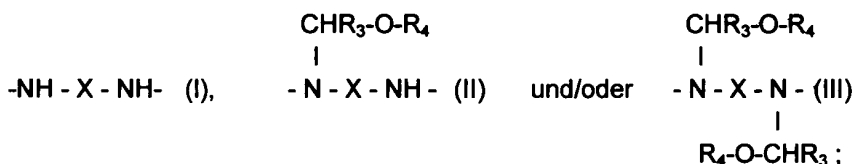
$R_3 = H \text{ oder } C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_4 = C_1-C_{18}-\text{Alkyl}; H,$

durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe den Typ I bis III bilden

20



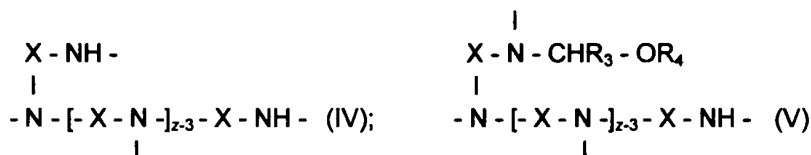
25

wobei $X = CHR_3$ und gegebenenfalls $CHR_3 - O - CHR_3$ ist,

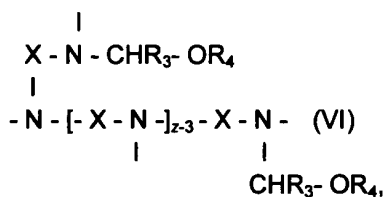
und die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ($z > v + 2$; z = Zahl der verknüpften Triazinringe; v = Zahl der Verzweigungspunkte) sowohl Brückenglieder von Typ I bis III in den linearen Kettensegmenten als auch Brückenglieder vom Typ IV bis VII in den durchgängig verzweigten Kettensegmenten ($z = v + 2$) sind

30

35



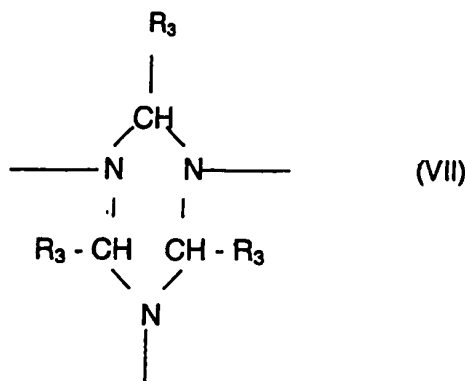
40



wobei $X = CHR_3$ und gegebenenfalls $CHR_3 - O - CHR_3$ ist,

45

50



55

$R_3 = H \text{ oder } C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_4 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}; H,$

wobei der Substituent R_4 in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschliesslich C_1-C_{18} - Alkyl oder überwiegend C_1-C_{18} - Alkyl ist,

wobei in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt,

5 wobei Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder $X = CHR_3 - O - CHR_3$ ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten sein können,

und wobei die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 75 Masse% Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

10 in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 220°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min, gegebenenfalls unter Zusatz von bis zu 300 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 100 Masse% weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester, und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die eingesetzten Oligotriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der Oligotriazinether nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

20 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

25 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

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

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

35 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

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

45 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 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.

50 10. Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung von Faserfibrillen aus Oligotriazinethern durch

55 - Eintrag der Schmelze über Eintragsdüsen bei Schmelzetemperaturen von 105 bis 130°C in eine Scherfeldkammer, die auf 95 bis 135°C erhitzte hochsiedende organi-

sche Dispergiemittel, bevorzugt Paraffinöl oder Motorenöl, enthält, wobei in die Scherfeldkammer saure Gase, bevorzugt Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid, eingeleitet werden, und wobei der aus der Eintragsdüse austretende Schmelzestrang durch das vom Rotor verwirbelte Öl unter Faserbildung verstreckt und zerteilt wird,

- 5 - Überführung der Dispersion der gebildeten Faserfibrille in organischen Dispergiemitteln in einen Siebabscheider unter gleichzeitiger Extraktion der hochsiedenden Dispergiemittel mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Hexan oder Heptan,
- Austrag des Faserfibril-Kurzfaserflusses und gegebenenfalls thermische Nachvernetzung des Kurzfaserflusses bei Temperaturen von 180 bis 210°C und Verweilzeiten von 10 40 bis 120 min, erfolgt.

11. Verwendung von Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau und Fahrzeugindustrie, insbesondere in Form von Schaumplatten als Isolationsbauteile, in Form von Platten als Verkleidungselemente, in Form von Rohren und Hohlprofilen in der Lüftungstechnik, in Form von Spritzgussteilen als Funktionsteile sowie in Form von Fasern insbesondere zur Herstellung von Elektroisolationspapieren, Feuerschutzkleidung, Kleidung für hohe Arbeitstemperaturen, Brandschutzdecken, Filtervliesen, Filzen für Papiermaschinen sowie Fahrzeug- bzw. Maschinen-Isolationsabdeckungen, in Form von faserverstärkten Kunststoffbauteilen nach dem Harzinfusionsverfahren, in Form von Sandwichbauteilen nach dem Harzinjektionsverfahren sowie in Form komplexer Bauteile, Behälter oder Profile nach dem Wickel-, Flecht- oder Pultrusionsverfahren.

KEINE ZEICHNUNG