



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 411 683 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1812/2001
(22) Anmeldetag: 19.11.2001
(42) Beginn der Patentdauer: 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).
PFEIFFER STEFFEN DR.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).
FÜRST CHRISTIAN DIPL.ING. DR.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) FORMMASSEN AUS TRIAZINSEGMENTE ENTHALTENDEN POLYMEREN

AT 411 683 B

(57) Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bestehen aus Mischungen aus schmelzbaren, in stark polaren Lösungsmitteln löslichen 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern, in denen die Triazinringe überwiegend durch Alkyldiaminogruppen verknüpft sind, wobei die Formmassen bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

Die Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren lassen sich nach üblichen Verfahren der Schmelzverarbeitung verarbeiten und können als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen eingesetzt werden.

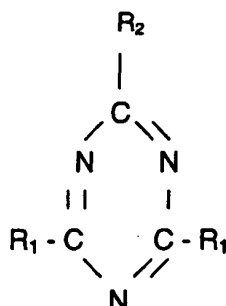
Die Erfindung betrifft Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Triazinsegmente enthaltende Polymere wie Melamin-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Halbzeugen oder Formstoffen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen, 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). Fasern, Schäume oder Beschichtungen aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviskosität der Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

Bekannt sind weiterhin hochmolekulare lineare Polytriazine mit aromatischen Brückengliedern (Bjuller, K., Teplo- i Termostoikie Polimery, Khimiya, Moskva 1984, S. 565-581). Diese linearen Polytriazine besitzen Glastemperaturen über 200°C und lassen sich nicht unzersetzt aufschmelzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind Triazinsegmente enthaltende Polymere, die sich nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren der Schmelzverarbeitung wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen verarbeiten lassen.

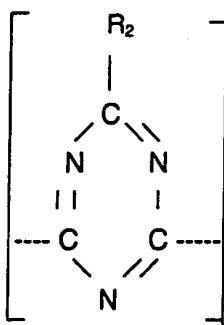
Die erfindungsgemässe Aufgabe wurde durch Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren gelöst, wobei die Triazinsegmente enthaltenden Polymere erfindungsgemäss Mischungen aus schmelzbaren, in polaren Lösungsmitteln vom Typ C₁-C₁₀-Alkoholen, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, oder Dimethylsulfoxid löslichen, 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Aminotriazinethern der Struktur



R₁ = R₄-O-CHR₃-NH-; [R₄-O-CHR₃]₂N-
 R₂ = -NH₂, -NH-CHR₃-OR₄, -N[CHR₃-O-R₄]₂, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,
 R₃ = H oder C₁-C₇ - Alkyl;
 R₄ = C₁-C₁₈ - Alkyl; H,
 sind, wobei die Triazinsegmente in den Oligotriazinethern

5

10



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

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

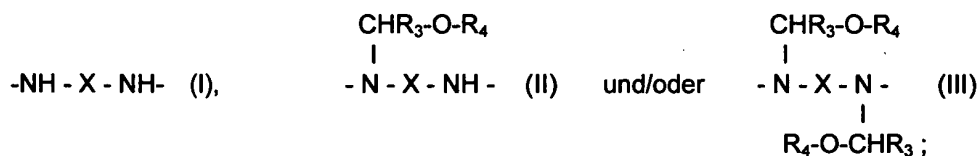
15

$R_4 = C_1-C_{18}$ - 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

20

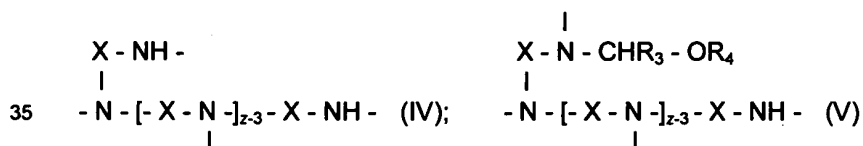


25

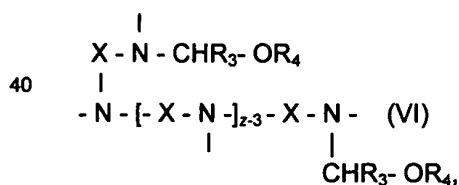
wobei $X = CHR_3$ und gegebenenfalls $CHR_3-O-CHR_3$ ist,

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



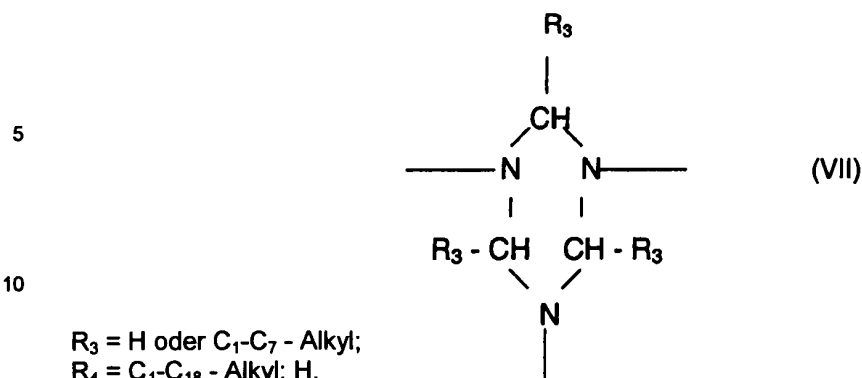
40

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

45

50

55



15 wobei der Substituent R_4 in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschliesslich $C_1\text{-}C_{18}$ - Alkyl oder überwiegend $C_1\text{-}C_{18}$ - 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 $X = \text{CHR}_3\text{- O - CHR}_3$ ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten sein können,

und wobei die Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren gegebenenfalls 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.

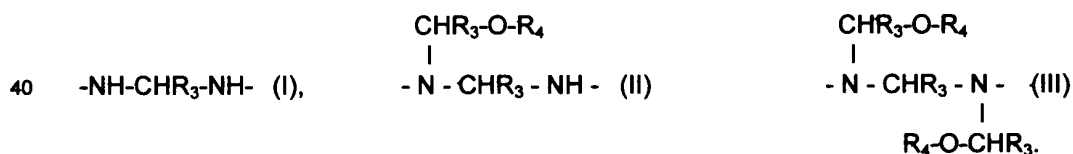
Die Formmassen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm vorliegen.

30 Bevorzugt werden als Oligotriazinether in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren 4- bis 8-Kern-Oligotriazinether, die 4 bis 8 Triazinzyklen im Makromolekül enthalten.

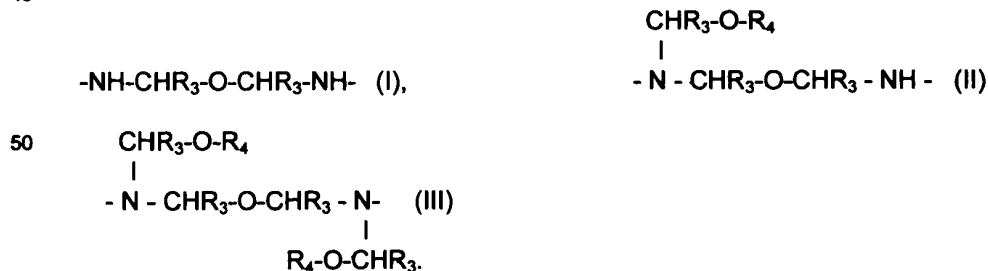
In den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren sind die Oligotriazinether in den Mischungen bevorzugt Oligotriazinether mit $R_3 = \text{H}$.

Bevorzugt enthalten die Mischungen aus Oligotriazinethern in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren 70 bis 90 Masse% Oligotriazinether in linearer Verknüpfung.

35 Die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe des Typs I bis III für $X = \text{CHR}_3$ besitzen die Struktur



Bei $X = \text{CHR}_3\text{- O - CHR}_3$ besitzen die Brückenglieder des Typs I bis III die Struktur



Die Mischungen aus Oligotriazinethern in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren können Gemische aus Oligotriazinethern mit gleichem oder unterschiedlichem Substituent $R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, -N[CHR_3-O-R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH, Phthalimido-, Succinimido-$ sein.

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

10 Beispiele für geeignete Verstärkungsfasern, die in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 75 Masse% enthalten sein können, sind anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern wie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyester und/oder Polyamiden.

20 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Formmassen 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.

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

Beispiele für die C_2-C_{20} -Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethylpenten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

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

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

40 Besonders geeignet sind modifizierten Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C_2-C_{20} -Olefinen bzw. C_8-C_{20} -Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C_1-C_{18} -Monoalkylaminen, C_6-C_{18} -aromatischen Monoaminen, C_2-C_{18} -Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C_2-C_4 -alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C_2-C_4 -alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C_1-C_{18} -Monoalkylamine, C_6-C_{18} -aromatische Monoamine, C_2-C_{18} -Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly(C_2-C_4 -alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C_2-C_4 -alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

45 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Formmassen 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 C_8-C_{20} -Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

55 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylen-

aminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

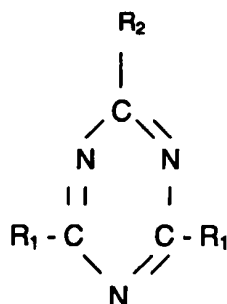
Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, 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 den Formmassen 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 Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat und/oder Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Die Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren werden erfindungsgemäss nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Mischungen, die aus schmelzbaren, in stark polaren Lösungsmitteln vom Typ C₁-C₁₀-Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslichen, 4- bis 18-Kem-Oligotriazinethern auf Basis von Aminotriazinethern der Struktur



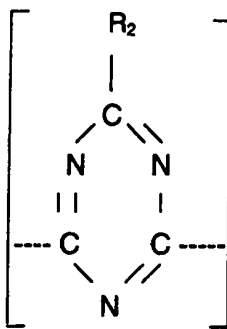
$R_1 = R_4 - O - CHR_3 - NH -$; $[R_4 - O - CHR_3]_2 N -$

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

$R_3 = H$ oder C₁-C₇ - Alkyl;

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

bestehen, wobei die Triazinsegmente in den Oligotriazinethern



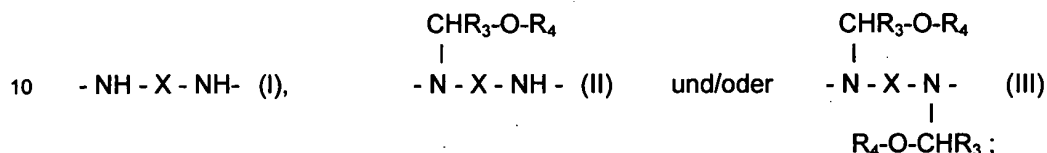
$R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, -N[CHR_3-O-R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5.$

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

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

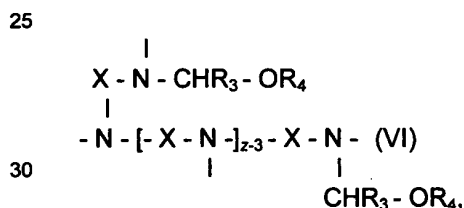
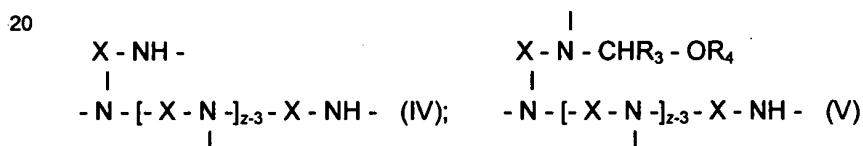
durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

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

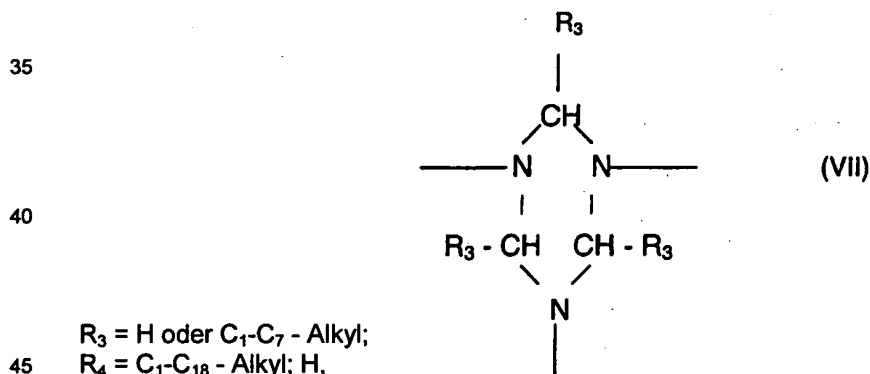


wobei $X = CHR_3$ und gegebenenfalls $CHR_3-O-CHR_3$ ist,

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 Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren gegebenenfalls 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, nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

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



R₁ = -NH₂

- 20 R₂ = -NH₂, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,
mit einem Molverhältnis Triazinderivat/Aldehyd 1:1 bis 1:4 durch Umsetzung mit C₁-C₄-
Alkoholen in Gegenwart ionischer Katalysatoren bei 5 bis 100°C verethert und die erhaltenen
C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate gegebenenfalls durch Um-
etherung mit C₄-C₁₈-Alkoholen unter Abdestillation von C₁-C₄-Alkoholen bei 80 bis 120°C in
25 C₄-C₁₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-substituierte Triazinderivate überführt werden, wobei
durch das eingesetzte Verhältnis Hydroxy-C₁-C₈-alkylen-amino - Gruppen / Alkohol eine voll-
ständige oder überwiegende Veretherung der Hydroxygruppen der Hydroxy-C₁-C₈-alkylen-
amino-triazine erzielt wird,

- in der zweiten Verfahrensstufe zur Aufarbeitung des veretherten Vorkondensats nichtumgesetz-
30 ter Alkohol und Wasser aus dem neutralisierten Reaktionsansatz abgetrennt wird, und gegebe-
nenfalls die Schmelze der Aminotriazinether bei 70 bis 120°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen
auf die Aminotriazinether, C₃- bis C₆-Alkoholen aufgelöst wird und nach Abkühlung auf 15 bis
40°C unlösliche Anteile abgetrennt und die zugesetzten C₃- bis C₆-Alkohole bei 70 bis 140°C
bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden, wobei in der zweiten Verfah-
35 rensstufe ein pH-Wert von 7 bis 10 eingehalten wird,

- in der dritten Verfahrensstufe zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die
erhaltene Schmelze, die C₁-C₁₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino - substituierte Triazine sowie ge-
ringe Anteile an Oligotriazinethern und an nichtumgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Alkohol
enthält, gegebenenfalls nach einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C, in einen
40 kontinuierlichen Knetter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis 12 min bei 140 bis 220°C unter
Entgasung umgesetzt, und die Oligotriazinether, gegebenenfalls unter Dosierung von bis zu
75 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, weiteren reaktiven Polymeren vom Typ
Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-
Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu
45 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Oligotriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorbern und/oder
Hilfsstoffen in die Schmelze, gegebenenfalls nach Schmelzefiltration, ausgetragen und granu-
liert werden,

- und wobei die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate aus Triazinderivaten und
C₁-C₈-Aldehyden gegebenenfalls in einer der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe
50 durch Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C₁-C₈-Aldehyden in C₁-C₄-Alkoholen oder Mi-
schungen aus 70 bis 99 Masse% C₁-C₄-Alkoholen und 30 bis 1 Masse% Wasser, gegebenenfalls
in Gegenwart ionischer Katalysatoren, bei 45 bis 90°C und Verweilzeiten von 15 bis 140 min her-
gestellt werden, und die Lösungen der Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden,
gegebenenfalls nach Neutralisation, direkt bei der Veretherung in der ersten Verfahrensstufe
55 eingesetzt werden.

Die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden sind Vorkondensate, die als C₁-C₈-Aldehyd-Komponenten insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd und/oder Trimethylolacetaldehyd und als Triazinderivat insbesondere Melamin, Acetoguanamin und/oder Benzoguanamin enthalten. Besonders bevorzugt werden Vorkondensate aus

5 Melamin und Formaldehyd mit einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:1 bis 1:2.

Als Reaktoren sind zur Durchführung der ersten und zweiten Verfahrensstufe Rührreaktoren mit Bodenablass und absteigendem Kühler geeignet.

Die Katalyse der Veretherung in der ersten Verfahrensstufe sowie der Hydroxyalkylierung in der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe kann als homogene Katalyse in Gegenwart von löslichen ionischen Katalysatoren oder als heterogene Katalyse in Gegenwart von Ionenaustauschern oder Zeolithen durchgeführt werden.

Bevorzugt erfolgt die Veretherung von Vorkondensaten aus C₁-C₈-Aldehyden und Triazinderivaten in der ersten Verfahrensstufe in Gegenwart saurer Katalysatoren bei einem pH-Wert von 3 bis 4.

15 Für die Umetherung mit C₄-C₁₈-Alkoholen ist es von Vorteil, den pH-Wert des Alkohols auf pH=2 bis 7 einzustellen.

Beispiele für C₄-C₁₈-Alkohole für die Umetherung der in der ersten Verfahrensstufe hergestellten C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate sind Butanol, Ethylhexanol, Octylalkohol, Laurylalkohol und Stearylalkohol. Die Umetherung mit C₄-C₁₈-Alkoholen erfolgt bei 20 bis 90°C unter Abdestillation des vom C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazin-derivat abgespaltenen C₁-C₄-Alkohols.

Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemässen Verfahren als ionische Katalysatoren und/oder zur Neutralisation des Reaktionsansatzes organische bzw. anorganische Säuren, Basen, Ionenaustauschharze und/oder saure Zeolithe eingesetzt.

25 Beispiele für eingesetzte Säuren sind Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ameisensäure oder Essigsäure.

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

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

Erfolgt die Veretherung in der ersten Verfahrensstufe unter homogener Katalyse mit Salzsäure als saurem Katalysator, so werden für die Neutralisation der Reaktionsmischung in der zweiten Verfahrensstufe bevorzugt alkoholische Lösungen von Alkalimetallhydroxiden eingesetzt. Für die Abtrennung der ausgefallenen Salze sind Drucknutschen geeignet. Die Verdampfung des Restgehalts an C₃-C₆-Alkoholen kann in kontinuierlichen Filmverdampfern mit Austragsschnecke erfolgen.

Werden in der zweiten Verfahrensstufe bei der Aufarbeitung des verethereten Vorkondensats nichtumgesetzter Alkohol und Wasser aus dem neutralisiertem Reaktionsansatz durch Abdestillation abgetrennt, so erfolgt die Abdestillation bevorzugt bei 50 bis 90°C/0,01 bis 0,2 bar.

Durch eine Temperierung der Aminotriazinether bei 70 bis 140°C in der dritten Verfahrensstufe bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren wird eine Kondensation bereits vor Dosierung in den kontinuierlichen Knetter initiiert. Als kontinuierliche Knetter sind bevorzugt Doppelschneckenextruder L/D = 32-48 mit gegenläufiger Schneckenanordnung und mehreren Entgasungszonen geeignet. Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit einer Zahnradschnecke in einen Schmelzefilter gefördert werden. Die Überführung der Schmelze in Granulatpartikel kann in Pastillierungsanlagen durch Dosierung der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der abgelegten Pastillen erfolgen.

50 Der Anteil der Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder X = CHR₃ - O - CHR₃ ist, wird durch die Verweilzeit im Extruder und die Masstemperatur im Extruder in der dritten Verfahrensstufe bestimmt. Bei kurzen Verweilzeiten und niedrigen Masstemperaturen im Extruder können Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder X = CHR₃ - O - CHR₃ ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten sein. Bei langen Verweilzeiten und hohen Masstemperaturen im Extruder werden ausschliesslich Oligotriazinether, bei

denen in den Brückenglieder $X = \text{CHR}_3$ ist, gebildet.

Es ist von Vorteil, bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren Lösungen von Aminoplastvorkondensaten einzusetzen, die unmittelbar in einer vorgelagerten Prozessstufe hergestellt werden.

5 Wird bei der Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren in einer der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe vom Triazinderivat ausgegangen, so wird bevorzugt bei der Hydroxyalkylierung des Triazinderivats eine methanolische Formaldehydlösung mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 50 Masse% eingesetzt, die durch Auflösung von Paraformaldehyd in Methanol-Wasser-Mischungen hergestellt wird. Günstige Prozessbedingungen
10 für die Hydroxyalkylierung in der vorgelagerten Reaktionsstufe in Batchreaktoren sind Verweilzeiten von 30 min bei 50°C bzw. 20 min bei 70°C.

Beispiele für die in der vorgelagerten Reaktionsstufe eingesetzten Triazinderivate sind Melamin, Acetoguanamin oder Benzoguanamin.

Bevorzugt erfolgt die Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Aldehyden in der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe in Gegenwart alkalischer Katalysatoren bei
15 pH = 8 bis 9.

Die Neutralisation des Reaktionsansatzes in der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe wird bevorzugt unter Einsatz von Ionenaustauschern durchgeführt, wobei die alkalische Lösung des Vorkondensats kontinuierlich in ein mit Ionenaustauscher gefülltes Strömungs-
20 rohr gefördert wird.

Eine Vorzugsvariante zur Erzielung eines hohen Veretherungsgrades in der ersten Verfahrensstufe besteht darin, dass die Veretherung in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.

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

Wenn die Herstellung der Vorkondensate aus Triazinderivaten und $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Aldehyden in der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe erfolgt, ist es von Vorteil, zur Erzielung eines
30 hohen Veretherungsgrades in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoholen in zwei Reaktionsschritten durchzuführen.

Eine besonders günstige Variante bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren ist die gleichzeitige Durchführung der
35 der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe und der ersten Verfahrensstufe in einem Verfahrensschritt, wobei als Katalysatoren Mischungen aus alkalischen und sauren Ionenaustauschharzen mit einem Verhältnis der Ionenaustauschkapazitäten von 1 : 1,15 bis 1 : 1,7 eingesetzt werden.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemässen Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren besteht darin, dass sie auf Grund der höheren Schmelzviskosität gegenüber üblichen
40 Triazinderivatvorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten oder Guanamin-Formaldehyd-Vorkondensaten nach Schmelzeverarbeitungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können. Bevorzugte Einsatzgebiete sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen, Hohlkörpern und Schaumstoffen.

45 Die erfindungsgemässen Formmassen aus Oligotriazinethern sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoholen, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis 60 Masse% löslich. Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhesiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw. Dispersionen der Oligotriazinether gegenüber den entsprechenden Triazinharz-Vorkondensaten bestehen in der höheren Viskosität und den daraus resultierenden
50 besseren Verlaufeigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht ausgehärteter Zwischenprodukte bei der Faser- oder Schaumherstellung.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

55 Beispiel 1

In einer ersten Verfahrensstufe werden 4,8 kg eines pulverförmigen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats (Lamelite 200, Agrolinz Melamin) über eine Dosierbandwaage in einen 50 l - Rührreaktor, in dem 12 kg Methanol und 320 ml konzentrierte Salzsäure vorgelegt sind, bei 32°C unter Rühren über einen Zeitraum von 2 Std. eingestreut. Nach vollständiger Auflösung des Vorkondensats 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 das abgespaltene Methanol abdestilliert ist.

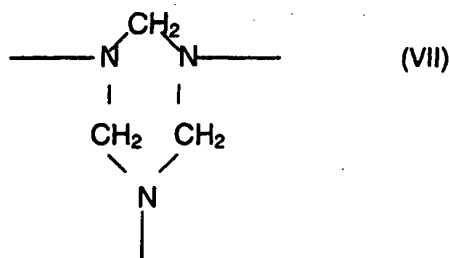
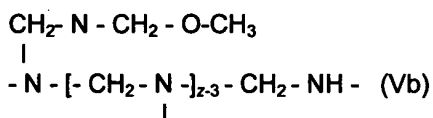
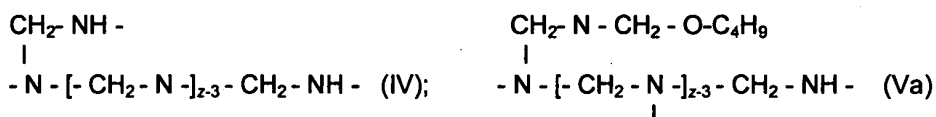
Nach Abkühlung auf 80°C wird in der zweiten Verfahrensstufe zur Reinigung des veretherten Vorkondensats das in der ersten Verfahrensstufe hergestellte veretherte und partiell umgeetherte Vorkondensat mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 10,2 eingestellt und die ausgefallenen Salze in einer 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/40 mbar entgast und anschliessend bei einer Masstemperatur von 185°C unter Vacuum nachkondensiert. Nach einer Verweilzeit im Extruder von 6 min wird der Oligotriazinether mittels Schmelzeshnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

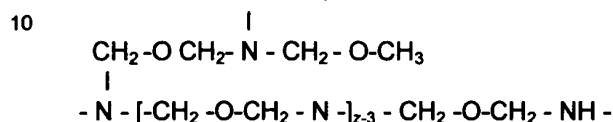
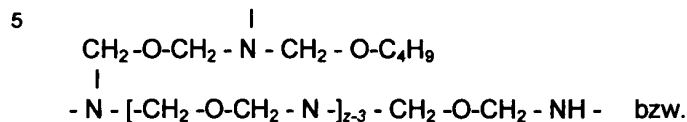
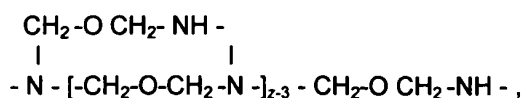
Die resultierenden Pastillen des Oligotriazinethergemischs sind in Dimethylsulfoxid vollständig löslich. GPC-Untersuchungen ergeben ein Molmassen-Gewichtsmittel von 1620.

NMR-Untersuchungen ergaben, dass das Oligotriazinethergemisch aus 84 Masse% linear verknüpften Aminotriazinethern und 16 Masse% unter Kettenverzweigung verknüpften Aminotriazinethern bestehen. Die Brückenglieder zwischen den Triazinringen bei linearer Verknüpfung bilden überwiegend -NH-CH₂-NH- und in geringerem Umfang -NH-CH₂-O-CH₂-NH- Einheiten, daneben liegen in sehr geringem Umfang -N(CH₂-OC₄H₉)-CH₂-NH- bzw. -N(CH₂-OCH₃)-CH₂-O-CH₂-NH- Einheiten als Brückenglieder vor.

Als Brückenglieder mit Kettenverzweigung wurden Brückenglieder vom Typ



und in geringerem Umfang



15 NMR-spektroskopisch identifiziert. Das Verhältnis Butylethergruppen/Methylethergruppen beträgt rd. 1 : 1.

Beispiel 2

20 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.

25 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.

30 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 eingeeengt.

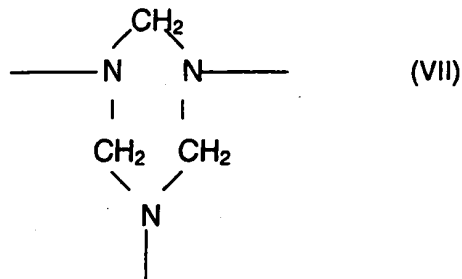
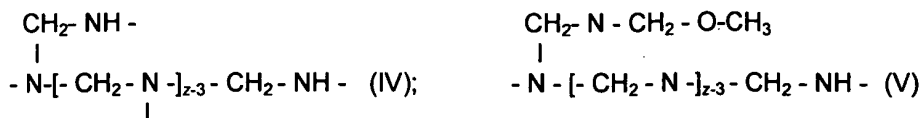
35 Zur Reinigung wird die Schmelze in der zweiten Verfahrensstufe in 6 kg Butanol gelöst und die ausgefallenen Salze in einer Drucknutsche abgetrennt. Die butanolische Lösung des veretherten Vorkondensats wird in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragsschnecke überführt und Butanol bis auf einen Restanteil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

40 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/50 mbar entgast und anschliessend bei einer Massetemperatur von 190°C unter Vacuum nachkondensiert. Nach einer Verweilzeit im Extruder von 6,5 min wird

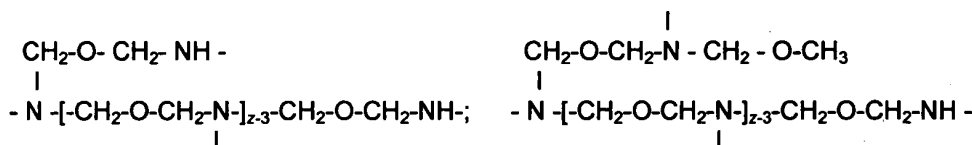
45 der Oligotriazinether mittels Schmelzeshradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

Die resultierenden Pastillen des Oligotriazinethergemischs sind in Dimethylsulfoxid vollständig löslich. GPC-Untersuchungen ergeben ein Molmassen-Gewichtsmittel von 1450. NMR-Untersuchungen ergaben, dass das Oligotriazinethergemisch aus 88 Masse% linear verknüpften Aminotriazinethern und 12 Masse% unter Kettenverzweigung verknüpften Aminotriazinethern bestehen. Die Brückenglieder zwischen den Triazinringen bei linearer Verknüpfung bilden überwiegend -NH-CH₂-NH- - und in geringerem Umfang -NH-CH₂-O-CH₂-NH- - Einheiten, daneben liegen in sehr geringem Umfang -N(CH₂-OCH₃)-CH₂-NH- -Einheiten als Brückenglieder vor.

55 Als Brückenglieder mit Kettenverzweigung wurden Brückenglieder vom Typ



sowie in geringerem Umfang



NMR-spektroskopisch identifiziert.

Beispiel 3

In einer vorgelagerten Reaktionsstufe werden zur Herstellung des Vorkondensats in einen 20 l - Rührreaktor, der 2,4 kg Methanol enthält, 4,8 kg Paraformaldehyd, 0,35 kg Trimethylacetaldehyd und 2,2 kg Wasser dosiert, durch Zugabe von 0,1 n methanolischer KOH ein pH-Wert von 8,2 eingestellt und 40 min bei 35°C gerührt. Zur Suspension werden 4,4 kg Melamin und 0,9 kg Benzoguanamin hinzugefügt, 20 min auf 70°C erwärmt und weitere 15 min unter Temperaturerhöhung auf 75°C gerührt. Nach Abkühlung auf 55°C wird die alkalische Lösung kontinuierlich in ein mit Ionenaustauscher gefülltes Strömungsrohr gefördert, neutralisiert und in einen 40 l - Rührreaktor überführt.

In der ersten Verfahrensstufe werden für die Veretherung zu dem in der vorgelagerten Reaktionsstufe hergestellten Vorkondensat weitere 13 kg Methanol zugegeben, auf 57°C erwärmt, der Reaktionsansatz mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,9 eingestellt und eine weitere Stunde 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 10,0 eingestellt und Methanol und Wasser bei 80°C/50 mbar abdestilliert. Der Reaktionsansatz wird unter Zugabe von 11 kg Methanol aufgelöst, mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,3 eingestellt und 1 Std. bei 55°C verethert. Nach Einstellung auf einen pH-Wert von 9,7 mit 20% methanolischer KOH wird bei 80°C/10 mbar eingeeengt.

Zur Reinigung wird die Schmelze in der zweiten Verfahrensstufe in 6,5 kg Isobutanol gelöst und die ausgefallenen Salze in einer Drucknutsche abgetrennt. Die Lösung des veretherten Vorkondensats wird in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragsschnecke überführt und Isobutanol bis auf einen Restanteil von 10% abgetrieben.

In der dritten Verfahrensstufe wird zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die Schmelze 15 min bei 110°C temperiert und das aufkonzentrierte Flüssigharz mittels einer Dosierpumpe mit 2,2 kg/Std. 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/50 mbar entgast und anschliessend unter Eindosierung einer Mischung aus 50% Ethylen-Butylacrylat-Hydroxyethylacrylat-Copolymer (Molverhält-

nis 3:2:1), 48% Glasfasern, 1% Ammonchlorid und 1% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat mit 1,4 kg/Std. bei einer Massetemperatur von 195°C unter Vacuum nachkondensiert. Nach einer Verweilzeit im Extruder von 6,5 min wird der Oligotriazinether mittels Schmelzeshradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in eine Pastillierungsanlage gefördert und in Pastillen ausgeformt.

Die resultierenden Pastillen des Oligotriazinethercompounds werden in einer Spritzgiessmaschine bei einer Massetemperatur von 230°C zu Normprüfstäben verarbeitet. Die mechanische Ausprüfung ergibt einen Biegemodul von 3600 MPa und eine Kerbschlagzähigkeit von 12 kJ/m².

Beispiel 4

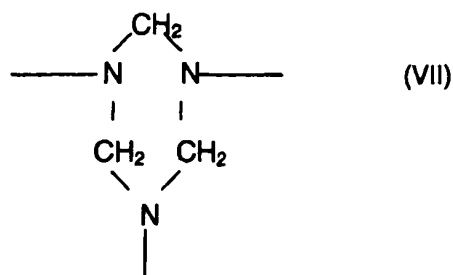
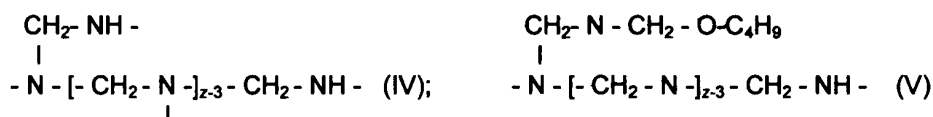
In einem 30 l-Rührreaktor mit Bodenablassventil wird eine Mischung aus 10,8 kg Butanol, 4 kg 30% Formalinlösung, 1,5 g-Äquivalente eines Ionenaustauschers auf Basis eines chlormethylierten und mit Trimethylolamin-aminieren Styren-Divinylbenzen-Copolymers (Gehalt an Divinylbenzen 12 Masse%, mittlere Partikelgrösse 0,55 mm), und 2,1 g-Äquivalente eines Ionenaustauschers auf Basis eines sulfonierten Styren-Divinylbenzen-Copolymers (Gehalt an Divinylbenzen 9 Masse%, mittlere Partikelgrösse 0,65 mm) unter Rühren auf 95°C erwärmt und nachfolgend eine Mischung aus 1,51 kg Melamin und 0,55 kg Butyroguanamin über eine Dosierbandwaage über einen Zeitraum von 20 min in den Reaktor dosiert. Nach weiteren 60 min Rühren bei 95°C wird der Rührer ausgelegt, wobei Phasentrennung in eine untere wässrige Schicht, die die Ionenaustauscher enthält, und eine obere Schicht mit der butanolischen Lösung des Aminotriazinethergemischs erfolgt.

Nach Austrag der unteren Schicht mit den Ionenaustauschern wird die butanolische Lösung in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragsschnecke überführt und Butanol bis auf einen Restanteil von 9% abgetrieben.

Zur Kondensation des Aminotriazinethergemischs zu Oligotriazinethern wird die Schmelze 20 min bei 110°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 145°C/30 mbar entgast und anschliessend bei einer Massetemperatur von 195°C unter Vacuum nachkondensiert. Nach einer Verweilzeit im Extruder von 7 min wird der Oligotriazinether mittels Schmelzeshradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

Die resultierenden Pastillen des Oligotriazinethergemischs sind in Dimethylsulfoxid vollständig löslich. GPC-Untersuchungen ergeben ein Molmassen-Gewichtsmittel von 3050. NMR-Untersuchungen ergaben, dass das Oligotriazinethergemisch aus 91 Masse% linear verknüpften Aminotriazinethern und 9 Masse% unter Kettenverzweigung verknüpften Aminotriazinethern bestehen. Die Brückenglieder zwischen den Triazinringen bei linearer Verknüpfung bilden überwiegend -NH-CH₂-NH- - Einheiten, daneben liegen in sehr geringem Umfang -N(CH₂-OC₄H₉)-CH₂-NH- - Einheiten als Brückenglieder vor.

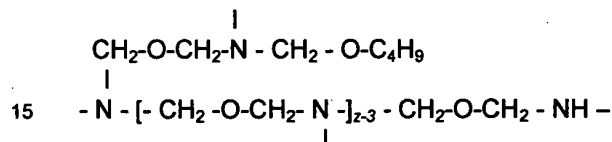
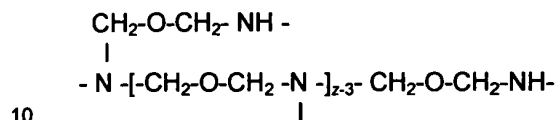
Als Brückenglieder mit Kettenverzweigung wurden Brückenglieder vom Typ



NMR-spektroskopisch identifiziert.

Brückenglieder der Struktur

5 -NH-CH₂-O-CH₂-NH-; -N(CH₂-OC₄H₉)-CH₂-O-CH₂-NH- sowie



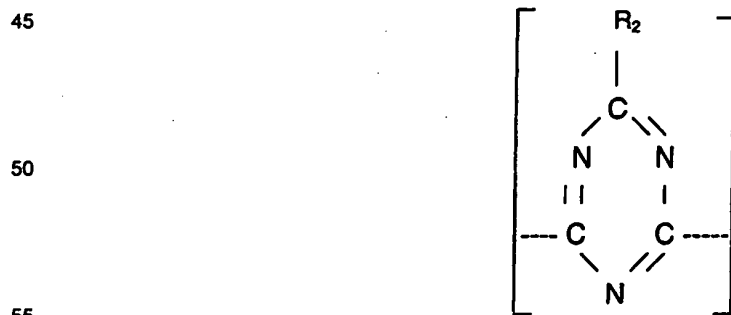
lagen im Bereich der Nachweisgrenze.

PATENTANSPRÜCHE:

- 20 1. Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Triazinsegmente enthaltenden Polymere Mischungen aus schmelzbaren, in polaren Lösungsmitteln vom Typ C₁-C₁₀-Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslichen, 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Aminotriazinethern der Struktur



35 $\text{R}_1 = \text{R}_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}; [\text{R}_4\text{-O-CHR}_3]_2\text{N-}$
 $\text{R}_2 = \text{-NH}_2, \text{-NH-CHR}_3\text{-OR}_4, \text{-N}[\text{CHR}_3\text{-O-R}_4]_2, \text{-CH}_3, \text{-C}_3\text{H}_7, \text{-C}_6\text{H}_5, \text{-OH, Phthalimido-, Succinimido-},$
 $\text{R}_3 = \text{H oder C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyl};$
 $\text{R}_4 = \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl; H,}$
 40 sind, wobei die Triazinsegmente in den Oligotriazinethern



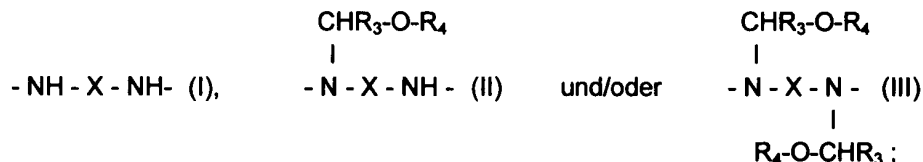
$R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, -N[CHR_3-O-R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$

$R_3 = H$ oder C_1C_7 - Alkyl;

$R_4 = C_1C_{18}$ - Alkyl; H,

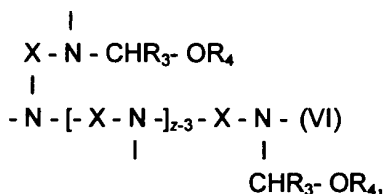
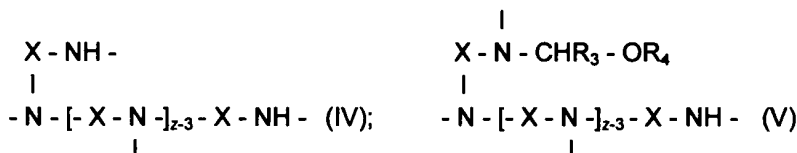
durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

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

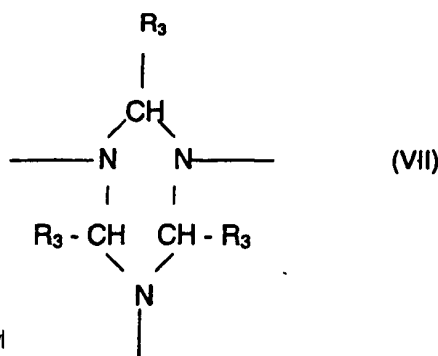


wobei $X = CHR_3$ und gegebenenfalls $CHR_3 - O - CHR_3$ ist,

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_1C_7 - Alkyl

$R_4 = C_1C_{18}$ - Alkyl; H,

wobei der Substituent R_4 in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschliesslich C_1C_{18} - Alkyl oder überwiegend C_1C_{18} - Alkyl ist,

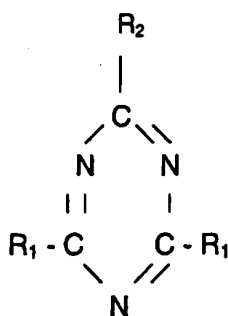
wobei in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt,

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,

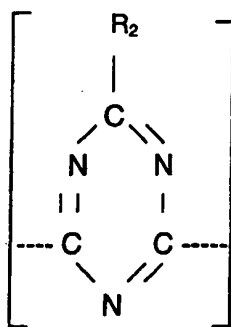
und wobei die Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren gegebenenfalls bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifi-

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

2. Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligotriazinether 4- bis 8-Kern-Oligotriazinether sind.
3. Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligotriazinether in den Mischungen Oligotriazinether mit $R_3 = H$ sind.
4. Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen aus Oligotriazinethern 70 bis 90 Masse% Oligotriazinether in linearer Verknüpfung enthalten.
5. Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die als weitere reaktive Polymere in den Formmassen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind.
6. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren, in stark polaren Lösungsmitteln vom Typ C_1 - C_{10} -Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslichen, 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Aminotriazinethern der Struktur

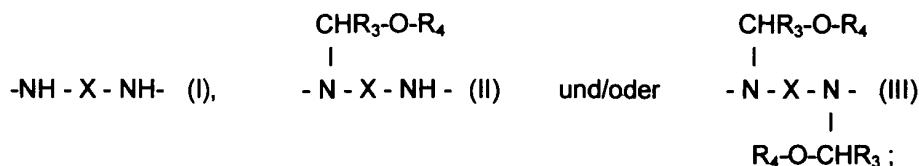


$R_1 = R_4 - O - CHR_3 - NH - ; [R_4 - O - CHR_3]_2 N -$
 $R_2 = -NH_2, -NH - CHR_3 - OR_4, -N[CHR_3 - O - R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$
 $R_3 = H \text{ oder } C_1 - C_7 - \text{Alkyl};$
 $R_4 = C_1 - C_{18} - \text{Alkyl}; H,$
 bestehen, wobei die Triazinsegmente in den Oligotriazinethern

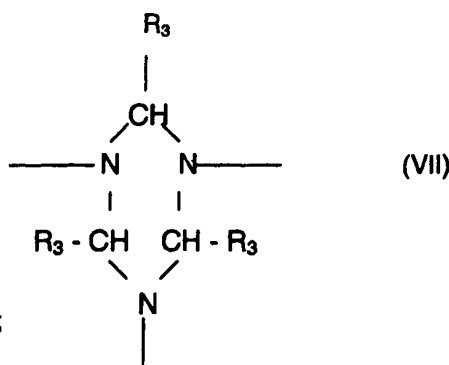
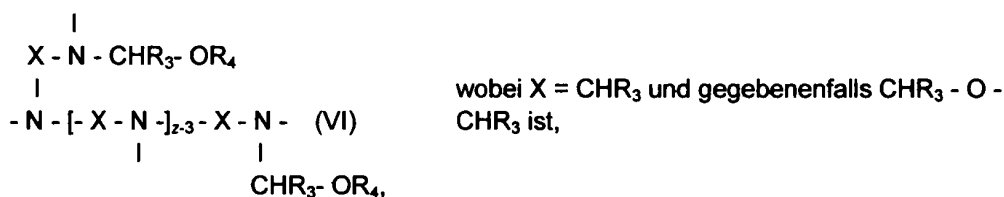
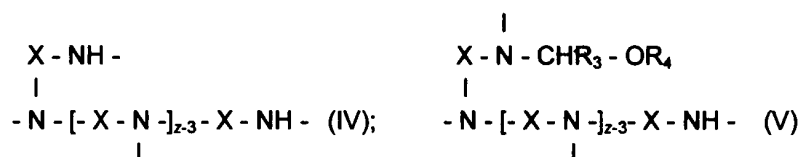


$R_2 = -NH_2, -NH - CHR_3 - OR_4, -N[CHR_3 - O - R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$
 $R_3 = H \text{ oder } C_1 - C_7 - \text{Alkyl};$
 $R_4 = C_1 - C_{18} - \text{Alkyl}; H,$

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



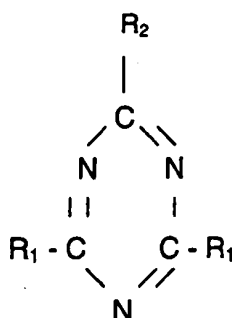
wobei $X = \text{CHR}_3$ und gegebenenfalls $\text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$ ist,
und die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ($z > v + 2$; $z = \text{Zahl der verknüpften Triazinringe}$; $v = \text{Zahl der Verzweigungspunkte}$) sowohl Brückenglieder von Typ I bis III in den linearen Kettensegmenten 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 gegebenenfalls bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Äthylen-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,
nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

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



R₁ = -NH₂

R₂ = -NH₂, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,

mit einem Molverhältnis Triazinderivat/Aldehyd 1:1 bis 1: 4 durch Umsetzung mit C₁-C₄-Alkoholen in Gegenwart ionischer Katalysatoren bei 5 bis 100°C verethert und die erhaltenen C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate gegebenenfalls durch Umetherung mit C₄-C₁₈-Alkoholen unter Abdestillation von C₁-C₄-Alkoholen bei 80 bis 120°C in C₄-C₁₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-substituierte Triazinderivate überführt werden, wobei durch das eingesetzte Verhältnis Hydroxy-C₁-C₈-alkylen-amino - Gruppen / Alkohol eine vollständige oder überwiegende Veretherung der Hydroxygruppen der Hydroxy-C₁-C₈-alkylen-amino-triazine erzielt wird,

- in der zweiten Verfahrensstufe zur Aufarbeitung des veretherten Vorkondensats nicht-umgesetzter Alkohol und Wasser aus dem neutralisierten Reaktionsansatz abgetrennt wird, und gegebenenfalls die Schmelze der Aminotriazinether bei 70 bis 120°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, C₃- bis C₆-Alkoholen aufgelöst wird und nach Abkühlung auf 15 bis 40°C unlösliche Anteile abgetrennt und die zugesetzten C₃- bis C₆-Alkohole bei 70 bis 140°C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden, wobei in der zweiten Verfahrensstufe ein pH-Wert von 7 bis 10 eingehalten wird,

- in der dritten Verfahrensstufe zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die erhaltene Schmelze, die C₁-C₁₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino - substituierte Triazine sowie geringe Anteile an Oligotriazinethern und an nicht-umgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Alkohol enthält, gegebenenfalls nach einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C, in einen kontinuierlichen Knetter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis 12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung umgesetzt, und die Oligotriazinether, gegebenenfalls unter Dosierung von bis zu 75 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, 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 Oligotriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorbern und/oder Hilfsstoffen in die Schmelze, gegebenenfalls nach Schmelzefiltration, ausge tragen und granuliert werden,

und wobei die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden gegebenenfalls in einer der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe durch Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C₁-C₈-Aldehyden in C₁-C₄-Alkoholen oder Mischungen aus 70 bis 99 Masse% C₁-C₄-Alkoholen und 30 bis 1 Masse% Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart ionischer Katalysatoren, bei 45 bis 90°C und Verweilzeiten von 15 bis 140 min hergestellt werden, und die Lösungen der Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden, gegebenenfalls nach Neutralisation, direkt bei der Veretherung in der ersten Verfahrensstufe eingesetzt werden.

7. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren

nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Veretherung von Vorkondensaten aus C₁-C₈-Aldehyden und Triazinderivaten in der ersten Verfahrensstufe in Gegenwart saurer Katalysatoren bei pH = 3 bis 4 erfolgt.

- 5 8. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Katalysatoren und/oder zur Neutralisation des Reaktionsansatzes anorganische oder organische Säuren, Basen, Ionenaustauschharze und/oder saure Zeolithe eingesetzt werden.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Hydroxyalkylierung in der der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe eine methanolische Formaldehydlösung mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 50 Masse% eingesetzt wird, die durch Auflösung von Paraformaldehyd in Methanol-Wasser-Mischungen hergestellt wird.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C₁-C₈-Aldehyden in der der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe in Gegenwart alkalischer Katalysatoren bei pH = 8 bis 9 erfolgt.
- 20 11. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C₁-C₄-Alkoholen in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.
- 25 12. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C₁-C₄-Alkoholen in zwei Reaktionsschritten durchgeführt wird, wenn die Herstellung der Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden in der der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe erfolgt.
- 30 13. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die der ersten Verfahrensstufe vorgelagerte Reaktionsstufe und die erste Verfahrensstufe in einem Verfahrensschritt gleichzeitig durchgeführt werden, wobei als Katalysatoren Mischungen aus alkalischen und sauren Ionenaustauschharzen mit einem Verhältnis der Ionenaustauschkapazitäten von 1 : 1,15 bis 1 : 1,7 eingesetzt werden.
- 35 14. Verwendung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Schmelzverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen, sowie zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapselfen oder Fasern.
- 40

45 KEINE ZEICHNUNG

50

55