



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 292 832**

(51) Int. Cl.:
C08G 73/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02787386 .8**

(86) Fecha de presentación : **19.11.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1448671**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

(54) Título: **Productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, procedimiento para su fabricación y usos.**

(30) Prioridad: **19.11.2001 AT A 1812/2001**
19.11.2001 AT A 1813/2001

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

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

(72) Inventor/es: **Rätzsch, Manfred;**
Bucka, Hartmut;
Dicke, René;
Burger, Martin;
Pfeiffer, Steffen y
Fürst, Christian

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 292 832 T3

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

DESCRIPCIÓN

Productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, procedimiento para su fabricación y usos.

La invención se refiere a productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, así como a procedimientos para su fabricación y usos de los productos.

Por un producto se entiende en esta solicitud tanto un producto final (por ejemplo, una pieza moldeada por inyección) como una masa de moldeo que sirve como producto intermedio. Las masas de moldeo son productos sin moldear que pueden moldearse permanentemente mediante moldeo bajo la acción de fuerzas mecánicas dentro de un intervalo determinado de temperatura para dar piezas moldeadas o productos semiacabados. Cuando en esta solicitud se describen productos, entonces se mencionan, por ejemplo, productos finales y masas de moldeo. Si debe hacerse referencia explícita a masas de moldeo, entonces éstas se mencionan directamente.

Por tanto, esta invención comprende especialmente procedimientos para fabricar productos finales, además de procedimientos para fabricar masas de moldeo.

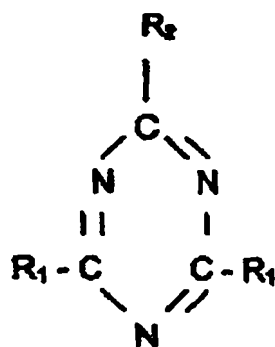
Se conocen productos de polímeros que contienen segmentos de triazina como resinas de melamina-formaldehído o resinas de melamina-urea-formaldehído en forma de recubrimientos, estratificados, laminados, materiales de moldeo en el sector doméstico y la industria eléctrica, fibras o espumas [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), volumen A2, 130-131]. En la fabricación de productos semiacabados o materiales de moldeo de resinas de melamina es desventajosa la difícil procesabilidad según procedimientos de procesamiento termoplásticos habituales como extrusión, moldeo por inyección o moldeo por soplado, ya que las resinas de melamina de alto peso molecular están reticuladas y no pueden fundirse. Los precondensados de resina de melamina de bajo peso molecular sin reticular poseen una viscosidad de fusión demasiado baja para estos procedimientos de procesamiento y sólo pueden procesarse como masas de moldeo altamente rellenas durante largos tiempos de ciclo con endurecimiento de los productos (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch tomo 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verl. Munich 1988, páginas 266-274). Sólo pueden fabricarse fibras (documento EP0093965A1), espumas (documento EP0017671A1) o recubrimientos (documento WO96/20239A1) a partir de resinas de melamina debido a la baja viscosidad de fusión de los precondensados de resina de melamina partiendo de disoluciones de precondensados de resina de melamina con curado durante el moldeo. Además, los productos secundarios volátiles conducen en la policondensación de los precondensados de resinas aminoplásticas a microporos o fisuras en la superficie de los productos.

Por tanto, resultan materiales que poseen una resistencia disminuida frente a las influencias ambientales.

Además, se conocen politriazinas lineales de alto peso molecular con miembros de puente aromáticos (Bjuller, K., Teplo-i Termostoikie Polimery, Khimiya, Moskva 1984, páginas 565-581). Estas politriazinas lineales poseen temperaturas de transición vítrea superiores a 200°C y no pueden fundirse sin descomponerse.

El objetivo consiste en conseguir productos, especialmente masas de moldeo del tipo mencionado, que puedan procesarse según procedimientos de procesamiento termoplástico habituales del procesamiento de masas fundidas como extrusión, moldeo por inyección o moldeo por soplado.

El objetivo según la invención se alcanza mediante productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, en los que los polímeros que contienen segmentos de triazina según la invención son mezclas de éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos fusibles basados en éteres de aminotriazina de la estructura



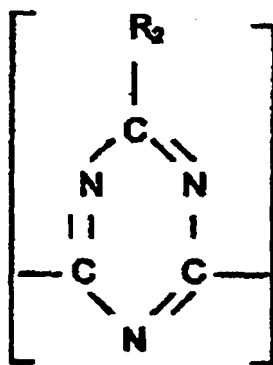
$R_1 = R_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}; [R_4\text{-O-CHR}_3]_2\text{N-}$

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

$R_3 = \text{H o alquilo C}_1\text{-C}_7;$

R_4 = alquilo C_1 - C_{18} ; H.

En una forma de realización preferida, los segmentos de triazina en los éteres de oligotriazina



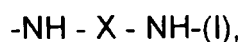
R_2 = $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CHR}_3-\text{OR}_4$, $-\text{N}[\text{CHR}_3-\text{O}-\text{R}_4]_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_6\text{H}_5$,

R_3 = H o alquilo C_1 - C_7 ;

R_4 = alquilo C_1 - C_{18} ; H,

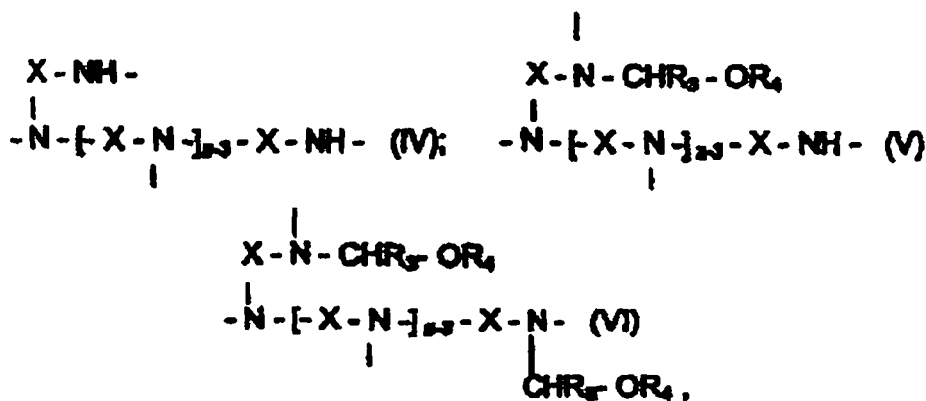
están enlazados mediante miembros de puente a éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos con estructura lineal y/o ramificada.

En otra forma de realización preferida, los miembros de puente forman en el enlace lineal de los anillos de triazina el tipo I a III



en los que $\text{X} = \text{CHR}_3$ y, dado el caso, es $\text{CHR}_3-\text{O}-\text{CHR}_3$.

Ventajosamente, los miembros de puente en la estructura ramificada ($z > v + 2$; z = número de anillos de triazina enlazados; v = número de puntos de ramificación) son tanto miembros de puente del tipo I a III en los segmentos de cadena lineal como miembros de puente del tipo IV a VII en los segmentos de cadena ramificada ($z = v + 2$) interconectados:

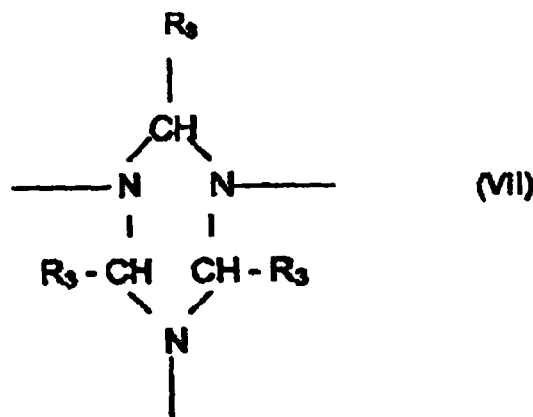


en los que

$\text{X} = \text{CHR}_3$ y, dado el caso, es $\text{CHR}_3-\text{O}-\text{CHR}_3$,

$R_3 = \text{H o alquilo } C_1-C_7$;

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



En otra forma de realización ventajosa, el sustituyente R_4 en los éteres de aminotriazina o éteres de oligotriazina es exclusivamente alquilo C_1-C_{18} o predominantemente alquilo C_1-C_{18} .

También es ventajoso que en los éteres de oligotriazina la relación molar grupos éter/segmentos de triazina ascienda a 1:2 a 4,5:1.

Otra configuración ventajosa consiste en que los éteres de oligotriazina en los que en los miembros de puente $X = \text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$ contienen hasta el 35% en masa en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina.

Los productos contienen ventajosamente, especialmente las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, dado el caso hasta el 75% en masa de cargas y/o fibras de refuerzo, hasta el 50% en masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificados, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretanos, así como hasta el 2% en masa de estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes.

En una configuración ventajosa, los éteres de oligotriazina son solubles en disolventes polares del tipo alcoholes C_1-C_{10} , dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo. De manera ventajosa, los productos se fabrican mediante procesamiento termoplástico de masas de moldeo a partir de mezclas de éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos fusibles basados en la estructura según la reivindicación 1.

También es ventajoso que las masas de moldeo estén presentes en forma de partículas cilíndricas, lenticulares, con forma de pastilla o esféricas con un diámetro medio de 0,5 a 8 mm.

Los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina son preferiblemente productos semiacabados, especialmente placas, tubos, perfiles, recubrimientos, plásticos celulares o fibras, o materiales de moldeo, especialmente piezas moldeadas por inyección, componentes fabricados según el procedimiento de infusión de resina o inyección de resina o a partir de fibras según la técnica de bobinado, trenzado o pultrusión y posterior impregnación con resina de los componentes fabricados.

Se prefieren productos de polímeros que contienen segmentos de triazina en los que las masas de moldeo utilizadas están compuestas por mezclas de éteres de oligotriazina, en los que significan

$R_2 = -\text{NH}_2, -\text{NH-CHR}_3\text{-OR}_4, \text{ o } -\text{N}[\text{CHR}_3\text{-O-R}_4]_2$;

$R_3 = \text{H}$;

$R_4 = \text{alquilo } C_1-C_{18} \text{ o H}$.

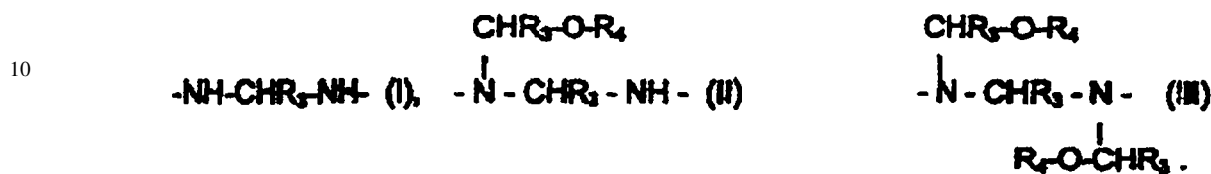
Como éteres de oligotriazina en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina se prefieren éteres de oligotriazina de 4 a 8 núcleos que contienen de 4 a 8 ciclos de triazina en la macromolécula.

En las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, los éteres de oligotriazina en las mezclas son preferiblemente éteres de oligotriazina con $R_3 = \text{H}$.

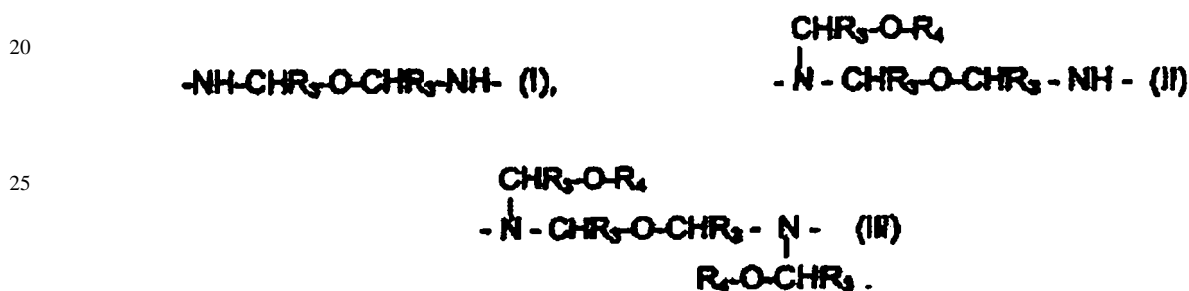
Las mezclas de éteres de oligotriazina en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina contienen preferiblemente del 70 al 90% en masa de éteres de oligotriazina en enlace lineal.

Los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina se fabrican preferiblemente a partir de masas de moldeo que contienen mezclas de éteres de oligotriazina con del 70 al 90% en masa de éteres de oligotriazina en los que los segmentos de triazina están enlazados mediante grupos $\text{-NH-CHR}_3\text{-NH-}$.

- 5 Los miembros de puente en el enlace lineal de los anillos de triazina del tipo I a III para $X = \text{CHR}_3$ poseen la estructura



- 15 Para $X = \text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$, los miembros de puente del tipo I a III poseen la estructura



- 30 Las mezclas de éteres de oligotriazina en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina pueden ser mezclas de éteres de oligotriazina con sustituyente igual o diferente $\text{R}_2 = \text{-NH}_2, \text{-NH-CHR}_3\text{-OR}_4, \text{-N[CHR}_3\text{-O-R}_4\text{]}_2, \text{-CH}_3, \text{-C}_3\text{H}_7, \text{-C}_6\text{H}_5, \text{-OH, ftalimido-, succinimido-}$.

- 35 Son ejemplos de cargas adecuadas que pueden estar contenidas hasta el 75% en masa en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, Al_2O_3 , Al(OH)_3 , sulfato de bario, carbonato cálcico, esferas de vidrio, tierra silícea, mica, polvo de cuarzo, pizarra en polvo, microesferas huecas, negro de humo, talco, polvo de roca, serrín, polvo de celulosa y/o polvos de cáscaras y huesos como polvo de cáscara de cacahuete o polvo de hueso de aceituna. Se prefieren como cargas silicatos laminares del tipo montmorillonita, bentonita, caolinita, muscovita, hectorita, fluorohectorita, kanemita, revdita, grumantita, ilerita, saponita, beidelita, nontronita, stevensita, laponita, taneolita, vermiculita, haloisita, volkonskoita, magadita, rectorita, keniaita, sauconita, borofluoroflogopitas y/o esmec-

- 45 Ejemplos de fibras de refuerzo adecuadas que pueden estar contenidas hasta el 75% en masa en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina son fibras inorgánicas, especialmente fibras de vidrio y/o fibras de carbono, fibras naturales, especialmente fibras de celulosa como lino, yute, kenaf y fibras de la madera, y/o fibras plásticas, especialmente fibras de poliacrilonitrilo, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), polipropileno, poliésteres y/o poliamidas.

- 50 Ejemplos de polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno que pueden estar contenidas hasta el 50% en masa en los productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, son copolímeros de etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificados, copolímeros de etileno-acrilato de butilo-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato de hidroxietilo o copolímeros de etileno-acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo.

- 55 Ejemplos de polímeros reactivos del tipo copolímeros de anhídrido del ácido maleico que pueden estar contenidos hasta el 50% en masa en los productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, son copolímeros de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ - anhídrido del ácido maleico o copolímeros de anhídrido del ácido maleico e hidrocarburos aromáticos de vinilo $\text{C}_8\text{-C}_{20}$.

- 60 Ejemplos de componentes de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ que pueden estar contenidos en los copolímeros de anhídrido del ácido maleico son etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, diisobuteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-hepteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-metiletilpenteno, 1-etilpenteno, 1-etilhexeno, 1-octadeceno y 5,6-dimetilnorborneno.

- 65 Ejemplos de componentes de hidrocarburos aromáticos de vinilo $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ que pueden estar contenidos en los copolímeros de anhídrido del ácido maleico son estireno, α -metilestireno, dimetilestireno, isopropenilestireno, p-metilestireno y vinilbifenilo.

ES 2 292 832 T3

Los copolímeros de anhídrido del ácido maleico, dado el caso modificados, contenidos en los productos, especialmente las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, son preferiblemente copolímeros de anhídrido del ácido maleico parcialmente o completamente esterificados, amidados o imidados.

5 Especialmente adecuados son copolímeros modificados de anhídrido del ácido maleico y olefinas C_2-C_{20} o hidrocarburos aromáticos de vinilo C_8-C_{20} con una relación molar de 1:1 a 1:9 y pesos moleculares promedio en peso de 5000 a 500000, que han reaccionado con amoníaco, monoalquil C_1-C_{18} -aminas, monoaminas C_6-C_{18} aromáticas, monoaminoalcoholes C_2-C_{18} , óxidos de poli(alquilenos C_2-C_4) monoaminados de un peso molecular de 400 a 3000, y/u óxidos de poli(alquilenos C_2-C_4) monoeterificados de un peso molecular de 100 a 10000, en los que la relación
10 molar de grupos anhídrido del copolímero/amoniaco, grupos amino de monoalquil C_1-C_{18} -aminas, monoaminas C_6-C_{18} aromáticas, monoaminoalcoholes C_2-C_{18} u óxido de poli(alquilenos C_2-C_4) monoaminado y/o grupos hidroxilo del óxido de poli(alquilenos C_2-C_4) asciende a de 1:1 a 20:1.

Ejemplos de polímeros reactivos del tipo poli(met)acrilatos que pueden estar contenidos hasta el 50% en masa en
15 los productos, especialmente las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, son copolímeros basados en monómeros de (met)acrilato insaturados funcionales como ácido acrílico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de glicidilo, ácido metacrílico, metacrilato de hidroxibutilo o metacrilato de glicidilo y monómeros de (met)acrilato insaturados no funcionales como acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y/o metacrilato de butilo y/o hidrocarburos aromáticos de vinilo C_8-C_{20} . Se prefieren copolímeros
20 basados en ácido metacrílico, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de metilo y estireno.

Ejemplos de polímeros reactivos del tipo poliamidas que pueden estar contenidos hasta el 50% en masa en los productos, especialmente las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, son poliamida-6, poliamida-6,6, poliamida-6,36, poliamida-11, poliamida-12, poliaminoamidas de ácidos policarboxílicos y polialquil-
25 lenaminas, así como las poliamidas metoxiladas correspondientes.

Ejemplos de polímeros reactivos del tipo poliésteres que pueden estar contenidos hasta el 50% en masa en los productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, son poliésteres con pesos moleculares de 2000 a 15000 de ácidos dicarboxílicos saturados como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido
30 adípico y/o ácido succínico, ácidos dicarboxílicos insaturados como ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico y dioles como etilenglicol, butanodiol, neopentilglicol y/o hexanodiol. Se prefieren poliésteres ramificados basados en neopentilglicol, trimetilolpropano, ácido isoftálico y ácido azelaico.

Ejemplos de polímeros reactivos del tipo poliuretanos que pueden estar contenidos hasta el 50% en masa en los
35 productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, son poliuretanos sin reticular basados en toluilendiisocianato, difenilmetanodiisocianato, butanodiisocianato y/o hexanodiisocianato como componentes de diisocianato y butanodiol, hexanodiol y/o polialquilenglicoles como componentes de diol con pesos moleculares de 2000 a 30000.

40 Ejemplos de estabilizadores y absorbentes de UV adecuados que pueden estar contenidos hasta el 2% en masa en los productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, son derivados de piperidina, derivados de benzofenona, derivados de benzotriazol, derivados de triazina y/o derivados de benzofuranona.

Ejemplos de coadyuvantes adecuados que pueden estar contenidos hasta el 2% en masa en las masas de moldeo
45 de polímeros que contienen segmentos de triazina son endurecedores latentes como sulfato de amonio y/o cloruro de amonio y/o coadyuvantes de procesamiento como estearato de calcio, estearato de magnesio y/o ceras.

Ejemplos de coadyuvantes contenidos en las masas de moldeo para fabricar productos de polímeros que contienen
50 segmentos de triazina son endurecedores latentes como sulfato de amonio o cloruro de amonio y/o coadyuvantes de procesamiento como estearato de calcio, estearato de magnesio y/o ceras.

Se prefieren las cargas o materiales adsorbentes contenidos en las masas de moldeo Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, SiO_2 , sulfato de bario, carbonato cálcico, esferas de vidrio, tierra silíceas, mica, polvo de cuarzo, pizarra en polvo, microesferas huecas, negro de humo, talco, silicatos laminares, tamices moleculares, polvo de roca, serrín, celulosa y/o derivados
55 de celulosa.

Se prefieren especialmente como cargas silicatos laminares del tipo montmorillonita, bentonita, caolinita, muscovita, hectorita, fluorohectorita, kanemita, revdita, grumantita, ilerita, saponita, beidelita, nontronita, stevensita, laponita, taneolita, vermiculita, haloisita, volkonskoita, magadita, rectorita, keniaita, sauconita, borofluoroflogopitas y/o esmec-
60 titas sintéticas.

Como cargas también pueden estar contenidas en los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina polvos de cáscaras y huesos como polvo de cáscara de cacahuete o polvo de hueso de aceituna.

65 Como materiales adsorbentes se prefieren especialmente en los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina silicatos laminares del tipo montmorillonita, bentonita, hectorita, tamices moleculares de tipo silicato con proporción variable de aluminio, especialmente de los tipos A, X, Y, con especial preferencia 5A, adsorbentes basados en dióxido de silicio, microesferas huecas, celulosa y/o derivados de celulosa.

ES 2 292 832 T3

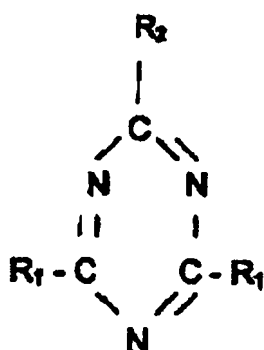
Estos materiales adsorbentes hinchables sirven en la fabricación de los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina para la adsorción de productos de condensación volátiles liberados.

Como adsorbentes basados en dióxido de silicio han demostrado ser adecuados especialmente los productos del fabricante Chemiewerk Bad Köstritz, Alemania (tipos Köstrosorb).

También son adecuados adsorbentes basados en ácido poliacrílico.

Las fibras de refuerzo contenidas en los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina son preferiblemente fibras inorgánicas, especialmente fibras de vidrio y/o fibras de carbono, fibras naturales, especialmente fibras de celulosa, así como lino, yute, kenaf y fibras de la madera, y/o fibras plásticas, especialmente fibras de poliacrilonitrilo, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), polipropileno, poliésteres y/o poliamidas.

Los productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, se fabrican según la invención según un procedimiento en el que mezclas que están compuestas por éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos fusibles, solubles en disolventes fuertemente polares del tipo alcoholes C_1 - C_{10} , dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo, basados en éteres de aminotriazina de la estructura

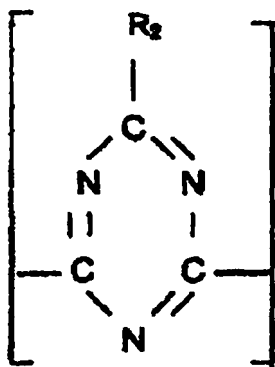


$R_1 = R_4-O-CHR_3-NH-$; $[R_4-O-CHR_3]_2N-$

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

$R_3 = H$ o alquilo C_1 - C_7 ;

$R_4 =$ alquilo C_1 - C_{18} ; H, en los que los segmentos de triazina en los éteres de oligotriazina

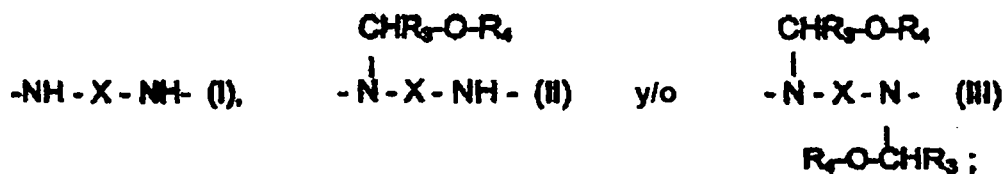


$R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, -N[CHR_3-O-R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$

$R_3 = H$ o alquilo C_1 - C_7 ;

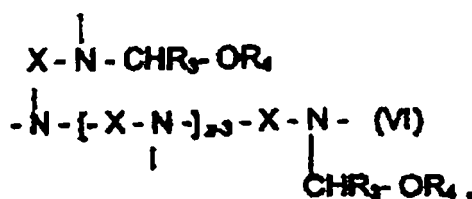
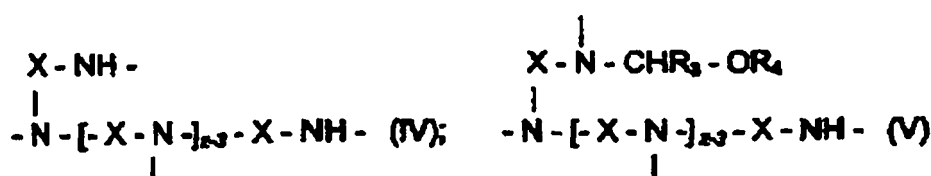
$R_4 =$ alquilo C_1 - C_{18} ; H,

están enlazados mediante miembros de puente a éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos con estructura lineal y/o ramificada, los miembros de puente en el enlace lineal de los anillos de triazina forman el tipo I a III

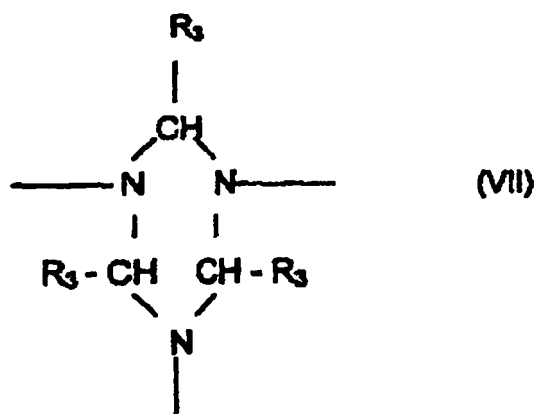


en los que X = CHR₃ y, dado el caso, es CHR₃-O-CHR₃,

y los miembros de puente en la estructura ramificada (z > v + 2; z = número de anillos de triazina enlazados; v = número de puntos de ramificación) son tanto miembros de puente del tipo I a III en los segmentos de cadena lineal como miembros de puente del tipo IV a VII en los segmentos de cadena ramificada (z = v + 2) interconectados



en los que X = CHR₃ y, dado el caso, es CHR₃-O-CHR₃,



R₃ = H o alquilo C₁-C₇;

R₄ = alquilo C₁-C₁₈; H,

en los que el sustituyente R₄ en los éteres de aminotriazina o éteres de oligotriazina es exclusivamente alquilo C₁-C₁₈ o predominantemente alquilo C₁-C₁₈,

en los que en los éteres de oligotriazina la relación molar grupos éter/segmentos de triazina asciende a 1:2 a 4,5:1,

en los que los éteres de oligotriazina en los que en los miembros de puente X = CHR₃-O-CHR₃ pueden estar contenidos hasta el 35% en masa en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina,

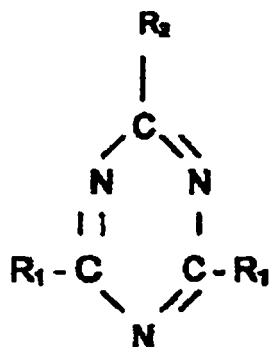
y en los que los productos, especialmente las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, pueden contener dado el caso hasta el 75% en masa de cargas y/o fibras de refuerzo, hasta el 50% en masa de otros

ES 2 292 832 T3

polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificados, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretanos, así como hasta el 2% en masa de estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes,

se fabrican según un procedimiento de varias etapas, en el que

- en la primera etapa de procedimiento se eterifican precondensados de aldehídos C_1-C_8 y derivados de triazina de la estructura



$R_1 = -NH_2$

$R_2 = -NH_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH, \text{ftalimido-}, \text{succinimido-},$

con una relación molar derivado de triazina/aldehído de 1:1 a 1:4 mediante reacción con alcoholes C_1-C_4 en presencia de catalizadores iónicos a de 5 a 100°C y los derivados de triazina alquil C_1-C_4 -oxa-alquilen C_1-C_8 -amino-sustituídos obtenidos se convierten, dado el caso, mediante transesterificación con alcoholes C_4-C_{18} con separación por destilación de alcoholes C_1-C_4 a de 80 a 120°C en derivados de triazina alquil C_4-C_{18} -oxa- alquilen C_1-C_8 -amino-sustituídos, en la que mediante la relación grupos hidroxil-alquilen C_1-C_8 -amino/alcohol utilizada se consigue una eterificación completa o predominante de los grupos hidroxil de las hidroxil- alquilen C_1-C_8 -amino-triazinas,

- en la segunda etapa de procedimiento, para procesar el precondensado eterificado, el alcohol que no ha reaccionado y el agua se separan de la mezcla de reacción neutralizada y, dado el caso, la masa fundida de los éteres de aminotriazina se disuelve a de 70 a 120°C en del 70 al 150% en masa, referido a los éteres de aminotriazina, de alcoholes C_3 a C_6 y después del enfriamiento hasta de 15 a 40°C se separan proporciones insolubles y los alcoholes C_3 a C_6 añadidos se evaporan a de 70 a 140°C hasta un contenido residual del 5 al 20% en masa, manteniéndose en la segunda etapa de procedimiento un valor de pH de 7 a 10,

- en la tercera etapa de procedimiento, para la condensación de los éteres de aminotriazina en éteres de oligotriazina, la masa fundida obtenida, que contiene triazinas alquil C_1-C_{18} -oxa-alquilen C_1-C_8 -amino-sustituídas, así como pequeñas proporciones de éteres de oligotriazina y de alcohol que no ha reaccionado o no separado, se dosifica, dado el caso después de un acondicionamiento térmico de 20 a 120 min a de 70 a 140°C, en una amasadora continua, reacciona con desgasificación en un tiempo de permanencia de 2 a 12 min a de 140 a 220°C, y los éteres de oligotriazina, dado el caso con dosificación de hasta el 75% en masa de cargas y/o fibras de refuerzo, otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificado, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretanos, así como hasta el 2% en masa, respectivamente referido a los éteres de oligotriazina, estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes en la masa fundida, se extraen y se granulan, dado el caso después de filtración de la masa fundida,

y en el que los precondensados de derivados de triazina y aldehídos C_1-C_8 utilizados en la primera etapa de procedimiento se fabrican, dado el caso, en una etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento, mediante hidroxialquilación de derivados de triazina con aldehídos C_1-C_8 en alcoholes C_1-C_4 o mezclas del 70 al 99% en masa de alcoholes C_1-C_4 y del 30 al 1% en masa de agua, dado el caso en presencia de catalizadores iónicos, a de 45 a 90°C y tiempos de permanencia de 15 a 140 min, y las disoluciones de los precondensados de derivados de triazina y aldehídos C_1-C_8 se utilizan, dado el caso después de neutralización, directamente en la eterificación en la primera etapa de procedimiento.

Los precondensados de derivados de triazina y aldehídos C_1-C_8 utilizados en la primera etapa de procedimiento son precondensados que contienen como componentes de aldehído C_1-C_8 especialmente formaldehído, acetaldehído y/o trimetilolacetaldehído y como derivado de triazina especialmente melamina, acetoguanamina y/o benzoguanamina. Se prefieren especialmente precondensados de melamina y formaldehído con una relación molar melamina/formaldehído de 1:1 a 1:2.

Como reactores son adecuados para la realización de la primera y la segunda etapa de procedimiento reactores con agitación con vaciado de fondo y refrigerador descendente.

ES 2 292 832 T3

La catálisis de la eterificación en la primera etapa de procedimiento, así como de la hidroxialquilación en la etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento, puede realizarse como catálisis homogénea en presencia de catalizadores iónicos solubles o como catálisis heterogénea en presencia de intercambiadores iónicos o zeolitas.

- 5 La eterificación de precondensados de aldehídos C_1-C_8 y derivados de triazina se realiza preferiblemente en la primera etapa de procedimiento en presencia de catalizadores ácidos a un valor de pH de 3 a 4.

Para la transesterificación con alcoholes C_4-C_{18} es ventajoso ajustar el valor de pH del alcohol a $pH = 2$ a 7 .

- 10 Ejemplos de alcoholes C_4-C_{18} para la transesterificación de los derivados de triazina alquil C_1-C_4 -oxa-alquilen C_1-C_8 -amino-sustituídos fabricados en la primera etapa de procedimiento son butanol, etilhexanol, alcohol octílico, alcohol laurílico y alcohol estearílico. La transesterificación con alcoholes C_4-C_{18} tiene lugar a de 60 a $90^\circ C$ con separación por destilación del alcohol C_1-C_4 desprendido del derivado de triazina alquil C_1-C_4 -oxa-alquilen C_1-C_8 -amino-sustituído.

- 15 En el procedimiento según la invención se utilizan preferiblemente como catalizadores iónicos y/o para la neutralización de la mezcla de reacción ácidos orgánicos o inorgánicos, bases, resinas de intercambio iónico y/o zeolitas ácidas.

- 20 Ejemplos de ácidos utilizados son ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico o ácido acético.

- Ejemplos de resinas de intercambio iónico adecuadas como catalizadores heterogéneos son copolímeros clorometilados y aminados con trimetilamina de estireno y divinilbenceno, copolímeros sulfonados de estireno y divinilbenceno y copolímeros de m-fenilendiamina-formaldehído.

- 25 La ventaja de la utilización de resinas de intercambio iónico consiste en que en la catálisis heterogénea pueden suprimirse todas las etapas de proceso que incluyen la neutralización y separación de sales.

- 30 Si la eterificación se realiza en la primera etapa de procedimiento con catálisis homogénea con ácido clorhídrico como catalizador ácido, entonces para la neutralización de la mezcla de reacción en la segunda etapa de procedimiento se utilizan preferiblemente disoluciones alcohólicas de hidróxidos de metales alcalinos. Para la separación de las sales precipitadas son adecuados filtros de vacío por presión. La evaporación del contenido residual de alcoholes C_3-C_6 puede tener lugar en evaporadores continuos de película con husillo de descarga.

- 35 Si en la segunda etapa de procedimiento para la regeneración del precondensado eterificado el alcohol no reaccionado y el agua se separan por destilación de la mezcla de reacción neutralizada, entonces la separación por destilación tiene lugar preferiblemente a de 50 a $90^\circ C/0,01$ a 20 KPa.

- 40 Mediante un acondicionamiento térmico de los éteres de aminotriazina a de 70 a $140^\circ C$ en la tercera etapa de procedimiento en el procedimiento según la invención para fabricar productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, se inicia una condensación ya antes de la dosificación en la amasadora continua. Como amasadoras continuas son adecuadas preferiblemente prensas extrusoras de doble husillo $L/D = 32-48$ con disposición de husillos que giran en sentido opuesto y varias zonas de desgasificación. Para separar inhomogeneidades, la masa fundida puede impulsarse con una bomba de engranajes a un filtro de masa fundida. La conversión de la masa fundida en partículas granuladas puede tener lugar en sistemas de empastillado mediante dosificación de la masa fundida mediante un dispositivo de carga sobre una cinta transportadora continua de acero y enfriamiento y consolidación de las pastillas depositadas.

- 50 La proporción de éteres de oligotriazina en los que en los miembros de puente $X = CHR_3-O-CHR_3$ se determina mediante el tiempo de permanencia en la prensa extrusora y la temperatura de la masa en la prensa extrusora, en la tercera etapa de procedimiento. A tiempos de permanencia cortos y bajas temperaturas de masa en la prensa extrusora los éteres de oligotriazina en los que en los miembros de puente $X = CHR_3-O-CHR_3$ pueden estar contenidos hasta el 35% en masa en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina. A tiempos de permanencia largos y altas temperaturas de masa en la prensa extrusora se forman exclusivamente éteres de oligotriazina, en los que en los miembros de puente $X = CHR_3$.

- 60 En el procedimiento según la invención para fabricar masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina es ventajoso utilizar disoluciones de precondensados de resinas aminoplásticas que se fabrican inmediatamente en una etapa de proceso aguas arriba.

- Si en la fabricación de productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina en una etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento, se parte de derivado de triazina, entonces en la hidroxialquilación del derivado de triazinas se utiliza preferiblemente una disolución de formaldehído metanólico con un contenido de sólidos del 40 al 50% en masa, que se fabrica mediante disolución de paraformaldehído en mezclas metanol-agua. Condiciones de proceso favorables para la hidroxialquilación en la etapa de reacción aguas arriba en reactores discontinuos son tiempos de permanencia de 30 min a $50^\circ C$ o 20 min a $70^\circ C$.

Ejemplos de derivados de triazina utilizados en la etapa de reacción aguas arriba son melamina, acetoguanamina o benzoguanamina.

La hidroxialquilación de derivados de triazina con aldehídos C_1-C_8 tiene lugar preferiblemente en la etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento en presencia de catalizadores alcalinos a pH = 8 a 9.

La neutralización de la mezcla de reacción en la etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento se realiza preferiblemente con utilización de intercambiadores iónicos, en los que la disolución alcalina del precon-

densado se impulsa continuamente a un reactor de flujo pistón relleno con intercambiador iónico.

Una variante preferida para conseguir un alto grado de eterificación en la primera etapa de procedimiento consiste en que la eterificación se realiza en presencia del 10 al 300% en masa, referido a sustancia seca de los precon-

densados utilizados, de tamices moleculares.

Ejemplos de tamices moleculares adecuados son zeolitas naturales o sintéticas. Son ventajosas adiciones de más del 100% en masa, referido a la sustancia seca de los precon-

densados utilizados, de tamices moleculares en la eterificación cuando se utilizan disoluciones acuosas de precon-

Cuando la fabricación de los precon-

densados de derivados de triazina y aldehídos C_1-C_8 tiene lugar en la etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento es ventajoso realizar la eterificación de los precon-

densados con alcoholes C_1-C_4 en dos pasos de reacción para conseguir un alto grado de eterificación en la primera etapa de procedimiento.

Una variante especialmente favorable en el procedimiento según la invención para fabricar productos, especial-

mente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, es la realización simultánea de la etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento y la primera etapa de procedimiento en un paso de procedi-

miento, en el que como catalizadores se utilizan mezclas de resinas de intercambio iónico alcalinas y ácidas con una relación de las capacidades de intercambio iónico de 1:1,15 a 1:1,7.

La ventaja especial de los productos según la invención, especialmente masas de moldeo de polímeros que con-

tienen segmentos de triazina, consiste en que según el procedimiento de procesamiento de masa fundida pueden procesarse como materiales termoplásticos debido a la mayor viscosidad de fusión en comparación con precon-

densados de derivados de triazina habituales como precon-

densados de melamina-formaldehído o precon-

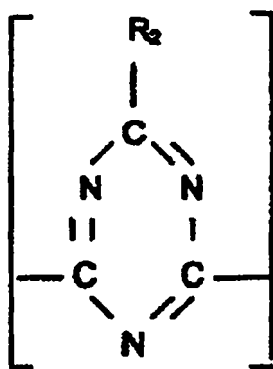
densados de guanami-

na-formaldehído. Campos de utilización preferidos son adhesivos termoplásticos, así como la fabricación de placas, tubos, perfiles, piezas moldeadas por inyección, fibras, recubrimientos, cuerpos huecos y plásticos celulares.

Los productos según la invención, especialmente masas de moldeo de éteres de oligotriazina, son solubles en disolventes polares del tipo alcoholes C_1-C_{10} , dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo en concentraciones de hasta el 60% en masa. Las disoluciones o dispersiones son adecuadas como adhesivo, agente de impregnación, formulación de resinas para pinturas y barnices o resinas para laminados o para fabricar espumas, microcápsulas o fibras. Las ventajas de las disoluciones o dispersiones de los éteres de oligotriazina en comparación con los precon-

densados de resinas de triazina correspondientes consisten en la mayor viscosidad y las mejores propiedades de fluidez resultantes de ésta o mayores resistencias de productos intermedios no curados en la fabricación de fibras o espumas.

Los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina se fabrican según un procedimiento en el que las masas de moldeo según la invención, que están compuestas por mezclas de éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos fusibles basados en éteres de triazina de la estructura



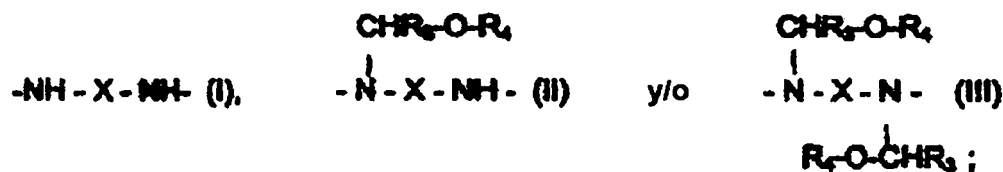
$R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, -N[CHR_3-O-R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$

$R_3 = H$ o alquilo C_1-C_7 ;

R_4 = alquilo C_1 - C_{18} ; H,

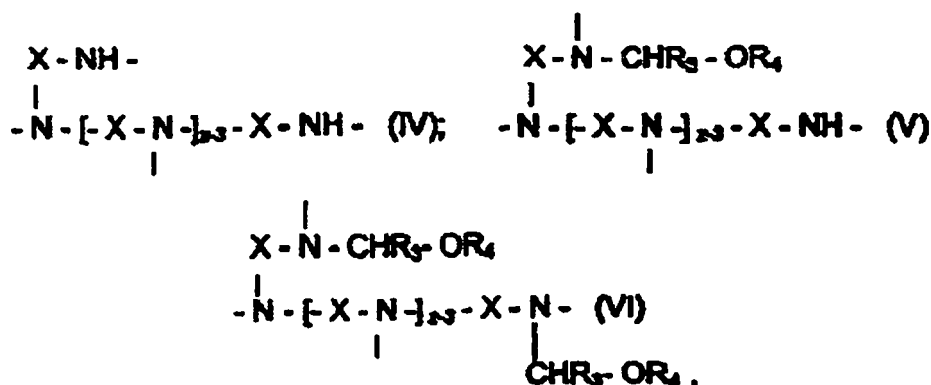
que están enlazados mediante miembros de puente a éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos con estructura lineal y/o ramificada,

los miembros de puente en el enlace lineal de los anillos de triazina forman el tipo I a III

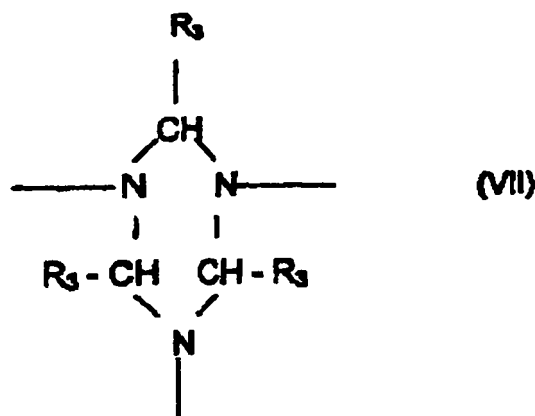


en los que $X = \text{CHR}_3$ y, dado el caso, es $\text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$,

y los miembros de puente en la estructura ramificada ($z > v + 2$; z = número de anillos de triazina enlazados; v = número de puntos de ramificación) son tanto miembros de puente del tipo I a III en los segmentos de cadena lineal como miembros de puente del tipo IV a VII en los segmentos de cadena ramificada ($z = v + 2$) interconectados



en los que $X = \text{CHR}_3$ y, dado el caso, es $\text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$,



R_3 = H o alquilo C_1 - C_7 ;

R_4 = alquilo C_1 - C_{18} ; H,

en los que el sustituyente R_4 en los éteres de aminotriazina o éteres de oligotriazina es exclusivamente alquilo C_1 - C_{18} o predominantemente alquilo C_1 - C_{18} ,

en los que en los éteres de oligotriazina la relación molar de grupos éter/segmentos de triazina asciende a 1:2 a 4,5:1,

en los que los éteres de oligotriazina en los que en los miembros de puente $X = \text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$ pueden estar contenidos hasta el 35% en masa en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina,

ES 2 292 832 T3

y en los que los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina pueden contener hasta el 75% en masa de cargas o materiales adsorbentes y/o fibras de refuerzo, hasta el 50% en masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificados, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretanos, así como hasta el 2% en masa de estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes,

se funden en amasadoras continuas a temperaturas de masa de 105 a 220°C y tiempos de permanencia de 2 a 12 min, dado el caso con adición de hasta el 300% en masa de cargas y/o fibras de refuerzo, hasta el 100% en masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificados, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretanos, así como hasta el 2% en masa, respectivamente referido a los éteres de oligotriazina utilizados, de estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes, y con curado de los éteres de oligotriazina según procedimientos de procesamiento habituales para polímeros termoplásticos

A) se cargan como masa fundida sobre una calandria y se extraen como placa mediante cintas transportadoras y se cortan o se sellan sobre bandas planas de láminas metálicas, láminas de plástico, bandas de papel o bandas textiles y se extraen y se confeccionan como materiales compuestos de varios componentes, o

B) se descargan por una boquilla de perfiles y se extraen como perfil o material de placa, se cortan y se confeccionan, o

C) se descargan por una boquilla anular, se extraen con inyección de aire como tubo, se cortan y se confeccionan, o

D) se descargan por una boquilla de ranura ancha después de dosificar agentes de expansión y se extraen como material de placa espumado, o

E) se descargan por la boquilla de ranura ancha de un sistema de recubrimiento de tubos y se sellan en forma de líquido fundido sobre el tubo en rotación, o

F) se procesan en máquinas de moldeo por inyección, preferiblemente con husillos de tres zonas de una longitud de husillo de 18 a 24 D, altas velocidades de inyección y a temperaturas de herramienta de 5 a 70°C para dar piezas moldeadas por moldeo por inyección, o

G) se extruyen en sistemas de hilatura por fusión mediante bombas de masa fundida por la herramienta capilar en la caña de soplar y se extraen como hebras o se separan como fibras según el procedimiento de fundido-soplado, o se descargan como masa fundida según el procedimiento de hilatura por rotación en una cámara de campo de cizalladura con agentes dispersantes orgánicos con formación de fibrillas de fibra, y se procesan adicionalmente en equipos subsiguientes, o

H) se dosifican según el procedimiento de infusión de resina en un molde abierto con el producto semiacabado de fibra y según la tecnología de bolsas de vacío se moldean para dar laminados, o

I) se inyectan según el procedimiento de inyección de resina en un molde que puede cerrarse, en el que se encuentran preformas de material textil, y se moldean para dar componentes y se curan, o

K) se utilizan para la impregnación con masas fundidas de piezas en bruto fabricadas según el procedimiento de bobinado, procedimiento de trenzado o procedimiento de pultrusión,

y los productos se someten, dado el caso, a curado completo de un tratamiento térmico posterior a temperaturas de 180 a 220°C y tiempos de permanencia de 30 a 120 min.

Las masas de moldeo utilizadas para la fabricación de los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina pueden presentarse en forma de partículas cilíndricas, lenticulares, con forma de pastilla o esféricas con un diámetro medio de 0,5 a 8 mm.

Para la fabricación de productos, que contienen cargas, fibras de refuerzo, otros polímeros reactivos, estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes, pueden utilizarse masas de moldeo en las que estos componentes ya están contenidos, o los componentes se añaden en el procesamiento de las masas de moldeo.

Para la fusión de las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina según el procedimiento según la invención son adecuadas como amasadoras continuas prensas extrusoras con husillos de compresión de corta duración o husillos de tres zonas con $L/D = 20-40$. Se prefieren husillos de 5 zonas con zona de entrada, zona de compresión, zona de cizalladura, zona de descompresión y zona de homogeneización. Son preferiblemente adecuados los husillos con profundidades de corte de 1:2,5 a 1:3,5. Es especialmente favorable la interconexión de mezcladoras estáticas o bombas de masa fundida entre cilindro y boquilla.

ES 2 292 832 T3

Las temperaturas de masa favorables para las masas de moldeo fundidas de polímeros que contienen segmentos de triazina en el procesamiento según la tecnología de calandria para dar placas o recubrimientos o en la fabricación de placas, perfiles o tubos mediante descarga de una boquilla de perfiles están en el intervalo de 110 a 150°C.

- 5 En la fabricación de material de placas espumado mediante descarga por una boquilla de ranura ancha pueden utilizarse masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, que contienen agentes de expansión que desprenden gases como hidrogenocarbonato de sodio, azodicarbonamida, sistemas propulsores de ácido cítrico/bicarbonato y/o trihidrazida del ácido cianúrico, o en la masa fundida se dosifican antes de la descarga hidrocarburos ligeramente volátiles como pentano, isopentano, propano y/o isobutano, o gases como nitrógeno, argón y/o dióxido de carbono. Temperaturas de boquilla favorables para la descarga de la masa fundida que contiene agentes de expansión son de 110 a 135°C. Las densidades de espuma preferidas de las espumas de los polímeros que contienen segmentos de triazina están en el intervalo de 10 a 500 kg/m².

- 15 Para el recubrimiento por extrusión de tubos metálicos son necesarias temperaturas de masa de las masas fundidas de los polímeros que contienen segmentos de triazina de 135°C a 190°C y un calentamiento previo del material del tubo hasta de 100 a 140°C.

- 20 En el procedimiento según la invención para fabricar productos de moldeo por inyección de polímeros que contienen segmentos de triazina se utilizan preferiblemente máquinas de moldeo por inyección con unidades inyectoras que poseen husillos de tres zonas con una longitud de husillo de 18 a 24 D. La velocidad de inyección en la fabricación de las piezas moldeadas producidas por moldeo por inyección debe ajustarse lo más alta que sea posible para excluir rechupes y malas costuras de unión.

- 25 En la fabricación de productos de fibra de polímeros que contienen segmentos de triazina se utilizan preferiblemente para la dosificación homogénea de masa fundida de las masas de moldeo fundidas en la prensa extrusora plastificadora por el distribuidor de masa fundida a la herramienta capilar bombas de masa fundida calentadas con difenilo para las masas fundidas calentadas hasta 120-180°C.

- 30 La fabricación de hilos de filamentos de polímeros que contienen segmentos de triazina puede realizarse en sistemas de hilado de fibra corta mediante extracción de las hebras con ayuda de poleas de cristal de marcha rápida con velocidades de extracción de hebras de hasta de 60 a 450 m/min y procesamiento posterior en equipos aguas debajo de la cámara de endurecimiento, equipo de estiramiento y bobinadora.

- 35 También pueden fabricarse a partir de la herramienta capilar en la caña de soplar fibras o materiales no tejidos como productos de polímeros que contienen segmentos de triazina según el procedimiento de fundido-soplado mediante aplicación de una corriente de aire altamente calentada alrededor de las aberturas de la boquilla capilar en la extrusión de las hebras. La corriente de aire estira las hebras fundidas con fragmentación simultánea en muchas fibrillas individuales con diámetros de fibra de 0,5 a 12 µm. Un procesamiento posterior de las fibras depositadas sobre la cinta transportadora con tamiz para dar materiales no tejidos puede tener lugar mediante aplicación de procesos de termosoldado o enfieltado para conseguir la resistencia y estabilidad dimensional necesarias.

- 45 Los plásticos reforzados con fibras según el procedimiento de infusión de resina pueden fabricarse mediante impregnación de productos semiacabados de fibra por la masa fundida a presión atmosférica de la masa de moldeo de éteres de triazina, que se presiona en la bolsa de vacío evacuada, con utilización de un molde abierto.

- Los componentes planos o moldeados de manera compleja según el procedimiento de inyección de resina se fabrican mediante inserción de preformas de textiles no impregnados en un molde que puede cerrarse, inyección de la masa fundida de la masa de moldeo de éteres de triazina y curado.

- 50 Los componentes simétricos de rotación según el procedimiento de bobinado, componentes complejos según la técnica de trenzado redondo o perfiles según la técnica de pultrusión pueden fabricarse mediante impregnación de las piezas en bruto de fibra en forma de tubos, accesorios, recipientes o perfiles con la masa fundida de la masa de moldeo de éteres de triazina.

- 55 Preferiblemente se fabrican productos de fibra de polímeros que contienen segmentos de triazina en forma de fibrillas de fibra mediante

- Alimentación de la masa fundida mediante boquillas de alimentación a temperaturas de la masa fundida de 105 a 130°C en una cámara de campo de cizalladura, que contiene agentes dispersantes orgánicos de alto punto de ebullición calentados hasta de 95 a 135°C, preferiblemente aceite de parafina o aceite de motor, introduciéndose en la cámara de campo de cizalladura gases ácidos, preferiblemente cloruro de hidrógeno o dióxido de azufre, y en la que la barra fundida que sale de la boquilla de alimentación se estira mediante el aceite fluidizado por el rotor y se fragmenta con formación de fibras,

- 65 - Transferencia de la dispersión de las fibrillas de fibra formada a agentes dispersantes orgánicos en un separador de tamiz con extracción simultánea de los agentes dispersantes de alto punto de ebullición con hidrocarburos de bajo punto de ebullición, preferiblemente hexano o heptano,

- Descarga del material no tejido de fibras cortas de fibrillas de fibra y, dado el caso, posterior reticulación térmica del material no tejido de fibras cortas a temperaturas de 180 a 210°C y tiempos de permanencia de 40 a 120 min.

Los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina son especialmente para aplicaciones con altas exigencias de resistencia al fuego y resistencia térmica en la construcción, ingeniería mecánica e industria automovilística, preferiblemente en forma de placas de espuma como componentes de aislamiento, en forma de placas como elementos de revestimiento, en forma de tubos y perfiles huecos en la técnica de ventilación, en forma de piezas moldeadas por inyección como partes funcionales, así como en forma de fibras preferiblemente para la fabricación de papeles de aislamiento eléctrico, trajes ignífugos, trajes para altas temperaturas de trabajo, techos resistentes al fuego, materiales no tejidos de filtración, fieltros para máquinas de papel, así como cubiertas de aislamiento de automóviles o máquinas, en forma de componentes de plástico reforzado con fibras según el procedimiento de infusión de resina, en forma de componentes tipo sándwich según el procedimiento de inyección de resina, así como en forma de componentes, recipientes o perfiles complejos según el procedimiento de bobinado, trenzado o pultrusión.

La invención se explica mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

En una primera etapa de procedimiento se entremezclan 4,8 kg de un precondensado de melamina-formaldehído en polvo (Lamelite 200, Agrolinz Melamin) mediante una báscula dosificadora para cintas transportadoras en un reactor de 50 l con agitación, en el que previamente se colocan 12 kg de metanol y 320 ml de ácido clorhídrico concentrado, a 32°C con agitación durante un periodo de 2 h. Después de la disolución completa del precondensado todavía se agita otra hora a 35°C, la mezcla de reacción se ajusta con KOH metanólico al 20% hasta un valor de pH de 9,5 y la mezcla metanol-agua se separa por destilación a de 30 a 80°C/1,5 KPa. Al residuo se añaden 27 l de butanol, el valor de pH se ajusta con ácido clorhídrico hasta pH = 5 y la mezcla de reacción se calienta escalonadamente de 95 hasta 115°C hasta que el metanol desprendido se separa por destilación.

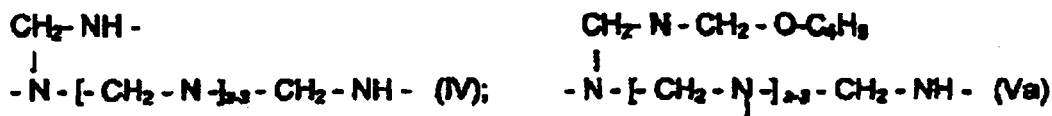
Después del enfriamiento hasta 80°C, en la segunda etapa de procedimiento para la purificación del precondensado eterificado, el precondensado eterificado y parcialmente transesterificado fabricado en la primera etapa de procedimiento se ajusta con KOH metanólico al 20% hasta un valor de pH de 10,2 y las sales precipitadas se separan en un filtro de vacío por presión. La disolución butanólica del precondensado parcialmente eterificado se transfiere a un evaporador de película de laboratorio con husillo de descarga y el butanol se desprende hasta una proporción residual del 14%.

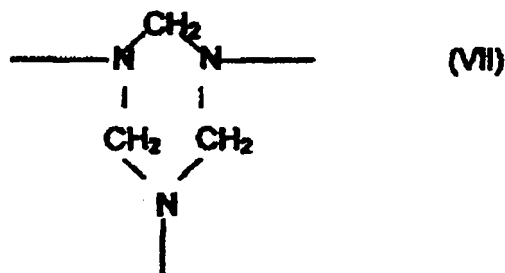
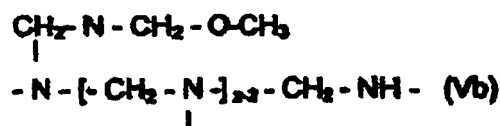
En la tercera etapa de procedimiento, para la condensación de los éteres de aminotriazina en éteres de oligotriazina la masa fundida se acondiciona térmicamente 30 min a 90°C y la resina líquida concentrada se dosifica mediante una bomba dosificadora en una prensa extrusora de doble husillo Leistritz modelo Micro 27-44 D con husillos que giran en sentido opuesto y tres zonas de desgasificación. La resina líquida se desgasifica primero en la prensa extrusora a una temperatura de masa de 140°C/4 PKa y a continuación se condensa posteriormente a vacío a una temperatura de masa de 185°C. Después de un tiempo de permanencia en la prensa extrusora de 6 min, el éter de oligotriazina se impulsa mediante una bomba de engranajes de masa fundida (modelo extrex SP, Maag pump systems) a un filtro de masa fundida autolimpiante y para el moldeo se moldea en pastillas en un sistema de empastillado con cinta transportadora refrigerada.

Las pastillas resultantes de la mezcla de éteres de oligotriazina son completamente solubles en sulfóxido de dimetilo. Los análisis de GPC dan un peso molecular promedio en peso de 1620.

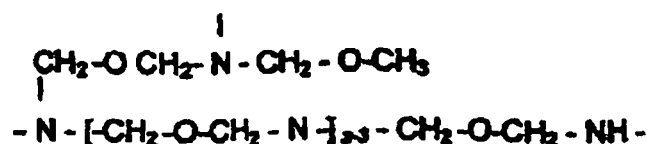
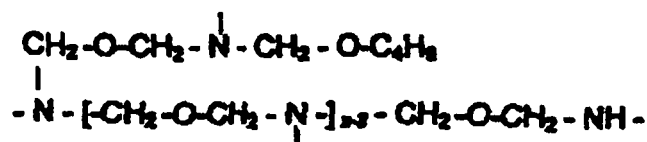
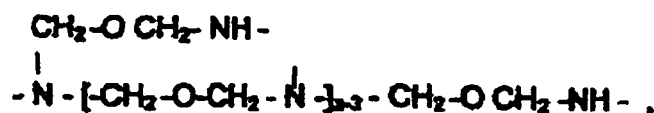
Los análisis de RMN dieron que la mezcla de éteres de oligotriazina estaba compuesta por el 84% en masa de éteres de aminotriazina linealmente enlazados y el 16% en masa de éteres de aminotriazina enlazados con ramificación de cadenas. Los miembros de puente entre los anillos de triazina en el enlace lineal forman predominantemente unidades de -NH-CH₂NH- y en menor medida de -NH-CH₂-O-CH₂-NH-, además están presentes en muy menor medida unidades de -N(CH₂-OC₄H₉)-CH₂-NH- o -N(CH₂-OCH₃)-CH₂-O-CH₂-NH- como miembros de puente.

Como miembros de puente con ramificación de cadenas se identificaron por espectroscopia de RMN miembros de puente del tipo





y en menor medida



La relación grupos éter butílico/grupos éter metílico asciende aproximadamente a 1:1.

Ejemplo 2

En una etapa de reacción antepuesta, para la fabricación del precondensado se dosifican en un reactor de 50 l con agitación, que contiene 2,4 kg de metanol, 5,16 kg de paraformaldehído y 2,4 kg de agua, mediante adición de KOH metanólico 0,1 N se ajusta un valor de pH de 8,2 y se agita 30 min a 50°C. Se añaden 4,4 kg de melamina y 0,7 kg de acetoguanamina a la suspensión, se calienta 10 min hasta 71°C y se agita otros 10 min con aumento de temperatura hasta 75°C.

Después del enfriamiento hasta 57°C, en la primera etapa de procedimiento para la eterificación del precondensado fabricado aguas arriba en la etapa de reacción se añaden otros 12 kg de metanol, la mezcla de reacción se ajusta con ácido clorhídrico concentrado hasta un valor de pH de 4,7 y se agita otros 45 min a esta temperatura.

En un segundo paso de la primera etapa de procedimiento, el precondensado parcialmente eterificado se ajusta con KOH metanólico al 20% hasta un valor de pH de 10,2 y se separan por destilación metanol y agua a 80°C/5 KPa. La mezcla de reacción se disuelve con adición de 12 kg de metanol, se ajusta con ácido clorhídrico concentrado hasta un valor de pH de 4,5 y se eterifica 1 h a 55°C. Después del ajuste hasta un valor de pH de 9,5 con KOH metanólico al 20% se concentra a 80°C/1 KPa.

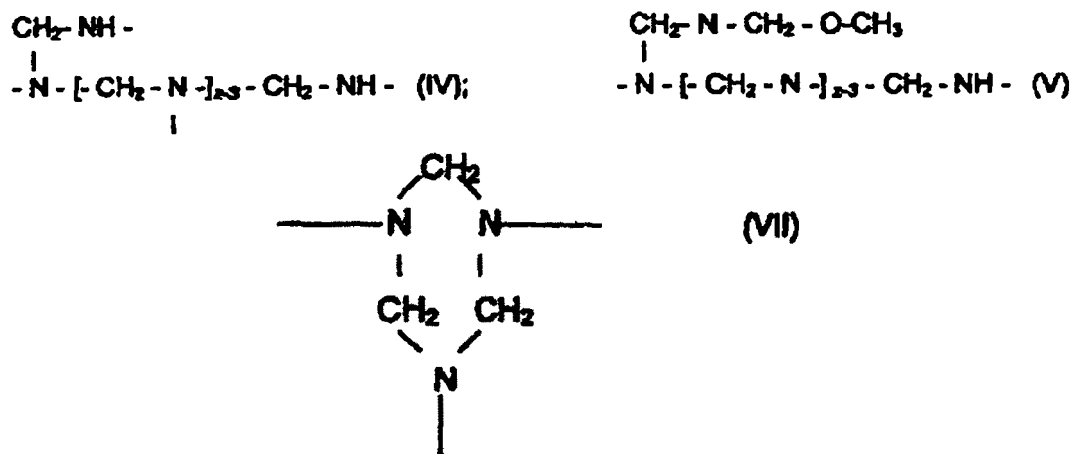
Para la purificación, la masa fundida se disuelve en la segunda etapa de procedimiento en 6 kg de butanol y las sales precipitadas se separan en un filtro de vacío por presión. La disolución butanólica del precondensado eterificado se transfiere a un evaporador de película de laboratorio con husillo de descarga y el butanol se desprende hasta una proporción residual del 12%.

En la tercera etapa de procedimiento, para la condensación de los éteres de aminotriazina en éteres de oligotriazina la masa fundida se acondiciona térmicamente 20 min a 100°C y la resina líquida concentrada se dosifica mediante una bomba dosificadora en una prensa extrusora de doble husillo Leistritz modelo Micro 27-44 D con husillos que giran en sentido opuesto y tres zonas de desgasificación. La resina líquida se desgasifica primero en la prensa extrusora a una temperatura de masa de 140°C/50 mbar y a continuación se condensa posteriormente a vacío a una temperatura de masa de 190°C.

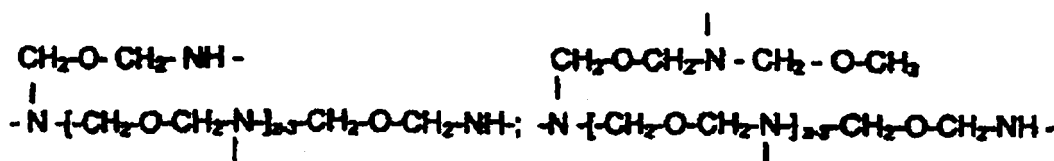
Después de un tiempo de permanencia en la prensa extrusora de 6,5 min, el éter de oligotriazina se impulsa mediante una bomba de engranajes de masa fundida (modelo extrex SP, Maag pump systems) a un filtro de masa fundida autolimpiante y para el moldeo se moldea en pastillas en un sistema de empastillado con cinta transportadora refrigerada.

Las pastillas resultantes de la mezcla de éteres de oligotriazina son completamente solubles en sulfoxido de dimetilo. Los análisis de GPC dan un peso molecular promedio en peso de 1450. Los análisis de RMN dieron que la mezcla de éteres de oligotriazina estaba compuesta por el 88% en masa de éteres de aminotriazina linealmente enlazados y el 12% en masa de éteres de aminotriazina enlazados con ramificación de cadenas. Los miembros de puente entre los anillos de triazina en el enlace lineal forman predominantemente unidades de -NH-CH₂-NH- y en menor medida de -NH-CH₂-O-CH₂-NH-, además están presentes en muy menor medida unidades de -N(CH₂-OCH₃)-CH₂-NH- como miembros de puente.

Como miembros de puente con ramificación de cadenas se identificaron por espectroscopia de RMN miembros de puente del tipo



así como en menor medida



Ejemplo 3

En una etapa de reacción antepuesta, para la fabricación del precondensado se dosifican en un reactor de 20 l con agitación, que contiene 2,4 kg de metanol, 4,8 kg de paraformaldehído, 0,35 kg de trimetilacetaldehído y 2,2 kg de agua, mediante adición de KOH metanólico 0,1 N se ajusta un valor de pH de 8,2 y se agita 40 min a 35°C. Se añaden 4,4 kg de melamina y 0,9 kg de benzoguanamina a la suspensión, se calienta 20 min hasta 70°C y se agita otros 15 min con aumento de temperatura hasta 75°C. Después del enfriamiento hasta 55°C, la disolución alcalina de impulsa continuamente a un reactor de flujo pistón relleno con intercambiador iónico, se neutraliza y se transfiere a un reactor de 40 l con agitación.

En la primera etapa de procedimiento, para la eterificación se añaden al precondensado fabricado en la etapa de reacción antepuesta otros 13 kg de metanol, se calienta hasta 57°C, la mezcla de reacción se ajusta con ácido clorhídrico concentrado hasta un valor de pH de 4,9 y se agita otra hora a esta temperatura.

En un segundo paso de la primera etapa de procedimiento, el precondensado parcialmente eterificado se ajusta con KOH metanólico al 20% hasta un valor de pH de 10,0 y se separan por destilación metanol y agua a 80°C/5 KPa. La mezcla de reacción se disuelve con adición de 11 kg de metanol, se ajusta con ácido clorhídrico concentrado hasta un

ES 2 292 832 T3

valor de pH de 4,3 y se eterifica 1 h a 55°C. Después del ajuste hasta un valor de pH de 9,7 con KOH metanólico al 20% se concentra a 80°C/1 KPa mbar.

5 Para la purificación, la masa fundida se disuelve en la segunda etapa de procedimiento en 6,5 kg de isobutanol y las sales precipitadas se separan en un filtro de vacío por presión. La disolución del precondensado eterificado se transfiere a un evaporador de película de laboratorio con husillo de descarga y el isobutanol se desprende hasta una proporción residual del 10%.

10 En la tercera etapa de procedimiento, para la condensación de los éteres de aminotriazina en éteres de oligotriazina la masa fundida se acondiciona térmicamente 15 min a 110°C y la resina líquida concentrada se dosifica mediante una bomba dosificadora con 2,2 kg/h en una prensa extrusora de doble husillo Leistritz modelo Micro 27-44 D con husillos que giran en sentido opuesto y tres zonas de desgasificación. La resina líquida se desgasifica primero en la prensa extrusora a una temperatura de masa de 140°C/50 mbar y a continuación se condensa posteriormente a vacío con dosificación de una mezcla de 50% de copolímero de etileno-acrilato de butilo-acrilato de hidroxietilo (relación molar 3:2:1), 48% de fibras de vidrio, 1% de cloruro de amonio y 1% de sebazato de bis-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo 15 con 1,4 kg/h a una temperatura de masa de 195°C. Después de un tiempo de permanencia en la prensa extrusora de 6,5 min, el éter de oligotriazina se impulsa mediante una bomba de engranajes de masa fundida (modelo extrex SP, Maag pump systems) a un sistema de empastillado y se moldea en pastillas.

20 Las pastillas resultantes del compuesto de éteres de oligotriazina se procesan en una máquina de moldeo por inyección a una temperatura de masa de 230°C para dar probetas de ensayo normalizadas. La comprobación mecánica da un módulo de flexión de 3600 MPa y una resistencia al choque con probeta entallada de 12 kJ/m².

Ejemplo 4

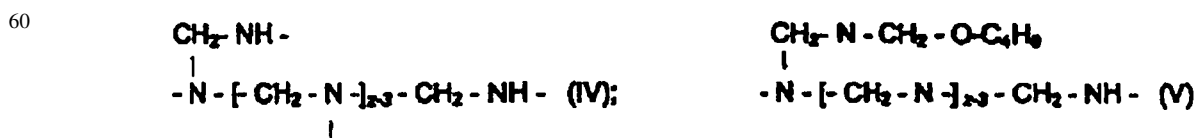
25 En un reactor de 30 l con agitación con válvula de vaciado de fondo se calienta una mezcla de 10,8 kg de butanol, 4 kg de disolución de formalina al 30%, 1,5 equivalente-g de un intercambiador iónico basado en un copolímero de estireno-divinilbenceno clorometilado y aminado con trimetilolamina (contenido de divinilbenceno 12% en masa, tamaño medio de partícula 0,55 mm), y 2,1 equivalente-g de un intercambiador iónico basado en un copolímero de estireno-divinilbenceno sulfonado (contenido de divinilbenceno 9% en masa, tamaño medio de partícula 0,65 mm) con 30 agitación hasta 95°C y a continuación se dosifica una mezcla de 1,51 kg de melamina y 0,55 kg de butiroguanamina mediante una báscula dosificadora para cintas transportadoras durante un periodo de 20 min en el reactor. Después de otros 60 min de agitación a 95°C, el agitador se saca, teniendo lugar la separación de fases en una capa acuosa inferior, que contiene los intercambiadores iónicos, y una capa superior con la disolución butanólica de la mezcla de éteres de aminotriazina. 35 aminotriazina.

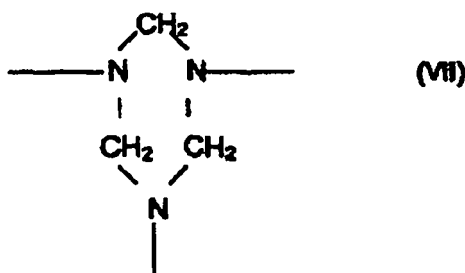
Después de descargarse la capa inferior con los intercambiadores iónicos, la disolución butanólica se transfiere a un evaporador de película de laboratorio con husillo de descarga y el butanol se desprende hasta una proporción residual del 9%.

40 Para la condensación de la mezcla de éteres de aminotriazina en éteres de oligotriazina, la masa fundida se acondiciona térmicamente 20 min a 110°C y la resina líquida concentrada se dosifica mediante una bomba dosificadora en una prensa extrusora de doble husillo Leistritz modelo Micro 27-44 D con husillos que giran en sentido opuesto y tres zonas de desgasificación. La resina líquida se desgasifica primero en la prensa extrusora a una temperatura de masa de 145°C/3 KPa y a continuación se condensa posteriormente a vacío a una temperatura de masa de 195°C. Después de 45 un tiempo de permanencia en la prensa extrusora de 7 min, el éter de oligotriazina se impulsa mediante una bomba de engranajes de masa fundida (modelo extrex SP, Maag pump systems) a un filtro de masa fundida autolimpiante y para el moldeo se moldea en pastillas en un sistema de empastillado con cinta transportadora refrigerada.

50 Las pastillas resultantes de la mezcla de éteres de oligotriazina son completamente solubles en sulfóxido de dimetilo. Los análisis de GPC dan un peso molecular promedio en peso de 3050. Los análisis de RMN dieron que la mezcla de éteres de oligotriazina estaba compuesta por el 91% en masa de éteres de aminotriazina linealmente enlazados y el 9% en masa de éteres de aminotriazina enlazados con ramificación de cadenas. Los miembros de puente entre los anillos de triazina en el enlace lineal forman predominantemente unidades de -NH-CH₂-NH-, además están presentes 55 en muy menor medida unidades de -N(CH₂-OC₄H₉)-CH₂-NH- como miembros de puente.

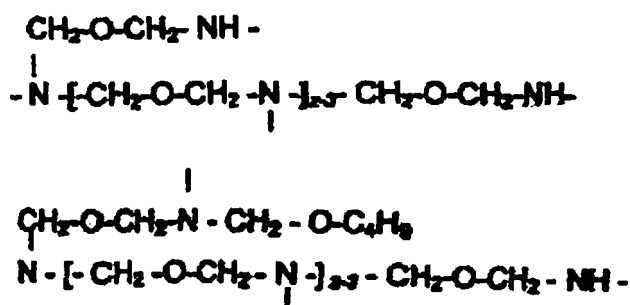
Como miembros de puente con ramificación de cadenas se identificaron por espectroscopia de RMN miembros de puente del tipo





Miembros de puente de la estructura

$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$; $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$, así como



estaban en el intervalo del límite de detección.

Ejemplo 5

Fabricación de plásticos compuestos

5.1 Fabricación de la masa de moldeo a partir de éteres de oligotriazina

En una primera etapa de procedimiento se entremezclan 4,8 kg de un precondensado de melamina-formaldehído en polvo (Lamelite 200, Agrolinz Melamin) mediante una báscula dosificadora para cintas transportadoras en un reactor de 50 l con agitación, en el que previamente se colocan 12 kg de metanol y 320 ml de ácido clorhídrico concentrado, a 32°C con agitación durante un periodo de 2 h. Después de la disolución completa del precondensado todavía se agita otra hora a 35°C, la mezcla de reacción se ajusta con KOH metanólico al 20% hasta un valor de pH de 9,5 y la mezcla metanol-agua se separa por destilación a de 50 a 80°C/15 mbar. Al residuo se añaden 27 l de butanol, el valor de pH se ajusta con ácido clorhídrico hasta pH = 5 y la mezcla de reacción se calienta escalonadamente de 95 hasta 115°C hasta que el metanol desprendido se separa por destilación.

Después del enfriamiento hasta 80°C, en la segunda etapa de procedimiento para la purificación del precondensado eterificado, el precondensado eterificado y parcialmente transesterificado fabricado en la primera etapa de procedimiento se ajusta con KOH metanólico al 20% hasta un valor de pH de 10,2 y las sales precipitadas se separan en un filtro de vacío por presión. La disolución butanólica del precondensado parcialmente eterificado se transfiere a un evaporador de película de laboratorio con husillo de descarga y el butanol se desprende hasta una proporción residual del 14%.

En la tercera etapa de procedimiento, para la condensación de los éteres de aminotriazina en éteres de oligotriazina la masa fundida se acondiciona térmicamente 30 min a 90°C y la resina líquida concentrada se dosifica mediante una bomba dosificadora en una prensa extrusora de doble husillo Leistritz modelo Micro 27-44 D con husillos que giran en sentido opuesto y tres zonas de desgasificación. La resina líquida se desgasifica primero en la prensa extrusora a una temperatura de masa de 140°C/10 KPa y a continuación se condensa posteriormente a vacío a una temperatura de masa de 185°C. Después de un tiempo de permanencia en la prensa extrusora de 6 min, el éter de oligotriazina se impulsa mediante una bomba de engranajes de masa fundida (modelo extrex SP, Maag pump systems) a un filtro de masa fundida autolimpiante y para el moldeo se moldea en pastillas en un sistema de empastillado con cinta transportadora refrigerada.

5.2 Fabricación de material preimpregnado

Se funde el 80% en masa de pastillas de resina de MF junto con el 20% en masa de polietilenglicol (peso molecular 1000) a 110°C, se mezclan intensamente y se colocan en una cubeta caliente térmicamente acondicionada a 110°C. En la masa fundida se sumergen materiales no tejidos de fibras de celulosa (fibras lyocell, Lenzing AG). Después de que éstos se hayan mojado completamente en el plazo de 10 min, los materiales no tejidos se sacan de la masa fundida mediante un rascador para eliminar la resina en exceso. A continuación, los materiales no tejidos mojados se llevan

ES 2 292 832 T3

para solidificarse a un corriente de aire frío. Los materiales preimpregnados así fabricados poseen un recubrimiento de resina del 35% en masa referido a la masa total de material preimpregnado.

5.3 Fabricación de laminados de perfiles en 3D

Los materiales preimpregnados se cortan a un tamaño de 30 x 20 cm. Para la fabricación de una pieza moldeada con aristas curvas en el sentido de un perfil en U, 3 materiales preimpregnados se colocan superpuestos en un molde de prensado previamente calentado hasta 80°C (30 x 20 cm) y la prensa se cierra lentamente, pudiendo deformarse fácilmente los materiales preimpregnados debido a la resina todavía no curada. A una presión de 15 μ Pa, la temperatura aumenta hasta 180°C, se prensa 15 min y la prensa se vuelve a refrigerar hasta 70°C. La pieza a mecanizar acabada se saca y se lija la rebaba formada por la resina que sale de la arista de inmersión de la herramienta de prensa.

Las piezas de ensayo fresadas de la pieza a mecanizar poseen una resistencia a la tracción de 45 MPa, una resistencia al choque con probeta entallada de 0,3 J/cm² y una contracción de moldeo lineal de 0,012 cm/cm.

Ejemplo 6

Fabricación de materiales compuestos de resina amínica-fibra de vidrio

6.1 Fabricación de la masa de moldeo a partir de éteres de oligotriazina

En una etapa de reacción antepuesta, para la fabricación del precondensado se dosifican en un reactor de 50 l con agitación, que contiene 2,4 kg de metanol, 5,16 kg de paraformaldehído y 2,4 kg de agua, mediante adición de KOH metanólico 0,1 N se ajusta un valor de pH de 8,2 y se agita 30 min a 50°C. Se añaden 4,4 kg de melamina y 0,7 kg de acetoguanamina a la suspensión, se calienta 10 min hasta 71°C y se agita otros 10 min con aumento de temperatura hasta 75°C.

Después del enfriamiento hasta 57°C, en la primera etapa de procedimiento para la eterificación del precondensado fabricado aguas arriba en la etapa de reacción se añaden otros 12 kg de metanol, la mezcla de reacción se ajusta con ácido clorhídrico concentrado hasta un valor de pH de 4,7 y se agita otros 45 min a esta temperatura.

En un segundo paso de la primera etapa de procedimiento, el precondensado parcialmente eterificado se ajusta con KOH metanólico al 20% hasta un valor de pH de 10,2 y se separan por destilación metanol y agua a 80°C/5 KPa. La mezcla de reacción se disuelve con adición de 12 kg de metanol, se ajusta con ácido clorhídrico concentrado hasta un valor de pH de 4,5 y se eterifica 1 h a 55°C. Después del ajuste hasta un valor de pH de 9,5 con KOH metanólico al 20% se concentra a 80°C/1 Kpa.

Para la purificación, la masa fundida se disuelve en la segunda etapa de procedimiento en 6 kg de butanol y las sales precipitadas se separan en un filtro de vacío por presión. La disolución butanólica del precondensado eterificado se transfiere a un evaporador de película de laboratorio con husillo de descarga y el butanol se desprende hasta una proporción residual del 12%.

En la tercera etapa de procedimiento, para la condensación de los éteres de aminotriazina en éteres de oligotriazina la masa fundida se acondiciona térmicamente 20 min a 100°C y la resina líquida concentrada se dosifica mediante una bomba dosificadora en una prensa extrusora de doble husillo Leistritz modelo Micro 27-44 D con husillos que giran en sentido opuesto y tres zonas de desgasificación. La resina líquida se desgasifica primero en la prensa extrusora a una temperatura de masa de 140°C/10 KPa y a continuación se condensa posteriormente a una temperatura de masa de 190°C. Los productos de condensación de bajo peso molecular así formados se eliminan a vacío. La resina posteriormente condensada se impulsa directamente a una segunda prensa extrusora (principio de cascada) y se enfría hasta 120°C. Mediante una dosificación lateral se añaden el 5% en masa de zeolita (tamiz molecular 5A, UOP GmbH) y el 8% en masa de montmorillonita de Na (Südchemie AG), respectivamente referidos a la resina posteriormente condensada. Por último, la resina se impulsa mediante una bomba de engranajes de masa fundida (modelo extrex SP, Maag pump systems) a un filtro de masa fundida autolimpiante y para el moldeo se moldea en pastillas en un sistema de empastillado con cinta transportadora refrigerada.

6.2 Fabricación de material compuesto de resina amínica-fibra de vidrio

Para la fabricación de placas de resina amínica reforzada con fibras de vidrio continuas, las pastillas se funden en una prensa extrusora y se presionan por una boquilla de ranura ancha en un material no tejido de fibra de vidrio (105 g/m²). Esto se introduce junto con otros dos materiales no tejidos de fibra tratados previamente de este modo a través de una cámara de calentamiento a 100°C en una prensa de cinta doble y se inyecta a 180°C y una presión de 3 μ Pa. El material compuesto acabado se embala y se fresan probetas de ensayo normalizadas.

El ensayo mecánico dio una resistencia a la tracción de 80 MPa, una resistencia al choque con probeta entallada de 0,4 J/cm², así como una sorción de agua del 0,5% y una contracción de moldeo lineal de 0,001 cm/cm.

Ejemplo 7

Fabricación de tubos

- 5 En una prensa extrusora de doble husillo Leistritz ZSK 27, UD = 44 con husillos que giran en paralelo, equipo de dosificación para materiales de fibra en el 4º cilindro y una zona de descompresión para desgasificación a vacío, perfil de temperatura 20/120/120/120/120/120/120/120/140/160°C, se dosifica en la zona de entrada con 9 kg/h pastillas de resina de MF correspondientemente al ejemplo 1, con 4,5 kg/h gránulos de copolímero de etileno-acetato de vinilo (índice de fusión de 18 g/10 min a 190°C/2,19 kp, contenido de acetato de vinilo 17% en masa), con 0,75 kg/h zeolita (tamiz molecular 5A, UOP GmbH) y con 0,75 kg/h silicato en capas fluorado (Somasif ME 100, Uni-Coop, Japón). Después de la mezcla y homogeneización de los componentes, en el 4º cilindro se añaden fibras de celulosa en forma de cinta de carda, desbobinándose directamente de una bobina, y entrando directamente por la propia prensa extrusora. Después de la trituración de las fibras, homogeneización intensa y condensación, la mezcla se descarga en una herramienta de tubos de mandril de tamiz, que se calienta dieléctricamente en varias etapas hasta un gradiente de temperatura de 160-195°C, como perfil hueco redondo.

El tubo destaca por una superficie lisa y contiene como carga, además de los silicatos, fibras de celulosa de diferente longitud.

- 20 Si la mezcla se descarga en lugar de por una herramienta de tubos de mandril de tamiz por una herramienta de perfiles de 10 x 4 mm, entonces la probetas de ensayo normalizadas fabricadas a partir del perfil poseen una resistencia a la tracción de 42 MPa y una resistencia al choque con probeta entallada de 0,47 J/cm².

Ejemplo 8

- 25 *Fabricación de piezas moldeadas por moldeo por inyección*

8.1 Fabricación de la masa de moldeo

- 30 En una prensa extrusora de doble husillo Leistritz ZSK 27, UD = 44, con husillos que giran en paralelo, equipo de dosificación de la corriente lateral para medios en polvo en el 4º cilindro y una zona de descompresión para desgasificación a vacío, perfil de temperatura 20/120/120/120/120/120/120/120/100°C, se dosifica en la zona de entrada con 7,5 kg/h pastillas de resina de MF correspondientemente al ejemplo 1, con 1,5 kg/h recortes de fibra de vidrio (ensimaje de aminosilano, sección transversal de la fibra 17 µm, longitud de la fibra 3 mm) y con 1,0 kg/h caucho de nitrilo habitual en el comercio. Por el equipo de dosificación de la corriente lateral en el 4º cilindro se añade una mezcla del 40% en masa de zeolita (tamiz molecular 13X, UOP GmbH) y el 60% en masa de montmorillonita de Na (Südchemie AG, Alemania) con 1,0 kg/h. Después de homogeneización intensa, la mezcla se descarga y se granula.

- 40 *8.2 Fabricación de piezas moldeadas mediante la técnica de moldeo por inyección*

- Los gránulos se procesan con una máquina de moldeo por inyección para dar placas de material compuesto. En la parte de impulsión se ajusta una temperatura de 110°C. La temperatura de la cámara de moldeo por inyección está aproximadamente a 150°C, y se ajustó una presión de inyección de aproximadamente 100 N/cm², que disminuye insignificadamente durante el proceso de endurecimiento. Después de un tiempo de permanencia de 5 min, la pieza a mecanizar se cura y puede sacarse después del enfriamiento.

- Las placas de materiales compuestos formadas poseen en cuanto a la resistencia al rayado las propiedades obtenidas de una resina de melamina-formaldehído y son resistentes al vapor de agua y a productos químicos. Las probetas normalizadas fresadas tienen una resistencia a la tracción de 62 MPa, una resistencia al choque con probeta entallada de 0,63 J/cm² y un alargamiento a la rotura del 4,1%.

Ejemplo 9

- 55 *Fabricación de barras de perfil rellenas de fibra*

- En una prensa extrusora de doble husillo Leistritz ZSK 27, UD = 44 con husillos que giran en paralelo, equipo de dosificación de la corriente lateral para medios en polvo en el 4º cilindro y una zona de descompresión para desgasificación a vacío, perfil de temperatura 20/120/120/120/120/120/120/120/140/160°C, se dosifica en la zona de entrada con 6,7 kg/h pastillas de resina de MF según el ejemplo 1, con 0,7 kg/h de un terpolímero de anhídrido del ácido maleico-isobuteno- α -metilestireno (relación molar 2:1:1,5; peso molecular promedio en peso del terpolímero de aproximadamente 17200, grado de reacción de grupos anhídrido en el terpolímero 60% en mol) modificado con éter monoetilico de poli(óxido de etileno) (peso molecular 2500), con 1,3 kg/h fibras cortas de celulosa (3 mm) y con 1,3 kg/h fibras cortas de poliamida (3 mm). Por el equipo de dosificación de la corriente lateral en el 4º cilindro se añade con 1 kg/h una mezcla del 20% en masa de Köstrosorb 1008 (Chemiewerk Bad Köstritz, Alemania) y el 80% en masa de una montmorillonita de Na modificada orgánicamente con un aminodiol utilizado como clorhidrato (Simulsol ADM 27, Seppic S.A., París, Francia). Después de homogeneización intensa y condensación, la mezcla se moldea en una boquilla de perfiles para dar un perfil macizo y se embala después del curado.

ES 2 292 832 T3

Probetas de ensayo normalizadas correspondientes dieron una resistencia a la tracción de 46 MPa, un alargamiento a la rotura del 3,7% y una resistencia al choque con probeta entallada de 0,73 J/cm².

Ejemplo 10

Fabricación de un plástico celular de MF

Se disuelven 1000 g de pastillas de resina de MF según el ejemplo 1 en 800 g de mezcla metanol-agua (relación de volúmenes 1:1). A la disolución de resina se añaden con mezcla intensa mediante Ultraturrax 30 g de un tensioactivo no iónico (copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno, relación molar 1:1), 300 g de pentano como agente de expansión, 10 g de cloruro de amonio como disolución acuosa al 20%, así como 100 g de una disolución acuosa al 50% de un copolímero de acetato de vinilo-acrilato de hidroxietilo (relación molar 2:1) con enfriamiento.

La dispersión se impulsa con una bomba de engranajes a una mezcladora estática, en la que se calienta a alta presión hasta 180°C. La dispersión se expande por una boquilla de ranura ancha. Mediante la expansión los disolventes evaporados espuman la mezcla de resinas y mediante otro calentamiento (dieléctricamente) hasta 200°C tiene lugar el curado completo de la resina.

La espuma se embala a continuación y posee una densidad de aproximadamente 30 kg/m³.

Ejemplo 11

Fabricación de fibras continuas

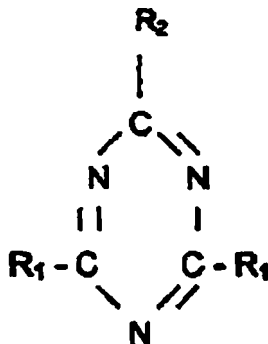
Los gránulos de resina correspondientes al ejemplo 1 se funden en una prensa extrusora de laboratorio y se calientan hasta 120°C.

La masa fundida se impulsa a temperatura constante a la abertura de entrada de una bomba de hilado. Con la bomba de hilado se establece la presión de admisión necesaria para la circulación de un filtro de masa fundida y una boquilla de hilado con 6 orificios. La masa fundida de resinas se saca a una velocidad de extracción de 1300 m/min en una caña de extracción atravesada por nitrógeno calentado hasta un diámetro de hebra de 8 - 10 µm y se enfría.

Después de la solidificación de la resina, las fibras se curan completamente en una segunda sección de la caña de extracción en atmósfera ácida (HCl seco) y se confeccionan de manera habitual.

REIVINDICACIONES

1. Productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, **caracterizados** porque los polímeros que contienen segmentos de triazina son mezclas de éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos fusibles basados en éteres de triazina, especialmente éteres de aminotriazina de la estructura



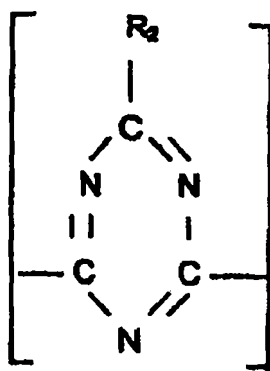
$R_1 = R_4-O-CHR_3-NH-$; $[R_4-O-CHR_3]_2N-$

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

$R_3 = H$ o alquilo C_1-C_7 ;

$R_4 =$ alquilo C_1-C_{18} ; H .

2. Productos según la reivindicación 1, **caracterizados** porque los segmentos de triazina en los éteres de oligotriazina



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

$R_3 = H$ o alquilo C_1-C_7 ;

$R_4 =$ alquilo C_1-C_{18} ; H , están enlazados mediante miembros de puente a éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos con estructura lineal y/o ramificada.

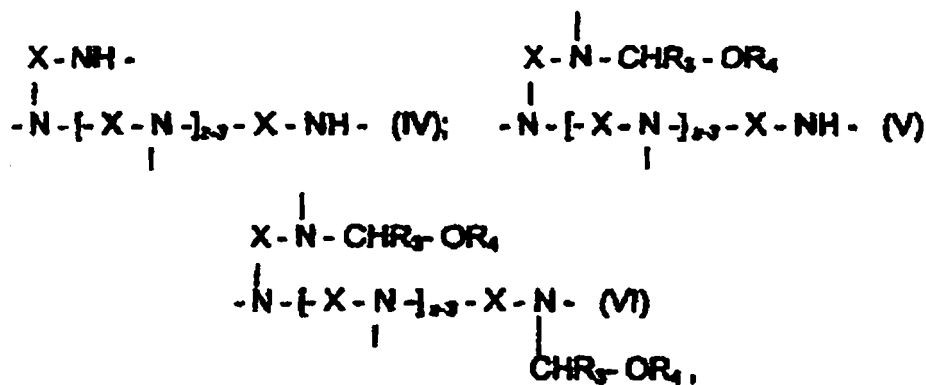
3. Productos según la reivindicación 2, **caracterizados** porque los miembros de puente en el enlace lineal de los anillos de triazina forman el tipo I a III

$-NH-X-NH-(I),$

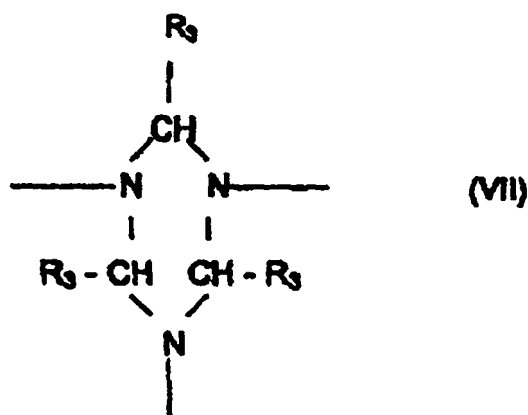


en los que $X = CHR_3$ y, dado el caso, es $CHR_3-O-CHR_3$.

4. Productos según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizados** porque los miembros de puente en la estructura ramificada ($z > v + 2$; z = número de anillos de triazina enlazados; v = número de puntos de ramificación) son tanto miembros de puente del tipo I a III en los segmentos de cadena lineal como miembros de puente del tipo IV a VII en los segmentos de cadena ramificada ($z = v + 2$) interconectados



en los que $X = \text{CHR}_3$ y, dado el caso, es $\text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$,



$\text{R}_3 = \text{H}$ o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_7$;

$\text{R}_4 = \text{alquilo C}_1\text{-C}_{18}$; H.

5. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque el sustituyente R_4 en los éteres de triazina, especialmente éteres de aminotriazina o éteres de oligotriazina, es exclusivamente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o predominantemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$.

6. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque en los éteres de oligotriazina la relación molar grupos éter/segmentos de triazina asciende a 1:2 a 4,5:1.

7. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los éteres de oligotriazina en los que en los miembros de puente $X = \text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$ están contenidos hasta el 35% en masa en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina.

8. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, contienen hasta el 75% en masa de cargas, materiales adsorbentes y/o fibras de refuerzo, hasta el 50% en masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificados, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretanos, así como hasta el 2% en masa de estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes.

9. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los éteres de oligotriazina son solubles en disolventes polares del tipo alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo.

10. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque éstos se fabrican mediante procesamiento termoplástico de masas de moldeo a partir de mezclas de éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos fusibles basados en la estructura según la reivindicación 1.

11. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los éteres de oligotriazina son éteres de oligotriazina de 4 a 8 núcleos.

12. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los éteres de oligotriazina en las mezclas son éteres de oligotriazina con $R_3 = H$.

13. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque las mezclas de éteres de oligotriazina contienen del 70 al 90% en masa de éteres de oligotriazina en el enlace lineal.

14. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificados dado el caso contenidos como otros polímeros reactivos en los productos, especialmente masas de moldeo, son copolímeros de anhídrido del ácido maleico parcialmente o completamente esterificados, amidados o imidados.

15. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los productos son productos semiacabados, preferiblemente placas, tubos, perfiles, recubrimientos, plásticos celulares, fibras o laminados fabricados según el procedimiento de infusión de resina, o materiales de moldeo, preferiblemente piezas moldeadas por inyección, componentes fabricados según el procedimiento de infusión de resina o inyección de resina o a partir de fibras según la técnica de bobinado, trenzado o pultrusión y posterior impregnación de resina de los componentes fabricados.

16. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos están compuestos por mezclas de éteres de oligotriazina, en los que significan

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

$R_3 = H$;

$R_4 =$ alquilo C_1-C_{18} o H .

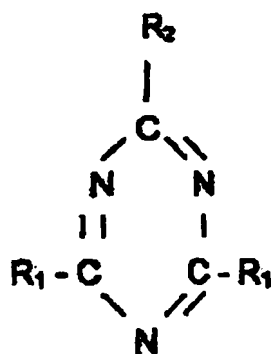
17. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque las mezclas de éteres de oligotriazina contienen del 70 al 90% en masa de éteres de oligotriazina, en los que los segmentos de triazina están enlazados mediante grupos $-NH-CHR_3-NH-$.

18. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificados dado el caso contenidos como otros polímeros reactivos en las mezclas de éteres de oligotriazina son copolímeros de anhídrido del ácido maleico parcialmente o completamente esterificados o amidados.

19. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque las cargas o materiales adsorbentes contenidos en las masas de moldeo son Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, SiO_2 , sulfato de bario, carbonato cálcico, esferas de vidrio, tierra silíceas, mica, polvo de cuarzo, pizarra en polvo, microesferas huecas, negro de humo, talco, silicatos laminares, tamices moleculares, polvo de roca, serrín, celulosa, derivados de celulosa, preferiblemente como cargas silicatos laminares del tipo montmorillonita, bentonita, caolinita, muscovita, hectorita, fluorhectorita, kaneita, revdita, grumantita, ilerita, saponita, beidelita, nontronita, stevensita, laponita, taneolita, vermiculita, haloisita, volkonskoita, magadita, rectorita, kenaita, sauconita, boro fluoroflogopitas y/o esmectitas sintéticas, así como preferiblemente como materiales adsorbentes silicatos laminares del tipo montmorillonita, bentonita, hectorita, tamices moleculares de los tipos A, X, Y, especialmente 5A, adsorbentes basados en dióxido de silicio, microesferas huecas, celulosa y/o derivados de celulosa.

20. Productos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque las fibras de refuerzo contenidas en las masas de moldeo son fibras inorgánicas, especialmente fibras de vidrio y/o fibras de carbono, fibras naturales, especialmente fibras de celulosa, así como lino, yute, kenaf y fibras de la madera, y/o fibras plásticas, especialmente fibras de poliacrilonitrilo, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), polipropileno, poliésteres y/o poliamidas.

21. Procedimiento para fabricar productos, especialmente masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, **caracterizado** porque los productos, especialmente masas de moldeo, que están compuestas por mezclas de éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos fusibles, solubles en disolventes fuertemente polares del tipo alcoholes C_1-C_{10} , dimetilformamida o sulfoxido de dimetilo, basados en éteres de aminotriazina de la estructura

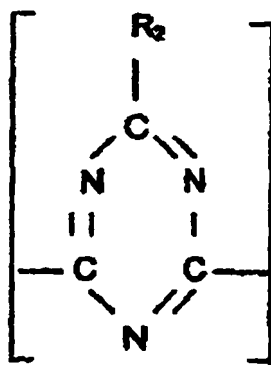


$R_1 = R_4 - O - CHR_3 - NH - ; [R_4 - O - CHR_3]_2 N -$

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

$R_3 = H$ o alquilo $C_1 - C_7$;

$R_4 =$ alquilo $C_1 - C_{18}$; H, en los que los segmentos de triazina en los éteres de oligotriazina

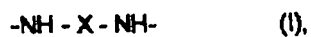


$R_2 = -NH_2, -NH - CHR_3 - OR_4, -N[CHR_3 - O - R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$

$R_3 = H$ o alquilo $C_1 - C_7$;

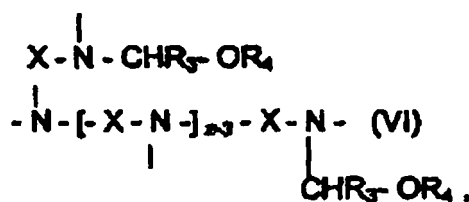
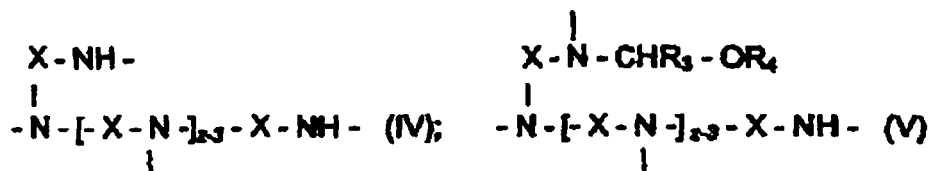
$R_4 =$ alquilo $C_1 - C_{18}$; H, están enlazados mediante miembros de puente a éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos con estructura lineal y/o ramificada,

los miembros de puente en el enlace lineal de los anillos de triazina forman el tipo I a III

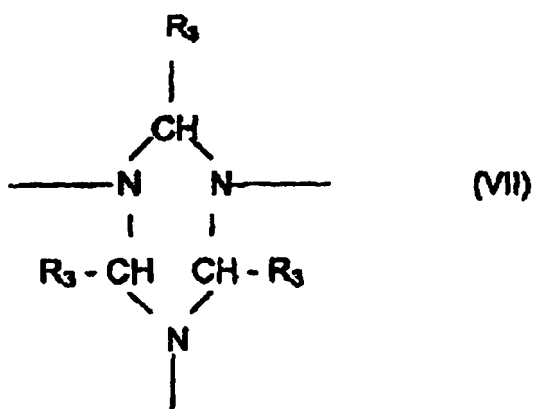


en los que $X = CHR_3$ y, dado el caso, es $CHR_3 - O - CHR_3$,

y los miembros de puente en la estructura ramificada ($z > v + 2$; z = número de anillos de triazina enlazados; v = número de puntos de ramificación) son tanto miembros de puente del tipo I a III en los segmentos de cadena lineal como miembros de puente del tipo IV a VII en los segmentos de cadena ramificada ($z = v + 2$) interconectados



en los que $X = \text{CHR}_3$ y, dado el caso, es $\text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$,



$\text{R}_3 = \text{H}$ o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_7$;

$\text{R}_4 = \text{alquilo C}_1\text{-C}_{18}$; H ,

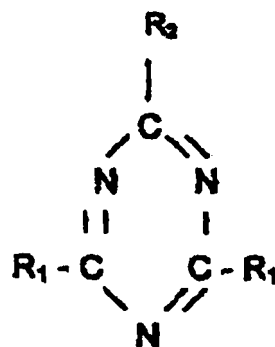
en los que el sustituyente R_4 en los éteres de aminotriazina o éteres de oligotriazina es exclusivamente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o predominantemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$,

en los que en los éteres de oligotriazina la relación molar grupos éter/segmentos de triazina asciende a 1:2 a 4,5:1,

en los que los éteres de oligotriazina en los que en los miembros de puente $X = \text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$ pueden estar contenidos hasta el 35% en masa en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina,

y en los que los productos, especialmente las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina, pueden contener dado el caso hasta el 75% en masa de cargas y/o fibras de refuerzo, hasta el 50% en masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificados, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretanos, así como hasta el 2% en masa de estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes, se fabrican según un procedimiento de varias etapas, en el que

- en la primera etapa de procedimiento se eterifican precondensados de aldehídos $\text{C}_1\text{-C}_8$ y derivados de triazina de la estructura



$R_1 = -NH_2$

$R_2 = -NH_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH, \text{ftalimido-}, \text{succinimido-},$

con una relación molar derivado de triazina/aldehído de 1:1 a 1:4 mediante reacción con alcoholes C_1-C_4 en presencia de catalizadores iónicos a de 5 a 100°C y los derivados de triazina alquil C_1-C_4 -oxa-alquilen C_1-C_8 -amino-sustituidos obtenidos se convierten, dado el caso, mediante transesterificación con alcoholes C_4-C_{18} con separación por destilación de alcoholes C_1-C_4 a de 80 a 120°C en derivados de triazina alquil C_4-C_{18} -oxa- alquilen C_1-C_8 -amino-sustituidos, en la que mediante la relación grupos hidroxil-alquilen C_1-C_8 -amino/alcohol utilizada se consigue una eterificación completa o predominante de los grupos hidroxil de las hidroxil- alquilen C_1-C_8 -amino-triazinas,

- en la segunda etapa de procedimiento, para procesar el precondensado eterificado, el alcohol que no ha reaccionado y el agua se separan de la mezcla de reacción neutralizada y, dado el caso, la masa fundida de los éteres de aminotriazina se disuelve a de 70 a 120°C en del 70 al 150% en masa, referido a los éteres de aminotriazina, de alcoholes C_3 a C_6 y después del enfriamiento hasta de 15 a 40°C se separan proporciones insolubles y los alcoholes C_3 a C_6 añadidos se evaporan a de 70 a 140°C hasta un contenido residual del 5 al 20% en masa, manteniéndose en la segunda etapa de procedimiento un valor de pH de 7 a 10,

- en la tercera etapa de procedimiento, para la condensación de los éteres de aminotriazina en éteres de oligotriazina, la masa fundida obtenida, que contiene triazinas alquil C_1-C_{18} -oxa-alquilen C_1-C_8 -amino-sustituidas, así como pequeñas proporciones de éteres de oligotriazina y de alcohol que no ha reaccionado o no separado, se dosifica, dado el caso después de un acondicionamiento térmico de 20 a 120 min a de 70 a 140°C, en una amasadora continua, reacciona con desgasificación en un tiempo de permanencia de 2 a 12 min a de 140 a 220°C, y los éteres de oligotriazina, dado el caso con dosificación de hasta el 75% en masa de cargas y/o fibras de refuerzo, otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificado, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretanos, así como hasta el 2% en masa, respectivamente referido a los éteres de oligotriazina, estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes en la masa fundida, se extraen y se granulan, dado el caso después de filtración de la masa fundida,

y en el que los precondensados de derivados de triazina y aldehídos C_1-C_8 utilizados en la primera etapa de procedimiento se fabrican, dado el caso, en una etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento, mediante hidroxialquilación de derivados de triazina con aldehídos C_1-C_8 en alcoholes C_1-C_4 o mezclas del 70 al 99% en masa de alcoholes C_1-C_4 y del 30 al 1% en masa de agua, dado el caso en presencia de catalizadores iónicos, a de 45 a 90°C y tiempos de permanencia de 15 a 140 min, y las disoluciones de los precondensados de derivados de triazina y aldehídos C_1-C_8 se utilizan, dado el caso después de neutralización, directamente en la eterificación en la primera etapa de procedimiento.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque la eterificación de precondensados de aldehídos C_1-C_8 y derivados de triazina se realiza en la primera etapa de procedimiento en presencia de catalizadores ácidos a pH = 3 a 4.

23. Procedimiento según la reivindicación 21 ó 22, **caracterizado** porque como catalizadores iónicos y/o para la neutralización de la mezcla de reacción se utilizan ácidos inorgánicos u orgánicos, bases, resinas de intercambio iónico y/o zeolitas ácidas.

24. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 21 a 23, **caracterizado** porque en la hidroxialquilación en la etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento se utiliza una disolución de formaldehído metanólico con un contenido de sólidos del 40 al 50% en masa que se fabrica mediante disolución de paraformaldehído en mezclas metanol-agua.

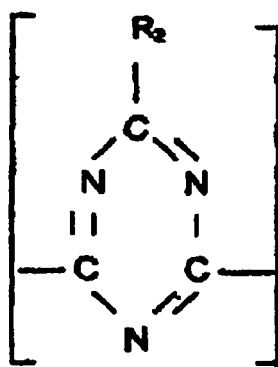
25. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 21 a 24, **caracterizado** porque la hidroxialquilación de derivados de triazina con aldehídos C_1-C_8 se realiza en la etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento en presencia de catalizadores alcalinos a pH = 8 a 9.

26. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 21 a 25, **caracterizado** porque en la primera etapa de procedimiento la eterificación de los precondensados con alcoholes C_1-C_4 se realiza en presencia del 10 al 300% en masa, referido a sustancia seca de los precondensados utilizados, de tamices moleculares.

27. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 21 a 26, **caracterizado** porque en la primera etapa de procedimiento la eterificación de los precondensados con alcoholes C_1-C_4 se realiza en dos pasos de reacción cuando la fabricación de los precondensados a partir de derivados de triazina y aldehídos C_1-C_8 se efectúa en la etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento.

28. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 21 a 26, **caracterizado** porque la etapa de reacción antepuesta a la primera etapa de procedimiento y la primera etapa de procedimiento se realizan simultáneamente en un paso de procedimiento, en el que como catalizadores se utilizan mezclas de resinas de intercambio iónico alcalinas y ácidas con una relación de las capacidades de intercambio iónico de 1:1,15 a 1:1,7.

29. Procedimiento para fabricar productos, **caracterizado** porque masas de moldeo de mezclas de éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos fusibles basados en éteres de triazina de la estructura

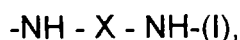


$R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, -N[CHR_3-O-R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$

$R_3 = H$ o alquilo C_1-C_7 ;

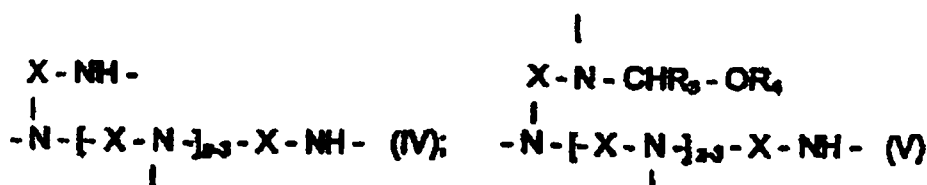
$R_4 =$ alquilo C_1-C_{18} ; H,

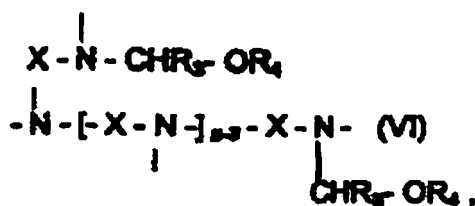
están enlazados mediante miembros de puente a éteres de oligotriazina de 4 a 18 núcleos con estructura lineal y/o ramificada, los miembros de puente en el enlace lineal de los anillos de triazina forman el tipo I a III



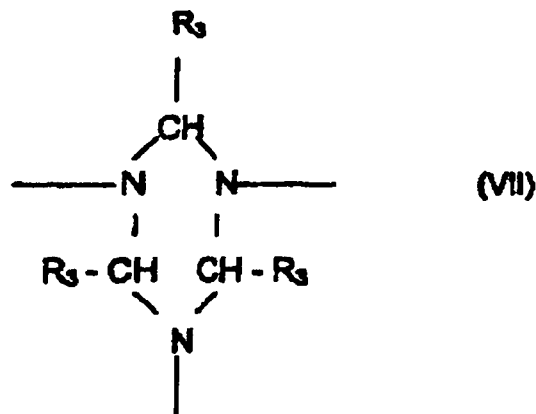
en los que $X = CHR_3$ y, dado el caso, es $CHR_3-O-CHR_3$,

y los miembros de puente en la estructura ramificada ($z > v + 2$; z = número de anillos de triazina enlazados; v = número de puntos de ramificación) son tanto miembros de puente del tipo I a III en los segmentos de cadena lineal como miembros de puente del tipo IV a VII en los segmentos de cadena ramificada ($z = v + 2$) interconectados





en los que $\text{X} = \text{CHR}_3$ y, dado el caso, es $\text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$,



$\text{R}_3 = \text{H}$ o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_7$;

$\text{R}_4 = \text{alquilo C}_1\text{-C}_{18}$; H ,

en los que el sustituyente R_4 en los éteres de aminotriazina o éteres de oligotriazina es exclusivamente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o predominantemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$,

en los que en los éteres de oligotriazina la relación molar grupos éter/segmentos de triazina asciende a 1:2 a 4,5:1,

en los que los éteres de oligotriazina en los que en los miembros de puente $\text{X} = \text{CHR}_3\text{-O-CHR}_3$ pueden estar contenidos hasta el 35% en masa en las masas de moldeo de polímeros que contienen segmentos de triazina,

y en los que los productos de polímeros que contienen segmentos de triazina pueden contener hasta el 75% en masa de cargas o materiales adsorbentes y/o fibras de refuerzo, hasta el 50% en masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificado, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretanos, así como hasta el 2% en masa de estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes,

se funden en amasadoras continuas a temperaturas de masa de 105 a 220°C y tiempos de permanencia de 2 a 12 min, dado el caso con adición de hasta el 300% en masa de cargas y/o fibras de refuerzo, hasta el 100% en masa de otros polímeros reactivos del tipo copolímeros de etileno, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, copolímeros de anhídrido del ácido maleico modificados, poli(met)acrilatos, poliamidas, poliésteres y/o poliuretanos, así como hasta el 2% en masa, respectivamente referido a los éteres de oligotriazina utilizados, estabilizadores, absorbentes de UV y/o coadyuvantes, y con curado de los éteres de oligotriazina según procedimientos de procesamiento habituales para polímeros termoplásticos

A) se cargan como masa fundida sobre una calandria y se extraen como placa mediante cintas transportadoras y se cortan o se sellan sobre bandas planas de láminas metálicas, láminas de plástico, bandas de papel o bandas textiles y se extraen y se confeccionan como materiales compuestos de varios componentes, o

B) se descargan por una boquilla de perfiles y se extraen como perfil o material de placa, se cortan y se confeccionan, o

C) se descargan por una boquilla anular, se extraen con inyección de aire como tubo, se cortan y se confeccionan, o

D) se descargan por una boquilla de ranura ancha después de dosificar agentes de expansión y se extraen como material de placa espumado, o

ES 2 292 832 T3

E) se descargan por la boquilla de ranura ancha de un sistema de recubrimiento de tubos y se sellan en forma de líquido fundido sobre el tubo en rotación, o

5 F) se procesan en máquinas de moldeo por inyección, preferiblemente con husillos de tres zonas de una longitud de husillo de 18 a 24 D, altas velocidades de inyección y a temperaturas de herramienta de 5 a 70°C para dar piezas moldeadas por moldeo por inyección, o

10 G) se extruyen en sistemas de hilatura por fusión mediante bombas de masa fundida por la herramienta capilar en la caña de soplar y se extraen como hebras o se separan como fibras según el procedimiento de fundido-soplado, o se descargan como masa fundida según el procedimiento de hilatura por rotación en una cámara de campo de cizalladura con agentes dispersantes orgánicos con formación de fibrillas de fibra, y se procesan adicionalmente en equipos subsiguientes, o

15 H) se dosifican según el procedimiento de infusión de resina en un molde abierto con el producto semiacabado de fibra y según la tecnología de bolsas de vacío se moldean para dar laminados, o

I) se inyectan según el procedimiento de inyección de resina en un molde que puede cerrarse, en el que se encuentran preformas de material textil, y se moldean para dar componentes y se curan, o

20 K) se utilizan para la impregnación con masas fundidas de piezas en bruto fabricadas según el procedimiento de bobinado, procedimiento de trenzado o procedimiento de pultrusión,

y los productos se someten, dado el caso, a curado completo de un tratamiento térmico posterior a temperaturas de 180 a 220°C y tiempos de permanencia de 30 a 120 min.

25 30. Procedimiento para fabricar productos según la reivindicación 29, **caracterizado** porque la fabricación de fibrillas de fibra de éteres de oligotriazina se realiza mediante

30 - Alimentación de la masa fundida mediante boquillas de alimentación a temperaturas de la masa fundida de 105 a 130°C en una cámara de campo de cizalladura, que contiene agentes dispersantes orgánicos de alto punto de ebullición calentados hasta de 95 a 135°C, preferiblemente aceite de parafina o aceite de motor, introduciéndose en la cámara de campo de cizalladura gases ácidos, preferiblemente cloruro de hidrógeno o dióxido de azufre, y en la que la barra fundida que sale de la boquilla de alimentación se estira mediante el aceite fluidizado por el rotor y se fragmenta con formación de fibrillas,

35 - Transferencia de la dispersión de las fibrillas de fibra formada a agentes dispersantes orgánicos en un separador de tamiz con extracción simultánea de los agentes dispersantes de alto punto de ebullición con hidrocarburos de bajo punto de ebullición, preferiblemente hexano o heptano,

40 - Descarga del material no tejido de fibras cortas de fibrillas de fibra y, dado el caso, posterior reticulación térmica del material no tejido de fibras cortas a temperaturas de 180 a 210°C y tiempos de permanencia de 40 a 120 min.

45 31. Uso de productos, especialmente masas de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 20 para aplicaciones con altas exigencias de resistencia al fuego y resistencia térmica en la construcción, ingeniería mecánica e industria automovilística, en especial en forma de placas de espuma como componentes de aislamiento, en forma de placas como elementos de revestimiento, en forma de tubos y perfiles huecos en la técnica de ventilación, en forma de piezas moldeadas por inyección como partes funcionales, así como en forma de fibras especialmente para la fabricación de papeles de aislamiento eléctrico, trajes ignífugos, trajes para altas temperaturas de trabajo, techos resistentes al fuego, materiales no tejidos de filtración, fieltros para máquinas de papel, así como cubiertas de aislamiento de auto-
50 móviles o máquinas, en forma de componentes de plástico reforzado con fibras según el procedimiento de infusión de resina, en forma de componentes tipo sándwich según el procedimiento de inyección de resina, así como en forma de componentes, recipientes o perfiles complejos según el procedimiento de bobinado, trenzado o pultrusión.

55 32. Uso de masas de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 20 para el procesamiento de masa fundida, especialmente como adhesivos termoplásticos y para fabricar placas, tubos, perfiles, piezas moldeadas por inyección, fibras, recubrimientos y plásticos celulares, así como para el procesamiento de disolución o dispersión como adhesivo, resina de impregnación, resina para pinturas y barnices o resina para laminados o para fabricar espumas, microcápsulas o fibras.

60

65