

AT 411 685 B

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 411 685 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

A 904/2002

(51) Int. Cl.⁷: C08L 61/28

(22) Anmeldetag:

14.06.2002

(42) Beginn der Patentdauer:

15.09.2003

(45) Ausgabetag:

26.04.2004

(73) Patentinhaber:

AGROLINZ MELAMIN GMBH
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) ZUSAMMENSETZUNGEN ZUR HERSTELLUNG VON AMINOPLASTERZEUGNISSEN

(57)

Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen durch Schmelzeverarbeitung bestehen aus A) 95 bis 99,9 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Polykondensaten von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000, A) 0,1 bis 5 Masse% schwachen Säuren als thermoinduzierbare Härter, bestehend aus Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure; aliphatischen C₄-C₁₈-Carbonsäuren; aromatischen C₇-C₁₈-Carbonsäuren; Alkalisalzen oder Ammoniumsalzen der Phosphorsäure; C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxalkylester von C₇-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren; Salzen von Melamin oder Guanaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen Carbonsäuren; Anhydriden, Halbestern oder Halbamiden von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren; Halbestern oder Halbamiden von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten; und/oder Salzen von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₇-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure,

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

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

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sowie durch Schmelzeverarbeitung daraus hergestellte Erzeugnisse. Ferner sind Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus den Zusammensetzungen Gegenstand der Erfindung.

5 Halbzeuge und Formstoffe aus Aminoplasten wie Melamin-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Erzeugnissen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen.

10 Niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu geringe Schmelzviscosität für diese Verarbeitungsverfahren und können lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verl. München 1988, S. 266-274). Fasern, Schäume oder Beschichtungen aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviscosität der Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

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

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

25 Die Aufgabe wurde durch Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen durch Schmelzeverarbeitung gelöst, wobei die Zusammensetzungen erfindungsgemäß aus

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

B) 0,1 bis 5 Masse% schwachen Säuren als thermoinduzierbare Härtner, bestehend aus B1) Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfinsäure der allgemeinen Formel (I)

30



35 R_1 = unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Biphenyl

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl oder $\begin{array}{c} \text{CO-R}_3 \\ | \\ -\text{N}=\text{C}- \\ | \\ \text{N}(\text{R}_4)(\text{R}_5) \end{array}$

40

Substituenten
wobei

R_3 = nichtsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder Aryl,

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

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

45

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen

5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann,

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

B3) Alkalialzen oder Ammoniumsalzen der Phosphorsäure,

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

50

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

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

B7) Halbestern oder Halbamiden von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20} -Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C_2-C_{20} -Olefine und/oder C_8-C_{20} -Vinylaromaten, und/oder

55

B8) Salzen von C_1-C_{12} -Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C_1-C_{18} -aliphatischen, C_7-C_{14} -

aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, und

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

10 bestehen.

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

15 Beispiele für Aminoplastische Zeugnisse, die durch Schmelzeverarbeitung hergestellt werden können, sind Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe, Fasern, Spritzgussteile und Hohlkörper.

20 15 Die Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastischen Zeugnissen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm vorliegen.

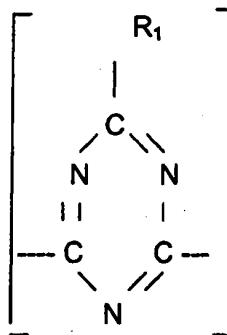
25 Die Polykondensate von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000 können Polykondensate sein, in denen die Triazinsequenzen durch Brückenglieder -NH-Alkylen-NH- verknüpft sind.

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

35 30 Die Melaminharze können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, eingebaute Phenole und/oder Harnstoff enthalten. Als Phenolkomponenten sind dabei Phenol, C₁-C₉-Alkylphenole, Hydroxyphenole und/oder Bisphenole geeignet.

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

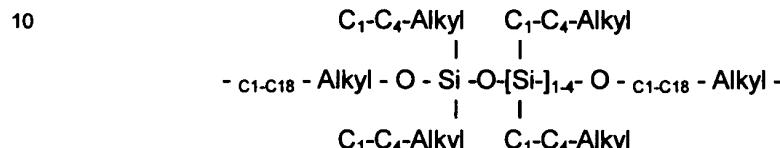
45 35 wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



50 40 R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-, Succinimido-, -NH-CO-C₅-C₁₈-Alkyl, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-OH, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH-, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,

55 45 R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;

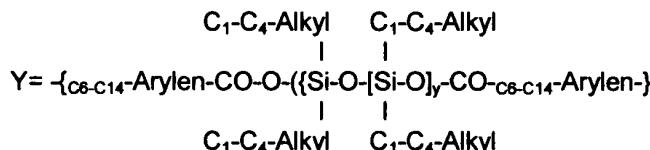
R₃ = C₁-C₁₈ - Alkyl, H;
 R₄ = C₂-C₁₈-Alkylen, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,
 -CH(CH₃)-CH₂-O-c₂-c₁₂-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,
 -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n -, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n -, -[O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n -,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₆-c₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n -,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₂-c₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n -,
 wobei n = 1 bis 200;
 - Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



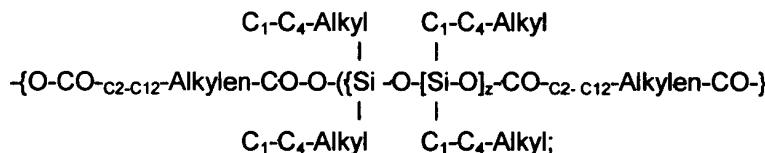
15

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs

-[(X)_r-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_t]-,
 bei denen
 X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₆-c₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈}- oder
 20 -{(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₂-c₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈};



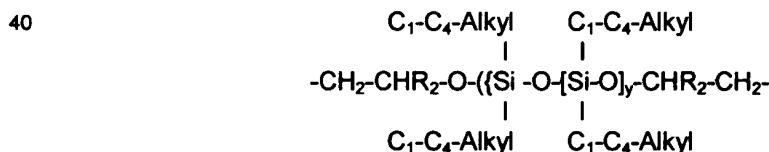
oder



35

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



45

wobei R₂ = H; C₁-C₄-Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-c₂-c₄-alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen;

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ -c₂-c₈-Alkylen-O-c₆-c₁₈-Arylen-O-c₂-c₈-Alkylen- Sequenzen;

50

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-NH- oder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- bzw. -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- zu 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

55

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20

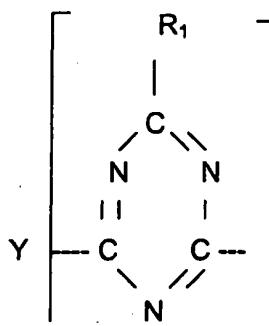
beträgt, der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder $-\text{NH-CHR}_3\text{-O-R}_4-$ $\text{O-CHR}_3\text{-NH-}$ 5 bis 95 Mol% beträgt, und die Polytriazinether bis zu 20 Masse% Diole vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$ enthalten können.

Die endständigen Trinzingruppen in den Polytriazinethern sind Triazinsegmente der Struktur

5

10

15



$Y = -\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_3, -\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-OH}$ sowie gegebenenfalls $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-C}_5\text{-C}_{18}\text{-Alkylen-NH}_2$,

20 $-\text{NH-C}_5\text{-C}_{18}\text{-Alkylen-NH}_2, -\text{NH-C}_5\text{-C}_{18}\text{-Alkylen-OH}$,

$R_1 = -\text{NH}_2, -\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_3, -\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-OH}, -\text{CH}_3, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{OH}$, Phthalimido-, Succinimido-, $-\text{NH-CO-R}_3, -\text{NH-C}_5\text{-C}_{18}\text{-Alkylen-OH}, -\text{NH-C}_5\text{-C}_{18}\text{-Alkylen-NH}_2$,

$-\text{NH-CHR}_2\text{-O-C}_5\text{-C}_{18}\text{-Alkylen-NH}_2$,

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

25 $R_3 = \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{ - Alkyl, H}$;

$R_4 = \text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkylen, }-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-c}_2\text{-c}_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$,

$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-c}_2\text{-c}_{12}\text{-Arylen-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$,

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

$-\{ \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\}_n\text{-,}$

30 $-\{ (\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-c}_6\text{-c}_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)_{2-8}}\}_n\text{-,}$

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

wobei $n = 1$ bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

35

$\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl} \quad \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$

$-\text{c}_1\text{-c}_{18}\text{-Alkyl} - \text{O} - \text{Si} - \text{O-}[\text{Si-}]_{1-4-} \text{O} - \text{c}_1\text{-c}_{18}\text{-Alkyl} -$

$\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl} \quad \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$

40

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

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

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

45

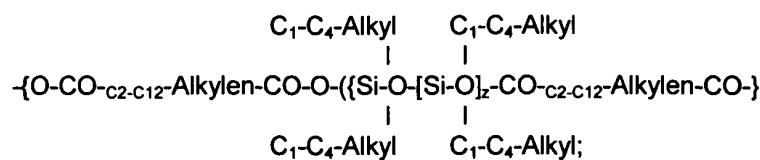
$\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl} \quad \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$

$\text{Y} = \{ \text{c}_8\text{-c}_{14}\text{-Arylen-CO-O-(Si-O-[Si-O])}_s\text{-CO-c}_8\text{-c}_{14}\text{-Arylen-} \}$

50

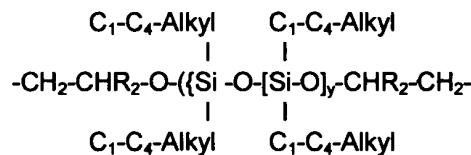
$\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl} \quad \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl} \quad \text{oder}$

55



5

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



15

- wobei $R_2 = H$; C_1-C_4 -Alkyl und $y = 3$ bis 50 bedeuten;
- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di- c_2-c_4 -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:
- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2-C_8 -Diolen vom Typ $-c_2-c_8$ -Alkylen-O- c_6-c_{18} -Arylen-O- c_2-c_8 -Alkylen- Sequenzen;

20

bilden.

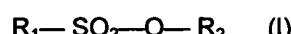
25 Die bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzten 4- bis 1000-Kern-Polytriazinether können durch Veretherung von Melaminharzvorkondensaten mit C₁-C₄-Alkoholen, gegebenenfalls unter nachfolgender partieller Umetherung mit C₄-C₁₈-Alkoholen, C₂-C₁₈-Diolen, mehrwertigen Alkoholen vom Typ Glycerin oder Pentaerythrit, C₅-C₁₈-Aminoalkoholen, Polyalkylenglycolen, Hydroxyendgruppen enthaltenden Polyestern, Siloxan-polyestern, Siloxanpolyethern, Melamin-Alkylenoxid-Addukten und/oder Zweikernphenol-Alkylenoxidaddukten und/oder Umsetzung mit C₅-C₁₈-Diaminen und/oder Bisepoxiden, und nachfolgende thermische Kondensation der modifizierten Melaminharzkondensate in der Schmelze im kontinuierlichen Kneter bei Temperaturen von 140 bis 220°C hergestellt werden.
30

30 Tern von 140 bis 220 °C hergestellt werden.
Die Melaminharzvorkondensate, die bei der Herstellung der 4- bis 1000-Kern-Oligotri-azinether
eingesetzt werden, sind bevorzugt Vorkondensate, die als C₁-C₈-Aldehyd-Komponenten Formal-
dehyd, Acetaldehyd und/oder Trimethylolacetaldehyd und als Melaminkomponente neben Melamin
ebenfalls Acetoguanamin und/oder Benzoguanamin enthalten können. Besonders bevorzugt
35 werden Vorkondensate aus Melamin und Formaldehyd mit einem Molverhältnis Melamin/Form-
dehyd 1 : 1,5 bis 1 : 3.

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

Die thermoinduzierbaren Härter vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel

40



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

45

R_1 = unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₁₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl- oder Nitro- substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Arylalkyl,

50

55

R₃ = C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₁₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C₆-C₁₀-Aryl und/oder C₇-C₁₂-Arylalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkoxy, Phenoxy oder H₂N-CO-NH-, -CN, C₂-C₅-Alkyloyl, Benzoyl, C₂-C₅-Alkoxy carbonyl, Phenoxy carbonyl, Morpholino-, Piperidino-, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₁₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₂-Arylalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkoxy, Phenoxy-, oder H₂N-CO-NH-,

R₄ = H, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, C₂-C₉-Alkanoyl oder Benzyl

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

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

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

Beispiele für aliphatische C₄-C₁₈-Carbonsäuren, die in den erfundungsgemässen Rezepturen als thermoinduzierbare Härter enthalten sein können, sind Buttersäure, Capronsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Beispiele für aromatische C₇-C₁₈-Carbonsäuren, die in den erfundungsgemässen Rezepturen als thermoinduzierbare Härter enthalten sein können, sind Benzoesäure, Phthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure.

Beispiele für Alkalialze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure, die in den erfundungsmässen Zusammensetzungen als thermoinduzierbare Härtner enthalten sein können, sind Ammoniumhydrogenphosphat, Natriumpolyphosphat und Kaliumhydrogenphosphat.

Die C₁-C₁₂-Alkylester bzw. C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₇-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastern sind bevorzugt Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die Salze von Melamin bzw. Guanaminen mit C₁₋₁₈-aliphatischen Carbonsäuren bevorzugt Melamin-formiat, Melamincitrat, Melaminmaleat, Melaminfumarat und/oder Acetoquanaminbutyrat.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die als thermooinduzierbare Härter eingesetzten Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren bevorzugt Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Mono-C₁-C₁₈-alkylmaleate, Maleinsäuremonoamid oder Maleinsäuremono-C₁-C₁₈-alkyl-amide.

Beispiele für Mono-C₁-C₁₈-alkylmaleate sind Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäuremonoethylhexylester oder Monostearylmaleat.

Beispiele für Maleinsäuremono-C₁-C₁₈-alkyl-amide sind Maleinsäuremonoethylamid, Maleinsäuremonoctylamid oder Maleinsäuremonostearylamid.

In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastzerzeugnissen sind die als thermoinduzierbare Härter eingesetzten Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C_2 - C_{20} -Olefine und/oder C_8 - C_{20} -Vinylaromaten bevorzugt Halbester oder Halbamide von

Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C₃-C₈- α -Olefinen vom Typ Isobuten, Diisobuten und/oder 4-Methylpenten und/oder Styren mit einem Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/C₃-C₈- α -Olefin bzw. Styren bzw. entsprechender Monomermischungen von 1 : 1 bis 1 : 5.

5 In den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen sind die Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₈-aliphatischen, C₇-C₁₂-aromatischen bzw. alkylaromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure bevorzugt Ethanolammoniumchlorid, Triethylammoniummaleat, Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-p-toluolsulfonat.

10 Beispiele für geeignete Füllstoffe, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 400 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Al₂O₃, Al(OH)₃, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle wie Erdnusssschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revardit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyaite, Sauconit, Borflorlogopite und/oder synthetische Smectite.

15 Beispiele für geeignete Verstärkungsfasern, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 400 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern wie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfaser, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyester und/oder Polyamiden.

20 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

25 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind C₂-C₂₀-Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₈-C₂₀-Vinylaromaten.

30 Beispiele für die C₂-C₂₀-Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethylpenten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

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

40 Die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind bevorzugt partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

45 Besonders geeignet sind modifizierte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀-Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

50 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacryl-

säure, Hydroxybutylmethacrylat, oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymeren auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

5 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylen-aminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

10 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen 15 wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

20 Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 30 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendii-25 sycyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglyolen als Diolkomponenten mit Molmassen von 2000 bis 30000.

25 Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen bis zu 2 Masse%, bezogen auf die Vorkondensate von Melaminharzen, enthalten sein können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

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

35 Erfindungsgemäß ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus den vorbeschriebenen Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen, hergestellt durch Schmelzeverarbeitung, wobei die Zusammensetzungen in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 220 °C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der schmelzbaren Polykondensate von Melaminharzen nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

- 40 A) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststofffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgesiegelt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und konfektioniert werden, oder
- B) über eine Profildüse ausgetragen und als Profil oder Plattenmaterial abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden, oder
- C) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Rohr abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden, oder
- D) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen und als geschäumtes Plattenmaterial abgezogen werden, oder
- E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelzflüssig auf das rotierende Rohr aufgesiegelt werden, oder
- F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 5 bis 50 70°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden, oder
- G) in Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen oder nach dem Melt-Blow-Verfahren als Fasern abgetrennt, oder als Schmelze nach dem Rotationsspinnverfahren in eine Scherfeldkammer mit organischen Dispergiermitteln unter Bildung von Faserfibrillen ausgetragen, und

in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden, oder
 5 H) nach dem Harzinfusionsverfahren in eine offene Form mit dem Faserhalbzeug dosiert und nach der Vacuumsacktechnologie zu Laminaten ausgeformt werden, oder
 I) nach dem Harzinjektionsverfahren in eine verriegelbare Form, in dem sich Preforms aus
 10 textilem Material befinden, injiziert werden und zu Bauteilen ausgeformt und ausgehärtet werden, oder
 K) zur Schmelzeimprägnierung von nach dem Wickelverfahren, Flechtverfahren oder Pultrusionsverfahren hergestellter Bauteilrohlinge eingesetzt werden,
 und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 220°C und Verweilzeiten von 30 bis 120 min unterzogen werden.
 15 Für die Herstellung von Erzeugnissen aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die Füllstoffe, Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthalten, können Zusammensetzungen eingesetzt werden, in denen diese Komponenten bereits enthalten sind, oder die Komponenten werden bei der Verarbeitung der Zusammensetzungen zugesetzt.
 20 Für das Aufschmelzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind als kontinuierliche Kneter Extruder mit Kurzkompressionsschnecken oder Dreizonenschnecken mit L/D = 20-40 geeignet. Bevorzugt werden 5-Zonen-Schnecken mit Einzugszone, Kompressionszone, Scherzone, Dekompressionszone und Homogenisierungszone. Schnecken mit Schnitttiefen von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5 sind bevorzugt geeignet. Besonders günstig ist die Zwischenschaltung von statischen Mischern oder Schmelzepumpen zwischen Zylinder und Düse.
 25 Günstige Massetemperaturen für die aufgeschmolzenen Zusammensetzungen bei der Verarbeitung nach der Glättwerktechnologie zu Platten oder Beschichtungen oder bei der Herstellung von Platten, Profilen oder Rohren durch Austrag aus einer Profildüse liegen im Bereich von 110 bis 150°C.
 30 Bei der Herstellung von geschäumtem Plattenmaterial durch Austrag über eine Breitschlitzdüse können Zusammensetzungen eingesetzt werden, die gasabspaltende Treibmittel wie Natriumhydrogencarbonat, Azodicarbonamid, Zitronensäure/Bicarbonat-Treibräume und/oder Cyanursäuretrihydrazid enthalten, oder in die Schmelze werden vor dem Austrag leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Isopentan, Propan und/oder Isobutan, oder Gase wie Stickstoff, Argon und/oder Kohlendioxid dosiert. Günstige Düsentemperaturen für den Austrag der Treibmittel enthaltenden Schmelze sind 110 bis 175°C. Bevorzugte Schaumdichten der Schäume aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegen im Bereich von 10 bis 500 kg/m².
 35 Für die Extrusionsbeschichtung von Metallrohren sind Massetemperaturen der Schmelzen der Zusammensetzungen von 135°C bis 220°C und eine Vorwärmung des Rohrmaterials auf 100 bis 160°C erforderlich.
 40 Vorzugsweise werden bei der Herstellung von Spritzgusserzeugnissen aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Spritzgussmaschinen mit Spritzeinheiten eingesetzt, die Dreizonenschnecken mit einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D besitzen. Die Einspritzgeschwindigkeit bei der Herstellung der durch Spritzgiessen erzeugten Formteile soll möglichst hoch eingestellt werden, um Einfallstellen und schlechte Bindenähte auszuschliessen.
 45 Bei der Herstellung von Fasererzeugnissen aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden zur gleichmässigen Schmelzedosierung der im Plastifizierextruder aufgeschmolzenen Zusammensetzungen über den Schmelzeverteiler zum Kapillarwerkzeug bevorzugt Diphenylbeheizte Schmelzepumpen für die auf 120-240°C erhitzen Schmelzen eingesetzt.
 50 Die Herstellung von Filamentgarnen aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann in Kurzspinnanlagen durch Abzug der Fäden mit Hilfe schnellaufender Galetten und Weiterverarbeitung in Nachfolgeeinrichtungen aus Nachhärtungskammer, Reckeinrichtung und Wickler erfolgen.
 55 Fasern oder Vliese als Erzeugnisse aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ebenfalls nach dem Melt-Blow-Verfahren durch Applizierung eines hocherhitzten Luftstroms um die Kapillardüsenöffnungen bei der Extrusion der Fäden aus dem Kapillarwerkzeug in den Blasschacht hergestellt werden. Der Luftstrom verstreckt den geschmolzenen Faden unter gleichzeitiger Zerteilung in viele Einzelfäserchen mit Faserdurchmessern von 0,5 bis 12 µm. Eine Weiter

verarbeitung der auf dem Siebtransportband abgelegten Fasern zu Vliesen kann durch Applikation von Thermobondier- oder Vernadelungsprozessen zur Erzielung der erforderlichen Festigkeit und Dimensionsstabilität erfolgen.

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

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

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

15 Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

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

25 Das schmelzbare Melaminharz-Polykondensat wird mit 1 Masse% Maleinsäure, bezogen auf das Melaminharz-Polykondensat, als thermoinduzierbarer Härter versetzt, und der Härtungsverlauf der Zusammensetzung mittels Dynamisch-Mechanischer-Analyse charakterisiert. Die Analysen wurden an einem RDS-Gerät der Firma Rheometric Scientific durchgeführt. Die Zusammensetzungen wurden von 60°C auf 300°C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt und der Viskositätsverlauf bestimmt. Als Onset wurde die Temperatur bestimmt, ab der ein starker Anstieg der Viskosität 30 zu beobachten ist (Abbildung 1).

30 Die Onsettemperatur der Zusammensetzung beträgt 135°C. Im Vergleichsversuch ohne thermoinduzierbaren Härter beträgt die Onsettemperatur 200°C.

Beispiele 2 bis 9:

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

Beispiel	Härter	Onsettemperatur (°C)
2	Phthalsäure	155
3	Maleinsäureanhydrid	110
4	Phthalsäureanhydrid	126
5	Maleinsäuremonobutylester	130
6	Maleinsäuremonoamid	140
7	Melaminmaleat	145
8	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	200
9	ohne	200

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

Beispiel 10

10 Als Melaminharz wird ein mit einem Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) umgeethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat auf Basis 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin eingesetzt. Die durch GPC ermittelte Molmasse beträgt 1800, der Gehalt an nichtumgesetztem Simulsol BPLE nach HPLC-Analyse (Lösung in THF, UV-Detektion mit externem Standard) beträgt 14 Masse%. Der Anteil der -OCH₃-Gruppen im umgeetherten Melaminharz (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,5 Masse%. Die Viskosität bei 140°C liegt bei 800 Pas.

15 Die Umetherung des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats auf Basis 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und weitere Kondensation findet bei 220°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vakuumentgasung (Leistritz) bei einem Temperaturprofil von 100°C/130°C/130°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/100°C/100°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2,5 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglykol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

20 Das umgeetherte Harz wird mit 1 Masse% Maleinsäure compoundiert und von diesem Compound der Härtungsverlauf mittels Dynamisch-Mechanischer-Analyse analog Beispiel 1 bestimmt. Die Onsettemperatur beträgt in diesem Beispiel 125°C.

Beispiel 11-14:

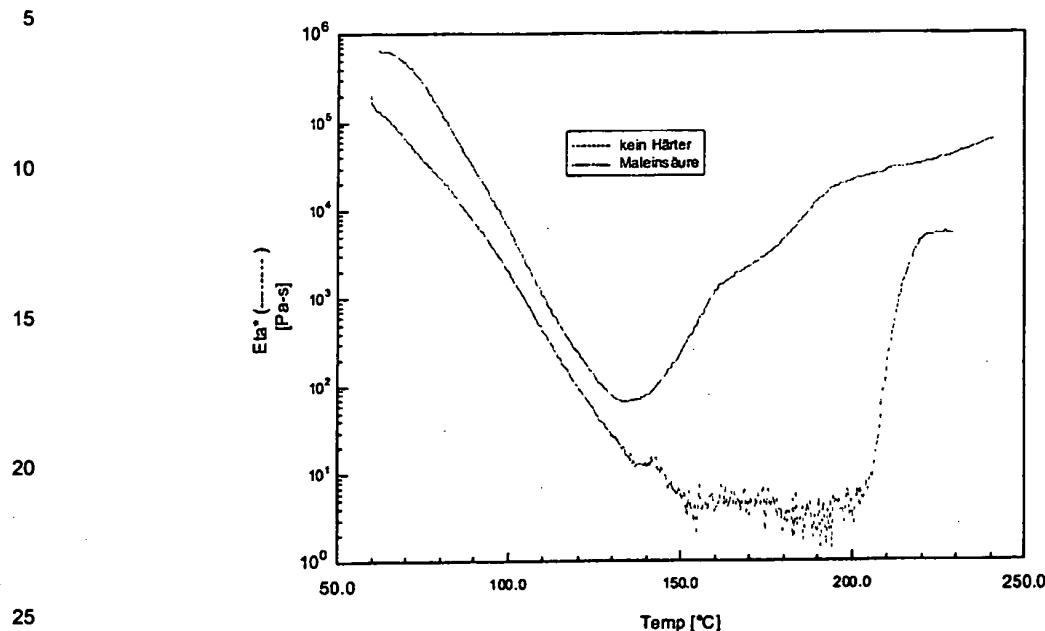
30 Versuchsdurchführung analog Beispiel 10, es wurden die in Tabelle 2 angegebenen Härter verwendet:

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

45 Abbildung 1

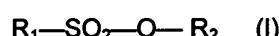
Härtungsverläufe in den Zusammensetzungen nach Beispiel 1 ohne thermoinduzierbaren Härter und mit 1 Masse% Maleinsäure, bezogen auf das Melaminharz-Polykondensat, als thermoinduzierbaren Härter

Viscosität



PATENTANSPRÜCHE:

30 1. Zusammensetzungen zur Herstellung von Aminoplastizerzeugnissen durch Schmelzeverarbeitung, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzungen aus
 A) 95 bis 99,9 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Polykondensaten von Melaminharzen mit Molmassen von 300 bis 300000,
 35 B) 0,1 bis 5 Masse% schwachen Säuren als thermoinduzierbare Härter, bestehend aus
 B1) Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel (I)



40 R_1 = unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Biphenyl



R_3 = nichtsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder Aryl,

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

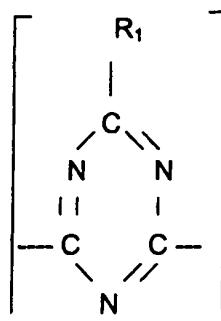
R_5 = H, C_1-C_{12} -Alkyl oder Cyclohexyl,

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

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

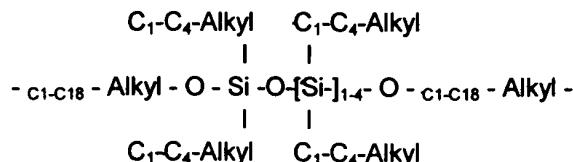
B3) Alkalialzen oder Ammoniumsalzen der Phosphorsäure,

55 B4) C_1-C_{12} -Alkylestern oder C_2-C_8 -Hydroxyalkylestern von C_7-C_{14} -aromatischen



R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, NH-CHR₂-O-R₄-OH, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-, Succinimido-, -NH-CO-c₅-c₁₈-Alkyl, -NH-c₅-c₁₈-Alkylen-OH,

35 -C₂-C₁₈-Alkylen-, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,
 -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,
 -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,
 -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,
 R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;
 R₃ = C₁-C₁₈ - Alkyl, H;
 R₄ = C₂-C₁₈-Alkylen, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,
 -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,
 -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n -, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-,
 -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₈-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]n,
 wobei n = 1 bis 200;
 - Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs

-[(X)_rO-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_t]-,

bei denen

5 X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₆-c₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-} oder

-{(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₂-c₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-};

C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkyl

10 Y = {c₆-c₁₄-Arylen-CO-O-({Si}-O-[Si-O]_y-CO-c₆-c₁₄-Arylen-}

C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkyl oder

C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkyl

15 -{O-CO-c₂-c₁₂-Alkylen-CO-O-({Si}-O-[Si-O]_z-CO-c₂-c₁₂-Alkylen-CO-}

C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkyl ;

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

20 - Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs

C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkyl

25 -CH₂-CHR₂-O-({Si}-O-[Si-O]_y-CHR₂-CH₂-

C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkyl

wobei R₂ = H; C₁-C₄-Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

30 - Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-c₂-c₄-alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ
-c₂-c₈-Alkylen-O-c₆-c₁₈-Arylen-O-c₂-c₈-Alkylen- Sequenzen;

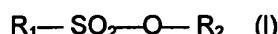
durch Brückenglieder -NH-CHR₂-NH- oder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- bzw.
-NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- zu 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder ver-
zweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis
1 : 20 beträgt, der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder
-NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt, und die Polytriazinether bis zu
20 Masse% Diole des Typs HO - R₄ - OH enthalten können.

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

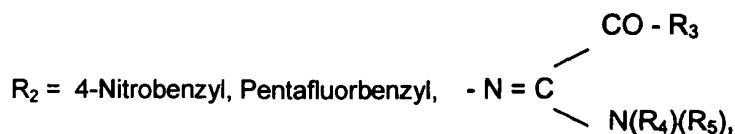
45 4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoindu-
zierbaren Härter vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel

5.



blockierte Sulfonsäuren sind, in denen die Substituenten

50 R₁ = unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C₁-C₄-
Halogenalkyl, C₁-C₁₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-,
Benzoyl- oder Nitro- substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Arylalkyl,



geschnitten und konfektioniert werden, oder
5 D) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen und als
geschäumtes Plattenmaterial abgezogen werden, oder
E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelz-
flüssig auf das rotierende Rohr aufgesiegelt werden, oder
F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge
10 von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 5
bis 70°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden, oder
G) in Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den
Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen oder nach dem Melt-Blow-Verfahren als
15 Fasern abgetrennt, oder als Schmelze nach dem Rotationsspinnverfahren in eine Scher-
feldkammer mit organischen Dispergiermitteln unter Bildung von Faserfibrillen ausgetra-
gen, und in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden, oder
H) nach dem Harzinfusionsverfahren in eine offene Form mit dem Faserhalbzeug dosiert
15 und nach der Vacuumsacktechnologie zu Laminaten ausgeformt werden, oder
I) nach dem Harzinjektionsverfahren in eine verriegelbare Form, in dem sich Preforms
aus textilem Material befinden, injiziert werden und zu Bauteilen ausgeformt und ausgehär-
tet werden, oder
20 K) zur Schmelzeimprägnierung von nach dem Wickelverfahren, Flechtverfahren oder
Pultrusionsverfahren hergestellter Bauteilrohlinge eingesetzt werden,
und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen
Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 220°C und Verweilzeiten von 30 bis
120 min unterzogen werden.

25

KEINE ZEICHNUNG

30

35

40

45

50

55