



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 44 287 A1** 2004.04.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 44 287.8**
(22) Anmeldetag: **23.09.2002**
(43) Offenlegungstag: **01.04.2004**

(51) Int Cl.7: **B29C 44/12**
B29C 39/10, C08J 5/18, C09D 175/04,
B62D 25/06

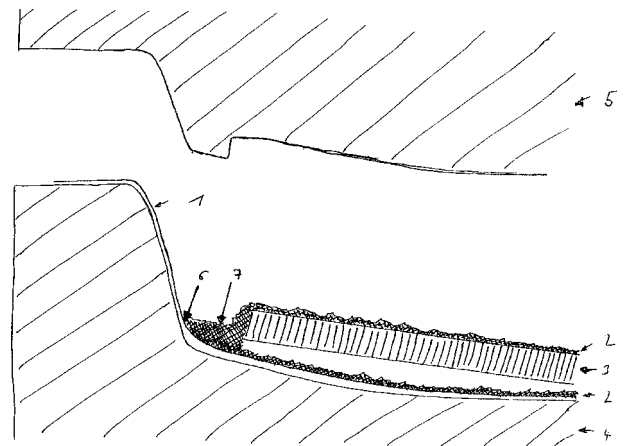
(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Spacer enthaltende, dellenfreie Verbundelemente**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verbundelement, aufgebaut aus i) einer Folie und ii) einer Polyurethan enthaltenden Verstärkungsschicht, wobei in die Verstärkungsschicht eine Spacer-Schicht eingebettet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die eingebettete Spacer-Schicht mindestens einen horizontalen Abstand von 10 mm bis 300 mm vom Rand des Verbundelementes aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbundelemente als auch deren Verwendung als Karosserie-äußenteile.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verbundelement, aufgebaut aus i) einer Folie und ü) einer Polyurethan enthaltenden Verstärkungsschicht, wobei in die Verstärkungsschicht eine Spacer-Schicht eingebettet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die eingebettete Spacer-Schicht mindestens einen horizontalen Abstand von 10 mm bis 300 mm vom Rand des Verbundelementes aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbundelemente als auch deren Verwendung als Karosserieaußenteile.

[0002] EP-A-995 667 und EP-A-1 077 225 beschreiben die Herstellung von Automobilaußenbauteilen, wie Dachmodulen, Motorhauben etc., wobei tiefgezogene eingefärbte thermoplastische Folien oder Metallfolien mit glasfaserverstärktem Polyurethan (PUR) verstärkt werden.

[0003] DE-A-100 57 365 beschreibt die Herstellung von faserverstärkten Kunststoff-Sandwichbauteilen mit Zwischenschichtstruktur.

[0004] Die tiefgezogenen Folien verlaufen in der Regel exakt nicht nach der Kontur des Formwerkzeugs. Dadurch wird ein Luftpolster zwischen Folie und Formwerkzeug gebildet. Bei vollflächigen GF-PUR Eintrag kann die eingeschlossene Luft während des PUR Aufschäumens nicht zwischen der Folie und dem Werkzeug entweichen. Die so eingeschlossene Luft wird partiell komprimiert, der Schäumdruck ist niedriger als der Luftdruck zwischen Folie und Werkzeug, es kommt zur Ausbeulung der Folie in Richtung GF-PUR. Diese Delle bleibt auf der Folienoberfläche nach der Entformung des Bauteils sichtbar.

[0005] Die tiefgezogenen Folien aus Thermoplast, Aluminium Coil Coating oder Stahl Coil Coating können auch nach einem weiteren Verfahren verstärkt werden.

[0006] Bei diesem Verfahren werden die Folien in das Schäumwerkzeug eingelegt und mit einer Lage GF-PUR im LFI-PUR Verfahren belegt. In die noch feuchte Reaktionsmischung wird eine Pappwabe eingelegt. (Die Pappwabe kann beidseitig mit Glasvlies beschichtet sein. Die Pappwabe übernimmt die Funktion eines Spacers im Bauteil. Dadurch tritt gegenüber dem klassischen LFI-PUR Verfahren eine Gewichtsreduktion ein.) Nun wird auf die Pappwabe eine zweite Schicht GF-PUR nach dem LFI-PUR Verfahren eingetragen. Nachfolgend wird das Werkzeug geschlossen und die Pappwabe mit dem LFI-PUR in die gewünschte Form gebracht.

[0007] Die z.B. 12 mm starke Pappwabe wird dabei im Mittelbereich auf ca. 7 mm und im Randbereich auf ca. 2 mm verpresst. Durch den hohen Verpresungsgrad im Randbereich wird die zwischen Folie und Schäumwerkzeug befindliche Luft eingeschlossen und kann beim Schäumprozess nicht entweichen. Dadurch entstehen partielle Luftpolster, welche zur Bildung von Dellen in der Folie führen.

[0008] Außerdem ist bei diesem Verfahren die

Schwierigkeit, Gewinde-Inserts oder Blecheinleger mit Anschraubpunkten in der Art anzuschäumen, das hohe Ausreißkräfte erreicht werden.

[0009] Die Beschnittkante des Bauteils ragt bei dieser Konstruktion im eingebauten Zustand in den Nassbereich des Fahrzeugs. Aufgrund der Kapillarkwirkung und Hydrophilie der Pappwabe kann es zu einer unerwünschten Wasseraufnahme des Bauteils kommen. Die Feuchte Wabe kann von Mikroben befallen werden, oder/und bei Frost kann das Bauteil auffrieren (Eissprengen), es kommt zur Delamination der Außenbeschichtung und Verstärkung. Dies kann im schlimmsten Falle zu einem drastischen Abfall der mechanischen Eigenschaften führen.

[0010] Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Spacer enthaltenden, delationfreien Verbundelementen, insbesondere zur Verwendung als Karosserieaußenteilen, bereit zu stellen.

[0011] Das Einschließen der Luft zwischen Folie und Formwerkzeug konnte unerwartet dadurch verhindert werden, das die eingelegte Pappwabe nicht in den höher verpressten Randbereich des Bauteils hineinragt. Hiermit wird verhindert, das das Werkzeugoberteil über die Pappwabe Druck auf die Folie und somit auf das Werkzeugunterteil ausübt und damit das Ausströmen der Luft aus dem Mittelbereich unterbindet. Dieser Randbereich wird durch einen erhöhten Materialeintrag im LFI-PUR Verfahren gefüllt.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundelementes, aufgebaut aus

- i) einer Folie und
 - ii) einer Polyurethan enthaltenden Verstärkungsschicht,
- umfassend die Schritte:
- A) Einlegen einer Folie (i) in ein geöffnetes Formwerkzeug,
 - B1) Einbringen von Polyurethansystemkomponenten in das Formwerkzeug auf die eingelegte Folie (i),
 - B2) Einbringen einer Spacer-Schicht in das Formwerkzeug auf die eingetragenen Polyurethansystemkomponenten,
 - B3) Einbringen von Polyurethansystemkomponenten in das Formwerkzeug auf die eingelegte Spacer-Schicht, und
 - C) Schließen des Formwerkzeugs und Reaktion der eingebrachten Polyurethansystemkomponenten zu einem Polyurethan (ii), und
 - D) gegebenenfalls Abtrennen von überstehender Folie,

wobei Abmessungen der Spacer-Schicht so gewählt werden, dass der äußere Rand der Spacer-Schicht innerhalb des Verbundelementes mindestens einen Abstand von 10 mm bis 300 Millimeter (mm), bevorzugt 15 bis 250 mm, mehr bevorzugt 25 bis 220 mm, besonders bevorzugt 40 bis 200 mm, vom Rand des resultierenden Verbundelementes aufweist.

[0013] Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verbundelement, aufgebaut aus

- i) einer Folie und
- ii) einer Polyurethan enthaltenden Verstärkungsschicht, wobei in die Verstärkungsschicht eine Spacer-Schicht eingebettet ist,

dadurch gekennzeichnet, dass die eingebettete Spacer-Schicht mindestens einen horizontalen Abstand von 10 mm bis 300 Millimeter (mm), bevorzugt 15 bis 250 mm, mehr bevorzugt 25 bis 220 mm, besonders bevorzugt 40 bis 200 mm, vom Rand des Verbundelementes aufweist und die Verwendung des Verbundelementes zur Herstellung von dellenfreien Karosserieaufleanteilen, insbesondere von dellenfreien Dachmodulen.

[0014] Unter dellenfrei wird im Rahmen dieser Erfindung verstanden, dass bei optischer Betrachtung des hergestellten Verbundelementes keine Unebenheiten, insbesondere keine Erhebungen oder Einbuchtungen der Folie (i) erkennbar sind, d.h. die Folie ist planar auf der Verstärkungsschicht angeordnet.

[0015] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Verbundelemente finden bevorzugt als Karosserieaußenteile Verwendung, insbesondere als Dachmodule für Automobile und weisen vorzugsweise eine flächige Struktur auf. Die Dicke des Verbundelementes, insbesondere Dachmoduls, beträgt vorzugsweise 2 bis 100 mm, weiter bevorzugt 5 bis 30 mm und besonders bevorzugt 8 bis 20 mm. Die Flächengröße der flächigen Verbundelemente ist im allgemeinen nicht begrenzt, bevorzugt weisen die flächigen Verbundelemente ein Flächengröße von 0,1 bis 10 m², bevorzugt von 1 bis 5 m² auf, besonders bevorzugt 1,2 bis 3 m².

[0016] Als Folie (i) wird im allgemeinen eine thermoplastische Folie oder eine Metallfolie verwendet.

[0017] Als thermoplastische Folie (i) können allgemein bekannte Folien eingesetzt werden, beispielsweise übliche Folien auf der Basis von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat (PC), thermoplastischem Polyurethan, Polypropylen, Polyethylen, und/oder Polyvinylchlorid (PVC). Bevorzugt wird als thermoplastische Folie (i) eine Zweischichtfolie, wobei die erste Schicht auf PMMA und die zweite Schicht auf ASA und/oder PC basiert, verwendet. Setzt man Zweischichtfolie ein, so haftet das Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte bevorzugt an ASA und/oder ASA/PC.

[0018] Als Metallfolie (i) kommen alle üblichen Metallfolien in Betracht, bevorzugt verwendet man eine Aluminiumfolie oder eine Stahlfolie, insbesondere eine sogenannte Aluminium-Coil-Coating.

[0019] Derartige Folien sind kommerziell erhältlich und ihre Herstellung ist allgemein bekannt. Die Folien weisen im allgemeinen eine Dicke von 0,1 bis 5 mm, bevorzugt von 0,5 bis 2 mm, besonders bevorzugt von 0,6 bis 1,0 mm auf.

[0020] Die Verstärkungsschicht (ii) besteht aus fa-

serverstärktem, bevorzugt glasfaserverstärktem Polyurethan und dient als Träger, der dem Verbundbauteil vorteilhafte mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Festigkeit, verleiht. Unter faserverstärktem Polyurethan versteht man PUR, das Fasern zur Verstärkung enthält, wobei diese Fasern bevorzugt so beschaffen sind, dass sie nicht über einen herkömmlichen Hochdruckmischkopf verarbeitbar sind. Die Fasern können beispielsweise durch das aus dem Stand der Technik bekannte LFI-Verfahren (Long Fiber Injection) in die Polyurethansystemkomponenten eingebracht werden und weisen im allgemeinen eine Länge von mehr als 5 mm, bevorzugt von mehr als 10 mm, besonders bevorzugt von 10 mm bis 10 cm auf. Gegebenenfalls ist es auch möglich, die Langfasern in Form von Matten in das Polyurethan einzubringen.

[0021] Bei den verwendeten Langfasern kann es sich um Glasfasern, Naturfasern, wie beispielsweise Flachs, Jute oder Sisal, Kunstfasern, wie beispielsweise Polyamidfasern, Polyesterfaser, Carbonfasern oder Polyurethanfasern handeln. Bevorzugt werden Glasfasern verwendet.

[0022] Die Fasern zur Verstärkung werden üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 50, mehr bevorzugt von 5 bis 40 und besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht ii) eingesetzt.

[0023] Die Schicht ii) weist üblicherweise eine Dichte von 0,1 bis 1,3 kg/l, bevorzugt von 0,2 bis 1,1 kg/l, besonders bevorzugt von 0,3 bis 1,0 kg/l. Zur Erreichung dieser Dichte werden kompakte oder zellige Polyurethane eingesetzt, wobei Polyurethanhartschäume bevorzugt verwendet werden.

[0024] Die Dicke der Schicht ii) in den erfindungsgemäßen Verbundbauteilen beträgt üblicherweise 0,1 bis 100 mm, bevorzugt 0,5 bis 25 mm, mehr bevorzugt 1 bis 20 mm, besonders bevorzugt 1 bis 10 mm.

[0025] Bei den erfindungsgemäßen Verbundbauteilen liegt bevorzugt Haftung zwischen Schicht i) und Schicht ii) vor, d.h. die Adhäsion zwischen den Schichten ist bevorzugt größer als die Kohäsion innerhalb einer Schicht.

[0026] Die Deckschicht, d.h. der Verbund aus Außenschicht (i) und Verstärkungsschicht (ii) weist bevorzugt eine Zugfestigkeit nach DIN EN 61 von 10 bis 21 N/mm², ein Zug E-Modul nach DIN EN 61 von 800 bis 4000, besonders bevorzugt von 1500 bis 3600 N/mm², eine Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 von 14 bis 90 kJ/m² (bzw. kein Brechen der Probekörper bei Raumtemperatur), ein Biege E-Modul nach DIN EN 63 von 800 bis 4000 N/mm² und/oder eine Biegefestigkeit nach DIN EN 63 von 30 bis 90 N/mm² auf.

[0027] Der Begriff Polyurethan umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung jegliche Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, wie beispielsweise Polyurethan und/oder Polyisocyanurat. Diese sind im allgemeinen erhältlich durch Umsetzung von (a) Polyisocyanaten mit (b) Polyolen, gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren, (d) Treibmitteln, (e)

Hilfs- und Zusatzstoffen. Als Polyurethansystemkomponenten werden im Rahmen dieser Erfindung zwei Komponenten verstanden, wobei die erste im allgemeinen Polyisocyanate (a), gegebenenfalls in Form von Polyisocyanat-Prepolymeren, umfasst (sogenannte Isocyanatkomponenten), und die zweite Komponente im allgemeinen Polyole (b) und (c) Katalysatoren, (d) Treibmittel, (e) Hilfs- und Zusatzstoffe (sogenannte Polyolkomponente). Diese beiden Polyurethankomponenten werden als Flüssigkeiten in eine Form eingebracht, dort reagieren sie zu Polyurethanen, bevorzugt zu Polyurethanschaumstoffen.

[0028] Als Polyisocyanate (a) können allgemein bekannte (cyclo)aliphatische und/oder insbesondere aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile eignen sich besonders aromatische Diisocyanate, vorzugsweise Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI). Die Isocyanate können in Form der reinen Verbindung oder in modifizierter Form, beispielsweise in Form von Uretidionen, Isocyanuraten, Allophanaten oder Biureten, vorzugsweise in Form von Urethan- und Isocyanatgruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten, sogenannten Polyisocyanat-Prepolymeren, eingesetzt werden. Sofern Polyisocyanatprepolymere verwendet werden, weisen diese im allgemeinen eine NCO-Gehalt von 8 bis 25 %, bevorzugt von 12 bis 20 % auf.

[0029] Als (b) Polyole werden im Rahmen dieser Erfindung alle Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen verstanden, wobei die reaktiven Wasserstoffatome bevorzugt ausgewählt sind aus OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen, NH_2 -Gruppen und CH-aciden Gruppen, wie z.B. β -Diketo-Gruppen. Beispiele für Verbindungen, die unter die Komponente (b) fallen sind Polycarbonatdiole, Polyetherpolyole und/oder Polyesterpolyole, im Folgenden werden Verbindungen der Komponente (b) als "Polyole" bezeichnet.

[0030] Bevorzugt sind Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 8, insbesondere von 2 bis 4, einer Hydroxylzahl von 20 bis 1000 mg KOH/g, bevorzugt von 25 bis 500 mg KOH/g, sowie 10 bis 100 % primären Hydroxylgruppen. Die Polyole weisen im allgemeinen ein Molekulargewicht von 400 bis 10000 g/mol, bevorzugt von 600 bis 6000 g/mol auf. Polyetherpolyole sind aufgrund ihrer höheren Hydrolysestabilität besonders bevorzugt.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Gemisch aus mindestens zwei Polyetherpolyolen verwendet, wobei das erste Polyetherpolyol eine OH-Zahl von 20 bis 50, bevorzugt von 25 bis 40, aufweist und das zweite Polyetherpolyol eine OH-Zahl von 100 bis 350, bevorzugt von 180 bis 300, aufweist, wobei im allgemeinen das Gewichtsverhältnis vom ersten zum zweiten Polyetherpolyol 99 : 1 bis 80 : 20 beträgt.

[0032] Geeignete Polyetherpolyole werden zumeist durch basisch katalysierte Anlagerung von niederen

Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an 2 bis 8-funktionelle, insbesondere 2 bis 4-funktionelle Startsubstanzen, hergestellt. Der Gehalt an primären Hydroxylgruppen kann erreicht werden, indem man die Polyole zum Abschluss mit Ethylenoxid umsetzt.

[0033] Als Polyetherpolyole (b) können weiterhin sogenannte niedrig ungesättigte Polyetherole verwendet werden. Unter niedrig ungesättigten Polyolen werden im Rahmen dieser Erfindung insbesondere Polyetheralkohole mit einem Gehalt an ungesättigten Verbindungen von kleiner als 0,02 meq/g, bevorzugt kleiner als 0,01 meq/g, verstanden. Derartige Polyetheralkohole werden zumeist durch Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen daraus, an mindestens difunktionelle Alkohole in Gegenwart von sogenannten Doppelmetallcyanidkatalysatoren hergestellt.

[0034] Zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b) können auch Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln gehören. Bei den Kettenverlängerungsmitteln handelt es sich überwiegend um zwei- oder drei funktionelle Alkohole mit Molekulargewichten von 60 bis 399, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5. Bei den Vernetzungsmitteln handelt es sich um Verbindungen mit den Molekulargewichten von 60 bis 499 und 3 oder mehr aktiven H-Atomen, vorzugsweise Aminen und besonders bevorzugt Alkoholen, beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit.

[0035] Als Katalysatoren (c) können übliche Verbindungen eingesetzt werden, welche die Reaktion der Komponente (a) mit der Komponente (b) stark beschleunigen. In Frage kommen beispielsweise tertiäre Amine und/oder organische Metallverbindungen, insbesondere Zinnverbindungen. Bevorzugt werden als Katalysatoren solche eingesetzt, die zu einem möglichst geringen Fogging, d.h. zu einer möglichst geringen Abgabe von flüchtigen Verbindungen aus dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt führen, beispielsweise tertiäre Amine mit reaktiven Endgruppen und/oder höher siedende Aminkatalysen. Beispielsweise können als Katalysatoren folgende Verbindungen eingesetzt werden: Triethylendiamin, Aminoalkyl- und/oder Aminophenyl-imidazole, zum Beispiel 4-Chlor-2, 5-Dimethyl-1-(N-methylaminoethyl)-imidazol, 2-Aminopropyl-4, 5-Dimethoxy-1-methylimidazol, 1-Aminopropyl-2,4,5-tributylimidazol, 1-Aminoethyl-4-hexylimidazol, 1-Aminobutyl-2, 5-Dimethylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)imidazol und/oder 1-(3-Aminopropyl)-2-methylimidazol, Zinn(II) salze von organischen Carbonsäuren, zum Beispiel Zinn(II)-diacetat, Zinn(II)-dioctoat, Zinn(II)-diethylhexoat und Zinn(II)-dilaurat und Dialkylzinn(IV)-salzen von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Diocetylzinn-diacetat.

[0036] Bei den verwendeten Polyurethanen kann es

sich um kompaktes oder zelliges Polyurethan handeln. Bevorzugt handelt es sich um zelliges Polyurethan, wobei die Herstellung von zelligem Polyurethan durch Zugabe von Treibmittel erfolgt. Als Treibmittel (d) können allgemein bekannte chemisch oder physikalisch wirkende Verbindungen eingesetzt werden. Als chemisch wirkendes Treibmittel kann bevorzugt Wasser eingesetzt werden. Beispiele für physikalische Treibmittel sind beispielsweise (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise solche mit 4 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 6 und insbesondere 5 Kohlenstoffatomen, teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe oder Ether, Ketone oder Acetate. Die unterschiedlichen Treibmittel können einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugt wird nur Wasser als Treibmittel eingesetzt. Sofern physikalische Treibmittel verwendet werden, ist es bevorzugt, dass diese in einer Menge von < 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b), eingesetzt werden.

[0037] Die Menge der eingesetzten Treibmittel richtet sich nach der angestrebten Dichte der Schaumstoffe.

[0038] Die Umsetzung erfolgt gegebenenfalls in Anwesenheit von (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, wie z.B. Füllstoffen, Zellreglern, Formtrennmittel, Pigmenten, oberflächenaktiven Verbindungen und/oder Stabilisatoren gegen oxidativen, thermischen oder mikrobiellen Abbau oder Alterung.

[0039] Zur Herstellung der Polyurethane werden im allgemeinen die Polyurethansystemkomponenten, d.h. die Polyisocyanate (a) und die Polyole (b) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen von (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von (b) bevorzugt 0,7 bis 1,5:1, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,2:1 und insbesondere 1 bis 1,15:1, beträgt.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polyurethansystem so eingestellt, dass sich ein geschlossenzelliger oder nur geringfügig offenzelliger Schaumstoff als Polyurethanmatrix bildet, da die Spacer-Schicht, insbesondere im Falle einer Pappwabe, gegen Umwelteinflüsse, wie Wasserdampf, Mikrobenbefall abgedichtet werden soll. Bevorzugt weist der verwendete Polyurethanschaumstoff eine Offenzelligkeit von weniger als 50 %, mehr bevorzugt von weniger als 30 %, besonders bevorzugt von 0 bis 10 %, insbesondere von 0 bis 5 %, gemessen nach DIN EN ISO 7231, auf.

[0041] Das erfindungsgemäße Formteil findet im allgemeinen zur Herstellung von Karosserieaußenteilen für Verkehrsmittel, wie Kraftfahrzeuge, Flugzeuge, Schiffe, und Schienenfahrzeuge, Verwendung, beispielsweise zur Herstellung Dachmodulen, Kotflügel, Endkantenklappen und Kofferraumdeckeln. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Formteile zur Herstellung von Dachmodulen.

[0042] Die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente umfassen hierbei folgende Schritte:

- A) Einlegen einer Folie (i) in ein geöffnetes Formwerkzeug,
- B1) Einbringen von Polyurethansystemkomponenten in das Formwerkzeug auf die eingelegte Folie (i),
- B2) Einbringen einer Spacer-Schicht in das Formwerkzeug auf die eingetragenen Polyurethansystemkomponenten,
- B3) Einbringen von Polyurethansystemkomponenten in das Formwerkzeug auf die eingelegte Spacer-Schicht, und
- C) Schließen des Formwerkzeugs und Reaktion der eingebrachten Polyurethansystemkomponenten zu einem Polyurethan (ii), und
- D) gegebenenfalls Abtrennen von überstehender Folie,

wobei Abmessungen der Spacer-Schicht so gewählt werden, dass der äußere Rand der Spacer-Schicht innerhalb des Verbundelementes mindestens einen Abstand von 10 mm bis 300 mm vom Rand des resultierenden Verbundelementes aufweist.

[0043] Üblicherweise wird in Schritt (A) eine Folie in die Formunterhälfte eines Formwerkzeuges eingelegt. Es ist bevorzugt, dass es sich hierbei um eine vorgeformte Folie handelt. d.h. die Folie weist bereits die Form des Formwerkzeuges auf. Das Vorformen kann durch übliche Vorformverfahren, beispielsweise durch Tiefziehen, insbesondere Vakuumtiefziehen, durchgeführt werden.

[0044] Im Schritt B1) werden zunächst Polyurethansystemkomponenten in das Formwerkzeug auf die eingelegte Folie (i) eingebracht. Das Einbringen der Polyurethansystemkomponenten kann beispielsweise durch Handguss, durch Hochdruck- oder Niederdruckmaschinen in offenen Formwerkzeugen durchgeführt werden. Geeignete PU-Verarbeitungsmaschinen sind handelsüblich erhältlich (z.B. Fa. Elastogran, Isotherm, Hennecke, Krauss Maffei u.a.). Die Polyurethansystemkomponenten werden auf die bereits eingelegte Folie aufgebracht.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform halten die PUR-Dosierungsanlagen im allgemeinen folgende Parameter ein:

Austragsleistung Polyolkomponente:

10 g/s bis 400 g/s, besonders bevorzugt 20 bis 250 g/s;

insbesondere 30 bis 70 g/s.

Austragsleistung Isocyanat:

10 g/s bis 400 g/s, besonders bevorzugt 20 g/s bis 250 g/s; insbesondere 30 bis 70 g/s

Komponentendrucke im Hochdruckkreislauf:

Isocyanat: 120 bis 200 bar;

Polyol: 120 bis 200 bar;

Komponentendruck in den Vorratsbehältern: 1,5 bis 4,5 bar;

Temperatur der Polyolkomponente im Vorlagebehälter:

15°C bis 50°C, bevorzugt 20°C bis 35°C;

Temperatur der Isocyanatkomponente im Vorlagebe-

hälter:

15°C bis 50°C, bevorzugt 20°C bis 35°C.

[0046] Bei der Verarbeitung mit Polyurethan-Maschinen ist es auch vorteilhaft, wenn während der Verarbeitung die Vorlagebehälter unter vermindertem Druck stehen.

[0047] Nach dem Schritt (B1) wird im Schritt (B2) eine Spacer-Schicht in das Formwerkzeug auf die bereits eingetragenen Polyurethansystemkomponenten eingebracht. Als Spacer-Schicht ist im allgemeinen jede Schicht geeignet, welche einen Abstand zwischen den beiden Polyurethanschichten gewährleistet. Bevorzugt weist die Spacer-Schicht eine Dichte auf, die geringer ist als die Dichte der faserverstärkten Polyurethanschicht als solches. Weiterhin sollte die Spacer-Schicht derart aufgebaut sein, dass die vorstehend genannten mechanischen Werte des resultierenden Verbundelementes eingehalten werden.

[0048] Üblicherweise weist die Spacer-Schicht eine Dicke von 1 mm bis 20 mm, bevorzugt von 2 mm bis 15 mm, besonders bevorzugt von 5 mm bis 15 mm auf.

[0049] Als Spacer-Schicht ist im allgemeinen jede Schicht geeignet, die Abstand zwischen den Polyurethanschichten gewährleistet, somit kann die Spacer-Schicht auch als Trennschicht bezeichnet werden. Vorteilhafterweise sollte die Spacer-Schicht eine derartige Bauweise aufweisen, dass die Stabilität des resultierenden Verbundelementes, z.B. die Druckfestigkeit, im Vergleich zu Verbundelementen ohne Spacer-Schicht nicht beeinträchtigt wird. Ebenfalls ist es vorteilhaft, wenn die Spacer-Schicht eine derartige Bauweise aufweisen, dass die Dichte des resultierenden Verbundelementes im Vergleich zu Verbundelementen ohne Spacer-Schicht reduziert wird.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Spacer-Schicht derart gewählt, dass die Dichte des resultierenden Verbundelementes um im Vergleich zu entsprechenden Verbundelementen ohne Spacer-Schicht mindestens 10 %, besonders bevorzugt um mindestens 15 %, insbesondere um mindestens 20 % verringert wird. Ebenfalls wird in einer bevorzugten Ausführungsform die Spacer-Schicht derart gewählt, dass die Zugfestigkeit und/oder der Zug-E-Modul und/oder der Biege-E-Modul des resultierenden Verbundelementes, im Vergleich zu entsprechenden Verbundelementen ohne Spacer-Schicht, um maximal 10 % abnimmt, besonders bevorzugt um mindestens 10 % zunimmt, insbesondere um mindestens 20 % zunimmt. Die physikalischen Kenndaten werden nach vorstehend beschriebenen Normen bestimmt.

[0051] Beispiele für geeignete Spacer-Schichten sind Schichten aus expandierbaren Kunststoffen wie EPP, EPC, EPS, sowie Schichten aus Metalle wie Aluminium oder Magnesium oder Naturwerkstoffschichten, wie Holz, Pappe oder Papier. Die vorstehend genannten Stoffe liegen zur Erhöhung der Sta-

bilität bevorzugt in nicht glatter Form vor, beispielsweise in Wellblechform oder Wabenform. Bevorzugt werden als Spacer-Schicht Pappwaben verwendet. Bevorzugte Wabenschichten bestehen aus Pappe und weisen eine durchschnittliche Wabengröße von ca. 5 mm Durchmesser auf.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Spacer-Schicht eine Pappwabenschicht verwendet, welche auf beiden Seiten mit einer Schicht aus Glasfasern beschichtet ist. Die Glasfaserschicht verhindert das Eindringen von Polyurethansystemkomponenten in die einzelnen Pappwaben und weist im allgemeinen eine Dicke von 0,01 mm bis 2 mm, bevorzugt von 0,1 mm bis 1 mm auf.

[0053] Nach dem Einbringen der Spacer-Schicht werden im erfindungsgemäßen Verfahren im Schritt (B3) erneut Polyurethansystemkomponenten in das Formwerkzeug auf die eingelegte Spacer-Schicht eingebracht und anschließend wird im Schritt (C) das Formwerkzeug geschlossen und die Reaktion der eingebrachten Polyurethansystemkomponenten zur Verstärkungsschicht (ii) durchgeführt, wobei die Verstärkungsschicht zwei faserverstärktes Polyurethan enthält, in das die Spacer-Schicht eingebettet ist.

[0054] Erfindungswesentlich ist, dass das Einbringen der Spacer-Schicht im Schritt (B2) derart erfolgt, dass der äußere Rand der Spacer-Schicht innerhalb des Verbundelementes mindestens einen Abstand von 10 mm bis 300 Millimeter (mm), bevorzugt 15 bis 250 mm, mehr bevorzugt 25 bis 220 mm, besonders bevorzugt 40 bis 200 mm, vom Rand des resultierenden Verbundelementes aufweist.

[0055] Ferner ist es bevorzugt, dass zusätzlich zu den vorstehend angegebenen Abmessungen der äußere Rand der Spacer-Schicht innerhalb des Verbundelementes so gewählt wird, dass er nicht in den hochverpressten Randbereich des Verbundbauteils hineinragt. Unter hochverpressten Randbereich wird hierbei der Bereich verstanden, wo im fertigen Verbundbauteil der Verpressungsgrad der Spacer-Schicht mehr als 20 % (d.h. eine Reduzierung der Dicke der Spacer-Schicht um mehr als 20 %), besonders bevorzugt ein Verpressungsgrad von mehr als 40 %, insbesondere ein Verpressungsgrad von mehr als 55 % beträgt.

[0056] Veranschaulicht wird dieser erfindungswesentliche Schritt durch die **Fig. 1** und **2**. **Fig. 1** stellt eine erfindungsgemäße Verfahrensanordnung dar, **Fig. 2** veranschaulicht das bisher im Stand der Technik übliche Verfahren. **Fig. 3** veranschaulicht eine nachstehend beschriebene bevorzugte Ausführungsform.

[0057] In den **Fig. 1** bis **3** bedeutet:

1 Folie (i)

2 Polyurethansystemkomponenten, enthaltend Fasern

3 Spacer-Schicht

4 Formwerkzeug (Unterteil)

5 Formwerkzeug Oberteil

6 Schnittstelle, an der die überstehenden Folie des

im Verfahrensschritt (C) entnommenen Verbundelementes abgetrennt wird (Schritt D)
7 Randstreifen ohne Spacer-Schicht
8 Gewinde-Insert.

[0058] Aus verfahrenstechnischer Sicht ist es oft wünschenswert, wenn die Folie (i) über die Abmessungen des im Verfahren hergestellten (=resultierenden) Verbundelementes hinausreicht. In diesem Fall wird bevorzugt in einem Schritt (D) die überstehende Folie vom resultierenden Verbundelement abgetrennt.

[0059] Der im Schritt (B2) einzuhaltende Abstand der Spacer-Schicht von 10 bis 300 mm vom Rand bezieht sich folglich auf den Abstand vom Rand des resultierenden Bauteils auf den Rand der eingelegten Spacer-Schicht. Beispielsweise entsteht in **Fig. 1** der Rand des resultierenden Bauteils durch Abtrennen der überstehenden Folie an Stelle mit 4 gekennzeichneten Stelle.

[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform wird in den Schritten (B1) und (B2) mit dem Einbringen der Polyurethansystemkomponenten im Mittelbereich des Formwerkzeuges begonnen (Schussbeginn) zum Randbereich der Form aufgehört (Schussende), dies gewährleistet ein besonders vorteilhaftes Verdrängen der Luft unter der Folie zum Rand hin.

[0061] Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine vorteilhafte homogene Dichteverteilung im Bauteil erzielt, da nicht die im Stand der Technik üblicherweise auftretende Verdichtung des Schaums zum Kavitätsrand stattfindet. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierenden Verbundelemente eine Dichteverteilung auf, wobei innerhalb des Verbundelementes der Unterschied zwischen der Stelle mit der größten Dichte zu der Stelle mit der geringsten Dichte maximal 250 g/l, bevorzugt weniger als 150 g/l, mehr bevorzugt weniger als 100 g/l und besonders bevorzugt weniger als 50 g/l aufweist.

[0062] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Verstärkungsschicht (ii) in den Randbereichen, in denen das Polyurethan keine eingebettete Spacer-Schicht umfasst (beispielsweise veranschaulicht durch **7** in **Fig. 1**), Einleger oder Gewinde-Inserts.

[0063] Unter Einleger sind zu verstehen Blecheinleger, die durch Umschäumen Möglichkeiten geben, zur Fixierung von Haltegriffen, Sonnenblenden, Lampen, Antennen und sonstigen im Dachmodul angebrachten Teilen.

[0064] Unter Gewinde-Inserts sind zu verstehen Gewindebuchsen, die durch Einbindung in die Polymermatrix Möglichkeiten zur Fixierung von Haltegriffen, Sonnenblenden, Lampen, Antennen und sonstigen im Dachmodul angebrachten Teilen bieten.

[0065] Weiter besteht die Möglichkeit Dome auszuformen, die keine Einleger oder Gewindeinserts enthalten. In diese kann dann mit herkömmlichen Schnellbauschrauben geschraubt und dadurch be-

reits genannte Teile befestigt werden.

[0066] Als Formwerkzeuge zur Herstellung der Produkte können übliche und kommerziell erhältliche Werkzeuge eingesetzt werden, deren Oberfläche beispielsweise aus Stahl, Aluminium, Emaille, Teflon, Epoxyharz oder einem anderen polymeren Werkstoff besteht. Bevorzugt sollten die Formwerkzeuge temperierbar, um die bevorzugten Temperaturen einstellen zu können, verschleißbar und bevorzugt zur Ausübung eines Druckes auf das Produkt ausgerüstet sein. Die Temperatur des Formwerkzeugs beträgt vorzugsweise 30 bis 80°C, weiter bevorzugt von 40 bis 60°C. Bei der Umsetzung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten wird eine Temperatur der Ausgangskomponenten von vorzugsweise 15 bis 50°C, besonders bevorzugt 20 bis 35°C bevorzugt. Die Aushärtung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (Schritt F) erfolgt bevorzugt in einer Zeit von üblicherweise 0,5 bis 10 Minuten, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 Minuten.

[0067] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, die Ausgangskomponenten bzw. das Reaktionsgemisch für den Schaumkern mit einem robotergeführten Mischkopf in das Formwerkzeug einzubringen. Diese Verfahrensweise bringt den Vorteil, dass die Ausgangskomponenten für den Schaumstoff in reproduzierbarer Weise in die Form eingebracht werden, was bei einer Einbringung von Hand nicht immer gewährleistet ist. Ein sehr gleichmäßiger und vor allem großflächiger Eintrag der Ausgangskomponenten bzw. des Reaktionsgemisches in die Form kann erreicht werden, indem eine Fächerdüse zum Einbringen der Ausgangskomponenten in die Form eingesetzt wird. Durch einen großflächigen Eintrag des flüssigen Reaktionsgemisches kann die Eintragszeit und somit die gesamte Zykluszeit reduziert werden.

[0068] Die Erfindung soll durch nachfolgendes Beispiel veranschaulicht werden.

Beispiele

[0069] Als Folie (i) wurde eine tiefgezogene, zweischichtige, coextrudierte, thermoplastische Folie aus PMMA und ASA/PC verwendet. Die zu hinterschäumende Seite der Folie wurde vor dem Einlegen in das Formwerkzeug beflammt. Anschließend wurde die beflamte Folie in ein geöffnetes Formwerkzeug im Werkzeugunterteil der LFI-Anlage eingelegt, wobei das Werkzeugunterteil auf ca. 36 bis 45°C beheizt war. Anschließend wurden Polyurethansystemkomponenten nach dem LFI-Verfahren eingetragen. Der Eintrag der mit PUR benetzten Glasfasern erfolgte in programmierten Bahnkurven durch einen Roboter mit LFI-Mischkopf und dazugehörigem Faserschneidwerk. Anschließend wurde eine auf beiden Seiten mit Glasfasern beschichtete Pappwaben-schicht (Dicke 12 mm) eingetragen. Danach wurde eine erneute Schicht glasfaserverstärktes Polyurethan nach oben beschriebenen LFI-Verfahren einge-

tragen.

[0070] In Beispiel 1 erfolgte der Eintrag der Pappwabe derart, dass der Rand der Pappwabe einen Abstand zum Rand des resultierenden Verbundbauteils von 40 mm aufwies.

[0071] In Vergleichsbeispiel 2 erfolgte der Eintrag der Pappwabe derart, dass der Rand der Pappwabe einen Abstand zum Rand des resultierenden Verbundbauteils von 5 mm aufwies.

[0072] Als PUR-System wurde Elastoflex® E 3509 (Elastogran GmbH), sowie daraus resultierende Entwicklungssysteme eingesetzt, das 10 bis 40 Gew.-% Glasfasern enthielt. Die Eintragszeit betrug zwischen 15 und 30 Sekunden (sec), pro Verstärkungsschicht auf den beiden Seiten der Pappwabe. Nach Beendigung des Eintrags der PUR benetzten Glasfaser wurde das Werkzeug für eine Zeit von 300 bis 1000 sec geschlossen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Werkzeug geöffnet und das hergestellte Bauteil entformt und die überstehende Folie entfernt.

[0073] Eine optische Überprüfung der resultierenden Verbundelemente zeigte keine Dellen in Beispiel 1 und deutliche Dellenbildung in Vergleichsbeispiel 2, wobei sich etwa 25 Dellen pro m² mit einer Größe von ca. 50 mm Durchmesser abgezeichnet haben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundelementes, aufgebaut aus

i) einer Folie und

ii) einer Polyurethan enthaltenden Verstärkungsschicht, umfassend die Schritte:

A) Einlegen einer Folie (i) in ein geöffnetes Formwerkzeug,

B1) Einbringen von Polyurethansystemkomponenten in das Formwerkzeug auf die eingelegte Folie (i),

B2) Einbringen einer Spacer-Schicht in das Formwerkzeug auf die eingetragenen Polyurethansystemkomponenten,

B3) Einbringen von Polyurethansystemkomponenten in das Formwerkzeug auf die eingelegte Spacer-Schicht, und

C) Schließen des Formwerkzeugs und Reaktion der eingebrachten Polyurethansystemkomponenten zu einem Polyurethan (ii), und

D) gegebenenfalls Abtrennen von überstehender Folie,

wobei Abmessungen der Spacer-Schicht so gewählt werden, dass der äußere Rand der Spacer-Schicht innerhalb des Verbundelementes mindestens einen Abstand von 10 mm bis 300 mm vom Rand des resultierenden Verbundelementes aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Spacer-Schicht um eine Schicht aus Pappwaben handelt, die gegebenenfalls auf einer oder auf beiden Seiten mit einer Glasfaserschicht bedeckt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt (B) die Polyurethansystemkomponenten zusammen mit Glasfasern gemäß dem LFI-Verfahren (Long-Fiber-Injection) eingebracht werden.

4. Verbundelement, aufgebaut aus

i) einer Folie und

ii) einer Polyurethan enthaltenden Verstärkungsschicht,

wobei in die Verstärkungsschicht eine Spacer-Schicht eingebettet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die eingebettete Spacer-Schicht mindestens einen horizontalen Abstand von 10 mm bis 300 mm vom Rand des Verbundelementes aufweist.

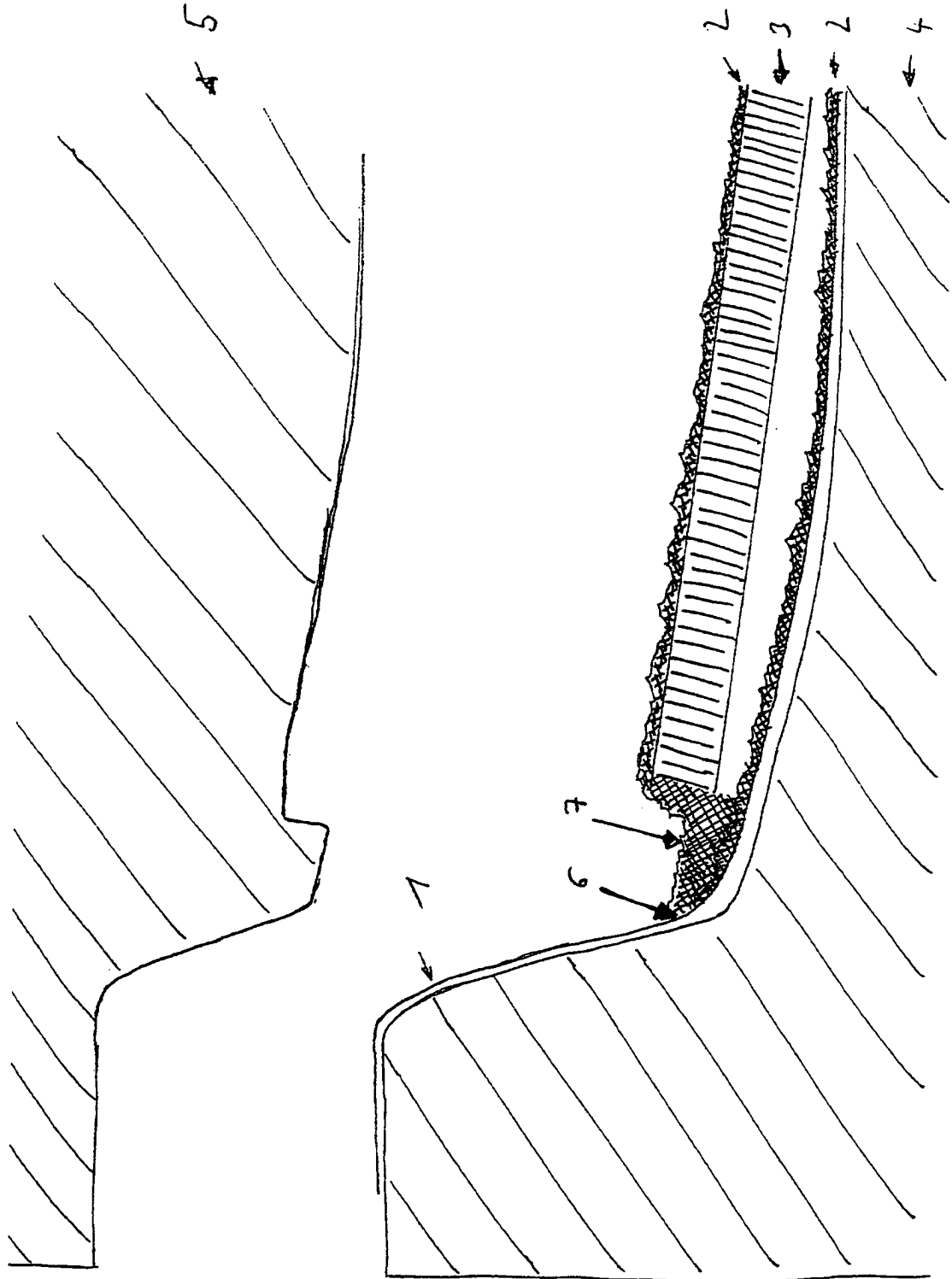
5. Verbundelement nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Spacer-Schicht um eine Schicht aus Pappwaben handelt, die gegebenenfalls auf einer oder auf beiden Seiten mit einer Glasfaserschicht bedeckt ist.

6. Dachmodul, enthaltend ein Verbundelement nach Anspruch 4 oder 5.

7. Dachmodul nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsschicht in den Randbereichen, in denen die Polyurethan keine eingebettete Spacer-Schicht umfasst, Einleger oder Gewinde-Inserts enthält.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Figur 1



Figur 2

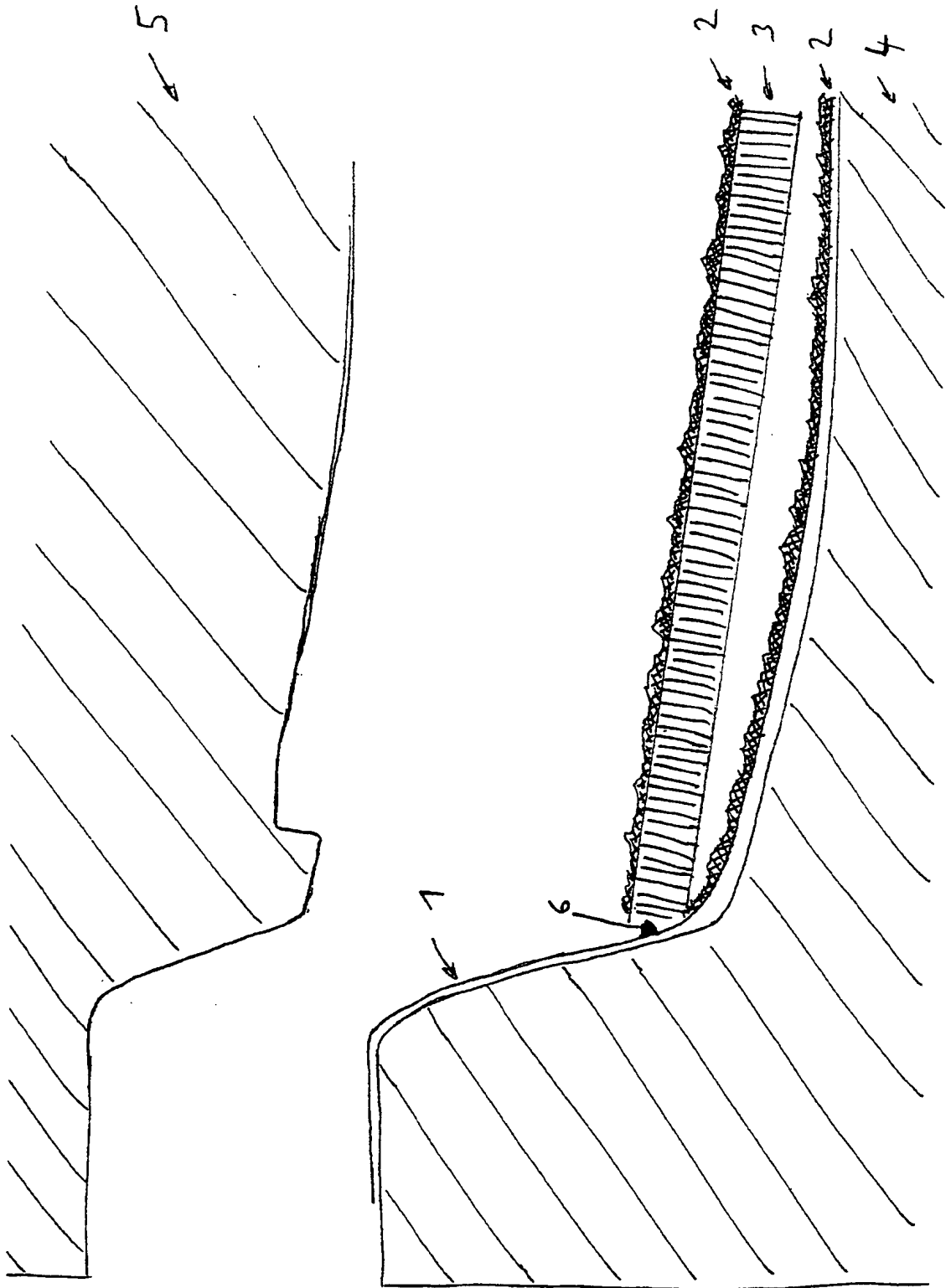


Figure 3

