

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. März 2005 (17.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/023539 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 11/00**,
11/08, B63B 3/14, 5/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009571

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. August 2004 (27.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 40 541.0 1. September 2003 (01.09.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DRÖGE, Thomas**
[DE/DE]; Maconring 98 a, 67434 Neustadt (DE). **BOOS,**
Jürgen [DE/DE]; In der Bakelder Mark, 48531 Nordhorn
(DE). **LÜNNE, Stefanie** [DE/DE]; Am Boomkamp 16,
32369 Rahden (DE). **ELING, Berend** [DE/DE]; Vands-
burger Weg 45, 49448 Lemförde (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITE COMPONENTS, IN PARTICULAR BODYWORK PARTS

(54) Bezeichnung: VERBUNDELEMENTE, INSBESONDERE KAROSSERIETEILE

(57) Abstract: The invention relates to composite components with the following layered structure: (i) between 0.05 mm and 2 mm metal; (ii) between 0.1 mm and 2 mm polyisocyanate-polyaddition products, which are present in a support; (iii) between 0.05 mm and 2 mm metal.

(57) Zusammenfassung: Verbundelemente, die die folgende Schichtstruktur aufweisen: (i) 0,05 mm bis 2 mm Metall; (ii) 0,1 mm bis 2 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, die in einem Trägermaterial vorliegen; (iii) 0,05 mm bis 2 mm Metall.



WO 2005/023539 A1

Verbundelemente, insbesondere Karosserieteile

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Verbundelemente, beispielsweise für den Automobilbau oder z.B. als Verkleidungselemente in Immobilien, insbesondere Karosserieteile von Automobilen, Lastkraftwagen, Eisenbahnen, Schiffen oder Flugzeugen Anwendung, bevorzugt Karosserieteile von Automobilen oder Lastkraftwagen, die die folgende Schichtstruktur aufweisen:
- 10
- (i) 0,05 mm bis 2 mm, bevorzugt 0,1 mm bis 0,5 mm Metall,
 - (ii) 0,1 mm bis 2 mm, bevorzugt 0,3 mm bis 1,2 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, bevorzugt Polyurethane, die gegebenenfalls Isocyanurat- und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können, bevorzugt mit einem Speichermodul nach DIN EN ISO 6721, bevorzugt gemessen nach dem Torsionspendel-Verfahren, zwischen 60 und 350 MPa bei Temperaturen zwischen -20 und +80°C und/oder ein Speichermodul nach DIN EN ISO 6721, bevorzugt gemessen nach dem Torsionspendel-Verfahren, von mindestens 1,7 MPa bei Temperaturen zwischen +160 und +220 °C, bevorzugt erhältlich durch lösungsmittelfreie Umsetzung von (a) Isocyanaten und (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen bevorzugt in Kontakt mit den Schichten (i) und (iii), die in einem Trägermaterial, das bevorzugt kein Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt ist, vorliegen und bevorzugt die Schicht (i) mit der Schicht (iii) und dem Trägermaterial haftend verbinden,
 - 15
 - 20
 - 25 (iii) 0,05 mm bis 2 mm, bevorzugt 0,1 mm bis 0,5 mm Metall.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbundelemente, insbesondere von Karosserieteilen von Automobilen, Lastkraftwagen oder Flugzeugen sowie Automobiltüren, Kotflügel, Automobildächer, Motorhauben von Automobilen, Heckklappen von Automobilen, Außenhäute von Flugzeugen, nicht-tragende Verkleidungen im Schiffbau, die die oben genannte erfindungsgemäße Schichtstruktur enthalten.

30

Im Automobilbau wird Stahl wegen seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften als Material z.B. für die Karosserie eingesetzt. Ein Nachteil von Stahl ist das hohe Gewicht. Als Alternative zum Stahl wird z.B. Aluminium eingesetzt, das leichter ist, aber schlechtere mechanische Eigenschaften hat und teurer ist.

35

Neben reinen Metallkonstruktionen sind bereits Verbundelemente im Automobilbau bekannt.

40

EP-A 500 376 beschreibt die Verwendung eines Metall-Kunststoff-Metall-Verbundes zur Vibrationsdämpfung mit einer Stahldicke von 0,2 bis 2 mm und einer Kunststoffdicke von 0,02 bis 0,15 mm. Der Kunststoff wird auf Basis von Prepolymeren hergestellt.

5 US 4859523 beschreibt die Verwendung eines Stahl-Kunststoff-Stahl-Verbundes, wobei der Kunststoff ein Polyurethan auf Basis eines Polyesterdiols ist und eine Glass-temperatur zwischen 0 und 70 °C aufweist. In beiden Schriften weist die Kunststoff-
10 schicht eine Glasktemperatur von kleiner 70°C auf. Diese geringe Glasktemperatur, auf deren Bedeutung insbesondere in der US 4859523 hingewiesen wird, führt zu einer geringen Härte und, insbesondere bei hohen Temperaturen, zu Schwierigkeiten bei der
15 Verarbeitung der Verbundelemente. Auch die Bereitstellung der Verbundelemente gemäß EP-A 500 376 und US 4859523 durch Herstellung der Kunststoffschicht in einem Lösungsmittel und anschließender Trocknung auf der Metallschicht ist aufwendig und aufgrund des Einsatzes von Lösungsmitteln problematisch.

DE-A 101 58 491 offenbart Metall-Polyurethan-Lamine, deren Herstellung z.B. kontinuierlich durch Einfüllen der Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyurethanschicht zwischen die Metalldeckschichten erfolgen kann.

20 Verbesserungsbedarf bei diesen bekannten Verbundelementen besteht insbesondere in ihrer Herstellung. Da die Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyurethanschicht in flüssiger Form zwischen die Deckschichten eingebracht werden müssen, kann es durch seitliches Wegfließen sowohl zum Verlust an Ausgangsstoffen als auch zu nicht ausgefüllten Fehlstellen zwischen den Deckschichten kommen.

25 Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher, ein neues Verbundmaterial zu entwickeln, das insbesondere über ein sicheres und einfaches Herstellverfahren zugänglich ist.

30 Diese Aufgabe konnte durch die eingangs dargestellten Verbundelemente gelöst werden.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente zeichnen sich dadurch aus, dass das Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt, insbesondere Polyurethan der Schicht (ii) in einem
35 Trägermaterial vorliegt. Unter dem Ausdruck „in einem Trägermaterial vorliegt“ ist zu verstehen, dass es sich bei dem Trägermaterial um ein Material handelt, das zumindest partiell, bevorzugt vollständig von dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt durchzogen, d.h. durchtränkt ist. Das Trägermaterial liegt somit in dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt und das Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt in dem Trägermaterial vor. Der Einsatz des Trägermaterials bietet den wichtigen Vorteil, dass die flüssigen
40 Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte in dem Trägermaterial fixiert werden, d.h. ein Herauslaufen oder Heraustropfen kann ver-

hindert werden. Bevorzugt verbinden die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte die Schicht (ii) haftend mit der Schicht (i) und der Schicht (iii).

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente sind leichtgewichtig, schallabsorbierend und stabil beim Lackbrennverfahren. Zudem weisen die Verbundelemente auch bei Temperaturen von 200 °C eine hohe Steifigkeit auf. Durch die hervorragende Haftung des Polyurethans zum Metall einerseits und die hervorragende Bruchdehnung des Polyurethans von über 30%, bevorzugt über 50%, besonders bevorzugt über 100 % andererseits, kann der Verbund bevor und nachdem er hohen Temperaturen ausgesetzt war auf den üblichen Maschinen (z.B. Pressen) zur Stahlverarbeitung im z.B. Automobilbau eingesetzt werden, z.B. beim Kaltumformen.

Als Schichten (i) und (iii) können gleiche oder verschiedene, bevorzugt gleiche, allgemein bekannte Metalle eingesetzt werden, z.B. Aluminium, Aluminiumlegierungen, gegebenenfalls Oberflächenmodifiziertes Kupfer, Bronze, Magnesium, Magnesiumlegierungen, Stahl, verzinkter Stahl, rostfreier Stahl, galvanisierter Stahl, verchromte Metalle, z.B. verchromter Stahl, bevorzugt Stahl oder Stahlegierungen, z.B. Chrom/Chromoxid-beschichteter Stahl oder Zinn-freier Stahl, besonders bevorzugt Stahl. Die beiden Metallschichten (i) und (iii) auf jeder Seite des Kunststoffes können entweder aus dem gleichen Material sein oder aus verschiedenen und sie können entweder die gleiche Dicke haben oder unterschiedliche.

Bei dem Trägermaterial handelt es sich bevorzugt um faserige und/oder poröse Materialien. Dies bietet den Vorteil, das die flüssigen Ausgangskomponenten zur Herstellung des Polyurethans gut von dem Trägermaterial aufgesogen und festgehalten werden. Ein Herausfließen oder Heraustropfen aus dem Trägermaterial kann dadurch verhindert werden. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Trägermaterial um pflanzliche Fasern, Kunststofffasern und/oder Glasfasern. Als pflanzliche Fasern kommen z.B. Cellulose, Hanffasern, Sisal, Kokosfasern, Flachs, Baumwollfasern in Frage. Als Kunststofffasern oder Glasfasern können allgemein bekannte Fasern eingesetzt werden. Die Trägermaterialien können bevorzugt als flächige Gebilde, z.B. als Papier oder Pappe, oder auch als Gewebe oder Gewirke vorliegen. Die Fasern können gepresst, gewirkt, gewebt oder verfilzt vorliegen. Bevorzugt sind Trägermaterialien, die mindestens 25 % des Eigengewichts an flüssigen Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte aufnehmen können. Es können in einem Verbundelement auch mehrere oder verschiedene Trägermaterialien eingesetzt werden, z.B. Mischgewebe oder mehrlagige Materialien, oder eine Kombination von Fasern und Matten, wobei die Fasern bevorzugt kontinuierlich eingefahren werden, so wie bei dem Pultusions Prozessverfahren. Besonders bevorzugt als Trägermaterialien sind hoch poröse Materialien, die relativ viel PU Gemisch aufnehmen können.

Die Schicht (ii) weist bevorzugt eine Dichte von 800 kg/m^3 bis 1600 kg/m^3 , besonders bevorzugt 800 kg/m^3 bis 1200 kg/m^3 , insbesondere 900 kg/m^3 bis 1100 kg/m^3 auf.

Der Speichermodul (Torsionspendel-Verfahren) der Schicht (ii) beträgt bevorzugt zwischen 60 und 350 MPa bei Temperaturen zwischen -20 und $+80^\circ\text{C}$ (nach DIN EN ISO 6721) und/oder mindestens 1,7 MPa bei Temperaturen zwischen $+160$ und $+220^\circ\text{C}$ (nach DIN EN ISO 6721). Die Bruchdehnung nach DIN EN ISO 527 der Schicht (ii) ist bevorzugt größer als 30 %, besonders bevorzugt größer als 50 %, insbesondere größer als 100 %. Im T-Peel-Test weist die Schicht (ii) bevorzugt eine Haftung an die Schicht (i) und/oder (iii) von mindestens 30 N/cm, besonders bevorzugt mindestens 50 N/cm auf. Die Glasstemperatur der Schicht (ii) ist bevorzugt größer als 75°C , besonders bevorzugt 80°C bis 220°C , insbesondere 80°C bis 150°C . Die Messung der Glasstemperatur ist dem Fachmann allgemein bekannt und vielfältig beschrieben. In dieser Schrift bedeutet die Glasstemperatur das bei höheren Temperaturen liegende Maximum der tan Delta-Kurve, die bei der Torsionsmodulmessung aus den beiden gemessenen Speicher- und Verlustmodulkurven berechnet wird. Diese Mindestanforderungen an das Sandwich und das Elastomer werden bevorzugt auch nach einer Wärmelagerung von 1 h bei 200°C erfüllt.

Die Erfindung betrifft des weiteren Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen, die die folgende Schichtstruktur aufweisen:

- (i) 0,05 mm bis 2 mm Metall,
- (ii) 0,1 mm bis 2 mm Trägermaterial enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte,
- (iii) 0,05 mm bis 2 mm Metall,

wobei man die flüssigen Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte auf das Trägermaterial aufträgt, bevorzugt das Trägermaterial mit den flüssigen Ausgangskomponenten durchtränkt, anschließend das Trägermaterial zwischen den Schichten (i) und (iii) platziert, bevorzugt mit Kontakt zu den Schichten (i) und (iii), und die Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte aushärtet.

Bevorzugt wird man in einem kontinuierlichen Prozess das Trägermaterial enthaltend die Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte und die Schichten (i) und (iii) bevorzugt in eine Bandanlage einführen und in dieser Bandanlage die flüssigen Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zwischen (i) und (iii) umsetzen und anschließend das Verbundelement gegebenenfalls zuschneiden und gegebenenfalls in einer Presse formen.

Dabei kann das Trägermaterial vor dem Auftragen der Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte bevorzugt eine Dicke aufweisen, die größer ist als die Dicke der Schicht (ii). D.h., dass man das Trägermaterial enthaltend die Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditions-
5 produkte vor und/oder während der Umsetzung der Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zwischen den Schichten (i) und (iii) bevorzugt auf die Dicke der Schicht (ii) presst. Durch die ursprünglich größere dicke des Trägermaterials und das anschließende Pressen auf die gewünschte Dicke der Schicht (ii) können die flüssigen Auskomponenten zur Herstellung des Polyurethans in
10 dem Trägermaterial verteilt werden und dadurch das Trägermaterial zumindest partiell, bevorzugt vollständig mit den Ausgangskomponenten durchtränkt werden.

Die Herstellung der Verbundelemente kann somit beispielsweise derart erfolgen, dass das Metall auf einer Doppelbandanlage von Rollen abgerollt und entweder kontinuierlich oder Stücken verarbeitet wird. Bei der Herstellung kann man bevorzugt in einem
15 kontinuierlichen Prozess das Metall der Schichten (i) und (iii), beispielsweise mit einer Breite von üblicherweise 1 m bis 2 m, bevorzugt 1,4 m bis 1,6 m, beispielsweise durch Abrollen von entsprechenden Rollen bevorzugt parallel bevorzugt horizontal bevorzugt mit gleicher Geschwindigkeit in eine Bandanlage einführen. Die Geschwindigkeit, mit
20 der die Metallschichten (i) und (iii) durch die Bandanlage bewegt werden, beträgt bevorzugt 5 m/min bis 20 m/min.

Der Herstellprozess sollte bevorzugt einen konstanten Abstand der beiden Metallschichten gewährleisten. Zwischen die Metallschichten, die die Schichten (i) und (iii)
25 darstellen, wird bevorzugt das Trägermaterial geführt, auf das die Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt, insbesondere das Polyurethan aufgetragen wurden. Das Benetzen oder bevorzugt Durchtränken des Trägermaterials mit den flüssigen Ausgangskomponenten kann mittels üblicher Dosierapparaturen beispielsweise über einen allgemein bekannten Mischkopf erfolgen. Die Austragung der flüssigen Komponenten kann dabei nach beispielweise aus der Herstellung
30 von Sandwichelementen mit Polyurethankern mittels Bandanlagen allgemein bekannten Verfahren und Vorrichtungen erfolgen. Als Dosierapparaturen kommen beispielsweise statisch Mischer, Hoch- und Niederdruckmaschinen, vorzugsweise Hochdruckmaschinen in Betracht. Die Förderleistung kann in Abhängigkeit von der Dicke der
35 Schicht (ii) variiert werden. Um eine vollständige Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) zu gewährleisten, wird die Förderleistung und Fördereinrichtung bevorzugt auf die Bandgeschwindigkeit abgestimmt. Bevorzugt handelt es sich um Niederdruck- oder besonders bevorzugt Hochdruckmaschinen, bevorzugt mit Kolbendosierung, besonders bevorzugt Axialkolbendosierung, wobei bevorzugt der Vorratsbehälter mit Rührwerk und bevorzugt temperierbar ausgestaltet ist und bevorzugt ein Kreislauf Vorratsbehälter-Mischkopf-Vorratsbehälter vorliegt, wobei bevorzugt die Austragsleistung 1 bis
40 30 kg/min beträgt. Die Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-

Polyadditionsprodukte werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, gemischt. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke, bevorzugt aber durch das bei Hochdruckmaschinen übliche Gegenstromprinzip erfolgen, bei dem A- und B-Komponenten-Strahl
5 sich im Mischkopf unter jeweils hohem Druck treffen und vermischen, wobei der Strahl einer jeden Komponente auch geteilt sein kann. Die Reaktionstemperatur, d.h. die Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, beträgt in Abhängigkeit von der Materialdicke üblicherweise > 20°C, bevorzugt 50 bis 150°C. Besonders bevorzugt wird das Ver-
bundelement nach dem Zusammenführen der drei Schichten auf mindestens 100°C,
10 insbesondere zwischen 100 und 150°C beheizt. Dies kann durch einen Ofen oder andere Wärmestrahlung erfolgen. Alternativ kann auch das oben beschriebene Plattenband beheizbar sein.

Das Auftragen der Ausgangskomponenten auf das Trägermaterial kann somit auf ver-
15 schiedene Arten erfolgen:

Polyol- und Isocyanatkomponente können mit Hoch- oder Niederdruckmaschine miteinander vermischt und als Flüssigkeit auf das Trägermaterial aufgetragen werden. Das Auftragen der reaktiven Flüssigkeit kann durch Aufgießen, Versprühen oder Bestreichen erfolgen. Der Mischkopf kann beim Auftragen bevorzugt über das Träger-
20 material oszillieren. Die Ausgangskomponenten können zusätzlich noch mit einer Gießharke verteilt werden. Eine Gießharke ist aus der Herstellung von Hartschaum-Sandwichenelementen wohlbekannt. Bei Bedarf kann außerdem zur Verbesserung der Verteilung der Ausgangskomponenten ein sogenanntes Messer verwendet, das quer zur Laufrichtung des Trägermaterials angeordnet ist und überschüssige Ausgangs-
25 komponenten vom Trägermaterial abstreift. Nach dem Auftragen der reaktiven Flüssigkeit kann auf das Trägermaterial wird dieses wie bereits eingangs dargestellt bevorzugt kontinuierlich in einer Doppelbandanlage zwischen die zwei Metallschichten geführt und der noch nicht ausreagierte Verbund mit Pressen bzw. Rollen auf die gewünschte Dicke des Verbundes gebracht. Wenn mehr als ein Walzenpaar verwendet wird, können die Walzen zueinander jeweils den gleichen oder verschiedene Abstände haben,
30 bevorzugt wird der Abstand der Walzen bei jedem nachfolgenden Walzenpaar kleiner. Zur besseren Umsetzung der reaktiven Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte kann die Bandanlage, bevorzugt Doppelbandanlage einen temperierten Bereich aufweisen. Das Verbundelement kann anschließend in
35 einer Presse geformt, bevorzugt kalt verformt werden.

Die Oberflächen von (i) und (iii) können beschichtet sein oder vor der Herstellung der Verbundelemente zur Reinigung und Erhöhung der Oberflächenrauigkeit aufgeraut werden. Die Oberflächen von (i) und (iii), an die (ii) haften soll, sind bevorzugt frei von
40 anorganischen und/oder organischen Stoffen, die eine Haftung vermindern, beispielsweise Staub, Schmutz, Ölen und Fetten oder allgemein als Formtrennmitteln bekannten Stoffen. Zur Verbesserung der Haftung zwischen Polyurethan und Metall, bei-

spielsweise Stahl kann die Stahloberfläche des weiteren z.B. durch Corona, Beflam-
mung und Beschichtung mit einem Haftvermittler vorbehandelt werden.

5 Geeignete Bandanlagen sind allgemein bekannt, kommerziell erhältlich und beispiels-
weise zur Herstellung von Polyurethanhartschaumsandwichelementen allgemein be-
kannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist beispielhaft in der Figur 1 dargestellt. In dieser
Darstellung haben die Abkürzungen die folgende Bedeutung:

10

1: aufgewickeltes Trägermaterial

2: Trägermaterial

3: flüssige Ausgangskomponenten zur Herstellung des Polyurethans

4: Stahl (Schicht (i))

15

5: Stahl (Schicht (iii))

6: Rollen/Pressen

7: Heizung

20

Das Verformen des Verbundelementes erfolgt bevorzugt, nachdem entweder die flüs-
sigen Ausgangskomponenten zum (ii) Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt ausreagiert
haben oder der Klebevorgang zur Erzeugung der haftenden Verbindung zwischen den
Schichten (i) und (ii) bzw. (ii) und (iii) abgeschlossen ist. Das Formen oder Verformen
des Verbundelementes kann mittels üblicher Pressen bei Temperaturen von 5°C bis
50°C, bevorzugt 10°C bis 35°C erfolgen. Eine Verformung des Verbundelementes bei
25 diesen Temperaturen wird üblicherweise auch "Kaltverformung" genannt. Aufgrund des
elastischen Material als Schicht (ii) sowie der guten Haftung von (ii) an (i) und (iii)
kommt es bei dieser Formung üblicherweise nicht zu einer Ablösung der Schicht (ii)
von (i) oder (iii).

30

Die erfindungsgemäße hergestellten Verbundelemente werden bevorzugt auf ihrer im
Einsatz sichtbaren Oberfläche nach üblichen Verfahren mit allgemein bekannten La-
cken lackiert, wobei ein üblicher Lackaufbau mit Grundierung usw. gewählt werden
kann. Bevorzugt kann man den Lack bei einer Temperatur von mindestens 200°C
trocknen. Gerade bei dieser weiteren Verarbeitung der erfindungsgemäßen Karosse-
rieteile nach der Formung in der Presse zeigt sich der Vorteil des erfindungsgemäßen
35 Systems, da es auch bei hohen Temperaturen stabil ist und eine Verformung des Ver-
bundelementes bei Temperaturen von 200°C vermieden wird.

40

Bevorzugt enthält die Flüssigkeit zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditions-
produkte (a) Isocyanate und (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen. In die-
ser Schrift sind unter den Ausdrücken "Ausgangsstoffe" oder "Ausgangskomponenten"
insbesondere (a) Isocyanate und (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen zu

verstehen, aber gegebenenfalls, soweit sie zum Einsatz kommen, auch (c) Gase, (d) Katalysatoren, (e) Hilfsmittel und/oder (f) Treibmittel.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii), üblicherweise Polyurethane, die gegebenenfalls Harnstoff- und/oder Isocyanuratstrukturen aufweisen können, kann durch allgemein bekannte Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von Treibmitteln (f), gegebenenfalls 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c), (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfsmittel erfolgen. Bevorzugt werden (f) Treibmittel anstelle von (c) Gasen verwendet.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren (d), (e) Hilfsmitteln und/oder (f) Treibmitteln sowie in Abwesenheit von Lösungsmitteln. Unter dem Ausdruck "Lösungsmittel" sind insbesondere allgemein bekannte organische Verbindungen zu verstehen, insbesondere solche, die gegenüber (a) und (b) inert sind und nach Umsetzung von (a) mit (b) aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden, z.B. organische Verbindungen mit einem Siedepunkt bei einem Druck von 1 bar von 50°C bis 170°C.

Die Ausgangsstoffe (a), (b), (c), (d), (e) und (f) in dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Folgenden beispielhaft beschrieben:

Als Isocyanate (a) kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate in Frage, die gegebenenfalls nach allgemein bekannten Verfahren biuretisiert und/oder isocyanuratisiert worden sein können. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylendiisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylendiisocyanat-1,5, Tetramethylendiisocyanat-1,4, Lysinesterdiisocyanate (LDI), Hexamethylendiisocyanat-1,6 (HDI), Cyclohexan-1,3- und/oder 1,4-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und/oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Isocyanate. Außerdem können Ester-, Harnstoff-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretdion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt werden 2,4'-, 2,2'- und/oder 4,4'-MDI und/oder Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate einge-

setzt, besonders bevorzugt Mischungen enthaltend Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate und mindestens eines der MDI-Isomere.

- 5 Als (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, die als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen und üblicherweise ein Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol aufweisen, z.B. Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polymerpolyole, Polyetherpolyalkohole, Polyesterpolyalkohole, Polythioether-polyole, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Diese Verbindungen weisen üblicherweise eine Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 2 bis 6 und ein Molekulargewicht von 400 bis 8000 auf und sind dem Fachmann allgemein bekannt.
- 10
- 15 Beispielsweise kommen als Polyetherpolyalkohole, die nach bekannter Technologie durch Anlagerung von Alkylenoxiden, beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid an übliche Startersubstanzen erhältlich sind. Als Startersubstanzen können beispielsweise bekannte aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder
- 20 aromatische Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Hydroxylgruppen und/oder mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Aminogruppen enthalten. Beispielsweise können als Startersubstanzen Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Zucker, beispielsweise Saccharose, Pentaerythrit,
- 25 Sorbitol, Ethylendiamin, Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2-(Ethylamino)ethylamin, 3-(Methylamino)propylamin, Diethylentrimamin, Dipropylentriamin und/oder N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin eingesetzt werden.
- 30 Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen.
- 35
- Als Polymerpolyole, einer speziellen Klasse der Polyetherpolyole, können allgemein aus der Polyurethanchemie bekannte Verbindungen eingesetzt werden, bevorzugt Styrol-Acrylnitril-Pfropfpolyole. Gerade der Einsatz von Polymerpolyolen kann den Schrumpfung des Polyisocyanat-Polyadditionsproduktes, beispielsweise des Polyurethans
- 40 deutlich vermindern und somit zu einer verbesserten Haftung von (ii) an (i) und (iii) führen. Gegebenenfalls können als weiteren Maßnahmen, den Schrumpfung zu verringern, bevorzugt Treibmittel (f) und/oder Gase (c) eingesetzt werden.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000 und insbesondere 600 bis 1500.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente werden bevorzugt unter Verwendung von Polyetherpolyalkoholen als Komponente (b) zur Umsetzung mit den Isocyanaten hergestellt, zweckmäßigerweise solche mit einer mittleren Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 1,5 bis 8, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2,5 bis 4 und einem Molekulargewicht von 400 bis 8000.

Die Verwendung von Polyetherpolyalkoholen bietet erhebliche Vorteile durch eine verbesserte Stabilität der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte gegen eine hydrolytische Spaltung und aufgrund der geringeren Viskosität, jeweils im Vergleich mit Polyesterpolyalkoholen. Die verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse ist insbesondere bei einem Einsatz im Automobilaußenbereich vorteilhaft. Die geringere Viskosität der Polyetherpolyalkohole und der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) enthaltend die Polyetherpolyalkohole ermöglicht eine einfachere Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) mit der Reaktionsmischung zur Herstellung der Verbundelemente.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren zusätzlich zu den genannten Verbindungen mit einem üblichen Molekulargewicht von 400 bis 8000 gegebenenfalls Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <400 als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 60 bis 300 auf. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle und/oder Diamine wie z.B. Diethyltoluendiamin und/oder 3,5-Dimethylthio-2,4-toluenediamin.

5 Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), zum Einsatz.

10 Mit dem Einsatz von Amin-gestarteten Polyetherpolyalkoholen kann zudem das Durchhärteverhalten von der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) verbessert werden. Bevorzugt werden die Verbindungen (b), wie auch die anderen Komponenten zur Herstellung von (ii), mit einem möglichst geringen Gehalt an Wasser eingesetzt, um die Bildung von Kohlendioxid durch Reaktion des Wassers mit Isocyanatgruppen zu vermeiden.

15 Die in den Isocyanat- und Polyolkomponenten verwendeten Substanzen haben üblicherweise unterschiedliche Funktionalitäten. Alle Substanzen mit einer Funktionalität von größer als zwei bewirken eine chemische Vernetzung des Polyisocyanat-Polyadditionsproduktes (ii). Die mittlere Molmasse zwischen zwei chemischen Vernetzungsstelle einer Polymerkette (Mc-Wert) kann z.B. nach PJ Flory, Polym. J. 17, 1 (1985) aus den Funktionalitäten und Massenanteilen der Einsatzstoffe berechnet werden. Zur Erfüllung der beschriebenen mechanischen Eigenschaften des Polyisocyanat-Polyadditionsproduktes (ii) wird die chemische Gesamtvernetzung, bevorzugt von der (a) Isocyanat- und (b) Polyolkomponente bevorzugt so eingestellt werden, dass sich ein Mc-Wert zwischen 900 und 2000 g/mol ergibt. Bevorzugt sind somit Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, bei den der Mc-Wert, bevorzugt berechnet nach PJ Flory, 20 Polym. J. 17, 1 (1985), zwischen 900 g/mol und 2000 g/mol beträgt.

30 Als Komponente (c) zur Herstellung von (ii) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die einen Siedepunkt bei einem Druck von 1 bar von kleiner (d.h. bei niedrigeren Temperaturen als) -50°C aufweisen, beispielsweise Luft, Kohlendioxid, Stickstoff, Helium und/oder Neon. Bevorzugt wird Luft eingesetzt. Die Komponente (c) ist bevorzugt gegenüber der Komponente (a), besonders bevorzugt gegenüber den Komponenten (a) und (b) inert, d.h. eine Reaktivität des Gases gegenüber (a) und (b) ist kaum, bevorzugt nicht nachzuweisen. Der Einsatz des Gases (c) unterscheidet sich grundlegend von dem Einsatz üblicher Treibmittel zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen. Während übliche Treibmittel (f) flüssig eingesetzt werden oder im Falle der gasförmigen physikalischen Treibmittel in der Polyol-Komponente bis zu einem geringen Prozentsatz löslich sind) und während der Umsetzung entweder aufgrund der Wärmeentwicklung verdampfen oder aber im Falle des Wassers aufgrund der Reaktion mit den Isocyanatgruppen gasförmiges Kohlendioxid entwickeln, wird in 35 der vorliegenden Erfindung die Komponente (c) bevorzugt bereits gasförmig als Aerosol beispielsweise in der Polyolkomponente eingesetzt.

Als Katalysatoren (d) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wobei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt
5 eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, verwendet wird. Beispielsweise können folgende Verbindungen verwendet werden: Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-
10 ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethyl-
15 aminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazine, z.B. N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinndiethylhexoat, Dibutylzinndilaurat und/oder Dibutyl-dilaurylzinnmercaptid, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide,
20 wie Natriumhydroxid, Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, und/oder Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.

Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, die Herstellung von (ii) in Gegenwart von (d)
25 durchzuführen, um die Reaktion zu beschleunigen.

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) können gegebenenfalls (e) Hilfsmittel einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Füllstoffe, oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel,
30 Hydrolyseschutzmittel, fungistatische, bakteriostatisch wirkende Substanzen und Schaumstabilisatoren.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls
35 auch geeignet sind, die Struktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsäures Diethanolamin, ricinolsäures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und
40 Ricinolsäure. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), angewandt.

Geeignete Flammschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlor-ethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handels-
5 übliche halogenhaltige Flammschutzpolyole. Außer den bereits genannten halogen-
substituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammschutz-
mittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoni-
umpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z.B.
10 Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie z.B. Ammo-
niumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammonium-
polyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester
zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-polyadditionsprodukte verwendet wer-
den. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugs-
weise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammschutzmittel, bezogen auf das Gewicht
15 der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, zu ver-
wenden.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekann-
ten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwer-
20 rungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschich-
tungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische
Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Ser-
pentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Alumi-
niumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anor-
25 ganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise
verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bari-
umsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Minera-
lien wie Wollastonit, Metall- und Glasfasern geringer Länge. Als organische Füllstoffe
kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienyl-
30 harze und Pfpfropolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyu-
rethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen
Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und or-
ganischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden.

35 Bevorzugt setzt man bei der Herstellung von (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen
auf das Gewicht von (ii), als (e) Hilfsmittel ein. Als Füllstoffe verwendet man bevorzugt
Talkum, Kaolin, Calciumcarbonat, Schwerspat, Glasfasern und/oder Mikroglaskugeln.
Die Größe der Partikel der Füllstoffe ist bevorzugt so zu wählen, daß das Eintragen der
Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) nicht behindert
40 wird. Besonders bevorzugt weisen die Füllstoffe Partikelgrößen von < 0,5 mm auf. Die
Füllstoffe können aber auch als interne Abstandhalter eingesetzt werden. In diesem
Fall haben die Füllstoffe einen Durchmesser, der der Dicke der Schicht (ii) entspricht.

In diesem Fall werden bevorzugt nur kleinere Mengen an Füllstoff von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von (ii), eingesetzt, um ein Verkleben, Verklumpen oder eine Agglomeration von mehreren Füllstoffpartikeln zu vermeiden.

- 5 Die Füllstoffe werden bevorzugt in Mischung mit der Polyolkomponente bei der Umsetzung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt.

Die Füllstoffe können dazu dienen, den im Vergleich beispielsweise zum Stahl größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zu verringern und damit dem des Stahls anzupassen. Dies für einen nachhaltig festen
10 Verbund zwischen den Schichten (i), (ii) und (iii) besonders vorteilhaft, da damit geringere Spannungen zwischen den Schichten bei thermischer Belastung auftreten.

Bevorzugt werden zur Herstellung von (ii) als (e) übliche Schaumstabilisatoren eingesetzt, die kommerziell erhältlich und dem Fachmann allgemein bekannt sind, beispielsweise allgemein bekannte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymere, z.B. Tegostab 2219 der Firma Goldschmidt. Der Anteil an diesen Schaumstabilisatoren bei der Herstellung von (ii) beträgt bevorzugt 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der
15 zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (b), (e) und gegebenenfalls (d). Der Einsatz dieser Schaumstabilisatoren bewirkt, dass die Komponente (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) stabilisiert wird.

Als Treibmittel (f) können aus der Polyurethanchemie allgemein bekannte Treibmittel
25 eingesetzt werden, beispielsweise physikalische und/oder chemische Treibmittel. Derartige physikalische Treibmittel weisen im allgemeinen einen Siedepunkt bei einem Druck von 1 bar von größer (d.h. bei höheren Temperaturen als) -50°C , bevorzugt -50°C bis 49°C auf. Beispiele für physikalische Treibmittel sind z.B. FCKW, HFCKW, HFKW, aliphatische Kohlenwasserstoffe, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, jeweils
30 beispielsweise mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Gemische dieser Stoffe, beispielsweise Trichlorfluormethan (Siedepunkt 24°C), Chlordifluormethan (Siedepunkt $-40,8^{\circ}\text{C}$), Dichlorfluorethan (Siedepunkt 32°C), Chlordifluorethan (Siedepunkt $-9,2^{\circ}\text{C}$), Dichlortrifluorethan (Siedepunkt $27,1^{\circ}\text{C}$), Terafluorethan (Siedepunkt $-26,5^{\circ}\text{C}$), Hexafluorbutan (Siedepunkt $24,6^{\circ}\text{C}$), iso-Pentan (Siedepunkt 28°C), n-Pentan (Siedepunkt 36°C), Cyclopentan (Siedepunkt 49°C).
35

Als chemische Treibmittel, d.h. Treibmittel die aufgrund einer Reaktion, beispielsweise mit Isocyanatgruppen, gasförmige Produkte bilden, kommen beispielsweise Wasser, Hydratwasser haltige Verbindungen, Carbonsäuren, tert.-Alkohole, z.B. t-Butanol, Carbamate, beispielsweise die in der Schrift EP-A 1000955, insbesondere auf den Seiten
40 2, Zeilen 5 bis 31 sowie Seite 3, Zeilen 21 bis 42 beschrieben Carbamate, Carbonate, z.B. Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Guanidin-

carbamate in Betracht. Bevorzugt werden als Treibmittel (f) Wasser und/oder Carbamate eingesetzt. Bevorzugt werden die Treibmittel (f) in einer Menge eingesetzt, die ausreicht, um die bevorzugte Dichte von (ii) von 800 bis 1200 kg/m³ zu erhalten. Dies kann mit einfachen Routineexperimenten, die dem Fachmann allgemein geläufig sind, ermittelt werden. Besonders bevorzugt werden die Treibmittel (f) in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, eingesetzt. Geringe Mengen an Treibmittel werden bevorzugt dann verwendet, wenn bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsprozess ein Innendruck gegen die Pressen bzw. Rollen der Bandanlage aufgebaut werden soll.

Das Gewicht von (ii) entspricht per Definition dem Gewicht der zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d), (e) und/oder (f).

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Isocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Isocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b) und gegebenenfalls (f) 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1 bis 1,05 : 1, beträgt. Falls (ii) zumindest teilweise Isocyanatgruppen gebunden enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1, angewandt.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden üblicherweise nach dem one shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren, beispielsweise mit Hilfe statischer Mischung oder der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik hergestellt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), gegebenenfalls die Treibmittel (f) und gegebenenfalls die Katalysatoren (d) und/oder Hilfsmittel (e) in der Komponente (A) (Polyolkomponente) zu vereinigen und bevorzugt innig miteinander zu vermischen und als Komponente (B) die Isocyanate (a) zu verwenden.

Die Komponente (c) kann der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (f), (d) und/oder (e) zugeführt werden, und/oder den einzelnen, bereits beschriebenen Komponenten (a), (b), (A) und/oder (B). Die Komponente, die mit (c) gemischt wird, liegt üblicherweise flüssig vor. Bevorzugt wird die Komponenten in die Komponente (b) gemischt.

Das Mischen der entsprechenden Komponente mit (c) kann nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann (c) durch allgemein bekannte Beladungsein-

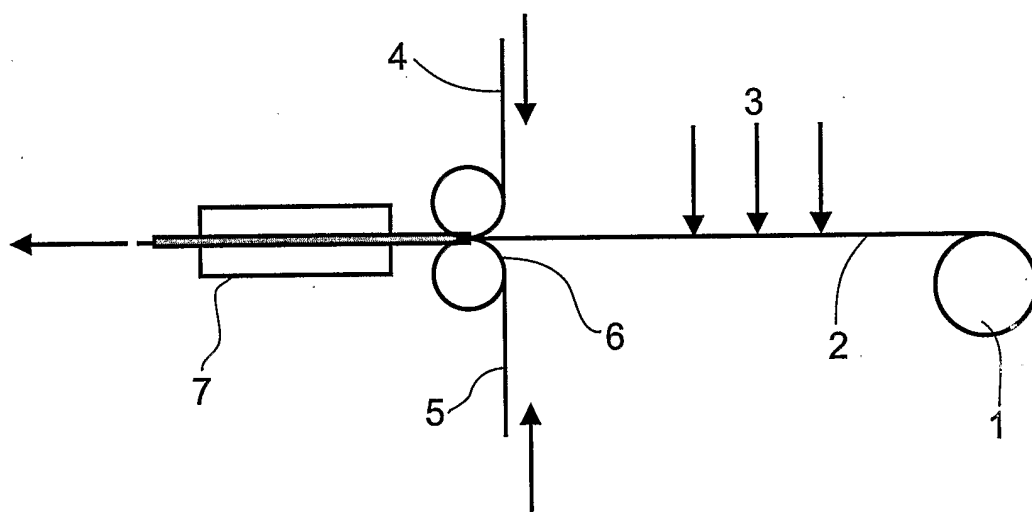
- richtungen, beispielsweise Luftbeladungseinrichtungen, bevorzugt unter Druck, beispielsweise aus einem Druckbehälter oder durch einen Kompressor komprimiert, z.B. durch eine Düse der entsprechenden Komponente zugeführt werden. Bevorzugt erfolgt eine weitgehende Durchmischung der entsprechenden Komponenten mit (c), so dass
- 5 Gasblasen von (c) in der üblicherweise flüssigen Komponente bevorzugt eine Größe von 0,0001 bis 10, besonders bevorzugt 0,0001 bis 1 mm aufweisen. Der Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) kann in der Rücklaufleitung der Hochdruckmaschine mit allgemein bekannten Messgeräten über die Dichte der Reaktionsmischung bestimmt werden. Die Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung kann über
- 10 eine Kontrolleinheit bevorzugt automatisch auf der Grundlage dieser Dichte reguliert werden. Die Komponentendichte kann während der üblichen Zirkulation des Materials in der Maschine auch bei sehr niedriger Zirkulationsgeschwindigkeit online bestimmt und reguliert werden.
- 15 Der Verbund ist durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:
Das Verbundelement ist wesentlich leichter als eine Stahlplatte mit vergleichbarer Steifigkeit. Tiefziehen, Verformen, Pressen oder Biegen des Verbundes führt zu keinen Delaminationen oder Knicken auf der Außenseite. Ein Bauteil aus dem Verbundelement bleibt auch nach einer Wärmelagerung von 1 h bei 200 °C dimensionsstabil. Der
- 20 Verbund führt im Vergleich zu Metall zu einer verbesserten Vibrations- und Geräuschdämmung. Zur verbesserten Geräuschdämmung können auch Füllstoffe wie Ruß, Calciumcarbonat, Talk oder Mika zu einer oder mehreren Polymerschichten hinzugegeben werden. Der Verbund hat ein verbessertes Energieabsorptionsvermögen bei Zusammenstößen als Metall. Der Verbund hat eine verbesserte Isolationswirkung gegen hohe
- 25 und tiefe Temperaturen als Metall.

Patentansprüche

1. Verbundelemente, die die folgende Schichtstruktur aufweisen:
 - (i) 0,05 mm bis 2 mm Metall,
 - 5 (ii) 0,1 mm bis 2 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, die in einem Trägermaterial vorliegen,
 - (iii) 0,05 mm bis 2 mm Metall.
2. Verbundelemente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht
10 (ii) eine Dichte von 800 bis 1600 kg/m³ aufweist.
3. Verbundelemente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht
(ii) eine Bruchdehnung nach DIN EN ISO 527 von größer 30 % aufweist.
- 15 4. Verbundelemente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht
(ii) eine Haftung an die Schicht (i) und/oder (iii) im T-Peel-Test von mindestens
30 N/cm aufweist.
5. Verbundelemente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht
20 (ii) eine Glastemperatur von größer 75°C aufweist.
6. Verbundelemente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei
dem Trägermaterial um faserige und/oder poröse Materialien handelt.
- 25 7. Verbundelemente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei
den Trägermaterialien um pflanzliche Fasern, Kunststofffasern und/oder Glasfasern
handelt.
8. Automobiltüren, Kotflügel, Automobildächer, Motorhauben von Automobilen,
30 Heckklappen von Automobilen, Außenhaut von Flugzeugen auf der Basis von
Verbundelementen gemäß Anspruch 1.
9. Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen, die die folgende Schichtstruktur
35 aufweisen:
 - (i) 0,05 mm bis 2 mm Metall,
 - (ii) 0,1 mm bis 2 mm Trägermaterial enthaltend Polyisocyanat-
Polyadditionsprodukte,
 - (iii) 0,05 mm bis 2 mm Metall,
40
dadurch gekennzeichnet, dass man die flüssigen Ausgangskomponenten zur
Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte auf das Trägermaterial auf-

trägt, anschließend das Trägermaterial zwischen den Schichten (i) und (iii) platziert und die Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte aushärtet.

- 5 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem kontinuierlichen Prozess das Trägermaterial enthaltend die Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte und die Schichten (i) und (iii) in eine Bandanlage einführt und in dieser Bandanlage die flüssigen Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte
10 zwischen (i) und (iii) umsetzt und anschließend das Verbundelement gegebenenfalls zuschneidet und gegebenenfalls in einer Presse formt.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial vor dem Auftragen der Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eine Dicke aufweist, die größer ist als die
15 Dicke der Schicht (ii).
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man das Trägermaterial enthaltend die Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte vor und/oder während der Umsetzung der Ausgangskomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte
20 zwischen den Schichten (i) und (iii) auf die Dicke der Schicht (ii) presst.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B32B11/00 B32B11/08 B63B3/14 B63B5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B32B B63B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/43954 A (BASF AG ; MERTES JUERGEN (DE)) 6 June 2002 (2002-06-06) claim 1 page 13, line 44 - page 14, line 19	1,9
A	WO 02/16460 A (BASF AG ; FORSTER HEINZ (DE); HEFNER MATTHIAS (DE); KNOBLAUCH GEORG (D) 28 February 2002 (2002-02-28) claim 1	1
A	WO 99/64234 A (BASF AG ; FORSTER HEINZ (DE); RANK MATHAEUS (DE); BARTZ THOMAS (DE); K) 16 December 1999 (1999-12-16) claim 1	1
----- -/--		

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 12 November 2004	Date of mailing of the international search report 22/11/2004
--	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hillebrand, G
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009571

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/58333 A (FERN INVESTMENTS LTD; INTELLIGENT ENGINEERING BAHAMA; KENNEDY STEPHEN) 18 November 1999 (1999-11-18) claim 1 -----	1
A	WO 99/64233 A (BASF AG ; FORSTER HEINZ (DE); RANK MATHAEUS (DE); BARTZ THOMAS (DE); K) 16 December 1999 (1999-12-16) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009571

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0243954 A	06-06-2002	DE 10058982 A1	29-05-2002
		AU 3319402 A	11-06-2002
		WO 0243954 A1	06-06-2002
		EP 1339544 A1	03-09-2003
WO 0216460 A	28-02-2002	DE 10041162 A1	07-03-2002
		AU 9546601 A	04-03-2002
		BR 0113380 A	15-07-2003
		CA 2420115 A1	28-02-2002
		CN 1447826 T	08-10-2003
		WO 0216460 A1	28-02-2002
		EP 1315768 A1	04-06-2003
		JP 2004506556 T	04-03-2004
		NO 20030783 A	19-02-2003
		US 2003148080 A1	07-08-2003
		WO 9964234 A	16-12-1999
CN 1142851 C	24-03-2004		
DE 59902134 D1	29-08-2002		
DK 1094938 T3	02-09-2002		
WO 9964234 A1	16-12-1999		
EP 1094938 A1	02-05-2001		
JP 2002517338 T	18-06-2002		
NO 20006151 A	04-12-2000		
US 6770374 B1	03-08-2004		
WO 9958333 A	18-11-1999	US 6050208 A	18-04-2000
		AU 747374 B2	16-05-2002
		AU 3723299 A	29-11-1999
		BG 64043 B1	28-11-2003
		BG 104922 A	29-06-2001
		BR 9910293 A	16-01-2001
		CA 2330275 A1	18-11-1999
		CN 1328502 T	26-12-2001
		EE 200000687 A	15-04-2002
		EP 1089875 A1	11-04-2001
		WO 9958333 A1	18-11-1999
		HR 20000759 A1	31-08-2001
		HU 0102151 A2	28-10-2001
		ID 26777 A	08-02-2001
		IL 139375 A	08-02-2004
		JP 2002514532 T	21-05-2002
		NO 20005640 A	08-11-2000
		NZ 507747 A	25-10-2002
		PL 343826 A1	10-09-2001
		RU 2220851 C2	10-01-2004
SK 16652000 A3	11-06-2001		
TR 200003259 T2	21-03-2001		
ZA 200006263 A	30-05-2001		
WO 9964233 A	16-12-1999	DE 19825085 A1	09-12-1999
		CN 1304356 T	18-07-2001
		WO 9964233 A1	16-12-1999
		EP 1093410 A1	25-04-2001
		JP 2002517337 T	18-06-2002
		NO 20006150 A	04-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009571

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B32B11/00 B32B11/08 B63B3/14 B63B5/24		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B32B B63B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/43954 A (BASF AG ; MERTES JUERGEN (DE)) 6. Juni 2002 (2002-06-06) Anspruch 1 Seite 13, Zeile 44 - Seite 14, Zeile 19	1,9
A	WO 02/16460 A (BASF AG ; FORSTER HEINZ (DE); HEFNER MATTHIAS (DE); KNOBLAUCH GEORG (D) 28. Februar 2002 (2002-02-28) Anspruch 1	1
A	WO 99/64234 A (BASF AG ; FORSTER HEINZ (DE); RANK MATHAEUS (DE); BARTZ THOMAS (DE); K) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) Anspruch 1	1
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. November 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 22/11/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009571

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99/58333 A (FERN INVESTMENTS LTD; INTELLIGENT ENGINEERING BAHAMA; KENNEDY STEPHEN) 18. November 1999 (1999-11-18) Anspruch 1	1
A	WO 99/64233 A (BASF AG ; FORSTER HEINZ (DE); RANK MATHAEUS (DE); BARTZ THOMAS (DE); K) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) Anspruch 1	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009571

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0243954	A	06-06-2002	DE 10058982 A1 29-05-2002
			AU 3319402 A 11-06-2002
			WO 0243954 A1 06-06-2002
			EP 1339544 A1 03-09-2003
WO 0216460	A	28-02-2002	DE 10041162 A1 07-03-2002
			AU 9546601 A 04-03-2002
			BR 0113380 A 15-07-2003
			CA 2420115 A1 28-02-2002
			CN 1447826 T 08-10-2003
			WO 0216460 A1 28-02-2002
			EP 1315768 A1 04-06-2003
			JP 2004506556 T 04-03-2004
			NO 20030783 A 19-02-2003
			US 2003148080 A1 07-08-2003
WO 9964234	A	16-12-1999	DE 19825083 A1 09-12-1999
			CN 1142851 C 24-03-2004
			DE 59902134 D1 29-08-2002
			DK 1094938 T3 02-09-2002
			WO 9964234 A1 16-12-1999
			EP 1094938 A1 02-05-2001
			JP 2002517338 T 18-06-2002
			NO 20006151 A 04-12-2000
			US 6770374 B1 03-08-2004
WO 9958333	A	18-11-1999	US 6050208 A 18-04-2000
			AU 747374 B2 16-05-2002
			AU 3723299 A 29-11-1999
			BG 64043 B1 28-11-2003
			BG 104922 A 29-06-2001
			BR 9910293 A 16-01-2001
			CA 2330275 A1 18-11-1999
			CN 1328502 T 26-12-2001
			EE 200000687 A 15-04-2002
			EP 1089875 A1 11-04-2001
			WO 9958333 A1 18-11-1999
			HR 20000759 A1 31-08-2001
			HU 0102151 A2 28-10-2001
			ID 26777 A 08-02-2001
			IL 139375 A 08-02-2004
			JP 2002514532 T 21-05-2002
			NO 20005640 A 08-11-2000
			NZ 507747 A 25-10-2002
			PL 343826 A1 10-09-2001
			RU 2220851 C2 10-01-2004
SK 16652000 A3 11-06-2001			
TR 200003259 T2 21-03-2001			
ZA 200006263 A 30-05-2001			
WO 9964233	A	16-12-1999	DE 19825085 A1 09-12-1999
			CN 1304356 T 18-07-2001
			WO 9964233 A1 16-12-1999
			EP 1093410 A1 25-04-2001
			JP 2002517337 T 18-06-2002
			NO 20006150 A 04-12-2000