



(10) **DE 11 2008 000 525 B4 2022.08.04**

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2008 000 525.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2008/053061**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2008/113751**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.03.2008**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **25.09.2008**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **04.08.2022**

(51) Int Cl.: **C08G 18/32 (2006.01)**
C08G 18/66 (2006.01)
B32B 5/20 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
07104380.6 19.03.2007 EP

(73) Patentinhaber:
BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
**Pörtl, Jörg, 49448 Lemförde, DE; Schürer, Klaus,
85229 Markt Indersdorf, DE; Fader, Michael, 49074
Osnabrück, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

| | | |
|-----------|-------------------|-----------|
| DE | 21 41 615 | A |
| WO | 86/ 06 387 | A1 |

(54) Bezeichnung: **Polyurethansysteme für die Herstellung von Polyurethan-Sandwichteilen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Sandwichteilen, wobei man

- i. eine Kernschicht und zumindest eine Verstärkungsfaserschicht vorlegt,
- ii. eine Polyurethanreaktionsmischung auf die Verstärkungsfaserschicht auf trägt,
- iii. das Teil aus ii. in eine Form gibt, dem Teil aus ii durch Kompression der Kernschicht in der Form eine dreidimensionale Form gibt und die Polyurethanreaktionsmischung aushärtet
- iv. das Formteil aus der Form entnimmt und gegebenenfalls nacharbeitet, wobei die Polyurethanreaktionsmischung erhältlich ist durch Vermischen von
 - a) Polyisocyanaten
 - b) mindestens eine mit Isocyanat reaktive Verbindung,
 - c) mindestens einen Reaktivkettenverlängerer mit zumindest zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, wobei zumindest eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe eine freie, primäre NH₂-Gruppe ist,
 - d) mindestens einem Katalysator und
 - e) gegebenenfalls weiteren Additiven.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Polyurethansystems zur Herstellung von Polyurethan-Sandwichteilen, enthaltend (a) Polyisocyanate, (b) mindestens eine mit Isocyanat reaktive Verbindung, (c) mindestens einen Reaktivkettenverlängerer mit zumindest zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, wobei zumindest eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe eine freie, primäre NH₂-Gruppe ist, (d) mindestens einem Katalysator und (e) gegebenenfalls weitere Additive. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Sandwichteilen und Polyurethan-Sandwichteile, erhältlich nach einem solchen Verfahren.

[0002] Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

[0003] Polyurethan-Sandwichteile sind seit langem bekannt. Diese werden hergestellt, in dem eine Kernschicht mit einer Verstärkungsschicht bedeckt wird. Auf dieses sogenannte Sandwich-Halbzeug wird eine Polyurethanreaktionsmischung einseitig, vielfach auch zweiseitig, vorzugsweise durch Aufsprühen, aufgebracht. Anschließend wird das mit der Polyurethanreaktionsmischung bedeckte Teil, das Roh-Sandwichteil, in eine Form gegeben, worin die Polyurethanreaktionsmischung zum Polyurethan ausgehärtet wird. Dann wird das so erhaltene Polyurethan-Sandwichteil entformt.

[0004] Häufig wird in der Form nicht nur die Polyurethanreaktionsmischung ausgehärtet, sondern das Polyurethan-Sandwichteil erhält auch eine dreidimensionale Form, beispielsweise durch Kompression der Kernschicht. Dabei ist es erforderlich, dass die Polyurethanreaktionsmischung erst in der Form aushärtet, da ansonsten eine Dreidimensionale Formgebung nicht möglich ist. Insbesondere im Bereich der Ränder solcher komprimierter Bereiche kann die Kernschicht durch Polyurethan nur abgedichtet werden, wenn nach der Kompression noch ausreichend fließfähige Polyurethanreaktionsmischung vorhanden ist, um diese Bereiche abzudecken.

[0005] Problematisch am bekannten Verfahren ist, dass die Polyurethanreaktionsmischung vor dem Einbringen des Roh-Sandwichteils in die Form dazu neigt, zu verlaufen bzw. abzutropfen. Auch in der Form, insbesondere in Bereichen, in denen die Kernschicht komprimiert wird, führt übermäßiges Verlaufen zur Ausbildung schlecht ausgeprägter Kanten.

[0006] Um ein Abtropfen und ein übermäßiges Verlaufen zu verhindern und dennoch eine ausreichende Beladung des Sandwich-Halbzeugs mit Polyurethanreaktionsmischung zu gewährleisten, wird die Polyurethanreaktionsmischung vor der Auftragung auf die Kernschicht mit einem technischen Gas, beispielsweise Luft oder Kohlendioxid, beladen. Nach dem Auftragen einer mit Gas beladenen Reaktionsmischung expandiert das Gas, wodurch ein Verlaufen und Abtropfen verhindert wird. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in DE 10 2004 030 196 beschrieben.

[0007] Ein Verfahren, bei dem eine Polyurethanreaktionsmischung mit einem Gas beladen wird, erfordert allerdings einen hohen apparativen Aufwand. So müssen Gasflaschen angeschafft und gewartet werden und die Reaktionsmischung bzw. deren Ausgangsprodukte müssen in einem gesonderten Verfahrensschritt mit Gas beladen werden. Darüber hinaus ist es für manche Anwendungen vorteilhaft, wenn das Polyurethan im Polyurethan-Sandwichteil nicht geschäumt ist.

[0008] WO86/06387 betrifft eine sprühbare Beschichtungszusammensetzung, die durch Sprühen in eine offene Form erhalten wird (s. Beispiel 1, Abstract, Anspruch 1). Dabei zeichnet sich diese Beschichtungszusammensetzung dadurch aus, dass diese schnell zu einer kompakten Coating-Schicht aushärtet und exzellenten Glanz aufweist.

[0009] DE2141615 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffverbundstoffen aus Polyurethan, indem mindestens zwei noch nicht final ausgehärtete Schaumstoffe verpresst und anschließend bei erhöhter Temperatur final zu Schaumstoffverbunden mit gegenüber dem Ausgangsschaumstoff erhöhten Dichten ausgehärtet werden.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Polyurethansystem zur Herstellung von Polyurethan-Sandwichteilen zu liefern, das die Herstellung von Polyurethan-Sandwichteilen mit einem geringeren technischen Aufwand ermöglicht, wobei dennoch ein Abtropfen und übermäßiges Verlaufen der Reaktionsmischung verhindert bzw. vermindert wird. Weiter war es Aufgabe, ein solches Polyurethansystem zu liefern, das nach dem Herstellen der Reaktionsmischung eine lange offene Zeit aufweist, um im Formgebungsverfahren die Ränder der komprimierten Bereiche abzudecken.

[0011] Diese Aufgabe wird durch die Verwendung eines Polyurethansystems, enthaltend (a) Polyisocyanate, (b) mindestens eine mit Isocyanat reaktive Verbindung, (c) mindestens einen Reaktivkettenverlängerer mit zumindest zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, wobei zumindest eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe eine freie, primäre NH_2 -Gruppe ist, (d) mindestens einem Katalysator und (e) gegebenenfalls weitere Additive zur Herstellung von Polyurethan-Sandwichteilen, gelöst.

[0012] Dabei ist im Rahmen der Erfindung unter einem Polyurethansystem ein System, bestehend aus mindestens zwei Komponenten, zu verstehen, wobei beim Vermischen der Komponenten die erfindungsgemäße Polyurethanreaktionsmischung erhalten wird. Dabei werden häufig die Komponenten (b) bis (e) zu einer sogenannten Polyolkomponente vereinigt und die Komponente (a) als Isocyanatkomponente bezeichnet.

[0013] Als Polyisocyanate werden vorzugsweise aromatische Isocyanate verwendet. Vorzugsweise werden aromatische Isocyanate der allgemeinen Formel $\text{R}(\text{NCO})_z$ eingesetzt, wobei R ein polyvalenter organischer Rest ist, der einen Aromaten aufweist, und z eine ganze Zahl von mindestens 2 ist. Beispiele hierfür sind 4,4'-Diisocyanatobenzol, 1,3-Diisocyanato-o-xylol, 1,3-Diisocyanato-p-xylol, 1,3-Diisocyanato-m-xylol, 2,4-Diisocyanato-1-chlorobenzol, 2,4-Diisocyanato-1-nitrobenzol, 2,5-Diisocyanato-1-nitrobenzol, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Mischungen aus 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 1,5-Naphthalin-diisocyanat, 1-Methoxy-2,4-phenylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, und 3,3'-Dimethyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat; Triisocyanate, wie 4,4',4"-Triphenylmethantriisocyanat und 2,4,6-Toluoltriisocyanat, und Tetraisocyanate, wie 4,4'-Dimethyl-2,2'-5,5'-diphenylmethantetraisocyanat. Besonders bevorzugt sind Toluoldiisocyanate, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat, sowie Derivate und Mischungen davon.

[0014] Bevorzugt verwendet werden höherkernige Isocyanate verwendet, besonders bevorzugt Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat, auch als Polymer-MDI bezeichnet. Dabei können diese auch vor Verwendung mit Polyetherolen oder Polyesterolen zu Isocyanatprepolymeren prepolymerisiert werden, um spezielle Eigenschaften einzustellen. Weiter ist die Verwendung von Roh-MDI möglich.

[0015] Insbesondere werden Umsetzungsprodukte von Polymer-MDI und Polyesterolen, wie unter (b) beschrieben, als modifiziertes, multivalentes Isocyanat eingesetzt. Die Isocyanatkomponente weist dabei Funktionalitäten von 1,2 bis 3,0, bevorzugt 1,5 bis 3,0, besonders bevorzugt 2,0 bis 2,8, auf.

[0016] Als mit Isocyanat reaktive Verbindung (b) kann jede bei der Polyurethanherstellung verwendbare Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird als mit Isocyanat reaktive Verbindung (b) ein Polyetherpolyol, ein Polyesterpolyol, eine aminfunktionalisierte Verbindungen oder Mischungen daraus eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Polyetherpolyole.

[0017] Geeignete Polyetherpolyole können nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkalialkoholaten, wie Natrium-methylat, Natrium- oder Kaliummethylat, oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid und Borfluorid-Etherat, oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt werden. Weiter können als Katalysatoren auch Multimetallcyanidverbindungen, sogenannte DMC-Katalysatoren, eingesetzt werden.

[0018] Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2-bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

[0019] Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylen-diamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamine, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan.

[0020] Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie Ethanolamin, Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Triethanolamin und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- bis achtwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylol-propan, Pentaerytrit, Glucose, Fructose und Saccharose.

[0021] Die Polyetherpolyole, vorzugsweise Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylenpolyole, besitzen eine gemittelte Funktionalität von 1,5 bis 5,0, bevorzugt von 1,8 bis 4,2 und insbesondere von 2,0 bis 3,5 und zahlungemittelte Molekulargewichte von vorzugsweise 32 bis 1500, besonders bevorzugt 60 bis 1000 und insbesondere 60 bis 800.

[0022] Die unterschiedlichen Funktionalitäten werden dabei bevorzugt durch die Verwendung unterschiedlicher Starter erhalten.

[0023] Als Polyole eignen sich ferner polymermodifizierte Polyole, vorzugsweise polymermodifizierte Polyesterole oder Polyetherole, besonders bevorzugt Pfropf-Polyetherole. Hierbei handelt es sich um ein sogenanntes Polymerpolyol, welches üblicherweise einen Gehalt an, bevorzugt thermoplastischen, Polymeren von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% und insbesondere 18 bis 22 Gew.-%, aufweist. Diese Polymerpolyesterole sind beispielsweise in EP-A-250 351 beschrieben und werden üblicherweise durch radikalische Polymerisation von geeigneten olefinischen Monomeren, beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Acrylaten und/oder Acrylamid, in einem als Pfropfgrundlage dienenden Polyesterol hergestellt. Die Seitenketten entstehen im allgemeinen durch Übertragung der Radikale von wachsenden Polymerketten auf Polyesterole oder Polyetherole. Das Polymer-Polyol enthält neben den Pfropfcopolymerisaten überwiegend die Homopolymere der Olefine, dispergiert in unverändertem Polyesterol.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere Acrylnitril, Styrol, insbesondere ausschließlich Styrol verwendet. Die Monomere werden gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Monomere, eines Makromers, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem Polyesterol als kontinuierlicher Phase polymerisiert.

[0025] Während der radikalischen Polymerisation werden die Makromere mit in die Copolymerkette eingebaut. Dadurch bilden sich Blockcopolymeren mit einem Polyester- und einem Poly-acrylnitril-styrol-Block, welche in der Grenzfläche von kontinuierlicher Phase und dispergierter Phase als Phasenvermittler wirken und das Agglomerieren der Polymerpolyesterolpartikel unterdrücken. Der Anteil der Makromere beträgt üblicherweise 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polymerpolyols eingesetzten Monomere.

[0026] Vorzugsweise ist der Anteil an Polymerpolyol größer als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b). Die Polymerpolyole können beispielsweise, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b), in einer Menge von 30 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 55 bis 80 Gew.-% enthalten sein. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Polymerpolyol um Polymerpolyesterol oder Polyetherol.

[0027] Als Reaktivkettenverlängerer (c) werden Substanzen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweisen, wobei die Substanzen zumindest eine freie primäre NH_2 -Gruppe aufweist. Diese Substanzen beschleunigen die Polyurethanreaktion. Die weitere gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe kann beispielsweise ausgewählt sein aus einer primären Aminogruppe, einer Alkoholgruppe oder einer Thiolgruppe. Als Reaktivkettenverlängerer (c) können beispielsweise aliphatische oder aromatische Amine verwendet werden. Dabei können die Reaktivkettenverlängerer (c) einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

[0028] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Reaktivkettenverlängerer (c) vorzugsweise aromatische Diamine, insbesondere Toluyldiamine oder Derivate davon, wie 3,5-Diethyl-toluylen-2,4-Diamin, eingesetzt.

[0029] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Reaktivkettenverlängerer (c) aliphatisch und weist zwischen den zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen zumindest zwei Alkylengruppen mit jeweils einem oder zwei Kohlenstoffatomen auf, wobei die Alkylengruppen jeweils von einem Heteroatom getrennt werden. Insbesondere handelt es sich bei den zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen um Aminogruppen. Vorzugsweise ist das Molekulargewicht des Reaktivkettenverlängerers (c) in dieser bevorzugten Ausführungsform zwischen 100 und 400 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 100 und 200 g/mol und insbesondere zwischen 100 und 150 g/mol. Werden aliphatische Reaktivkettenverlängerer eingesetzt, wird insbesondere Triethylenglykoldiamin als Reaktivkettenverlängerer (c) eingesetzt.

[0030] Der Anteil der Reaktivkettenverlängerer an der Polyolkomponente beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (e).

[0031] Neben den Reaktivkettenverlängerern (c) können gegebenenfalls auch Reaktiv-Vernetzer eingesetzt werden, die zumindest eine freie primäre NH₂-Gruppe aufweisen, die Polyurethanreaktion beschleunigen und eine Funktionalität größer 2 aufweisen.

[0032] Neben den erfindungsgemäßen Reaktivkettenverlängerern (c) können weitere übliche Kettenverlängerer eingesetzt werden. Diese sind beispielsweise Diole, besonders bevorzugt sind Monoethylenglykol und Butandiol. Ganz besonders bevorzugt eingesetzt werden im Rahmen der Erfindung Mischungen aus einem erfindungsgemäßen Reaktivkettenverlängerer und einem Kettenverlängerer, bestehend aus einem Diol.

[0033] Als Katalysatoren (d) können alle zur Polyurethanherstellung üblichen Katalysatoren eingesetzt werden. Solche Katalysatoren werden beispielsweise im „Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane“, Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.4.1 beschrieben. Dabei kommen beispielsweise organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat und Dioctylzinndiacetat, sowie Bismutcarboxylate, wie Bismut(III)-neodecanoat, Bismut-2-ethylhexanoat und Bismut-octanoat oder Mischungen in Betracht. Weitere mögliche Katalysatoren sind stark basische Aminkatalysatoren. Beispiele hierfür sind Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexandiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin. Die Katalysatoren können einzeln oder als Mischungen verwendet werden. Gegebenenfalls werden als Katalysatoren (d) Mischungen aus Metallkatalysatoren und basischen Aminkatalysatoren verwendet.

[0034] Die Katalysatoren (d) können beispielsweise in einer Konzentration von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-% als Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (b) bis (e) eingesetzt werden.

[0035] Als weitere Additive (e) können Treibmittel, Additive zur Thixotropierung, Füllstoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, Pigmente, optische Aufheller und Stabilisatoren gegen Wärme, Licht und/oder UV-Strahlung, Weichmacher oder oberflächenaktive Substanzen eingesetzt werden.

[0036] Als geeignete Trennmittel seien beispielhaft genannt: Umsetzungsprodukte von Fettsäureestern mit Polyisocyanaten, Salze aus Aminogruppen enthaltenden Polysiloxanen und Fettsäuren, Salze aus gesättigten oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Carbonsäuren mit mindestens 8 C-Atomen und tertiären Aminen sowie insbesondere innere Trennmittel, wie Carbonsäureester und/oder -amide, hergestellt durch Veresterung oder Amidierung einer Mischung aus Montansäure und mindestens einer aliphatischen Carbonsäure mit mindestens 10 C-Atomen mit mindestens difunktionellen Alkanolaminen, Polyolen und/oder Polyaminen mit Molekulargewichten von 60 bis 400 g/mol, wie beispielsweise in EP 153 639 offenbart, Gemischen aus organischen Aminen, Metallsalzen der Stearinsäure und organischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie beispielsweise in DE-A-3 607 447 offenbart, oder Gemischen aus einer Iminverbindung, dem Metallsalz einer Carbonsäure und gegebenenfalls einer Carbonsäure, wie beispielsweise in US 4 764 537 offenbart.

[0037] Als Treibmittel können alle zur Herstellung von Polyurethanen bekannten Treibmittel eingesetzt werden. Diese können chemische und/oder physikalische Treibmittel enthalten. Solche Treibmittel werden beispielsweise im „Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane“, Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.4.5 beschrieben. Unter chemischen Treibmitteln werden dabei Verbindungen verstanden, die durch Reaktion mit Isocyanat gasförmige Produkte bilden. Beispiele für solche Treibmittel sind Wasser oder Carbonsäuren. Unter physikalischen Treibmitteln werden dabei Verbindungen verstanden, die in den Einsatzstoffen der Polyurethan-Herstellung gelöst oder emulgiert sind und unter den Bedingungen der Polyurethanbildung verdampfen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe und andere Verbindungen, wie zum Beispiel perfluorierte Alkane, wie Perfluorhexan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, und Ether, Ester, Ketone und/oder Acetale.

[0038] Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Polyurethansysteme Wasser getrieben. Der Anteil an Wasser, beträgt bei wassergetriebenen Polyurethansystemen 0.1 bis 2.0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.2 bis 1.5 Gew.-%, insbesondere 0.4 bis 1.1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (e).

[0039] Beispiele für Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Wärme, Licht und/oder UV-Strahlung sind Stabilisatoren aus der Gruppe der sterisch gehinderten Phenole, wie zum Beispiel Cyanox 1790[®] der Firma Cytec Industries INC, HALS-Stabilisatoren (hindered amine light stabilizer), Triazine, Benzophenone und der Benzotriazole. Beispiele für Pigmente und Mattierungsmittel sind Titandioxid, Magnesiumstearat, Silikonöl, Zinkoxid und Bariumsulfat. Beispiele für Farbstoffe sind saure Farbstoffe und Dispersionsfarbstoffe.

[0040] Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Sandwichtteilen, wobei man (i) eine Kernschicht und zumindest eine Verstärkungsfaserschicht vorlegt, (ii) eine Polyurethanreaktionsmischung auf die Verstärkungsfaserschicht aufträgt, (iii) das Teil aus (ii) in eine Form gibt und in der Form die Polyurethanreaktionsmischung aushärtet, (iv) das Formteil aus der Form entnimmt und gegebenenfalls nacharbeitet, wobei die Polyurethanreaktionsmischung erhältlich ist durch Vermischen der Komponenten eines erfindungsgemäßen Polyurethansystems.

[0041] Als Material für die Kernschicht werden dabei bevorzugt thermoformbare Polyurethan-Schaumstoffe sowie Papier-, Metall-, oder Kunststoffwaben, eingesetzt. Als Verstärkungsfaserschicht können vorzugsweise Glasfasermatten, Glaserfaservliese, Glasfaserwirrlagen, Glasfasergewebe, geschnittene oder gemahlene Glas- oder Mineral-Fasern, Naturfasermatten und -gewirke, geschnittene Naturfasern und Fasermatten, -vliese und -gewirke auf Basis von Polymer-, Kohlenstoff- bzw. Aramidfasern sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Dabei kann die Verstärkungsfaserschicht auf eine Seite der Kernschicht als auch auf beiden Seiten der Kernschicht aufgebracht werden.

[0042] Auf das so erhaltene Sandwich-Halbzeug wird Polyurethanreaktionsmischung, erhältlich durch Vermischen der Komponenten (a) bis (e) eines erfindungsgemäßen Polyurethansystems, aufgebracht. Dies geschieht vorzugsweise durch Aufsprühen der Polyurethanreaktionsmischung. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Polyurethanreaktionsmischung eine Viskosität bei 25 ° C von 280 bis 3000 mPas, besonders bevorzugt von 350 bis 2000 mPas, direkt nach dem Vermischen auf, ca. 5-10 Sekunden nach dem Vermischen steigt die Viskosität stark an.

[0043] Zur Herstellung der Polyurethanreaktionsmischung werden die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Polyurethansystems so vermischt, dass der Isocyanatindex 80 bis 200, insbesondere 90 bis 150 beträgt. Unter dem Isocyanatindex wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das stöchiometrische Verhältnis an Isocyanatgruppen zu mit Isocyanat reaktiven Gruppen, multipliziert mit 100, verstanden. Unter mit Isocyanat reaktiven Gruppen werden dabei alle in der Reaktionsmischung enthaltenen, mit Isocyanat reaktiven Gruppen verstanden, nicht aber die Isocyanatgruppe selbst.

[0044] Anschließend wird das Roh-Sandwichteil in eine Form gegeben und die Polyurethanreaktionsmischung wird ausgehärtet. Dabei beträgt die Formtemperatur vorzugsweise von 40 bis 160 ° C, bevorzugt 80-150 ° C, besonders bevorzugt 110-140 ° C.

[0045] Gegebenenfalls werden die Roh-Sandwichtteile zusammen mit einer Deckschicht oder einer Dekorschicht verpresst. Dabei kann die Deckschicht bzw. die Dekorschicht auf einer oder auf beiden Seiten des Polyurethan-Sandwichtteils aufgebracht werden. Alternativ kann die Deckschicht bzw. die Dekorschicht nach dem Entformen des Polyurethan-Sandwichtteils in einem weiteren Arbeitsschritt aufgebracht werden.

[0046] Als Dekorschicht können hierbei gegen eine Durchtränkung mit Polyurethan gesperrte Textilstoffe, kompakte oder geschäumte Kunststofffolien sowie Sprüh- oder RIM-Häute aus Polyurethan verwendet werden. Als Deckschichten können auch für Außenanwendungen geeignete, vorgeformte Materialien wie Metallfolien oder -bleche sowie kompakte thermoplastische Kunststoff-Composites aus PMMA (Polymethylmethacrylat), ASA (Acrylester modifiziertes Styrol-Acrylnitril-Terpolymer), PC (Polycarbonat), PA (Polyamid), PBT (Polybutylenterephthalat) und/oder PPO (Polyphenylenoxid) in lackierter, lackierfähig eingestellter oder eingefärbter Form verwendet werden. Als Deckschichten können ebenfalls kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellte Deckschichten auf Basis von Melamin-Phenol-, Phenol-Formaldehyd-, Epoxy- oder ungesättigten Polyester-Harzen verwendet werden.

[0047] Die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Sandwichteile können beispielsweise als Strukturbauteile oder Verkleidungsteile, insbesondere in der Autoindustrie, der Möbelindustrie oder der Bauindustrie eingesetzt werden.

[0048] Gegebenenfalls werden die Roh-Sandwichteile beim Verpressen über sogenannte Tauch- oder Pinchkanten getrimmt, so das hier keine weitere Nachbearbeitung, wie Stanzen oder Fräsen mehr notwendig ist.

[0049] Erfindungsgemäße Polyurethan-Sandwichteile zeichnen sich durch eine verbesserte Kantenausbildung gegenüber Teilen aus, die ohne Einsatz von erfindungsgemäßen Reaktivkettenverlängerer (c) hergestellt wurden. Auch dringt die Polyurethanreaktionsmischung bei einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Sandwichtteilen weniger in die Kernschicht ein, so das hier eine Materialeinsparung und ein geringeres Gewicht der Sandwichteile erreicht wird.

[0050] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polyurethan-Sandwichteile zeichnet sich durch eine reduzierte Anlagenverschmutzung aus, da die erfindungsgemäßen Roh-Sandwichteile weniger dazu neigen abzutropfen. Weiter reduziert sich der Nachregelauflauf während der Produktion sehr, da das erfindungsgemäße Verfahren ein wesentlich besser zu kontrollierendes Verfahren darstellt, als beispielsweise die Gasbeladung.

[0051] Die vorliegende Erfindung soll durch folgende Beispiele verdeutlicht werden.

[0052] Ausführungsbeispiel:

Polyol 1: Polyetherpolyol der OH-Zahl 555, hergestellt durch Addition von PO an Glycerin.

Polyol 2: Polyetherpolyol der OH-Zahl 935, hergestellt durch Addition von EO an Trimethylolpropan.

Polyol 3: Polyetherpolyol der OH-Zahl 400, hergestellt durch Addition von EO/PO an Saccharose/Diethylenglycol-Mischung.

Stabilisator: Siliconstabilisator Tegostab® B8443, GE Bayer Silicones

Katalysator 1: aminischer Gelkatalysator

Katalysator 2: Ethacure® 100, Albermarle

Farbstoff: Isopur® SU-12021/9111, ISL-Chemie

Polyisocyanat: Lupranat® M20W, BASF AG

Rezeptur 1: (erfindungsgemäß)

| Polyol-Komponente | | |
|-------------------|-------|------------|
| Polyol 1 | 34,00 | Gew.-Teile |
| Polyol 2 | 25,00 | Gew.-Teile |
| Polyol 3 | 34,00 | Gew.-Teile |
| Stabilisator | 0,40 | Gew.-Teile |
| Wasser | 0,40 | Gew.-Teile |
| Katalysator 1 | 0,20 | Gew.-Teile |
| Katalysator 2 | 2,00 | Gew.-Teile |

| | | |
|----------------------|--------|------------|
| Polyol-Komponente | | |
| Farbstoff | 4,00 | Gew.-Teile |
| Isocyanat-Komponente | | |
| Polyisocyanat | 200,00 | Gew.-Teile |

[0053] Das Polyolgemisch (Polyole 1 bis 3) hat eine gemittelte OH-Zahl von 600 mg KOH/g

Rezeptur 2: (Vergleich)

| | | |
|----------------------|--------|------------|
| Polyol-Komponente | | |
| Polyol 1 | 35,80 | Gew.-Teile |
| Polyol 2 | 25,00 | Gew.-Teile |
| Polyol 3 | 34,00 | Gew.-Teile |
| Stabilisator | 0,40 | Gew.-Teile |
| Wasser | 0,40 | Gew.-Teile |
| Katalysator 1 | 0,40 | Gew.-Teile |
| Katalysator 2 | | |
| Farbstoff | 4,00 | Gew.-Teile |
| Isocyanat-Komponente | | |
| Polyisocyanat | 200,00 | Gew.-Teile |

[0054] Das Polyolgemisch (Polyole 1 bis 3) hat eine gemittelte OH-Zahl von 598 mg KOH/g

Beispiel 1: (erfindungsgemäß)

[0055] Es wurde eine erfindungsgemäße Polyolkomponente mit Zusatz der chemischen Thixotropierung formuliert. Diese wurde mittels einer Hochdrucksprühanlage mit Isocyanat vermischt und auf ein vorbereitetes Sandwich-Halbzeug aufgesprüht. Dabei wurde eine 17 mm starke expandierbare Pappwabe beidseitig mit 225 g/m² Wirtglasmatte belegt und mit ~ 225 g/m² PUR-Reaktionsgemisch besprüht. Anschließend wurde dieses Halbzeug 30s über einem Karton „geparkt“ und beobachtet wie viel der Komponente wieder von dem besprühten Halbzeug abtropft. Es ist fast kein Abtropfen zu beobachten. Auf dem Halbzeug kommt es zu keinem nennenswerten Verlaufen der aufgetragenen Reaktionsmischung.

[0056] In einem weiteren Versuch wurde ein erfindungsgemäßes Halbzeug in einem 130° C heißen Formwerkzeug auf eine Bauteilstärke 15,5 mm verpresst und nach 60s entformt. Hier wurde eine sehr gute Kantenausbildung beobachtet, besonders in scharfkantigen Bereichen.

Beispiel 2: (Vergleich)

[0057] Der unter Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, jedoch wurde die Rezeptur ohne chemische Thixotropierung verwendet. Die aufgesprühte Komponente tropft stark ab. Weiter kommt es zu einem starken Verlaufen auf dem Halbzeug.

[0058] Beim Verpressen eines Halbzeugs nach Beispiel 2 sind deutliche Fehlstellen an den Kanten zu beobachten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Sandwichteilen, wobei man
 - i. eine Kernschicht und zumindest eine Verstärkungsfaserschicht vorlegt,
 - ii. eine Polyurethanreaktionsmischung auf die Verstärkungsfaserschicht auf trägt,
 - iii. das Teil aus ii. in eine Form gibt, dem Teil aus ii durch Kompression der Kernschicht in der Form eine dreidimensionale Form gibt und die Polyurethanreaktionsmischung aushärtet

iv. das Formteil aus der Form entnimmt und gegebenenfalls nacharbeitet, wobei die Polyurethanreaktionsmischung erhältlich ist durch Vermischen von

- a) Polyisocyanaten
- b) mindestens eine mit Isocyanat reaktive Verbindung,
- c) mindestens einen Reaktivkettenverlängerer mit zumindest zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, wobei zumindest eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe eine freie, primäre NH_2 -Gruppe ist,
- d) mindestens einem Katalysator und
- e) gegebenenfalls weiteren Additiven.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kernschicht eine Pappwabe ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verstärkungsschicht eine Glasfasermatte ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reaktivkettenverlängerer c) ein Diamin ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reaktivkettenverlängerer c) ein aromatisches Diamin ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reaktivkettenverlängerer c) Toluylendiamin oder ein Derivat von Toluylendiamin ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Reaktivkettenverlängerer c) zwischen den zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen zumindest zwei Alkylengruppen mit jeweils einem oder zwei Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die Alkylengruppen durch ein Heteroatom getrennt sind.

8. Polyurethan-Sandwichteil, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.

Es folgen keine Zeichnungen