



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101821151 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 10

(21) 申请号 200880108806. 5

B32B 27/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 09. 13

B32B 27/36 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B60R 13/02 (2006. 01)

102007046187. 0 2007. 09. 26 DE

B29C 70/68 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 03. 26

CN 1247798 A, 2000. 03. 15, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

EP 0995667 A1, 2000. 04. 26, 全文.

PCT/EP2008/007615 2008. 09. 13

CN 1257441 A, 2000. 06. 21, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

WO 2006/099939 A1, 2006. 09. 28, 附图 1A ~ 1E, 说明书第 13-14 页.

W02009/043446 DE 2009. 04. 09

CN 1798671 A, 2006. 07. 05, 全文.

(73) 专利权人 拜耳材料科技股份有限公司

WO 2006/099939 A1, 2006. 09. 28, 附图 1A ~ 1E, 说明书第 13-14 页.

地址 德国莱沃库森

审查员 尚颖

专利权人 韦巴斯托股份公司

(72) 发明人 S·施莱尔马克 K·弗兰肯

K·米勒 H·-J·利比格 D·米斯

D·莱格勒 J·沃科克

F·基塞韦特 M·科尔布尔

T·斯特默

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

B62D 29/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

车顶模块及其制备方法

(57) 摘要

公开了用于机动车辆的车顶模块,其具有外皮、紧邻其上的材料层、间隔层、和周边塑料材料。

1. 用于机动车辆的车顶模块,其包括:
外皮;
在其整个表面上紧邻所述外皮的材料层;和
紧邻所述材料层的间隔层,
其特征在于,所述材料层的热膨胀系数不同于所述外皮的热膨胀系数,且选择材料层的热膨胀系数以基本上避免在 $-20^{\circ}\text{C} \sim +80^{\circ}\text{C}$ 范围的温度变化时复合材料的变形;并且
所述间隔层包括在其一个或两个主表面之上由纤维增强的聚氨酯层覆盖的芯材,
其中该材料层的周边在背离所述外皮的那侧上无所述间隔层,由此界定出周边区域,该周边区域由纤维增强的塑料材料覆盖。
2. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述外皮包括塑料膜、金属箔或模内涂层中的至少一种。
3. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述外皮包括用聚碳酸酯或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的间隔层和聚甲基丙烯酸甲酯的表面层共挤出的膜,或者丙烯腈-丁二烯-苯乙烯单层膜。
4. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述外皮的厚度为 $0.2\text{mm} \sim 5\text{mm}$ 。
5. 权利要求4的车顶模块,其特征在于所述外皮的厚度为 $0.5\text{mm} \sim 1.5\text{mm}$ 。
6. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述材料层包括聚氨酯聚合物的弹性层。
7. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述材料层具有 $0.5\text{MPa} \sim 50\text{MPa}$ 的弹性模量。
8. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述材料层具有 $0.3\text{mm} \sim 6\text{mm}$ 的厚度。
9. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述材料层具有 $0.5\text{MPa} \sim 50\text{MPa}$ 的弹性模量和 $0.3\text{mm} \sim 6\text{mm}$ 的厚度。
10. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述间隔层的芯材包括膨胀塑料材料、金属或天然材料中的至少一种。
11. 权利要求10的车顶模块,其特征在于所述芯材包括蜂窝状纸板。
12. 权利要求11的车顶模块,其特征在于所述蜂窝状纸板的孔眼大小为 $4\text{mm} \sim 12\text{mm}$ 。
13. 权利要求10的车顶模块,其特征在于所述蜂窝状纸板芯的两侧均覆盖有纤维增强的聚氨酯层,该纤维增强的聚氨酯层的厚度为 $0.01\text{mm} \sim 2\text{mm}$ 且浸渍有聚氨酯聚合物。
14. 权利要求13的车顶模块,其特征在于所述纤维增强的聚氨酯层的厚度分别为 $0.1\text{mm} \sim 1\text{mm}$ 。
15. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述间隔层的厚度为 $0.1\text{mm} \sim 100\text{mm}$ 。
16. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述周边区域的纤维增强的塑料材料包括玻璃纤维增强的聚氨酯聚合物。
17. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述周边区域的纤维增强的塑料材料的厚度范围为 $3\text{mm} \sim 40\text{mm}$ 。
18. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述周边区域的纤维增强的塑料材料覆盖所述材料层表面积的 $2 \sim 70\%$ 。
19. 权利要求18的车顶模块,其特征在于所述纤维增强的塑料材料覆盖所述材料层表面积的 $10 \sim 25\%$ 。
20. 权利要求1的车顶模块,其特征在于所述间隔层的厚度对应于所述周边区域的纤

维增强的塑料材料的厚度。

21. 用于制备权利要求 1-20 中任一项的车顶模块的方法,该车顶模块具有紧邻外皮的材料层和紧邻所述材料层的预制的间隔层,该方法包括:

将外皮置入敞开模具内;

将所述材料层施加到所述外皮的暴露表面上;

将预制的间隔层对齐地施加到所述材料层的暴露表面上,在该材料层之上留出暴露的周边区域;

将周边塑料材料施加到所述暴露的周边区域;

关闭模具;和

在 25℃~140℃范围的模具温度固化反应混合物 1min~10min 的时间段。

22. 权利要求 21 的方法,其进一步包括,在将周边塑料材料施加到所述暴露的周边区域之前,关闭模具并在 25℃~140℃的模具温度固化反应混合物 1min~10min 的时间段。

车顶模块及其制备方法

[0001] 本发明的主题涉及用于机动车辆的车顶模块 (Dachmodul), 其具有外皮 (a), 紧邻所述外皮的材料层 (b)、间隔层 (c) 和周围的塑料材料 (d)。

[0002] EP-A-995 667 和 EP-A-1 077 225 描述了汽车外部组件诸如车顶模块、发动机罩等的制备, 其中通过玻璃纤维增强的聚氨酯 (PUR) 增强经深拉 (tiefgezogene) 的着色热塑性膜或金属箔。

[0003] DE-A-100 57 365 描述了具有中间层结构的纤维增强的塑料夹层组件的制备。

[0004] 深拉膜经常不能精确地符合模具的轮廓来运行。这样在膜与模具之间产生气室。在引入纯平面的 (**vollflächig**) 玻璃纤维 (GF) 时, 夹带的空气在 PUR 发泡期间不能从膜与模具之间选出。由此夹带的气体部分受压; 发泡压力低于膜与模具之间空气的压力, 导致膜朝 GF PUR 方向凸出。这种压痕在将部件脱模之后在膜表面上保持可见。

[0005] 由热塑性塑料、铝卷材涂覆或钢卷材涂覆获得的深拉膜材也可以通过另一工艺来增强。

[0006] 在这种方法中, 将膜置入发泡模具中, 并在长纤维注入 (LFI) PUR 方法中覆盖 GF PUR 层。将蜂窝状纸板在反应混合物仍是潮湿时置入其中。(蜂窝状纸板可以在其两侧上涂覆有玻璃非织造物。蜂窝状纸板在该组件中起到间隔物的作用。这样导致相对于传统 LFI PUR 方法的重量减轻。) 现在, 通过 LFI PUR 方法将第二层 GF PUR 承载在蜂窝状纸板之上。随后, 关闭模具, 并将具有 LFI PUR 的蜂窝状纸板成形为期望的形状。

[0007] 例如, 将厚度为 12mm 的蜂窝状纸板压制成中间区域大约 7mm 和周围区域大约 2mm。由于周围区域中高的压制程度, 膜与发泡模具之间存在的空气被夹带且在发泡过程期间不能选出。这样产生部分气室, 其导致膜中压痕形成。

[0008] 另外, 这种方法中难以发泡成实现了高拔出力的螺纹嵌件或具有螺纹连接点的金属片嵌件。

[0009] 这种构造中, 在嵌入状态下构件的修整边突出到机动车的潮湿区域。由于毛细管作用和蜂窝状纸板的亲水性, 可能发生不期望的组件吸水。潮湿蜂窝状纸板可能受到微生物攻击, 和 / 或在冰冻情况下该组件解冻 (冰破裂); 这导致外部涂层和增强材料的分层。最坏情形下, 这样可能导致机械性能的急剧恶化。

[0010] DE 102 44 287A1 描述了制备由 i) 膜和 ii) 含有聚氨酯的增强层组成的复合单元的方法, 其包括步骤: (A) 将膜 (i) 置入敞开模具, B1) 在膜 (i) 之上将聚氨酯体系组分引入模具内, B2) 在引入的聚氨酯体系组分之上将间隔层引入模具内, B3) 在置入的间隔层之上将聚氨酯体系组分引入模具内, 和 C) 关闭模具并使引入的聚氨酯体系组分反应以形成聚氨酯 (ii), 和 D) 任选地修整伸出的膜, 其中选择间隔层的尺寸, 使得在该复合单元之内间隔层的外边缘与所获复合单元的边缘的距离为至少 10mm ~ 300 毫米 (mm)、优选为 15 ~ 250mm、更优选为 25 ~ 220mm、更优选为 40 ~ 200mm。另外, 该说明书涉及由 i) 膜和 ii) 含有聚氨酯的增强层组成的复合单元, 其中间隔层嵌入增强层内, 其特征在于, 嵌入的间隔层与复合单元的边缘的水平距离为至少 10mm ~ 300 毫米 (mm)、优选为 15 ~ 250mm、更优选为 25 ~ 220mm、更优选为 40 ~ 200mm, 以及涉及该复合单元用于制备无压痕的机动车车体外部

部件、特别是无压痕的车顶模块的用途。

[0011] 在 DE 10244287A1 的意义上,“无压痕”表示在目视检查制得的复合单元时在膜(i)上未能发现不平整、尤其是突出或凹陷,即该膜水平排列在增强层之上。但是,依据其中公开的技术教导,不能制得具有高光学表面品质(级别 A)的表面。

[0012] WO 2006/09939A1 涉及制备纤维增强的复合组件的方法,其中外膜粘合于含纤维增强的聚氨酯的层,其特征在于 a) 将弹性模量为 0.5 ~ 50MPa 且厚度为 0.3mm ~ 6mm 的弹性中间层施加到厚度范围为 0.2mm ~ 5mm 的外膜上;并随后 b) 将至少一个其它层施加到中间层的背面,其中施加至少一个含有纤维增强的聚氨酯的层。

[0013] 本发明的任务在于提供用于机动车辆的车顶模块,其具有高的绝对刚度,大的表面承载性,在大的温度范围内大的扭转刚度以及 A 级表面。

[0014] 在第一实施方案中,上述任务通过用于机动车辆的车顶模块得以解决,该车顶模块包括:

[0015] 外皮(a),

[0016] 在整个面上紧邻外皮(a)的材料层(b),该材料层(b)的热膨胀系数不同于外皮(a)的热膨胀系数,且选择该热膨胀系数以基本上避免在 -20℃ ~ +80℃ 范围的温度变化时该复合材料的变形,

[0017] 紧邻材料层(b)的间隔层(c),该间隔层(c)包括在一个或两个主表面之上由纤维增强的聚氨酯层覆盖的芯材,

[0018] 其中所述材料层(b)的周边在背离所述外皮(a)的主表面上无所述间隔层(c),且该周边区域由纤维增强的塑料材料(d)覆盖。

[0019] 作为外皮(a),通常可以使用已知膜、特别是热塑性膜,例如基于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)、聚碳酸酯(PC)、热塑性聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯和/或聚氯乙烯(PVC)的常见膜。优选地,使用双层膜作为该热塑性外皮(a),其中第一层基于 PMMA 且第二层基于 ASA 和/或 PC。如果使用双层膜,优选地使多异氰酸酯加聚产物粘合于 ASA 和/或 ASA/PC。

[0020] 另外,作为外皮(a),可以使用所有常见金属箔,且优选地使用铝箔或钢箔、尤其是所谓的铝卷材涂层。

[0021] 这种外皮(a)可商购获得,且它们的制备通常是已知的。上述膜的厚度通常为 0.2 ~ 5mm,优选为 0.5 ~ 1.5mm。

[0022] 例如使用包含聚碳酸酯或 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)的间隔层和 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)的表面层的共挤出膜作为外部外皮(a)。但是,单层膜(Monofolie)ABS 也是可能的。它们的弹性模量优选地大于 800MPa,优选地为 1000MPa ~ 100000MPa,使得它们的本征刚度提供基本稳定性(其反作用于材料层(b)由于弹性形变而可能施加的力)。

[0023] 相对于上述外皮(a)而言替换地,这些也可以包括所谓的模内涂覆涂层(In-Mould-Coating-Beschichtung)或凝胶涂覆涂层(Gel-Coat-Beschichtung)。

[0024] 模内涂覆是在准备好的模具内进行塑料模制部件(Formteil)的涂漆(Lackierung)的方法。由此,通过适宜涂覆技术将高反应性双组份漆料置于模具内。然后,根据本发明将基于聚氨酯的材料层(b)引入敞开或封闭模具内。由此获得具有精整表面的组件(这种情形下为车顶模块),其可以是高光泽到亚光和结构化的(strukturiert),具体

取决于模具的性质。

[0025] 由于模内涂覆涂层（外皮 (a)）与材料层 (b) 之间在化学性质方面的相似性，以及在时间上接近地 (zeitnah) 组合车顶模块的两个组件，因此在界面处存在牢固的化学和机械粘合（物质连接 (Stoffschluss)）。甚至在 IMC 层固化之后修补和覆涂 (Überlackierung) 也是可能的。

[0026] 模内涂覆是

[0027] • 高反应性的 (3 分钟之后干得不沾灰尘 (staubtrocken))；

[0028] • 无溶剂的，依据 VOC 规定 (VOC-Richtlinie)；

[0029] • 色调和最终硬度可变的；

[0030] • 无铬酸盐和铅；

[0031] • UV- 稳定的；和

[0032] • 耐化学品的。

[0033] 该模内涂覆技术包括如下优点：

[0034] • 由于缩短或省略了各个工艺步骤，成本降低。

[0035] • 模制部件表面与漆之间牢固的粘结。

[0036] • 通过模具性质，可以使漆表面的品质与客户的期望相匹配。

[0037] • 在成形构件方面更大的设计自由度。

[0038] • 能够使该系统适合于各种各样的基础材料和工序。

[0039] • 该方法理想地适宜于填料如经研磨的玻璃纤维和剑麻的使用。

[0040] • 在实现极短反应时间和工艺时间方面存在相当大的潜力。

[0041] 在模内涂层 (In-Mould-Coating) 的这种情形下，外皮 (a) 的厚度为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

[0042] 在凝胶涂层的情形下，外皮 (a) 的厚度为 $0.2\text{mm} \sim 1.5\text{mm}$ 。

[0043] 外皮 (a) 在其整个表面上紧邻材料层 (b)，材料层 (b) 的热膨胀系数不同于外皮 (a) 的热膨胀系数，且选择该热膨胀系数以基本上避免在 $-20^\circ\text{C} \sim +80^\circ\text{C}$ 范围的温度变化时该复合材料的变形。

[0044] 材料层 (b) 的作用是以如下方式吸收由于外皮 (a) 和间隔层 (c) 的不同膨胀行为导致的应力：使得即使在机械和热交替负荷时持久保持一方面车顶模块的机械强度以及另一方面外皮 (a) 的高光学品质。

[0045] 特别地，材料层 (b) 也必须能够可靠地缓冲由于纤维和聚合物基质的不同收缩在间隔层 (c) 的表面上形成的不平整。

[0046] 另外，材料层 (b) 应防止车顶模块由于外皮 (a) 相对于间隔层 (c) 的不同收缩而弯曲，或者例如防止间隔层 (c) 的纤维结构例如由于纤维经常 具有一些不均匀分布的事实而挤压外皮 (a) 表面。另外，材料层 (b) 应当能够吸收由于在纤维增强的间隔层 (c) 中夹带的空气而导致的表面缺陷，这点尤其在热交替负荷情况下变得明显，由此实现好的光学外观 (A 级表面)。

[0047] 材料层 (b) 的另一功能是，例如，在使用热塑性外皮 (a) 时，避免源于冰冻内应力的表面缺陷，其例如可能产生于制备过程或者下游成形过程。这种内应力可能导致在进一步加工成最终车顶模块中所谓的记忆效应，例如由于升高温度引起的，这种作用导致局部收缩。由此，材料层 (b) 必须能够吸收由此所产生的移动，使得不会发生表面缺陷。此时，

也可以使用较低品质的热塑性外皮 (a)。

[0048] 根据本发明,材料层 (b) 不仅使间隔层 (c) 与外皮 (a) 分开,而且也使周边区域与纤维增强的塑料材料 (d) 分开,使得来自机动车辆内部的振动更低程度地指向车顶模块外皮 (a) 的外表面。

[0049] 材料层 (b) 如此设计:使得由于冷却时热收缩和 / 或反应收缩导致的不同长度变化在界面中的最大应力以及由于记忆效应在外皮 (a) 中夹带空气的膨胀和局部长度变化足够低,使得外皮 (a) 的本征刚度确保可以形成 A 级表面。另外,应力足够低,使得既不会在外皮 (a) 与材料层 (b) 之间的界面上,也不会间隔层 (c) 与材料层 (b) 之间的界面上发生局部分层。由此,材料层 (b) 的弹性模量特别地为 0.5MPa ~ 50MPa,优选为 1MPa ~ 10MPa 且更优选为 2MPa ~ 5MPa。

[0050] 另外,材料层 (b) 不得过薄,因为否则甚至极高弹性的材料也可能不再充分降低应力。但是,其也不应过厚,因为否则流体静力变硬不再充分有效,且整个复合材料会变得过于柔软。由此,存在最佳厚度的材料层 (b)。由此,材料层 (b) 的厚度为 0.3mm ~ 6mm,优选为 1mm ~ 4mm,更优选为 1.5mm ~ 3mm。

[0051] 对于材料层 (b) 也能够使用粘弹性材料,其能够降低应力且仍然具有足够的强度以持久地将层粘合在一起。

[0052] 使用具有所述低弹性模量值的极高弹性材料层 (b) 时,存在在高局部负荷下外侧外皮 (a) 可能可察觉地点状压入 (不期望的软接触效应) 或者甚至可能过度伸展的风险。特别是如果在间隔层 (c) 的刚性可以发挥其作用之前材料层 (b) 由于其可压缩性可能容许外侧外皮 (a) 的可察觉压入时,存在这种风险。

[0053] 由此,对于材料层 (b) 而言重要的是由尽可能不可压缩的材料组成。因为在外侧外皮 (a) 局部压入时,必然排挤不可压缩的材料层 (b),其产生额外的流体静力学刚度。这种材料行为描述为材料层 (b) 的压缩模量,其特别地应当为 500MPa ~ 5000MPa,优选为约 1000MPa ~ 2500MPa,甚至更优选为约 1200MPa ~ 2000MPa。

[0054] 为了制备薄且均匀的材料层 (b),优选地通过喷雾到位于模具中的外侧外皮 (a) 上来施加。已发现,如果喷雾施加实现优选地小于 $\pm 10\%$ 偏差、更优选地小于 $\pm 5\%$ 偏差的材料层 (b) 质量的均匀质量分布,基于 5cm² 的面积单元,即任意面积单元的材料层 (b) 重量偏差小于 $\pm 10\%$ 或 $\pm 5\%$,材料层 (b) 的性能可以具有它们的最佳效果。

[0055] 在通过模内涂覆方法制备外侧外皮 (a) 的组合的情形下,材料层 (b) 起到不同作用。此时,高弹性是相当不利的。但是,其作用特别地是保持玻璃纤维和原子更深的材料层、尤其是来自间隔层 (c) 的其它不平整,与外侧外皮 (a) 的距离使得可以实现 A 级表面。由此,材料层 (b) 应当是用于涂覆尽可能硬的用于涂漆和防潮层的衬底。

[0056] 为了改进材料层 (b) 与随后施加的间隔层 (c) 之间的粘合力,已发现如果在材料层 (b) 的完全固化时间结束之前施加间隔层 (c) 是有利的。

[0057] 例如,材料层 (b) 可通过使下列反应获得:

[0058] a) 有机二 - 和 / 或多异氰酸酯,与

[0059] b) 至少一种聚醚多元醇,其数均分子量为 800g/mol ~ 25000g/mol、优选为 800 ~ 14000g/mol、更优选为 1000 ~ 8000g/mol,且平均官能度为 2.4 ~ 8、优选为 2.5 ~ 3.5;和

[0060] c) 任选的不同于 b) 的其它聚醚多元醇,其数均分子量为 800g/mol ~ 25000g/

mol、优选为 800 ~ 14000g/mol、更优选为 1000 ~ 8000g/mol,且平均官能度为 1.6 ~ 2.4、优选为 1.8 ~ 2.4 ;和

[0061] d) 任选的聚合物多元醇,其填料含量基于该聚合物多元醇为 1 ~ 50 重量%,且 OH 值为 10 ~ 149 和平均官能度为 1.8 ~ 8、优选为 1.8 ~ 3.5 ;和

[0062] e) 任选的扩链剂,其平均官能度为 1.8 ~ 2.1、优选为 2,且分子量为 750g/mol 和更低、优选为 18g/mol ~ 400g/mol、更优选为 60g/mol ~ 300g/mol,和 / 或交联剂,其平均官能度为 3 ~ 4、优选为 3,且分子量至多 750g/mol、优选为 18g/mol ~ 400g/mol、更优选为 30g/mol ~ 300g/mol ;

[0063] f) 在胺催化剂和

[0064] g) 金属催化剂和

[0065] h) 任选的添加剂的存在下。

[0066] 优选地,材料层 (b) 中所含的或者构成材料层 (b) 的聚氨酯弹性体 (PUR 弹性体),通过预聚物方法来制备,其中合乎目的地在第一步中由至少部分聚醚多元醇 b) 或其与多元醇组分 c) 和 / 或 d) 的混合物和至少一种二 - 或多异氰酸酯 a) 制得具有异氰酸酯基团的加聚加合物。第二步中,可以通过使这些含有异氰酸酯基团的预聚物与低分子量扩链剂和 / 或交联剂 e) 和 / 或剩余部分的多元醇组分 b) 和任选地 c 和 / 或 d) 反应,来由它们制得实心 (massive)PUR 弹性体。如果在第二步中一并使用水或其它发泡剂或其混合物,可以制得多孔 (zellig)PUR 弹性体,其中其压缩模量应为 500 ~ 5000MPa。

[0067] 作为初始组分 a),脂肪族、脂环族、芳脂族、芳族和杂环多异氰酸酯,例如如 W. Siefken 在 Justus Liebigs Annalen der Chemie,562,第 75 ~ 136 页中所述的那些,是适宜的。其实例是下式的那些:

[0068] $Q(NCO)_n$

[0069] 其中 $n = 2, 3$ 、或 4,优选为 2 或 3,更优选为 2,且 Q 表示具有 2 ~ 18、优选为 6 ~ 10 个碳原子的脂肪族烃基残基,具有 4 ~ 15、优选为 5 ~ 10 个碳原子的脂环族烃基残基,具有 6 ~ 15、优选为 6 ~ 13 个碳原子的芳族烃基残基,或者具有 8 ~ 15、优选为 8 ~ 13 个碳原子的芳脂族烃基残基。优选的是亚乙基二异氰酸酯、1,4- 四亚甲基二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、1,12- 十二烷二异氰酸酯、环丁烷 -1,3- 二异氰酸酯、环己烷 -1,3- 和 -1,4- 二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物,1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸根合甲基环己烷、2,4- 和 2,6- 六氢亚甲苯基二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物,六氢 -1,3- 和 -1,4- 亚苯基二异氰酸酯、全氢 -2,4' - 和 -4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3- 和 1,4- 亚苯基二异氰酸酯、1,4- 杜烯二异氰酸酯 (DDI)、4,4' - 芪二异氰酸酯、3,3' - 二甲基 -4,4' - 亚联苯基二异氰酸酯 (TODI)、2,4- 和 2,6- 亚甲苯基二异氰酸酯 (TDI) 以及这些异构体的任意混合物,二苯基甲烷 -2,4' - 和 / 或 -4,4' - 二异氰酸酯 (MDI) 或萘 -1,5- 二异氰酸酯 (NDI)。

[0070] 另外,可以使用例如:三苯基甲烷 -4,4' ,4'' - 三异氰酸酯,例如通过 苯胺与甲醛的缩合随后光气化获得且例如在 GB-A 874 430 和 GB-A 848671 中所述的多苯基多亚甲基多异氰酸酯,和依据 US-PS 3,454,606 的对异氰酸根合苯基磺基异氰酸酯,如 US-A 3,277,138 中所述的全氯化芳基多异氰酸酯,如 US-A 3,152,162 以及 DE-A 25 04 400、DE-A 25 37685 和 DE-A 25 52 350 中所述的含碳二亚胺基团的多异氰酸酯,依据 US-A

3,492,301 的降苕烷二异氰酸酯,如 GB-A 994 890、BE-A 761 626 和 NL-A 7 102 524 中所述的具有脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯,如 US-A 3,001,9731、以及 DE-A 10 22 789、DE-A 1222 067 和 DE-A 1 027394 以及 DE-A 1 929 034 和 DE-A 2 004 048 中所述的具有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯,如 BE-A 752 261 或者 US-A 3,394,164 和 DE-A 3 644457 中所述具有脲烷基团的多异氰酸酯,如 US-A 3,124,605、US-A3,201,372 和 US-A 3,124,605 以及 GB-A 889 050 中所述具有缩二脲基团的多异氰酸酯,如 US-A 3,654,106 中所述通过调聚反应制得的多异氰酸酯,如 GB-A 965 474 和 GB-A 1 072 956、US-A 3,567,763 和 DE-A 1231 688 中所述具有酯基团的多异氰酸酯,依据 DE-A 1 072 385 的上述异氰酸酯与缩醛的反应产物,和依据 US-A 3,455,883 的含聚脂肪酸酯的多异氰酸酯。

[0071] 也能够使用如工业异氰酸酯生产中产生的含异氰酸酯基团的蒸馏残余物,任选地溶解于一种或多种上述多异氰酸酯之中。另外,能够使用上述多异氰酸酯的任意混合物。

[0072] 优选使用的是 2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物 (“TDI”)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯以及通过苯胺与甲醛的缩合随后光气化获得的多苯基多亚甲基多异氰酸酯 (“粗 MDI”),以及具有碳二亚胺基团、脲酮亚胺基团 (Uretonimgruppe)、脲烷基团、脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、脲基团或缩二脲基团的多异氰酸酯 (“改性多异氰酸酯”),特别是衍生自 2,4- 和 / 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯或者 4,4'- 和 / 或 2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯的那些改性多异氰酸酯。非常合适的是亚萘基-1,5-二异氰酸酯和上述多异氰酸酯的混合物。

[0073] 在根据本发明方法中更优选使用的是,通过使至少部分量的多元醇组分 b) 和 / 或 c) 和 / 或扩链剂和 / 或交联剂 e) 与选自 TDI、MDI、TODI、DIBDI、NDI、DDI,优选地与 4,4'-MDI 和 / 或 2,4-TDI 和 / 或 1,5-NDI 反应以形成具有脲烷基团和异氰酸酯基团且 NCO 含量为 6 ~ 25 重量%、优选为 8 ~ 20 重量%的加聚产物,由此制得的具有异氰酸酯基团的预聚物。

[0074] 如上所述, b)、c)、d) 和 e) 的混合物可以用于制备含有异氰酸酯基团的预聚物。但是,依据一个优选使用的实施方案,不使用扩链剂或交联剂 e) 来制备含异氰酸酯基团的预聚物。

[0075] 具有异氰酸酯基团的预聚物可以在催化剂的存在下制备。但是,也能够在不存在催化剂下制备具有异氰酸酯基团的预聚物,且在制备 PUR 弹性体时才将催化剂加到该反应混合物中。

[0076] 用于制备本发明的弹性体的适宜聚醚多元醇 b) 或 c) 可以通过已知方法来制备,例如,通过借助于 DMC 催化的多置入环氧烷烃,通过在作为催化剂的碱金属氢氧化物或碱金属醇盐的存在下并加入至少一种含有 2 ~ 6、优选 2 ~ 4 个键合于其上的反应性氢原子的引发剂分子发生的环氧烷烃的阴离子聚合,或者通过在 Lewis 酸如五氯化锑或氟化硼醚合物的存在下环氧烷烃的阳离子聚合。适宜的环氧烷烃在亚烷基残基中含有 2 ~ 4 个碳原子。其实例包括四氢呋喃、1,2-环氧丙烷、1,2- 或 2,3- 环氧丁烷,且优选地使用环氧乙烷和 / 或 1,2-环氧丙烷。环氧烷烃可以单独地、彼此交替地或以混合物来使用。优选地,使用 1,2-环氧丙烷和环氧乙烷的混合物,以作为环氧乙烷 (EO- 封端) 封端的数量为 10 ~ 50% 来使用环氧乙烷,使得形成的多元醇具有大于 70% 的伯 OH 末端基团。作为引发剂分子,可

以使用水或者二-和三羟基醇,如乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、乙烷二醇-1,4、甘油、三羟甲基丙烷。

[0077] 适宜的聚醚多元醇、优选聚环氧丙烷聚环氧乙烷多元醇,其平均官能度为2.4~8、更优选为2.5~3.5(对于聚醚多元醇b)),或者平均官能度为1.6~2.4、更优选为1.8~2.4(对于聚醚多元醇c)),且数均分子量为800g/mol~25000g/mol、优选为800~14000g/mol、更优选为1000~8000g/mol(对于聚醚多元醇b)和c))。

[0078] 除了上述聚醚多元醇之外,也适合作为聚合物多元醇d)的是聚合物改性的聚醚多元醇,优选接枝聚醚多元醇,尤其是基于苯乙烯和/或丙烯腈,通过丙烯腈、苯乙烯或优选苯乙烯和丙烯腈的混合物(例如重量比为90:10~10:90,优选为70:30~30:70)的原位聚合制得的那些,以及聚醚多元醇分散体,其通常含有数量为1~50重量%、优选为1~45重量%的例如无机填料、聚脲(PHD)、聚酰胺、含有键合于其上的叔氨基的聚氨酯和/或蜜胺作为分散相,基于聚醚。

[0079] 优选地,使用数均分子量为800~25000、优选为800~14000g/mol、更优选为1000~8000g/mol的二-和三官能聚醚多元醇作为该制备中的组分b)或c)。

[0080] 对于弹性体的制备,可以额外地使用低分子量双官能扩链剂、三-或四官能交联剂或者扩链剂和交联剂的混合物作为组分e)。

[0081] 使用这种扩链剂和交联剂e)来改性机械性能,特别是PUR弹性体的硬度。适宜的扩链剂如链烷二醇、二亚烷基二醇和聚亚烷基多元醇,和交联剂如三-或四羟基醇,例如,和官能度为3~4的低聚聚亚烷基多元醇,其分子量通常小于750g/mol,优选地为18~400g/mol、更优选为60~300g/mol。作为扩链剂,优选地使用具有2~12、优选地2、4、或6个碳原子的链烷二醇,例如乙烷二醇、1,6-己烷二醇、1,7-庚烷二醇、1,8-辛烷二醇、1,9-壬烷二醇、1,10-癸烷二醇,且尤其是1,4-丁烷二醇和具有4~8个碳原子的二亚烷基二醇,例如二乙二醇和二丙二醇以及聚氧亚乙基二醇。另外适宜的是通常具有不超过12个碳原子的支链和/或不饱和链烷二醇,诸如1,2-丙烷二醇、2-甲基-1,3-丙烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙烷二醇、2-丁烯-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇,对苯二甲酸与具有2~4个碳原子的二醇的二酯,诸如对苯二甲酸双(乙二醇)或对苯二甲酸双(1,4-丁烷二醇),对苯二酚或间苯二酚的羟基亚烷基醚,例如1,4-二(β-羟基乙基)对苯二酚或1,3-(β-羟基乙基)间苯二酚,具有2~12个碳原子的烷醇胺如乙醇胺、2-氨基丙醇和3-氨基-2,2-二甲基丙醇,N-烷基二链烷醇胺例如N-甲基-和N-乙基二乙醇胺,具有2~15个碳原子的脂(环)族二胺诸如1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺和1,6-己二胺、异佛尔酮二胺、1,4-环己二胺和4,4'-二氨基二环己基甲烷,N-烷基-、N,N'-二烷基-取代的和芳族的二胺,其也可以在芳族残基上被烷基取代,其中N-烷基残基中具有1~20、优选1~4个碳原子,诸如N,N'-二乙基、N,N'-二仲戊基、N,N'-二仲己基、N,N'-二仲癸基和N,N'-二环己基、(对-或间-)苯二胺,N,N'-二甲基、N,N'-二乙基、N,N'-二异丙基、N,N'-二仲丁基、N,N'-二环己基、4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N'-二仲丁基联苯胺、亚甲基双(4-氨基-3-苯甲酸甲酯),2,4-氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,4-和2,6-甲苯二胺。

[0082] 组分e)的化合物可以以混合物形式或者单独地使用。也可以使用扩链剂和交联剂的混合物。

[0083] 为了调节 PUR 弹性体的硬度,可以在相对宽的数量比例内改变构成组分 b)、c)、d) 和 e), 其中硬度随反应混合物中组分 e) 含量增加而增加。

[0084] 为了获得期望硬度的 PUR 弹性体,可以以简单方式实验确定构成组分 b)、c)、d) 和 e) 的所需数量。有利地,基于 100 重量份的更高分子量化合物 b)、c) 和 d), 使用 1 ~ 50 重量份、优选 2.5 ~ 20 重量份的扩链剂和 / 或交联剂。

[0085] 作为组分 f), 可以使用本领域技术人员熟知的胺催化剂, 例如叔胺, 诸如三乙胺、三丁胺、N- 甲基吗啉、N- 乙基吗啉、N,N,N', N' - 四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺和更高级的同系物 (DE-A 26 24 527 和 DE-A 26 24 528)、1,4- 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷、N- 甲基 -N' - 二甲基氨基乙基哌嗪、双 (二甲基氨基烷基) 哌嗪、N,N- 二甲基苄基胺、N,N- 二甲基环己基胺、N,N- 二乙基苄基胺、双 (N,N- 二乙基氨基乙基) 己二酸酯、N,N,N', N' - 四甲基 -1,3- 丁烷二胺、N,N- 二甲基 - β - 苯基乙基胺、双 (二甲基氨基丙基) 脲、双 (二甲基氨基丙基) 胺、1,2- 二甲基咪唑、2- 甲基咪唑、单环和双环脲、双 (二烷基氨基) 烷基醚诸如双 (二甲基氨基乙基) 醚, 以及依据 DE-A 25 23 633 和 DE-A 27 32 292 的具有酰胺基团 (优选甲酰胺基团) 的叔胺。适宜催化剂还包括本身已知的仲胺的曼尼希 (Mannich) 碱诸如二甲基胺, 和醛、优选甲醛, 或者酮诸如丙酮、甲乙酮、或环己酮, 和酚类诸如苯酚、壬基苯酚、或联苯酚。作为催化剂的具有对异氰酸酯基团呈反应性的氢原子的叔胺包括, 例如, 三乙醇胺、三异丙醇胺、N- 甲基二乙醇胺、N- 乙基二乙醇胺、N,N- 二甲基乙醇胺, 它们与环氧烷烃如环氧丙烷和 / 或环氧乙烷的反应产物, 以及依据 DE-A 27 32 292 的仲 - 叔胺。另外, 可以使用如 US-A 3, 620, 984 中所述的具有碳 - 硅键的胺作为催化剂, 例如, 2,2,4- 三甲基 -2- 硅杂吗啉和 1,3- 二乙基 - 氨基甲基四甲基二硅氧烷。另外, 也可以使用含氮的碱如四烷基氢氧化铵, 以及六氢三嗪。NCO 基团与泽尔维季诺夫 (Zerewitinoff) - 活性氢原子之间的反应还通过内酰胺和氮杂内酰胺大大加速。

[0086] 根据本发明, 作为金属催化剂 g), 可以一并使用锡、钛、铋的有机金属化合物, 尤其是有机锡化合物, 作为额外的催化剂。除了含硫的化合物诸如二正辛基硫醇锡之外, 可以优选地使用羧酸锡 (II) 盐诸如乙酸锡 (II)、辛酸锡 (II)、乙基己酸锡 (II)、月桂酸锡 (II), 和锡 (IV) 化合物例如二丁基氧化锡、二丁基二氯化锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡或二乙酸二辛基锡作为有机锡化合物。

[0087] 用于制备密实和多孔 PUR 弹性体的反应混合物可以任选地配备有添加剂 h)。例如, 可以列举的是表面活性添加剂, 诸如乳化剂、泡沫稳定剂、多孔调节剂、阻燃剂、成核剂、氧化抑制剂 (**Oxidationverzöger**)、稳定剂、润滑剂和脱模剂、着色剂、分散助剂和颜料。作为乳化剂, 可以使用例如蓖麻油磺酸酯的钠盐或者脂肪酸与胺的盐, 诸如油酸二乙基胺盐或硬脂酸二乙醇胺盐。另外, 可以一并使用磺酸诸如十二烷基苯磺酸或二萘基甲烷二磺酸的、或者脂肪酸诸如蓖麻油酸的、或者多脂肪酸的碱金属或铵盐作为表面活性添加剂。作为泡沫稳定剂, 尤其可以使用聚醚硅氧烷, 特别是水溶性的那些。这些化合物通常具有这样的结构, 环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物连接于聚二甲基硅氧烷残基。这种泡沫稳定剂描述于例如 US-A 2, 834, 748、US-A 2, 917, 480 和 US-A 3, 629, 308。特别感兴趣的是依据 DE-A 25 58 523 多次通过脲基甲酸酯基团支化的聚硅氧烷聚氧亚烷基共聚物。其它有机聚硅氧烷、氧乙基化的烷基苯酚、氧乙基化的脂肪醇、石蜡油、蓖麻油或蓖麻油酸酯、土耳其红油、花生油和多孔调节剂诸如链烷烃、脂肪醇和聚二甲基硅氧烷也是适宜的。为了改进乳化效

果、填料分散体、多孔结构和 / 或为了其稳定化,具有聚氧亚烷基和氟代烷烃残基作为侧基的低聚丙烯酸酯也是适宜的。表面活性物质的用量通常为 0.01 ~ 5 重量份,基于 100 重量份的高分子量多羟基化合物 b) 和 c)。还可以添加反应延迟剂、额外的颜料或染料和本身已知的阻燃剂、额外的抗老化与风化作用的稳定剂、增塑剂以及抑制真菌和细菌的活性物质。

[0088] 可以任选地一并使用的表面活性添加剂和泡沫稳定剂,以及多孔调节剂、反应延迟剂、稳定剂、阻燃物质、增塑剂、着色剂和填料,以及抑制真菌和细菌的活性物质的其它实例,以及关于这些添加剂的使用和作用方式的详细内容,描述于 R. Vieweg, A. **Höchtlen** (编辑): "Kunststoff-Handbuch", 第 VII 册, Carl Hanser-Verlag, 慕尼黑, 第三版, 1993, 第 118 ~ 124 页。

[0089] 作为间隔层 (c) 的芯材,确保两个聚氨酯层之间距离的任意层通常是适宜的。优选地,该间隔层 (c) 的芯材的密度低于纤维增强的聚氨酯层或者这样的层的密度。另外,间隔层 (c) 的芯材应当具有这样的结构,使得所得车顶模块遵循所需机械值。

[0090] 通常,间隔层 (c) 的芯材的厚度为 1mm ~ 20mm,优选为 2mm ~ 15mm,更优选为 5mm ~ 15mm。

[0091] 作为间隔层 (c) 的芯材,确保两个聚氨酯层之间距离的任意层通常是适宜的,且由此,间隔层 (c) 的芯材也可以称作分隔层。有利地,间隔层 (c) 的芯材应当具有这样的结构,使得所获车顶模块的稳定性例如其抗压强度相对于无间隔层 (c) 的车顶模块不会受到不利影响。另外有利的是,间隔层 (c) 具有这样的结构,使得所获车顶模块的密度相对于无间隔层 (c) 的车顶模块降低。

[0092] 优选的实施方案中,选择间隔层 (c) 的芯层,使得所获车顶模块的密度相对于无间隔层 (c) 的相应车顶模块降低至少 10%、更优选地至少 15%、尤其是至少 20%。另外,优选的实施方案中,选择间隔层 (c),使得所获车顶模块的拉伸强度和 / 或拉伸 -E- 模量和 / 或挠曲 -E- 模量,相对于无间隔层 (c) 的相应车顶模块降低至多 10%,更优选地增加至少 10%、尤其是增加至少 20%。依据上述标准测量物理参数。

[0093] 适宜间隔层 (c) 芯材的示例是可膨胀塑料诸如 EPP、EPC、EPS 的层,和金属诸如铝或镁的层,或者天然材料层诸如木材、纸板或纸张,以及天然和人造纤维的层。为了提高稳定性,上述材料优选地是非平滑形式,例如波纹板 (Wellblech) 状或蜂窝状形式。优选地,使用蜂窝状纸板作为间隔层 (c) 的芯材。优选的蜂窝状层由纸板组成且平均孔眼大小 (**Wabengröße**) 为大约 5mm 直径。

[0094] 优选的实施方案中,使用在其两侧上涂覆有玻璃纤维层的蜂窝状纸板层作为间隔层 (c) 的芯材。该玻璃纤维层防止聚氨酯体系组分渗透到各个蜂窝状纸板内且其厚度通常为 0.01mm ~ 2mm、优选为 0.1mm ~ 1mm,然而导致聚氨酯可以与芯材形成粘结且由此获得牢固复合材料。

[0095] 间隔层 (c) 的芯材在其主表面上含有纤维增强的、优选地玻璃纤维增强的聚氨酯,且作为载体以赋予车顶模块有利的机械性能诸如高强度。本文中使用的术语“纤维增强的聚氨酯”表示含有用于增强的纤维的 PUR。该纤维可以例如通过本领域中已知的 LFI 方法引入聚氨酯体系的组分中,且通常其长度大于 4mm、优选地大于 10mm、更优选地为 10mm ~ 10cm。任选地,也能够将长纤维或连续玻璃纤维以衬垫,尤其是针织、编织或非织造物的形式引入聚氨酯中。

[0096] 使用的纤维可以是玻璃纤维,天然纤维诸如亚麻、黄麻或剑麻,人造纤维诸如聚酰胺纤维、聚酯纤维、碳纤维或聚氨酯纤维,以及天然纤维或金属纤维。优选使用玻璃纤维。

[0097] 通常,用于增强作用的纤维的量为 1 ~ 90 重量%,优选为 5 ~ 70 重量%,更优选为 10 ~ 60 重量%且甚至更优选为 10 ~ 40 重量%,基于间隔层 (c) 的总重。

[0098] 通常,间隔层 (c) 的密度为 0.1 ~ 1.3kg/l、优选为 0.2 ~ 1.1kg/l、更优选为 0.2 ~ 0.8kg/l。为了达到这种密度,使用压实或多孔聚氨酯,优选地使用聚氨酯硬泡沫。

[0099] 本发明的车顶模块中间隔层 (c) 的厚度通常为 0.1 ~ 100mm,优选为 0.5 ~ 25mm,更优选为 1 ~ 20mm,甚至更优选为 1 ~ 10mm。

[0100] 在本发明的车顶模块中,在材料层 (b) 与间隔层 (c) 之间优选地存在粘合,即层间粘合力优选地大于层内聚力。

[0101] 本发明使用的间隔层 (c) 的聚氨酯可以选自如上关于材料层 (b) 所定义的相同异氰酸酯组分 (a) 或多元醇组分 (b)。

[0102] 优选的是官能度为 2 ~ 8、特别地为 2 ~ 4,羟基值 (Hydroxylzahl) 为 20 ~ 1000mg KOH/g、优选为 25 ~ 500mg KOH/g,以及 10 ~ 100% 伯羟基基团的多元醇 (b)。通常,该多元醇的分子量为 400 ~ 10000g/mol,优选为 600 ~ 6000g/mol。聚醚多元醇 (b) 由于它们的更高水解稳定性而是特别优选的。

[0103] 优选的实施方案中,使用至少两种聚醚多元醇 (b) 的混合物,其中第一聚醚多元醇 (b) 的 OH 值 (OH-Zahl) 为 20 ~ 50、优选为 25 ~ 40,且第二聚醚多元醇 (b) 的 OH 值为 100 ~ 350、优选为 180 ~ 300,第一与第二聚醚多元醇 (b) 的重量比通常为 99 : 1 ~ 80 : 20。

[0104] 适宜的聚醚多元醇 (b) 大多数通过低级环氧烷烃、特别是环氧乙烷和 / 或环氧丙烷碱催化加成到 2 ~ 8 官能、特别是 2 ~ 4 官能起始物质上来制备。伯羟基基团的含量可以通过最后使多元醇 (b) 与环氧乙烷反应来实现。

[0105] 另外,可以使用所谓低不饱和的聚醚醇 (Polyetherol) 作为聚醚多元醇 (b)。本文中使用的术语“低不饱和的聚醚醇 (Polyol)”,特别地表示不饱和化合物含量低于 0.02meq/g、优选地低于 0.01meq/g 的聚醚醇 (b)。这种聚醚醇大多数通过环氧烷烃,尤其是环氧乙烷、环氧丙烷及其混合物在所谓的双金属氰化物催化剂的存在下加成到至少双官能的醇上来制备。

[0106] 对于异氰酸酯反应性的化合物 (b) 也可以包括扩链剂和 / 或交联剂。扩链剂主要是分子量为 60 ~ 399 的双 - 或三官能醇,例如乙二醇、丙二醇、丁二醇 -1,4、戊二醇 -1,5。交联剂是分子量为 60 ~ 499 且具有 3 个或更多个活性氢原子的化合物,优选为胺且更优选为醇,例如甘油、三羟甲基丙烷和 / 或季戊四醇。

[0107] 作为催化剂 (c),此时也可以使用大大加速组分 (a) 与组分 (b) 的反应的常见化合物。例如,可以使用叔胺和 / 或有机金属化合物,特别是锡化合物。优选地,使用导致尽可能低的起雾,即尽可能少地从多异氰酸酯加聚产物中释放出挥发性化合物的那些 (例如具有反应性端基的叔胺和 / 或高沸点胺催化剂) 作为催化剂。例如,可以使用下列化合物作为催化剂:三乙基胺,氨基烷基 - 和 / 或氨基苯基咪唑例如 4-氯-2,5-二甲基-1-(N-甲基氨基乙基)咪唑、2-氨基丙基-4,5-二甲氧基-1-甲基咪唑、1-氨基丙基-2,4,5-三丁基咪唑、1-氨基乙基-4-己基咪唑、1-氨基丁基-2,5-二甲基咪唑、1-(3-氨基丙基)-2-乙

基-4-甲基咪唑、1-(3-氨基丙基)咪唑和/或1-(3-氨基丙基)-2-甲基咪唑,有机羧酸的锡(II)盐例如二乙酸锡(II)、二辛酸锡(II)、二乙基己酸锡(II)和二月桂酸锡(II),和有机羧酸的二烷基锡(IV)盐例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡。

[0108] 此时使用的聚氨酯可以是压实或多孔聚氨酯。优选地,其是多孔聚氨酯,多孔聚氨酯的制备通过添加发泡剂来实现。作为发泡剂(d),可以使用众所周知的化学或物理活性化合物。可以优选地使用水作为化学活性发泡剂。物理发泡剂的实例包括脂(环)族烃,优选地具有4~8、更优选地4~6且特别是5个碳原子的那些,部分卤代的烃或醚、酮或乙酸酯。不同发泡剂可以单独地或者以彼此之间的任意混合物来使用。更优选地,仅使用水作为发泡剂。如果使用物理发泡剂,优选地它们的量小于0.5重量%,基于组分(b)的重量。

[0109] 使用的发泡剂的量取决于期望的泡沫密度。

[0110] 任选地在(e)助剂和/或添加剂诸如填料、多孔调节剂、脱模剂、颜料、表面活性化合物和/或抗氧化、热或微生物降解或老化的稳定剂的存在下进行该反应。

[0111] 通常,为了制备聚氨酯,使聚氨酯体系的组分、即多异氰酸酯(a)和多元醇(b)以这样的用量来反应,使得(a)的NCO基团与(b)的反应性氢原子总量之间的当量比例优选地为0.7~1.5:1,更优选地为0.9~1.2:1,且特别是1~1.15:1。

[0112] 优选的实施方案中,调节聚氨酯体系以形成封闭孔或略微开孔的泡沫作为聚氨酯基质,因为间隔层(c)(特别是在蜂窝状纸板的情形下)将针对环境影响诸如水蒸汽、微生物攻击进行密封。优选地,使用的聚氨酯泡沫具有小于50%,更优选地小于30%,甚至更优选地为0~10%,特别是为0~5%的开孔度,依据DIN EN ISO 7231测量。

[0113] 周边塑料材料(d)优选地也由纤维增强的、特别是玻璃纤维增强的聚氨酯组成。为此,可以使用上述组分和引入方法。在本发明范围内,更优选的是S-RIM或长纤维注射材料。

[0114] 在本发明的优选的实施方案中,周边塑料材料(d)的厚度为3mm~40mm,更优选地其对应于间隔层(c)的厚度。

[0115] 更优选地,周边塑料材料(d)的材料对应于间隔层(c)的最后一层,且由此可以任选地通过在喷头之内/之上分段混入玻璃纤维或者通过使用第二喷头在一个操作中同时引入。

[0116] 优选的实施方案中,周边塑料材料(d)含有嵌件或螺纹嵌件。

[0117] 本文中使用的“嵌件”表示其可以由泡沫包围且由此使得能够将把手、遮阳板、灯泡、天线和其它部件固定到车顶模块中的金属片嵌件。

[0118] 本文中使用的“螺纹嵌件”表示螺纹套,其通过结合到聚合物基质中来提供用于将把手、遮阳板、灯泡、天线和其它部件固定到车顶模块中的可能性。

[0119] 另外,能够形成不含有嵌件或螺纹嵌件的盖子(Dome)。随后,可以在其中使用传统快速组装螺杆进行螺纹连接,且由此可以固定上述部件。

[0120] 除了周边塑料材料(d)之外,也可以在材料层(b)其它合适暴露区域上的一些点处施加这种材料,由此提供增强的点。由这种(特别地是高压实的)材料构成横向或纵向支撑件(Verstrebung)也是可能的。

[0121] 本发明的车顶模块通常用来制备运输工具诸如机动车、飞机、轮船和铁路机车的

车体外部部件,但是也可以例如用于制备挡泥板、机翼后缘和箱盖。

[0122] 用于制备本发明的车顶模块的方法包括如下步骤:

[0123] A) 将外皮 (a) 引入敞开模具内;

[0124] B) 将材料层 (b) 施加到外皮 (a) 的暴露表面上;

[0125] C) 将预制的间隔层 (c) 对齐地 (passgenau) 引入到材料层 (b) 的暴露表面上;

[0126] D) 将周边塑料材料 (d) 施加到材料层 (b) 仍暴露的表面上;和

[0127] E) 在 25°C ~ 140°C 范围的模具温度关闭该模具保持 1min ~ 10min 的时间段。

[0128] 间隔层 (c) 的芯材优选地在模具外面缠绕玻璃纤维网,并在模具内或其外面喷雾聚氨酯体系的组分。当然,也能够部分在模具内且部分在模具外进行该工艺步骤。特别地,四组分技术(由此可以以定制的方式有针对性地进行喷雾)实现了这种目的。

[0129] 更优选地,可以通过如下制备间隔层 (c) 的原位工艺步骤来改进工艺步骤 c):

[0130] C1) 将任选地含有玻璃纤维的聚氨酯体系组分在置入的材料层 (b) 之上引入模具内;

[0131] C2) 将间隔层 (c) 的芯层在引入的聚氨酯体系组分之上引入模具内;

[0132] C3) 将任选地含有玻璃纤维的聚氨酯体系组分在置入的间隔层 (c) 的芯层之上引入模具内;和任选地

[0133] E) 关闭模具且在开启模具后并将周边塑料材料 (d) 引入模具内之前使引入的聚氨酯体系组分反应以形成聚氨酯;和

[0134] D1) 再次关闭模具并使周边塑料材料 (d) 在其引入之后进行反应。

[0135] 通常,在步骤 (A) 中将外皮 (a) 置入到模具的下半部分模具中或者在模内涂覆过程中引入到模具的下半部分模具中。优选地,这里所述外皮 (a) 是预成形外皮 (a),即外皮 (a) 已具有与模具相同的形状。该预成形可以通过常规预成形方法来进行,例如通过深拉、特别是真空深拉进行。当然,在使用模内工艺时省略该预成形。

[0136] 步骤 B) 中,优选地将材料层 (b) 喷雾到外皮 (a) 的暴露表面之上。

[0137] 步骤 C1) 中,首先将聚氨酯体系组分在置入的材料层 (b) 之上引入模具内。类似于步骤 B) 中,引入聚氨酯体系组分可以例如通过手工浇铸、通过在敞开模具中对几种组分同时地或在不同时间下用高压或低压机器来进行。适宜 PU 处理机器可商购获得(例如 Elastogran, Isotherm, Hennecke, Krauss Maffei 等)。

[0138] 使用聚氨酯机器进行处理时,在该处理期间贮料容器处于减压下也是有利的。

[0139] 步骤 (C1) 之后,在步骤 (C2) 中将间隔层 (c) 的芯层在已经引入的聚氨酯体系组分之上引入模具内。

[0140] 在引入间隔层 (c) 的芯材之后,在本发明方法的步骤 (C3) 中,在置入的间隔层 (c) 的芯材之上再次将聚氨酯体系组分引入模具内,且任选地在随后的步骤 (D) 中,关闭模具,并进行引入的聚氨酯体系组分的反应,其中该车顶模块含有间隔层 (c) 嵌入其中的两个纤维增强的聚氨酯。

[0141] 根据本发明必要的是,步骤 (C) 中间隔层 (c) 的芯材的引入应当这样来进行,使得间隔层 (c) 的外边暴露出材料层 (b) 的区域占这种组件面积的 2% ~ 70%、特别是 10% ~ 25%。

[0142] 另外,优选地,除了上述尺寸之外,选择在该车顶模块之内的间隔层 (c) 的外边,

使其不会伸到车顶模块的边缘区域。

[0143] 聚氨酯体系组分反应和模具开启之后,或者备选地在模具关闭之前,将周边塑料材料 (d) 施加到材料层 (b) 的暴露区域上,其中优选使用的聚氨酯组分或是与间隔层 (c) 的聚氨酯组分一起,或是在单独的工艺步骤中反应。

[0144] 从工艺技术角度来看,经常期望外皮 (a) 延伸到超过本发明的车顶模块的尺寸。此时,优选地在单独的工艺步骤将伸出的外皮 (a) 从所获车顶模块中修剪掉。

[0145] 优选的实施方案中,在步骤 (C1) 和 (C2) 中,在模具中间部分中 (射击开始) 开始聚氨酯体系组分的引入,并在模具边缘区域处结束 (射击结束)。这样确保了从外皮 (a) 下面向边缘的特别有利的空气排挤。

[0146] 模具温度优选地为 25 ~ 140℃,更优选地为 40 ~ 120℃。使多异氰酸酯加聚产物反应时,初始组分的温度优选地为 15 ~ 50℃,更优选地为 25 ~ 40℃。优选地使多异氰酸酯加聚产物的固化在通常 1 ~ 10 分钟、更优选地 2 ~ 4 分钟的时间段内进行。

[0147] 本发明将由下列实施例进行阐述。

实施例

[0148] 作为外皮 (a),使用由 PMMA 和 ASA/PC 制成的深拉多层共挤出的热塑性外皮 (a)。随后,将该外皮 (a) 在敞开模具内置入 PUR 处理设备的模具下半部分中,控制模具下半部分的温度为约 30℃。

[0149] 随后,将官能喷雾层 (**Multitec**[®])整个表面地施加到外皮 (a) 的暴露表面上,厚度为 0.5mm ~ 1.0mm,作为材料层 (b)。

[0150] 随后,将其两侧上涂覆有玻璃纤维且喷雾有聚氨酯反应混合物 (厚度 10mm) 的层置入作为间隔层 (c) 的芯材。

[0151] 随后,在边缘区域上提供塑料材料 (d),此时其也是玻璃纤维增强的聚氨酯反应混合物,并将该车顶模块固化。

[0152] 实施例 1 中,进行蜂窝状纸板的引入以形成具有大约 15% 的边缘区域部分的组件外皮 (a)。

[0153] 作为 PUR 体系,使用 **Multitec**[®]和 **Baydur**[®] STR/ **Baypreg**[®] F 以及由此获得的改进体系。作为增强材料,使用玻璃比例为约 40% 的玻璃纤维网 (在间隔物区域中) 和碎玻璃 (在边缘区域中)。完成 PUR- 浸透的玻璃纤维的引入之后,关闭模具大约 240 秒钟的时间段。反应时间结束之后,开启模具,并将制得的组件脱模,并除去伸出的外皮 (a)。

[0154] 所获组件的目视检查显示外皮 (a) 具有 A 级表面。