



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 08 G 18/12
C 08 G 18/65
B 32 B 17/10
B 32 B 27/08



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

631 470

(21) Gesuchsnummer: 11813/77

(22) Anmeldungsdatum: 27.09.1977

(30) Priorität(en): 01.10.1976 DE 2644434

(24) Patent erteilt: 13.08.1982

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 13.08.1982

(73) Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

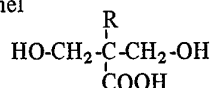
(72) Erfinder:
Dr. Hanns Peter Müller, Leverkusen 1 (DE)
Dr. Wolfgang Oberkirch, Köln 80 (DE)
Dr. Kuno Wagner, Leverkusen 1 (DE)
Dr. Bernd Quiring, Leverkusen 1 (DE)

(74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen Polyurethan-Polyharnstoffen sowie ihre Verwendung zur Herstellung von laminierten Schichtstoffen.

(57) Neue Polyurethan-Polyharnstoffe, welche in Anspruch 1 näher definiert sind, werden durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an organischen Diisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen mit Dihydroxypolyestern und/oder Dihydroxypolyäthern und/oder Dihydroxypolythioäthern und/oder Dihydroxypolyacetalen und/oder Dihydroxypolyesteramiden des Molekulargewichtsbereiches 300 bis 6 000, aliphatischen Dihydroxy-Monocarbonsäuren und gegebenenfalls aliphatischen oder cycloaliphatischen zweiwertigen Alkoholen des Molekulargewichtsbereiches 62-300 zu dem entsprechenden 2 endständige Isocyanatgruppen aufweisenden NCO-Präpolymeren und anschliessender Umsetzung dieser NCO-Präpolymeren mit organischen Diaminen mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen primären Aminogruppen des Molekulargewichtsbereiches 60-300, wobei gegebenenfalls monofunktionelle Aufbaukomponenten in Mengen bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Aufbaukomponenten, zur Einstellung des Molekulargewichts mitverwendet werden, erhalten, indem

a) als aliphatische Dihydroxymonocarbonsäuren solche der Formel



eingesetzt werden, wobei R für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen steht, wobei die Menge dieser Dihydroxycarbonsäure so bemessen wird, dass im erhaltenen Polyurethan-Polyharnstoff 0,001 bis 10 Gew.-% an seitenständigen Carboxylgruppen vorliegen und man

b) die Mengenverhältnisse zwischen Diisocyanaten, Dihydroxylverbindungen und Diaminen im übrigen so wählt, dass im Polyurethanpolyharnstoff 1 bis 20 Gew.-% an Harnstoffgruppierungen -NH-CO-NH- vorliegen.

Die neuen Polyurethan-Polyharnstoffe können zur Herstellung von laminierten Schichtstoffen verwendet werden.

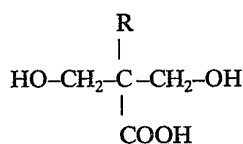
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Polyurethan-Polyharnstoffen einer überwiegend linearen Molekularstruktur mit ausschliesslich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Urethan- und Harnstoff-Segmenten eines Schubmoduls G' (DIN 53 445), der bei 20 °C zwischen 2 und 140 N/mm² liegt und bei 60 °C nicht unter einen Wert von 1 N/mm² abfällt, mit

a) einem Gehalt an Harnstoffgruppen -NH-CO-NH- von 1 bis 20 Gew.-% und

b) einem Gehalt an seitenständigen, unmittelbar mit der Hauptkette des Moleküls verbundenen Carboxylgruppen -COOH von 0,001 bis 10 Gew.-%, durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an organischen Diisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen mit Dihydroxypolyestern und/oder Dihydroxypolyäthern und/oder Dihydroxypolythioäthern und/oder Dihydroxypolyacetalen und/oder Dihydroxypolyesteramiden des Molekulargewichtsbereiches 300 bis 6000, aliphatischen Dihydroxy-Monocarbonsäuren und gegebenenfalls aliphatischen oder cycloaliphatischen zweiwertigen Alkoholen des Molekulargewichtsbereiches 62–300 zu dem entsprechenden 2 endständige Isocyanatgruppen aufweisenden NCO-Präpolymeren und anschliessender Umsetzung dieser NCO-Präpolymeren mit organischen Diaminen mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen primären Aminogruppen des Molekulargewichtsbereiches 60–300, wobei gegebenenfalls monofunktionelle Aufbaukomponenten in Mengen bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Aufbaukomponenten, zur Einstellung des Molekulargewichtes mitverwendet werden, dadurch gekennzeichnet, dass

a) als aliphatische Dihydroxymonocarbonsäuren solche der Formel



eingesetzt werden, wobei R für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen steht, wobei die Menge dieser Dihydroxycarbonsäure so bemessen wird, dass im erhaltenen Polyurethan-Polyharnstoff 0,001 bis 10 Gew.-% an seitenständigen Carboxylgruppen vorliegen und man

b) die Mengenverhältnisse zwischen Diisocyanaten, Dihydroxyverbindungen und Diaminen im übrigen so wählt, dass im Polyurethanpolyharnstoff 1 bis 20 Gew.-% an Harnstoffgruppierungen -NH-CO-NH- vorliegen.

2. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen neuen Polyurethan-Polyharnstoffe zur Herstellung von laminierten Schichtstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man Platten aus Silikatglas und/oder klar durchsichtigen glasartigen Kunststoffen mit diesen Polyurethan-Polyharnstoffen beschichtet und/oder miteinander verbindet.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Polyurethan-Polyharnstoffen sowie ihre Verwendung zur Herstellung von laminierten Schichtstoffen, insbesondere laminiertem Sicherheitsglas.

Verbund Sicherheitsglas findet weitverbreiteten Einsatz in Automobilscheiben, als Panzerglas z.B. zur Sicherung von Bank- und Postschaltern, sowie als Bauverglasung beispielsweise zur Verminderung der Verletzungsgefahr bei Bruch, aber auch z.B. zur Sicherung gegen Einbruch und Diebstahl.

An die in diesen Verbundgläsern verwendeten Zwischenschichtfolien werden insgesamt sehr hohe Anforderungen ge-

stellt. Insbesondere für den Einsatz im Automobil sind besonders folgende Eigenschaften von grosser Bedeutung:

1. Hohes Energieaufnahmevermögen bei schlagartiger Beanspruchung durch das Auftreffen stumpfer, aber auch scharfkantiger Körper.

2. Ausreichende Glashaftung, die verhindern soll, dass bei Unfällen Glassplitter in grösserem Umfang abgelöst werden und zu Schnittverletzungen führen.

3. Hohe Lichtdurchlässigkeit; Trübungserscheinungen müssen ausgeschlossen werden.

4. Ein hohes Mass an Lichtechtheit, d.h. es darf auch bei längerer Einwirkung von Sonnenlicht nicht zur Vergilbung der Scheiben kommen.

5. Hohe Kantenstabilität, damit bei Lagerung der nicht eingebauten Scheiben keine Delaminierung durch Wasseraufnahme von den Kanten her erfolgt.

Diese Eigenschaften, – dies ist insbesondere für die unter (1) und (2) genannten von Bedeutung – sollen über einen möglichst weiten Temperaturbereich beibehalten werden, in dem diese Materialien eingesetzt werden.

In modifizierter Form gelten diese Anforderungen auch bei der Verwendung der Zwischenschichten im Panzerglas sowie in Bausicherheitsglas. Von Panzerglas wird vor allem ein hohes Mass an Schussicherheit verlangt. Dies bedingt die Verwendung einer Zwischenschicht von extrem hoher Zähigkeit.

Polyurethanzwischenschichten für laminiertes Sicherheitsglas sind bereits bekannt geworden. So werden nach der Lehre der DT-OS 2 302 400 aus 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat), einem Polyester mit endständigen Hydroxylgruppen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 42 °C und einem Molgewicht von 500–4000, der das Kondensationsprodukt einer Dicarbonsäure und einer Diolverbindung ist und einem Kettenverlängerer, der ein aliphatisches oder alicyclisches Diol mit 2 bis 16 C-Atomen ist, Polyurethanzwischenschichten für laminiertes Sicherheitsglas erzeugt.

Die bekannten Polyurethane des Standes der Technik haben indessen den gravierenden Nachteil, dass sie auf Glas eine schlechte Haftung besitzen. Dagegen sollen Glas-Kunststofflaminate aber so beschaffen sein, dass sich beim Aufprall gegen eine derartige Sicherheitsglasscheibe keine Glassplitter von der Kunststoff-Zwischenschicht ablösen können. Diese Forderung wird von den Polyurethanen des Standes der Technik nicht erfüllt (vgl. Beispiel 7).

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, den oben beschriebenen gravierenden Nachteil der bekannten Polyurethane zu vermeiden und darüberhinaus solche Polyurethanpolyadditionsprodukte zur Verfügung zu stellen, welche neben einer ausgezeichneten Haftung auf Glas eine hervorragende Schlagzähigkeit über einen weiten Temperaturbereich besitzen, frei von Trübungen und Quellkörpern sind, sich bei Sonneneinstrahlung nicht verfärben und eine ausgezeichnete Kantenstabilität gegenüber eindringendem Wasser aufweisen.

Diese Aufgabe wird mit den erfindungsgemäss zur Verfügung gestellten Polyurethan-Polyharnstoffen gelöst.

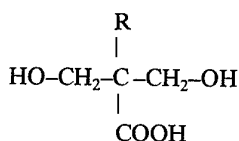
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von neuen Polyurethan-Polyharnstoffen einer überwiegend linearen Molekularstruktur mit ausschliesslich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Urethan- und Harnstoff-Segmenten eines Schubmoduls G' (DIN 53 445), der bei 20 °C zwischen 2 und 140 N/mm² liegt und bei 60 °C nicht unter einen Wert von 1 N/mm² abfällt, mit

a) einem Gehalt an Harnstoffgruppen -NH-CO-NH- von 1 bis 20 Gew.-% und

b) einem Gehalt an seitenständigen, unmittelbar mit der Hauptkette des Moleküls verbundenen Carboxylgruppen -COOH von 0,001 bis 10 Gew.-%, durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an organischen Diisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebun-

denen Isocyanatgruppen mit Dihydroxypolyestern und/oder Dihydroxypolyäthern und/oder Dihydroxypolythioäthern und/oder Dihydroxypolyacetalen und/oder Dihydroxypolyesteramiden des Molekulargewichtsbereiches 300 bis 6000, aliphatischen Dihydroxy-Monocarbonsäuren und gegebenenfalls aliphatischen oder cycloaliphatischen zweiwertigen Alkoholen des Molekulargewichtsbereiches 62–300 zu dem entsprechenden 2 endständige Isocyanatgruppen aufweisenden NCO-Präpolymeren und anschliessender Umsetzung dieser NCO-Präpolymeren mit organischen Diaminen mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen primären Aminogruppen des Molekulargewichtsbereiches 60–300, wobei gegebenenfalls monofunktionelle Aufbaukomponenten in Mengen bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Aufbaukomponenten, zur Einstellung des jeweils gewünschten Molekulargewichtes mitverwendet werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

a) als aliphatische Dihydroxymonocarbonsäuren solche der Formel



eingesetzt werden, wobei R für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen steht, wobei die Menge dieser Dihydroxycarbonsäure so bemessen wird, dass im erhaltenen Polyurethan-Polyharnstoff 0,001 bis 10 Gew.-% an seitenständigen Carboxylgruppen vorliegen, und man

b) die Mengenverhältnisse zwischen Diisocyanaten, Dihydroxyverbindungen und Diaminen im übrigen so wählt, dass im Polyurethanpolyharnstoff 1 bis 20 Gew.-% an Harnstoffgruppierungen –NH–CO–NH– vorliegen.

Die erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffe können zur Herstellung von laminierten Schichtstoffen verwendet werden, wobei man Platten aus Silikatglas und/oder klar durchsichtigen Kunststoffen mit den neuen Polyurethan-Polyharnstoffen beschichtet und/oder miteinander verbindet.

Bei den neuen erfindungsgemäss hergestellten Polyurethan-Polyharnstoffen handelt es sich um nicht vergilbende, lichtdurchlässige, klare Thermoplaste einer ausgezeichneten Kantenstabilität und Schlagzähigkeit. Wegen ihres Gehaltes von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% an innerhalb der Kette eingebauten Harnstoffgruppen –NH–CO–NH– und wegen ihres Gehaltes an seitenständigen, direkt mit der Kette des Makromoleküls verbundenen Carboxylgruppen –COOH von 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,008 bis 6 Gew.-% weisen die neuen Polyurethan-Polyharnstoffe eine ausgezeichnete Haftung an Glas und/oder transparenten glasartigen Kunststoffen wie z.B. Polymethylmethacrylat, Polycarbonat oder Celluloseestern auf und eignen sich daher sehr gut zur Herstellung von laminiertem Sicherheitsglas, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter «laminiertem Sicherheitsglas» sowohl mit den erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffen ein- oder beidseitig beschichtete Platten aus Silikatglas oder glasartigem Kunststoff als auch Verbundstoffe zu verstehen sind, die aus mindestens 2 mittels den erfindungsgemäss hergestellten Polyurethan-Polyharnstoffen verbundenen Glasplatten aus Silikatglas und/oder glasartigem Kunststoff bestehen und die zusätzlich an einer oder beiden Oberflächen mit den erfindungsgemäss hergestellten Polyurethan-Polyharnstoffen beschichtet sein können.

Die Herstellung der neuen Polyurethan-Polyharnstoffe gemäss erfindungsgemäsem Verfahren erfolgt nach dem Präpolymer-Prinzip, d.h. durch Umsetzung einer überschüssigen Menge eines geeigneten Diisocyanats mit Dihydroxyverbindungen zu

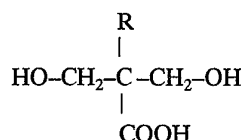
den entsprechenden endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren und anschliessender Kettenverlängerung dieser Präpolymeren mit Diamin-Kettenverlängerungsmitteln. Dabei können gegebenenfalls zwecks Regulierung des Molekulargewichtes und damit zwecks Einstellung der physikalischen Eigenschaften des Polymeren monofunktionelle Reaktionspartner in geringen Mengen mitverwendet werden. Im allgemeinen werden Art und Mengenverhältnisse der Aufbaukomponenten so gewählt, dass sich ein rechnerisches Molekulargewicht zwischen 10 000 und ∞ , vorzugsweise 20 000 und 200 000 ergibt. Die difunktionellen Aufbaukomponenten werden bei der Herstellung der neuen Polyurethan-Polyharnstoffe im allgemeinen in solchen Mengen eingesetzt, dass pro Hydroxylgruppe der alkoholischen Aufbaukomponente 1,1 bis 4, vorzugsweise 1,2 bis 3 Isocyanatgruppen und 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,2 bis 2 Aminogruppen des Kettenverlängerungsmittels zum Einsatz gelangen.

Für die Herstellung der neuen Polyurethan-Polyharnstoffe geeignete Diisocyanate sind insbesondere solche mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen der Formel $\text{Q}(\text{NCO})_2$, in welcher Q für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen bzw. gemischt aliphatisch-cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4–15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Äthylendiisocyanat, Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan bzw. beliebige Gemische derartiger Diisocyanate. Beim erfindungsgemässen Verfahren werden cycloaliphatische bzw. gemischt aliphatisch-cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt. Besonders bevorzugt ist 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat).

Bei der alkoholischen Aufbaukomponente handelt es sich um

a) die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten höhermolekularen Diole des Molekulargewichtsbereiches 300 bis 6000, vorzugsweise 800 bis 300,

b) Dihydroxydicarbonsäuren der Formel



in welcher R für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen steht und gegebenenfalls

c) niedermolekulare aliphatische oder cycloaliphatische Diole des Molekulargewichtsbereiches 62–300.

Die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten a), b) und c), die gleichzeitig oder sukzessive mit der Isocyanatkomponente umgesetzt werden können, werden dabei vorzugsweise so gewählt, dass pro Hydroxylgruppe der Komponente a) 0,01 bis 12 Hydroxylgruppen der Komponente b) und 0–10, Hydroxylgruppen der Komponente c) vorliegen.

Bei der Komponente a) handelt es sich um die an sich bekannten Polyester-, Polyäther-, Polythioäther-, Polyacetal- oder Polyesteramid-Diole. Vorzugsweise werden die an sich bekannten Polyester- oder Polyäther-Diole der Polyurethanchemie eingesetzt.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Säureanhydride oder entsprechende Dicarbonsäureester mit niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester

verwendet werden. Die Dicarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäurebis-glykolester. Als zweiwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2 und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, 3-Methylpentandiol-(1,5), ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäure, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Besonders gut geeignete Dihydroxypolyester sind auch die an sich bekannten Dihydroxy-polycarbonate, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), 3-Methylpentandiol-(1,5), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, hergestellt werden können.

Geeignete Dihydroxypolyäther sind ebenfalls solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, hergestellt. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen.

Bei der Komponente b) handelt es sich um Dihydroxycarbonsäuren der genannten Formel wie z.B. Dimethylol-essigsäure, α,α -Dimethylol-propionsäure oder α,α -Dimethylol-n-valeriansäure, α,α -Dimethylol-propionsäure ist bevorzugt.

Bei der Komponente c) handelt es sich um Glykole der bei der Beschreibung der Polyester bereits beispielhaft genannten Art.

Diamin-Kettenverlängerungsmittel sind primäre Aminogruppen aufweisende aliphatische, cycloaliphatische oder gemischt aliphatisch-cycloaliphatische Diamine des Molekulargewichtsbereichs 60–300. Beispiele sind Äthylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan oder 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan (Isophorondiamin). Ganz besonders bevorzugt werden 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan oder das zuletzt genannte Isophorondiamin eingesetzt.

Das rechnerisch zu ermittelnde Molekulargewicht der neuen Polyurethan-Polyharnstoffe soll wie bereits dargelegt, im allgemeinen zwischen 10 000 und ∞ , vorzugsweise zwischen 20 000 und 200 000 liegen. Dies kann sowohl durch Verwendung eines geringen Überschusses an difunktionellen, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen, Kettenverlängerungsmitteln erreicht werden oder aber auch durch Mitverwendung geringer Mengen an monofunktionellen Reaktionspartnern. Diese monofunktionellen Reaktionspartner werden in Mengen bis zu 3, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Aufbaukomponenten mitverwendet. Beispielhaft für monofunktionelle Reaktionspartner seien genannt:

Monoisocyanate wie Methylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Phenylisocyanat; Monoalkohole wie Methanol, Äthanol, Butanol, tert.-Butanol, Octanol, Isopropanol, Cyclohexanol, Monoamine wie Methylamin, Butylamin, Dibutylamin.

Die monofunktionellen Aufbaukomponenten können im Falle der Isocyanate und Alkohole bereits bei der Herstellung der NCO-Präpolymeren, im Falle der Amine bei der Kettenverlängerungsreaktion eingesetzt werden. Eine denkbare Variante der Kontrolle des Molekulargewichts durch Mitverwendung von monofunktionellen Aufbaukomponenten besteht auch beispielsweise darin, dass man aus difunktionellen Aufbaukomponenten hergestellte NCO-Präpolymere mit einer geringfügig unterschüssigen Menge an Diamin-Kettenverlängerungsmitteln in Gegenwart von einwertigen Alkoholen wie z.B. Isopropanol zur Reaktion bringt, wobei die Isocyanatgruppen zunächst mit dem reaktionsfreudigeren Diamin bis zu dessen völligen Verschwinden abreagieren, worauf sich eine kettenabbrechende Reaktion der dann noch verbleibenden Isocyanatgruppen mit dem als Lösungsmittel verwendeten Isopropanol anschliesst.

Bei der Herstellung der neuen Polyurethan-Polyharnstoffe werden die NCO-Präpolymere im allgemeinen bei einer Reaktionstemperatur von ca. 80–150 °C hergestellt. Der Endpunkt der Reaktion wird gewöhnlich durch NCO-Titration ermittelt. Nach der Präpolimerbildung erfolgt dann die Kettenverlängerungsreaktion mit dem Diamin-Kettenverlängerungsmittel vorzugsweise entweder in der Schmelze oder aber auch in Lösung.

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Methylenchlorid, Methanol oder Isopropanol. Die Kettenverlängerungsreaktion kann auch besonders vorteilhaft in beheizten Reaktionsschneckenmaschinen durchgeführt werden. Im allgemeinen wird während der Kettenverlängerungsreaktion eine Temperatur von 120 °C bis 300 °C, vorzugsweise 150 °C bis 250 °C aufrecht erhalten.

Die Art und Mengenverhältnisse der Aufbaukomponenten werden innerhalb der oben genannten Bereiche im übrigen so gewählt, dass der Harnstoffgehalt und der Gehalt an seitenständigen Carboxylgruppen in den Polyurethan-Polyharnstoffen den oben angegebenen Werten entsprechen und dass der im Torsionsschwingversuch nach DIN 53 445 bestimmte Schubmodul G' bei 20 °C zwischen 2 und 140 N/mm² liegt und bei 60 °C nicht unter einen Wert von 1 N/mm² absinkt.

So führt beispielsweise die Mitverwendung von cycloaliphatischen oder verzweigten aliphatischen Aufbaukomponenten, beispielsweise Neopentylglykol als Komponente c), zu einer Erhöhung des Schubmoduls.

Im allgemeinen entsprechen die erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffe schon aufgrund ihres erfindungswesentlichen Gehalts an Harnstoffgruppen –NH–CO–NH– den obengenannten Bedingungen bezüglich des Schubmoduls G' , da eine Erhöhung der Harnstoff-Konzentration mit einer Erhöhung des Schubmoduls einhergeht.

Bei der Herstellung der neuen Polyurethan-Polyharnstoffe ist es auch grundsätzlich möglich, ausser den erfindungswesentlichen seitenständigen Carboxylgruppen weitere seitenständige polare Gruppen einzubauen, um die Haftung der Polyurethan-Polyharnstoffe an den Gläsern zu verbessern. Da die Haftung der erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffe an den Gläsern jedoch bereits ohne einen solchen zusätzlichen Einbau von polaren seitenständigen Gruppen ausgezeichnet ist, ist dieser Einbau zusätzlicher polarer Gruppen nicht vorgesehen.

Zur Herstellung von laminiertem Sicherheitsglas gelangen die erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffe in Form von Folien einer Dicke von beispielsweise 0,1 bis 5 mm zum Einsatz. Diese Folien können nach konventionellen Folienextrusionsverfahren erhalten werden oder aber dadurch, dass Lösungen der Polyurethan-Polyharnstoffe in geeigneten Lösungsmitteln beispielsweise der oben bereits beispielhaft genannten Art über Giessmaschinen auf polierte Me-

tallflächen aufgegossen und das Lösungsmittel abgedampft wird. Auf diese Weise können durch mehrmaliges Giessen aus den erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffen Folien in den erforderlichen Schichtdicken erhalten werden. Grundsätzlich ist es auch denkbar, die Folie direkt auf einer bei der Herstellung der laminierten Sicherheitsgläser verwendeten Glasplatte durch Aufgiessen einer Lösung und physikalisches Auftrocknen des erhaltenen Beschichtungsfilms herzustellen.

Bei der Herstellung der laminierten Sicherheitsgläser können die erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffe als Beschichtungsmittel und/oder als Bindemittel für Glasplatten und/oder Plassten aus glasartigen Kunststoffen eingesetzt werden.

Zur Herstellung von laminiertem Sicherheitsglas eignen sich im allgemeinen alle beliebigen silikathaltigen Glassorten, wie sie zur Herstellung von Sicherheitsgläsern eingesetzt werden. Vorzugsweise werden nach dem Float-Verfahren erhältliche Gläser eingesetzt.

Ausser den an sich bekannten silikathaltigen Gläsern können bei der Herstellung von laminiertem Sicherheitsglas auch synthetische «Gläser», insbesondere klar durchsichtige Polycarbonatfolien oder Platten (vgl. z.B. US-PS-3 028 365 und US-PS-3 117 019) oder klar durchsichtige Folien oder Platten aus polymerisiertem Methacrylsäure-methylester eingesetzt werden. Platten oder Folien aus Celluloseestern sind gleichfalls geeignet. Die Dicke der bei der Herstellung des laminierten Sicherheitsglases eingesetzten Glasplatten ist nicht erfindungswesentlich. Sie liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 mm. Es können z.B. aber auch Glasfolien von nur 100 µm Dicke oder Glasplatten von 20 mm Dicke verwendet werden.

Der Verbund zwischen Glasplatte und erfindungsgemäss hergestelltem neuen Polyurethan-Polyharnstoff bei der Herstellung von beschichteten Gläsern bzw. der Verbund von zwei oder mehreren Glasplatten unter Verwendung der erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffe als Bindemittel geschieht prinzipiell unter Aufschmelzen der auf die Oberfläche der zu beschichtenden Glasplatte bzw. der zwischen zwei Glasplatten eingelegten Folie der erfindungsgemäss hergestellten neuen, im allgemeinen einen Schmelzpunkt zwischen 60 und 180 °C aufweisenden, Polyurethan-Polyharnstoffe. Bei der Herstellung von Verbundglasscheiben durch Verbinden mehrerer Glasplatten mittels den erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 100 °C bis 200 °C unter einem Druck von 5 bis 20 bar.

Es werden folgende Vorteile erzielt:

1. In einer technisch einfachen und wirtschaftlichen Verfahrensweise werden glasklare, hochtransparente Polyurethan-Polyharnstoff-Folien erzeugt, welche insbesondere den Vorteil gegenüber Folien des Standes der Technik besitzen, dass sie z.B. auf Glas hervorragend haften und daher zur Herstellung von laminiertem Sicherheitsglas bestens geeignet sind.

2. Besonders überlegen sind Verbundscheiben mit den Zwischenschichtfolien aus den erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffen hinsichtlich ihres Verhaltens bei stossartiger Belastung sowohl im Bereich erhöhter als auch niedriger Temperaturen, wie sie in der Witterung ausgesetzten Scheiben häufig auftreten können.

So werden Scheiben, die gemäss Beispiel 3 unter Verwendung von Folien gemäss Beispiel 2,1 aus einem Polyurethan-Polyharnstoff gemäss Beispiel 1 hergestellt worden sind, im Kugelfallversuch nach DIN 52 306 bei +35 °C bei einer Fallhöhe von 5 m, bei -20 °C bei einer Fallhöhe von 5,50 m nicht durchschlagen. Dies entspricht etwa der Leistungsfähigkeit einer Scheibe mit handelsüblicher Polyvinylbutyral-Zwischenschicht bei Raumtemperatur. Bei dem obengenannten Prüfverfahren beträgt die maximale gehaltene Fallhöhe für die letztgenannten

Scheiben bei +35 °C ca. 4 m. Bereits bei -8 °C werden nur noch 2,50 m gehalten. Bei -20 °C dürfte die Belastbarkeit noch wesentlich geringer sein.

Auch bei Raumtemperatur zeigt sich die Überlegenheit der Folie. Fallhöhen von 8 m werden noch gehalten im Vergleich zu maximal 6 m bei Scheiben mit PUB-Zwischenschicht. Jedoch ist das erheblich bessere Verhalten bei erhöhten und tiefen Temperaturen besonders wertvoll.

3. Die Folien aus den erfindungsgemäss hergestellten neuen Polyurethan-Polyharnstoffen sind frei von Verfärbungen, Trübungen oder Quellkörpern (vgl. Beispiele 1, 5, 6, 9, 10, 11, 12) und verändern sich nicht im Sonnenlicht.

4. Die Folien können in nicht klimatisierten Räumen zu Verbundglas verarbeitet werden (vgl. Beispiel 3), wie es z.B. bei den derzeit verwendeten Polyvinylbutyralfolien notwendig ist. Bei den gemäss Stand der Technik verwendeten Polyvinylbutyralfolien ergibt sich die Notwendigkeit zum Konditionieren der Folien aus der Abhängigkeit der Eigenschaften vom Wassergehalt.

(Vgl. R. Rockloff, Neuere Untersuchungen an Verbund-Sicherheitsglas für Windschutzscheiben, Automobiltechnische Zeitschrift 64, Heft 6, 1962).

Die aus den Folien hergestellten Sicherheitsgläser besitzen eine ausgezeichnete Kantenstabilität (vgl. Beispiel 3).

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Prozentangaben betreffen Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Herstellung eines Polyurethanpolyharnstoffes in der Schmelze.

A) In einem Rührwerkskessel werden bei 60 °C unter Stickstoff 70 kg (31,2 Mol) eines linearen Butandiol-(1,4)-polyadipats mit endständigen OH-Gruppen und einem Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 2200 und 34,7 kg (156,3 Mol) 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat) über Nacht gerührt. Anschliessend werden 7,5 kg (83,3 Mol) Butandiol-(1,4) und 1,4 kg (10,45 Mol) Dimethylolpropionsäure zugegeben und weitere 2 Stunden bei 100 °C gerührt. Danach wird ein Gehalt an freien NCO-Gruppen von 2,2% gefunden.

B) Über getrennte Leitungen werden kontinuierlich pro Sekunde 600 g (0,313 Mol) des nach Vorschrift A erhaltenen NCO-Präpolymers und 26,6 g (0,313 Mol) Isophorondiamin in den Einspeisetrichter einer handelsüblichen, beheizten Zweiwellen-Reaktionsschneckenmaschine dosiert. Die Schneckenwellen sind mit Förder- und Knetelementen bestückt. Das Verhältnis von Länge zum Durchmesser der Wellen beträgt etwa 40.

Bei einer Drehzahl von 200 min⁻¹ werden über die Maschinenlänge Schmelzentemperaturen von 120 bis 200 °C gemessen. Die Produktschmelze wird in einem Wasserbad abgeschreckt, anschliessend mit Pressluft vom anhaftenden Wasser befreit und granuliert. Das Reaktionsprodukt fällt in Form eines farblosen, glasklaren Harzes an. Gehalt an -NH-CO-NH: 2,46 Gew.-%.

Gehalt an -COOH: 0,4 Gew.-%

Schubmodul G' bei 20 °C: 56 N/mm²

bei 60 °C: 1,7 N/mm².

(Bestimmt im Torsionsschwingversuch nach DIN 53 445).

Herstellung von Verbundglasscheiben mit den erfindungsgemässen Polyurethan-Polyharnstoffen als Zwischenschicht:

Beispiel 2

Folienherstellung:

2.1. Extrusion:

Die gemäss Beispiel 1 in einer Zweiwellen-Reaktionsschneckenmaschine hergestellten Polyurethan-Polyharnstoffe werden als zylindrisches Granulat erhalten und lassen sich bei

Massetemperaturen von 170 bis 200 °C z.B. durch eine Breitschlitzdüse zu glasklaren Folien extrudieren.

2.2. Giessen aus Lösung:

Die erfindungsgemässen Polyurethan-Polyharnstoffe werden als ca. 20% Feststoff enthaltende Lösungen mittels geeigneter Techniken (Rakel, Vorhang) z.B. auf Glasplatten oder ein bewegtes Stahlband aufgegossen und das Lösungsmittel entweder bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen in einem Trockenkanal entfernt. Zur Erzielung blasenfreier Folien in den gewünschten Schichtdicken von 0,7–0,8 mm ist es vorteilhaft, die Folien durch mehrmaliges Giessen dünner Schichten und Abdunsten des Lösungsmittels vor dem nächsten Guss zu erzeugen.

Die Folienherstellung nach dem Giessverfahren ist besonders zweckmässig zur Herstellung von Prüfmustern zur Festlegung der Materialkenndaten.

Für die industrielle Fertigung der Folien dürfte das Extrusionsverfahren als wirtschaftlichere Methode vorzuziehen sein.

Beispiel 3

Herstellung der Verbundglasscheiben:

Die erfindungsgemässen Polyurethan-Polyharnstoffe werden als 0,6–0,8 mm dicke Folien zwischen zwei Glasplatten (Silikatglas) (Abmessungen z.B. 30 × 30 cm) eingelegt und in einen geeigneten Autoklaven gebracht. Zur Entfernung der Luft zwischen Glas und Folie wird der Autoklav zunächst evakuiert. Durch Aufheizen auf 80–100 °C im Vakuum und anschliessendes Belüften wird ein Vorverbund hergestellt. Dann wird die Temperatur im Autoklaven je nach dem eingesetzten Polyurethan-Polyharnstoff auf 100–190 °C, vorzugsweise 120–170 °C, erhöht und unter einem Stickstoffdruck von 4–16 bar, vorzugsweise 8–12 bar, während 5–30 Minuten, vorzugsweise 10–20 Minuten, zum endgültigen Verbund verpresst.

So hergestellte Verbundglasscheiben bestehen den Kochversuch nach DIN 52 308, die Blasenbildung in der Randzone ist äusserst gering.

Beispiel 4

Prüfung der Haftfestigkeit von Verbundglasscheiben:

Aus den zu prüfenden Verbundglasscheiben wurden Proben von 15 × 15 mm² entnommen. Die Proben, deren Oberflächen aufgeraut waren, wurden zwischen zwei Metallstempeln gleichen Querschnitts (15 × 15 mm²) geklebt. Als Kleber diente (Permabond-Contact-Zement Nr. 747 der Fa. Lübben und Co., 8 München) ein handelsüblicher Epoxidharzkleber.

In einer Zugprüfmaschine wurde ein Stempel in die mit der Kraftmessdose verbundene Vorrichtung, der andere Stempel in die abziehende Vorrichtung eingehängt. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug $V = 1 \text{ mm/min}$. Ein Schreiber registrierte die bei den Versuchen auftretenden Haftkräfte. Die Haftkräfte wurden auf einen Probenquerschnitt von 1 mm² umgerechnet.

Nach dieser Methode ermittelte Haftfestigkeiten:

Beispiel 5	11,0	$\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$
Beispiel 6	11,6	$\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$
zum Vergleich		
Beispiel 7	2,5	$\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$
Beispiel 8	3,5	$\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$

Beispiel 5

153 g (0,09 Mol) eines aus Adipinsäure, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol aufgebauten Polyesters der OH-Zahl 65,9

werden 30 Minuten bei 120 °C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Danach wird der Schmelze 1,34 g (0,01 Mol) Dimethylolpropionsäure und nach guter Durchmischung 66,6 g (0,3 Mol) Isophorondiisocyanat (im folgenden IPDI genannt) zugefügt und das ganze 3 Stunden bei 90 °C unter Stickstoff gerührt. Anschliessend wird die NCO-Zahl des Präpolymeren bestimmt: NCO gef.: 7,84%, NCO ber.: 7,61%.

Zu dem Präpolymeren werden dann 600 g Methylenchlorid zugeführt. Man lässt den Ansatz unter Rühren und Stickstoff auf Raumtemperatur abkühlen und tropft innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 34 g (0,2 Mol) Isophorondiamin (im folgenden IPDA genannt) in 320 Teilen Methylenchlorid und 80 Teilen Methanol hinzu. Man erhält eine klare, farblose Foliellösung der Viskosität $\eta = 26 \text{ 800 mPas}$. Gehalt des Feststoffs an $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$: 9,1%, Gehalt an $-\text{COOH}$: 0,176%, Schubmodul G' bei 20 °C 106,0 N/mm², bei 60 °C 34,9 N/mm².

Beispiel 6

180 g (0,09 Mol) eines aus Adipinsäure und Äthylenglykol hergestellten Polyesters der OH-Zahl 56 werden mit 1,34 g (0,01 Mol) Dimethylolpropionsäure gemischt und 30 Minuten bei 120 °C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Danach werden 66,6 g (0,3 Mol) IPDI in einem Guss zugegeben; die Mischung wird 30 Minuten bei 120 °C unter Stickstoff gerührt. Anschliessend wird die NCO-Zahl des Präpolymeren bestimmt: NCO gef.: 6,65%, NCO ber.: 6,78%.

Zu dem Präpolymeren werden dann 600 g Toluol zugefügt. Man lässt den Ansatz unter Rühren und Stickstoff auf Raumtemperatur abkühlen und tropft innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 34 g (0,2 Mol) IPDA in 370 g Toluol und 410 g Isopropanol hinzu. Bevor die letzten 50 ml dieser Lösung zuge tropft werden, wird dem Ansatz eine Probe (IR-Spektrum) entnommen. Lässt sich IR-spektroskopisch nur noch sehr wenig NCO nachweisen, so wird die Kettenverlängerung abgebrochen; das verbleibende Kettenverlängerungsmittel wird verworfen.

Gehalt des Feststoffs an $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$: 8,23%, Gehalt an $-\text{COOH}$: 0,159%, Schubmodul G' bei 20 °C 62,0 N/mm² bei 60 °C 32,0 N/mm²

Vergleichsbeispiel 7 (ohne Dimethylolpropionsäure)

200 g (0,1 Mol) des Polyesters aus Beispiel 6 werden 30 Minuten bei 120 °C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Danach werden 44,4 g (0,2 Mol) IPDI in einem Guss zugegeben; die Mischung wird 30 Minuten bei 120 °C unter Stickstoff gerührt. Anschliessend wird die NCO-Zahl des Präpolymeren bestimmt. NCO gef.: 3,28%, NCO ber.: 3,44%.

Zu dem Präpolymeren werden dann 600 g Toluol zugefügt. Man lässt den Ansatz unter Rühren und Stickstoff auf Raumtemperatur abkühlen und tropft innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 17 g (0,1 Mol) IPDA in 370 g Toluol und 410 g Isopropanol hinzu. Bevor die letzten 50 ml dieser Lösung zuge tropft werden, wird dem Ansatz eine Probe (IR-Spektrum) entnommen. Lässt sich IR-spektroskopisch nur noch sehr wenig NCO nachweisen, so wird die Kettenverlängerung abgebrochen; das verbleibende Kettenverlängerungsmittel wird verworfen.

Gehalt des Feststoffs an $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$: 4,44%, Gehalt an $-\text{COOH}$: 0%, Schubmodul G' bei 20 °C 5,5 N/mm² bei 60 °C 2,0 N/mm²

Vergleichsbeispiel 8 (ohne Dimethylolpropionsäure)

170 g (0,1 Mol) des Polyesters aus Beispiel 5 werden 30 Minuten bei 120 °C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Danach werden 44,4 g (0,2 Mol) IPDI in einem Guss zugegeben; die Mischung wird 30 Minuten bei 120 °C unter Stickstoff gerührt. Anschliessend wird die NCO-Zahl des Präpolymeren bestimmt. NCO gef.: 3,98%, NCO ber.: 3,93%.

Zu dem Prepolymeren werden dann 600 g Toluol zugefügt. Man lässt den Ansatz unter Rühren und Stickstoff auf Raumtemperatur abkühlen und tropft innerhalb von 3 Minuten eine Lösung von 17 g (0,1 Mol) IPDA in 210 g Toluol und 340 g Isopropanol hinzu. Bevor die letzten 50 ml dieser Lösung zuge-
tropft werden, wird dem Ansatz eine Probe (IR-Spektrum) entnommen. Lässt sich IR-spektroskopisch nur noch sehr wenig NCO nachweisen, so wird die Kettenverlängerung abgebrochen. Das verbleibende Kettenverlängerungsmittel wird verworfen.

Gehalt des Feststoffs an $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$: 5,01 %, Gehalt an $-\text{COOH}$: 0 %, Schubmodul G' bei 20 °C 7,6 N/mm²
bei 60 °C 2,7 N/mm²

Aus den Polyurethan-Polyharnstoff-Lösungen (nach Beispiel 7 und 8) werden gemäss 2.2 Folien nach dem Giessverfahren und gemäss 3 Verbundglasscheiben hergestellt. So hergestellte Verbundglasscheiben besitzen eine schlechte Haftung auf Glas (vgl. Haftungsprüfung Beispiel 4).

Beispiel 9

336 g (0,15 Mol) eines aus Adipinsäure und Butandiol-1,4 hergestellten Polyesters (OH-Zahl 50) werden 30 Minuten bei 120 °C und 15 Torr entwässert. In die Schmelze werden 36 g (0,4 Mol) Butandiol-1,4 und 6,7 g (0,05 Mol) Dimethylpropionsäure und nach guter Durchmischung 166,5 g (0,75 Mol) IPDI zugegeben. Die Schmelze wird 40 Minuten unter Stickstoff bei 120 °C gerührt. Anschliessend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren bestimmt.

NCO gef.: 2,1 %, NCO ber.: 2,3 %.

Zu dem Prepolymeren werden dann 300 g Toluol zugefügt. Man lässt den Ansatz unter Rühren und Stickstoff auf Raumtemperatur abkühlen und tropft innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 25,2 g (0,12 Mol) 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan in 891 g Toluol und 510 g Isopropanol hinzu. Danach lässt sich IR-spektroskopisch nur noch sehr wenig NCO nachweisen.

Gehalt des Feststoffs an $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$: 2,44 %, Gehalt an $-\text{COOH}$: 0,39 %, Schubmodul G' bei 20 °C 38,0 N/mm²
bei 60 °C 1,6 N/mm²

Beispiel 10

336 g (0,15 Mol) eines aus Adipinsäure und Butandiol hergestellten Polyesters (OH-Zahl 50) werden 30 Minuten bei 120 °C, 15 Torr entwässert. Dann werden der Schmelze 40,5 g (0,45 Mol) Butandiol-1,4, 0,134 g (0,001 Mol) Dimethylpropionsäure und 166,4 g (0,75 Mol) IPDI zugefügt. Die Mischung wird 90 Minuten unter Stickstoff bei 120 °C gerührt. Anschliessend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren ermittelt:

NCO gef.: 2,12 %, NCO ber.: 2,32 %.

Zu dem Prepolymeren werden dann 300 g Toluol zugefügt. Man lässt den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und tropft innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 20,4 g (0,12 Mol) IPDA in 891 g Toluol und 510 g Isopropanol hinzu. Nach vollständiger Zugabe lässt sich IR-spektroskopisch nur noch sehr wenig NCO nachweisen.

Gehalt des Feststoffs an $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$: 2,47 %, Gehalt an $-\text{COOH}$: 0,008 %, Schubmodul G' bei 20 °C 42,0 N/mm²
bei 60 °C 1,8 N/mm²

Beispiel 11

1900 g (0,95 Mol) eines auf Propylenglykol gestarteten Polyäthers bei dem Propylenoxid in Gegenwart von Natriumalkoholat bis zu einer OH-Zahl von 56 polyaddiert (Funktionalität 2) und 6,7 g (0,05 Mol) Dimethylpropionsäure werden gemischt und 30 Minuten bei 100 °C, 20 Torr entwässert. Zu der Mischung werden 0,5 g Dibutylzinndilaurat (als Katalysator) und 666 g (3 Mol) IPDI zugefügt; anschliessend 30 Minuten bei 100 °C unter Stickstoff gerührt. Die NCO-Zahl beträgt danach 6,4 %, NCO ber.: 6,53 %. Man fügt der Schmelze 6100 g Toluol zu und lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Danach tropft man

innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 332,5 g (1,96 Mol) IPDA gelöst in 2620 g Isopropanol in die Mischung ein. Man erhält eine klare, niedrigviskose Lösung.

Gehalt des Feststoffs an $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$: 7,82 %, Gehalt an $-\text{COOH}$: 0,077 %, Schubmodul G' bei 20 °C 7,5 N/mm²
bei 60 °C 4,6 N/mm²

Beispiel 12

200 g (0,1 Mol) eines aus Adipinsäure und Äthylenglykol hergestellten Polyesters der OH-Zahl 56 werden mit 55,26 g (0,09 Mol) eines auf Propylenglykol gestarteten Polyäthers der OH-Zahl 183, bei dem zunächst Propylenoxid, dann Äthylenoxid in Gegenwart von Natriummethylat polyaddiert wurden, und 1,34 g (0,01 Mol) Dimethylolpropionsäure gemischt und 30 Minuten bei 120 °C, 15 Torr entwässert. Danach fügt man dem Ansatz 88,8 g (0,4 Mol) IPDI in einem Guss zu und rührt die Mischung 2 Stunden unter Stickstoff. Danach beträgt die NCO-Zahl 4,85 % NCO (ber.: 4,9). In die Schmelze gibt man dann 700 g Toluol, lässt auf Raumtemperatur abkühlen und fügt dann 34 g (0,2 Mol) IPDA gelöst in 97 g Toluol und 342 g Isopropanol tropfenweise hinzu. Man erhält eine klare, hochviskose Lösung.

Gehalt des Feststoffs an $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$: 6,11 %, Gehalt an $-\text{COOH}$: 0,118 %, Schubmodul G' bei 20 °C 55,0 N/mm²
bei 60 °C 9,8 N/mm²

Beispiel 13

2 30 × 30 cm grosse Polycarbonatplatten von 4 mm Dicke sowie eine 0,8 mm dicke Folie aus dem Polyurethanharnstoff des Beispiels 1 (PUR) werden 30 Min. auf 80–90 °C vorgewärmt. Dann wird die Folie zwischen die beiden Polycarbonatplatten gelegt und das System für wenige Minuten einem Druck von ca. 40 bar ausgesetzt (z.B. in einer Etagenpresse), um die Luft zwischen Platten und Folie möglichst weitgehend zu verdrängen. Es entsteht ein Vorverbund, den man handhaben kann, ohne dass sich die einzelnen Schichten voneinander lösen. Das vorverbundene Laminat wird dann in einen Autoklaven eingebracht, der auf 140° beheizt wird. Unter einem N₂-Druck von 15 bar wird 30 Min. bei dieser Temperatur belassen und dann unter Druck abgekühlt. (Diese Verfahrensweise entspricht in etwa den bei der Herstellung konventionellen Verbundglases üblichen Bedingungen). Es ist zweckmässig, das Laminat während der Herstellung zwischen Stützscheiben aus Glas oder Metall zu halten, um einer bei der Verarbeitungstemperatur möglichen Verformung der Polycarbonatplatten vorzubeugen. Man erhält ein glasklares Laminat von sehr hoher Zähigkeit. Die Haftung zwischen Polycarbonat und Polyurethan ist sehr hoch. Sie lässt sich durch geeignete Wahl der Laminier-temperatur zusätzlich variieren.

Beispiel 14

Man verfährt wie in Beispiel 13, baut jedoch nach der in diesem Beispiel angegebenen Verfahrensweise ein mehrschichtiges Laminat aus drei 4 mm dicken Polycarbonatplatten auf, wobei jeweils zwischen zwei Polycarbonatplatten eine 2,5 mm dicke Schicht aus einem erfindungsgemässen Polyurethan-Polyharnstoff liegt.

Man erhält wiederum ein transparentes Laminat, das kugelsicher bei Beschuss mit 6 mm-Munition ist.

Beispiel 15

Verbund Polycarbonat – PUR – Glas

Auf eine 30 × 30 cm grosse 2,8 mm dicke Glasplatte wird eine 0,8 mm dicke Folie aus dem erfindungsgemässen Polyurethan-Polyharnstoff gemäss Beispiel 1 und darauf eine 3mm dicke Polycarbonatplatte gelegt. Dann verfährt man gemäss Beispiel 3, erhitzt zur Vorverbunderzeugung bei 80° im Vakuum und hält dann 30 Minuten bei 140° unter einem Druck von 15

bar. Anschliessend wird unter Druck abgekühlt. Man erhält ein glasklares, von Lufteinschlüssen freies Laminat. Bei schlagartiger Beanspruchung (z.B. mit einem Hammer oder durch Stein-schlag) bricht das Glas zwar, es löst sich jedoch nicht vom Polycarbonat ab. Mit den erfindungsgemässen Polyurethan-Polyharnstoffen hergestellte Lamine aus Polycarbonat und Glas sind äusserst lichtecht. Sie vergilben auch bei längerer Einwirkung von Sonnenlicht nicht.

Beispiel 16

Man verfährt wie in Beispiel 15, verwendet jedoch anstatt einer Glasplatte eine 200 µm dicke Glasfolie. In einer anderen Variante dieses Beispiels wählt man einen Aufbau aus Glas-Folie-PUR-Folie-Polycarbonatplatte-PUR-Folie und nochmals als Aussenschicht Glasfolie.

Die entstehenden Lamine sind gekennzeichnet durch die hohe Zähigkeit des Polycarbonats und der PUR-Schicht sowie die Oberflächenqualität-Härte, Kratzunempfindlichkeit – des Glases.

Beispiel 17

Nach der Methode des Beispiels 13 wird ein Verbund aus zwei 4 mm dicken Scheiben aus Polymethylmethacrylat (PMMA) (z.B. Plexiglas®) mit einer 0,8 mm dicken Polyurethanzwischenschicht bei 130° und 15 bar im Autoklaven hergestellt. Das glasklare Laminat zeigt höhere Zähigkeit als eine kompakte PMMA-Platte vergleichbarer Dicke.

8

Beispiel 18

Auf eine 50×20 cm grosse und 10 mm dicke Glasscheibe werden fünf Lagen einer 0,8 mm dicken Folie aus dem Polyurethan-Polyharnstoff des Beispiels 1 und darauf wieder eine 3 mm dicke Glasplatte gelegt. Dieses Gebilde wird auf 80° bis 90° erwärmt und dann zur Entlüftung zwischen Quetschwalzen durchgeleitet. Dann wird nach dem Stand der Technik in einem Autoklaven bei 140–145 °C, 15 bar und 30–45 Minuten Zuhaltezeit der Verbund hergestellt.

10

Das so hergestellte transparente Laminat hält Beschuss mit einem 0,44 Magnum-Revolver aus 4 m Entfernung stand.

Beispiel 19

Man verfährt wie in Beispiel 3 angegeben, verwendet jedoch zur Abdeckung der PUR-Folie auf einer Seite eine vorher mit Trennmittel, z.B. einem handelsüblichen Polysiloxan oder Fluorpolymeren, beschichtete Glasscheibe. Nach beendeter Verbundherstellung lässt sich diese Scheibe abheben. Man erhält ein Zweischichtlaminat aus Glas und der erfindungsgemässen Folie. Derartige Lamine haben den Vorteil, dass beim Aufprall auf die Folienseite des Laminats praktisch keine Schnittverletzungen mehr möglich sind. Das Energieabsorptionsvermögen wird im Vergleich zu Laminen des Beispiels 3 nicht beeinträchtigt.

15

20

25