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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2013 (07.02.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/017510 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/42 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/064627

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juli 2012 (25.07.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 080 135.9 29. Juli 2011 (29.07.2011) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ALBACH, Rolf** [DE/DE]; Hufelandstr. 69, 51061 Köln (DE). **NEFZGER, Hartmut** [DE/DE]; Zu den Fußfällen 24, 50259 Pulheim (DE). **KNAUP, Harald** [DE/DE]; Itterstr. 70, 41469 Neuss (DE). **HAHN, Frank** [DE/DE]; Oleanderweg 27, 41541 Dormagen (DE). **VENNER, Petra** [DE/DE]; Opladener Str. 80, 51375 Leverkusen (DE). **HASELBACH, Monika** [DE/DE]; Semmelweisstr. 103, 51061 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**; Creative Campus Monheim, Geb. 4865, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

WO 2013/017510 A1

(54) **Title**: COMPOSITE ELEMENTS COMPOSED FROM THERMOPLASTIC POLYMERS AND POLYURETHANES, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung** : VERBUNDELEMENTE AUS THERMOPLASTISCHEN KUNSTSTOFFEN UND POLYURETHANEN SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) **Abstract**: The invention relates to composite elements comprising a thermoplastic polymer and an adjacent polyurethane bonded thereto, to a process for production thereof and to the use thereof.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft Verbundelemente, die einen thermoplastischen Kunststoff und ein daran sich haftend anschließendes Polyurethan enthalten, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Verbundelemente aus thermoplastischen Kunststoffen und Polyurethanen sowie Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft Verbundelemente, die einen thermoplastischen Kunststoff und ein daran sich haftend anschließendes Polyurethan enthalten, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen sowie Verbundelemente von diesen Produkten mit weiteren Kunststoffen sind allgemein bekannt. Eine mechanische Belastung dieser Verbundelemente führt häufig zu einer unerwünschten Ablösung der Kunststoffe von den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten. Insbesondere beim Einsatz solcher Verbundelemente im Automobilbau, für die eine solche Belastung nicht ausgeschlossen werden kann, ist eine Ablösung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten von den weiteren Kunststoffen und damit eine Zerstörung des Verbundelementes nicht akzeptabel.

In WO 2010/072572 werden Verbundelemente aus Kunststoff, an den sich haftend ein Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt (PUR) anschließt, beschrieben, wobei die PUR-Formulierung einen als Haftvermittler fungierenden Polyesterpolyalkohol enthält. Der Polyesterpolyalkohol ist durch Polykondensation einer Säurekomponente und einem oder mehreren Diolen herstellbar, wobei die Säurekomponente zu 83 bis 97 mol-% aus Adipinsäure und 3 bis 17 mol-% aus Phthalsäure, Isophthalsäure und/oder Terephthalsäure besteht. Die Verwendung anderer Säuren wird als nachteilig beschrieben, da größere Mengen anderer Säuren die Haftung verringern.

In DE 100 22 280 bzw. in DE 100 22 276 A1 wird beschrieben, dass zur Herstellung des Polyurethans die Polyesterpolyalkohole Funktionalitäten von 2 bis 3 und OH-Zahlen von 40 bis 400 mg KOH/g aufweisen müssen, wobei als Ausgangskomponenten Adipinsäure und/oder Phthalsäureanhydrid sowie Diole und/oder Triole eingesetzt werden. Als Diole/Triole werden genannt: Trimethylolpropan (TMP), Neopentylglykol, Polytetrahydrofuran (PTHF), Ethylenglykol, Propylen-1,3-glykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Butandiol-1,4, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetraethylenglykol und Tetrapropylenglykol.

In DE 199 28 608 A1 werden Verbundelemente aus Kunststoff, an den sich haftend ein Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt (PUR) anschließt, beschrieben, wobei die PUR-Formulierung einen Polyesterpolyalkohol der Funktionalität 2 - 3 enthält. Letzterer basiert auf einem Polykondensationsprodukt aus Adipinsäure und/oder Phthalsäureanhydrid sowie Polytetrahydrofuran

(PTHF), Hexandiol-1,6, Butandiol-1,4, Monoethylenglykol, Diethylenglykol (DEG), Trimethylolpropan (TMP) und/oder Neopentylglykol.

Aufgabe der Erfindung war es somit, Verbundelemente zur Verfügung zu stellen, die aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften beispielsweise im Automobilbau eingesetzt werden können und bei denen die Haftung zwischen dem Kunststoff und den daran haftenden Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten auch bei mechanischer Belastung nicht verlorengeht. Darüber hinaus sollte die Menge an Polyesterpolyolen möglichst gering gehalten werden, da Polyesterpolyole die Hydrolysealterung negativ beeinflussen.

Die Haftung zwischen dem Kunststoff und den daran haftenden Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten wird hierbei in Anlehnung an DIN 53 357 A bestimmt (gemäß DIN 53357 A wird die Kraft bestimmt; diese Kraft pro Verbundelementbreite stellt die Haftung (Rollschälwiderstand) dar).

Die vorgenannte Aufgabe konnte durch die erfindungsgemäßen Verbundelemente gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung sind Verbundelemente enthaltend (a) thermoplastischen Kunststoff, an den sich haftend (b) das Produkt der Umsetzung einer Reaktionsmischung bestehend aus (i) einem oder mehreren Isocyanaten, (ii) einem oder mehreren Polyesterpolyolen mit einer Funktionalität von größer 3, einer Estergruppenkonzentration von 9 bis 10 mol/kg Ester , bevorzugt 9,2 bis 9,8 mol/kg Ester und einer Hydroxylzahl von 60 bis 150 mgKOH/g, basierend auf der Kondensation von Adipinsäure oder Adipinsäure und Isophthalsäure und/oder Phthalsäure mit Ethylenglykol und mindestens einem oder mehreren Diolen aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol und Trimethylolpropan, (iii) einem oder mehreren Polyetherpolyolen, gegebenenfalls (iv) Kettenverlängerern und/oder Vernetzern gegebenenfalls in Gegenwart von (v) Katalysatoren, (vi) Treibmitteln und/oder (vii) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen anschließt.

Die Estergruppenkonzentration ist definiert als die Anzahl an Estergruppen in Mol, die in einem kg Ester enthalten sind. Sie wird aus einer beliebigen Esterrezeptur dadurch errechnet, daß man die Molzahl der eingesetzten Carboxylgruppen auf ein Kilo Ester normiert. Werden niedermolekulare Alkylester oder Anhydride als Rohstoffe eingesetzt wird entsprechend die Molzahl der eingesetzten Carbonylgruppen zur Berechnung der Estergruppenkonzentration verwendet.

Bevorzugt werden die Polyesterpolyole (ii) in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (i) bis (vii), eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente können als thermoplastischen Kunststoff (a) einen oder mehrere der üblichen thermoplastischen Kunststoffe enthalten, wie beispielsweise Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Styrol-Acrylnitril (SAN), Polycarbonat (PC), thermoplastisches Polyurethan (TPU), Polyvinylchlorid (PVC), thermoplastische Polyolefine (TPO) (gegebenenfalls nachvernetzt), wie z.B. Polyethylen und Polypropylen, Styrolmaleinsäureanhydridcopolymer (SMA) und Blends daraus. Bevorzugt enthalten die Verbundelemente (a) thermoplastisches PVC, besonders bevorzugt als PVC-Folie.

Die Kunststoffe (a) zur Herstellung der Verbundelemente können in üblicher Form eingesetzt werden, beispielsweise als Folien, bevorzugt mit einer Dicke von 0,2 bis 2 mm.

Derartige Folien sind kommerziell erhältlich, und ihre Herstellung ist allgemein bekannt.

Die Verbundelemente können auf der dem thermoplastischen Kunststoff (a) abgewandten Seite bei Bedarf zusätzlich einen Träger aus duroplastischen oder thermoplastischen Kunststoffen oder ein selbsttragendes Spritzgussteil, z.B. aus faserverstärkten Thermoplasten oder Duroplasten aufweisen. Bevorzugt kommen in der industriellen Praxis Trägermaterialien aus Polyurethan, Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, Polypropylen und Acrylnitril-Butadien-Styrol, die gegebenenfalls faserverstärkt, insbesondere glasfaserverstärkt sein können, zum Einsatz.

Erfindungsgemäß schließen sich an den Kunststoff (a) haftend die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (b) an, beispielsweise Polyurethane, die gegebenenfalls Isocyanurat- und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können. Die Herstellung dieser Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (b), bevorzugt der Polyurethane, die in kompakter oder bevorzugt zelliger Form, besonders bevorzugt offenzelliger Form, beispielsweise als Weichschaumstoff, Halbhartschaumstoff oder Hartschaumstoff, besonders bevorzugt als Halbhartschaumstoff vorliegen können, erfolgt durch die Umsetzung der entsprechenden Komponenten in Gegenwart des Kunststoffes (a).

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine verbesserte Haftung zwischen (a) thermoplastischem Kunststoff und (b) dem Produkt der Umsetzung einer Reaktionsmischung bestehend aus (i) Isocyanat, (ii) Polyesterpolyalkohol, (iii) Polyetherpolyolen, gegebenenfalls (iv) Kettenverlängerern und/oder Vernetzern in Gegenwart von gegebenenfalls (v) Katalysatoren, (vi) Treibmitteln und/oder (vii) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen erzielt wird, wenn ein Polyesterpolyol (ii) mit einer Funktionalität von größer 3, einer Estergruppenkonzentration von 9 bis 10 mol/kg Ester , bevorzugt 9,2 bis 9,8 mol/kg Ester und einer Hydroxylzahl von 60 bis 150 mg KOH/g basierend auf der Kondensation von Adipinsäure oder Adipinsäure und Isophthalsäure und/oder Phthalsäure mit Ethylenglykol und mindestens einem oder mehreren Diolen aus der Gruppe bestehend aus 1,2-

Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol und 1,1,1-Trimethylolpropan (TMP) eingesetzt werden.

Bei einem Einsatz von Polyestern erwartet man, dass die derart hergestellten Verbundelemente aufgrund der Möglichkeit der Hydrolyse der Esterbindung, insbesondere unter feucht-warmen Bedingungen versagen, und es zur Auflösung des Verbundes kommt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterpolyole haben eine geringe Neigung zur Hydrolyse und wirken bereits in geringer Menge haftungsverstärkend. Bevorzugt reichen bereits Mengen von 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (ii) bis (vi) (Polyolseite der Reaktionsmischung), aus.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterpolyole basieren vorzugsweise auf der Kondensation von Adipinsäure oder Adipinsäure und Isophthalsäure und/oder Phthalsäure mit Ethylenglykol und 1,2-Propandiol und mindestens einem oder mehreren Diolen aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol und 1,1,1-Trimethylolpropan.

Das Ethylenglykol liegt vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-Teile des hergestellten Esters, vor. Liegen Ethylenglykol und Propylenglykol gemeinsam vor, ist die bevorzugte Menge 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-Teile des hergestellten Esters. Das Trimethylolpropan liegt vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-Teile des hergestellten Esters, vor.

Besonders bevorzugt liegen die Adipinsäure in einer Menge von 60 bis 82 Mol% und die Isophthalsäure und/oder Phthalsäure in einer Menge von 18 bis 40 Mol% vor.

Die Herstellung der Polyesterpolyole erfolgt auf die dem Fachmann bekannte Weise durch Polykondensation von Säure mit Diolen und Triolen. Anstelle von oder zusätzlich zur Säure können selbstverständlich auch Säurederivate, wie beispielsweise Säureanhydride und/oder Säurealkylester eingesetzt werden. Normalerweise erfolgt die Polykondensation in Substanz, d.h. ohne Lösungsmittel. Sie kann aber auch in Gegenwart eines Lösungsmittels erfolgen. Zur Beschleunigung der Polykondensation kann ein Katalysator verwendet werden. Ebenso kann die Reaktion durch Anlegen von Vakuum beschleunigt werden. Man kann sie aber auch bei Normaldruck ausführen, wobei dann vorzugsweise ein inertes Gas, beispielsweise Stickstoff, zum Austragen des entstehenden Reaktionswassers bzw. der Alkylalkohole, besonders gegen Ende der Polykondensation eingesetzt wird.

Die Hydroxylzahl des Polyesterpolyols (ii) wird durch entsprechende Wahl des molaren Verhältnisses von Hydroxylgruppen aus den Diolen und Triolen zu den Carboxylgruppen der Säure bzw. den Carboxylgruppenäquivalenten bei Einsatz von Säurederivaten eingestellt. Die

Funktionalität des Polyesterpolyols (ii) wird durch den Anteil an Triolen zu den Diolen eingestellt. Beispielsweise errechnet sich bei einem ein-molaren Ansatz (Die Ansatzgröße des Polyesterpolyols nach Entfernen der Spaltprodukte Wasser oder gegebenenfalls Alkylalkohol entspricht der zahlenmittleren Molmasse.) aus der molaren Menge an eingesetztem 1,1,1-Trimethylolpropan (TMP) die Funktionalität (F) des Polyesterpolyols (ii) nach der folgenden Formel: F=2 + Mole TMP.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente enthaltend (a) einen thermoplastischen Kunststoff und daran haftend (b) ein Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt durch Umsetzung einer Reaktionsmischung bestehend aus

(i) einem oder mehreren Isocyanaten,

(ii) einem oder mehreren Polyesterpolyolen mit einer Funktionalität von größer 3, einer Estergruppenkonzentration von 9 bis 10 mol/kg Ester, bevorzugt 9,2 bis 9,8 mol/kg Ester und einer Hydroxylzahl von 60 bis 150 mgKOH/g, basierend auf der Kondensation von Adipinsäure oder Adipinsäure und Isophthalsäure und/oder Phthalsäure mit Ethylenglykol und mindestens einem oder mehreren Diolen aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol und mit Trimethylolpropan,

(iii) einem oder mehreren Polyetherpolyolen,

(iv) gegebenenfalls Kettenverlängerern und/oder Vernetzern,

gegebenenfalls in Gegenwart von

(v) Katalysatoren,

(vi) Treibmitteln und/oder

(vii) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen

in Gegenwart von (a) hergestellt wird.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente können die Isocyanate (i) und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (ii) und (iii) sowie gegebenenfalls (iv) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht werden, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen aus (i) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome aus (ii) und (iii) und gegebenenfalls (iv) bevorzugt 0,3:1 bis 1,8:1, besonders bevorzugt 0,8:1 bis 1,2:1 und insbesondere 0,9:1 bis 1,1:1, beträgt. Falls das Reaktionsprodukt (b) zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthält, wird üblicherweise

ein Äquivalentverhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5:1 bis 60:1, vorzugsweise 1,5:1 bis 8:1, eingestellt. Die Reaktionsprodukte (b) werden üblicherweise nach dem bekannten One-shot- oder dem ebenfalls bekannten Prepolymerverfahren hergestellt.

Bei dem bekannten Prepolymerverfahren wird in einem ersten Schritt üblicherweise aus (i) Isocyanat und einem Unterschuß, bezogen auf die funktionellen NCO-Gruppen, an Polyetherpolyol (iii) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Prepolymer hergestellt, das anschließend mit den übrigen Komponenten (ii) und gegebenenfalls in Gegenwart von (iv) bis (vii) zu den gewünschten Produkten umgesetzt wird.

Die Umsetzung zum Produkt kann beispielsweise durch Handguß, durch Hochdruck- oder Niederdruckmaschinen oder durch RIM-Verfahren (reaction-injection-molding) üblicherweise in offenen oder bevorzugt geschlossenen Formwerkzeugen durchgeführt werden. Geeignete Verarbeitungsmaschinen sind handelsüblich erhältlich (z.B. von den Firmen Isotherm, Hennecke, Kraus Maffei u. a.).

Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise in Abhängigkeit vom Anwendungsfall bei einer Temperatur von 10 bis 100°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, gemischt und beispielsweise in das Formwerkzeug eingebracht. Die Vermischung kann im Labormaßstab beispielsweise mittels eines Pendraulik-Rührers durchgeführt werden oder in größerem Maßstab mit üblichen Hochdruckmischköpfen erfolgen.

Die Umsetzung des Reaktionsgemisches kann beispielsweise in üblichen, bevorzugt temperierbaren und verschließbaren Formen durchgeführt werden. Insbesondere bei der Herstellung von möglichst glatten Produkten werden als Formwerkzeuge bevorzugt solche verwendet, deren Oberfläche möglichst glatt oder definiert ornamentiert ist und bevorzugt keine Unebenheiten, Risse, Kratzer oder Verunreinigungen aufweist. Die Oberfläche dieser

Formen kann beispielsweise durch Polieren vorbehandelt werden.

Als Formwerkzeuge zur Herstellung der Verbundelemente können übliche und kommerziell erhältliche Werkzeuge eingesetzt werden, deren Oberfläche beispielsweise aus Stahl, Aluminium, Email, Teflon, Epoxyharz oder einem anderen polymeren Werkstoff besteht, wobei die Oberfläche gegebenenfalls verchromt, beispielsweise hartverchromt sein kann. Bevorzugt sollten die Formwerkzeuge temperierbar sein, um die bevorzugten Temperaturen einstellen zu können, verschließbar sein und zur Ausübung eines Druckes auf das Produkt entsprechend ausgelegt sein. Steht das Formwerkzeug unter Druck, wird vor dem Öffnen der Form normalerweise eine Druckabsenkung durchgeführt (z.B. durch Vorentriegelung und/oder durch gezielte Entlüftung).

Die Umsetzung zu den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten erfolgt üblicherweise bei einer Formtemperatur von 20 bis 220 °C, bevorzugt von 20 bis 120°C, besonders bevorzugt von 20 bis 60 °C. Die Umsetzung der Reaktionsmischung im Formwerkzeug erfolgt erfindungsgemäß in direktem Kontakt mit dem thermoplastischen Kunststoff (a). Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass man (a) vor der Umsetzung, wenn es sich bei (a) um eine Folie handelt, bevorzugt frei von Falten in der Form plaziert und anschließend die Reaktionsmischung in die Form einfüllt und anschließend vorzugsweise die Form verschließt. Es ist ebenso bekannt, dass zunächst die Folie (a) und ggf. andere Bauteile in die Form eingelegt werden, danach die Form verschlossen wird und dann die flüssigen Ausgangskomponenten vermischt und in die geschlossene Form injiziert werden.

Als Isocyanate (i) können allgemein bekannte (cyclo)aliphatische und/oder insbesondere aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente eignen sich besonders aromatische Diisocyanate, vorzugsweise Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI), ganz besonders bevorzugt MDI. Die Isocyanate können in Form der reinen Verbindung oder in modifizierter Form, beispielsweise in Form von Uretdionen, Isocyanuraten, Allophanaten oder Biureten, vorzugsweise in Form von Urethan- und Isocyanatgruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten, sogenannten Isocyanat-Prepolymeren, eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterpolyolen (ii), kommen weitere, allgemein bekannte Polyetherpolyole als Komponente (iii) zum Einsatz. Sie weisen üblicherweise Molekulargewichte von 300 bis 15000 auf, insbesondere von 320 bis 13000 und bevorzugt eine Funktionalität von 2 bis 6 auf.

Als Komponente (iv) können die allgemein bekannten Kettenverlängerer und/oder Vernetzer eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Diethanolamin, Triethanolamin, Diethyltoluylendiamin, Glyzerin, 1,2-Ethandiol, Butandiol und Isosorbid.

Als Katalysatoren (v) können übliche Verbindungen eingesetzt werden, die beispielsweise die Reaktion der Komponente (i) mit den Komponenten (ii) und (iii) sowie gegebenenfalls (iv) stark beschleunigen. In Frage kommen beispielsweise tertiäre Amine und/oder organische Metallverbindungen, insbesondere Zinnverbindungen. Bevorzugt werden als Katalysatoren solche eingesetzt, die zu einem möglichst geringen Fogging, d. h. zu einer möglichst geringen Abgabe von flüchtigen Verbindungen aus dem Umsetzungsprodukt (b) führen, beispielsweise Kaliumacetat und/oder Li-Salze und/oder tertiäre Amine mit mindestens einer funktionellen Hydroxyl-Gruppe.

Als Treibmittel (vi) können zur Herstellung von geschäumten Produkten (b), beispielsweise Polyurethanweich-, Halbhart- oder Hartschaumstoffen, die gegebenenfalls Harnstoff und/oder

Isocyanuratstrukturen aufweisen können, allgemein bekannte chemisch oder physikalisch wirkende Verbindungen eingesetzt werden. Als chemisch wirkendes Treibmittel kann bevorzugt Wasser eingesetzt werden, welches durch Reaktion mit den Isocyanatgruppen Kohlendioxid bildet. Beispiele für physikalische Treibmittel, d. h. solche inerten Verbindungen, die unter den Bedingungen der Polyurethanbildung verdampfen, sind beispielsweise (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise solche mit 4 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 6 und insbesondere 5 Kohlenstoffatomen, teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe oder Ether, Ketone oder Acetate. Es kann aber auch Kohlenstoffdioxid (CO_2) verwendet werden, welches beispielsweise bis zur Grenze seiner chemisch-physikalischen Löslichkeit zu wenigstens einem der Einsatzstoffe (i), (ii), (iii), (iv), (v) und (vii) zugesetzt wird. Die Menge der eingesetzten Treibmittel richtet sich nach der angestrebten Dichte der Schaumstoffe. Die unterschiedlichen Treibmittel können einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander zum Einsatz kommen.

Die Umsetzung erfolgt gegebenenfalls in Anwesenheit von (vii) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, wie z. B. Füllstoffen, Fasern, z. B. in Form von Geweben und/oder Matten, Zellreglern, oberflächenaktiven Verbindungen und/oder Stabilisatoren gegen oxidativen, thermischen oder mikrobiellen Abbau oder Alterung.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente weisen durch die Verwendung der Polyesterpolyole (ii) insbesondere eine deutlich verbesserte Haftung zwischen (a) und (b) auf. Die Haftung zu (a), welches häufig als Trägermaterial fungiert, ist besonders gut, wenn weichmacherhaltiges PVC eingesetzt wird. Erfindungsgemäß konnte durch die Verwendung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterpolyole erreicht werden, dass die Haftung zwischen (a) und (b) bei Messung in Anlehnung an DIN 53357-A Werte von wenigstens 0,30 N / mm erreicht. Die Normierung der Kraft nach DIN 53357-A auf eine Einheitsbreite der Schaumstreifen von 1 mm erfolgte zwecks besserer Vergleichbarkeit der Messungen, insbesondere bei Verwendung von unterschiedlich breiten Proben. Im Rahmen dieser Anmeldung wurden Proben mit einer Breite von 20 mm hergestellt und untersucht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbundelemente in Bauteilen im Fahrzeug- und Flugzeugbau und in der Bauindustrie, beispielsweise als Armaturenbretter, Türverkleidungen, Hutablagen, Konsolen, Armauflagen, Autositzen, Kopfstützen, Dachhimmel oder Türspiegel.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele:

Die Analysen wurden wie folgt durchgeführt:

Dynamische Viskosität: mit einem Rheometer MCR 51 der Firma Anton Paar entsprechend DIN 53019 mit einem Messkegel CP 50-1 (Durchmesser 50 mm, Winkel 1°) bei Scherraten von 25, 100, 200 und 500 s^{-1}.

Hydroxylzahl: anhand der Norm DIN 53240

Säurezahl: anhand der Norm DIN 53402

Trennkraft: nach der Norm DIN 53 357-A

Die verwendeten Materialien und Abkürzungen haben die folgende Bedeutung:

PET A:	Glycerin gestartetes Polyetherpolyol mit Ethylenoxid-Endblock (14 Gew.-%) mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g und einer nominalen Funktionalität von 3.
PET B:	Glycerin gestartetes Polyetherpolyol mit Ethylenoxid-Endblock (19 Gew.-%) mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g und einer nominalen Funktionalität von 3.
PET C:	Ethylendiamin gestartetes Polypropylenoxid mit einer OH-Zahl von 630 KOH/g und einer nominalen Funktionalität von 4.
SAN-Polyol:	Hyperlite® Polyol 1650; Polyetherpolyol mit einem Feststoffanteil von ca. 42 Gew.-% an Styrol-Acrylnitril-Copolymer und einer Hydroxylzahl von ca. 20 mg KOH/g von der Fa. Bayer MaterialScience AG.
Russ:	ISOPUR® Schwarzpaste N von der Firma iSL-Chemie.
Diethyltoluylen-diamin:	Von der Firma Albemarle.

Jeffcat ZF10: Einbaubarer Katalysator der Firma Huntsman; N,N,N'-trimethyl-N'-hydroxyethyl-bisaminoethylether.

Dabco NE-1070: N-[3-(dimethylamino)propyl)-harnstoff der Firma Air Products.

Isocyanat: Diphenylmethandiisocyanat-Gemisch der Firma Bayer MaterialScience AG mit einem NCO-Gehalt von 32 Gew.-% NCO, enthaltend 0,05-0,5 Gew.-% 2,2'-MDI, 5,5-7,5 Gew.-% 2,4'-MDI, 50-54 Gew.-% 4,4'-MDI sowie höhere MDI-Homologe.

Als Folie wurde eine im slush-Verfahren hergestellte Haut auf Basis von PVC- Pulver des Typs DSY 260/02 der Firma Arkema eingesetzt.

A) Synthese des als Haftvermittler eingesetzten Polyesterpolyols A-2:

In einem 6-Liter Vierhalskolben, ausgestattet mit Heizpilz, mechanischem Rührwerk, Innenthermometer, 40 cm-Füllkörper-Kolonne, Kolonnenkopf, absteigendem Intensivkühler sowie Membranvakuumpumpe, wurden unter Stickstoffüberschleierung die entsprechende Säure (Säurederivat), Monoethylenglykol, ggf. Propandiol-1,2, ggf. Hexandiol-1,6, ggf. Butandiol-1,4 und 1,1,1-Trimethylolpropan vorgelegt und unter langsamem Rühren auf 200 °C erhitzt, wobei Reaktionswasser abdestillierte. Nach 5 Stunden verringerte man kontinuierlich den Druck über einen Zeitraum von 6 Stunden auf zuletzt 15 mbar und vervollständigte die Reaktion bis zu einer Gesamtreaktionszeit von 30 Std. Die eingesetzten Mengen und die Daten sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Mengen und Analysedaten der hergestellten Polyesterpolyole

Polyesterpolyol		A-1(V)	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
Polycarbonsäuren:														
Adipinsäure	[Gew.-Tle.]	63,81	69,97	71,54	44,99	46,02	68,59	69,97	52,83	71,54	46,45	44,99	46,02	68,59
Phthalsäureanhydrid	[Gew.-Tle.]								17,83					
Isophthalsäure	[Gew.-Tle.]				25,57	26,15					26,4	25,57	26,15	
Adipinsäure	[mol-%]	100	100	100	67	67	100	100	75	100	67	67	67	100
Phthalsäureanhydrid	[mol-%]								25					
Isophthalsäure	[mol-%]				33	33					33	33	33	
Polyalkohole:														
Ethylenglykol	[Gew.-Tle.]		6,16	6,18	6,41	6,35	6,14	6,16	14,74	6,18	14,62	6,41	6,35	6,14
1,2-Propandiol	[Gew.-Tle.]	14,45	20,9	21,78	18,99	20,05	20,13	20,9		21,78		18,99	20,05	20,13
1,4-Butandiol	[Gew.-Tle.]								21,4		21,23			
1,6-Hexandiol	[Gew.-Tle.]	27,56	11,72	11,76	12,2	12,09	11,69	11,72		11,76		12,2	12,09	11,69

1,1,1-Trimethylolpropan	[Gew.-Tle.]	9,91	8,49	6,36	8,46	6,35	10,35	8,49	10,55	6,36	8,46	8,46	6,35	10,35
Summe	[Gew.-Tle.]	115,72	117,24	117,62	116,62	117	116,9	117,24	117,35	117,62	117,17	116,62	117	116,9
Entferntes Wasser	[Gew.-Tle.]	-15,72	-17,24	-17,62	-16,62	-17	-16,9	-17,24	-17,35	-17,62	-17,17	-16,62	-17	-16,9
Estermenge	[Gew.-Tle.]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Daten:														
OHZ gef.	[mg KOH/g]	109	92,05	74,9	94,07	74	112,15	92,05	109,8	74,9	92,16	94,07	74	112,15
Säurezahl, gef.	[mg KOH/g]	0,5	0,51	0,57	0,29	0,32	0,55	0,51	0,81	0,57	0,74	0,29	0,32	0,55
Mol Estergruppen pro kg	[mol/kg]	8,7	9,6	9,8	9,2	9,4	9,4	9,6	9,6	9,8	9,5	9,2	9,4	9,4
Viskosität 75°C	[mPa*s]	650	2880	3290	7950	n.best.	1220	2880	2880	3290	8900	7950	n.best.	1220
Funktionalität		3,2	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1

B) Herstellung der Verbundelemente

Die Herstellung der Verbundelemente erfolgte in einer mit einem Deckel verschließbaren,mit einer Teflonfolie ausgekleideten Aluminiumform der Dimension 200 × 200 × 20 mm bei einer Formtemperatur von 45°C. Eine Folie aus PVC (200 ×200 × 1,2 mm) wurde auf den Boden der Form gelegt. Die Temperatur beider Komponenten (Polyolkomponente und Isocyanatkomponente) betrug 23°C. Man vermischte in einem Pappbecher zunächst die Komponenten der Polyolseite mit einem Pendraulikrührer, gab dann das Isocyanat zu und verrührte für ca. 10 Sekunden. Dann goss man das Gemisch in die offene Form und verschloss diese, wobei die Menge an reagierender Schmelze so gewählt wurde, daß eine mittlere Rohdichte des Schaumes von 120 g/l resultierte. Nach ca. 10 Minuten wurde entformt und das Verbundelement für 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden Streifen von 20 mm Breite herausgeschnitten. Diese Streifen wurden hinsichtlich ihrer Haftungseigenschaften (Haftung zwischen PVC-Folie und Polyurethan) geprüft.

Tabelle 2: Rezepturen und Eigenschaften der Verbundelemente

Versuch		B-1(V)	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13
Polyolseite:														
PET A	[Gew.-Tle.]	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4
PET B	[Gew.-Tle.]	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
PET C	[Gew.-Tle.]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Styrol-Acrylnitril-Copolymer	[Gew.-Tle.]	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35
Russ	[Gew.-Tle.]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Diethyltoluylendiamin	[Gew.-Tle.]	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Wasser	[Gew.-Tle.]	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Polyol A-1(V)	[Gew.-Tle.]	5												
Polyol A-2	[Gew.-Tle.]		3											
Polyol A-3	[Gew.-Tle.]			3										
Polyol A-4	[Gew.-Tle.]				3									
Polyol A-5	[Gew.-Tle.]					3								

Polyol A-6	[Gew.-Tle.]						3							
Polyol A-7	[Gew.-Tle.]							3						
Polyol A-8	[Gew.-Tle.]								3					
Polyol A-9	[Gew.-Tle.]									3				
Polyol A-10	[Gew.-Tle.]										3			
Polyol A-11	[Gew.-Tle.]											3		
Polyol A-12	[Gew.-Tle.]												3	
Polyol A-13	[Gew.-Tle.]													3
Jeffcat ZF10	[Gew.-Tle.]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Dabco NE1070	[Gew.-Tle.]	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Isocyanat-Seite:														
Isocyanat	[Gew.-Tle.]	42,64	42,05	41,93	42,06	41,93	42,18	42,05	42,16	41,93	42,05	42,06	41,93	42,18
Rollschälwiderstand (Haftung zwischen PVC-Folie und PUR) in Anlehnung an DIN 53 357-A (gemessen an Proben mit 2 cm Breite)		**0,18**	**0,34**	**0,41**	**0,42**	**0,44**	**0,45**	**0,34**	**0,37**	**0,41**	**0,42**	**0,42**	**0,44**	**0,45**

Die Trennkraft wird in Newton bestimmt. Zum Zwecke einer besseren Vergleichbarkeit von Proben unterschiedlicher Breite wird auf eine Streifenbreite von 1 mm normiert, indem man die gefundene Kraft durch die Breite der Streifen in mm dividiert.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, wird bei Verwendung des Esters A-1(V) keine brauchbare Haftung erzielt.

Die übrigen Ester liefern dagegen deutlich bessere Haftungswerte.

Patentansprüche:

1. Verbundelemente enthaltend (a) thermoplastischen Kunststoff, an den sich haftend (b) das Produkt der Umsetzung einer Reaktionsmischung bestehend aus (i) einem oder mehreren Isocyanaten, (ii) einem oder mehreren Polyesterpolyolen mit einer Funktionalität von größer 3, einer Estergruppenkonzentration von 9 bis 10 mol/kg Ester, bevorzugt 9,2 bis 9,8 mol/kg Ester und einer Hydroxylzahl von 60 bis 150 mgKOH/g, basierend auf der Kondensation von Adipinsäure oder Adipinsäure und Isophthalsäure und/oder Phthalsäure mit Ethylenglykol und mindestens einem oder mehreren Diolen aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol und Trimethylolpropan, (iii) einem oder mehreren Polyetherpolyolen, gegebenenfalls (iv) Kettenverlängerern und/oder Vernetzern, gegebenenfalls in Gegenwart von (v) Katalysatoren, (vi) Treibmitteln und/oder (vii) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen anschließt.

2. Verbundelemente gemäß Anspruch 1 enthaltend als thermoplastischen Kunststoff (a) einen oder mehrere Kunststoffe aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Styrolmaleinsäureanhydridcopolymer (SMA), thermoplastisches Polyurethan (TPU), Polycarbonat (PC), Styrol-Acrylnitril (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyvinylchlorid (PVC) und Blends daraus.

3. Verbundelemente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterpolyol ein Kondensationsprodukt von Adipinsäure oder Adipinsäure und Isophthalsäure und/oder Phthalsäure mit Ethylenglykol und 1,2-Propandiol und mindestens einem oder mehreren Diolen aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol und Trimethylolpropan ist.

4. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol in Mengenanteilen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (i) bis (vii), vorliegt.

5. Verbundelemente gemäß Anspruch 1 mit einer Haftung (Rollschälwiderstand) zwischen dem thermoplastischen Kunststoff (a) und dem Produkt (b) von wenigstens 0,30 N/mm Verbundelementbreite (gemessen in Anlehnung an DIN 53 357 A; Kraft pro Verbundelementbreite).

6. Verfahren zur Herstellung der Verbundelemente gemäß Anspruch 1 bis 5 enthaltend (a) einen thermoplastischen Kunststoff und daran haftend (b) ein Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt durch Umsetzung einer Reaktionsmischung bestehend aus

(i) einem oder mehreren Isocyanaten,

(ii) einem oder mehreren Polyesterpolyolen mit einer Funktionalität von größer 3, einer Estergruppenkonzentration von 9 bis 10 mol/kg Ester, bevorzugt 9,2 bis 9,8 mol/kg Ester und einer Hydroxylzahl von 60 bis 150 mgKOH/g, basierend auf der Kondensation von Adipinsäure oder Adipinsäure und Isophthalsäure und/oder Phthalsäure mit Ethylenglykol und mindestens einem oder mehreren Diolen aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol und Trimethylolpropan,

(iii) einem oder mehreren Polyetherpolyolen,

(iv) gegebenenfalls Kettenverlängerern und/oder Vernetzern,

gegebenenfalls in Gegenwart von

(v) Katalysatoren,

(vi) Treibmitteln und/oder

(vii) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen

in Gegenwart von (a) hergestellt wird.

7. Verwendung der Verbundelemente gemäß Anspruch 1 bis 5 in Bauteilen im Fahrzeug- und Flugzeugbau und in der Bauindustrie.

8. Bauteile im Fahrzeug- und Flugzeugbau und in der Bauindustrie enthaltend Verbundelemente gemäß Anspruch 1 bis 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/42 B32B27/40 C08J7/04
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B C08G C08J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/057999 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; ROERS ROLF [DE]; HEINEMANN TORSTEN [DE]) 19 May 2011 (2011-05-19) page 2, line 11 - page 7, line 5; claims 1,2,5-8,10,15; example 1 -----	1-8
A	WO 2004/060950 A2 (DU PONT [US]) 22 July 2004 (2004-07-22) page 2, line 33 - page 12, line 38 page 20, line 3 - page 23, line 35; claims 1,12-15,55,74,75; table 1 -----	1-8
A	DE 199 28 608 A1 (BASF AG [DE]) 28 December 2000 (2000-12-28) cited in the application the whole document -----	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 November 2012	26/11/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourgonje, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/064627

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011057999 A1	19-05-2011	CN 102666630 A	12-09-2012
		EP 2499179 A1	19-09-2012
		KR 20120104977 A	24-09-2012
		US 2012225279 A1	06-09-2012
		WO 2011057999 A1	19-05-2011
WO 2004060950 A2	22-07-2004	AU 2003300442 A1	29-07-2004
		CA 2511865 A1	22-07-2004
		EP 1578828 A2	28-09-2005
		JP 2006512464 A	13-04-2006
		US 2004162359 A1	19-08-2004
		WO 2004060950 A2	22-07-2004
DE 19928608 A1	28-12-2000	DE 19928608 A1	28-12-2000
		EP 1063249 A2	27-12-2000
		ES 2228336 T3	16-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/064627

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/42 B32B27/40 C08J7/04
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B32B C08G C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2011/057999 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; ROERS ROLF [DE]; HEINEMANN TORSTEN [DE]) 19. Mai 2011 (2011-05-19) Seite 2, Zeile 11 - Seite 7, Zeile 5; Ansprüche 1,2,5-8,10,15; Beispiel 1	1-8
A	WO 2004/060950 A2 (DU PONT [US]) 22. Juli 2004 (2004-07-22) Seite 2, Zeile 33 - Seite 12, Zeile 38 Seite 20, Zeile 3 - Seite 23, Zeile 35; Ansprüche 1,12-15,55,74,75; Tabelle 1	1-8
A	DE 199 28 608 A1 (BASF AG [DE]) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. November 2012	26/11/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourgonje, Andreas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/064627

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011057999 A1	19-05-2011	CN 102666630 A	12-09-2012
		EP 2499179 A1	19-09-2012
		KR 20120104977 A	24-09-2012
		US 2012225279 A1	06-09-2012
		WO 2011057999 A1	19-05-2011
WO 2004060950 A2	22-07-2004	AU 2003300442 A1	29-07-2004
		CA 2511865 A1	22-07-2004
		EP 1578828 A2	28-09-2005
		JP 2006512464 A	13-04-2006
		US 2004162359 A1	19-08-2004
		WO 2004060950 A2	22-07-2004
DE 19928608 A1	28-12-2000	DE 19928608 A1	28-12-2000
		EP 1063249 A2	27-12-2000
		ES 2228336 T3	16-04-2005