

(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  
13. Juni 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/45960 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B32B 27/40, 5/18, 18/00
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THIELE, Lothar [DE/DE]; Reiderweg 1, 40764 Langenfeld (DE). GAN-SOW, Michael [DE/DE]; Am Blumenpfad 1, 41516 Grevenbroich (DE). TE POEL, Andre [DE/DE]; Bengdbruchstr. 60, 47877 Willich (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13923
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2001 (28.11.2001)
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 60 815.9 7. Dezember 2000 (07.12.2000) DE
- Veröffentlicht:  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40859 Düsseldorf (DE).  
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITE STONE PANELS

(54) Bezeichnung: STEINVERBUNDPLATTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing composite bodies from moulded mineral bodies and layers of foamed polyurethane. The moulded mineral body can be coated with a foamable polyurethane composition consisting of a polyol mixture, water and/or carboxylic acids, catalysts, amines, foam stabilisers, wetting and dispersing agents, and a polyisocyanate, in a closed mould. Said mould must not be pre-heated; during the foaming process, the composition is only subjected to the inherent pressure produced during said process. In another form of embodiment, the foam body is produced separately and is then glued to the moulded mineral body.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zum Herstellen von Verbundkörpern aus mineralischen Formkörpern und geschäumten Polyurethanschichten beschrieben. Hierbei kann der mineralische Formkörper in einer geschlossenen Form mit einer schäumfähigen Polyurethanzusammensetzung bestehend aus einem Polyolgemisch, Wasser und/oder Carbonsäuren, Katalysatoren, Aminem, Schaumstabilisatoren, Netz- und Dispergiemittel sowie einem Polyisocyanat beschichtet werden. Die Form muss dabei nicht vorgeheizt werden, die Zusammensetzung wird bei dem Schaumprozess nur dem beim Schaumprozess entstehenden Eigendruck ausgesetzt. In einer anderen Ausführungsform wird der Schaumkörper separathergestellt und anschliessend mit dem mineralischen Formkörper verklebt.

WO 02/45960 A2

## “Steinverbundplatten”

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern aus mineralischen Formkörpern und geschäumten Polyurethanschichten sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Verbundkörper.

Raumausstattungsgegenstände wie z. B. Küchenarbeits- oder Verkleidungsplatten, Fensterbänke, Fassaden-, Boden- oder Wandplatten, Duschtassen sowie Ausgüsse oder Spülen im Küchen- oder Badbereich bestehen häufig aus Natursteinplatten oder Natursteinformkörpern wie Marmor, Granit, Basalt oder Sandstein. Zur Erzielung einer ausreichenden Tragfähigkeit und Biegefestigkeit müssen diese mineralischen Formkörper oder Platten für die vorgenannten Einsatzzwecke erhebliche Schichtstärken haben. Daher sind derartige Raumausstattungsgegenstände oder auch plattenförmige Halbzeuge hierfür teuer und weisen ein sehr hohes Gewicht auf. Beides begrenzt die Einsetzbarkeit derartiger kompakter Natursteinprodukte.

Die DE-C-197 26 502 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Platten oder Formteilen aus Polyisocyanaten und Polyolen, die zu einem Polyurethanschaumkunststoff reagieren, wobei unter Zumischung von Füllmitteln, Farbstoffen und dgl. ein Steinimitat entsteht. Es wird weiterhin vorgeschlagen, daß in einem in-mold-Verfahren in einer geheizten Form das aufgeschäumte Polyurethangemisch mit einer Natursteinplatte, beispielsweise aus Granit oder Marmor oder aus Metall oder Holzwerkstoff verbunden wird. Dazu muß die Form beheizt werden, wobei eine Temperatur zwischen 55 und 80°C eingehalten werden muß und das Gemisch durch das Aufschäumen in der beheizten Form einem Druck zwischen 7 MPa und 14 MPa ausgesetzt werden muß, um eine Dichte zwischen 0,4 g/cm<sup>3</sup> und 2,0 g/cm<sup>3</sup> zu erreichen. Zu den Schaumstoffkomponenten wird nur ausgesagt, daß ein Polyisocyanat und ein Polyol eingesetzt werden, nähere Angaben sind dieser Schrift nicht zu entnehmen.

Die DE -A- 19918459 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen von Verbundkörpern aus mineralischen Formkörpern und geschäumten

Polyurethanschichten. Hierzu wird vorgeschlagen, daß das Polyurethansystem aus Polyisocyanaten, Polyolen, Katalysatoren, Netz- und Dispergiermitteln, Schaumstabilisatoren, Wasser und / oder Carbonsäuren sowie vorzugsweise Füllstoffen bestehen soll. Bei diesem Verfahren muß die Form zur Herstellung des Verbundkörpers nicht vorgeheizt werden und die Zusammensetzung wird bei dem Schaumprozess nur dem beim Schaumprozess entstehenden Eigendruck ausgesetzt. Obwohl dieses Herstellverfahren recht brauchbare Ergebnisse liefert, hat es sich gezeigt, daß das Bindemittelsystem zur Entmischung neigt, so daß es nicht längere Zeit lagerfähig ist und unmittelbar vor Einsatz durch intensives Rühren sorgfältig homogenisiert werden muß.

Angesichts dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, ein möglichst einfaches und effizientes Verfahren zum Herstellen von Verbundkörpern aus mineralischen Formkörpern und geschäumten Polyurethanschichten bereitzustellen.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß der mineralische Formkörper in einer geschlossenen Form mit einer schäumfähigen Polyurethanzusammensetzung beschichtet wird, wobei die Form nicht vorgeheizt wird und die Zusammensetzung nur dem beim Schaumprozeß des Polyurethangemisches entstehenden Eigendruck ausgesetzt wird.

In einer weiteren Ausbildung des Verfahrens wird der geschäumte Polyurethankörper separat hergestellt und mit Hilfe eines Klebstoffes und gegebenenfalls einer Verstärkungsmatte auf dem mineralischen Formkörper oder Halbzeug aufgeklebt.

Das erfindungsgemäß einsetzbare Polyurethansystem besteht dabei aus mindestens einem der nachfolgenden Stoffe

- a) Polyisocyanaten,
- b) Polyolen,
- c) Katalysatoren,

- d) Carbonsäuren, die ggf. durch Wasser ergänzt werden können,
- e) Aminen,
- f) Schaumstabilisatoren,
- g) Netz- und Dispergiermittel,
- h) sowie vorzugsweise Füllstoffen.

Die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Polyurethan-Bindemittel bestehen im wesentlichen aus einem Reaktionsprodukt mindestens eines Polyols mit mindestens einem Polyisocyanat, wobei zur Porenbildung des Schaums als Treibmittel gegebenenfalls Wasser und/oder eine Carbonsäure mitverwendet werden kann. Anstelle von Polyolen und Carbonsäuren können auch Hydroxycarbonsäuren oder Aminocarbonsäuren eingesetzt werden, Polyole können ganz oder teilweise durch Polyamine ersetzt werden.

Die Polyisocyanate sind multifunktionell, vorzugsweise enthalten die geeigneten multifunktionellen Isocyanate im Mittel 2 bis höchstens 5, vorzugsweise bis 4 und insbesondere 2 oder 3 Isocyanat-Gruppen pro Molekül. Die zu verwendenden Polyisocyanate können aromatische, cycloaliphatische oder aliphatische Isocyanate sein.

Beispiele für geeignete aromatische Polyisocyanate sind: Alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-Isomeren oder deren Mischungen mit höherfunktionellen Oligomeren (sogenanntes Roh-MDI), Xylylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Diphenyl-dimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyl-diphenylmethandiisocyanate, 4,4'-Dibenzyl-diisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat. Beispiele für geeignete cycloaliphatische Polyisocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z.B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat ( $H_{12}$ MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (Isophoron-Diisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat ( $H_6$ XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-

Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-diisocyanat. Beispiele für aliphatische Polyisocyanate sind Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Butan-1,4-diisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C<sub>12</sub>DI).

Im allgemeinen werden aromatische Isocyanate bevorzugt, vorzugsweise das Diphenylmethandiisocyanat, entweder in Form der reinen Isomeren, als Isomerenmische der 2,4'-/4,4'-Isomeren oder auch das mit Carbodiimid verflüssigte MDI, das z.B. unter dem Handelsnamen Isonate 143 L bekannt ist, sowie das sogenannte "Roh-MDI", d.h. eine Isomeren/Oligomerenmischung des MDI, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen PAPI bzw. Desmodur VK im Handel erhältlich sind. Weiterhin können sogenannte "quasi-Prepolymere", d.h. Umsetzungsprodukte des MDI bzw. des TDI mit niedermolekularen Diolen, wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Triethylenglykol verwendet werden. Diese quasi Prepolymeren stellen bekanntlich eine Mischung der vorgenannten Umsetzungsprodukte mit monomeren Diisocyanaten dar. Erstaunlicherweise vermögen auch aliphatische und cycloaliphatische Isocyanate schon bei Raumtemperatur schnell und vollständig zu den erfindungsgemäßen Schaumstoffen zu reagieren. Neben den vorgenannten aliphatischen und cycloaliphatischen Isocyanaten sind auch deren Isocyanuratisierungsprodukte bzw. Biuretisierungsprodukte, insbesondere die des HDI bzw. IPDI einzusetzen.

Prinzipiell sind alle Polyole, die bereits zur Polyurethanherstellung bekannt sind, auch für die vorliegende Erfindung geeignet. In Betracht kommen insbesondere die an sich bekannten Polyhydroxy-Polyether des Molekulargewichtsbereiches von 60 bis 10.000, vorzugsweise 70 bis 6.000, mit 2 bis 10 Hydroxylgruppen pro Molekül. Derartige Polyhydroxypolyether werden in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen erhalten, z. B. von Wasser, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit, Rohrzucker usw. Geeignete Alkoxylierungsmittel sind insbesondere Propylenoxid und eventuell auch Ethylenoxid.

Vorzugsweise eignen sich die flüssigen Polyhydroxyverbindungen mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül, wie z.B. di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglykole im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 6000, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 3000. Es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglykole, die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichtsbereich der Polytetramethylenglykole zwischen 200 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 4000.

Weiterhin sind als Polyole die flüssigen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Hexahydrophthalsäure oder Phthalsäure mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin oder Trimethylolpropan hergestellt werden können.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von  $\epsilon$ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonatpolyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxy-funktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

Insbesondere ist die Polyol-Komponente eine Diol/Triol-Mischung aus Polyether- und Polyesterpolyolen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Carbonsäuren reagieren mit den Isocyanaten in Gegenwart von Katalysatoren unter Abspaltung von Kohlendioxid zu Amiden, sie haben also die Doppelfunktion an dem Aufbau des Polymergerüsts beteiligt zu sein und gleichzeitig durch die Abspaltung des Kohlendioxids als Treibmittel zu wirken.

Unter "Carbonsäuren" werden Säuren verstanden, die eine oder mehrere - vorzugsweise bis zu drei - Carboxyl-Gruppen (-COOH) und mindestens 2, vorzugsweise 5 bis 400 C-Atome enthalten. Die Carboxyl-Gruppen können mit gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkyl- oder Cycloalkyl-Resten oder mit aromatischen Resten verbunden sein. Sie können weitere Gruppen wie Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Hydroxy- und Harnstoffgruppen enthalten. Bevorzugt werden jedoch Carbonsäuren, die als Flüssigkeiten bei Raumtemperatur leicht einarbeitbar sind, wie native Fettsäuren oder Fettsäuregemische, COOH-terminierte Polyester, Polyether oder Polyamide, Dimerfettsäuren und Trimerfettsäuren. Konkrete Beispiele für die Carbonsäuren sind: Essigsäure, Valerian-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Isostearin-, Isopalmitin-, Arachin-, Behen-, Cerotin- und Melissin-Säuren sowie die ein- oder mehrfach ungesättigte Säuren Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Eruca-, Linol-, Linolen- und Gadoleinsäure. Außerdem seien auch noch genannt: Adipinsäure, Sebacinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Oxalsäure, Mukonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxy-stearinsäure, Zitronensäure, Weinsäure, di- oder trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren und gegebenenfalls Partialester dieser Verbindungen. Ebenso können auch Ester von Polycarbonsäuren oder Carbonsäuregemischen, die sowohl COOH- als auch OH-Gruppen besitzen, eingesetzt werden wie Ester von TMP [ $C_2H_5-C(CH_2OH)_3$ ], Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Glykol bzw. deren Alkoxylate mit Adipinsäure, Sebacinsäure, Zitronensäure, Weinsäure oder

gepfropfte oder partiell veresterte Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Cellulose) und Ringöffnungsprodukte von Epoxiden mit Polycarbonsäuren.

Zu den "Carbonsäuren" zählen neben den Aminocarbonsäuren bevorzugt "Hydroxycarbonsäuren". Unter "Hydroxycarbonsäuren" sind Monohydroxymonocarbonsäuren, Monohydroxypolycarbonsäuren, Polyhydroxymonocarbonsäuren und Polyhydroxypolycarbonsäuren einschließlich der entsprechenden Hydroxyalkoxycarbonsäuren mit 2 bis 600, vorzugsweise mit 8 bis 400 und insbesondere mit 14 bis 120 C-Atomen zu verstehen, die 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Hydroxylgruppen bzw. Carboxylgruppen an einem H-C-Rest, insbesondere an einem aliphatischen Rest enthalten. Die Polyhydroxymonocarbonsäuren und die Polyhydroxypolycarbonsäuren einschließlich der entsprechenden Hydroxyalkoxycarbonsäuren werden zu den Polyhydroxyfettsäuren zusammengefaßt. Die vorzugsweise verwendeten Dihydroxyfettsäuren sowie ihre Herstellung werden in der DE-OS 33 18 596 und der EP 237 959 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyhydroxyfettsäuren leiten sich bevorzugt von natürlich vorkommenden Fettsäuren ab. Sie weisen daher in der Regel eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Hauptkette auf und sind nicht verzweigt. Besonders geeignet sind solche mit einer Kettenlänge von 8 bis 100, insbesondere von 14 bis 22 C-Atomen. Für technische Verwendungen werden natürliche Fettsäuren meistens als technische Mischungen eingesetzt. Diese Mischungen enthalten vorzugsweise einen Teil an Ölsäure. Sie können darüber hinaus weitere gesättigte, einfach ungesättigte und mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten. Auch bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Polyhydroxyfettsäuren bzw. Polyhydroxyalkoxyfettsäuren können prinzipiell Mischungen unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt werden, die auch noch gesättigte Anteile oder aber Polyhydroxyalkoxycarbonsäuren mit Doppelbindungen enthalten können. Geeignet sind hier also nicht nur die reinen Polyhydroxyfettsäuren, sondern auch Mischprodukte, erhalten aus tierischen Fetten oder pflanzlichen Ölen, die nach Aufbereitung (Esterspaltung, Reinigungsstufen) Gehalte an einfach ungesättigten Fettsäuren > 40 %, bevorzugt > 60 %, aufweisen. Beispiele hierfür sind

käuflich erhältliche, natürliche Rohstoffe wie z.B. Rindertalg mit einer Kettenverteilung von 67 % Ölsäure, 2 % Stearinsäure, 1 % Heptadecensäure, 10 % gesättigte Säuren der Kettenlänge C<sub>12</sub> bis C<sub>16</sub>, 12 % Linolsäure und 2 % gesättigte Säuren >C<sub>18</sub> Kohlenstoffatomen oder z.B. das Öl der neuen Sonnenblume (NSb) mit einer Zusammensetzung von ca. 80 % Ölsäure, 5 % Stearinsäure, 8 % Linolsäure und ca. 7 % Palmitinsäure. Diese Produkte können nach Ringöffnung kurz destilliert werden, um die ungesättigten Fettsäureesteranteile zu reduzieren. Weiterführende Reinigungsschritte (z.B. länger anhaltende Destillation) sind ebenfalls möglich.

Bevorzugt leiten sich die erfindungsgemäß verwendeten Polyhydroxyfettsäuren von einfach ungesättigten Fettsäuren ab, z.B. von 4,5-Tetradecensäure, 9,10-Tetradecensäure, 9,10-Pentadecensäure, 9,10-Hexadecensäure, 9,10-Heptadecensäure, 6,7-Octadecensäure, 9,10-Octadecensäure, 11,12-Octadecensäure, 11,12-Eicosensäure, 11,12-Docosensäure, 13,14-Docosensäure, 15,16-Tetracosensäure und 9,10-Ximensäure. Davon bevorzugt ist die Ölsäure (9,10-Octadecensäure). Sowohl cis- als auch trans-Isomere von allen genannten Fettsäuren sind geeignet.

Geeignet sind auch Polyhydroxyfettsäuren, die sich von weniger häufig vorkommenden ungesättigten Fettsäuren herleiten, wie Decyl-12-ensäure, Stilingsäure, Dodecyl-9-ensäure, Rizinolsäure, Petroselinsäure, Vaccensäure, Eläostearinsäure, Punicinsäure, Licansäure, Parinarsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, 5-Eicosensäure, 5-Docosensäure, Cetoleinsäure, 5,13-Docosadiensäure und/oder Selacholeinsäure.

Des weiteren sind geeignet Polyhydroxyfettsäuren, die aus Isomerisierungsprodukten natürlicher ungesättigter Fettsäuren hergestellt worden sind. Die so hergestellten Polyhydroxyfettsäuren unterscheiden sich nur durch die Lage der Hydroxy- bzw. der Hydroxyalkoxygruppen im Molekül. Sie liegen im allgemeinen als Gemische vor. Natürlich vorkommende Fettsäuren sind im Sinne natürlicher Rohstoffe bei der vorliegenden Erfindung als Ausgangskomponente zwar bevorzugt,

was aber nicht heißt, daß nicht auch synthetisch hergestellte Carbonsäuren mit entsprechenden C-Zahlen geeignet sind.

Ein Hydroxyalkoxyrest der Polyhydroxyfettsäuren leitet sich von dem Polyol ab, das zur Ringöffnung des epoxidierten Fettsäurederivats verwendet worden ist. Bevorzugt werden Polyhydroxyfettsäuren, deren Hydroxyalkoxygruppe sich von vorzugsweise primären difunktionellen Alkoholen mit bis zu 24, insbesondere bis zu 12 C-Atomen ableitet. Geeignete Diole sind Propandiol, Butandiol, Pentandiol und Hexandiol, Dodecandiol, vorzugsweise 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Polypropylenglykol, Polybutandiol und/oder Polyethylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 40. Des weiteren sind als Diol-Verbindungen Polypropylenglykol und/oder Polytetrahydrofurandiol sowie deren Mischpolymerisationsprodukte besonders geeignet. Dies gilt insbesondere dann, wenn diese Verbindungen jeweils einen Polymerisationsgrad von etwa 2 bis 20 Einheiten aufweisen. Zur Ringöffnung können aber auch Triole oder noch höherwertige Alkohole eingesetzt werden, z.B. Glycerin und Trimethylolpropan sowie deren Addukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Molekulargewichten bis zu 1 500. Es werden dann Polyhydroxyfettsäuren erhalten mit mehr als 2 Hydroxylgruppen pro Molekül.

Zur Ringöffnung kann anstelle eines Polyols als hydroxylgruppenhaltige Verbindung auch eine Hydroxycarbonsäure eingesetzt werden, z.B. Zitronensäure, Rizinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Milchsäure. Es entstehen dann Ester-Gruppen anstelle von Ether-Gruppen. Des weiteren können auch Amine, Hydroxylgruppen-tragende Amine bzw. Amincarbonsäuren zur Ringöffnung eingesetzt werden.

Es können auch Dihydroxyfettsäuren, insbesondere aus Diolen, eingesetzt werden. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig und lassen sich leicht mit den übrigen Reaktionsteilnehmern mischen. Unter Dihydroxyfettsäuren werden im Sinne der Erfindung sowohl die Ringöffnungsprodukte epoxidierter ungesättigter Fettsäuren mit Wasser als auch die entsprechenden Ringöffnungsprodukte mit Diolen und deren Vernetzungsprodukten mit weiteren Epoxidmolekülen verstanden. Die Ringöffnungsprodukte mit Diolen können etwas genauer auch als

Dihydroxyalkoxyfettsäuren bezeichnet werden. Dabei sind vorzugsweise die Hydroxygruppen bzw. die Hydroxyalkoxygruppe durch mindestens 1, vorzugsweise mindestens 3, insbesondere mindestens 6, CH<sub>2</sub>-Einheiten von der Carboxygruppe getrennt. Bevorzugte Dihydroxyfettsäuren sind: 9,10-Dihydroxypalmitinsäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure und 13,14-Dihydroxybehen-säure sowie deren 10,9- bzw. 14,13-Isomere.

Auch mehrfach ungesättigte Fettsäuren sind geeignet, z.B. Linolsäure, Linolen-säure und Ricinensäure. Als konkretes Beispiel für eine aromatische Carbonsäure sei die Zimtsäure genannt.

Um die Entmischung der eingesetzten Polyolkomponenten, insbesondere bei Verwendung von hydroxyfunktionellen nativen Ölen zu vermeiden, ist es notwendig, Aminoverbindungen in einem festem molaren Mischungsverhältnis mit den lösungsvermittelnden Carbonsäuren einzusetzen. Eine derartige Mischung bewirkt eine Lösungsvermittlung zwischen den Polyalkoholen und Wasser, ohne daß die Schaumstoffeigenschaften nachweisbar negativ beeinflusst werden. Als Amine eignen sich eine Vielzahl von Di- und Polyaminen, insbesondere heterocyclische Amine. Durch diese Mischung aus den lösungsvermittelnden Carbonsäuren und Aminen sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ohne erneutes Aufrühren unmittelbar vor der Anwendung verarbeitbar.

Als lösungsvermittelnde Carbonsäuren eignen sich unverzweigte und verzweigte aliphatische gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren mit 6 bis 30, insbesondere 6 bis 24 C-Atomen, konkret genannt seien die Fettsäuren aus dem Rapsöl (Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Erucasäure: "Rapsfettsäure"), sowie Isostearinsäure. Als Amine eignen sich Diethylentriamin und dessen längerkettige Homologe mit mindestens zwei Aminogruppen pro Molekül, es können auch hydroxyfunktionelle Polyamine wie z.B. N-(2-Aminoethyl)ethanolamin verwendet werden. Insbesondere eignen sich auch Piperazin und aminoalkyl- bzw. hydroxyalkylsubstituierte Piperazine, konkret genannt sei hier Aminoethylpiperazin. Das Mischungsverhältnis der vorgenannten Amine zu den lösungsvermittelnden Carbonsäuren soll dabei 1:3 bis 3:1 betragen.

Die Treib-Reaktion, d. h. die CO<sub>2</sub>-Bildung für die Aufschäumung, kann sowohl durch die Reaktion von Isocyanatgruppen des Polyisocyanats mit den Carbonsäuregruppen der Carbonsäuren als auch ggf. ergänzend durch die Reaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser erfolgen.

Der Wassergehalt der Polyolkomponente kann zwischen 0 und 10 Gew. % liegen, vorzugsweise liegt er zwischen 0,3 und 5 Gew. %.

Wenn die CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus der Isocyanat-Carbonsäure-Reaktion bereits bei Raumtemperatur starten soll, ist es zweckmäßig, Amino-substituierte Pyridine und/oder N-substituierte Imidazole als Katalysatoren zu verwenden. Besonders geeignet sind 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholino-pyridin, 4-Methylpyridin und N-Dodecyl-2-Methyl-imidazol.

Die oben genannten Ausgangsstoffe für das PU-Bindemittel, nämlich Polyisocyanat, Polyol, Polyamin, Wasser, Carbonsäure und Katalysator werden in folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt: Auf ein Äquivalent Isocyanat kommen 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,8 bis 1 Äquivalente einer Mischung aus Polyol, Polyamin, Wasser und/oder Carbonsäure, wobei das Verhältnis Polyol und/oder Polyamin zu Wasser und/oder Carbonsäure 20 :1 bis 1 : 20 betragen kann. Die Menge an einzusetzenden Katalysatoren liegt zwischen 0,0001 und 1,0, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,5 äquivalenten Pyridin- oder Imidazolkatalysator. Wird dagegen nur Wasser zur Treibreaktion eingesetzt, kann auf die Zugabe der oben angegebenen Pyridine und Imidazole verzichtet werden. Ist jedoch Carbonsäure das alleinige Treibmittel, müssen diese Pyridine und/oder Imidazole in Kombination mit den später aufgeführten basischen oder metallorganischen Katalysatoren zur Reaktionsbeschleunigung eingesetzt werden. Setzt man Polycarbonsäuren oder Hydroxy- bzw. Aminocarbonsäuren ein, kann auf den Zusatz eines Polyols oder Polyamins ganz verzichtet werden. Für den Fall, daß kein Polyol, Polyamin oder Wasser an der Reaktion beteiligt ist, also die Isocyanate mit den Carbonsäuren umgesetzt werden, gilt die Regel: Auf ein Äqui-

valent Isocyanat kommen 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,8 bis 1 äquivalente Carbon-säure und 0,0001 bis 1,0, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 äquivalente Pyridin- oder Imidazolkatalysator.

Für den Fall, daß die mehrwertigen Isocyanate überwiegend mit Hydroxycarbon-säuren umgesetzt werden, sollen die o.g. Amin-Katalysatoren vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 bis 15, insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden, bezogen auf die Summe von Hydroxycarbonsäure und Isocyanat.

Neben den obengenannten Pyridin- und Imidazol-Derivaten können noch weitere Katalysatoren zugesetzt werden. Insbesondere für die Isocyanat/Polyol- und Isocyanat/Wasser-Reaktion können metallorganische Verbindungen wie Zinn(II)salze von Carbonsäuren, starke Basen wie Alkali-Hydroxide, -Alkoholate und -Phenolate, z.B. Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat verwendet werden. Eine bevorzugte Verbindungsklasse stellen die Dialkyl-Zinn(IV)-Carb-oxylate dar. Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Als Säuren seien ausdrücklich genannt: Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Terephthalsäure, Phenylelessigsäure, Benzoessäure, Essigsäure, Propionsäure sowie insbesondere 2-Ethylhexan-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Konkrete Verbindungen sind Dibutyl- und Dioctyl-zinndiacetat, -maleat, -bis-(2-ethylhexoat), -dilaurat, Tributylzinnacetat, Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinn-dilaurat und Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinndilaurat.

Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind bevorzugt brauchbar. Konkrete Verbindungen sind: Bis(tributylzinn)oxid, Bis(trioctylzinn)oxid, Dibutyl- und Dioc-tylzinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat) Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinndidodecylthiolat, Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat), Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Butyl- und Octylzinn-tris(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioglykolsäure-2-ethylhexoat) sowie Butyl-

und Octylzinntris(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinnbis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) mit der allgemeinen Formel  $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$ , wobei R eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 C-Atomen ist, Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinnbis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)-zinnbis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), und Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinnbis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) und Bis( $\beta$ -acetyl-ethyl)zinnbis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat).

Für die Vernetzung des Polyurethangerüsts kann auch die Trimerisierungsreaktion der Isocyanatgruppen mit sich selbst bzw. mit Urethan und Harnstoffgruppen zu Allophanat- bzw. Biuret-Gruppen erfolgen. Hierzu können Trimerisierungskatalysatoren verwendet werden. Als Trimerisierungs-Katalysator sei DABCO TMR-2 usw. der Fa. Air Products genannt, wobei es sich um in Ethylenglykol gelöste quaternäre Ammoniumsalze handelt.

Zusätzlich geeignet sind auch aliphatische tertiäre Amine insbesondere bei cyclischer Struktur. Unter den tertiären Aminen sind auch solche geeignet, die zusätzlich noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, insbesondere Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen. Konkret genannt seien:

Dimethylmonoethanolamin, Diethylmonoethanolamin, Methylethylmonoethanolamin, Triethanolamin, Trimethanolamin, Tripropanolamin, Tributanolamin, Trihexanolamin, Tripentanolamin, Tricyclohexanolamin, Diethanolmethylamin, Diethanolethylamin, Diethanolpropylamin, Diethanolbutylamin, Diethanolpentylamin, Diethanolhexylamin, Diethanolcyclohexylamin, Diethanolphenylamin sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte, Diaza-bicyclo-octan(Dabco), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorapid DB, BAYER), Bis-dimethylaminoethylether (Calalyst A I, UCC), Tetramethylguanidin, Bis-dimethylaminomethylphenol, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorborane, Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin und N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin.

Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z.B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

Die Polyurethan-Bindemittel der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper haben neben den Amidgruppen aufgrund der Carbonsäure/Isocyanat-Reaktion noch Urethan-Gruppen aus der Reaktion der Isocyanate mit den Polyolen und/oder Polyhydroxycarbonsäuren. Außerdem enthalten sie Harnstoff-Gruppen aus der Reaktion der Isocyanate mit dem gegebenenfalls vorhandenen Wasser, den Polyaminen oder Aminocarbonsäuren des Systems. Sie enthalten außerdem noch Ester-Gruppen bzw. Ether-Gruppen aus den eingesetzten Polyolen.

Die Menge der Reaktionspartner Polyisocyanat, Polyol, Polyamin, Carbonsäure und Wasser wird so gewählt, daß das Polyisocyanat im Überschuß eingesetzt wird. Das Äquivalentverhältnis von NCO- zur Summe aus OH-, NH- und COOH-Gruppen beträgt 5:1, vorzugsweise 2:1 bis 1,2:1, ganz besonders bevorzugt ist ein Isocyanat-Überschuß von 5 bis 50 %.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zur Herstellung der geschäumten Polyurethanschicht neben den vorgenannten Bindemittelbestandteilen einen hohen Anteil an Füllstoff. Als Füllstoff können dabei neben den in der Polyurethanchemie üblichen Füllstoffen wie Calciumcarbonat in Form der gefällten oder der gemahlene Kreiden oder als Kalksteinmehl auch Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Bariumsulfat (Schwerspat), Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, auch Quarzsand, getrockneter Steinschleifschlamm, Holzspäne, Zellulosefasern, Schaumstoffabfälle, Gummimehl, Gummischnitzel, Schaumglasgranulat oder gemahlene Glas eingesetzt werden. Der Füllstoffanteil kann dabei bis zu 80 Gew.% des Polyurethanbindemittels ausmachen. Bei hohen Wassergehalten der Füllstoffe kann es notwendig sein, diese in an sich bekannter Weise zu trocknen. Gegebenenfalls kann diese Füllstoffmischung mit geeignet gefärbten Steinschleifschlämmen eingefärbt werden, hierzu können schwarz-, rot- oder grau-gefärbte Quarzmehle oder Steinschleifschlämme eingesetzt werden. Gegebenenfalls können die Füllstoffe mit Haftvermittlern, insbesondere

organofunktionellen Silanen oder Titanaten vor dem Zumischen oberflächenbehandelt werden, so daß sie besser eindispersiert werden und besser in die Polyurethanmatrix eingebunden werden.

Als mineralische Formkörper eignen sich Platten oder vorgeformte Halbzeuge aus den Ergußgesteinen Granit, Basalt, Sylenit, Diabas, Tuff, Liparit, Diorit, Andesit, Pikrit sowie Sandstein als Beispiel für ein Sedimentgestein oder Marmor als Beispiel für metamorphe Gesteine. Neben den vorgenannten mineralischen Formkörpern aus natürlichen Gesteinen können auch synthetische Steine auf Beton- bzw. Kunstharzbasis (Polyester) Verwendung finden. Die Dicke der verwendeten Steinplatte oder des Halbzeugs richtet sich dabei nach dem Einsatzzweck sowie der zu erwartenden Belastung, sie hat üblicherweise eine Dicke zwischen 8 und 20 mm, vorzugsweise zwischen 10 und 14 mm.

Um eine gute Haftung zwischen der Steinplatte und dem Schaumstoff zu erreichen, kann vor Einbringen des (füllstoffhaltigen) Schaumstoff-Reaktionsgemisches in die Form auf die Steinplatte ein Klebstoff aufgetragen werden. Dieser Klebstoff kann dabei jeder an sich bekannte Strukturklebstoff auf Basis von Polyurethanen oder Epoxiden sein, bevorzugt wird hierbei ein Polyurethanklebstoff, der im wesentlichen die Bestandteile des vorgenannten Bindemittelsystems enthält, wobei keine Treibmittel in der Klebstoff-Formulierung enthalten sind.

Zwischen Steinplatte und Polyurethanschaumstoff sowie auf der Rückseite der Polyurethanschaumstoffschicht (d. h. der der Steinplatte abgewandten Seite) kann eine Verstärkungsmatte bzw. ein Verstärkungsvlies eingebracht werden, um die Stabilität der Verbundplatte zu erhöhen. Diese Verstärkungsmatte kann dabei aus Glasfasergewebe, Glasfaservlies oder aus synthetischen oder natürlichen Fasermaterialien bestehen.

Ein besonders bevorzugter Füllstoff ist dabei Quarzsand, wobei dieser zum verbesserten Fließverhalten des Polyurethanreaktionsgemisches vor dem Aushärten eine definierte Korngrößenverteilung haben soll. Besonders bevorzugt sind dabei

Füllstoffe mit einer Fullerverteilung, bei der die Körnungsmischung der folgenden mathematischen Formel

$$\sqrt{d/d_{\max} * 100}$$

folgt, wobei  $d$  die Maschenweite des Prüfsiebes in mm,  $d_{\max}$  der Durchmesser des Maximalkornes in mm und  $D$  der Siebdurchgang des Füllstoffes durch das Prüfsieb in % ist. Ein derartiges Korngemisch bewirkt bekanntlich theoretisch eine vollständige Raumerfüllung, d. h. einen Füllgrad von 100 %. Hierdurch ergibt sich ein optimales Fließverhalten sowie eine optimale Einbindung des Füllstoffes in die polymere Schaumstoffmatrix. Voraussetzungen für eine derartige theoretisch vollständige Raumerfüllung sind jedoch

- Verfügbarkeit aller Füllstoffe zwischen der Maschenweite 0 und der Maschenweite  $d_{\max}$  im errechneten Anteil und
- eine vollständige Mischgüte.

Beide Forderungen sind in der Praxis meist nicht zu erfüllen, daher verwendet man meistens Füllstoffzusammensetzungen, die eine "Ausfallkörnung" aufweisen. Diese Bezeichnung kommt daher, daß bei diesem Mischungstyp zwischen dem Grobkornbereich und dem Feinkornbereich eine Mischungslücke besteht. Derartige Füllstoffe mit Ausfallkörnungen sind ebenfalls bevorzugte Füllstoffgemische für die erfindungsgemäßen Verbundkörper. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Quarzsandsorten wie sie unter der Bezeichnung F31, F32, F34, F36 von den Quarzwerken Frechen angeboten werden. Diese haben eine mittlere Korngröße von 0,33; 0,24; 0,20 bzw. 0,16 mm. Diese können dann gegebenenfalls mit feinkörnigen Quarzmehlen wie Millisil W12 (mittlere Korngröße 16 µm) oder Sikron SF (Quarzmehl, mittlere Korngröße 10 µm) abgemischt werden.

Zur besseren Einarbeitung der Füllstoffe enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Regel Netz- und Dispergiermittel. Diese verbessern das Einarbeiten der Füllstoffe sowie das Fließen der Polyurethanschaumstoff-

Reaktionsgemische mit dem Quarzsand dem Steinschleifschlamm oder dem gemalenen Glas in die Randbereiche der auszugießenden Formen. Konkrete Beispiele für derartige Netz- und Dispergiermittel werden von der Firma Byk unter den Bezeichnungen BYK W 968, W 910, A 525 oder A 530 angeboten.

Es kann zweckmäßig sein, an sich bekannte Schaumstabilisatoren einzusetzen, z.B. auf der Basis von Siloxan-Oxyalkylencopolymerisaten wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Tegostab von der Firma Goldschmidt vertrieben werden. Prinzipiell können aber auch andere, silikonfreie Stabilisatoren verwendet werden z.B. LK-221, LK-223 und LK-443 der Firma AirProducts oder auch Betainemulgatoren.

Falls einzelne Komponenten des Bindemittelsystems höhere Wassergehalte aufweisen, kann es sinnvoll sein, Trockenmittel in der Form von Molekularsieb-Pasten zu verwenden. Bei sehr hohen oder schwankenden Wassergehalten müssen diese Bestandteile ggf. vorher getrocknet werden.

Zum erleichterten Entformen der Formkörper nach deren Herstellung können an sich bekannte Trennmittel in der Metallform eingesetzt werden, beispielsweise Acmos-Trennmittel für PUR mit den Typenbezeichnungen 39-5001, 39-4487, 37-3200 und 36-3182. In vielen Fällen kann es jedoch auch genügen, die Metallform mit einer Schicht an fluorierten Polymeren als Trennmittel zu versehen (Teflon®-Schicht).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbundkörper aus mineralischen Formkörpern und geschäumten Polyurethanschichten eignen sich wie eingangs erwähnt für eine Vielzahl von Raumausstattungsgegenständen. Konkret genannt seien hier Tischplatten, Arbeitsplatten für Küchenmöbel, Fußbodenplatten für Gebäude – ggf. mit entsprechender Formgebung in der Schaumstoffschicht für Fußbodenheizungsrohre - , Terrassenplatten, Fensterbänke, Platten für die Verkleidung von Gebäuden – ggf. unter Einbindung von Befestigungselementen oder Gehwegplatten.

Die Erfindung wird im folgenden durch Ausführungsbeispiele näher erläutert.

**Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)**

<b><u>a) Polyolkomponente</u></b>	<b><u>Massenanteile in %</u></b>
Rizinusöl	61,8
Glycerin	7,0
Polypropylenglykol, Mn 400	24,3
Dipropylenglycol	3,0
Wasser	2,2
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	0,5
Tegostab B 8404	1,2

**b) Isocyanatkomponente**

Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Roh-MDI)	110
--	-----

Die Bestandteile der Polyolkomponente wurden mit einem Laborrührer vermischt. Dabei entstand eine trübe Flüssigkeit. Diese trennte sich nach Beenden des Mischvorgangs langsam in 2 Phasen.

Vor Reaktion mit der Isocyanatkomponente wurde die Polyolkomponente aufgerührt, um einen Schaumstoff mit homogenen Eigenschaften zu erhalten.

Die Polyolkomponente und Quarzsand F31 (Quarzwerke Frechen) wurden im Mischungsverhältnis 100:185 vermischt. Diesem Gemisch wird das Isocyanat zugesetzt, und es wurde erneut homogenisiert. Das Verhältnis Polyolkomponente zu Isocyanat lag bei 100:110. Dieses Gemisch wurde in eine mit Trennmittel imprägnierte Metallform gegeben, die mit einem Deckel verschließbar war. Auf dem Boden dieser Form befand sich eine 1 cm dicke Granitplatte. Nach dem Einbringen des Reaktionsgemisches wurde dies in der Form gleichmäßig verteilt und ein Glasfasergewebe aufgelegt. Nach 30 bis 45 min konnte eine Steinverbundplatte aus der hierzu geöffneten Form entnommen werden.

**Beispiel 2 (erfindungsgemäß)**

<b><u>a) Polyolkomponente</u></b>	<b><u>Masseanteile in %</u></b>
Dipropylenglykol	22,00
Glyzerin	7,00
Polypropylenglykol, Mn 400	54,72
Rapsfettsäure	10,00
Wasser	1,30
Tegostab B 8404	1,00
N-Methylimidazol	0,40
Dibutylzinndilaurat	0,08
Aminoethylpiperazin	3,5

**Isocyanatkomponente**

Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Roh-MDI)	150
--	-----

Die homogen gebliebene Polyolkomponente und Quarzsand F31 (Quarzwerke Frechen) wurden im Mischungsverhältnis 100:185 vermischt. Diesem Gemisch wird das Isocyanat zugesetzt, und es wurde erneut homogenisiert. Das Verhältnis Polyolkomponente zu Isocyanat lag bei 100:150. Dieses Gemisch wurde in eine mit Trennmittel imprägnierte Metallform gegeben, die mit einem Deckel verschließbar war. Auf dem Boden dieser Form befand sich eine 1 cm dicke Granitplatte. Nach dem Einbringen des Reaktionsgemisches wurde dies in der Form gleichmäßig verteilt und ein Glasfasergewebe aufgelegt. Nach 30 bis 45 min konnte eine Steinverbundplatte aus der hierzu geöffneten Form entnommen werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Verbundkörpern aus mineralischen Formkörpern und geschäumten Polyurethanschichten, dadurch gekennzeichnet, daß
  - eine Zusammensetzung, enthaltend Polyisocyanate, Polyole, langkettige Fettsäuren, ggf. Wasser und Amine sowie ggf. mineralische Füllstoffe, in eine geschlossene Form eingebracht wird,
  - wobei die Form nicht vorgeheizt wird und
  - nur dem Eigendruck ausgesetzt wird, der beim Schäumprozeß des Polyurethangemisches entsteht und
  - anschließend diese geschäumte Polyurethanschicht auf einen mineralischen Formkörper aufgeklebt wird.
  
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Verkleben des mineralischen Formkörpers mit der geschäumten Polyurethanschicht ein Polyurethan-Klebstoff verwendet wird, der im wesentlichen die Bestandteile des Bindemittelsystems gemäß Anspruch 1 enthält, wobei keine Treibmittel in der Klebstoff-Formulierung enthalten sind.
  
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen der Schaumzusammensetzung auf die Klebstoffschicht eine Verstärkungsmatte oder ein Verstärkungsvlies aufgebracht wird.
  
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundkörper in einem Arbeitsgang hergestellt und geformt wird gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte
  - Einlegen des mineralischen Formkörpers in die Form
  - Einbringen der Zusammensetzung, enthaltend Polyisocyanate, Polyole, eine langkettige Fettsäure, ggf. Wasser und Amine sowie ggf. mineralische Füllstoffe, in die Form,
  - Schließen der Form,
  - wobei die Form nicht vorgeheizt wird und

- nur dem Eigendruck ausgesetzt wird, der beim Schaumprozeß des Polyurethangemisches entsteht,
  - Öffnen der Form und Entnahme des Verbundkörpers.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf den mineralischen Formkörper vor Einbringen der schaumfähigen Polyurethan-Zusammensetzung eine Klebstoffschicht aufgebracht wird.
  6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen der Schaumzusammensetzung auf die Klebstoffschicht eine Verstärkungsmatte oder ein Verstärkungsvlies aufgebracht wird.
  7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die der mineralischen Schicht abgewandte Seite des Schaumkörpers mit einer Verstärkungsmatte oder einem Verstärkungsvlies versehen wird.
  8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Schaumstoff-Zusammensetzung ein gefülltes Polyurethan-Bindemittel verwendet wird, wobei die Füllstoffe ausgewählt werden aus Calciumcarbonat in Form von Kreiden oder Kalksteinmehl, Calciummagnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Quarzsand, getrocknetem Steinschleifschlamm, gemahlenem Glas, Schaumglasgranulat, Holzspäne, Holzmehl, Cellulosefasern, Schaumstoffabfällen, Gummimehl oder Gummischnitzeln oder Mischungen davon.
  9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Bindemittel aus Polyisocyanaten, Polyolen, Katalysatoren, Carbonsäuren, 0 bis 5 Gew.% Wasser (bezogen auf das Bindemittel), Aminen, Schaumstabilisatoren sowie Netz- und Dispergiermitteln besteht.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengrößenverteilung der Füllstoffe einer Fullerverteilung oder einer Ausfallkörnung entspricht.
11. Verbundformkörper hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 10.
12. Verwendung der Verbundkörper gemäß Anspruch 11 als Tischplatten, Arbeitsplatten für Küchenmöbel, Fußbodenplatten für Gebäude (ggf. mit Formgebung in der Schaumstoffschicht für Fußbodenheizungsrohre), Terrassenplatten, Fensterbänke, Platten für die Verkleidung von Gebäuden oder Gehwegplatten.