

(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  
29. März 2012 (29.03.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/038215 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**B29C 44/12** (2006.01) **C08G 18/48** (2006.01)  
**B29C 44/58** (2006.01) **C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/18** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/065009

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. August 2011 (31.08.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10178194.6 22. September 2010 (22.09.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ELBING, Mark** [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Str. 12, 28215 Bremen (DE). **SCHÜTTE, Markus** [DE/DE]; Kiwittstr. 34d, 49080 Osnabrück (DE). **KROGMANN, Jörg** [DE/DE]; Lerchenstr. 15, 49393 Lohne (DE). **KLASSEN, Johann** [DE/DE]; Am Birkenhain 13, 32351 Stemwede-Oppendorf (DE). **BOOS, Jürgen** [DE/DE]; In der Bakelder Mark 55, 48531 Nordhorn (DE).

(74) Anwalt: **JACOBI, Markus**; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, Patentanwälte, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: FIXING OF VACUUM INSULATION PANELS IN COOLING APPARATUSES

(54) Bezeichnung : FIXIERUNG VON VAKUUMISOLATIONSPANELEN IN KÜHLVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: Use of a polyurethane (PU) foam reaction system comprising a) organic and/or modified organic polyisocyanates together with b) at least one relatively high molecular weight compound having at least two hydrogen atoms which are reactive toward isocyanate groups and optionally c) low molecular weight chain extenders and/or crosslinkers in the presence of d) blowing agents, e) catalysts, f) foam stabilizers and optionally g) further auxiliaries and/or additives, wherein the components a) to g) are selected such that a closed-cell polyurethane foam having a free-foamed bulk density of from 50 to 1100 g/l and a compressive strength of  $\geq 15$  kPa is obtained and rigid integral foams are excluded, for the fixing of vacuum insulation panels (VIPs) over an area of the inside of an outer wall of a cooling apparatus and/or of the outside of a wall of the inner container of a cooling apparatus. In addition, a process for producing composites comprising a wall of a cooling apparatus, a PU foam layer derived from the abovementioned PU foam reaction system and at least one VIP is described.

(57) Zusammenfassung: Verwendung eines Polyurethan (PU)-Schaumreaktionssystems, enthaltend a) organische und/oder modifizierte organische Polyisocyanate mit b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls c) niedermolekulare Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln in Gegenwart von d) Treibmitteln, e) Katalysatoren, f) Schaumstabilisatoren und gegebenenfalls g) weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen, wobei die Komponenten a) bis g) so ausgewählt werden, dass ein geschlossenzelliger Polyurethan-Schaumstoff mit einer freigeschäumten Rohdichte von 50 bis 1100 g/l und einer Druckfestigkeit von  $\geq 15$  kPa erhalten wird und Hartintegralschäume ausgenommen sind, zur flächigen Fixierung von Vakuumisulationspaneelen (VIPs) auf der Innenseite einer Außenwand einer Kühlvorrichtung und/oder auf der Außenseite einer Wand des Innenbehälters einer Kühlvorrichtung. Darüber hinaus wird ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern, die eine Wand einer Kühlvorrichtung, eine PU-Schaumschicht aus dem vorgenannten PU-Schaumreaktionssystem und mindestens ein VIP enthalten, beschrieben.



WO 2012/038215 A1

## Fixierung von Vakuumisulationspaneelen in Kühlvorrichtungen

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines spezifischen Polyurethan (PUR)-Schaumreaktionssystems zur flächigen Fixierung von Vakuumisulationspaneelen (VIPs) an einer Wand einer Kühlvorrichtung sowie ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern, die eine Wand einer Kühlvorrichtung, eine PUR-Schaumschicht und

10

mindestens ein VIP enthalten.

Vakuumisolationseinheiten, auch als Vakuumisulationspaneele bezeichnet, werden in zunehmendem Maße zur Wärmeisolation eingesetzt. Sie finden unter anderem Anwendung für Kühlgerätegehäuse, Behälter für Kühlfahrzeuge, Kühlboxen, Kühlzellen

15

oder Fernwärmerohre. Aufgrund ihrer geringeren Wärmeleitfähigkeit bieten sie Vorteile gegenüber üblichen Dämmstoffen. So liegt das Energieeinsparpotential gegenüber geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffen üblicherweise bei etwa 20 bis 30%.

20

Solche Vakuumisolationseinheiten bestehen in der Regel aus einem wärmeisolierenden Kernmaterial, beispielsweise offenzelligem Polyurethan (PUR)-Hartschaum, offenzelligem extrudierten Polystyrolschaum, Kieselgelen, Glasfasern, Kunststoffschüttungen, gepresstem Mahlgut aus PUR-Hartschaum bzw. -Halbhartschaum, Perlite, welches in eine gasdichte Folie verpackt, evakuiert und luftdicht eingeschweißt wird.

25

Das Vakuum sollte kleiner 100 mbar sein. Bei diesem Vakuum kann eine Wärmeleitfähigkeit der Paneele je nach Struktur und Porengröße des Kernmaterials von unter 10 mW/mK erreicht werden.

30

Zur Wärmeisolierung werden die Vakuumisulationspaneele üblicherweise in das zu isolierende Bauteil eingebracht und dort fixiert. Die oben beschriebenen Bauteile zur Wärmeisolierung bestehen zumeist aus zwei kompakten Schichten, vorzugsweise Metallblechen oder Kunststoffen, wie Polystyrol.

35

Bei der Herstellung von Kühlschränken wird das flüssige PUR-Hartschaumreaktionsgemisch in einen Hohlraum injiziert, der im allgemeinen aus Metallaußenwänden, einer Rückwand aus Kunststoff oder eines aus Pappe basierenden Mehrschichtverbundmaterials sowie einem Kunststoffinnengehäuse (Inliner) aufgebaut ist. Die VIPs müssen vor Einbringen des Reaktionsgemischs fixiert werden, um eine unkontrollierte Bewegung der Elemente während der Schaumbildung im Hohlraum zu verhindern.

Eine gängige Methode zur Fixierung stellt die Verwendung von doppelseitigem Klebeband dar, wobei die VIPs entweder an die Innenseite der Außenbleche (JP 2005-076966) oder auch an den Inliner geklebt werden (EP-A-0434225). Wenn das VIP an der Innenseite der Metallaußenwände fixiert worden ist, wird es während des Ausschäumens des Hohlraumes vom reagierenden PUR-Hartschaumreaktionsgemisch umflossen. Durch die entstehende Reaktionswärme des PUR-Hartschaumreaktionsgemischs kommt es zu einer starken Erwärmung des Schaumstoffes im Gerät. Bei der anschließenden Abkühlung kommt es aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von VIP und PUR-Hartschaumstoff zu einer ungewollten Verformung des Gehäuses. Die resultierende unterschiedliche Verformung wird vor allem an den Seitenwänden wahrnehmbar. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Edelstahloberflächen und der Verwendung eines doppelseitigen Klebebands für die VIP Fixierung der Fall, da hier aufgrund der glänzenden Oberfläche Defekte besonders gut erkennbar sind und aus Kostengründen eine dünne Metaldicke angestrebt wird.

Negative Effekte auf die Oberfläche können dadurch ausgeschlossen werden, dass ein zusätzliches starkes Blech zur Versteifung verwendet wird. Diese Lösung ist kostspielig und aufwändig, da keine Hohlräume o.ä. beim Zusammenfügen der Bleche entstehen dürfen. Ferner ist von Nachteil, dass das Gewicht des Kühlgeräts deutlich erhöht wird.

In der DE-A 199 48 361 wird ein Verfahren zur Fixierung von VIPs an der Innenverkleidung des Gehäuses und der Tür eines Kühlgerätes durch eine Zwischenlage aus einem Wärmeisulationsmaterial beschrieben. Die Zwischenlage kann ein Formteil oder ein nicht näher spezifizierter Wärmeisolationsschaum sein, welcher auf die Innenverkleidung in flüssiger Form aufgetragen wird und in diesem Zustand das VIP darauf aufgesetzt wird. Es wird erwähnt, dass Wärmeisolationsschäume im Allgemeinen auf Basis von Polyurethan sind.

In der EP-A 0 822 379 wird die Fixierung von VIPs an starren Platten durch ein im Kühlmöbelbau gebräuchliches PUR-Hartschaumreaktionsgemisch oder vorzugsweise durch einen PUR-Einkomponentenschaum, z.B. Assil® der Fa. Henkel, beschrieben. Die starre Platte ist z.B. eine Metallplatte oder Kunststoffplatte, vorzugsweise eine Metallkassette. Gemäß einer Ausführungsform kann das Schaumstoff-Reaktionsgemisch zunächst auf die Platte aufgebracht und das VIP in das noch flüssige Reaktionsgemisch eingelegt werden.

PUR-Einkomponentenschäume (z.B. Assil® der Fa. Henkel) haben typischerweise eine freie Rohdichte zwischen 20 – 30 g/l und stellen Isocyanat-Prepolymere dar, die

physikalische Treibmittel unter Druck enthalten. Diese Systeme haben den Nachteil, dass sie durch Luftfeuchtigkeit aushärten und dazu mehrere Stunden benötigen. Eine derart lange Aushärtzeit ist aus wirtschaftlichen Überlegungen für eine Kühlschrankproduktion nicht interessant, da hier üblicherweise Taktzeiten von wenigen Minuten realisiert werden.

Übliche im Kühlmöbelbau gebräuchliche PUR-Schaum-Reaktionsgemische weisen im Allgemeinen freigeschäumte Dichten von 25 bis 45 g/l auf. In einem entsprechenden Beispiel (EP-A 0 822 379) wird ein Cyclopentan-haltiges PUR-Schaumreaktionsgemisch aus einem Polyetherpolyol (OH-Zahl 400) und einem polymeren Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt. Gemäß dem Beispiel enthält die Formulierung keinen Schaumstabilisator. Von Nachteil ist, dass dadurch die Schaumstruktur nicht erhalten bleibt, sondern der Schaum auf eine Dichte von ca. 60 g/l (bestimmt laut DIN EN ISO 845) kollabiert. Aufgrund der extrem grobzelligen und offenporigen Schaumstruktur erhält man nach Verkleben der VIPs eine Schaum-Oberfläche, die durch große Unebenheiten, sogenannter Lunker, gekennzeichnet ist. Diese Lunker zeichnen sich durch die dünne Metallaußenwand deutlich nach außen ab und vermindern somit die Qualität der Oberfläche.

Um eine gute flächige Verteilung des PUR-Schaumreaktionsgemischs auf einer Gerätewand bzw. unter dem VIP, zu gewährleisten, ist das Reaktionsgemisch in einer bestimmten Mindestflächendichte ( $\text{g/m}^2$ ) einzubringen. Bei den herkömmlichen Systemen mit Dichten von 25 bis 45 g/l können ausreichende Flächendichten erst erzielt werden, wenn hohe Verdichtungen (Verdichtung = Dichte des geschäumten Formteils/freie Rohdichte) gefahren werden. Die Verwendung hoher Verdichtungen bedeutet aber, dass geschlossene Formen verwendet werden müssen. In der Praxis müsste dann für jeden Kühlvorrichtungstyp eine andere angepasste geschlossene Form verwendet werden. Dies führt zu hohen Kosten in der Produktion. Zusätzlich sind hohe Verdichtungen, etwa  $> 3$ , technisch schwer realisierbar, da Austrieb des gebildeten PUR-Schaumstoffes zum Problem wird.

In der WO 2005/026605 werden Formkörper aus hartem kompakten Polyurethan oder einem Polyurethan-Hartschaumstoff mit kompakter Außenhaut und zelligem Kern (= Polyurethan-Hartintegralschaumstoff) enthaltend mindestens ein Vakuumisolationspaneel beschrieben, welche zur Herstellung von Kühlvorrichtungen verwendet werden. Das VIP wird in eine Form eingebracht, in welche das VIP eingelegt wird, die dann mit dem Reaktionsgemisch für den PUR-Schaum befüllt wird. Die Form wird geschlossen und nach dem Aushärten des PUR-Schaumstoffes wird der Formkörper entnommen. Die Formteile sind selbsttragend, so dass eine Einhausung in Metall- oder Kunststoff-

gehäuse, wie bei üblichen Kühlbehältern, nicht erforderlich ist. Eine der Seiten des Formkörpers kann aber eine Schicht aus Metall oder Kunststoff sein, wobei diese Schicht mit in die Form eingelegt wird.

- 5 Die freigeschäumte Dichte des Polyurethan-Hartintegralschaumstoffs beträgt 200 bis 800 kg/m<sup>3</sup>; die des harten kompakten Polyurethans liegt im Bereich von 700 bis 1200 kg/m<sup>3</sup>. Das harte kompakte Polyurethan enthält definitionsgemäß kein Treibmittel in der Rezeptur. Aufgrund der kompakten Außenhaut haben solche Systeme einen höheren Lambda-Wert als PUR-Hartschaumstoffe. Auch kompakte Systeme weisen einen hohen Lambda-Wert auf, der für die Anwendung nachteilig ist.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers aus einem Vakuumisulationspaneel und einer Geräteaußenwand eines Kältegeräts unter Verwendung eines flüssigen PUR-Schaumreaktionsgemisches wird in der DE 10 2008 026 528 A1 beschrieben.

- 15 Das PUR-Schaumreaktionsgemisch wird als aushärtbare Haftmittelschicht flächig auf die Innenseite der Außenwand einer Kühlvorrichtung und/oder auf die Außenseite einer Wand des Innenbehälters einer Kühlvorrichtung aufgebracht und das VIP darin eingelegt. Das Ausschäumen erfolgt in einer geschlossenen Form bis zur vollständigen Aushärtung des Reaktionsgemischs. Es wird erwähnt, dass das Schaumsystem mit erhöhter Dichte verarbeitet werden kann. Das verwendete PUR-Schaumreaktionsgemisch ist vorzugsweise ein langsam treibendes Schaumsystem, welches lediglich über die Faden- oder Abbindezeit von ca. 3 Minuten charakterisiert wird.

- 25 Aufgabe der Erfindung ist es ein verbessertes PUR-Schaumstoff-System zur Fixierung von VIPs in Kühlgeräten bereitzustellen, dass die zuvor genannten Nachteile nicht aufweist und gleichzeitig über eine ausreichende Haftung verfügt. Insbesondere sollte ein System bereitgestellt werden, das auch in einer Zuhaltevorrichtung, z.B. einer Presse eingesetzt werden kann.

- 30 Es wurde überraschend festgestellt, dass die Aufgabe gelöst werden kann durch die Verwendung des PUR-Schaumreaktionssystems gemäß Anspruch 1.

Gegenstand der Erfindung ist die

- 35 Verwendung eines Polyurethan (PUR)-Schaumreaktionssystems, enthaltend
- a) organische und/oder modifizierte organische Polyisocyanate mit
  - b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls

- c) niedermolekulare Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittels in Gegenwart von
- d) Treibmitteln,
- e) Katalysatoren,
- 5 f) Schaumstabilisatoren und gegebenenfalls
- g) weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,

wobei die Komponenten a) bis g) so ausgewählt werden, dass ein geschlossenzelliger Polyurethan-Schaumstoff mit einer freigeschäumten Rohdichte von 50 bis 1100 g/l und  
10 einer Druckfestigkeit von größer 15 kPa erhalten wird und Hartintegralschäume ausgenommen sind, zur flächigen Fixierung von Vakuumisulationspaneelen (VIPs) auf der Innenseite einer Außenwand einer Kühlvorrichtung und/oder auf der Außenseite einer Wand des Innenbehälters einer Kühlvorrichtung.

15 Als Außenwand einer Kühlvorrichtung wird auch die Tür einer Kühlvorrichtung (z.B. eines Kühlschranks) und als Wand des Innenbehälters wird auch die Innenverkleidung einer Tür einer Kühlvorrichtung betrachtet.

Die freigeschäumte Rohdichte des erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethan-Schaumstoffs wird nach DIN 53420 bestimmt und beträgt vorzugsweise 55 bis 500 g/l,  
20 insbesondere 60 bis 200 g/l.

Die Druckfestigkeit des Schaumstoffes wird nach DIN 53421 bestimmt. Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethan-Schaumstoff handelt es sich danach um einen  
25 Halbhartschaum oder einen Hartschaum.

Unter Flächendichte versteht man die eingetragene Masse Material, also die Reaktionsmischung beinhaltend die Komponenten a) bis g), pro Fläche. Die Flächendichte des erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethan-Schaumstoffs beträgt 300 bis 9600  
30 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 330 bis 6000 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 360 bis 2400 g/m<sup>2</sup>.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Polyurethan-Schaumstoff ist geschlossenzellig (DIN 7726); der Anteil an offenen Zellen beträgt maximal 15%.

35 Unter einem Polyurethan-Hartintegralschaumstoff wird ein Polyurethan-Hartschaumstoff mit kompakter Außenhaut (weitgehend zellfrei) und zelligem Kern verstanden, d.h. die Randzone weist eine höhere Rohdichte auf als der Kern (DIN 7726).

Polyurethane sind seit langem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von Treibmitteln, mindestens einem Katalysator und Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen.

Bei den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen handelt es sich in den meisten Fällen um mehrfunktionelle Alkohole. Die größte technische Bedeutung haben dabei, neben den Polyesteralkoholen, die Polyetheralkohole.

Die Herstellung der Polyetheralkohole erfolgt dabei zumeist durch Anlagerung von Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an mehrfunktionelle Alkohole und/oder Amine. Die Anlagerung erfolgt dabei üblicherweise in Anwesenheit von Katalysatoren.

Alle diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung von PUR-Schaumstoffen wurde z.B. publiziert in Polyurethane, Kunststoff-Handbuch, Band 7, 1. Auflage 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen, und 2. Auflage 1983, herausgegeben von Dr. Günter Oertel, Carl Hanser Verlag München, Wien.

Wie bereits dargelegt wurde, finden zur Herstellung der PUR-Schaumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die an sich bekannten Aufbaukomponenten Verwendung, zu denen im Einzelnen folgendes auszuführen ist:

a) Als organische Isocyanate können alle gewöhnlichen aliphatischen, cycloaliphatischen und bevorzugt aromatische Di- und/oder Polyisocyanate verwendet werden. Als bevorzugte Isocyanate können Toluoldiisocyanat (TDI) und/oder Diphenylmethandiisocyanat (MDI), vorzugsweise MDI, und besonders bevorzugt Mischungen aus MDI und polymerem Diphenylmethandiisocyanat (PMDI) eingesetzt werden. Diese besonders bevorzugten Isocyanate können ganz oder teilweise mit Uretidion-, Carbamat-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat- und bevorzugt Urethangruppen modifiziert sein.

Weiterhin können als Isocyanat-Komponente Prepolymere sowie Mischungen aus den oben beschriebenen Isocyanaten und Prepolymeren eingesetzt werden. Diese Prepolymere werden aus den oben beschriebenen Isocyanaten sowie den weiter unten

beschriebenen Polyethern, Polyestern oder beiden hergestellt und weisen einen NCO-Gehalt von üblicherweise 14 bis 32 Gew.-%, bevorzugt 22 bis 30 Gew.-%, auf.

- b) Als höhermolekulare Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen können alle Verbindungen eingesetzt werden, die zumindest zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen, wie OH-, SH-, NH- und CH-acide Gruppen aufweisen. Gewöhnlich werden Polyetherole und/oder Polyesterole mit 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, mit Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt. Die OH-Zahl dieser Verbindungen liegt üblicherweise im Bereich von 30 bis 850 mg KOH /g, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 500 mg KOH/g.

Die Polyetherole werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, in Gegenwart von Katalysatoren erhalten. Als Katalysatoren können Alkalihydroxide, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholate, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, oder bei kationischer Polymerisation Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Bortrifluorid-Etherat oder Bleicherde als Katalysatoren eingesetzt werden. Weiter können als Katalysatoren auch Doppelmetallcyanidverbindungen, sogenannte DMC-Katalysatoren, eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden als Alkylenoxide eine oder mehrere Verbindungen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, jeweils alleine oder in Form von Mischungen, besonders bevorzugt Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid, eingesetzt.

Als Startermoleküle kommen beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckerderivate, wie Saccharose, Hexitderivate, wie Sorbit, sind Methylamin, Ethylamin, Isopropylamin, Butylamin, Benzylamin, Anilin, Toluidin, Toluylendiamin, insbesondere auch vicinales Toluylendiamin, Naphtylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, 4,4'-Methylendianilin, 1,3,-Propandiamin, 1,6-Hexandiamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin sowie andere zwei oder mehrwertige Alkohole oder ein oder mehrwertige Amine in Betracht. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckerderivate, wie Saccharose und Hexitderivate, wie Sorbit.

Die eingesetzten Polyesteralkohole werden zumeist durch Kondensation von mehrfunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol, Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit, mit mehrfunktionellen



Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, den Isomeren von Naphthalindicarbonsäuren oder den Anhydriden der genannten Säuren, hergestellt.

Als weitere Ausgangsstoffe bei der Herstellung der Polyester können auch hydrophobe Stoffe mit verwendet werden. Bei den hydrophoben Stoffen handelt es sich um wasserunlösliche Stoffe, die einen unpolaren organischen Rest enthalten sowie über mindestens eine reaktive Gruppe, ausgewählt aus Hydroxyl, Carbonsäure, Carbonsäureester oder Mischungen daraus, verfügen. Das Äquivalentgewicht der hydrophoben Materialien liegt vorzugsweise zwischen 130 und 1000 g/mol. Verwendet werden können zum Beispiel Fettsäuren, wie Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure oder Linolsäure, sowie Fette und Öle, wie zum Beispiel Rizinusöl, Maisöl, Sonnenblumenöl, Sojabohnenöl, Kokosnussöl, Olivenöl oder Tallöl.

Die eingesetzten Polyesterole haben vorzugsweise eine Funktionalität von 1,5 bis 5, besonders bevorzugt 1,8 bis 3,5.

c) Ferner enthält die Verbindung mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel kommen insbesondere zwei- oder dreifunktionelle Amine und Alkohole, insbesondere Diole, Triole oder beide, jeweils mit Molekulargewichten kleiner als 350 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, und insbesondere 60 bis 250 g/mol zum Einsatz. Dabei spricht man bei zweifunktionellen Verbindungen von Kettenverlängerern und bei tri- oder höherfunktionellen Verbindungen von Vernetzern. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2-, 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3-Pentandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-Dihydroxycyclohexan, Di- und Triethylenglykol, Di- und Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxycyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Werden als Isocyanate (a) Isocyanatprepolymere eingesetzt, wird der Gehalt an Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b), inklusive den zur Herstellung der Isocyanatprepolymere eingesetzten Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b) berechnet.

Als Treibmittel (d) wird Treibmittel, enthaltend Wasser, eingesetzt. Dabei kann Wasser alleine oder in Kombination mit weiteren Treibmitteln eingesetzt werden. Der Gehalt an Wasser im Treibmittel (d) ist vorzugsweise größer als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt größer als 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt größer als 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibmittels (d). Insbesondere wird Wasser als alleiniges Treibmittel eingesetzt. Werden neben Wasser weitere Treibmittel eingesetzt, können beispielsweise Fluorchlorkohlenwasserstoffe, gesättigte und ungesättigte Fluorkohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, Säuren und/oder flüssiges bzw. gelöstes Kohlendioxid verwendet werden. Ungesättigte Fluorkohlenwasserstoffe werden auch als HFO bezeichnet, abgeleitet von der englischen Bezeichnung Hydrofluoroolefin. In einer weiteren Ausführungsform kann als Treibmittel (d) eine Mischung aus Wasser und Ameisensäure und/oder Kohlendioxid eingesetzt werden. Um das Treibmittel einfacher in der Polyolkomponente dispergieren zu können, kann das Treibmittel (d) mit polaren Verbindungen, wie Dipropylenglykol, vermischt sein.

Der Wassergehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (f), beträgt von 0,05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%.

Als Katalysatoren (e) können alle Verbindungen eingesetzt werden, die die Isocyanat-Wasser-Reaktion oder die Isocyanat-Polyol-Reaktion beschleunigen. Solche Verbindungen sind bekannt und beispielsweise im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.4.1 beschrieben. Diese umfassen aminbasierte Katalysatoren und Katalysatoren auf Basis von organischen Metallverbindungen.

Als Katalysatoren auf Basis von organischen Metallverbindungen können beispielsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, wie Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat und Dioctylzinndiacetat, sowie Bismutcarboxylate wie Bismut(III)-neodecanoat, Bismut-2-ethylhexanoat und Bismutoctanoat oder Alkali-salze von Carbonsäuren, wie Kaliumacetat oder Kaliumformiat eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird als Katalysator (e) eine Mischung, enthaltend zumindest ein tertiäres Amin, eingesetzt. Bei diesen tertiären Aminen handelt es sich gewöhnlich um Verbindungen, die auch gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, wie OH-, NH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppen, tragen können. Einige der am häufigsten eingesetzten Katalysatoren

sind Bis(2-Dimethyl-aminoethyl)ether, N,N,N,N,N-Pentamethyldiethylentriamin, N,N,N-Triethylamino-ethoxyethanol, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylbenzylamin, Triethylamin, Triethylendiamin, Pentamethyldipropylentriamin, Dimethylethanolamin, N-Methylimidazol, N-Ethylimidazol, Tetramethylhexamethyldiamin, Tris-(Dimethylamino-propyl)hexahydrotriazin, Dimethylaminopropylamin, N-Ethylmorpholin, Diazabicyclo-  
5 undecen und Diazabicyclononen. Vorzugsweise werden als Katalysatoren (e) Mischungen eingesetzt, die zumindest zwei unterschiedliche tertiäre Amine enthalten.

Als Schaumstabilisatoren (f) werden Stoffe bezeichnet, welche die Ausbildung einer re-  
10 gelmäßigen Zellstruktur bei der Schaumbildung fördern. Beispielsweise sind genannt: Siliconhaltige Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane. Ferner Alkoxylierungsprodukte von Fettalkoholen, Oxoalkoholen, Fettaminen, Alkylphenolen, Dialkylphenolen, Alkylkresolen, Alkylresorcin, Naphtol, Alkylnaphtol, Naphtylamin, Anilin, Alkylanilin, Toluidin,  
15 Bisphenol A, alkyliertem Bisphenol A, Polyvinylalkohol, sowie weiterhin Alkoxylierungsprodukte von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Alkylphenolen, Formaldehyd und Dialkylphenolen, Formaldehyd und Alkylkresolen, Formaldehyd und Alkylresorcin, Formaldehyd und Anilin, Formaldehyd und Toluidin, Formaldehyd und Naphtol, Formaldehyd und Alkylnaphtol sowie Formaldehyd und Bisphenol A oder  
20 Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Schaumstabilisatoren.

Schaumstabilisatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 4 Gew.-, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (e), verwendet.

25 Als weitere Additive (g) können Füllstoffe und sonstige Zusatzstoffe, wie Antioxidantien eingesetzt werden.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel usw. zu  
30 verstehen. Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil, Talkum; Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente,  
35 te, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glas und andere. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschlichtet sein können. Verwendet werden können auch Glasmikrohohlku-

geln. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Ppropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und Kohlenstofffasern.

5

Die erfindungsgemäß verwendeten Vakuumisulationspaneelen (VIPs) bestehen in der Regel aus einem wärmeisolierenden Kernmaterial, beispielsweise offenzelligem Polyurethan (PUR)-Hartschaum, offenzelligem extrudiertem Polystyrolschaum, Kieselgelen, Glasfasern, Kunststoffschüttungen, gepresstem Mahlgut aus PUR-Hartschaum bzw. -

10 Halbhartschaum, Perlite, welches in eine gasdichte Folie verpackt, evakuiert und luftdicht eingeschweißt wird. Das Vakuum sollte kleiner 100 mbar sein. Bei diesem Vakuum kann eine Wärmeleitfähigkeit der Paneele je nach Struktur und Porengröße des Kernmaterials von unter 10 mW/mK erreicht werden.

- 15 Unter Kühlvorrichtungen werden erfindungsgemäß unter anderem Kühlgerätegehäuse (z.B. von Kühlschränken), Behälter für Kühlfahrzeuge, Kühlboxen, Kühlzellen oder Fernwärmerohre verstanden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern, die eine Wand einer Kühlvorrichtung, eine PUR-Schaumschicht und mindestens ein VIP enthalten. Die Wand der Kühlvorrichtung ist entweder die Innenseite der Außenwand einer Kühlvorrichtung oder die Außenseite einer Wand des Innenbehälters. Als Außenwand einer Kühlvorrichtung wird auch die Tür einer Kühlvorrichtung (z.B. eines Kühlschranks) und als Wand des Innenbehälters wird auch die Innenverkleidung

20 einer Tür einer Kühlvorrichtung betrachtet.

25

Die Außenwand ist üblicherweise aus Metall, wohingegen die Innenbehälter und -verkleidungen im Allgemeinen und insbesondere bei Kühlschränken aus einem Kunststoffmaterial sind.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren ist gemäß den Ansprüchen definiert.

Mit Hilfe einer Haltevorrichtung, in der der Abstand zwischen unterer Begrenzung und oberer Begrenzung beliebig variiert werden kann, kann eine Schichtdicke des erfindungsgemäß als Fixiermittel verwendeten PUR-Schaums von 2 bis 30 mm eingestellt werden. Die untere Begrenzung der Haltevorrichtung ist eine ebene Fläche.

35

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Haltevorrichtung eine Presse. Die obere Begrenzung wirkt in diesem Fall als Gegengewicht. Das Gegengewicht kann

dabei definiert verschoben werden, um einen bestimmten Abstand einstellen zu können. Diese bevorzugte Vorrichtung zeichnet sich dadurch aus, dass der Aufbau an den Seiten offen ist.

- 5 Die Wand der Kühlvorrichtung wird auf die untere Begrenzung der Haltevorrichtung gelegt. Wahlweise kann zusätzlich ein Formrahmen verwendet werden, der die auszufüllende Fläche auf der Innenseite begrenzt. Dann wird das erfindungsgemäß verwendete flüssige PUR-Reaktionsgemisch (ggf. in den Formrahmen) flächig auf die Wand der Kühlvorrichtung aufgebracht, wobei sich eine Flächendichte von 300 bis 9600 g/m<sup>2</sup>
- 10 als vorteilhaft erwiesen hat. Mindestens ein VIP wird auf das noch flüssige Reaktionsgemisch gelegt und die Schichtdicke des PUR-Schaums wird wie oben beschrieben eingestellt. Nach ausreichendem Aushärten des PUR-Schaumreaktionsgemischs wird der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Verbundkörper entnommen.

- 15 Grundsätzlich kann das VIP die gesamte Fläche bedecken. In diesem Fall spielen Oberflächeneffekte, wie oben beschrieben, keine große Rolle. Wenn das VIP nicht die gesamte Fläche bedeckt, gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: 1. Es wird ein Platzhalter mit gleicher Höhe wie das VIP eingelegt, der nach der Fixierung des VIPs
- 20 mit dem PUR Reaktionsgemisch wieder entfernt wird. 2. Ohne Platzhalter wird der aufsteigende Schaum den verbleibenden Hohlraum ausfüllen, der nicht vom VIP ausgefüllt wird.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit weiteren Wänden der Kühlvorrichtung wiederholt werden.

- Gemäß einer anderen Ausführungsform kann die Herstellung der Verbundkörper auch in einer im Kühlschrankbau üblichen, rundum geschlossenen Form erfolgen. Diese Variante ist bevorzugt, wenn das VIP auf die Außenwand des Innengehäuses der
- 30 Kühlvorrichtung aufgebracht wird oder auf die Innenverkleidung der Tür der Kühlvorrichtung.

- Zur Herstellung von entsprechenden Türen wird in einer geschlossenen Form die Innenverkleidung vorgelegt, das erfindungsgemäß verwendete PU-Schaumreaktionssystem aufgebracht, mindestens ein VIP aufgelegt; die Innenseite einer Metalltür auf-
- 35 gelegt und die Form geschlossen.

Die Fertigstellung der Kühlvorrichtungen kann dadurch erfolgen, dass die erfindungsgemäß hergestellten Verbundkörper aus Metallaußenwand, PUR-Schaumschicht und

VIP an einer Innenverkleidung des Gehäuses einer Kühlvorrichtung befestigt werden und der verbleibende Hohlraum der Kühlvorrichtung mit einem konventionellen PUR-Hartschaum, wie er für die Isolierung von Kühlvorrichtungen gebräuchlich ist (z. B. Elastocool® der BASF, WO 2006/037540, freigeschäumte Dichte 25 bis 45 g/l), ausgeschäumt wird.

5

Alternativ kann die Fertigstellung der Kühlvorrichtungen dadurch erfolgen, dass an der Außenwand eines wie zuvor beschrieben hergestellten Verbundkörpers aus Gehäuse-Innenverkleidung, PUR-Schaumschicht und VIP Metallaußenwände befestigt werden und der verbleibende Hohlraum der Kühlvorrichtung mit einem konventionellen PUR-Hartschaum wie zuvor beschrieben ausgeschäumt wird.

10

### Beispiele

Tab. 1: Verwendete Polyole:

Polyol	Chemische Zusammensetzung	Hydroxylzahl	Funktionalität
		mg KOH/g	
1	Glyzerin-Propylenoxid (PO)	400	3,0
2	Saccharose/Pentaerythrit/Diethylenglykol-PO	400	3,9
3	Monopropylenglykol-PO	100	2,0
4	Saccharose/Glyzerin-PO	450	5,0
5	Toluylendiamin (TDA)-Ethylenoxid (EO)/PO	390	3,8
6	TDA-EO/PO	160	3,9

#### 5 Beispiel 1 Herstellung des PUR-Schaumstoffs aus A- und B-Komponente zur Fixierung des VIPs

A-Komponente:

Mischung aus 22 Gew.-Teilen Polyol 1, 48,65 Gew.-Teilen Polyol 2, 22 Gew.-Teilen Polyol 3 zusammen mit 3 Gew.-Teilen Propylencarbonat, 0,55 Gew.-Teilen Wasser, 1 Gew.-Teil eines Schaumstabilisators (Niax Silicon L6900), 0,7 Gew.-Teilen N,N-Dimethylcyclohexamin und 1,8 Gew.-Teilen Dimethylbenzylamin

B-Komponente: Polymeres MDI (Lupranat® M20 der BASF SE)

15

Der Schaum wurde aus A- und B-Komponente bei einem Mischungsverhältnis von A-Komponente zu B-Komponente von 100 : 88 hergestellt. Die Einsatzstoffe wurden im Handansatz vermischt. Die Abbindezeit betrug 127 s. Man erhielt einen gleichförmigen PUR-Schaumstoff mit einer freigeschäumten Rohdichte von 140 g/L. Das Mischungsverhältnis beschreibt das Masseverhältnis der Komponente A zur Komponente B.

20

Bestimmung der Flächendichte

Das Gemisch aus A- und B-Komponente wurde so schnell wie möglich in eine Form folgender Innenabmessungen gegeben: 400mm x 300mm x 10mm. Dabei erfolgte der Eintrag über die gesamte Länge der Form in der Mitte der Form. Anschließend wurde die Form fest verschlossen. Die Schaumprobe wurde nach 10 min entnommen. Die Ergebnisse für die jeweiligen Proben sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

25

#### 30 Beispiel 2 Herstellung des PUR-Hartschaumstoffs

## 15

A-Komponente:

5 Analog Beispiel 1, aber mit 1,8 Gew.-Teilen Wasser, 1,2 Gew.-Teilen N,N-Dimethylcyclohexylamin und 2,0 Gew.-Teilen Dimethylbenzylamin

B-Komponente: Polymeres MDI (Lupranat® M20 der BASF SE)

10 Der Schaum wurde aus A- und B-Komponente bei einem Mischungsverhältnis von A-Komponente zu B-Komponente von 100 : 105 hergestellt. Die Einsatzstoffe wurden im Handansatz vermischt. Die Abbindezeit betrug 90s.

15 Man erhielt einen gleichförmigen PUR-Schaumstoff mit einer freigeschäumten Rohdichte von 55 g/l. Die Bestimmung der Flächendichte erfolgte analog zu Beispiel 1.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel analog zu EP 0822379)  
Herstellung des PUR-Hartschaumstoffs

A-Komponente:

20

Mischung aus 100 Gew.-Teilen Polyol 4 zusammen mit 2 Gew.-Teilen Wasser, 10 Gew.-Teilen Cyclopentan 95 und 2,0 Gew.-Teilen N,N-Dimethylcyclohexylamin

B-Komponente: Polymeres MDI (Lupranat® M20 der BASF SE)

25

Der Schaum wurde analog zum Patent EP 0 822 379 derart hergestellt, dass 100 Gew.-Teile Polyol 4 (A-Komponente) mit 100 Gew.-Teilen B-Komponente reagieren. Die Einsatzstoffe wurden im Handansatz vermischt. Die Abbindezeit betrug 90s.

30 Man erhielt einen ungleichförmigen PUR-Hartschaumstoff mit deutlich unterschiedlich großen Zellen und einer freigeschäumten Rohdichte von 63 g/L (bestimmt nach DIN EN ISO845). Der Schaum hat eine Offenzelligkeit von 67 % (bestimmt nach DIN ISO 4590) und eine sehr schlechte von großen Lunkern gekennzeichnete Oberfläche. Die Bestimmung der Flächendichte erfolgte analog zu Beispiel 1.

35



Tabelle 2: Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei- spiel	Freigeschäumte Rohdichte	Verdichtung	Durchschnittliche Formteildichte	Flächendichte
	g/L		g/L	g/m <sup>2</sup>
1	140	1,3	179	1867
2	55	1,5	82	883
3	63	Nicht bestimmbar*	Nicht bestimmbar*	Nicht bestimmbar*

- 5 \* Bestimmung nicht möglich, aufgrund des Schaumkollaps des PUR-Schaums, wodurch eine vollständige Ausfüllung des auszufüllenden Volumens nicht möglich war, unabhängig von der Verdichtung, d.h. auch bei Verdichtungen > 2,5.

10 Versuchsaufbau zur erfindungsgemäßen Herstellung von Verbundkörpern, die VIPs enthalten

Es wurden Verbundkörper hergestellt, die aus einer metallischen Außenwand einer Kühlvorrichtung, einer PUR-Schaumschicht gemäß den Beispielen 1 bis 3 und VIP bestehen. Zur Herstellung der Verbundkörper wurde eine offene Presse verwendet, in der der Abstand zwischen unterer Begrenzung (ebene Fläche) und oberer Begrenzung (Gegengewicht) beliebig variiert werden kann.

20 Die Metallaußenwand einer Kühlvorrichtung wurde auf die untere Begrenzung der Presse gelegt. Auf deren Innenseite wurde das flüssige PUR-Schaumreaktionsgemisch gemäß den Beispielen 1 bis 3 als Fixiermittel gleichmäßig flächig aufgebracht. Ein Silica-VIP der Firma va-Q-tec (Abmessungen: 800x430x15 mm) wurde auf das noch flüssige Reaktionsgemisch gelegt und die Schichtdicke des PUR-Schaums wurde mit der oberen Begrenzung der Vorrichtung auf 5 mm eingestellt. Nach Aushärten des PUR-Schaumreaktionsgemischs wurde der Verbundkörper aus Metallaußenwand, 25 PUR-Schaumschicht und VIP entnommen.

Der Vorgang wurde für die zweite Außenseite und des Kühlgeräts wiederholt. Dann wurden die so hergestellten Verbundkörper als Seitenwände und eine konventionelle Rückwand zum Aufbau eines Kühlschranks an einem Polystyrol-Innengehäuse befestigt und der dann verbleibende Hohlraum des Kühlschranks wurde mit Elastocool® ausgeschäumt. Nach der Herstellung der Geräte wurden diese einige 30 Tage gelagert und anschließend bewertet.

Es zeigte sich, dass sich bei Verwendung von PUR-Schaumreaktionsgemischen gemäß Beispiel 1 und 2 nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Verbundkörper herstellen lassen, die stabil sind und keine oder optisch kaum wahrnehmbare Verformungen oder sonstige Beeinträchtigungen der Kühlgeräteaußenwände bewirken.

5

Bei Verwendung des PUR Reaktionssystems gemäß Beispiel 3 kam es zu starkem Austrieb des Schaums an den Seiten der Presse. Dadurch konnten die Verbundkörper nicht zum Aufbau eines Kühlschranks verwendet werden. Bei Verwendung einer geschlossenen Form konnte der Austrieb verhindert werden. Allerdings waren

10 hohe Verdichtungen, d.h.  $> 1.8$ , notwendig, um eine vollständige Füllung der Fläche unter dem VIP zu erreichen.

## Patentansprüche

1. Verwendung eines Polyurethan (PUR)-Schaumreaktionssystems, enthaltend
- 5
- a) organische und/oder modifizierte organische Polyisocyanate mit
- b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls
- 10 c) niedermolekulare Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittels in Gegenwart von
- d) Treibmitteln,
- e) Katalysatoren,
- f) Schaumstabilisatoren und gegebenenfalls
- 15 g) weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,
- wobei die Komponenten a) bis g) so ausgewählt werden, dass ein geschlossenzelliger Polyurethan-Schaumstoff mit einer freigeschäumten Rohdichte von 50 bis 1100 g/l und einer Druckfestigkeit von größer 15 kPa erhalten wird und Hartintegralschäume ausgenommen sind,
- 20 zur flächigen Fixierung von Vakuumisulationspaneelen (VIPs) auf der Innenseite einer Außenwand einer Kühlvorrichtung und/oder auf der Außenseite einer Wand des Innenbehälters einer Kühlvorrichtung.
- 25 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser als alleiniges Treibmittel d) eingesetzt wird.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt, bezogen auf die Komponenten b) bis g) 0,05 bis 3 Gew.-% beträgt.
- 30 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die freigeschäumte Rohdichte des Polyurethan-Schaumstoffs 55 bis 500 g/l beträgt.
- 35 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die freigeschäumte Rohdichte des Polyurethan-Schaumstoffs 60 bis 200 g/l beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern, die eine Wand einer Kühlvorrichtung, eine PU-Schaumschicht und mindestens ein VIP enthalten, umfassend die folgenden Schritte:

- 5           1)   Auflegen einer Außenwand oder einer Wand des Innenbehälters einer Kühlvorrichtung auf die untere Ebene Begrenzung einer Haltevorrichtung, in der der Abstand zwischen unterer Begrenzung und oberer Begrenzung variiert werden kann,
- 10           2)   flächiges oder teilflächiges Aufbringen eines flüssigen PU-Schaumreaktionssystems, enthaltend
- 15               a)   organische und/oder modifizierte organische Polyisocyanate mit
- b)   mindestens einer Höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls
- 20               c)   niedermolekulare Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel, in Gegenwart von
- d)   Treibmitteln
- e)   Katalysatoren,
- f)   Schaumstabilisatoren und gegebenenfalls
- g)   weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,
- 25               wobei die Komponenten a) bis g) so ausgewählt werden, dass ein Polyurethan-Schaumstoff mit einer freigeschäumten Dichte von 50 bis 1100 g/l und einer Druckfestigkeit von größer 15 kPa erhalten wird und Hartintegralschäume ausgenommen sind;
- 30               auf die Innenseite der Außenwand der Kühlvorrichtung oder die Außenseite einer Wand des Innenbehälters der Kühlvorrichtung in einer Flächendichte von 300 – 9600 g/m<sup>2</sup>;
- 35           3)   Auflegen mindestens eines Vakuumisulationspaneels (VIP) auf das flüssige PU-Schaumreaktionsgemisch,
- 4)   Schließen der Haltevorrichtung, und
- 5)   Entnahme des Verbundkörpers aus der Haltevorrichtung nach ausreichendem Aushärten des PU-Schaumreaktionsgemischs.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Haltevorrichtung eine Presse ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser als alleiniges Treibmittel d) eingesetzt wird.
- 5 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt, bezogen auf die Komponenten b) bis g) 0,05 bis 3 Gew.-% beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die freigeschäumte Rohdichte des Polyurethan-Schaumstoffs 55 bis 500 g/l beträgt.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die freigeschäumte Rohdichte des Polyurethan-Schaumstoffs 60 bis 200 g/l beträgt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/065009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B29C44/12 B29C44/58 C08G18/18 C08G18/48 C08G18/76  
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)  
B29C C08G

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/280120 A1 (FECHNER FRANK [DE] ET AL) 13 November 2008 (2008-11-13) cited in the application page 1, paragraph 9-17 page 3, paragraph 44-45; claims; example 1 -----	1-11
A	DE 10 2008 026528 A1 (BSH BOSCH SIEMENS HAUSGERAETE [DE]) 10 December 2009 (2009-12-10) cited in the application page 2, paragraph 3-4; claims page 4, paragraph 13 -----	1-11
A	DE 296 13 093 U1 (BAYER AG [DE]) 27 November 1997 (1997-11-27) cited in the application page 1, line 29 - page 2, line 3; figures page 2, lines 24-28; claims; examples -----	1-11



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 document 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

11 October 2011

Date of mailing of the international search report

20/10/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Masson, Patrick

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/065009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008280120 A1	13-11-2008	CN 1853066 A	25-10-2006
		DE 10342859 A1	21-04-2005
		EP 1664616 A1	07-06-2006
		WO 2005026605 A1	24-03-2005
		JP 2007506041 A	15-03-2007
		KR 20060076296 A	04-07-2006
		MX PA06002429 A	20-06-2006
-----			
DE 102008026528 A1	10-12-2009	CN 102057238 A	11-05-2011
		EP 2297534 A1	23-03-2011
		WO 2009147102 A1	10-12-2009
-----			
DE 29613093 U1	27-11-1997	AT 220195 T	15-07-2002
		BR 9704111 A	22-12-1998
		CA 2211569 A1	29-01-1998
		CZ 9702397 A3	18-02-1998
		DK 822379 T3	14-10-2002
		EP 0822379 A2	04-02-1998
		ES 2179247 T3	16-01-2003
		HU 9701310 A1	30-03-1998
		JP 10078192 A	24-03-1998
		PT 822379 E	29-11-2002
		US 6164030 A	26-12-2000
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B29C44/12	B29C44/58 C08G18/18 C08G18/48 C08G18/76
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B29C C08G		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2008/280120 A1 (FECHNER FRANK [DE] ET AL) 13. November 2008 (2008-11-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 9-17 Seite 3, Absatz 44-45; Ansprüche; Beispiel 1	1-11
A	DE 10 2008 026528 A1 (BSH BOSCH SIEMENS HAUSGERÄTE [DE]) 10. Dezember 2009 (2009-12-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Absatz 3-4; Ansprüche Seite 4, Absatz 13	1-11
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" älteres Dokument, 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 anderen 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
11. Oktober 2011		20/10/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Masson, Patrick



C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 296 13 093 U1 (BAYER AG [DE]) 27. November 1997 (1997-11-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 29 - Seite 2, Zeile 3; Abbildungen Seite 2, Zeilen 24-28; Ansprüche; Beispiele -----	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/065009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2008280120	A1	13-11-2008	CN	1853066 A		25-10-2006
			DE	10342859 A1		21-04-2005
			EP	1664616 A1		07-06-2006
			WO	2005026605 A1		24-03-2005
			JP	2007506041 A		15-03-2007
			KR	20060076296 A		04-07-2006
			MX	PA06002429 A		20-06-2006
-----						
DE 102008026528	A1	10-12-2009	CN	102057238 A		11-05-2011
			EP	2297534 A1		23-03-2011
			WO	2009147102 A1		10-12-2009
-----						
DE 29613093	U1	27-11-1997	AT	220195 T		15-07-2002
			BR	9704111 A		22-12-1998
			CA	2211569 A1		29-01-1998
			CZ	9702397 A3		18-02-1998
			DK	822379 T3		14-10-2002
			EP	0822379 A2		04-02-1998
			ES	2179247 T3		16-01-2003
			HU	9701310 A1		30-03-1998
			JP	10078192 A		24-03-1998
			PT	822379 E		29-11-2002
			US	6164030 A		26-12-2000
-----						