



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 285 248 A7**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 32 B 27/12
B 32 B 17/10

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD B 32 B / 308 882 7	(22)	10.11.87	(45)	12.12.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	Puhlmann, Manfred; Kriebel, Peter; Kaiser, Wolfgang, DD
(73)	VEB Kombinat Plast- und Elastverarbeitung, VEB Gummiwerke Berlin, Gustav-Adolf-Straße 115, Berlin, 1120, DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von GUP-PUR-Hartschaum-Verbund-Formteilen**

(55) Formteilherstellung; GUP-PUR-Hartschaumverbund; Grenzschichtverbund; gemeinsame Härtung PUR – GUP; dünne GUP-Deckschichten; Polyurethanhartschaumkern; Handlaminat; Gelzustand; KP-Harz; nicht inhibierbar
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von GUP-PUR-Hartschaum-Verbund-Formteilen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen direkten äußerst haftfesten Grenzschichtverbund zwischen Polyurethanhartschaumkern und glasfaserverstärkten, ungesättigten Polyester-Deck- und Umhüllungsschichten mit sehr dünner Wandung (1–2 mm) unter Erreichung hoher Festigkeits- und Biegesteifigkeitswerte herzustellen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in ein Formwerkzeug auf ein im Gelzustand befindliches Handlaminat ein durch Luftsauerstoff nicht inhibierbares, tixotropiertes UP-Harz aufgetragen wird oder eine Laminatlage mit diesem UP-Harz aufgelegt wird, wobei dieses UP-Harz nur schwach aktiviert ist. In diesem Zustand wird das Formwerkzeug geschlossen und sofort das PUR-Schaumreaktionsgemisch in den Hohlraum eingetragen. Die beim Schäumungsvorgang frei werdende Reaktionswärme beschleunigt den Härtungsprozeß des Polyesterharzes derart, daß die Aushärtung des PUR-Schaumes und des Polyesterharzes gemeinsam erfolgen.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von GUP-PUR-Hartschaum-Verbund-Form-Teilen, bei dem ein äußerst haftfester Grenzschichtverbund zwischen GUP-PUR-Laminat und PUR-Hartschaum gebildet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die letzte Laminatlage bzw. der letzte UP-Harzauftrag mit einem nicht durch Luftsauerstoff inhibierbaren UP-Harz erfolgt und der Harzauftrag so katalysiert wird, daß er eine Topfzeit von etwa 70 min besitzt und daß auf das unausgehärtete GUP-Laminat sofort das PUR-Hartschaum-Reaktionsgemisch aufgebracht wird und in bekannter Art und Weise durch die exotherme Reaktionswärme der PUR-Hartschaumhärtung das UP-Harzegemisch gemeinsam mit dem PUR-Schaum aushärtet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysatorsystem für die letzte Laminatlage bzw. den letzten UP-Harzauftrag des nicht inhibierbaren UP-Harzes Benzoylperoxid/Dimethylanilin verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von GUP-PUR-Hartschaum-Verbund-Formteilen, insbesondere unsinkbarer Bootskörper und anderer Schwimmkörper, welche aus einem Polyurethanhartschaumkern als Stützkern und einer äußeren sehr dünnwandigen (1-2 mm Wanddicke) Umhüllungsschicht aus glasfaserverstärktem, ungesättigtem Polyesterharz (GUP) bestehen, wobei ein sehr haftfester Grenzschichtverbund zwischen dem Polyurethanhartschaumkern und der Umhüllungsschicht aus GUP erreicht wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Bootskörper sowie andere Formteile in Sandwichbauweise mit PUR-Hartschaum-Stützkern und Deck- bzw. Umhüllungsschichten aus glasfaserverstärktem, ungesättigtem Polyesterharz (GUP) bekannt, wobei man meist zuerst die GUP-Hülle im Handauflegeverfahren (Kontaktverfahren) herstellt und danach der gebildete Hohlkörper mit PUR-Hartschaum ausgefüllt wird.

Es ist in der Fachwelt bekannt, daß bei dieser Verfahrensweise PUR-Hartschaum auf GUP eine außerordentlich schlechte Haftfestigkeit besitzt und so hergestellte Formteile bei nur geringer Beanspruchung eine relativ kurze Lebensdauer haben. Es wurden deshalb GUP-Deck- und Umhüllungsschichten mit den verschiedensten Verankerungen entwickelt, damit der später eingetragene PUR-Hartschaum diese Verankerungen umschäumt und somit eine formschlüssige Verbindung zwischen Stützkern und Umhüllungsschicht entsteht.

Als Verankerungen dienen z. B. gebogene Metalldrähte, aufgestreute Granulate aus thermoplastischen Materialien, Quarzsand, kleine gebogene Metallbleche oder auch mehrere Lagen Glasfaservliese, Matten und/oder Gewebe mit unterschiedlichen Faserdurchmessern und mechanischer Bindung durch Vernadeln oder Vernähen.

Allen diesen Verfahren haftet der Mangel, daß die Deck- oder Umhüllungsschichten zu dick und zu schwer werden und außerdem nur punktuell an den Ankerstellen ein mechanischer Verbund zwischen dem Stützkern und der Umhüllungsschicht vorhanden ist.

Bei den neuesten Verfahren wird der umgekehrte Weg beschritten, in dem man zunächst den PUR-Schaumkern fertigt, dann wird dieser durch mechanisches Beschleifen von Trennmittelresten und der Oberflächenhaut befreit, danach heftet man mit mechanischen Klammern das trockene Glasfaserverstärkungsmaterial an den PUR-Schaumkern an und legt diesen in ein allseitig geschlossenes Formwerkzeug, danach wird mittels Vakuuminjektionsverfahren das ungesättigte Polyesterharz eingetragen und das Glasfaserverstärkungsmaterial durchtränkt. Dieser Verfahrensweg liefert Sandwichformteile mit relativ gutem Grenzschichtverbund, der dadurch erreicht wird, daß in dem Anteil offener Zellen an der PUR-Schaumkernoberfläche eine mechanische Verankerung erfolgt und zusätzlich eine physikalische Haftung durch Adhäsionskräfte des Polyesterharzes an der PUR-Hartschaumoberfläche.

Die Nachteile dieses Verfahrens sind eine relativ dicke Umhüllungsschicht aus GUP, bedingt durch das Vakuuminjektionsverfahren, bei dem eine Wanddicke unter 4 mm nicht möglich ist und ein hoher Verbrauch an Polyesterharz, da die Eindringtiefe des Polyesterharzes in den Anteil offener Zellen des PUR-Hartschaumkernes undefiniert tief ist. Dadurch bedingt, erreichen die Sandwichformteile eine unzulässig hohe Masse.

Es ist ein weiteres Verfahren bekannt, bei dem in ein allseitig geschlossenes Formwerkzeug nach dem Trennmittelauftrag das Glasverstärkungsmaterial eingelegt wird, danach eine Sperrschicht bestehend aus einer unlöslichen Folie auf der sowohl Polyesterharz als auch PUR-Hartschaum haftet, es kann auch ein feinnaschiges Gewebe mit einer Spachtelmasse aus Polyvinylacetat verwendet werden, danach wird eine Verankerungsschicht aus bauschigem Material mit der noch nassen Polyvinylacetat-Spachtelmasse verklebt.

In den sich bildenden Hohlraum wird zunächst PUR-Hartschaum eingetragen, der den Hohlraum ausfüllt, in die Verankerungsschicht eindringt und mit der Sperrschicht eine Haftung eingeht, nach der Abbindezeit des PUR-Hartschaumes wird mit Polyesterharz im Vakuuminjektionsverfahren das Glasfaserverstärkungsmaterial getränkt, so daß auf der anderen Seite der Sperrschicht ebenfalls eine Haftung erfolgt.

Dieses Verfahren umgeht somit den direkten Grenzschichtverbund zwischen PUR-Hartschaum und GUP, indem eine physikalische Haftung durch Adhäsion an der jeweiligen Seite einer unlöslichen Sperrschicht erzeugt wird, auf der PUR-Schaumkernseite durch mechanische Verankerung mittels des eingelegten bauschigen Faservlieses etwas verstärkt. Der entscheidende Nachteil dieses Verfahrens ist die erhebliche Wanddicke, die zwar definiert und relativ gleichmäßig, aber wegen der relativ dicken Sperrschicht und des verwendeten Vakuuminjektionsverfahrens mindestens zwischen 6 und 8 mm liegt.

Die modernste Verfahrenstechnik geht davon aus, daß nach dem Einlegen der trockenen Glasarmierung in das Formwerkzeug ein sehr dünnes, mit Thermoplast getränktes E-Glasvlies aufgelegt oder im Spritzverfahren die Glasfaserarmierung an der Oberfläche mit einem Thermoplast beschichtet wird, der gegenüber dem einzutragenden PUR-Schaumreaktionsgemisch unlöslich ist, jedoch in dem anschließend injizierten Polyesterharz aufgelöst wird. Damit wird erreicht, daß der PUR-Schaum nach dem Ausfüllen des Hohlraumes das Glasfaserarmierungsmaterial zwar fest an die Formwerkzeugwandung preßt, jedoch nicht in den Glasfasermattenverband eindringen kann. Bei der, nach dem Abbindevorgang des PUR-Schaumes, erfolgenden Polyesterharzdruckinjektion wird das nun außen um den PUR-Schaumkern liegende Glasarmierungsmaterial durchtränkt und dabei die Thermoplastzwischen-schicht aufgelöst, so daß das Polyesterharz direkt an den PUR-Schaumkern angreifen kann und nach der Aushärtung einen chemischen wie auch physikalischen Haftverbund erzeugt. Dieses Verfahren liefert Formteile mit gutem Grenzflächenverbund, wenn als Voraussetzung Ausgangsmaterialien mit ständig gleichen Qualitätsparametern vorliegen und die Formkonturen einen nicht zu großen Kompliziertheitsgrad besitzen. Bei großen Formteilen von einigen Metern Länge und komplizierten Konturen (Sicken, Durchbrüche, Einlegeteile) sowie unterschiedlichem Schwund des PUR-Hartschaumes, Schwankung der Glasmattendicke und des Binderanteiles in der Glasmatte, sind dünnwandige (1-2mm) GUP-PUR-Hartschaum-Verbund-Formteile nicht mehr qualitätsgerecht zu fertigen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Erzeugung eines direkten äußerst haftfesten Grenzschichtverbundes zwischen Polyurethanhartschaumkernen und glasfaserverstärkten ungesättigten Polyester-Deck- und Umhüllungsschichten, wodurch es möglich ist, sehr leichte GUP-PUR-Hartschaum-Verbund-Formteile mit sehr dünnen (≤ 2 mm) GUP-Deck- und Umhüllungsschichten, mit hohem Kompliziertheitsgrad unter Erreichung hoher Festigkeits- und Biegesteifigkeitswerte herzustellen, insbesondere zur Produktion von unsinkbaren Bootskörpern, Segelbrettern und anderen Schwimmkörpern, wobei eine hohe Ökonomie erreicht wird, Materialkosten, Arbeitszeit und Werkzeugkosten eingespart werden.

Wesen der Erfindung

Das Wesen der Erfindung besteht darin,

1. den schlechten Grenzschichtverbund wie er beim nachträglichen Ausschäumen mit PUR-Hartschaum in einer vorgefertigten GUP-Hülle entsteht zu vermeiden und
2. ungleichmäßige und dicke Deckschichten wie sie bei den anderen Verfahren in Verbindung mit der Vakuuminjektionstechnologie verfahrensbedingt sind, auszuschalten sowie
3. nachträgliche Bearbeitung eines vorgefertigten PUR-Schaumkernes und zu tiefes Eindringen von Polyesterharz in die offenen Zellen des PUR-Schaumkernes zu verhindern.
4. Schwankende Qualitätsparameter der Ausgangsmaterialien auszugleichen, schwierigste Formkonturen und geringe Wanddicken kleiner als 2 mm zu realisieren.

Erfindungsgemäß wird ein guter Grenzschichtverbund zwischen PUR-Hartschaum und GUP dadurch realisiert, daß die Aushärtung der letzten Laminatlage und der Schäumungsvorgang des PUR an der Grenzfläche zeitgleich erfolgen.

Merkmale der Erfindung

Die Merkmale der Erfindung bestehen darin, daß nach an sich bekannter Verfahrensweise ein GUP-Kontaktlaminat hergestellt wird, jedoch die letzte Laminatlage bzw. der letzte Harzauftrag mit einem nicht inhibierbaren UP-Harz erfolgt und der Harzansatz mit dem System Benzoylperoxid/Dimethylanilin so katalysiert wird, daß er eine Topfzeit von etwa 70 Min. besitzt. Auf dieses frische unausgehärtete GUP-Laminat wird nun das PUR-Hartschaumreaktionsgemisch aufgetragen, welches beim Ausschäumen und Abbinden in bekannter Art und Weise eine erhebliche Reaktionswärme entwickelt und somit die Härtingsreaktion des UP-Harzes zusätzlich beschleunigt, so daß UP-Harz und PUR-Hartschaum gemeinsam noch während der Abbindezeit des PUR-Hartschaumes aushärten und damit ein inniger Grenzschichtverbund gebildet wird.

Ausführungsbeispiel

Das Ausführungsbeispiel bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von GUP-PUR-Hartschaum-Verbund-Formteilen. Nachdem das Formwerkzeug mit einem Trennmittel versehen wurde, wird die Gelcoatschicht auf die Formwandung aufgetragen (Spritztechnik) und nach der Härtung eine Lage Glasseidenstapelbindermatte im Kontaktverfahren aufgebracht. Nach der Aushärtung der 1. Laminatlage werden die technisch erforderlichen partiellen Verstärkungen hergestellt und danach eine weitere durchgängige Laminatlage aufgetragen. Noch im Gelzustand des letzten Laminats wird jetzt erfindungsgemäß ein durch Luftsauerstoff nicht inhibierbares, tixotropiertes UP-Harz oder eine durchgängige Laminatlage aus Glasseidenstapelbindermatte mit 300g/m^2 mit eben diesem Harz, mit einer Topfzeit von 60-70 Min. unter Verwendung des Katalysatorsystems Benzoylperoxid und Dimethylanilin, eingetragen. Nach dem allseitigen Schließen des Formwerkzeuges wird sofort, jedoch spätestens nach 30 Min., des PUR-Hartschaumreaktionsgemisch mittels einer Niederdruck-PUR-Schaumgießmaschine in den Laminathohlraum eingebracht. Während des Aufschäumens des PUR-Hartschaumes und der Abbindezeit entsteht bekannter Weise eine exotherme Wärmereaktion, die die Härtung des noch frischen unausgehärteten UP-Harzes zusätzlich beschleunigt, so daß UP-Harz und PUR-Hartschaum gemeinsam noch während der Abbindezeit des PUR-Hartschaumes aushärten und damit einen innigen Grenzschichtverbund herstellen. Nach einer Kühlzeit, die durch die PUR-Schaumwanddicke bestimmt wird, kann das fertige GUP-PUR-Hartschaum-Verbund-Formteil dem Formwerkzeug entnommen werden.