

(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
28. September 2006 (28.09.2006)

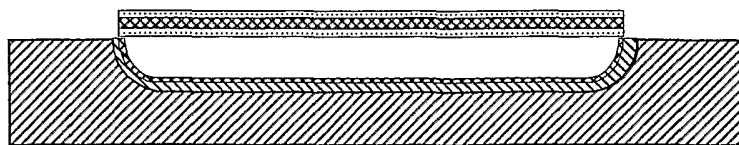
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/099939 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B29C 70/78 (2006.01) *B62D 29/04* (2006.01)
B29C 67/24 (2006.01) *B29K 75/00* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/002053
- (22) Internationales Anmeldedatum:
7. März 2006 (07.03.2006)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2005 012 796.7 19. März 2005 (19.03.2005) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENNECKE GMBH [DE/DE]; 51379 Leverkusen (DE). BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEBA, Ingo [DE/DE]; Markt 7, 52062 Aachen (DE). BERGHAHN, Frank [DE/DE]; Wahlfelder Str. 5, 53639 Königswinter (DE). PETERSOHN, Andreas [DE/DE]; Hofwiese 24, 53773 Hennef (DE). WIRTZ, Hans-guido [DE/DE]; An der Fettehenne 1, 51377 Leverkusen (DE). FRANKEN, Klaus [DE/DE]; Wagnerstr. 14, 51467 Bergisch Gladbach (DE). MIES, Detlef [DE/DE]; Zaunkönigweg 2, 50189 Eisdorf (DE). SCHÜTZE, Marc [DE/DE]; Hangstr. 36, 44287 Dortmund (DE). WEGENER, Dirk [DE/DE]; Rubensstr. 18, 40789 Monheim (DE).
- (74) Anwalt: PERCHENEK, Nils; Bayer Materialsce AG, Law And Patents., Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- 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: METHOD FOR PRODUCING FIBRE-REINFORCED COMPOSITE PARTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FASERVERSTÄRKTEN VERBUNDTEILEN



1d

applied to the outer film which has a thickness in the region of between 0.2 mm - 5 mm, and subsequently b) at least one additional layer is applied to the rear side of the intermediate layer, whereby at least one layer which contains fibre-reinforced polyurethane is applied.

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing fibre-reinforced composite parts, wherein an outer film is connected to a layer containing fibre-reinforced polyurethane. Said method is characterised in that a) an elastic intermediate layer, wherein the elasticity module is between 0.5 MPa - 50 MPa and has a thickness of between 0.3mm 6mm, is

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Verbundbauteilen, bei dem eine äußere Folie mit einer Schicht enthaltend faserverstärktes Polyurethan verbunden wird, dadurch gekennzeichnet, dass a) auf die äußere Folie, welche eine Dicke im Bereich von 0,2 mm bis 5 mm aufweist, zunächst eine elastische Zwischenschicht aufgebracht wird, welche einen Elastizitätsmodul von 0,5 MPa bis 50 MPa und eine Dicke von 0,3 mm bis 6 mm aufweist, und anschließend b) auf die Rückseite der Zwischenschicht mindestens eine weitere Schicht aufgetragen wird, wobei mindestens eine Schicht enthaltend faserverstärktes Polyurethan aufgetragen wird.

WO 2006/099939 A1

Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Verbundteilen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbundteilen aus Faser verstärkten Kunststoffen mit einer Außenhaut aus einer Kunststoff- oder dünnen Metallfolie mit einer hohen optischen Oberflächenqualität (auch als Class-A-Oberfläche bezeichnet). Als Fasern kommen
5 Glas-, Kohlenstoff-, Natur- oder Mineralfasern in Frage. Solche Verbundteile können z.B. in der Automobilindustrie als Dachmodule, Seitenteile, Kofferraumklappen und Motorhauben oder anderen Bauteilen mit hohen Ansprüchen an die Oberflächenqualität eingesetzt werden.

Die Problematik bei der Herstellung solcher Verbundbauteile mit hoher Oberflächenqualität liegt darin, dass Materialien mit unterschiedlichem thermischem Ausdehnungsverhalten bei erhöhten
10 Temperaturen miteinander verbunden werden, so dass unvermeidbar nach dem Abkühlen thermische Spannungen in dem Verbundbauteil entstehen.

Diese thermischen Spannungen entstehen zum Einen innerhalb der Trägerschicht aufgrund der unterschiedlichen Schwindungen der Fasern und der umgebenden Polymermatrix, wodurch innerhalb einer faserverstärkten Schicht nach dem Abkühlen Texturen oder Wellen an der
15 Oberfläche des Trägerteils entstehen können, die sich bis auf die Außenseite der Außenhaut durchzeichnen können (Abzeichnung). Zum Anderen führt der gleichzeitige Verbund einer solchen Faser verstärkten Schicht mit einer Außenhaut aufgrund unterschiedlicher Schwindungen zu thermischen Spannungen zwischen der Außenhaut und der Trägerschicht, wodurch es zu Verwindungen und zu Ablösungen der Außenhaut von der Trägerschicht kommen kann.

20 Ein weiteres Problem besteht darin, dass durch Lufteinschlüsse bedingte Bläschen unterhalb der Außenhaut die Oberflächenoptik negativ beeinflussen können.

In DE-A-10000767 wird vorgeschlagen, in der Faser verstärkten Schicht einen Schaumkern mit einer offenzelligen Schaumstruktur zu erzeugen. Dadurch sollen die durch den Temperatureinfluss bedingten Störungen an der Oberfläche beseitigt werden. Das Problem kann dadurch aber nur sehr
25 bedingt gelöst werden. Die offenzellige Kernschicht begünstigt einerseits, dass das Gas in Lufteinschlüssen an der Folienoberfläche durch die offene Zellstruktur wegströmen kann. Außerdem kann es durch diese Maßnahme nicht mehr zu einer Schwindung bei Abkühlung der Polyurethan(PUR)-Schicht aufgrund des in den Zellen eingeschlossenen Gases kommen. Andererseits können sich aber unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der Trägerschicht und der Außenhaut nach wie vor negativ auswirken. Dadurch ist die Gefahr, dass es zu hohen Spannungen in der
30 Grenzschicht kommt, weiter gegeben. Außerdem besteht dadurch insbesondere bei Inhomogenitäten in der Trägerschicht weiterhin die Gefahr, dass sich Wellen an der Oberfläche abbilden,

die schon bei Vertiefungen/ Erhebungen der Wellen von wenigen Mikrometern das optische Erscheinungsbild der Oberfläche negativ beeinflussen.

Ergänzend wird in DE-A-10160374 vorgeschlagen, in der verstärkten Trägerschicht einen offenzelligen Polyurethanschaum einzusetzen, der bei geschlossener Form um einen Faktor 5 bis 20 verdichtet wird. Diese hohen Verdichtungsgrade sollen die Entlüftung der Formkavitäten verbessern und somit zu einer Reduzierung der Lufteinschlüsse an der Schaumfläche führen. Auch hier bestehen jedoch weiterhin die gleichen Probleme wie oben beschrieben. Die Problematik der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der Trägerschicht und der Außenhaut und die daraus resultierenden Probleme, insbesondere bei dem Ziel eine Class-A-Oberfläche zu gewährleisten, wird in dieser Schrift gar nicht erwähnt.

Die Problematik der thermischen Spannungen wird in einem etwas anderen Zusammenhang in DE-A-10161155 behandelt. Dort geht es ebenfalls um Verbundbauteile aus einer Außenhaut und einer Schicht aus Faser verstärktem Polyurethan, welche jedoch zusätzlich Einleger enthalten. Die Problematik dabei bestand darin, dass sich die Einlegerbauteile an der Oberfläche der Außenhaut nach dem Abkühlen abgezeichnet haben. Die erfindungsgemäße Lösung sieht eine Beschichtung des Einlegers mit einer Polymerschicht vor, wobei der thermische Ausdehnungskoeffizient bevorzugt im Bereich von $\pm 30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Vergleich zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten der umgebenden Trägerschicht liegt. Aber auch dadurch wird lediglich die zusätzliche Problematik des negativen Einflusses der Einlegerteile reduziert und die grundsätzliche Problematik aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Faser verstärkten Trägerschicht und der Außenhaut bleibt bestehen.

In EP-A-1334878 wird vorgeschlagen, als Material für die Außenhaut ebenfalls Polyurethan zu wählen um so die thermischen Spannungen zwischen Außenhaut und Trägerschicht zu vermeiden. Da die Trägerschicht jedoch Glasfasern enthält, kann auch diese Maßnahme das Problem nicht lösen. Eine Trägerschicht, die z.B. Glasfasern enthält, hat insgesamt ein völlig anderes thermisches Ausdehnungsverhalten als eine Schicht, die keine Glasfasern enthält, auch wenn die Polymermatrix in der Trägerschicht aus dem gleichen Material besteht wie die Außenhaut.

Ein Ansatz zur Lösung des Problems liegt in einer geeigneten Zwischenschicht, welche zwischen der Trägerschicht und der Außenhaut liegt. Das Einbringen einer Zwischenschicht bei Verbundbauteilen ist grundsätzlich bereits seit langem bekannt. So beschreibt die Offenlegungsschrift DE-A-3712926 ein Verbundteil, bei dem auf die Außenhaut zunächst eine Schicht aus PUR-Schaum aufgetragen wird, wobei dann auf diese Schicht eine Schicht aus Fasern und PUR-Gemisch aufgetragen wird. Das Einbringen einer derartigen Zwischenschicht wird ebenso in den

Anmeldungen EP-A-1338496, EP-A-1362770 und EP-A-1459881 vorgeschlagen. EP-A-1338496 schlägt als Alternativen für diese Sperrschicht offenzelligen Schaum oder aber einen weichen, extrem dünnen Lack vor. Nachteilig ist dabei, dass eine Schaumschicht verhältnismäßig leicht komprimiert werden kann, wodurch sich die Außenhaut lokal eindrücken lassen kann.

5 In EP-A-1362770 werden alternativ Sperrschichten in Form eines PU-Coatings (z.B. 0,5 mm dick), als spritzgegossene, thermoplastische Kunststoffschicht (0,2 bis 1mm dick) oder aber aus Aluminiumfolie erwähnt. Dabei soll insbesondere die Aluminiumfolie dem so genannten Bimetalleffekt, welcher zu Verformungen von Verbundbauteilen bei thermischer Belastung aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten führen kann, entgegen wirken. Da der Ausdehnungs-
10 koeffizient des Aluminiums jedoch sehr nah an dem der Trägerschicht liegt und deutlich unterhalb dem einer Thermoplastfolie, erscheint dies fraglich. Ebenso verhindert eine thermoplastische Kunststoffschicht als Sperrschicht zwar den direkten Kontakt der Fasern mit der Außenhaut, eine Verminderung des erwähnten Bimetall-Effektes ist aber allenfalls aufgrund der leicht erhöhten Steifigkeit gegeben.

15 Somit ist das Problem, eine geeignete Zwischenschicht bereit zu stellen, die die an sie gestellten Forderungen zuverlässig erfüllt, bislang ungelöst. Die erwähnten Zwischenschichten erscheinen entweder ungeeignet oder sie sind so unpräzise beschrieben, dass es dem Fachmann nicht möglich ist, ausgehend vom dem offenbarten Stand der Technik Teile mit einer optisch einwandfreien Oberfläche herzustellen.

20 Deshalb sollen zunächst noch einmal die Aufgaben, die an eine solche Zwischenschicht gestellt werden, detailliert beschrieben werden:

Die Aufgabe dieser Zwischenschicht besteht darin, die aus dem unterschiedlichen Ausdehnungsverhalten der Außenhaut und der Trägerschicht resultierenden Spannungen so aufzunehmen, dass
25 einerseits die mechanische Festigkeit des Verbundes und andererseits die hohe optische Qualität der Außenhaut auch bei mechanischen und thermischen Wechselbeanspruchungen dauerhaft erhalten bleibt.

Die Zwischenschicht muss insbesondere auch die Unebenheiten, die an der Oberfläche der Trägerschicht durch die unterschiedlichen Schwindungen der Fasern und der Polymermatrix entstehen, zuverlässig wegpuffern können.

30 Außerdem muss die Zwischenschicht verhindern, dass sich das Verbundteil aufgrund der unterschiedlichen Schwindung der Außenhaut gegenüber der Trägerschicht verbiegt oder z.B. aufgrund der stets etwas inhomogenen Verteilung der Fasern Wellen aufwirft.

Zudem sollte die Zwischenschicht in der Lage sein, Oberflächenfehler infolge von Lufteinschlüssen im Faser verstärkten Trägerbauteil, welche sich u.a. bei Temperaturwechselbeanspruchungen bemerkbar machen, abzufangen, um ein gutes optisches Erscheinungsbild zu erreichen.

5 Eine weitere Funktion der Zwischenschicht besteht darin, z. B. bei Verwendung von thermoplastischen Außenhäuten Oberflächenfehler durch in der Außenhaut eingefrorene, innere Spannungen, die z.B. aus dem Herstellungsprozess oder nachgelagerten Umformprozessen resultieren können, zu vermeiden. Solche inneren Spannungen können bei der Weiterverarbeitung zum fertigen Verbundbauteil z.B. aufgrund erhöhter Temperaturen zum sogenannten Memory-Effekt führen, welcher eine lokale Schwindung verursacht. Die Zwischenschicht muss folglich in
10 der Lage sein, die daraus resultierenden Verschiebungen aufzunehmen, so dass es zu keiner Wellenbildung oder ähnlichen Oberflächendefekten kommt. In diesem Fall könnten auch thermoplastische Außenhäute minderer Qualität verwendet werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein Verfahren zur Herstellung von Verbundteilen aus Faser verstärkten Kunststoffen mit einer äußeren Folie (Außenhaut) aus einer
15 Kunststoff- oder dünnen Metallfolie mit einer hohen optischen Oberflächenqualität bereit zu stellen, bei der einerseits die mechanische Festigkeit des Verbundes und andererseits die hohe optische Qualität der äußeren Folie auch bei mechanischen und thermischen Wechselbeanspruchungen dauerhaft erhalten bleibt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Verbundbauteilen, bei
20 dem eine äußere Folie mit einer Schicht enthaltend faserverstärktes Polyurethan verbunden wird, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) auf die äußere Folie, welche eine Dicke im Bereich von 0,2 mm bis 5 mm aufweist, zunächst eine elastische Zwischenschicht aufgebracht wird, welche einen Elastizitätsmodul von 0,5 MPa bis 50 MPa und eine Dicke von 0,3 mm bis 6 mm aufweist, und anschließend
- 25 b) auf die Rückseite der Zwischenschicht mindestens eine weitere Schicht aufgetragen wird, wobei mindestens eine Schicht enthaltend faserverstärktes Polyurethan aufgetragen wird.

Als äußere Folien werden z.B. coextrudierte Folien mit einer Trägerschicht aus Polycarbonat oder ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) und einer Oberflächenschicht aus PMMA (Polymethylmethacrylat) eingesetzt. Möglich sind aber auch Monofolien aus ABS. Die äußere Folie kann aber auch
30 aus einer anderen Kunststoff- oder einer Metallfolie bestehen. Die Dicke dieser Folien liegt im Bereich von 0,2 mm bis 5 mm, bevorzugt von 0,3 mm bis 3 mm und besonders bevorzugt von 0,5 mm bis 2 mm. Sie besitzen bevorzugt einen Elastizitätsmodul oberhalb von 800 MPa,

bevorzugt von 1000 MPa bis 100000 MPa so dass ihre Eigensteifigkeit für eine Grundstabilität sorgt, die den Kräften, welche die Zwischenschicht durch ihre elastische Verformung ausüben kann, entgegenwirkt. Für Innenanwendungen können aber auch z.B. Folien aus Weich-PVC (Polyvinylchlorid) eingesetzt werden.

5 Die Zwischenschicht ist so gestaltet, dass die maximalen Spannungen in den Grenzschichten infolge der unterschiedlichen Längenänderungen aufgrund der thermischen Schwindung beim Abkühlen und/oder des Reaktionsschwundes sowie der Ausdehnung von Lufteinschlüssen und der lokalen Längenänderungen in der Folie infolge des Memory-Effektes so niedrig sind, dass die Eigensteifigkeit der Folie verhindert, dass Wellen oder andere wahrnehmbare Inhomogenitäten an
10 der Oberfläche entstehen können. Außerdem sind die Spannungen so niedrig, dass es weder an der Grenzfläche zwischen Außenhaut und Zwischenschicht noch an der Grenzfläche von Trägerschicht zu Zwischenschicht zu lokalen Ablösungen kommen kann. Daher weist die Zwischenschicht einen Elastizitätsmodul von 0,5 MPa bis 50 MPa, bevorzugt von 1 MPa bis 10 MPa und besonders bevorzugt von 2 MPa bis 5 MPa auf.

15 Die Zwischenschicht darf außerdem nicht zu dünn sein, da sonst auch sehr elastische Materialien die Spannungen nicht mehr zur Genüge abbauen können. Sie sollte aber auch nicht zu dick sein, da sonst die hydrostatische Versteifung nicht mehr ausreichend wirkt und der gesamte Verbund zu weich werden könnte. Es existiert somit eine optimale Dicke der Zwischenschicht. Die Zwischenschicht weist daher eine Dicke von 0,3 mm bis 6 mm, bevorzugt von 1 mm bis 4 mm,
20 besonders bevorzugt von 1,5 mm bis 3 mm auf.

Es ist auch möglich für die Zwischenschicht ein viskoelastisches Material einzusetzen, welches in der Lage ist, Spannungen abzubauen und dennoch eine genügende Festigkeit bietet um die Schichten dauerhaft zu verbinden.

Bei Verwendung einer sehr elastischen Zwischenschicht mit den beschriebenen geringen Werten
25 für den Elastizitätsmodul besteht die Gefahr, dass die äußere Folie bei hohen lokalen Belastungen punktuell spürbar eingedrückt (unerwünschter Softtouch-Effekt) oder sogar überdehnt werden kann. Diese Gefahr besteht insbesondere dann, wenn die Zwischenschicht aufgrund ihrer Kompressibilität möglicherweise eine spürbare Eindrückung der äußeren Folie zulässt, bevor die Steifigkeit der Trägerschicht wirksam werden kann.

30 Daher ist es wichtig, dass die Zwischenschicht aus einem möglichst inkompressiblen Material besteht. Denn wenn die äußere Folie lokal eingedrückt wird, muss die inkompressible Zwischenschicht verdrängt werden, wodurch eine zusätzliche hydrostatische Steifigkeit entsteht.

Dieses Materialverhalten wird durch den Kompressionsmodul der Zwischenschicht beschrieben, der bevorzugt zwischen 500 MPa und 5000 MPa liegen sollte, bevorzugt bei etwa 1000 MPa bis 2500 MPa und ganz besonders bevorzugt bei etwa 1200 MPa bis 2000 MPa.

Um eine dünne und gleichmäßige Zwischenschicht zu erzeugen, wird diese bevorzugt durch
5 Sprühen auf die äußere Folie aufgetragen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Eigenschaften der Zwischenschicht optimal wirken können, wenn mit dem Sprühauftrag bevorzugt eine gleichmäßige Masseverteilung mit weniger als $\pm 10\%$ Abweichung, besonders bevorzugt weniger als $\pm 5\%$ Abweichung der Masse der Zwischenschicht bezogen auf Flächenelemente von 5 cm^2 erfolgt, d.h. dass das Gewicht der Zwischenschicht beliebiger Flächenelemente um weniger als $\pm 10\%$ bzw.
10 $\pm 5\%$ voneinander abweicht.

Zur Verbesserung der Haftung zwischen Zwischenschicht und der mindestens einen anschließend aufgebracht weiteren Schicht, z.B. einer Trägerschicht oder einem Substrat, hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, dass das Aufbringen der weiteren Schicht oder Trägerschicht vor Ablauf der vollständigen Abbindezeit der Zwischenschicht erfolgt.

15 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verbundteil, enthaltend eine äußere Folie, eine Zwischenschicht und mindestens eine weitere Schicht, wobei mindestens eine der weiteren Schichten faserverstärktes Polyurethan enthält, dadurch gekennzeichnet, dass

- 1) die äußere Folie eine Dicke im Bereich von 0,2 mm bis 5 mm aufweist, und
- 2) die elastische Zwischenschicht einen Elastizitätsmodul von 0,5 MPa bis 50 MPa und eine
20 Dicke von 0,3 mm bis 6 mm aufweist, wobei die elastische Zwischenschicht wenigstens ein Polyurethanelastomer enthält, welches erhältlich ist durch Umsetzung von
 - a) organischen Di- und/oder Polyisocyanaten mit
 - b) mindestens einem Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 800 g/Mol bis 25 000 g/mol, bevorzugt von 800 bis 14 000 g/Mol, besonders
25 bevorzugt 1000 bis 8000 g/mol und mit einer mittleren Funktionalität von 2,4 bis 8, besonders bevorzugt von 2,5 bis 3,5, und
 - c) gegebenenfalls weiteren von b) verschiedenen Polyetherpolyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 800 g/Mol bis 25 000 g/Mol bevorzugt von 800 bis 14 000 g/Mol, besonders bevorzugt 1000 bis 8000 g/mol und mit mittleren
30 Funktionalitäten, von 1,6 bis 2,4, bevorzugt von 1,8 bis 2,4 und

- d) gegebenenfalls Polymerpolyolen mit Gehalten von 1 bis 50 Gew.-% an Füllstoffen bezogen auf das Polymerpolyol, und mit OH-Zahlen von 10 bis 149 und mittleren Funktionalitäten von 1,8 bis 8, bevorzugt von 1,8 bis 3,5, und
- e) gegebenenfalls Kettenverlängerern mit mittleren Funktionalitäten von 1,8 bis 2,1, vorzugsweise 2, und mit Molekulargewichten von 750 g/mol und kleiner, bevorzugt von 18 g/mol bis 400 g/mol, besonders bevorzugt von 60 g/mol bis 300 g/mol und/oder Vernetzern mit mittleren Funktionalitäten von 3 bis 4, vorzugsweise 3, und mit Molekulargewichten bis zu 750 g/Mol, bevorzugt von 18 g/Mol bis 400 g/Mol, besonders bevorzugt von 30 g/Mol bis 300 g/Mol,
- f) in Gegenwart von Aminkatalysatoren und
- g) Metallkatalysatoren und
- h) gegebenenfalls Zusatzstoffen.

Die erfindungsgemäßen Verbundteile können durch das erfindungsgemäße Verfahren erhalten werden.

- Bevorzugt werden die Polyurethan-Elastomere (PUR-Elastomere), welche in der Zwischenschicht enthalten sind bzw. aus denen die Zwischenschicht besteht, nach dem Prepolymer-Verfahren hergestellt, wobei zweckmäßigerweise im ersten Schritt aus zumindest einem Teil des Polyetherpolyols b) oder dessen Mischung mit Polyolkomponente c) und / oder d) und mindestens einem Di- oder Polyisocyanat a) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyadditionsaddukt hergestellt wird. Im zweiten Schritt können massive PUR-Elastomere aus derartigen Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren durch Umsetzung mit niedermolekularen Kettenverlängerern und/oder Vernetzern e) und/oder dem restlichen Teil der Polyolkomponenten b) und gegebenenfalls c) und / oder d) hergestellt werden. Werden im zweiten Schritt Wasser oder andere Treibmittel, oder Mischungen daraus mitverwendet, können mikrozelluläre PUR-Elastomere hergestellt werden, wobei deren Kompressionsmodul ebenfalls zwischen 500 und 5000 MPa liegen soll.

Als Ausgangskomponente a) für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden. Beispiele sind solche der Formel

- in der $n = 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise 2 oder 3 , besonders bevorzugt 2 bedeutet, und Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 , vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 , vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 , vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen, oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15 , vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen, bedeuten. Bevorzugt sind Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,4-Duroiddiisocyanat (DDI), 4,4'-Stilbendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat (TODI) 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat (MDI), oder Naphthylen-1,5-diisocyanat (NDI) geeignet.
- 15 Ferner kommen beispielsweise in Frage: Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-poly-methylen-polyisocyanate, wie sie durch Kondensation von Anilin mit Formaldehyd und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in GB-A 874 430 und GB-A 848 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonylisocyanate gemäß US-PS 3 454 606, perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie in US-A 3 277 138 beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in US-A 3 152 162 sowie in DE-A 25 04 400, DE-A 25 37 685 und DE-A 25 52 350 beschrieben werden, Norbornan-diisocyanate gemäß US-A 3 492 301, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in GB-A 994 890, BE-A 761 626 und NL-A 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in US-A 3 001 9731, in DE-A 10 22 789, DE-A 12 22 067 und DE-A 1 027 394 sowie in DE-A 1 929 034 und DE-A 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der BE-A 752 261 oder in US-A 3 394 164 und DE-A 3 644 457 beschrieben werden, acylierte Harnstoff-gruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß DE-A 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in US-A 3 124 605, US-A 3 201 372 und US-A 3 124 605 sowie in GB-A 889 050 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie in US-A 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in GB-A 965 474 und GB-A 1 072 956, in US-A 3 567 763 und in DE-A 12 31 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß DE-A 1 072 385 und polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate gemäß US-A 3 455 883.
- 35 Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorge-

nannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Bevorzugt eingesetzt werden die 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2'-
5 Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, die durch Kondensation von Anilin mit Formaldehyd- und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI"), und Carbodiimidgruppen, Uretonimgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4-
10 und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten. Gut geeignet sind auch Naphthylen-1,5-diisocyanat und Gemische der genannten Polyisocyanate.

Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere verwendet, die hergestellt werden durch Umsetzung mindestens einer Teilmenge der
15 Polyolkomponente b) und/oder c) und/oder Kettenverlängerer und/oder Vernetzer e) mit mindestens einem aromatischen Diisocyanat aus der Gruppe TDI, MDI, TODI, DIBDI, NDI, DDI, vorzugsweise mit 4,4'-MDI und/oder 2,4-TDI und/oder 1,5-NDI zu einem Urethangruppen und Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsprodukt mit einem NCO-Gehalt von 6 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 20 Gew.-%.

20 Wie bereits oben ausgeführt wurde, können zur Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Prepolymeren Mischungen aus b), c), d) und e) verwendet werden. Nach einer bevorzugt angewandten Ausführungsform werden die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere jedoch ohne Kettenverlängerer bzw. Vernetzer e) hergestellt.

Die Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymere können in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymere in
25 Abwesenheit von Katalysatoren herzustellen und die Katalysatoren der Reaktionsmischung erst zur Herstellung der PUR-Elastomere zuzugeben.

Geeignete Polyetherpolyole b) oder c) für die Herstellung der erfindungsgemäßen Elastomere können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Polyinsertion über die
30 DMC-Katalyse von Alkylenoxiden, durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden in Gegenwart von Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation von Alkylenoxiden in Gegenwart von Lewis-Säuren wie

Antimonpentachlorid oder Borfluorid-Etherat. Geeignete Alkylenoxide enthalten 2 bis 4 Kohlenstoffatome im Alkylenrest. Beispiele sind Tetrahydrofuran, 1,2-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, vorzugsweise werden Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid eingesetzt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

5 Bevorzugt werden Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt, wobei das Ethylenoxid in Mengen von 10 bis 50 % als Ethylenoxid-Endblock eingesetzt wird ("EO-cap"), so dass die entstehenden Polyole zu über 70 % primäre OH-Endgruppen aufweisen. Als Startermolekül kommen Wasser oder 2- und 3-wertige Alkohole in Betracht, wie beispielsweise Ethylenglykol, 1,2-Propandiol und 1,3-Propandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Ethandiol-1,4,

10 Glycerin, Trimethylolpropan.

Geeignete Polyetherpolyole, vorzugsweise Polyoxypropylen-polyoxyethylen-polyole, besitzen mittlere Funktionalitäten von 2,4 bis 8, besonders bevorzugt von 2,5 bis 3,5 (für Polyetherpolyole b)) bzw. mittlere Funktionalitäten von 1,6 bis 2,4, bevorzugt 1,8 bis 2,4 (für Polyetherpolyole c)) und zahlenmittlere Molekulargewichte von 800 g/Mol bis 25 000 g/Mol, bevorzugt von 800 bis

15 14 000 g/Mol, besonders bevorzugt von 1 000 bis 8 000 g/Mol (für Polyetherpolyole b) und c)).

Als Polymerpolyole d) eignen sich außer den o.g. Polyetherpolyolen auch polymermodifizierte Polyetherpolyole, vorzugsweise Pfropfpolyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z.B. im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90, vorzugsweise

20 70:30 bis 30:70, hergestellt werden, sowie Polyetherpolyol-Dispersionen, die als disperse Phase - üblicherweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 45 Gew.-% bezogen auf den Polyether - z.B. anorganische Füllstoffe, Polyharnstoffe (PHD), Polyhydrazide, tert.-Aminogruppen gebunden enthaltende Polyurethane und/oder Melamin enthalten.

Bevorzugt werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Elastomere di- und trifunktionelle

25 Polyetherpolyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 800 bis 25 000, vorzugsweise von 800 bis 14 000 g/Mol, besonders bevorzugt von 1 000 bis 8000 g/Mol als Komponenten b) oder c) eingesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen PUR-Elastomeren können zusätzlich als Komponente e) niedermolekulare difunktionelle Kettenverlängerer, tri- oder tetrafunktionelle Vernetzer oder

30 Mischungen aus Kettenverlängerern und Vernetzern verwendet werden.

Derartige Kettenverlängerer und Vernetzer e) werden zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Härte der PUR-Elastomeren eingesetzt. Geeignete Kettenverlängerer wie Alkandiole, Dialkylenglykole und Polyalkylen-polyole und Vernetzungsmittel, wie z.B. 3-

oder 4-wertige Alkohole und oligomere Polyalkylen-polyole mit einer Funktionalität von 3 bis 4, besitzen üblicherweise Molekulargewichte < 750 g/Mol, vorzugsweise von 18 bis 400 g/Mol besonders bevorzugt von 60 bis 300 g/Mol. Als Kettenverlängerer werden vorzugsweise Alkandiole mit 2 bis 12, vorzugsweise 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol und insbesondere 1,4-Butandiol und Dialkylenglykole mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B. Diethylenglykol und Dipropylenglykol sowie Polyoxyalkylenglykole verwendet. Geeignet sind auch verzweigt-kettige und/oder ungesättigte Alkandiole mit üblicherweise nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 1,2-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Buten-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol, Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder Terephthalsäure-bis-1,4-butandiol, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons oder Resorcins, z.B. 1,4-Di-(β -hydroxyethyl)-hydrochinon oder 1,3-(β -Hydroxyethyl)-resorcin, Alkanolamine mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Ethanolamin, 2-Aminopropanol und 3-Amino-2,2-dimethylpropanol, N-Alkyldialkanolamine, z.B. N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, (cyclo)aliphatische Diamine mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin und 1,6-Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, 1,4-Cyclohexamethylendiamin und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, N-alkyl-, N,N'-dialkylsubstituierte und aromatische Diamine, die auch am aromatischen Rest durch Alkylgruppen substituiert sein können, mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im N-Alkylrest, wie N,N'-Diethyl-, N,N'-Di-sec.-pentyl-, N,N'-Di-sec.-hexyl-, N,N'-Di-sec.-decyl- und N,N'-Dicyclohexyl-, (p- bzw. m-) -Phenylendiamin, N,N'-Dimethyl-, N,N'-Diethyl-, N,N'-Diisopropyl-, N,N'-Di-sec.-butyl-, N,N'-Dicyclohexyl-, -4,4'-diamino-diphenylmethan, N,N'-Di-sec.-butylbenzidin, Methylen-bis(4-amino-3-benzoesäuremethylester), 2,4-Chlor-4,4'-diamino-diphenylmethan, 2,4- und 2,6-Toluylendiamin.

Die Verbindungen der Komponente e) können in Form von Mischungen oder einzeln eingesetzt werden. Verwendbar sind auch Gemische aus Kettenverlängerern und Vernetzern.

Zur Einstellung der Härte der PUR-Elastomeren können die Aufbaukomponenten b), c), d) und e) in relativ breiten Mengenverhältnissen variiert werden, wobei die Härte mit zunehmendem Gehalt an Komponente e) in der Reaktionsmischung ansteigt.

Zum Erhalt einer gewünschten Härte des PUR-Elastomeren können die erforderlichen Mengen der Aufbaukomponenten b), c), d) und e) auf einfache Weise experimentell bestimmt werden. Vorteilhafterweise verwendet werden 1 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 2,5 bis 20 Gew.-Teile des Kettenverlängerers und/oder Vernetzers e), bezogen auf 100 Gew.-Teile der höhermolekularen Verbindungen b), c) und d) verwendet.

Als Komponente f) können dem Fachmann geläufige Aminkatalysatoren eingesetzt werden, z.B. tertiäre Amine wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, Pentamethyl-diethylen-triamin und höhere Homologe (DE-A 26 24 527 und DE-A 26 24 528), 1,4-Diaza-bicyclo-[2,2,2]-octan, N-Methyl-N'-dimethyl-5 aminoethyl-piperazin, Bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazine, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)adipat, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl- β -phenyl-ethyl-amin, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Bis-(dimethylaminopropyl)-amin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, mono-10 cyclische und bicyclische Amidine, Bis-(dialkylamino)-alkylether, wie z.B. Bis(dimethylaminoethyl)ether, sowie Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen) aufweisende tertiäre Amine gemäß DE-A 25 23 633 und DE-A 27 32 292). Als Katalysatoren sind auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon und Phenole, wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenol, geeignet. Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine als Katalysator sind z.B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N,N-Dimethyl-ethanolamin, deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid sowie sekundär-tertiäre Amine gemäß DE-A 27 32 292. Als Katalysatoren können ferner Amine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie in US-A 3 620 984 beschrieben sind, eingesetzt werden, 20 z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethyl-aminomethyl-tetramethyl-disiloxan. Weiterhin kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Hexahydro-triazine in Betracht. Die Reaktion zwischen NCO-Gruppen und zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen wird auch durch Lactame und Azalactame stark beschleunigt.

Erfindungsgemäß können als Metallkatalysatoren g) auch organische Metallverbindungen des 25 Zinns, Titans, Bismuts, insbesondere organische Zinnverbindungen, als zusätzliche Katalysatoren mitverwendet werden. Als organische Zinnverbindungen kommen neben schwefelhaltigen Verbindungen, wie Di-n-octyl-zinn-mercaptid, vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren, wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat, Zinn(II)-laurat und Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht. 30

Die Reaktionsmischung zur Herstellung der kompakten und zelligen PUR-Elastomeren kann gegebenenfalls mit Zusatzstoffen h) versehen werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsverzögerer, Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, 35 Dispergierhilfen und Pigmente. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusöl-

sulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Amininen wie ölsaures Diethylamin oder stearinsaures Diethanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphtylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden. Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, dass ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in US-A 2 834 748, US-A 2 917 480 und US-A 3 629 308 beschrieben. Von besonderem Interesse sind vielfach über Allophanatgruppen verzweigte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere gemäß DE-A 25 58 523. Geeignet sind auch andere Organopolysiloxane, oxyethylierte Alkylphenole, oxyethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Rizinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl, Erdnussöl und Zellregler wie Paraffine, Fettalkohole und Polydimethylsiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Dispergierung des Füllstoffs, der Zellstruktur und/oder zu deren Stabilisierung eignen sich ferner oligomere Polyacrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen b) und c) angewandt. Zugesetzt werden können auch Reaktionsverzögerer, ferner Pigmente oder Farbstoffe und an sich bekannte Flammschutzmittel, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind in R. Vieweg, A. Höchtlen (Hrsg.): „Kunststoff-Handbuch“, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage, 1993, S.118 bis 124 beschrieben.

Zur Veranschaulichung wird die Erfindung anhand der Figuren 1a bis 1f sowie 2 und 3 im Folgenden näher erläutert.

Es zeigen die Figuren 1a bis 1f die wesentlichen Verfahrensschritte, und die Figuren 2 und 3 exemplarisch zwei Verbundteile mit unterschiedlichem Aufbau.

In Figur 1a wird die Deckfolie oder äußere Folie 1 in das Unterwerkzeug 2 eingelegt und mit Vakuum (nicht dargestellt) angesaugt. Anschließend wird, wie in Figur 1b dargestellt, die Zwischenschicht durch Sprühen aufgetragen. Parallel dazu oder zeitlich etwas versetzt kann dann

die Trägerschicht vorbereitet werden. Figur 1c zeigt beispielhaft eine Trägerschicht 3 mit einem Wabenkern 4, welcher beidseitig mit Glasfasermatten 5 belegt ist, die mit Polyurethan-Binder besprüht sind bzw. werden. Der Polyurethan-Binder sorgt einerseits für den Verbund der Glasfasermatten mit dem Wabenkern 4 und andererseits auch für den Verbund mit der Zwischenschicht 6, die in Figur 1d dargestellt ist. Die Trägerschicht 3 wird dann auf die mit der äußeren Folie 1 verbundene Zwischenschicht 6 in der Form 2 eingelegt, wie in Figur 1d dargestellt ist. Anschließend wird die Werkzeugkavität mit dem Oberwerkzeug 7 geschlossen (Figur 1e), wodurch einerseits die Formgebung der Trägerschicht 3 und der Verbund der Trägerschicht 3 mit der Zwischenschicht 6 erreicht wird. Nach dem Aushärten kann das Formteil 8 dann, wie in Figur 1f dargestellt, entnommen werden.

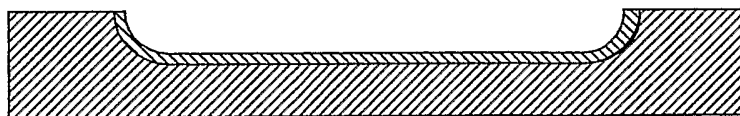
In Figur 2 ist der Aufbau eines solchen aus der Form entnommenen und um 180° gedrehten Verbundteiles 8 dargestellt, dessen Herstellung in den Figuren 1a bis 1f dargestellt ist. Den äußeren sichtbaren Abschluss des Verbundteiles bildet die äußere Folie 1. Dahinter befindet sich die Zwischenschicht 6 und darunter wiederum befindet sich die Trägerschicht 3, welche aus einem Wabenkern 4 besteht, der beidseitig mit Polyurethan-Binder getränkten Glasfasermatten 5 umgeben ist.

Figur 3 zeigt einen alternativen Aufbau eines Verbundteils 8, bei dem die Trägerschicht 3 nur aus einer glasfaserverstärkten Polyurethanmatrix ohne Wabenkern besteht. Dabei kann es sich wiederum um eine mit Polyurethan getränkte Glasfasermatte handeln oder aber um Schnittglasfasern, die erst beim Aufbringen des Polyurethan-Gemisches zugegeben werden. Das Verbundteil weist ebenfalls wiederum eine äußere Folie 1 und eine zwischen der äußeren Folie 1 und der Trägerschicht 3 angeordnete Zwischenschicht 6 auf.

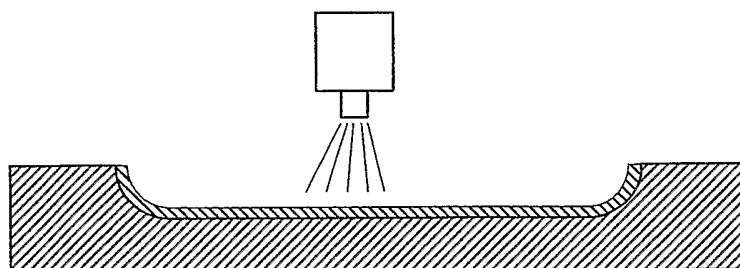
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Verbundbauteilen, bei dem eine äußere Folie mit einer Schicht enthaltend faserverstärktes Polyurethan verbunden wird, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 5 a) auf die äußere Folie, welche eine Dicke im Bereich von 0,2 mm bis 5 mm aufweist, zunächst eine elastische Zwischenschicht aufgebracht wird, welche einen Elastizitätsmodul von 0,5 MPa bis 50 MPa und eine Dicke von 0,3 mm bis 6 mm aufweist, und anschließend
 - 10 b) auf die Rückseite der Zwischenschicht mindestens eine weitere Schicht aufgetragen wird, wobei mindestens eine Schicht enthaltend faserverstärktes Polyurethan aufgetragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht einen Kompressionsmodul von zwischen 500 MPa und 5000 MPa aufweist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischen-
15 schicht ein Polyurethan-Elastomer enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht viskoelastische Eigenschaften besitzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der mindestens einen weiteren Schicht vor dem vollständigen Abbinden der
20 Zwischenschicht erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht durch Sprühen aufgetragen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Sprühauftrag mit einer gleichmäßigen Masseverteilung mit weniger als + / - 10% Abweichung der Masse der
25 Zwischenschicht bezogen auf Flächenelemente von 5 cm² erfolgt.
8. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verbundteil (8), enthaltend eine äußere Folie (1), eine Zwischenschicht (6) und mindestens eine weitere Schicht (3), wobei mindestens eine der weiteren Schichten faserverstärktes Polyurethan enthält, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 1) die äußere Folie eine Dicke im Bereich von 0,2 mm bis 5 mm aufweist, und

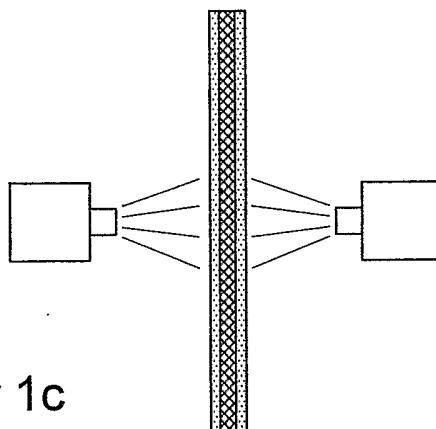
- 2) die elastische Zwischenschicht einen Elastizitätsmodul von 0,5 MPa bis 50 MPa und eine Dicke von 0,3 mm bis 6 mm aufweist, wobei die elastische Zwischenschicht wenigstens ein Polyurethanelastomer enthält, welches erhältlich ist durch Umsetzung von
- 5 a) organischen Di- und/oder Polyisocyanaten mit
- b) mindestens einem Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 800 g/Mol bis 25 000 g/mol und mit einer mittleren Funktionalität von 2,4 bis 8, und
- 10 c) gegebenenfalls weiteren von b) verschiedenen Polyetherpolyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 800 g/Mol bis 25 000 g/Mol und mit mittleren Funktionalitäten von 1,6 bis 2,4, und
- d) gegebenenfalls Polymerpolyolen mit Gehalten von 1 bis 50 Gew.-% an Füllstoffen bezogen auf das Polymerpolyol, und mit OH-Zahlen von 10 bis 149 und mittleren Funktionalitäten von 1,8 bis 8, und
- 15 e) gegebenenfalls Kettenverlängerern mit mittleren Funktionalitäten von 1,8 bis 2,1 und mit Molekulargewichten von 750 g/mol und kleiner, bevorzugt von 18 g/mol bis 400 g/mol und/oder Vernetzern mit mittleren Funktionalitäten von 3 bis 4 und mit Molekulargewichten bis zu 750 g/Mol, bevorzugt von 18 g/Mol bis 400 g/Mol,
- 20 f) in Gegenwart von Aminkatalysatoren und
- g) Metallkatalysatoren und
- h) gegebenenfalls Zusatzstoffen.



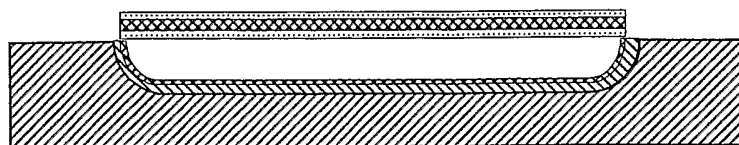
Figur 1a



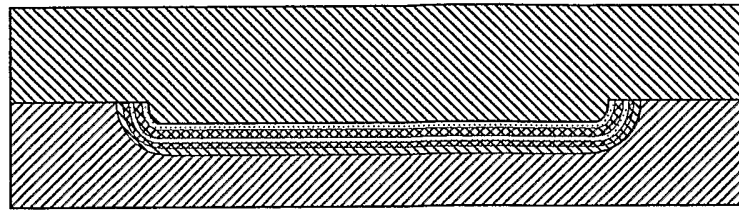
Figur 1b



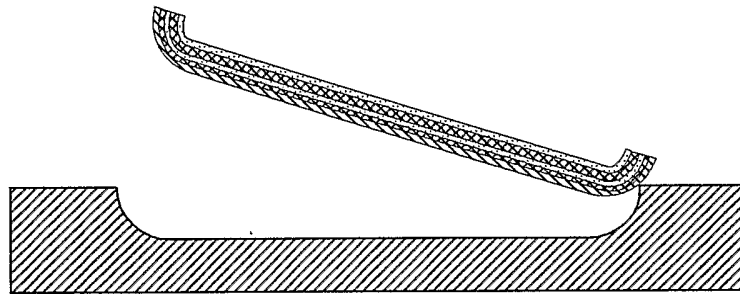
Figur 1c



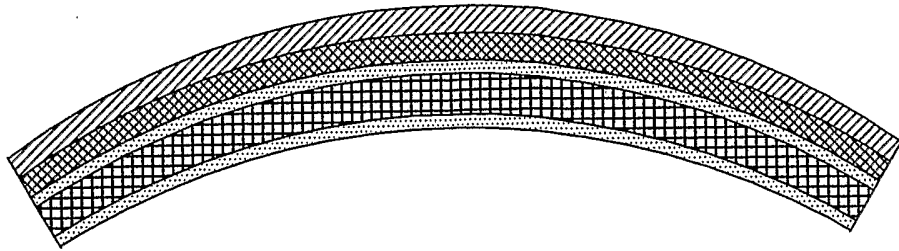
Figur 1d



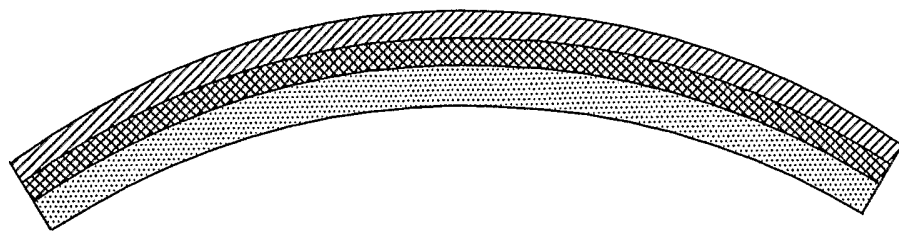
Figur 1e



Figur 1f



Figur 2



Figur 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/002053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29C70/78 B29C67/24 B62D29/04 ADD. B29K75/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B B62D B29C		
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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 362 770 A (WEBASTO AG; WEBASTO VEHICLE SYSTEMS INTERNATIONAL GMBH) 19 November 2003 (2003-11-19) cited in the application	1
A	paragraphs [0006] - [0013], [0022], [0023], [0026]; claims 1,2; figure 3 -----	8
Y	EP 1 452 299 A (ARVINMERITOR GMBH) 1 September 2004 (2004-09-01) paragraphs [0017], [0024]; claims 1-4,7 -----	1
Y	EP 1 338 496 A (ARVINMERITOR GMBH) 27 August 2003 (2003-08-27) cited in the application paragraphs [0004], [0020]; claims 9,11 -----	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	Date of mailing of the international search report	
19 May 2006	29/05/2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van Nieuwenhuize, O	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/002053

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 744 264 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 27 November 1996 (1996-11-27) page 4, line 23 - line 50 -----	1
A	EP 1 362 771 A (WEBASTO AG; WEBASTO VEHICLE SYSTEMS INTERNATIONAL GMBH) 19 November 2003 (2003-11-19) paragraphs [0007], [0011], [0020], [0023]; claim 1 -----	1,8
A	US 4 822 549 A (VERWILST ET AL) 18 April 1989 (1989-04-18) column 5, lines 29,36,37; example 2 -----	1,8
A	US 5 360 885 A (ORTHMANN ET AL) 1 November 1994 (1994-11-01) example 2 -----	8
A	EP 1 331 164 A (WEBASTO VEHICLE SYSTEMS INTERNATIONAL GMBH) 30 July 2003 (2003-07-30) paragraphs [0004], [0005] -----	1
A	EP 1 459 881 A (WEBASTO AG) 22 September 2004 (2004-09-22) cited in the application claim 6; figure 1 -----	1
A	EP 1 346 902 A (WEBASTO VEHICLE SYSTEMS INTERNATIONAL GMBH) 24 September 2003 (2003-09-24) claim 10 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2006/002053

Patent document cited in search report	A	Publication date	DE	Patent family member(s)	Publication date
EP 1362770	A	19-11-2003	DE	10221582 A1	04-12-2003
EP 1452299	A	01-09-2004	CN	1524675 A	01-09-2004
			DE	10308582 A1	30-09-2004
			US	2004169400 A1	02-09-2004
EP 1338496	A	27-08-2003	DE	10207295 A1	04-09-2003
			US	2003155792 A1	21-08-2003
EP 0744264	A	27-11-1996	BR	9602160 A	30-12-1997
			CA	2157862 A1	13-11-1996
			JP	8300376 A	19-11-1996
			US	5595701 A	21-01-1997
EP 1362771	A	19-11-2003	DE	10221581 A1	04-12-2003
US 4822549	A	18-04-1989	WO	8700482 A1	29-01-1987
			EP	0220154 A1	29-04-1987
			ES	2001546 A6	01-06-1988
			JP	63500365 T	12-02-1988
			LU	86007 A1	04-02-1987
US 5360885	A	01-11-1994	NONE		
EP 1331164	A	30-07-2003	DE	10202911 C1	17-07-2003
EP 1459881	A	22-09-2004	DE	10312465 A1	07-10-2004
EP 1346902	A	24-09-2003	DE	10212370 A1	09-10-2003
			US	2003218363 A1	27-11-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/002053

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B29C70/78 B29C67/24 B62D29/04 ADD. B29K75/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B32B B62D B29C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 362 770 A (WEBASTO AG; WEBASTO VEHICLE SYSTEMS INTERNATIONAL GMBH) 19. November 2003 (2003-11-19) in der Anmeldung erwähnt	1
A	Absätze [0006] - [0013], [0022], [0023], [0026]; Ansprüche 1,2; Abbildung 3	8
Y	EP 1 452 299 A (ARVINMERITOR GMBH) 1. September 2004 (2004-09-01) Absätze [0017], [0024]; Ansprüche 1-4,7	1
Y	EP 1 338 496 A (ARVINMERITOR GMBH) 27. August 2003 (2003-08-27) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0004], [0020]; Ansprüche 9,11	1
	----- -/--	
<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 19. Mai 2006		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 29/05/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Van Nieuwenhuize, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/002053

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 744 264 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 27. November 1996 (1996-11-27) Seite 4, Zeile 23 - Zeile 50 -----	1
A	EP 1 362 771 A (WEBASTO AG; WEBASTO VEHICLE SYSTEMS INTERNATIONAL GMBH) 19. November 2003 (2003-11-19) Absätze [0007], [0011], [0020], [0023]; Anspruch 1 -----	1,8
A	US 4 822 549 A (VERWILST ET AL) 18. April 1989 (1989-04-18) Spalte 5, Zeilen 29,36,37; Beispiel 2 -----	1,8
A	US 5 360 885 A (ORTHMANN ET AL) 1. November 1994 (1994-11-01) Beispiel 2 -----	8
A	EP 1 331 164 A (WEBASTO VEHICLE SYSTEMS INTERNATIONAL GMBH) 30. Juli 2003 (2003-07-30) Absätze [0004], [0005] -----	1
A	EP 1 459 881 A (WEBASTO AG) 22. September 2004 (2004-09-22) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 6; Abbildung 1 -----	1
A	EP 1 346 902 A (WEBASTO VEHICLE SYSTEMS INTERNATIONAL GMBH) 24. September 2003 (2003-09-24) Anspruch 10 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/002053

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1362770	A	19-11-2003	DE 10221582 A1	04-12-2003
EP 1452299	A	01-09-2004	CN 1524675 A	01-09-2004
			DE 10308582 A1	30-09-2004
			US 2004169400 A1	02-09-2004
EP 1338496	A	27-08-2003	DE 10207295 A1	04-09-2003
			US 2003155792 A1	21-08-2003
EP 0744264	A	27-11-1996	BR 9602160 A	30-12-1997
			CA 2157862 A1	13-11-1996
			JP 8300376 A	19-11-1996
			US 5595701 A	21-01-1997
EP 1362771	A	19-11-2003	DE 10221581 A1	04-12-2003
US 4822549	A	18-04-1989	WO 8700482 A1	29-01-1987
			EP 0220154 A1	29-04-1987
			ES 2001546 A6	01-06-1988
			JP 63500365 T	12-02-1988
			LU 86007 A1	04-02-1987
US 5360885	A	01-11-1994	KEINE	
EP 1331164	A	30-07-2003	DE 10202911 C1	17-07-2003
EP 1459881	A	22-09-2004	DE 10312465 A1	07-10-2004
EP 1346902	A	24-09-2003	DE 10212370 A1	09-10-2003
			US 2003218363 A1	27-11-2003