PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/28106**
B29C 33/40, C08G 18/08	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1999 (10.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07684

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. November 1998 (27.11.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 52 871.6 28. November 1997 (28.11.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: FKS–FLÜSSIGKUNSTSTOFFVERARBEITUNGS GMBH [DE/DE]; Grube 25, D–82377 Penzberg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SCHMID, Konrad [DE/DE]; Wettersteinstrasse 24, D–83671 Benediktbeuern (DE).

(74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D–81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, PL, RO, SI, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYURETHANE ARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANGEGENSTÄNDEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing polyurethane molded articles, whereby a flowable reaction mixture comprised of polyurethane is cured in a mold. The invention also relates to novel molds used for producing polyurethane articles.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan–Formartikeln, wobei man ein fliessfähiges Polyurethan–bildendes Reaktionsgemisch in eine Form zur Aushärtung überführt. Weiterhin werden neue Formen zur Herstellung von Polyurethangegenständen offenbart.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Polyurethangegenständen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Formartikeln, wobei man ein fließfähiges Polyrethan-bildendes Reaktionsgemisch in eine Form zur Aushärtung überführt. Weiterhin werden neue Formen zur Herstellung von Polyurethangegenständen offenbart.

Bei der Herstellung von Polyurethan-Formartikeln wird eine fließfähige Polyurethanmasse durch Extrudieren, Einspritzen etc. in eine Form zur Aushärtung überführt. Bisher wurden hierfür gefräste Formen, z.B. aus Teflon oder aus mit Teflon beschichtetem Aluminium eingesetzt. Die Herstellung dieser Formen ist sehr kostspielig und aufwendig; überdies erlauben sie nur eine geringe Anzahl von Formtrennvorgängen ohne Zusatz von Formtrennmitteln in der Polyurethanmasse oder/und in der Form selbst. Die Verwendung solcher Formtrennmittel hat jedoch den Nachteil, daß die Oberfläche der Polyurethanformartikel verändert wird, was zu einer Verschlechterung der Produkteigenschaften, insbesondere bei weichen Gegenständen wie etwa Dichtungen führt. Außerdem reichern sich Rückstände der Formtrennmittel in der Form an, so daß eine häufige Reinigung erforderlich ist.

Das der Erfindung zugrundeliegende Problem bestand darin, die Nachteile, die bei Verwendung der Formen des Standes der Technik entstehen, mindestens teilweise zu beseitigen. Insbesondere sollten Formen bereitgestellt werden, die auf einfache Weise erhältlich sind, bei denen man auf die Verwendung von Formtrennmitteln zumindest weitgehend verzichten kann und die eine Vielzahl von Formtrennvorgängen ohne Reinigungsprozedur ermöglichen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei Verwendung von Formen aus wärmeverformtem Kunststoff Nachteile des Standes der Technik vermieden werden können. Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Formartikeln, wobei man ein fließfähiges Polyurethan-bildendes Reaktionsgemisch in eine Form zur Aushärtung überführt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Form aus wärmeverformtem Kunststoff verwendet.

Zweckmäßigerweise wird für das erfindungsgemäße Verfahren eine Form aus einem wärmeverformbaren Kunststoff verwendet, der eine Erweichungstemperatur hat, die mindestens 10°C, vorzugsweise mindestens 20°C höher als die Temperatur des in die Form überführten Polyurethan-bildendes Reaktionsgemisches ist.

Grundsätzlich kann die Form aus beliebigen Kunststoffmaterialien hergestellt werden, die eine Wärmeverformung, insbesondere eine spanlose Wärmeverformung erlauben. Besonders bevorzugt sind solche Kunststoffe, die eine Verformung durch einen Tiefziehvorgang, z.B. Vakuumtiefziehen, erlauben. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Kunststoffe eine Oberfläche mit guten Trennungseigenschaften aufweisen.

Spezifische Beispiele für Kunststoffe, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind thermoplastische Kunststoffe, wie etwa Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyolefine oder diese Materialien enthaltenden Copolymere. Besonders bevorzugt verwendet man Polyolefine wie etwa Polyethylen oder Polyethylen-Copolymere. Am meisten bevorzugt wird ein Polyethylen verwendet. Ein solches Polyethylen ist beispielsweise PE13A3, das von Thyssen-Schulte kommerziell erhältlich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zu Herstellung beliebiger Polyurethan-Formartikel. Diese Polyurethane können auf übliche Weise durch Polyaddition aus Isocyanaten mit aktiven Wasserstoff-enthaltenden

Verbindungen, z.B. Polyalkoholen hergestellt werden. In vielen Fällen wird zur Herstellung von Polyurethanen ein Präpolymer mit terminalen Isocyanatgruppen eingesetzt, welches bei Zusatz weiterer Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, z.B. auch mit Feuchtigkeit aus der Umgebung unter Kettenverlängerung und gegebenenfalls Vernetzung aushärtet. Zur Herstellung von Polyurethanen können neben Polyalkoholen als aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen auch Polyamine eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung geschäumter Polyurethan-Formartikel. Hier werden dem Polyurethan-bildenden Reaktiongemisch Treibmittel, wie etwa Kohlenwasserstoffe, Chlorfluorkohlenwasserstoffe oder anorganische Treibmittel wie etwa Wasser oder CO_2 zugesetzt. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Weichschaumartikeln, z.B. mit einer Härte von 5 bis 20 Shore A, wie etwa Dichtungen.

Darüber hinaus kann das Polyurethan-bildende Reaktionsgemisch weitere übliche Bestandteile wie Katalysatoren, Füllstoffe, Farbstoffe, Stabilisatoren, Flammschutzmittel etc. enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formen aus wärmeverformten Kunststoffen ermöglichen die Verwendung eines Polyurethan-bildenden Reaktionsgemisches, welches im wesentlichen oder sogar vollständig frei von einem Formtrennmittel ist. Auch die Kunststoff-Form muß nicht mit einem Formtrennmittel vorbehandelt werden. Dennoch ermöglicht die erfindungsgemäße Kunststoff-Form eine Anzahl von mindestens 100 und besonders bevorzugt von mindestens 500 Formtrennvorgängen. Dies führt zu einer erheblichen Arbeitsvereinfachung und Kostenersparnis.

Weiterhin wird die Erfindung durch das nachfolgende Beispiel erläutert.

Beispiel

Durch Vakuumtiefziehen wird eine Kunststofform aus dem Polyethylen PE13A von Thyssen-Schulte angefertigt, die für die Herstellung von Polyurethandichtungen geeignet ist.

Die Kontur der Form wird mit einer Dosiervorrichtung abgefahren und das Polyurethan-bildende Reaktionsgemisch (2-K-PUR) eingetragen. Nach einer Aushärtezeit von ca. 20 min kann die fertige Dichtung aus der tiefgezogenen Form entnommen werden.

Die Form kann erneut eingesetzt werden. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden. Dabei ist darauf zu achten, daß die tiefgezogene Form nicht verkratzt wird.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Formartikeln, wobei man ein fließfähiges Polyurethan-bildendes Reaktionsgemisch in eine Form zur Aushärtung überführt,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Form aus wärmeverformtem Kunststoff verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Form aus einem Kunststoff verwendet, der eine Erweichungstemperatur hat, die um mindestens 10°C höher als die Temperatur des in die Form überführten Reaktionsgemisches ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß man für die Kunststoff-Form Polyethylen oder Polyethylen-Copolymere verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß man für die Kunststoff-Form einen spanlos wärmeverformten Kunststoff verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß man Polyurethanweichschäume herstellt.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß man Dichtungen aus Pulyrethanweichschäumen herstellt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Polyurethanweichschäume eine Härte von 5 bis 20 Shore A aufweisen.

8. Verfahren nach eine der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß man ein Polyurethan-bildendes Reaktionsgemisch verwendet, das im wesentlichen frei von einem Formtrennmittel ist.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kunststoff-Form nicht mit einem Formtrennmittel vorbehandelt wird.

10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die Kunststoff-Form mindestens 100 mal verwendet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ational Application No
PCT/EP 98/07684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B29C33/40 C08G18/08

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)
IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8250 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 82-07648J XP002097962 & JP 57 178811 A (TSUCHIYA SEISAKUSHO KK) , 4 November 1982 see abstract ---	1,2,4,9
X	US 3 871 060 A (LADNEY JR MICHAEL) 18 March 1975 see column 1, line 5 - column 5, line 11 ---	1-4
A	US 5 292 462 A (NESTLE DAVID E) 8 March 1994 see line 30 - column 2, line 53 see column 5, line 20 - line 53 --- -/--	1,5

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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
25 March 1999	08/04/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Neugebauer, U

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int tional Application No
PCT/EP 98/07684

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 789 100 A (KROPSCOTT E ET AL) 29 January 1974 see column 1, line 5 - column 2, line 6 see example 1 ---	1
A	DE 23 09 798 A (DUNLOPILLO GMBH) 5 September 1974 see page 2, paragraph 2 - page 4, paragraph 2 -----	1,3,5

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int tional Application No
PCT/EP 98/07684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3871060 A	18-03-1975	US RE28826 E	25-05-1976
		CA 994067 A	03-08-1976
		DE 2263584 A	06-09-1973
		FR 2169887 A	14-09-1973
		GB 1414465 A	19-11-1975
		JP 48073472 A	03-10-1973
		JP 56133142 A	19-10-1981
		JP 54041960 A	03-04-1979
US 5292462 A	08-03-1994	US 5173307 A	22-12-1992
US 3789100 A	29-01-1974	NONE	
DE 2309798 A	05-09-1974	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int tionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07684

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B29C33/40 C08G18/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8250 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 82-07648J XP002097962 & JP 57 178811 A (TSUCHIYA SEISAKUSHO KK) , 4. November 1982 siehe Zusammenfassung ---	1,2,4,9
X	US 3 871 060 A (LADNEY JR MICHAEL) 18. März 1975 siehe Spalte 1, Zeile 5 - Spalte 5, Zeile 11 ---	1-4
A	US 5 292 462 A (NESTLE DAVID E) 8. März 1994 siehe Zeile 30 - Spalte 2, Zeile 53 siehe Spalte 5, Zeile 20 - Zeile 53 --- -/--	1,5

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
25. März 1999	08/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Neugebauer, U

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int tionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07684

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 789 100 A (KROPSCOTT E ET AL) 29. Januar 1974 siehe Spalte 1, Zeile 5 - Spalte 2, Zeile 6 siehe Beispiel 1 ---	1
A	DE 23 09 798 A (DUNLOPILLO GMBH) 5. September 1974 siehe Seite 2, Absatz 2 - Seite 4, Absatz 2 -----	1,3,5

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int ionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07684

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3871060 A	18-03-1975	US RE28826 E	25-05-1976
		CA 994067 A	03-08-1976
		DE 2263584 A	06-09-1973
		FR 2169887 A	14-09-1973
		GB 1414465 A	19-11-1975
		JP 48073472 A	03-10-1973
		JP 56133142 A	19-10-1981
		JP 54041960 A	03-04-1979
US 5292462 A	08-03-1994	US 5173307 A	22-12-1992
US 3789100 A	29-01-1974	KEINE	
DE 2309798 A	05-09-1974	KEINE	