

(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
22. Februar 2007 (22.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/019921 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

F16L 9/12 (2006.01) *B32B 1/08* (2006.01)
F16L 11/04 (2006.01) *B32B 27/34* (2006.01)
F16L 11/12 (2006.01)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): VERITAS AG [DE/DE]; Stettiner Strasse 1-9, 63571
Gelnhausen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/006911

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEYLER, Andreas
[DE/DE]; Fröbelstrasse 1, 63584 Gründau (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juli 2006 (14.07.2006)

(74) Anwalt: KOCH, Jens; Grünecker, Kinkeldey, Stockmair
& Schwanhäusser, Maximilianstrasse 58, 80538 München
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,

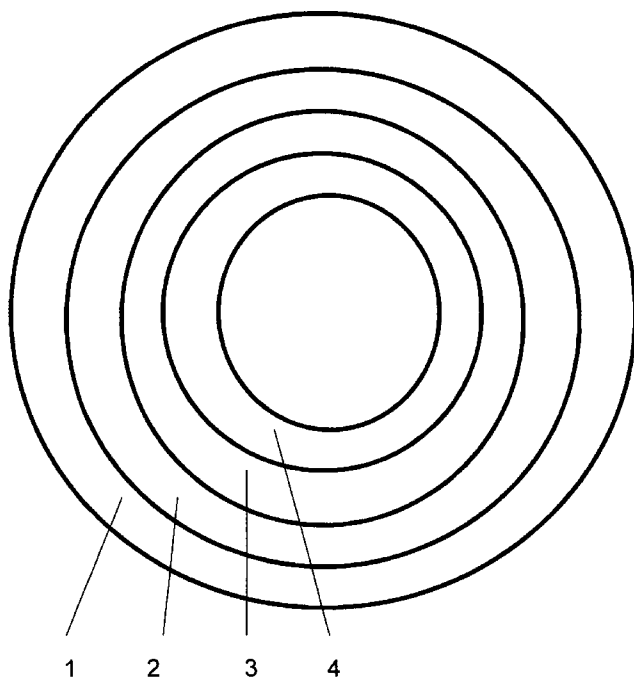
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
05018110.6 19. August 2005 (19.08.2005) EP

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HOLLOW BODY WITH DOUBLE BARRIER LAYER

(54) Bezeichnung: HOHLKÖRPER MIT DOPPELTER SPERRSCHICHT



1 = PA12, PA612
2 = PVDF
3 = EVOH
4 = PA6

(57) Abstract: The invention relates to a hollow body, in particular a tube or hose, comprising an inner layer (4) and an outer layer (1), each made from a thermoplastic material and two barrier layers (2, 3), provided between the inner layer (4) and the outer layer (1). According to the invention, the barrier layers (2, 3) are directly connected to each other.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hohlkörper, insbesondere Rohr oder Schlauch, umfassend eine Innenschicht (4) und eine Außenschicht (1), jeweils aus einem thermoplastischen Material, und zwei Sperrschichten (2, 3), vorgesehen zwischen der Innenschicht (4) und der Außenschicht (1). Erfindungsgemäss sind die beiden Sperrschichten (2, 3) direkt miteinander verbunden.

WO 2007/019921 A1



LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, 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.

HOHLKÖRPER MIT DOPPELTER SPERRSCHICHT

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hohlkörper, insbesondere ein Rohr oder einen Schlauch, welcher zur Beförderung von Gasen und flüssigen Medien geeignet ist, beispielsweise Kraftstoffe, Öle, Kohlenwasserstoffe und deren Derivate.

Hintergrund der Erfindung

Verschiedene Arten von Hohlkörpern bzw. Rohren und Schläuchen sind zum Einsatz im Zusammenhang mit der Beförderung der oben genannten Medien bekannt. Üblicherweise umfassen derartige Rohre bzw. Schläuche unterschiedliche funktionelle Schichten, die beispielsweise eine Sperrwirkung entfalten sollen (Sperrschicht) oder aber die empfindliche Sperrschicht vor äußeren Einflüssen schützen sollten (Schutzschicht). Daneben können noch eine ganze Reihe an weiteren Schichten vorgesehen sein, beispielsweise farbige Markierungsschichten, Stützsichten zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften usw..

Die bekannten Rohr- bzw. Schlauchsysteme sind dabei allerdings nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend, insbesondere da nicht immer eine ausreichende Sperrwirkung gegenüber allen oben genannten Medien sicherzustellen ist, so dass häufig für die jeweilige Anwendung ein neues Rohr- bzw. Schlauchsystem eingesetzt werden muss.

Insbesondere Schlauch- oder Rohrleitungen für Kraftstoffe müssen derart gestaltet sein, dass sie chemisch gegenüber verschiedenen Bestandteilen des Kraftstoffs resistent sind und zusätzlich ein Austreten von Kraftstoffkomponenten aus dem Schlauch verhindert wird. Gerade bei Kraftfahrzeugen kann es zu längeren Standzeiten kommen, und ein Verlust von Kraftstoff durch Diffusion durch Schlauchleitungen ist sowohl wirtschaftlich als auch umwelttechnisch von großem Nachteil.

Kraftstoffe weisen allgemein verschiedene Zusätze auf. Dazu zählen alkoholische Komponenten, wie Methylalkohol, Ethylalkohol, oder Mischungen davon mit Wasser. Beispielsweise weist Superbenzin einen Alkoholgehalt von 5% oder mehr auf. Daher muss ein Benzinschlauch für Kraftfahrzeuge nicht nur gegenüber reinen Kohlenwasserstoffen resistent sein, sondern auch gegenüber zugesetzten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoff-

komponenten, die Sauerstoff oder Schwefelatome enthalten, wie die oben erwähnten Alkohole.

Die im Stand der Technik vorgeschlagene Verwendung einfacher Polyamidrohre und Schläuche hat den Nachteil, dass bei Kontakt mit Alkohol Massenvergrößerungen von bis zu 10% auftreten können. Zusätzlich kann durch den Alkohol ein Anteil an Monomeren, Oligomeren und Additiven, die im Polyamidmaterial enthalten sind, beispielsweise Weichmachern, Stabilisatoren etc., herausgelöst werden. Diese Komponenten werden mit dem Benzin in den Motor transportiert und können beispielsweise bei Filtern und Düsen in nachteiliger Weise zu Verstopfungen führen.

Daher wurden im Stand der Technik weiterhin Rohre bzw. Schläuche aus einem Mehrschichtverbund vorgeschlagen, die beispielsweise eine funktionelle Schicht enthalten, die eine Sperrschicht gegenüber dem zu transportierenden Medium darstellt. Diese Mehrschichtsysteme enthalten üblicherweise auch eine Außenschicht, welche die Sperrschicht vor äußeren Einflüssen schützen soll. Zusätzlich können noch weitere Schichten vorgesehen werden, wie farbige Markierungsschichten, Stützsichten zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften usw..

EP-A-0836042 betrifft ein mehrschichtiges Kunststoffrohr, bei dem die Mantelschichten und eine Sperrschicht formschlüssig miteinander verbunden sind. Das Kunststoffrohr besteht aus mindestens drei Schichten, wobei diese aus mindestens zwei voneinander unterschiedlichen Polymeren bestehen und wobei eine polymere Sperrschicht in eine polymere Mantelschicht eingebettet ist.

Als allgemein geeignete Materialien für Sperrschichten wurden beispielsweise Fluorpolymere, wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Ethylen-Tetrafluoroethylen (ETFE), vorgeschlagen, da sie gegen polare und unpolare Lösungsmittel resistent sind. Andere geeignete Materialien sind Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere (EVOH). Allerdings ergab sich bei Einsatz von EVOH als Sperrschicht der Nachteil, dass dieses Material Feuchtigkeitsempfindlich ist und somit besonders vor Feuchtigkeit geschützt werden muss. Außerdem kann dieses Material nur in Form geringer Schichtdicken verwendet werden, da es sich um ein besonders brüchiges Polymer mit geringer Reißdehnung handelt. Zu dünne Barrierschichten können allerdings die geforderte Barrierewirkung auf Dauer nicht gewährleisten.

Außerdem hat sich gezeigt, dass bei einem solchen Mehrschichtverbund die Haftung der Schichten untereinander problematisch ist. Durch Quellung einzelner Schichten kann es schließlich zur Delamination einzelner Schichten kommen, was von großem Nachteil ist.

Es wurde daher weiterhin vorgeschlagen, mehrschichtige Kunststoffrohre mit zwei Sperrschichten zu verwenden. So beschreibt beispielsweise EP-A-1559537 ein mehrschichtiges Kunststoffrohr mit zumindest einer Trägerschicht aus zumindest einem Kunststoff und zwei Sperrschichten, die jeweils aus einem Sperrschichtkunststoff bestehen, wie PVDF oder EVOH. Um die Haftung der Schichten untereinander zu verbessern und Delamination zu vermeiden, werden Haftvermittlerschichten zwischengeschaltet. Diese Haftvermittler wirken als Trennschicht zwischen den einzelnen Schichten, insbesondere den beiden Sperrschichten.

DE-A-4337491 offenbart einen Hohlkörper aus einem thermoplastischen Material mit einer Laminatwandung, umfassend mindestens zwei Barrierschichten sowie äußere Schichten aus einem Polyolefin. Zwischen den Barrierschichten sowie der Barrierschicht und der Außenschicht sind Haftvermittlerschichten vorgesehen, um die Haftung der Schichten zu verbessern.

Allerdings hat sich gezeigt, dass trotz des Einsatzes von Haftvermittlerschichten nach wie vor eine Quellung eintreten kann, wenn nach einiger Zeit Bestandteile von Kraftstoff in diese Schichten gelangen. Wenn eine solche Haftvermittlerschicht quillt, verschlechtert sich die Haftung der Sperrschichten drastisch, bis hin zur Delamination. Zusätzlich werden bei der Herstellung eines solchen Mehrschichtverbundes durch zusätzliche Schichten weitere Materialien benötigt und es sind zusätzliche Arbeitsschritte erforderlich, was den Preis der Rohre oder Schläuche erhöht.

Aufgabe der Erfindung

Die im Stand der Technik bekannten Rohr- bzw. Schlauchsysteme sind nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend, da nach wie vor eine Quellung einzelner Schichten des Laminats und in Folge davon eine Delamination auftreten kann. Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen verbesserten Hohlkörper, insbesondere ein Rohr oder einen Schlauch zur Verfügung zu stellen, der die oben genannten Probleme überwindet,

insbesondere eine verbesserte Barrierewirkung hat bei verbesserter Haftung der einzelnen Schichten.

Zusammenfassung der vorliegenden Erfindung

Die oben genannte Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Hohlkörper gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen und der folgenden Beschreibung angegeben.

Die Erfindung betrifft einen Hohlkörper, insbesondere Rohr oder Schlauch, umfassend eine Innenschicht und eine Außenschicht, jeweils aus einem thermoplastischen Material, sowie zwei Sperrschichten, die sich zwischen der Innenschicht und der Außenschicht befinden, dadurch charakterisiert, dass die beiden Sperrschichten direkt miteinander verbunden sind.

Durch den direkten Kontakt der Sperrschichten untereinander entfällt eine zusätzliche Haftvermittlerschicht zwischen den beiden Schichten. Dadurch werden Quellung der Zwischenschicht und in Folge davon Delamination ausgeschlossen und die Haftung der Schichten über einen langen Zeitraum auch bei Einwirkung von Kraftstoffbestandteilen verbessert.

Zusätzlich weist in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens eine der Sperrschichten funktionelle Gruppen auf. Solche funktionellen Gruppen umfassen beispielsweise Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydrid-Derivate davon.

Das Material für solche Sperrschichten, wie es erfindungsgemäß eingesetzt wird, kann durch Aufpfropfen oder Copolymerisieren der Ausgangspolymere mit geeigneten reaktiven Verbindungen, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, (Meth-)acrylsäure oder Glycidyl(meth-)acrylat, hergestellt werden. Es können auch Mischungen davon eingesetzt werden. Solche Herstellungsverfahren sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich durch solche oberflächenmodifizierte Materialien eine deutlich verbesserte Haftung der beiden Sperrschichten untereinander einander erreichen lässt, ohne dass eine Haftvermittlerschicht verwendet werden muss.

Die Verwendung der oben genannten funktionellen Gruppen zur Haftvermittlerverbesserung war bislang lediglich für die Haftung im Hinblick auf Polyamidschichten bekannt.

Das Material für die beiden Sperrschichten ist bevorzugt chemisch voneinander verschieden. Erfindungsgemäß geeignete Sperrschichtmaterialien sind insbesondere EVOH, PTFE, PFA, CTFE, FEP, FVDF, THV, CTFE, ECTFE und FPM.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, wenn mindestens eine der beiden Sperrschichten ein fluorhaltiges Material umfasst, bevorzugt THV oder PVDF, insbesondere bevorzugt PVDF.

Die zweite Sperrschicht umfasst bevorzugt ein von der ersten Sperrschicht chemisch verschiedenes Material, das ebenfalls ein fluorhaltiges Material sein kann. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das Material für die zweite Sperrschicht EVOH. Eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kombination für die beiden Sperrschichten ist eine Sperrschicht aus EVOH und eine Sperrschicht aus PVDF.

Die Reihenfolge der beiden Sperrschichten von innen nach außen ist bevorzugt eine innen liegende EVOH Sperrschicht kombiniert mit einer darauf folgenden weiter außen liegenden fluorhaltigen Sperrschicht, wie PVDF.

Die erfindungsgemäßen Sperrschichten weisen bevorzugt Dicken von 0,003 bis 0,2 mm auf, so dass sich für die doppelte Sperrschicht eine bevorzugte Gesamtdicke von 0,004 bis 0,4 mm ergibt. Bevorzugt beträgt die Dicke jeder einzelnen Sperrschicht 0,004 bis 0,1 mm, so dass sich eine Gesamtdicke der doppelten Sperrschicht von 0,008 bis 0,2 mm ergibt.

Für die Innenschicht und die Außenschicht können bekannte thermoplastische Materialien verwendet werden. Beispiele für geeignete thermoplastische Materialien umfassen Polyamide, Polyolefine oder Polyester. Bevorzugt sind dabei Polyamide, besonders bevorzugt PA6, PA66, PA10, PA11, PA12, PA610, und PA612.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Material der Innenschicht chemisch verschieden zum Material der Außenschicht ist. Besonders bevorzugte Polyamidmaterialien für die Innenschicht und die Außenschicht sind PA6, PA66, PA610, PA12

und PA 612. Ganz besonders bevorzugt ist dabei PA6 für die Innenschicht, sowie PA12 und PA612 für die Außenschicht.

Die Innenschicht sowie die Außenschicht weisen bevorzugt eine Schichtdicke von etwa 0,3 bis 4 mm auf, bevorzugt 0,3 bis 2,5 mm, insbesondere bevorzugt 0,3 bis 2,2 mm.

Durch die erfindungsgemäße Kombination der beiden Sperrschichten zu einer doppelten Sperrschicht ist es möglich, die Sperrwirkung gegenüber einer Vielzahl an Medien zu optimieren, wobei gleichzeitig weniger Material eingesetzt werden muss, und wobei auf Haftvermittlerschichten zwischen den Sperrschichten verzichtet werden kann. Insbesondere ist EVOH eine besonders gute Sperrschicht gegen reine Kohlenwasserstoffe, während das fluorhaltige Material eine gute Sperrwirkung gegen sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole aufweist. Somit eignen sich die erfindungsgemäßen Hohlkörper, insbesondere Rohre oder Schläuche, zum Transport von Kohlenwasserstoffen und Kraftstoffen. Durch die doppelte Sperrschichtwirkung wird die Lebensdauer der Schläuche deutlich verlängert und die Umweltbelastung reduziert. Gleichzeitig wird durch weniger Material und Arbeitsaufwand bei der Herstellung das Verfahren wirtschaftlich effizienter.

Ein weiterer erfindungsgemäßer Vorteil liegt darin, dass zusätzlich zur Haftung der beiden Sperrschichten direkt aneinander die Oberflächenmodifizierung der Materialien entsprechend genutzt werden kann, um die Haftung der Sperrschichten an den thermoplastischen Materialien der Innenschicht und der Außenschicht ebenfalls zu verbessern. Daher können weitere Haftvermittlerschichten zwischen diesen, wie im Stand der Technik vorgeschlagen, ebenfalls vermieden werden.

Der erfindungsgemäße Hohlkörper, insbesondere ein Rohr oder Schlauch, kann in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch ein Extrusionsverfahren. Die Dimensionierung des Hohlkörpers erfolgt dabei in Abhängigkeit vom gewünschten Einsatzzweck und kann entsprechend variiert werden. Geeignete Innendurchmesser des umschlossenen Hohlraums sind dem Fachmann bereits geläufig.

Zusätzlich zu den Vorteilen mit Bezug auf das zu führende Medium ist außerdem durch die Materialeinsparung ein kostengünstigeres Herstellungsverfahren möglich, da weniger Arbeitsschritte benötigt werden bzw. die zur Herstellung verwendeten Maschinen verein-

fach werden können. Außerdem wird die Belastung für die Umwelt bei Entsorgung verbrauchter Schläuche reduziert.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 zeigt einen erfindungsgemäßen Hohlkörper mit einer Innenschicht und einer Außenschicht und zwei zwischen der Innenschicht und der Außenschicht angeordneten Sperrschichten, die direkt miteinander verbunden sind.

Detaillierte Beschreibung der vorliegenden Erfindung

Ein erfindungsgemäßer Hohlkörper in Gestalt eines mehrschichtigen Schlauchs wird nachstehend mit Bezug auf Fig. 1 beschrieben. Der erfindungsgemäße Hohlkörper umfasst eine Außenschicht 1, eine erste Sperrschicht 2, eine zweite Sperrschicht 3 und eine Innenschicht 4.

Der erfindungsgemäße Schlauch zeichnet sich dadurch aus, dass er innen sowie außen jeweils eine Schicht 4, 1 aus einem thermoplastischen Material aufweist. Dabei können die üblichen thermoplastischen Materialien Verwendung finden, wie Polyolefine, Polyamide oder Polyester. Erfindungsgemäß bevorzugt sind dabei Polyamide, wie PA6, PA66, PA10, PA11, PA12, PA610, PA612 usw.. Erfindungsgemäß ist es dabei bevorzugt, wenn das Material der Innenschicht 4 chemisch verschieden zum Material der Außenschicht 1 ist. Erfindungsgemäß bevorzugte Polyamidmaterialien für die Innenschicht 4 sowie die Außenschicht 1 sind PA6, PA66, PA610, PA12 und PA612. Besonders bevorzugt sind dabei PA6, PA12 und PA612, wobei PA6 insbesondere bevorzugt für die Innenschicht 4 eingesetzt wird, während PA12 bzw. PA612 bevorzugt für die Außenschicht 1 eingesetzt wird.

Die Innenschicht 4 sowie die Außenschicht 1 weisen bevorzugt eine Schichtdicke von etwa 0,3 bis 4 mm auf, bevorzugt 0,3 bis 2,5 mm, insbesondere bevorzugt 0,3 bis 2,2 mm, wie beispielsweise 0,3 bis 1,7 mm oder 0,4 bis 1,2 mm.

Die erfindungsgemäße doppelte Sperrschicht 2, 3 umfasst zwei Schichten 2, 3 aus einem typischen Sperrschichtmaterial, wobei die beiden Schichten 2, 3 chemisch voneinander verschieden sind. Erfindungsgemäß geeignete Sperrschichtmaterialien sind ins-

besondere EVOH, PTFE, PFA, ETFE, FEP, PVDF, THV, CTFE, ECTFE und FPM. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es, wenn mindestens eine der beiden Sperrschichten 2 ein fluorhaltiges Material umfasst, bevorzugt THV oder PVDF, insbesondere bevorzugt PVDF. Die weitere Sperrschicht 3 umfasst ein chemisch von der ersten Sperrschicht 2 verschiedenes fluorhaltiges Material, wie die oben angeführten, oder EVOH. Es ist bevorzugt, wenn eine der beiden Sperrschichten 3 EVOH umfasst. Eine besonders bevorzugte Kombination für die doppelte Sperrschicht 2, 3 ist somit eine Sperrschicht 3 aus EVOH, kombiniert mit einer Sperrschicht 2 aus PVDF oder THV, insbesondere PVDF. Die besonders bevorzugte Kombination umfasst also eine Sperrschicht 3 aus EVOH, kombiniert mit einer Sperrschicht 2 aus PVDF. Die Reihenfolge dieser beiden Sperrschichten (von innen nach außen) kann im Prinzip beliebig gewählt werden, bevorzugt ist aber eine weiter innen liegende EVOH-Sperrschicht 3, kombiniert mit einer (weiter außen) darauf folgenden fluorhaltigen Sperrschicht 2, insbesondere PVDF.

Die erfindungsgemäßen Sperrschichten 2, 3 weisen bevorzugt Dicken von 0,002 bis 0,2 mm auf, so dass sich für die doppelte Sperrschicht 2, 3 eine bevorzugte Gesamtdicke von 0,004 bis 0,4 mm ergibt. Bevorzugt beträgt die Dicke jeder einzelnen Sperrschicht 2, 3 etwa 0,004 bis 0,1 mm, so dass sich eine Gesamtdicke der doppelten Sperrschicht 2, 3 von 0,008 bis 0,2 mm ergibt.

Durch die erfindungsgemäße Kombination der beiden Sperrschichten 2, 3 zu einer doppelten Sperrschicht ist es möglich, die Sperrwirkung gegenüber einer Vielzahl an Medien zu maximieren, bei gleichzeitig minimalem Materialeinsatz. Insbesondere bei den bevorzugten Kombinationen für die Sperrschichten 2, 3, d. h. eine EVOH-Sperrschicht 3 kombiniert mit einer fluorhaltigen Sperrschicht 2, insbesondere PVDF, kann eine ausgezeichnete kombinierte Sperrwirkung erhalten werden. Während EVOH insbesondere sehr gut gegen reine Kohlenwasserstoffe eine Sperrwirkung entwickelt, zeigt das fluorhaltige Material, insbesondere PVDF eine sehr gute Sperrwirkung gegen sauerstoffhaltige Verbindungen, d. h. Kohlenwasserstoffderivate, die durch Sauerstoff enthaltende funktionelle Gruppen gekennzeichnet sind (wie Alkohole). Somit eignen sich die erfindungsgemäßen Rohre bzw. Schläuche sowohl zum Transport einer Mischung aus reinen Kohlenwasserstoffen z.B. Diesel und Derivaten davon, als auch zum aufeinander folgenden Transport unterschiedlicher Materialien z.B. Ottokraftstoff (wie oben angeführt, z. B. zunächst reine Kohlenwasserstoffe, anschließend sauerstoffhaltige Verbindungen). Er-

findungsgemäß wird eine ausgezeichnete Sperrwirkung sichergestellt, ohne dass beispielsweise Transportleitungen ausgetauscht werden müssen.

Der erfindungsgemäße Schlauch bzw. das erfindungsgemäße Rohr umfasst bevorzugt lediglich die vier oben diskutierten wesentlichen Schichten (Innenschicht 4, Außenschicht 1, zwei Sperrschichten 2, 3). Es ist aber auch möglich, dass der erfindungsgemäße Schlauch bzw. das erfindungsgemäße Rohr weitere Schichten umfasst, beispielsweise haftvermittelnde Schichten zwischen einer der Sperrschichten 2, 3 und der daran angrenzenden Innen- oder Außenschicht 4, 1, sowie Stützsichten (Verstärkungsmaterialien, wie Glasfasern usw.) oder auch farbige Markierungsschichten. Materialien, geeignet für derartige weitere Schichten sind dem Fachmann bekannt.

Ein erfindungsgemäßer Vorteil ist, dass zwischen den konstituierenden Schichten 1, 2, 3, 4 des erfindungsgemäßen Hohlkörpers keine Haftsichten notwendig sind, um eine ausreichende Haftung zu erhalten. Erfindungsgemäß kann auf eine direkte Anbindung zurückgegriffen werden (Direct Bonding), wobei gegebenenfalls eine leichte Additivierung und/oder direkte chemische Modifizierung des Sperrschichtmaterials vorteilhaft ist. So ist es erfindungsgemäß beispielsweise vorteilhaft, wenn die fluorhaltigen Sperrschichtmaterialien in der oben beschriebenen Art und Weise mit geeigneten funktionellen Gruppen ausgerüstet sind, beispielsweise durch Pfropfung, um so eine ausreichende Haftung an einer jeweils benachbarten Sperrschicht 2, 3 und/oder an Polyamid sicherzustellen. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Säureanhydridgruppen oder Derivate davon, insbesondere Maleinsäureanhydridgruppen. So haftet beispielsweise mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes PVDF besser an Polyamiden, verglichen mit reinem PVDF. Diese beispielhafte Ausführung gilt in analoger Weise für die weiteren in der vorliegenden Anmeldung aufgezählten fluorhaltigen Sperrschichtmaterialien. EVOH dagegen haftet direkt ohne Additiv sowohl an Polyamid als auch an den erfindungsgemäß zu verwendenden fluorhaltigen Materialien, wie insbesondere PVDF und modifiziertes PVDF.

Erfindungsgemäß ergibt sich somit die bevorzugte Ausführungsform, wie sie in Figur 1 dargestellt ist. In Figur 1 ist der oben beschriebene Schlauch im Querschnitt gezeigt, mit den vier konstituierenden Schichten 1, 2, 3, 4, die wie folgt ausgewählt sind: Für die Außenschicht 1 ist das Material PA12 oder PA612 vorgesehen. Darauf folgt die erste Sperrschicht 2 aus PVDF, bevorzugt PVDF gepfropft mit Maleinsäureanhydrid (zur Verbesse-

rung der Haftung an das Polyamid). Anschließend folgt die zweite Sperrschicht 3 aus EVOH, wobei zur Sicherstellung der Haftung weder ein Additiv noch eine chemische Modifizierung des Sperrschichtmaterials notwendig ist. Abschließend ist die Innenschicht 4 aus Polyamid vorgesehen, bevorzugt aus PA6.

Der erfindungsgemäße Schlauch bzw. das erfindungsgemäße Rohr können in üblicher Art und Weise hergestellt werden, beispielsweise im Extrusionsverfahren. Die Dimensionierung des Schlauches bzw. des Rohrs erfolgt dabei in Abhängigkeit vom gewünschten Einsatzzweck. Geeignete Innendurchmesser des umschlossenen Hohlraums sind dem Fachmann geläufig.

Patentansprüche

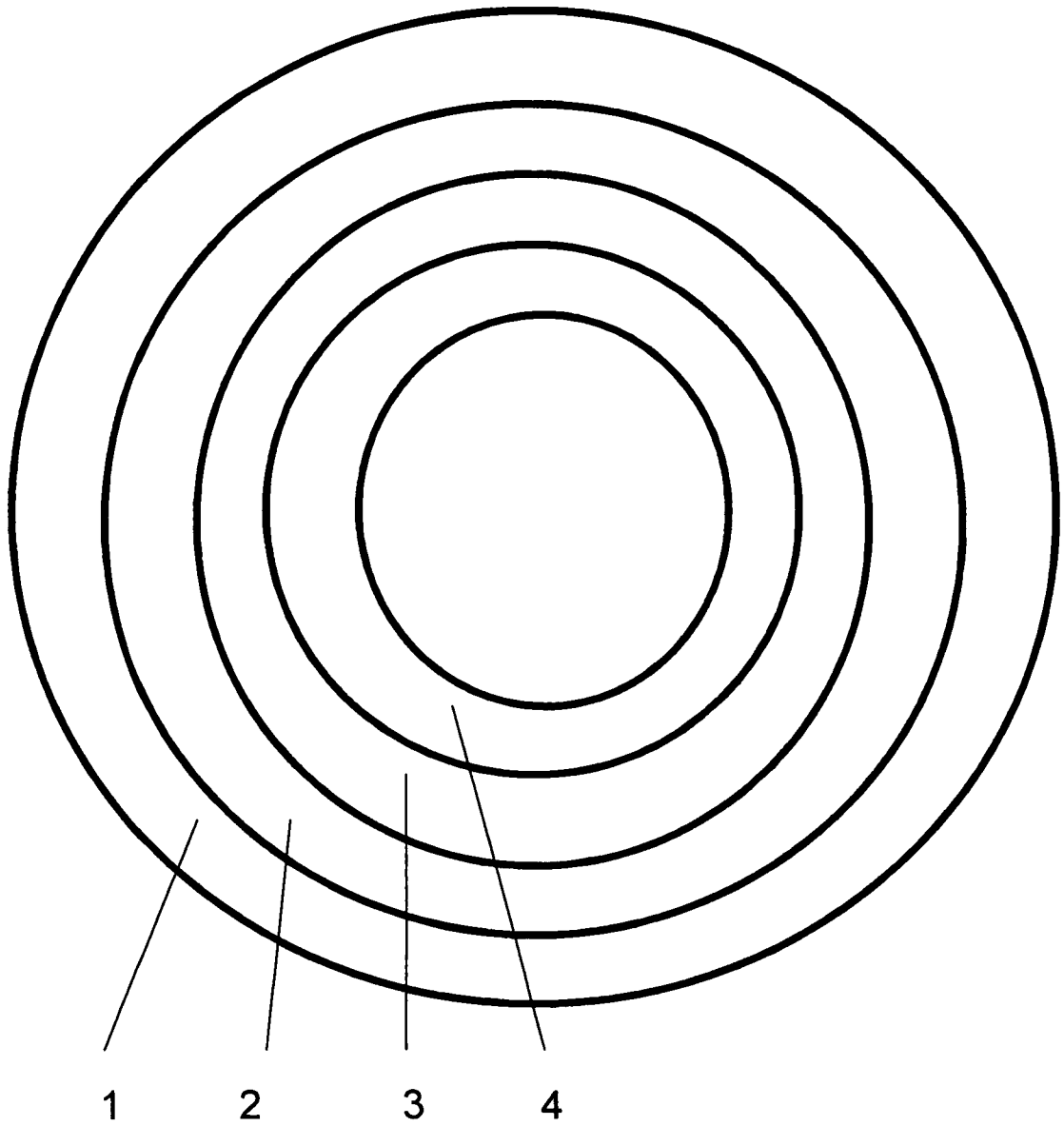
1. Hohlkörper, insbesondere Rohr oder Schlauch, umfassend eine Innenschicht und eine Außenschicht, jeweils aus einem thermoplastischen Material, sowie zwei Sperrschichten, die sich zwischen der Innenschicht und der Außenschicht befinden, dadurch charakterisiert, dass die beiden Sperrschichten direkt miteinander verbunden sind.
2. Hohlkörper nach Anspruch 1, worin das Material der beiden Sperrschichten chemisch verschieden ist.
3. Hohlkörper nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Material mindestens einer der beiden Sperrschichten funktionelle Gruppen aufweist.
4. Hohlkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Material für die Sperrschichten ausgewählt ist unter THV, PVDF, PTFE, PFA, FEP, CTFE, ECTFE, FPM und EVOH.
5. Hohlkörper nach Anspruch 4, wobei eine der Sperrschichten PVDF umfasst und die andere Sperrschicht EVOH umfasst.
6. Hohlkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das thermoplastische Material für die Innenschicht und die Außenschicht ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyamide.
7. Hohlkörper nach Anspruch 6, wobei das Polyamidmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 12 und Polyamid 612.
8. Hohlkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Material mindestens eine der beiden Sperrschichten funktionelle Gruppen aufweist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäure und Carbonsäureanhydrid-Derivaten.

9. Hohlkörper nach Anspruch 8, worin die funktionellen Gruppen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäureanhydrid, (Meth-)acrylsäure oder Glycidyl(meth)acrylat.

10. Verfahren zur Herstellung eines Hohlkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, umfassend den Schritt der Coextrusion von mehreren Schichten, dadurch charakterisiert, dass die beiden Sperrschichten direkt miteinander verbunden sind.

11. Verwendung des Hohlkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als Benzinschlauch.

Fig. 1



1 = PA12, PA612

2 = PVDF

3 = EVOH

4 = PA6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2006/006911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. F16L9/12 F16L11/04 F16L11/12 B32B1/08 B32B27/34

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)
 F16L B32B

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.
Y	US 2004/069361 A1 (CHENG CYRIELLE ET AL) 15 April 2004 (2004-04-15) paragraphs [0016] - [0021]; figure -----	1-11
Y	WO 99/57473 A (SOLVAY AUTOMOTIVE, INC; MEHTA, SAURIN) 11 November 1999 (1999-11-11) page 10, line 4 - page 11, line 5; figure 6 -----	1-11
Y	EP 1 188 552 A (VERITAS AG) 20 March 2002 (2002-03-20) paragraphs [0002] - [0006] paragraphs [0019] - [0027]; figure ----- -/--	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
 16 October 2006

Date of mailing of the international search report
 24/10/2006

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
 Untermann, Nils

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/006911

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 1 162 061 A (EMS-CHEMIE AG) 12 December 2001 (2001-12-12) paragraphs [0011], [0012] paragraph [0025] paragraphs [0051] - [0053]; figures -----	1-11
A	EP 1 559 537 A (TI AUTOMOTIVE GMBH) 3 August 2005 (2005-08-03) paragraphs [0004] - [0017] paragraph [0020]; examples 21,22 -----	1-11
A	EP 0 836 042 A (HUELS AKTIENGESELLSCHAFT; DEGUSSA-HUELS AKTIENGESELLSCHAFT) 15 April 1998 (1998-04-15) page 1, line 27 - page 4, line 54 example 6; table 1 -----	1-11
A	DE 43 37 491 A1 (KAUTEX WERKE REINOLD HAGEN AG, 53229 BONN, DE) 4 May 1995 (1995-05-04) column 3, line 18 - line 66 column 5, line 60 - column 6, line 19; claims 9-11; figure 1 -----	1-11
A	EP 1 108 591 A (DELPHI TECHNOLOGIES, INC) 20 June 2001 (2001-06-20) paragraphs [0013], [0017], [0018]; claim 21; figures -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/006911

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2004069361	A1	15-04-2004	CA 2443016 A1	07-04-2004
			EP 1408267 A1	14-04-2004
			FR 2845453 A1	09-04-2004
			JP 2004132549 A	30-04-2004
			MX PA03009040 A	28-04-2004
WO 9957473	A	11-11-1999	AU 3858999 A	23-11-1999
			CA 2331317 A1	11-11-1999
			EP 1076791 A2	21-02-2001
			JP 2002513902 T	14-05-2002
EP 1188552	A	20-03-2002	DE 10045165 A1	04-04-2002
EP 1162061	A	12-12-2001	BR 0105380 A	23-04-2002
			CN 1366490 A	28-08-2002
			WO 0194110 A1	13-12-2001
			JP 3701282 B2	28-09-2005
			JP 2003535717 T	02-12-2003
			US 2002012806 A1	31-01-2002
EP 1559537	A	03-08-2005	BR 0500150 A	20-09-2005
			CN 1648507 A	03-08-2005
			JP 2005212481 A	11-08-2005
			US 2005170122 A1	04-08-2005
EP 0836042	A	15-04-1998	BR 9705017 A	30-03-1999
			DE 19641946 A1	16-04-1998
			JP 10122446 A	15-05-1998
			US 2002006488 A1	17-01-2002
DE 4337491	A1	04-05-1995	WO 9512484 A1	11-05-1995
			EP 0679121 A1	02-11-1995
EP 1108591	A	20-06-2001	US 6586064 B1	01-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/006911

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. F16L9/12 F16L11/04 F16L11/12 B32B1/08 B32B27/34

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
F16L B32B

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.
Y	US 2004/069361 A1 (CHENG CYRIELLE ET AL) 15. April 2004 (2004-04-15) Absätze [0016] - [0021]; Abbildung	1-11
Y	WO 99/57473 A (SOLVAY AUTOMOTIVE, INC; MEHTA, SAURIN) 11. November 1999 (1999-11-11) Seite 10, Zeile 4 - Seite 11, Zeile 5; Abbildung 6	1-11
Y	EP 1 188 552 A (VERITAS AG) 20. März 2002 (2002-03-20) Absätze [0002] - [0006] Absätze [0019] - [0027]; Abbildung	1-11
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. Oktober 2006	24/10/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Untermann, Nils
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP2006/006911

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 162 061 A (EMS-CHEMIE AG) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) Absätze [0011], [0012] Absatz [0025] Absätze [0051] - [0053]; Abbildungen -----	1-11
A	EP 1 559 537 A (TI AUTOMOTIVE GMBH) 3. August 2005 (2005-08-03) Absätze [0004] - [0017] Absatz [0020]; Beispiele 21,22 -----	1-11
A	EP 0 836 042 A (HUELS AKTIENGESELLSCHAFT; DEGUSSA-HUELS AKTIENGESELLSCHAFT) 15. April 1998 (1998-04-15) Seite 1, Zeile 27 - Seite 4, Zeile 54 Beispiel 6; Tabelle 1 -----	1-11
A	DE 43 37 491 A1 (KAUTEX WERKE REINOLD HAGEN AG, 53229 BONN, DE) 4. Mai 1995 (1995-05-04) Spalte 3, Zeile 18 - Zeile 66 Spalte 5, Zeile 60 - Spalte 6, Zeile 19; Ansprüche 9-11; Abbildung 1 -----	1-11
A	EP 1 108 591 A (DELPHI TECHNOLOGIES, INC) 20. Juni 2001 (2001-06-20) Absätze [0013], [0017], [0018]; Anspruch 21; Abbildungen -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/006911

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004069361 A1	15-04-2004	CA 2443016 A1	07-04-2004
		EP 1408267 A1	14-04-2004
		FR 2845453 A1	09-04-2004
		JP 2004132549 A	30-04-2004
		MX PA03009040 A	28-04-2004
WO 9957473 A	11-11-1999	AU 3858999 A	23-11-1999
		CA 2331317 A1	11-11-1999
		EP 1076791 A2	21-02-2001
		JP 2002513902 T	14-05-2002
EP 1188552 A	20-03-2002	DE 10045165 A1	04-04-2002
EP 1162061 A	12-12-2001	BR 0105380 A	23-04-2002
		CN 1366490 A	28-08-2002
		WO 0194110 A1	13-12-2001
		JP 3701282 B2	28-09-2005
		JP 2003535717 T	02-12-2003
		US 2002012806 A1	31-01-2002
		EP 1559537 A	03-08-2005
CN 1648507 A	03-08-2005		
JP 2005212481 A	11-08-2005		
US 2005170122 A1	04-08-2005		
EP 0836042 A	15-04-1998	BR 9705017 A	30-03-1999
		DE 19641946 A1	16-04-1998
		JP 10122446 A	15-05-1998
		US 2002006488 A1	17-01-2002
DE 4337491 A1	04-05-1995	WO 9512484 A1	11-05-1995
		EP 0679121 A1	02-11-1995
EP 1108591 A	20-06-2001	US 6586064 B1	01-07-2003