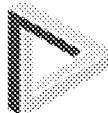


(19)



österreichisches  
patentamt

(10)

AT E 541007 T2 2019-06-26

(12)

## Übersetzung der neuen europäischen Patentschrift

(97) Veröffentlichungsnummer: EP 2209850

(96) Anmeldenummer: 2007827004  
(96) Anmelddatag: 07.11.2007  
(45) Ausgabetag: 26.06.2019

(51) Int. Cl.: C08L 27/04 (2006.01)

(30) Priorität:  
17.10.2007 IT VI20070281 beansprucht.  
  
(97) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
28.07.2010 Patentblatt 10/30  
  
(97) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
11.01.2012 Patentblatt 12/02  
  
(97) Hinweis auf Einspruchsentscheidung:  
16.03.2016 Patentblatt 16/11  
  
(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT  
RO SE SI SK TR  
  
(56) Entgegenhaltungen:  
Die Entgegenhaltungen entnehmen Sie bitte der  
entsprechenden europäischen Druckschrift.

(73) Patentinhaber:  
FITT SPA  
36066 SANDRIGO (VICENZA) (IT)  
  
(72) Erfinder:  
MEZZALIRA, ALESSANDRO  
I-36066 SANDRIGO (IT)  
MEZZALIRA, GIANMARIA  
I-36100 VICENZA (IT)  
  
(74) Vertreter:  
PATENTANWÄLTE BARGER, PISO & PARTNER  
WIEN

(54) **GEGENÜBER CHLORIERTEN VERBINDUNGEN BESTÄNDIGE ZUSAMMENSETZUNG, SCHLAUCH  
DARAUS UND HERSTELLUNGSVERFAHREN DAFÜR**

GEGENÜBER CHLORIERTEN VERBINDUNGEN BESTÄNDIGE  
ZUSAMMENSETZUNG, SCHLAUCH DARAUS UND HERSTELLUNGSVERFAHREN  
DAFÜR

BESCHREIBUNG

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Technik der Kunststoffmaterialien und betrifft insbesondere ein thermoplastisches Verbundmaterial mit hoher Beständigkeit gegenüber chlorierten Verbindungen und ein Verfahren zur Herstellung desselben.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung des obigen Verbundmaterials zur Herstellung von flexiblen Schläuchen, einen flexiblen Schlauch, der aus einem solchen Verbundmaterial gebildet wird, und ein Verfahren zur Herstellung desselben.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0003] Chlor, das gewöhnlich zur Desinfektion von Wasserversorgungssystemen von Wellness-Centern und Schwimmbecken verwendet wird, ist dafür bekannt, Polyvinylchlorid enthaltende thermoplastische Verbundmaterialien erheblich zu gefährden, insbesondere Schläuche, welche zum Beispiel in Systemen für Schwimmbecken oder Ähnliches verwendet werden.

[0004] Aufgrund seiner oxidierenden Wirkung greift chloriertes Wasser den Schlauch an und zerstört ihn, indem die Rauheit und Porosität von dessen Innenfläche erhöht wird und dieser dadurch stärker dem Abrieb durch die Wasserströmung ausgesetzt ist.

[0005] Wenn der Schlauch durch den Abriebeffekt des Wassers geschwächt worden ist, ist er mehr einer Wasserabsorption und Quellung ausgesetzt, was mit der Zeit zu einer irreversiblen Verschlechterung seiner physikalischen und mechanischen Eigenschaften führt.

[0006] Ferner arbeiten diese Schläuche durchgehend unter relativ hohem Druck (sogar über 10 bar) und sind daher beträchtlichen Spannungen ausgesetzt. Solche Schlauchtypen, insbesondere wenn sie in geheizten Schwimmbecken und Thermalbädern eingesetzt werden, sind ferner thermischen Spannungen ausgesetzt, die durch relativ hohe Temperaturen (sogar über 55 °C) verursacht werden.

[0007] Deswegen besteht schon lange ein Bedarf für ein thermoplastisches Verbundmaterial, das für einen längeren Kontakt mit chloriertem Wasser geeignet ist und eine hohe Beständigkeit gegenüber der oxidierenden und zersetzen Wirkung von chloriertem Wasser und allgemein von Fluiden aufweist, die chlorierte Verbindungen enthalten.

#### KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0008] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die obigen Nachteile zu überwinden, indem ein thermoplastisches Verbundmaterial bereitgestellt wird, das hochwirksam und relativ kosteneffektiv ist.

[0009] Eine besondere Aufgabe ist es, ein thermoplastisches Verbundmaterial bereitzustellen, welches der oxidierenden und zersetzen Wirkung von chloriertem Wasser wirksam widerstehen kann.

[0010] Eine weitere Aufgabe ist es, einen flexiblen Schlauch bereitzustellen, der aus einem solchen thermoplastischen Verbundmaterial gebildet ist und der oxidierenden und zersetzen Wirkung von chloriertem Wasser wirksam widerstehen kann.

[0011] Eine andere Aufgabe der Erfindung ist es, einen wirksamen und kostengünstigen flexiblen Schlauch bereitzustellen.

[0012] Noch eine andere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines flexiblen Schlauchs mit maximalem Durchsatz und minimalem Produktionsausschuss bereitzustellen.

[0013] Diese und andere Aufgaben, welche im Folgenden besser erklärt werden, werden durch ein thermoplastisches Verbundmaterial mit Beständigkeit gegenüber chlorierten Verbindungen nach Anspruch 1 erfüllt.

[0014] Dank dieses speziellen Aufbaus kann das Verbundmaterial nach Anspruch 1 der oxidierenden und zersetzenden Wirkung von chloriertem Wasser in größerem Ausmaß widerstehen als die derzeit verfügbaren Formulierungen.

[0015] Wie hierin verwendet, soll der Begriff „PVC-Matrix“ und davon abgeleitete Formen ein beliebiges Harz oder Harzgemisch bezeichnen, welches aus Polyvinylchlorid besteht.

[0016] Zum Beispiel weist ein PVC-Verbundmaterial, welches in der Industrie gewöhnlich verwendet wird, eine PVC-Matrix eines K-Werts nahe und nicht über 70 und einen Phthalsäure-Weichmacher mit einem Molekulargewicht von nicht mehr als 500 auf.

[0017] Vorteilhafterweise kann der K-Wert in einem Bereich von 75 bis 100, vorzugsweise 75 bis 90, mehr bevorzugt etwa bei 80 liegen.

[0018] Der K-Wert ist ein dimensionsloser Index, der direkt mit dem Molekulargewicht eines PVC-Harzes in Beziehung stehen kann und verwendet wird, um verschiedene Typen von PVC-Harzen zu vergleichen. Er wird gemäß dem bekannten Standard DIN 53726 bestimmt.

[0019] Dank des hohen Molekulargewichts weisen die Polymerketten der PVC-Matrix bei Kontakt mit chloriertem Wasser eine hohe Zersetzungsbeständigkeit auf.

[0020] Bei der PVC-Matrix handelt es sich um eine Matrix des Suspensionstyps und nicht des Emulsionstyps.

[0021] Vorteilhafterweise ist die PVC-Matrix des thermoplastischen Verbundmaterials nach Anspruch 1 frei von Calciumcarbonat, welches besonders empfindlich für eine Zersetzung durch die chlorierten Verbindungen in einer sauren Umgebung ist.

[0022] Die PVC-Matrix kann, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials, 20 Gew.-% bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, mehr bevorzugt etwa 50 Gew.-% repräsentieren.

[0023] Der Weichmacher umfasst polymere Weichmacherverbindungen eines Molekulargewichts von mehr als 2.000.

[0024] Wie hierin verwendet, soll der Begriff „Weichmacher“ und davon abgeleitete Formen eine Verbindung oder ein Verbindungsgemisch bezeichnen, welche(s) die Flexibilität, Verarbeitbarkeit und Dehnbarkeit des Polymers, in welches es eingebaut wird, erhöhen kann. Ein Weichmacher kann die Viskosität der Schmelze verringern, die Übergangstemperaturen zweiter Ordnung und den Elastizitätsmodul verringern.

[0025] Bei dem polymeren Weichmacher handelt es sich um einen Weichmacher mittlerer oder hoher Viskosität, welcher durch eine Polykondensationsreaktion zwischen einer Adipinsäure und einem Glykol (oder mehrwertigen Alkohol) erhalten wird.

[0026] Vorteilhaftweise können diese polymeren Weichmacher ein Molekulargewicht von 2.000 bis 7.000, vorzugsweise 3.500 bis 5.500, mehr bevorzugt etwa 4.600 aufweisen.

[0027] Dank dieses hohen Molekulargewichts weist der polymere Weichmacher eine geringe Migration und eine gute Beständigkeit gegenüber der oxidierenden und zersetzen Wirkung von chloriertem Wasser auf.

[0028] Vorteilhaftweise kann der Weichmacher außer polymeren Weichmacherverbindungen auch Phthalatverbindungen umfassen.

[0029] Ferner kann der Weichmacher, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials, geeigneter Weise 15 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-% bis 50 Gew.-%, mehr bevorzugt etwa 40 Gew.-% repräsentieren.

[0030] Wie hierin verwendet, sollen der Begriff „Stabilisator“ und seine abgeleiteten Formen eine Verbindung oder ein Verbindungsgemisch bezeichnen, welche kleine Moleküle, die aus der Zersetzung des Polymers resultieren, z.B. HCl, abfangen und eine stabile Zwischenverbindung bilden können.

[0031] Der Stabilisator kann, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials, 0,1 Gew.-% bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, mehr bevorzugt etwa 2 Gew.-% repräsentieren.

[0032] Vorteilhafterweise kann es sich bei dem Stabilisator um einen Stabilisator des Ca-Zn-, Ba-Zn-, Ca-organischen Typs handeln.

[0033] Vorzugsweise handelt es sich bei dem Stabilisator um einen Stabilisator des Ca-Zn-Typs und kann dieser Calciumstearat, Zinkstearat und Stearinsäure umfassen. Auch kann der Stabilisator geeigneter Weise epoxidiertes Sojaöl umfassen, welches synergistisch mit Ca-Zn als Co-Stabilisator wirken kann.

[0034] Das Antioxidationsmittel kann, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials, 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, mehr bevorzugt etwa 1 Gew.-% repräsentieren.

[0035] Wie hierin verwendet, sollen der Begriff „Antioxidationsmittel“ und seine abgeleiteten Formen eine Verbindung oder ein Verbindungsgemisch bezeichnen, welche die ersten Produkte der Reaktion des Polymers, bei welcher es mit Sauerstoff inkorporiert wird, abfangen und mit diesen reagieren können, um stabilere Zwischenverbindungen zu bilden.

[0036] Die Antioxidationsmittel können Butylhydroxytoluol umfassen, und/oder es kann sich um Antioxidationsmittel des Phenol- oder Phosphit-Typs handeln.

[0037] Ferner kann das Verbundmaterial, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials, 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 6 Gew.-% Hydrotalcit enthalten. Hydrotalcit ist besonders geeignet für eine weitere Stabilisierung des Verbundmaterials, da es die Dehydrochlorierungsstellen des PVC blockiert.

[0038] Ferner kann das Verbundmaterial, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials, 0,5 Gew.-% bis

20 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% Polytetrafluorethylen (PTFE) enthalten.

[0039] Vorzugsweise kann sich der Weichmacher von dem Stabilisator und/oder dem Antioxidationsmittel unterscheiden und von diesen getrennt sein, was bedeutet, dass die verschiedenen Mittel aus unterschiedlichen Verbindungen oder Verbindungsgemischen bestehen können. Andererseits kann auch eine Verbindung oder ein Verbindungsgemisch als Mehrfachmittel dienen, ohne vom Umfang der Erfindung abzuweichen, wie er durch die Patentansprüche definiert ist. Zum Beispiel kann eine Verbindung (oder ein Verbindungsgemisch) sowohl als Stabilisator als auch als Antioxidationsmittel fungieren.

[0040] Das Verbundmaterial kann ferner ein oder mehrere Materialien umfassen, welche dafür vorgesehen sind, als Verfahrenshilfsmittel und/oder externe oder interne Gleitmittel zu fungieren, wie z.B. Wachse, Öle, Ester oder Ähnliches.

[0041] In einer anderen Erscheinungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen des Verbundmaterials nach Anspruch 1, wie in Anspruch 12 definiert.

[0042] In noch einer anderen Erscheinungsform betrifft die Erfindung die Verwendung des thermoplastischen Verbundmaterials nach Anspruch 1, wie in Anspruch 13 definiert, zur Herstellung von steifen oder halbsteifen Schläuchen. Sind diese Schläuche besonders geeignet für Wasserversorgungssysteme für Schwimmbecken, Thermalbäder oder Ähnliches.

[0043] In einer weiteren Erscheinungsform betrifft die Erfindung einen Schlauch zum Befördern von chloriertem Wasser, wie in Anspruch 14 definiert.

[0044] Vorteilhaftweise kann der Schlauch der Erfindung mindestens eine zweite Schicht eines zweiten Polyvinylchlorid enthaltenden thermoplastischen Polymermaterials umfassen, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich bei der mindestens einen Schicht um einen Film handelt, der an der mindestens einen zweiten Schicht gleichmäßig angebracht ist und dafür vorgesehen ist, mit der chlorierten Flüssigkeit in Kontakt zu kommen, wobei es sich bei dem ersten Polymermaterial, welches die erste Schicht bildet, um das Verbundmaterial, wie in Anspruch 14 definiert, handelt.

[0045] In einer weiteren Erscheinungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Schläuchen nach Anspruch 20.

[0046] Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind gemäß den abhängigen Patentansprüchen definiert.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0047] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung werden nach dem Lesen der detaillierten Beschreibung einer bevorzugten, nicht ausschließlichen Ausführungsform eines Verbundmaterials, eines Schlauchs und eines Verfahrens der Erfindung deutlicher ersichtlich, welche als nicht beschränkendes Beispiel mit Hilfe der beigefügten Zeichnungen beschrieben wird, in welchen:

FIG. 1 eine Schnittdarstellung einer Ausführungsform eines Schlauchs ist, der unter Verwendung des Verbundmaterials, wie in Anspruch 14 definiert, hergestellt ist;

FIG. 2 eine Schnittdarstellung einer anderen Ausführungsform eines Schlauchs ist, der unter

Verwendung des Verbundmaterials, wie in Anspruch 14 definiert, hergestellt ist;

FIG. 3 eine Ansicht einer weiteren Ausführungsform eines Schlauchs ist, der unter Verwendung des Verbundmaterials, wie in Anspruch 14 definiert, hergestellt ist, wobei ein Teil weggelassen wurde;

FIG. 4 eine Schnittdarstellung eines Extrusionskopfs für einen Schlauch ist, der unter Verwendung des Verbundmaterials, wie in Anspruch 14 definiert, hergestellt ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG EINIGER BEVORZUGTER  
AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0048] Es wurden sechs Proben des Verbundmaterials nach Anspruch 1 hergestellt, wie sie unten in Tabelle 1 beschrieben sind.

TABELLE 1

		Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
PVC- Matrix		K 85; 60 %	K 85; 50 %	K 85; 40 %	K 80; 43 %	K 80; 53 %	K 85; 50 %
Weich- macher	Polymer	Mw 3500 15 %	Mw 4000 17 %	Mw 4600 15 %	Mw 5000 22 %	Mw 5500 17 %	Mw 4000 17 %
		Phthals. 22 %	25 %	22 %	32 %	26 %	26 %
Stabi- li- sator	Ca-Stearat	0,15 %	0,12 %	0,13 %	0,11 %	0,14 %	0,13 %
	Zn-Stearat	0,12 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,11 %	0,10 %
	Stearinsäure	0,12 %	0,10 %	0,10 %	0,18 %	0,11 %	0,11 %
	Epoxidiertes Sojaöl	2 %	1,8 %	1,6 %	1,5 %	1,8 %	1,8 %
Anti- oxida-	Butylhydroxy- toluol	0,5 %	1 %	0,8 %	1 %	1,2 %	0,9 %

tions-	PTFE		3 %	15 %			
mittel	Hydrotalcit		1,77 %	5,16 %			
Verfah-	Polyethylen-	0,11 %	0,11 %	0,11 %	0,11 %	0,11 %	0,11 %
rens-	wachs						
hilfs-	Fettsäureester					0,53 %	3,85 %
mittel							

[0049] Für jede Probe ist der erste Parameter in der PVC-Matrix-Zeile der K-Wert, und der erste Parameter in der Zeile des polymeren Weichmachers ist das Molekulargewicht (Mw).

[0050] Alle Proben wurden durch Vermischen der verschiedenen Komponenten bei einer Maximaltemperatur von 110 °C bis 120 °C und anschließendes Extrudieren derselben bei einer Maximaltemperatur von 130 °C bis 150 °C hergestellt, um ein körniges Polymermaterial zu erhalten.

[0051] Die so erhaltenen Proben wurden gemäß den Standards ASTM F 2023 und ASTM F 876 untersucht, wie hierin im Folgenden noch beschrieben wird.

[0052] Das aus den obigen Formulierungen erhaltene körnige Material wurde anschließend bei einer Temperatur von 145 °C bis 165 °C kalandriert, um 1,5 mm dicke Folien zu erhalten. Diese Folien wurden für Zugtests zu „Hundeknochen“-Probestücken einer Länge von 78 mm und einer Breite von 4,2 mm geschnitten. Die Probestücke wurden elektronisch auf vier Dezimalstellen genau gewogen, und einige von ihnen wurden einem Zugtest mit einem Dynamometer unterzogen. Die Probestücke wurden gemäß dem bekannten Standard UNI EN ISO 527 hergestellt.

[0053] Das Zugtestverfahren wird wie folgt durchgeführt:

- Kraftmesszelle: 1.000 kg/f
- Dehngeschwindigkeit: 20 mm/min

- Vorspannung: 0,1 N

[0054] Aus dem Test wurden die folgenden Daten erhalten:  
Energie beim Bruch (N\*m), Bruchfestigkeit (N), Dehnung beim  
Bruch (%), Auslenkung beim Bruch (mm).

[0055] Zum Vergleich wurden vor und nach dem Eintauchen in chloriertes Wasser Tests durchgeführt. An einigen Probestücken wurden Zugtests durchgeführt, bevor sie in chloriertes Wasser getaucht wurden. Die Probestücke aus denselben Folien, an denen keine Zugtests durchgeführt wurden, wurden in eine wässrige Trichlorisocyanursäure-Lösung einer Konzentration von 8 Gramm/Liter (8.000 ppm) getaucht und 168 Stunden (1 Woche) lang in einem Bad einer konstanten Temperatur von 50 °C angeordnet. Die Lösung, in welche die Probestücke getaucht wurden, wurde unter Verwendung gewöhnlicher körniger Trichlorisocyanursäure erhalten, welche verbreitet zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser verwendet wird.

[0056] Am Ende des Tests wurden die Probestücke erneut gewogen, und zur weiteren Datensammlung wurden an ihnen mit dem Dynamometer erneut Zugtests durchgeführt. Hierdurch wurde ermöglicht, die Veränderungen der untersuchten mechanischen Eigenschaften nach dem Test sowie der Probengewichte zu ermitteln.

[0057] Die Testergebnisse sind in den folgenden Tabellen angegeben. Die Proben wurden mit einem „PVC-Standard“-Verbundmaterial verglichen, welches unter Verwendung einer PVC-Matrix eines K-Werts von 70, eines Phthalsäure-Weichmachers eines Molekulargewichts von etwa 500, eines Ca-Zn-Stabilisators und eines Antioxidationsmittels hergestellt wurde.

[0058] Für jede Probe wurden vor dem Eintauchen in die chlorierte Lösung die folgenden Daten gesammelt:

	Energie beim Bruch (N*m)	Maximale Belastung (N)	Dehnung beim Bruch (%)	Auslenkung beim Bruch (mm)
Probe 1	9,4421	148,6	134,635	104,74
Probe 2	5,338	101,5333333	120,284	91,597
Probe 3	5,338	101,5333333	120,284	91,597
Probe 4	4,5	95	125	100
Probe 5	5,979333333	107,1	127,124667	96,921
Probe 6	5,388	101,5333333	120,284	91,597
<hr/>				
PVC- Standard	1,4488	45,3	58,5815	55,1225

[0059] Für jede Probe wurden nach dem Eintauchen in die chlorierte Lösung die folgenden Daten gesammelt:

	Shore A	Energie beim Bruch (N*m)	Maxima-le Bela-stung (N)	Dehnung beim Bruch (%)	Weg- strecke beim Bruch (mm)
Probe 1	75	8,912	149,1	137,02	104,01
Probe 2	65	4,312666667	81,2	130,1373333	100,146
Probe 3	65	4,312666667	81,2	130,1373333	100,146
Probe 4	50	3,8	75	130	105
Probe 5	65	5,412	91,06666667	145,7686667	112,09
Probe 6	65	4,312666667	81,2	130,1373333	100,146
<hr/>					
Stan-dard-PVC	62	3,35715	61,7	126,04	96,7

[0060] Für jede Probe wurden die folgenden Veränderungen der mechanischen Eigenschaften erhalten:

	Energie beim Bruch (N*m)	Maximale Belastung (N)	Dehnung beim Bruch (%)	Auslenkung beim Bruch (mm)
Probe 1	5,9481598	-0,335345	-1,740622	0,7018556
Probe 2	24,934302	25,041051	-7,571489	-8,5365367
Probe 3	24,934302	25,041051	-7,571489	-8,5365367
Probe 4	18,421053	26,666667	-3,846154	-4,7619048
Probe 5	10,482878	17,606149	-12,79013	-13,532875
Probe 6	24,934302	25,041051	-7,571489	-8,5365367
Standard-PVC	-56,84435	-26,58023	-53,5215	-42,996381

[0061] Für jede Probe wurde die folgende durch Wasserabsorption verursachte Gewichtsveränderung (%) erhalten:

	Shore A	Gewichtsveränderung (%)
Probe 1	75	7
Probe 2	65	7
Probe 3	65	7
Probe 4	50	8
Probe 5	65	9
Probe 6	65	8
Standard-PVC	62	60

[0062] Die obigen Testergebnisse zeigen eindeutig, dass alle Verbundmaterialproben nach Anspruch 1 ausgezeichnete mechanische Eigenschaften behalten haben, die sogar nach dem Eintauchen in die chlorierte Lösung besser als jene von Standard-PVC sind. Dies beweist die effektive Beständigkeit des Verbundmaterials nach Anspruch 1 gegenüber der oxidierenden und zersetzenden Wirkung von chloriertem Wasser.

[0063] Ferner zeigten alle Proben eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber thermischer oxidativer Zersetzung, sogar bei hohen Temperaturen, aufgrund der höheren Stabilität der Polymerketten. Es ist daher ersichtlich, dass herausgefunden wurde, dass die Bruchfestigkeit und die Dehnung beim Bruch aller Proben deutlich höher als jene eines normalen weich gemachten PVC-Materials waren.

[0064] Auch zeigten alle Proben eine vernachlässigbare prozentuale Gewichtsveränderung, wodurch eine geringe Wasserabsorption während des Eintauchens in die chlorierte Lösung angezeigt wird, die um das Achtfache niedriger ist als beim gewöhnlichen weich gemachten PVC.

[0065] Nach visueller Untersuchung zeigten alle Proben im Vergleich zum gewöhnlichen weich gemachten PVC fast keine Porosität und Oberflächenverschlechterung des Materials.

[0066] Durch die Zugabe von PTFE (mikronisiertem TEFLON) zu der Formulierung wird aufgrund der Inertheit dieses Materials gegenüber den meisten korrodierenden Mitteln die chemische Beständigkeit der Oberfläche sichergestellt und der dynamische Reibungskoeffizient des Wassers an der Innenwand des Schlauchs verringert. Hierdurch wird die Beständigkeit gegenüber einer Wassererosion weiter erhöht, wodurch die obigen Vorteile noch verstärkt werden.

[0067] Das Verbundmaterial nach Anspruch 1 kann verwendet werden, um einen beliebigen Gegenstand herzustellen, der für einen Kontakt mit chloriertem Wasser vorgesehen ist, z.B. in Schwimmbecken oder Thermalbädern.

[0068] Insbesondere kann das Verbundmaterial nach Anspruch 1 verwendet werden, um Schläuche jeder Art herzustellen, z.B. flexible, halbsteife, spiralförmige, verstärkte oder steife Schläuche.

[0069] Figur 1, 2 und 3 zeigen verschiedene Ausführungsformen eines Schlauchs, welcher mindestens eine Schicht eines Polymermaterials umfasst, das aus dem Verbundmaterial, wie in Anspruch 14 definiert, gebildet ist.

[0070] Wie in Figur 1 dargestellt, weist ein Schlauch 1 zum Befördern chlorierter Flüssigkeiten, wie z.B., ohne darauf beschränkt zu sein, ein flexibler Schlauch für Schwimmbeckensysteme und Ähnliches, mindestens eine Schicht 2 eines thermoplastischen Polymermaterials auf, das aus dem Verbundmaterial, wie in Anspruch 14 definiert, gebildet ist. Der Schlauch 1 kann zum Beispiel durch Extrusion gebildet werden.

[0071] Es versteht sich, dass der Schlauch 1 auch eine oder mehrere Schichten umfassen kann, die auf die innere und/oder äußere Seite der Schicht 2 aufgebracht sind, ohne vom Umfang der Erfindung abzuweichen, wie er in den Patentansprüchen definiert ist.

[0072] Figur 2 zeigt eine weitere Ausführungsform eines Schlauchs 1' zum Befördern von chloriertem Wasser, insbesondere zur Verwendung in Schwimmbeckensysteme oder Ähnlichem.

[0073] Der Schlauch 1' umfasst entweder eine äußere Schicht 3 oder ist aus einer solchen gebildet, an welcher gleichmäßig und direkt eine innere Schicht befestigt ist, die einen Film 2' definiert, der aus dem Verbundmaterial, wie in Anspruch 14 definiert, hergestellt ist. Der Film 2' ist auf die innere Seite der äußeren Schicht 3 aufgebracht und ist daher dafür vorgesehen, mit chloriertem Wasser in Kontakt zu kommen.

[0074] Die äußere Schicht 3 ist aus einem Polyvinylchlorid enthaltenden thermoplastischen Polymermaterial gebildet.

Zum Beispiel kann eine solche äußere Schicht 3 aus dem oben beschriebenen „Standard-PVC“ eines K-Werts nahe 70 und einem Phthalsäure-Weichmacher mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 gebildet sein.

[0075] Der direkte Kontakt zwischen den Materialien, welche die äußere Schicht 3 und den Film 2' bilden, ebenso wie ihre chemisch und physikalisch kompatible Zusammensetzung auf PVC-Basis sorgen für eine ausgezeichnete chemische und/oder physikalische Bindung zwischen der äußeren Schicht 3 und dem Film 2'.

[0076] Die Dicke  $S_1$  des Films 2' kann deutlich geringer sein als die Dicke  $S_2$  der äußeren Schicht 3. Speziell kann das Verhältnis zwischen diesen Dicken  $S_1:S_2$  in einem Bereich von 1:5 bis 1:40, vorzugsweise 1:10 bis 1:25, mehr bevorzugt ungefähr bei 1:13 liegen.

[0077] Zum Beispiel kann die Dicke  $S_2$  der äußeren Schicht 3 in einem Bereich von 0,1 mm bis 0,6 mm, vorzugsweise bei etwa 0,3 mm liegen, während Dicke  $S_2$  der äußeren Schicht 3 in einem Bereich von 2 mm bis 6 mm, vorzugsweise bei etwa 4 mm liegen kann.

[0078] Der Schlauch 1' mit diesen Abmessungen sorgt für eine besondere Kosteneffektivität sowie für eine wirksame Beständigkeit gegenüber der oxidierenden und zersetzen Wirkung von chloriertem Wasser.

[0079] In der Tat weist das Material, aus welchem die äußere Schicht 3 gebildet ist, viel geringere Kosten als das Verbundmaterial, wie in Anspruch 14 definiert, auf, wobei das letztere den Film 2' bildet.

[0080] Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die obigen Verhältnisse  $S_1:S_2$  der Schichtdicken dem Schlauch 1'

Kosteneffektivität und effektive Beständigkeit gegenüber chloriertem Wasser verleihen.

[0081] Der Schlauch 1' kann unter Anwendung eines Verfahrens hergestellt werden, welches die folgenden Schritte umfasst.

[0082] Der erste Schritt ist grundsätzlich das Bereitstellen des Materials für die äußere Schicht 3 und des Verbundmaterials, wie in Anspruch 14 definiert, für den inneren Film 2', gefolgt von dem Schritt des gleichmäßigen Anbringens des Films 2' an der Schicht 3. Wie hierin verwendet, bezeichnen der Begriff „bereitstellen“ und davon abgeleitete Formen die Herstellung einer relevanten Komponente für einen relevanten Verfahrensschritt, einschließlich jeglicher vorbereitender Behandlung, die für eine optimale Durchführung dieses relevanten Schritts vorgesehen ist, vom einfachen Aufnehmen und einer möglichen Lagerung bis zur Reinigung, Zugabe von Hilfsmitteln oder Trägerstoffen und thermischen und/oder chemischen und/oder physikalischen Vorbehandlungen oder Ähnlichem.

[0083] So können zum Beispiel das „Standard-PVC“ und das Verbundmaterial, wie in Anspruch 14 definiert, in körniger Form aus entsprechenden Behältern entnommen und in einen Extruder einer bekannten Art gegeben werden, wo sie auf ihren Schmelzpunkt erwärmt werden und die Coextrusion des Films 2' des erfinderischen Verbundmaterials auf der äußeren Schicht 3 aus „Standard-PVC“ bewirkt wird.

[0084] Figur 3 zeigt eine weitere Ausführungsform eines flexiblen Schlauchs 1'', welcher mindestens eine Schicht eines Polymermaterials umfasst, das aus dem Verbundmaterial, wie in Anspruch 14 definiert, gebildet ist.

[0085] Der Schlauch 1'' ist gemäß den Lehren der Europäischen Patentschrift EP 1 117 958 B1 gebildet, auf welche Bezug genommen wird, und kann die in diesem Dokument offenbarten Merkmale umfassen.

[0086] Speziell umfasst der Schlauch 1'' eine äußere Trägerschicht 3' mit einer darin eingebetteten Verstärkungsspirale 4, welche eine umlaufende Barriere 5 aufweist, die dafür vorgesehen ist, die Migration der Weichmacher von der Spirale zu der äußeren Schicht 3' zu verhindern. Ein Film 2'' eines Polymermaterials, das aus dem Verbundmaterial, wie in Anspruch 14 definiert, gebildet ist, kann gleichmäßig an der inneren Seite der Trägerschicht 3' angebracht sein.

[0087] Die äußere Trägerschicht 3' und der Film 2'' des Schlauchs 1'' können, insbesondere bezüglich des Schichtdickenverhältnisses, die Abmessungen aufweisen, wie sie oben in Bezug auf die Ausführungsform der Figur 2 beschrieben sind.

[0088] Der Schlauch 1'' kann unter Verwendung des Extrusionskopfes 6 hergestellt werden, wie in Figur 4 dargestellt. Ein solcher Extrusionskopf 6 weist einen ersten Abschnitt auf, der allgemein mit der Bezugszahl 7 gekennzeichnet ist, welcher gemäß den Lehren der oben erwähnten Europäischen Patentschrift EP 1 117 958 B1 aufgebaut ist.

[0089] Die Düse 8 extrudiert einen „Streifen“ eines Polymermaterials, welcher die Trägerschicht 3', die Verstärkungsspirale 4 und die umlaufende Barriere 5 umfasst, weiterhin gemäß den Lehren der oben erwähnten Europäischen Patentschrift EP 1 117 958 B1, auf welche Bezug genommen wird.

[0090] Das Verbundmaterial, wie in Anspruch 14 definiert, wird in die Eingabevorrichtung 9 gegeben, vorzugsweise im geschmolzenen Zustand, und fließt nach oben durch die Leitung 10 hindurch, um tangential auf den „Streifen“ zu treffen, der von der Düse 8 extrudiert wird, wodurch der Film 2'' gleichmäßig an der Trägerschicht 3' angebracht wird.

[0091] Der Streifen, der aus dem Extrusionskopf 6 herauskommt, kann auf einer rotierenden Spindel verarbeitet werden, um den Schlauch 1'' zu bilden, weiterhin gemäß den Lehren der oben erwähnten Europäischen Patentschrift EP 1 117 958 B1, auf welche Bezug genommen wird.

[0092] Die obige Offenbarung zeigt eindeutig, dass die Erfindung die gestellten Aufgaben erfüllt und insbesondere die Anforderung erfüllt, ein thermoplastisches Verbundmaterial bereitzustellen, welches der oxidierenden und zersetzenden Wirkung von chloriertem Wasser wirksam widerstehen kann.

[0093] An der Erfindung können zahlreiche Veränderungen und Abweichungen vorgenommen werden, ohne von dem erfinderischen Prinzip abzuweichen, das in den Patentansprüchen offenbart ist. Alle Einzelheiten können durch andere technisch äquivalente Teile ersetzt werden, und die Materialien können in Abhängigkeit von verschiedenen Anforderungen variieren, ohne vom Umfang der Erfindung abzuweichen.

[0094] Obwohl die Erfindung unter besonderer Bezugnahme auf die begleitenden Figuren beschrieben worden ist, werden die Bezugszahlen, auf welche in der Beschreibung und in den Patentansprüchen Bezug genommen wird, nur zum Zwecke einer besseren Verständlichkeit der Erfindung verwendet und sollen den beanspruchten Umfang in keiner Weise beschränken.

ANSPRÜCHE

1. Gegenüber chlorierten Verbindungen beständiges thermoplastisches Verbundmaterial, umfassend:

- a. eine PVC-Matrix;
- b. einen Weichmacher;
- c. einen Stabilisator;
- d. ein Antioxidationsmittel;

dadurch gekennzeichnet, dass die PVC-Matrix aus Polyvinylchlorid mit einem K-Wert gemäß (DIN 53726) von über 70 besteht, wobei der Weichmacher polymere Weichmacherverbindungen mit einem Molekulargewicht von über 2000 umfasst, wobei die PVC-Matrix vom Suspensionstyp ist, wobei die PVC-Matrix frei von Kalziumkarbonat ist.

2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, wobei die PVC-Matrix Polyvinylchlorid mit einem K-Wert gemäß DIN 53726 von 75 bis 100 umfasst, vorzugsweise von 75 bis 90 und mehr bevorzugt von ungefähr 80.

3. Verbundmaterial nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei die PVC-Matrix in dem Verbundmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials von 20 Gew.-% bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% und mehr bevorzugt von etwa 50 Gew.-% repräsentiert.

4. Verbundmaterial nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei die polymeren Weichmacher ein Molekulargewicht von 2000 bis 7000, vorzugsweise von 3500 bis 5500 und mehr bevorzugt von etwa 4600 aufweisen.

5. Verbundmaterial nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei polymeren Weichmacher ferner Phthalatverbindungen umfassen.
6. Verbundmaterial nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei der Weichmacher in dem Verbundmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials von 15 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% und mehr bevorzugt etwa 40 Gew.-% repräsentiert.
7. Verbundmaterial nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei der Stabilisator vom Typ organisches Ca-Zn, Ba-Zn, Ca ist, der Stabilisator von Ca-Zn Typ schließlich Kalziumstearat, Zinkstearat und Stearinsäure aufweisen kann.
8. Verbundmaterial nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei der Stabilisator in dem Verbundmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials von 0,1 Gew.-% bis 4 Gew.-%, vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% und mehr bevorzugt etwa 2 Gew.-% repräsentiert.
9. Verbundmaterial nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei der Stabilisator ferner epoxidiertes Sojabohnenöl und/oder ein Antioxidationsmittel, das Butylhydroxytoluol umfasst, und/oder ein Antioxidationsmittel vom Phenol- oder Phosphittyp umfasst.
10. Verbundmaterial nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei das Antioxidationsmittel in dem Verbundmaterial bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% und mehr bevorzugt etwa 1 Gew.-% repräsentiert.

11. Verbundmaterial nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, umfassend bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 1 Gew.-% bis 6 Gew.-% Hydrotalcit und bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundmaterials 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% Polytetrafluorethylen.
12. Verfahren zum Herstellen eines gegenüber chlorierten Verbindungen beständigen Verbundmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, umfassend die folgenden Schritte:
  - Herstellen einer Mischung einer PVC-Matrix, eines Weichmachers, eines Stabilisators und eines Antioxidationsmittels bei einer ersten maximalen Betriebstemperatur, und
  - Extrudieren der auf diese Weise erhaltenen Mischung bei einer zweiten maximalen Betriebstemperatur,dadurch gekennzeichnet, dass die PVC-Matrix aus Polyvinylchlorid mit einem K-Wert (DIN 53726) über 70 besteht, wobei der Weichmacher polymere Weichmacherverbindungen mit einem Molekulargewicht von über 2000 umfasst, wobei die PVC-Matrix vom Suspensionstyp ist, wobei die PVC-Matrix frei von Kalziumkarbonat ist.
13. Verwendung des Verbundmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung flexibler, steifer oder halbsteifer, möglicherweise spiralförmiger und/oder verstärkter Schläuche.

14. Schlauch zum Befördern von Flüssigkeiten, insbesondere für Schwimmbeckensysteme und dergleichen, der gegenüber chlorierten Verbindungen beständig ist, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens eine erste Schicht (2) eines ersten thermoplastischen Polymermaterials umfasst, die aus einem Verbundmaterial besteht, umfassend:
- a. eine PVC-Matrix;
  - b. einen Weichmacher;
  - c. einen Stabilisator;
  - d. ein Antioxidationsmittel;

wobei die PVC-Matrix aus Polyvinylchlorid mit einem K-Wert gemäß (DIN 53726) von über 70 besteht, wobei der Weichmacher polymere Weichmacherverbindungen mit einem Molekulargewicht von über 2000 umfasst, wobei die PVC-Matrix vom Suspensionstyp ist, wobei mindestens eine erste Schicht (2) dazu geeignet ist, mit chloriertem Wasser in Kontakt zu treten.

15. Schlauch nach Anspruch 14, wobei mindestens eine zweite Schicht (3; 3') bereitgestellt ist, die aus einem zweiten polyvinylchloridhaltigen thermoplastischen Polymermaterial hergestellt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine erste Schicht (2) eine Folie (2'; 2'') ist, die mit der mindestens einen zweiten Schicht (3; 3') gleichmäßig verbunden ist, um mit der chlorierten Verbindung in Kontakt zu treten, wobei das erste Polymermaterial, das die erste Schicht (2'; 2'') bildet, aus einem Verbundmaterial nach Anspruch 14.
16. Schlauch nach Anspruch 15, wobei die Folie (2'; 2'') an der Innenseite der mindestens einen zweiten Schicht (3; 3') angebracht ist und/oder direkt mit der zweiten Schicht (3; 3') verbunden ist.

17. Schlauch nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, wobei die Folie (2'; 2'') eine Dicke ( $S_1$ ) aufweist, die geringer als die Dicke ( $S_2$ ) der mindestens einen zweiten Schicht (3; 3') ist, mit der sie verbunden ist.
18. Schlauch nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, wobei das Verhältnis ( $S_1; S_2$ ) zwischen der Dicke ( $S_1$ ) der Folie (2'; 2'') und der Dicke ( $S_2$ ) der mindestens einen zweiten Schicht (3; 3'), mit der sie verbunden ist, 1:5 bis 1:40, vorzugsweise von 1:10 bis 1:25 und mehr bevorzugt etwa 1:13 beträgt.
19. Schlauch nach einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei das zweite Polymermaterial Polyvinylchlorid mit einem K-Wert gemäß DIN 53726 nahe 70 umfasst.
20. Verfahren zum Herstellen von gegenüber chlorierten Verbindungen beständigen Schläuchen, insbesondere nach Anspruch 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst:
  - Bereitstellen eines ersten thermoplastischen Polymermaterials, das aus einem Verbundmaterial nach Anspruch 14 besteht;
  - Bereitstellen eines zweiten polyvinylchloridhaltigen thermoplastischen Polymermaterials;
  - im Wesentlichen gleichmäßiges Verbinden einer Folie (2'; 2'') des ersten Materials mit mindestens einer Schicht (3; 3') des zweiten Materials.

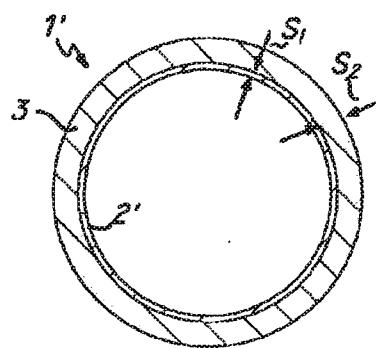
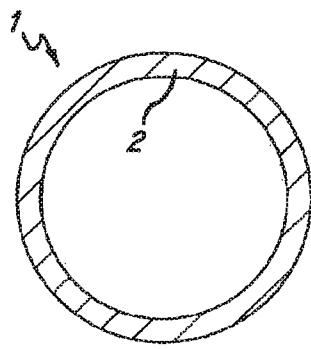


FIG. 1

FIG. 2

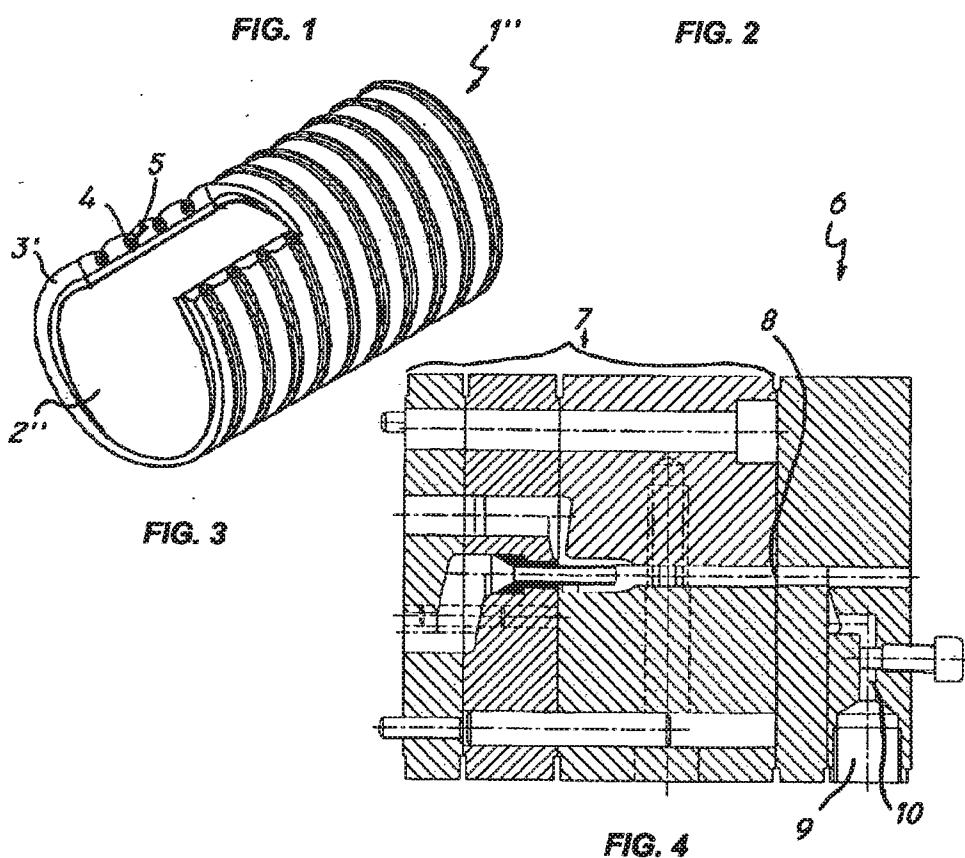


FIG. 3

FIG. 4