

WO 2018/015215 A1

(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

25. Januar 2018 (25.01.2018)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2018/015215 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 9/12 (2006.01) C08J 9/14 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/067413

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Juli 2017 (11.07.2017)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

00936/16 20. Juli 2016 (20.07.2016) CH

(71) Anmelder: BRUGG ROHR AG HOLDING [CH/CH];
Industriestrasse 21 B 12, 5200 Brugg (CH).

(72) Erfinder: KRESS, Jürgen; Rossweidstrasse 8, 8966 Oberwil-Lieli (CH). DAMBOWY, Christian; Birkenweg 16 B, 5412 Gebenstorf (CH).

(74) Anwalt: E. BLUM & CO. AG; Vorderberg 11, 8044 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: BARRIER LAYERS

(54) Bezeichnung: BARRIERESCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of special polymer layers as barriers, in particular as barrier layers in composite materials. Suitable polymers of the polymer layer are copolymers of ethylene and vinyl alcohol or of ethylene and carbon monoxide or of ethylene and carbon monoxide and propylene. These barrier layers exhibit a selective barrier effect with respect to different gases, wherein the barrier effect with respect to HFOs is especially good. Because of these properties, such barrier layers can positively influence the insulating and isolating properties, for example in thermally insulated pipes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von speziellen Polymerschichten als Barriere, insbesondere als Barrièreschichten in Verbundmaterialien. Geeignete Polymere der Polymerschicht sind Co-Polymeren aus Ethylen und Vinylalkohol oder aus Ethylen und Kohlenmonoxid oder aus Ethylen und Kohlenmonoxid und Propylen. Diese Barrièreschichten zeigen eine selektive Barrierefunktion gegenüber verschiedenen Gasen, wobei die Barrierefunktion gegenüber HFOs speziell gut ist. Aufgrund dieser Eigenschaften können solche Barrièreschichten die Dämm- und Isolationseigenschaften, beispielsweise in thermisch gedämmten Rohren, positiv beeinflussen.

Barriereschichten

Die Erfindung betrifft die Verwendung von speziellen Polymeren als Barriereschichten, insbesondere als Barriereschichten in Verbundmaterialien. Diese Barriereschichten zeigen eine selektive Barrierefunktion gegenüber verschiedenen Gasen, wobei die Barrierefunktion gegenüber HFOs speziell gut ist. Aufgrund dieser Eigenschaften können solche Barriereschichten die Dämm- und Isolationseigenschaften, beispielsweise in thermisch gedämmten Rohren, positiv beeinflussen.

Schaumstoffe für die Dämmung und Isolierung sind bekannte Materialien. Solche Schaumstoffe finden zahlreiche Anwendungen, insbesondere in der thermischen Isolation und sind somit wichtige Komponenten in zahlreichen Anwendungen. Die Isolationseigenschaften von Schaumstoffen hängen von vielen Parametern ab, unter anderem von der Zusammensetzung der Zellgase.

Eine bekannte Klasse der Schaumstoffe sind die Polyurethan Schäume (PU), diese werden aus einem Polyol und einem Isocyanat gebildet. Zu deren Herstellung wird meist auch noch ein physikalisches Treibmittel zugegeben, typischerweise wird dies in die Polyol Komponente eingerührt und diese dann mit dem Isocyanat in einem Hochdruckmischkopf vermischt unmittelbar vor der Dosierung des Zweikomponenten Gemisches (2K). Dieses physikalische Treibmittel ist eine erste Komponente von Zellgasen in PU-Schäumen. Es findet sich in der Polyol Komponente typischerweise eine gewisse Menge Wasser, ein typischer Bereich wäre 0.5-1.5 Gewichtsprozent. Dieses Wasser hat folgende Reaktionen zur Folge: a) Reaktion mit dem Isocyanat zur Carbaminsäure, welche aber unbeständig ist und sofort unter Abspaltung von Kohlendioxid zu dem entsprechenden Amin zerfällt. b) Reaktion des so entstandenen Amins mit einem weiteren Isocyanat Molekül zu dem entsprechenden Harnstoff.

Diese Reaktion führt zur Bildung weiterer Zellgase in PU-Schäumen und unterstützt so den Schäumprozess. Der entstehende Harnstoff ist vorteilhaft für die thermische Stabilität des entstandenen Schaums. Details dazu sind beschrieben
5 in Oertel et al (Polyurethane, Hrsg. Günter Oertel, 3. Auflage 1993, Hanser Verlag, S.13; S.94).

Hydrofluorolefine (HFOs) sind eine bekannte Klasse von Verbindungen, diese sind im strikten Gegensatz zu Fluorchlor-kohlenwasserstoffen (HFCs) für ihr geringes Treibhauspotential (Global Warming Potential, GWP) bekannt. Da HFOs auch-
10 Unbrennbar sind, werden sie als Treibmittel eingesetzt, wie z.B. in WO2016/094762 erwähnt. HFOs beeinflussen die Isolationseigenschaften von Schaumstoffen positiv.
15

Polymere Materialien weisen generell eine gewisse Durchlässigkeit für Permeanten aller Art (gasförmig oder flüssig) auf. Polymere unterscheiden sich aber markant in der jeweiligen Menge, die ein bestimmter Permeant durch ein gegebenes
20 Material pro Zeiteinheit migriert. Die Verwendung von polymeren Materialien als Barrièreschichten für die Gase der Luft, insbesondere Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2), Kohlen-dioxid (CO_2) und Wasser (H_2O), ist an sich bekannt. So beschreibt EP 1355103 eine Barriere auf der Basis von EVOH
25 oder PVDC, welche die Diffusion der Gase CO_2 , N_2 , O_2 reduziert aber gleichzeitig eine Durchlässigkeit für Wasser bietet. EP2340929 beschreibt eine EVOH-Schicht als Barriere gegen O_2 und CO_2 . WO92/13716 beschreibt EVOH-Schichten als Barriere gegen HFCs. Wie oben ausgeführt, weisen HFCs grund-sätzlich verschiedene Eigenschaften auf, wenn verglichen
30 mit HFOs.

Vor diesem Hintergrund erscheint es wünschenswert, Schaum-stoffe mit verbesserten Isolationseigenschaften zur Verfü-gung zu stellen.
35

Ferner erscheint es wünschenswert, Materialien mit Barriereeigenschaften, insbesondere mit selektiven Barriereeigenschaften, zur Verfügung zu stellen.

5 Die vorstehend umrissenen Aufgaben werden gemäss den unabhängigen Ansprüchen gelöst. Die abhängigen Ansprüche stellen vorteilhafte Ausführungsformen dar. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen sind der Beschreibung und den Figuren zu entnehmen. Die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung gegebenen allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Ausführungsformen, Bereiche usw. können beliebig miteinander kombiniert werden. Ebenso können einzelne Definitionen, Ausführungsformen usw. entfallen bzw. nicht relevant sein.

15 Die vorliegende Erfindung wird nachstehend detailliert beschrieben. Es versteht sich, dass die verschiedenen nachstehend offenbarten und beschriebenen Ausführungsformen, Bevorzugungen und Bereiche beliebig miteinander kombiniert werden können. Außerdem können, in Abhängigkeit von der Ausführungsform, einzelne Definitionen, Bevorzugungen und Bereiche nicht zur Anwendung kommen. Ferner schliesst der Begriff "umfassend" die Bedeutungen „enthaltend“ und „bestehend aus“ ein.

25 Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Begriffe werden im allgemein üblichen, dem Fachmann geläufigen Sinn verwendet. Sofern sich aus dem direkten Zusammenhang keine andere Bedeutung ergibt, haben die folgenden Begriffe dabei insbesondere die hier angegebene Bedeutung / **Definitionen**.

30 Die vorliegende Erfindung wird weiterhin durch die **Figuren** illustriert; neben der Nachfolgenden Beschreibung sind weitere Ausgestaltungen der Erfindung diesen Figuren zu entnehmen.

35 **Fig. 1** zeigt schematisch den Aufbau eines erfindungsgemässen Verbundmaterials (10) auf einer Schaumstoffisolierung (20) im Querschnitt. Dabei ist (22) das Polymer der Isolierung

(20) und (21) das HFO-haltige Zellgas der Isolierung (20). Gezeigt werden verschiedene Ausgestaltungen der Barriere (1):

- (a) als selbsttragendes Strukturelement (1);
- 5 (b) als Verbundmaterial (10) mit aussen liegender Barriere (1), Haftvermittler (2) und thermoplastischen Kunststoff (3);
- (c) als Verbundmaterial (10) mit innen liegender Barriere (1), Haftvermittler (2, 2¹) und thermoplastischen Kunst-
10 stoff (3, 3¹).

Die Erfindung betrifft somit die Verwendung einer Polymerschicht als Barriere (1) für Gase, wobei das Polymer der Polymerschicht ein Co-Polymer aus Ethylen und Vinylalkohol oder ein Co-Polymer aus Ethylen und Kohlenmonoxid oder ein Co-Polymer aus Ethylen und Kohlenmonoxid und Propylen umfasst; und wobei das besagte Gas ausgewählt ist aus der Gruppe der Hydrofluorolefine.

20 Es zeigt sich, dass Hydrofluorolefine HFO, insbesondere als Zellgas (21) in einem Schaumstoff (22), sehr gut durch die genannte Polymerschicht (1) zurück gehalten werden. Dadurch kann bspw. der Verlust an diesen Zellgasen in einem Schaumstoff über die Zeit minimiert werden um so die thermische
25 Dämmwirkung dieses Schaumstoffs für einen langen Zeitraum erhalten werden.

Es zeigt sich ferner, dass die hier beschriebene Polymerschicht (1) eine relativ hohe Durchlässigkeit gegen Kohlendioxid aufweist. So kann die Menge des Kohlendioxids, welches bspw. bei der Bildung eines Polyurethanschaums (PU) anfällt, über die Zeit die Polymerschicht (1) durch Diffusion verlassen.

35 Es zeigt sich ferner, dass Herstellverfahren für die hier beschriebene Verwendung einfach und kostengünstig implementierbar sind und sich in einen kontinuierlichen Prozess integrieren lassen.

Diese Verwendung und die einzelnen Merkmale sollen nachstehend erläutert werden.

Barriere (1) : Diffusionsbarrieren sind in vielen Bereichen

5 der Technik, bspw. im Bereich Leitungsrohre / Rohrsysteme, bekannt.

Erfnungsgemäss ist die Barriere (1) als Schicht ausgebil-

det. Erfnungsgemäss kann die Barriere in einer einzigen Schicht vorliegen oder in mehreren, voneinander getrennten

10 Schichten.

Die Werte für die Permeabilität von polymeren Materialien schwanken über sehr weite Bereiche; mehr als den Faktor 10⁵.

15 Die Kriterien, ob eine Barrierefunktion vorliegt, sind für verschiedene Permeanten verschieden.

Die Messwerte für O₂, N₂ und CO₂ (bestimmt nach der ISO 15105-1) werden üblicherweise in der Einheit cm³/m²*Tag*bar angegeben. Bei Werten kleiner 20 spricht man von einer guten

20 Barrierefunktion, das Polymer wird als impermeabel angesehen. Bei Werten grösser 100 ist keine Barrierefunktion mehr vorhanden, das Polymer wird als permeabel angesehen. Bei Werten dazwischen wird das Polymer als teilweise permeabel angesehen.

25 Die Messwerte für HFO (bestimmt gemäss ISO 15105-1:2007-10), Cp (bestimmt gemäss ISO 15105-2:2003-02) und Wasser (bestimmt gemäss ISO 15105-3:2003-01) werden üblicherweise

in der Einheit ml/m²*Tag angegeben. Bei Werten kleiner 3 spricht man von einer guten Barrierefunktion, die Polymer

30 wird als impermeabel angesehen. Bei Werten grösser 20 ist keine Barrierefunktion mehr vorhanden, das Polymer wird als permeabel angesehen. Bei Werten dazwischen wird das Polymer als teilweise permeabel angesehen.

35 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer Polymerschicht als **selektive Barriere** (1) für Gase, wobei das **Polymer**

der Polymerschicht ein Co-Polymer aus Ethylen und Vinylalkohol oder ein Co-Polymer aus Ethylen und Kohlenmonoxid

oder ein Co-Polymer aus Ethylen und Kohlenmonoxid und Propylen wie hier beschrieben umfasst; und wobei besagte Barriere bevorzugt

- impermeabel für Gase aus der Gruppe der HFOs ist;
- permeabel für Wasser und Wasserdampf ist;
- teilweise permeabel für Kohlendioxid ist;
- impermeabel für die Gase aus der Umgebung, insbesondere Stickstoff und Sauerstoff und Luft, ist; oder

10 wobei besagte Barriere bevorzugt

- impermeabel für Gase aus der Gruppe der HFOs ist;
- teilweise permeabel für Wasser und Wasserdampf ist;
- impermeabel für Kohlendioxid ist;
- impermeabel für die Gase aus der Umgebung, insbesondere Stickstoff und Sauerstoff und Luft, ist.

Es hat sich gezeigt, dass die hier beschriebenen Barrieren
(1) diese Anforderungen sehr gut erfüllen.

20 Vorteilhaft weist die Polymerschicht (1) folgende Diffusionskoeffizienten auf:

- HFOs kleiner als 3 ml/m²*Tag
- H₂O (gas) grösser als 3 ml/m²*Tag
- CO₂ grösser als 20 cm³/m²*Tag*bar
- O₂ kleiner als 20 cm³/m²*Tag*bar
- N₂ kleiner als 20 cm³/m²*Tag*bar

25 Diese Werte können insbesondere durch Auswahl der Polymere und / oder der Schichtdicke erreicht werden. Solche Werte haben sich als vorteilhaft für zahlreiche Anwendungen herausgestellt, insbesondere im Bereich der thermischen Isolierung, bspw. von Leitungsrohren.

30 Barrierefunktion gegen HFOs: Wegen Ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit sind HFOs vorteilhafte Zellgase in Wärmedämmungen. Deren Zurückhalten im Dämmmaterial ist entsprechend vorteilhaft. Die hier beschriebene Schicht ermöglicht, dass die Diffusion von HFOs durch die Schicht (1) reduziert wird.

Diese Eigenschaft ist wichtig, bspw. um die Isolationsfähigkeit eines Leitungsrohrs / Rohsystems über längere Zeit sicher zu stellen.

Barrierefunktion gegen Wasserdampf: Dieser sollte nicht zu stark an der Diffusion gehindert werden, da sonst das Risiko dessen Anreicherung in der Dämmung und somit zu einer Verschlechterung der Wärmeleitfähigkeit besteht. Außerdem beinhaltet die Anreicherung von Feuchtigkeit in der Dämmung auch das Risiko der Schädigung derselben. Die hier beschriebene Schicht ermöglicht in einer vorteilhaften Ausgestaltung ferner, dass die Diffusion von Wasser aus der Wärmedämmung heraus ermöglicht wird. Diese Eigenschaft ist insbesondere wichtig für Leitungsrohre / Rohrsysteme, deren Mediumrohr aus Kunststoff besteht. Wird in derartigen Leitungsrohren / Rohrsystemen ein wässriges Medium transportiert, kann Wasser aus dem Medium durch das Leitungsrohr in die Dämmung gelangen und so die Isolationsfähigkeit vermindern und die Schaumstoffisolierung schädigen.

Barrierefunktion gegen Kohlendioxid: Die hier beschriebene Schicht ermöglicht in einer vorteilhaften Ausgestaltung ferner, dass eine gewisse Durchlässigkeit für CO₂ gegeben ist. Ein besonders geeigneter Wert für die CO₂ Durchlässigkeit liegt im Bereich von 0.5 – 100 cm³/m²*Tag*bar.

Barrierefunktion gegen Sauerstoff: O₂ kann zur oxidativen Schädigung des Dämmmaterials führen, speziell bei hohen Gebrauchstemperaturen wie sie in Kunststoffmantelrohren (KMR) vorliegen. Daher sollten Zellgase frei von O₂ sein und deren Diffusion in die Dämmung vermieden werden.

Barrierefunktion gegen Stickstoff: Von N₂ ist zunächst keine schädigende Wirkung auf den PU-Schaumstoff zu erwarten, aber die thermische Leitfähigkeit von N₂ im Vergleich zu den anderen Zellgasen ist mit 26 mW/m*K markant höher. Dadurch würde sich bei dessen Anwesenheit im PU-Schaum auch dessen Wärmeleitfähigkeit erhöhen, was nicht erwünscht ist.

35

Die Barriereschicht kann entsprechend an das gewünschte Anforderungsprofil angepasst werden. Für das Ziel, Schäume

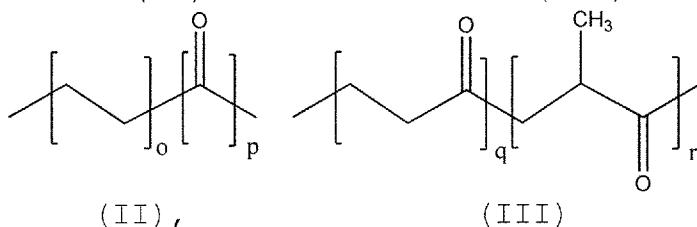
mit einer möglichst niedrigen Wärmeleitfähigkeit zu realisieren und diese geringe Wärmeleitfähigkeit auch über einen langen Zeitraum zu erhalten, wird angestrebt, die Gase Sauerstoff und Stickstoff an der Diffusion in den Schaum hinein 5 zu hindern; die Diffusion des CO₂ aus dem Schaum heraus zu ermöglichen; die Diffusion von HFOs aus dem Schaum heraus zu hindern. Je besser diese gelingt, desto bessere Eigenschaften weist der Schaum auf.

10 Die Kombination von Zellgasen (21) aus der Gruppe der HFOs und Barriereschichten (1) gemäß den hier beschriebenen Formeln (II), (III), (IV) führt zu besonders guten, überadditiven Isolationseigenschaften bei thermisch isolierten Leitungsrohren. Ein derartiges positives Zusammenwirken dieser Komponenten ist überraschend. Ohne sich an eine Theorie gebunden zu fühlen kann dieser über additive Effekt auf die Barriereeigenschaften der Materialien gemäß Formeln (II), (III), (IV) zurück geführt werden.

20 **Polymer:** Wie dargelegt, umfasst die Barriere ein Co-Polymer des Ethylens mit Kohlenmonoxid (sogenannte Polyketone) oder mit Vinylalkohol (sogenannte Ethylvinylalkohole).

Polyketone (PK): In einer vorteilhaften Ausgestaltung umfasst die Barriere ein Polymer, welches Polyketone enthält oder aus Polyketonen besteht. Entsprechend umfasst die Polymerschicht Polyketone und Blends von Polyketonen. Polyketone sind an sich bekannte Materialien und charakterisiert durch die Keto-Gruppe ($C=O$) in der Polymerkette.

30 In dieser Ausgestaltung weist dass das Polymer vorteilhaft zu 50-100 Gew.%, bevorzugt zu 80-100 Gew.%, Struktureinheiten Formeln (II) oder der Formel (III) auf.



35 worin

○ für 1 oder 2, bevorzugt 1, steht,

p für 1 oder 2, bevorzugt 1, steht,
q für 1-20 steht und
r für 1-20 steht.

5 In einer Ausgestaltung enthält das Polymer zu 90 - 100 Gew.%, Struktureinheiten der Formel (II), worin o und p für 1 stehen.

In einer Ausgestaltung enthält das Polymer zu 90 - 100 Gew.%, Struktureinheiten der Formel (III), worin q und r 10 unabhängig voneinander für 1-20 stehen.

In einer Ausgestaltung weist das Polymer der Formel (II) ein Molgewicht Mw von über 20`000, insbesondere von 50`000 - 500`000, auf. In einer Ausgestaltung weist das Polymer der Formel (III) ein Molgewicht Mw von über 20`000, insbesondere von 15 50`000 - 500`000, auf.

In einer Ausgestaltung weist das Polymer der Formel (II) bzw. der Formel (III) eine Schmelztemperatur von über 200°C auf (gemessen mit DSC, 10 K/min gemäss ISO 11357-1/3).

In einer Ausgestaltung weist das Polymer der Formel (II) 20 bzw. der Formel (III) eine niedrige Wasseraufnahme, bevorzugt von unter 3 %, gemessen gemäss der DIN EN ISO 62:2008-05 (Sättigung in Wasser bei 23 °C) auf.

Polyketone sind durch katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid mit den entsprechenden Alkenen, wie Propen und/oder 25 Ethen, erhältlich. Solche Polyketone werden auch als aliphatische Polyketone bezeichnet. Diese Polymere sind kommerziell erhältlich, bspw. als Polyketone Copolymer (Formel II) oder Polyketone Terpolymer (Formel III) der Fa. Hyosung. Solche Polyketone sind ferner unter dem Handelsnamen Ak-30 rotek® PK kommerziell erhältlich.

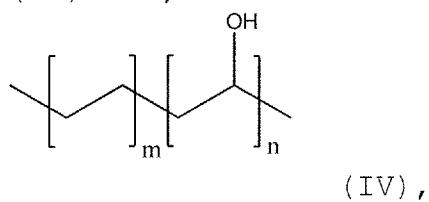
PKs (II, III) zeigen im Vergleich zu EVOHs (IV) schlechtere Barriereeigenschaften gegen O₂ und N₂, aber auch schlechtere Barrierewirkung gegen H₂O und CO₂. Entsprechend kann das eine oder das andere Barrierematerial vorteilhaft sein in 35 Abhängigkeit von der geplanten Anwendung. Kommen beispielsweise Mediumrohre aus Kunststoff zum Einsatz wird es wichtiger sein, die Migration von Feuchtigkeit zu ermöglichen um deren Anreicherung im PU-Schaum zu unterbinden. Für den

Fall, dass Mediumrohre aus Metall zum Einsatz kommen, ist der Effekt der Migration aus dem transportierten warmen Wasser in den Schaum hinein nicht zu beobachten. In diesem Fall kann es wichtiger sein, die Wärmeleitfähigkeit des Schaums über lange Zeiträume möglichst niedrig zu halten weil die typischerweise verwendeten KMR Rohre eher in der klassischen Fernwärme zum Einsatz kommen, wo grosse Energiemengen transportiert werden und die Verluste möglichst gering gehalten werden müssen.

10

Ethylvinylalkohole (EVOH): In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung umfasst die Barriere ein Polymer, welches Ethyl-vinylalkohol enthält oder aus Ethyl-vinylalkohol besteht.

15 In dieser Ausgestaltung weist dass das Polymer zu 50 - 100 Gew.%, bevorzugt zu 80-100 Gew.%, Struktureinheiten der Formel (IV) auf,



worin

20 m für 1-10 steht,

n für 2-20 steht.

Geeingete EVOHs sind insbesondere statistische Copolymere in denen das Verhältnis m/n bei 30/100 bis 50/100 liegt.

25 Geeingete EVOHs weisen insbesondere ein Molgewicht Mw von über 20`000, insbesondere von 50`000 - 500`000, auf.

EVOHs sind kommerziell erhältlich, bspw. als EVAL FP Serie oder EP Serie der Fa. Kuraray. Diese zeichnen sich aus durch eine gute Verarbeitbarkeit aus, insbesondere lassen sie sich sehr gut gemeinsam mit dem normalerweise verwendeten Mantelmaterial Polyethylen (PE) durch Coextrusion verarbeiten weil deren Schmelzviskositäten und Schmelztemperaturen in einem ähnlichen Bereich liegen.

30 EVOHs (IV) zeigen im Vergleich zu PKs (II, III) bessere Barriereeigenschaften gegen O₂ und N₂, aber auch bessere Barrierefunktion gegen H₂O und CO₂. Entsprechend sind diese

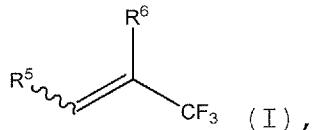
Materialien besonders geeignet in Verwendungen wo H₂O und / oder CO₂ wenig auftritt. Die im Zusammenhang mit PK dargelegten Überlegungen gelten hier entsprechend.

5 **Gas:** Wie vorstehend erwähnt, ist das Gas ausgewählt aus der Gruppe der Hydrofluorolefine (HFOs). Dieses Gas kann bspw. das Zellgas (21) eines Schaumstoffs, insbesondere einer Schaumstoffisolierung (20), sein. Dieses Gas kann aus HFOs bestehen oder HFOs enthalten. Typische weitere Komponenten 10 des Gases sind insbesondere (Cyclo)-Alkane, CO₂, N₂, O₂, H₂O.

Hydroolefine: HFOs sind bekannt und kommerziell erhältlich bzw. nach bekannten Methoden herstellbar. Der Begriff umfasst sowohl Verbindungen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff 15 und Fluor umfassen, als auch solche Verbindungen, die zusätzlich Chlor enthalten (auch als HFCO bezeichnet) und jeweils mindestens eine ungesättigte Bindung im Molekül enthalten. HFOs können als Gemisch verschiedener Komponenten oder als reine Komponente vorliegen. HFOs können ferner als 20 isomere Gemische, insbesondere E-/Z-Isomere, oder als isomerenreine Verbindungen vorliegen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete HFOs weisen eine Siedepunkt von über 0°C auf.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete 25 HFOs sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend Verbindungen der Formel (I),



worin R⁵ für H, F, Cl, CF₃ bevorzugt Cl, CF₃, und R⁶ für H, 30 F, Cl, CF₃, bevorzugt H steht.

Besonders geeignete HFOs sind 1233zd (z.B. Solstice LBA, Fa. Honeywell) und 1336mzz (z.B. Formacel 1100, Fa. DuPont). Es hat sich überraschend gezeigt, dass thermisch gedämmte Leitungsrohre ein verbessertes Dämmverhalten aufweisen, 35 wenn die Zellgase (21) der Dämmung (20) zumindest 10 vol%, bevorzugt zumindest 30 vol% besonders bevorzugt mindestens

50 vol% HFO enthalten, und diese Dämmung von einer Barriere
(1) wie hier beschrieben umhüllt ist.

5 **(Cyclo)-Alkane:** Diese sind als Zellgas der Dämmung in thermisch isolierten Rohren bekannt. Vorteilhaft ist das besagte Alkan bzw. Cycloalkan ausgewählt aus der Gruppe umfassend Propan, Butane, Pentane, Cyclopentan, Hexane, Cyclohexan. Durch die Kombination von (Cyclo)-Alkan mit HFO kann eine Feinjustierung der Produkteigenschaften erfolgen, und / oder die Herstellbarkeit verbessert werden und / oder eine Kostenreduktion mit vertretbaren Qualitätseinbussen erfolgen. Die genannten (Cyclo)-Alkane können als reine Verbindung oder als Gemische vorliegen; die aliphatischen Alkane können als isomerenreine Verbindungen oder als Isomerengemische vorliegen. Ein besonders geeignetes (Cyclo)-Alkan ist Cyclopentan (Cp).

20 **Kohlendioxid (CO₂):** Diese ist als Zellgas der Dämmung in thermisch isolierten Rohren bekannt, es kann als Nebenprodukt der Herstellung gebildet werden oder in definierter Menge zugegeben werden. Der CO₂-Gehalt eines Zellgases liegt typischerweise unter 50 vol.%.

25 **Stickstoff (N₂), Sauerstoff (O₂):** Produktionsbedingt können aus der Atmosphäre / Umgebungsluft Komponenten in das Zellgas gelangen. Dies sind im Wesentlichen N₂ und / oder O₂, bspw. Luft. Der Gehalt an diesen Zellgasen liegt zum Zeitpunkt der Herstellung typischerweise unter 5 vol.%.

30 **Wasser (H₂O):** Dieses kann als Gas vorliegen aber auch als Flüssigkeit. Typischerweise gelangt H₂O durch Kondensation aus der Umgebung oder durch Permeation aus einem Medium führenden Element in das Zellgas einer Dämmung.

35 In einer Ausgestaltung betrifft die Erfindung daher die Verwendung wie hier beschrieben, wobei das Zellgas (21) ein Gemisch ist, umfassend 10-100 vol% HFOs und 0-50 vol% (Cyclo)-Alkane und 0-50 vol% CO₂.

Schaumstoff: Wie vorstehend erwähnt, kann das Gas das Zellgas (21) eines Schaumstoffs, insbesondere einer Schaumstoffisolierung (20), sein.

Solche Schaumstoffe sind an sich bekannt, besonders geeignet sind Schaumstoffe, welche die Normen DIN EN 253:2015-12 (insbesondere für KMR) und EN15632-1:2009/A1:2014, EN15632-2:2010/A1:2014 und EN15632-3:2010/A1:2014 (insbesondere für PMR) erfüllen. Der Begriff umfasst Hartschäume und Weichschäume. Schaumstoffe können geschlossenzellig oder offenzellig sein, bevorzugt geschlossenzellig, insbesondere wie z.B. in Norm DIN EN 253:2015-12 dargelegt. Bevorzugt werden solche Schaumstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane (PU), der Polyisocyanurate (PIR), der thermoplastischen Polyester (insbesondere PET), der thermoplastischen Polyolefine (insbesondere PE und PP).

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung einer Polymerschicht als Barriere (1) für Gase, wie hier beschrieben, wobei das **Gas das Zellgas eines Schaumstoffs ist** dadurch gekennzeichnet, dass besagter Schaumstoff (Polymer (22) und Zellgas (21)) den folgenden Kriterien genügt:

- PU enthaltend 50-100 vol% 1233zd und 0-50 vol% Cp;
- PU enthaltend 50-100 vol% 1336mzz und 0-50 vol% Cp;
- PIR enthaltend 50-100 vol% 1233zd und 0-50 vol% Cp;
- PIR enthaltend 50-100 vol% 1336mzz und 0-50 vol% Cp;
- PET enthaltend 50-100 vol% 1233zd und 0-50 vol% Cp;
- PET enthaltend 50-100 vol% 1336mzz und 0-50 vol% Cp;
- PE enthaltend 50-100 vol% 1233zd und 0-50 vol% Cp;
und / oder
- PE enthaltend 50-100 vol% 1336mzz und 0-50 vol% Cp.

In einer Ausgestaltung ergänzen sich die genannten Zellgase zu 100 vol%. In einer weiteren Ausgestaltung ergänzen sich diese Zellgläse zusammen mit CO₂ und Luft zu 100%.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung wie hier beschrieben, wobei besagte Polymerschicht (1) ein **selbsttragendes Strukturelement** ist. Die Polymerschicht (1) kann daher als Folie oder als Formkörper vorliegen.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung wie hier beschrieben, wobei besagte Polymerschicht (1) Teil eines **Verbundmaterials** (10) ist. Solche Verbundmaterialien sind an sich bekannt. Für die hier angesprochene Verwendung kann 5 besagtes Verbundmaterial (10) folgenden Schichtaufbau aufweisen: thermoplastisches Polymer (3), optional Haftvermittler (2), Polymerschicht als Barriere (1) wie hier beschrieben, optional Haftvermittler (2`), optional thermoplastisches Polymer (3`). Die Komponenten (2) und (3) sind 10 kommerziell erhältliche, dem Fachmann bekannte, Produkte.

Thermoplastisches Polymer (3): Eine breite Auswahl an Thermoplasten kann eingesetzt werden; diese haben typischerweise eine geringere Barrierefunktion als die Schicht (1). 15 Vorteilhaft werden thermoplastische Polymere (3, 3`) ausgewählt aus der Gruppe umfassend kommerzielle PE Typen, wie PE hoher Dichte (HDPE), PE niedriger Dichte (LDPE), lineares PE niedriger Dichte (LLDPE), verwendet.

20 **Haftvermittler** (2, 2`): Eine breite Auswahl an Haftvermittlern kann eingesetzt werden; diese haben typischerweise eine geringere Barrierefunktion als die Schicht (1). Vorteilhaft werden Haftvermittler (2, 2`) ausgewählt aus der Gruppe der Ppropfcopolymerisate aus PE mit mindestens einer weiteren 25 Komponente, bspw. Maleinsäureanhydrid. Solche Substanzen sind beispielsweise unter den Markennamen Amplify™ von der Fa Dow oder Admer™ der Fa Mitsui kommerziell erhältlich.

30 Die **Dicken** der einzelnen genannten Schichten kann über einen breiten Bereich variieren und hängt unter anderem von der gewünschten Barrierefunktion gegenüber den einzelnen Permeanten ab, ferner vom Material und schliesslich von Überlegungen zur Herstellung und zu den Kosten. Folgende Werte haben sich als geeignet erwiesen: Die Schichtdicke der Polymerschicht (1) liegt vorteilhaft im Bereich von 0.01 - 1 mm, bevorzugt im Bereich 0.03 - 0.5 mm, besonders bevorzugt im Bereich 0.05 - 0.3 mm. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht (2, 2`) liegt jeweils vorteilhaft im Bereich von 35

0.01 - 1 mm, bevorzugt im Bereich 0.05 - 0.5 mm, besonders bevorzugt im Bereich 0.1 - 0.3 mm. Die Schichtdicke des thermoplastischen Polymers (3, 3') liegt jeweils vorteilhaft im Bereich von 0.01 - 1 mm, bevorzugt im Bereich 0.05-
5 0.5 mm, besonders bevorzugt im Bereich 0.1-0.3 mm.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer Polymerschicht als Barriere (1) bzw. eines Verbundmaterials (10) für Gase, wie hier beschrieben, in zahlreichen technologischen Feldern. Die erfindungsgemäße Verwendung ist nicht auf eine einzelne Anwendung beschränkt; vielmehr kann sie
10 in allen Gebieten genutzt werden, wo die Barrierefunktion gegenüber HFOs nützlich oder wünschenswert ist.

15 Entsprechend betrifft die Erfindung die Verwendung einer Polymerschicht (1) wie hier beschrieben oder eines Verbundmaterials (10) wie hier beschrieben

- als Barriermaterial für thermische Isolierungen, insbesondere für Kühlgeräte, für Rohrsysteme in der Nah- und Fernwärme, für Rohrsysteme in der Gebäudekühlung, für Rohrsysteme zum Transport gekühlter Medien, für Rohrsysteme in Industrieanwendungen, für Rohrsysteme zum Transport von Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen; und/oder
- als Barriermaterial für Verpackungen, insbesondere für Pharmazeutika, Lebensmittel, elektronische Komponenten; und/oder
- als Barriermaterial für Container, Tanks.

30 **Thermische Isolierungen:** Der Begriff umfasst insbesondere thermisch gedämmten Rohrsysteme aus der Gruppe der Kunststoffmediumrohrsysteeme (PMR) und Kunststoffmantelrohrsysteeme (KMR). Diese finden Anwendung für den Transport erwärmter oder gekühlter Medien, insbesondere Wasser oder wässriger Lösungen. Aber auch der Transport anderen Substanzen und
35 Chemikalien kann dadurch ermöglicht werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, nicht limitierenden, Beispiele näher erläutert.

In einem Schaumstoff aus der Klasse der Polyurethane liegen am Ende des Herstellungsprozesses zahlreiche Zellgase vor. Eine Zusammenfassung möglicher Zellgase und ihrer wesentlichen Eigenschaften ist in der Tabelle gezeigt. Die Angaben für die beispielhaften Schaumtypen beziehen sich auf die Werte von frisch hergestellten Schäumen im nicht gealterten Zustand.

Zellgas	Thermische Leitfähigkeit	Gehalt in Schaumtyp 1	Gehalt in Schaumtyp 2
	[mW/m*K]	[Vol %]	[Vol %]
N ₂	26.0	1-2	1-2
O ₂	26.3	1-2	1-2
CO ₂	16.8	58	32
Cp	11.5	38	0
HFO 1233zd	10.0	0	65

Beispiel 1: Diffusion durch polymere Folien:

Die Diffusion von O₂, N₂, CO₂, HFO1233zd, Cp und H₂O durch verschiedene polymere Folien wurde experimentell bestimmt. Dabei wurde vorgegangen wie in den angegebenen Normen beschrieben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

Permeant	O ₂	N ₂	CO ₂	HFO1233zd	Cp	H ₂ O
Einheit	[cm ³ /m ² *Tag*bar]			[ml/m ² *Tag]		
Methode	ISO15105-1,		ISO15105-1	ISO15105-2	ISO15106-3	
Temperatur	23 °C		23 °C	23 °C	23 °C	
Luftfeuchtigkeit	0 % r. F.		-	-	85 % r. F.	
Experimentell						
LDPE	7'600	2'343	31'106	69'950	12'150	4.00
PK	9.90	3.30	60.3	2.45	< 0.002	12.4
PAN	4.05	0.48	12.9	< 0.07	< 0.002	11.7
EVOH	0.25	0.07	0.9	< 0.02	< 0.002	0.5

20 Cp: Cyclopentan; PK: Aliphatisches Polyketon; EVOH: Copolymer aus Ethylen und Vinylalkohol; PAN: Polyacrylnitril; LDPE: Polyethylen niedriger Dichte;

EVOH ist gemäss der obigen Definition eine gute Barriere für alle betrachteten Permeanten. LDPE weist praktisch keine

Barrierefunktion auf, nur im Falle von Wasser kann man von einer teilweisen Barrierefunktion sprechen. Aliphatisches PK und PAN haben gute Barrierefunktion gegen O₂, N₂, HFO und Cp und teilweise Barrierefunktion gegen CO₂ und H₂O.

5

Für die praktische Anwendung ist an PAN dessen schwierige Verarbeitung, dessen Sprödigkeit und dessen schlechte kommerzielle Verfügbarkeit nachteilig. EVOH und PK lassen sich gut verarbeiten und sind kommerziell verfügbar.

10

Beispiel 2: Messung der Zellgase eines Schaums nach Auslagerung bei verschiedenen Umgebungsbedingungen

15

Folienbahnen von einer Breite von 20 – 30 cm wurden zu Tüten verschweisst, welche ein Volumen von etwa acht Litern aufwiesen. Diese Tüten wurden ausgeschäumt mit einem PU-Schaum, welcher Cyclopentan als Treibmittel enthielt. Nach Beendigung des Schäumprozesses wurden die Tüten auch am oberen Ende verschweisst.

20

Dann wurde zunächst je eine Tüte aufgeschnitten und die Zusammensetzung der Zellgase bestimmt (Tag 0). Die anderen Proben wurden in zwei Klimakammern ausgelagert, in der einen Klimakammer herrschte eine Temperatur von 70 °C und eine relative Luftfeuchtigkeit (r. F.) von 10 %, in der anderen Kammer herrschte eine Temperatur von 70 °C und eine relative Luftfeuchtigkeit (r. F.) von 90 %.

25

Die Werte für die einzelnen Gase in Vol % sind in der Tabelle aufgeführt.

30

Deutlich zu sehen ist die starke Abhängigkeit der Barrierefunktion von der Feuchtigkeit der Umgebung für die Materialien EVOH und PAN.

Für HFO und Cp wird aus den Ergebnissen des Bsp. 1 eine vergleichbares Ergebnis erwartet. Somit sind EVOH und PK sinnvolle Barriereschichten für diese Gase.

	O ₂		N ₂		CO ₂		Cp		Tage
r.F.	10%	90%	10%	90%	10%	90%	10%	90%	
LDPE	1.1	1.1	3.2	3.2	45.0	45.0	50.7	50.7	0
	21.4	14.6	16.0	15.5	2.7	1.3	59.9	68.6	128
	20.9	15.8	40.3	28.2	0.6	7.5	38.3	48.5	190
PK	0.5	0.5	1.8	1.8	54.7	54.7	43.0	43.0	0
	4.9	0.9	5.2	9.0	28.2	4.6	61.7	77.4	128
	14.3	16.5	22.0	21.5	9.5	1.6	54.3	60.4	190
PAN	0.7	0.7	2.5	2.5	55.2	55.2	41.7	41.7	0
	1.5	10.1	2.3	12.0	60.6	6.5	45.6	71.4	128
	4.3	16.1	10.3	21.4	51.8	2.4	33.7	6.0	190
EVOH	1.0	1.0	3.3	3.3	44.7	44.7	51.0	51.0	0
	1.1	10.9	2.9	11.4	64.6	2.8	31.4	74.9	128
	3.2	16.7	9.1	26.6	56.9	0.9	30.8	55.8	190

Während in der vorliegenden Anmeldung bevorzugte Ausführungen der Erfindung beschrieben sind, ist darauf hinzuweisen, dass die Erfindung nicht auf diese beschränkt ist und in
5 auch anderer Weise innerhalb des Umfangs der folgenden Ansprüche ausgeführt werden kann.

Patentansprüche

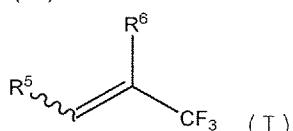
1. Verwendung einer Polymerschicht als Barrierematerial
(1) für Gase, wobei

5

die Schichtdicke der Polymerschicht im Bereich von 0.03 - 0.5mm liegt;

das Polymer der Polymerschicht ein Co-Polymer aus
Ethylen und Vinylalkohol oder ein Co-Polymer aus Ethy-
len und Kohlenmonoxid oder ein Co-Polymer aus Ethylen
und Kohlenmonoxid und Propylen umfasst;

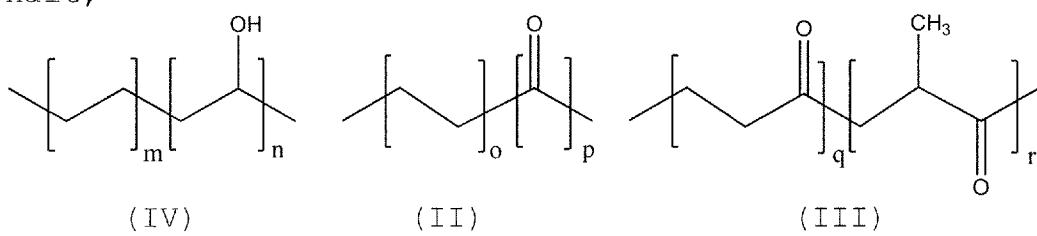
dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Gas ausgewählt ist aus der Gruppe der Hydrofluorolefine mit einem Siedepunkt über 0 °C, umfassend Verbindungen der Formel (T)



worin R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für H, F, Cl,
20 CF₃ stehen.

2. Die Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Polymer zu 50 - 100 Gew.%, Struktureinheiten der Formel (II) oder (III) oder (IV) enthält.

25



worin

m für 1-10 steht,

30 n für 2-20 steht, [mit m/n 30/100 bis 50/100]

o für 1 oder 2 steht,

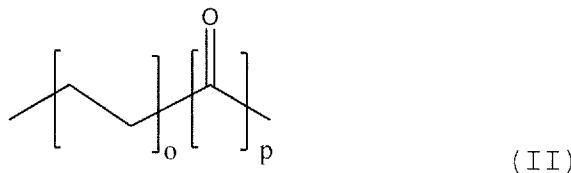
p für 1 oder 2 steht,

q für 1-20 steht und

r für 1-20 steht.

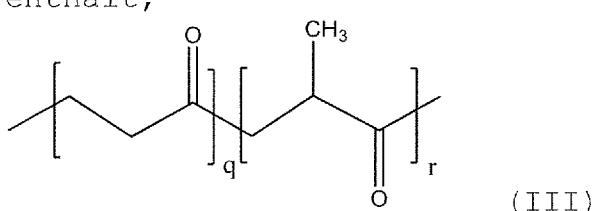
3. Die Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Polymer entweder

5 zu 90 - 100 Gew.% Struktureinheiten der Formel (II) enthält,



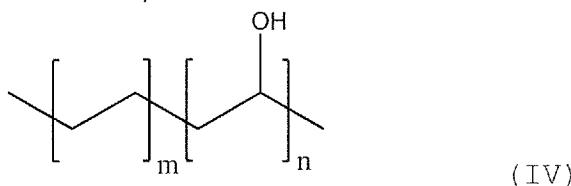
worin o und p für 1 stehen und worin das Polymer bevorzugt ein Molgewicht Mw von über 20'000; oder

10 zu 90 - 100 Gew.% Struktureinheiten der Formel (III) enthält,



15 worin q und r unabhängig voneinander für 1-20 stehen, und worin das Polymer ein bevorzugt Molgewicht Mw von über 20'000 hat; oder

zu 90 - 100 Gew.%, Struktureinheiten der Formel (IV) enthält,



20 worin m für 1-10 steht, n für 2-20 steht, und worin das Verhältnis von m/n 3/10 bis 5/10 beträgt, und worin das Polymer bevorzugt ein Molgewicht Mw von über 20'000 hat.

25 4. Die Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Hydroolefin ausgewählt ist aus der Gruppe 1233zd und 1336mzz.

5. Die Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes HFO ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Hydrofluorolefine wie in Anspruch 4 definiert und mit einem Siedepunkt über 0°C.
6. Die Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Gas das Zellgas (21) eines Schaumstoffs ist.
- 10 7. Die Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Zellgas (21) ein Gemisch ist, umfassend 10-100 vol% HFOs und 0-50 vol% (Cyclo)-Alkane und 0-50 vol% CO₂.
- 15 8. Die Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass besagter Schaumstoff ein Polymer (22) ist, ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane (PU), der Polyisocyanurate (PIR), der thermoplastischen Polyester (PET) und der thermoplastischen Polyolefine.
- 20 9. Die Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass besagter Schaumstoff (Polymer (22) und Zellgas (21)) den folgenden Kriterien genügt:
 - PU enthaltend 50-100vol% 1233zd und 0-50vol% Cyclopentan (Cp);
 - PU enthaltend 50-100vol% 1336mzz und 0-50vol% Cp;
 - PIR enthaltend 50-100vol% 1233zd und 0-50vol% Cp;
 - PIR enthaltend 50-100vol% 1336mzz und 0-50vol% Cp;
 - PET enthaltend 50-100vol% 1233zd und 0-50vol% Cp;
 - PET enthaltend 50-100vol% 1336mzz und 0-50vol% Cp;
 - PE enthaltend 50-100vol% 1233zd und 0-50vol% Cp;
und/oder
 - PE enthaltend 50-100vol% 1336mzz und 0-50vol% Cp.
- 35 10. Die Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerschicht folgende Diffusionskoefizienten aufweist:
 - HFOs kleiner als 5 cm³/m²*Tag*bar;
 - O₂ kleiner als 20 cm³/m²*Tag*bar;

- N₂ kleiner als 5 cm³/m²*Tag*bar;
 - CO₂ grösser als 0.5 cm³/m²*Tag*bar; und
 - H₂O (gas) grösser als 0.4 g/m²*Tag.
- 5 11. Die Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Polymerschicht (1) Teil eines Verbundmaterials (10) ist oder ein selbsttragendes Strukturelement ist.
- 10 12. Die Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Verbundmaterial (10) folgenden Schichtaufbau aufweist: thermoplastisches Polymer (3), optional Haftvermittler (2), Polymerschicht als Barrierematerial (1) gemäss Anspruch 1, optional Haftvermittler (2`), optional thermoplastisches Polymer (3`).
- 15 13. Die Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass
- 20 das thermoplastische Polmyer (3, 3`) ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend PE hoher Dichte (HDPE), PE niedriger Dichte (LDPE), lineares PE niedriger Dichte (LLDPE), und eine Schichtdicke von 0.01 - 1 mm aufweist; und / oder
- 25 der Haftvermittler (2, 2`)ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend der Ppropfcoploymerisate aus PE mit mindestens einer weiteren Komponente, und eine Schichtdicke von 0.01 - 1 mm aufweist.
- 30 14. Die Verwendung einer Polymerschicht gemäss Anspruch 1 oder eines Verbundmaterials gemäss Anspruch 11,
- 35 als Barrierematerial für thermische Isolierungen, insbesondere für Kühleräte, für Rohrsysteme in der Nah- und Fernwärme, für Rohrsysteme in der Gebäudekühlung, für Rohrsysteme zum Transport gekühlter Medien, für Rohrsysteme in Industrieanwendungen, für Rohrsysteme zum Transport von Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen; und / oder
- 40

als Barrierematerial für Verpackungen, insbesondere für Pharmazeutika, Lebensmittel, elektronische Komponenten; und / oder

5

als Barrierematerial für Container, Tanks.

- 10 15. Die Verwendung gemäss Anspruch 14 für thermisch gedämmten Rohrsysteme aus der Gruppe der Kunststoffmedi-umrohrsysteme (PMR) und Kunststoffmantelrohrsysteme (KMR).

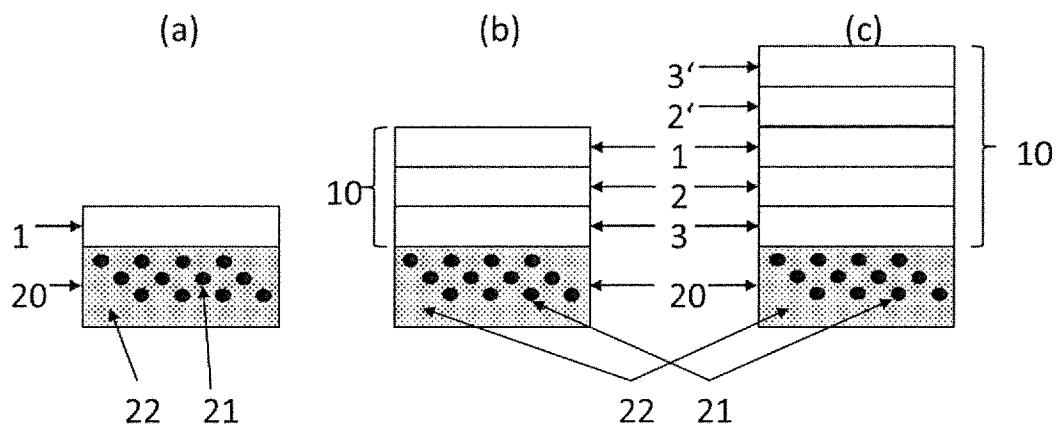


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/067413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08J9/12 C08J9/14
 ADD.

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)
C08J

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/038081 A1 (ARKEMA INC [US]; VAN HORN BRETT L [US]; YACKABONIS WILLIAM E [US]) 31 March 2011 (2011-03-31) page 7, line 10 page 12, line 14 page 16, line 14; claims 1-7,13 & EP 2 690 129 A2 (ARKEMA INC [US]) 29 January 2014 (2014-01-29) claims 1-7	1-15
X	----- WO 2016/127267 A1 (BRUGG ROHR AG HOLDING [CH]) 18 August 2016 (2016-08-18) claims 1-10	1-15
X,P	----- WO 2016/127267 A1 (BRUGG ROHR AG HOLDING [CH]) 18 August 2016 (2016-08-18) claims 1-10	1
A	----- US 5 977 271 A (MCKAY KEVIN W [US] ET AL) 2 November 1999 (1999-11-02) column 26	1
	----- -/-	

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 application or patent 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 September 2017	04/10/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schweissguth, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No
PCT/EP2017/067413

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/121785 A1 (ARKEMA INC [US]; CHEN BENJAMIN B [US]; COSTA JOSEPH S [US]; BONNET PHI) 9 October 2008 (2008-10-09) table 1 -----	1
2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/067413

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2011038081	A1	31-03-2011	BR 112012009444 A2		14-06-2016
			CA 2775121 A1		31-03-2011
			CN 102573818 A		11-07-2012
			EP 2480222 A1		01-08-2012
			EP 2690129 A2		29-01-2014
			JP 2013506032 A		21-02-2013
			JP 2016148048 A		18-08-2016
			US 2012225961 A1		06-09-2012
			WO 2011038081 A1		31-03-2011
<hr/>					
WO 2016127267	A1	18-08-2016	CH 710709 A1		15-08-2016
			WO 2016127267 A1		18-08-2016
<hr/>					
US 5977271	A	02-11-1999	NONE		
<hr/>					
WO 2008121785	A1	09-10-2008	AT 518905 T		15-08-2011
			AT 528341 T		15-10-2011
			AT 547459 T		15-03-2012
			CA 2681642 A1		09-10-2008
			CA 2681838 A1		09-10-2008
			CA 2681872 A1		09-10-2008
			CN 101646722 A		10-02-2010
			CN 101646723 A		10-02-2010
			CN 101652412 A		17-02-2010
			CN 101652413 A		17-02-2010
			CN 103992498 A		20-08-2014
			CN 104962070 A		07-10-2015
			EP 2129713 A1		09-12-2009
			EP 2129714 A1		09-12-2009
			EP 2129715 A1		09-12-2009
			ES 2367542 T3		04-11-2011
			ES 2372785 T3		26-01-2012
			ES 2380080 T3		08-05-2012
			JP 5416086 B2		12-02-2014
			JP 5416087 B2		12-02-2014
			JP 5539854 B2		02-07-2014
			JP 2010522820 A		08-07-2010
			JP 2010522821 A		08-07-2010
			JP 2010522822 A		08-07-2010
			PL 2129715 T3		29-02-2012
			US 2010056657 A1		04-03-2010
			US 2010076100 A1		25-03-2010
			US 2010087557 A1		08-04-2010
			US 2014296360 A1		02-10-2014
			US 2014336293 A1		13-11-2014
			US 2016090462 A1		31-03-2016
			US 2016152787 A1		02-06-2016
			US 2016362531 A1		15-12-2016
			WO 2008121785 A1		09-10-2008
			WO 2008121787 A1		09-10-2008
			WO 2008121790 A1		09-10-2008
<hr/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/067413

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08J9/12 C08J9/14
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/038081 A1 (ARKEMA INC [US]; VAN HORN BRETT L [US]; YACKABONIS WILLIAM E [US]) 31. März 2011 (2011-03-31) Seite 7, Zeile 10 Seite 12, Zeile 14 Seite 16, Zeile 14; Ansprüche 1-7,13 & EP 2 690 129 A2 (ARKEMA INC [US]) 29. Januar 2014 (2014-01-29) Ansprüche 1-7	1-15
X	----- WO 2016/127267 A1 (BRUGG ROHR AG HOLDING [CH]) 18. August 2016 (2016-08-18) Ansprüche 1-10	1-15
X,P	----- WO 2016/127267 A1 (BRUGG ROHR AG HOLDING [CH]) 18. August 2016 (2016-08-18) Ansprüche 1-10	1
A	----- US 5 977 271 A (MCKAY KEVIN W [US] ET AL) 2. November 1999 (1999-11-02) Spalte 26	1
	----- -/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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. September 2017

04/10/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schweissguth, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/067413

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2008/121785 A1 (ARKEMA INC [US]; CHEN BENJAMIN B [US]; COSTA JOSEPH S [US]; BONNET PHI) 9. Oktober 2008 (2008-10-09) Tabelle 1 -----	1
2		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/067413

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2011038081	A1	31-03-2011	BR 112012009444 A2 CA 2775121 A1 CN 102573818 A EP 2480222 A1 EP 2690129 A2 JP 2013506032 A JP 2016148048 A US 2012225961 A1 WO 2011038081 A1		14-06-2016 31-03-2011 11-07-2012 01-08-2012 29-01-2014 21-02-2013 18-08-2016 06-09-2012 31-03-2011
WO 2016127267	A1	18-08-2016	CH 710709 A1 WO 2016127267 A1		15-08-2016 18-08-2016
US 5977271	A	02-11-1999	KEINE		
WO 2008121785	A1	09-10-2008	AT 518905 T AT 528341 T AT 547459 T CA 2681642 A1 CA 2681838 A1 CA 2681872 A1 CN 101646722 A CN 101646723 A CN 101652412 A CN 101652413 A CN 103992498 A CN 104962070 A EP 2129713 A1 EP 2129714 A1 EP 2129715 A1 ES 2367542 T3 ES 2372785 T3 ES 2380080 T3 JP 5416086 B2 JP 5416087 B2 JP 5539854 B2 JP 2010522820 A JP 2010522821 A JP 2010522822 A PL 2129715 T3 US 2010056657 A1 US 2010076100 A1 US 2010087557 A1 US 2014296360 A1 US 2014336293 A1 US 2016090462 A1 US 2016152787 A1 US 2016362531 A1 WO 2008121785 A1 WO 2008121787 A1 WO 2008121790 A1		15-08-2011 15-10-2011 15-03-2012 09-10-2008 09-10-2008 09-10-2008 10-02-2010 10-02-2010 17-02-2010 17-02-2010 20-08-2014 07-10-2015 09-12-2009 09-12-2009 09-12-2009 04-11-2011 26-01-2012 08-05-2012 12-02-2014 12-02-2014 02-07-2014 08-07-2010 08-07-2010 08-07-2010 29-02-2012 04-03-2010 25-03-2010 08-04-2010 02-10-2014 13-11-2014 31-03-2016 02-06-2016 15-12-2016 09-10-2008 09-10-2008 09-10-2008