

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/EP2018/065414
International filing date:	12 June 2018 (12.06.2018)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: DE
	Number: 10 2017 215 964.2
	Filing date: 11 September 2017 (11.09.2017)
Date of receipt at the International Bureau:	27 June 2018 (27.06.2018)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung DE 10 2017 215 964.2 über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2017 215 964.2
Anmeldetag: 11. September 2017
Anmelder/Inhaber: ContiTech Schlauch GmbH, 30165 Hannover, DE
Bezeichnung: Mehrschichtiger flexibler Schlauch
IPC: F16L 11/04; F16L 11/20

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der Teile der am 11. September 2017 eingereichten elektronischen Dokumente dieser Patentanmeldung unabhängig von gegebenenfalls durch das Druckverfahren bedingten Farbabweichungen.

München, den 5. Juni 2018
Deutsches Patent- und Markenamt
Die Präsidentin
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Wunder'.

Wunder

ContiTech Schlauch GmbH**201703897****11.09.2017****Beschreibung**

5

Mehrschichtiger flexibler Schlauch

Die Erfindung betrifft einen mehrschichtigen flexiblen Schlauch, insbesondere einen mehrschichtigen flexiblen Bremsschlauch.

10 Bremsschläuche werden in Bremsanlagen von Kraftfahrzeugen eingesetzt, um über das Bremspedal eine statische Bremsflüssigkeitssäule zu erzeugen, die den Druck verlustfrei auf die Radbremszylinder weiterleiten soll. Die Weitergabe der aufgewendeten Fußkraft erfolgt in den Bremsschläuchen bzw. Bremsleitungen reibungslos und verlustfrei. Bei der Überbrückung vom Fahrzeugboden zu den Rädern, d.h. den Bremszylindern, sind flexible
15 Übergänge nötig, um einen Ausgleich zwischen Ein- und Ausfedern zu schaffen. Hierzu werden in der Regel flexible Bremsschläuche, die wenigstens eine Schicht auf Basis wenigstens einer Kautschukmischung und wenigstens eine Festigkeitsträgerschicht haben, verbaut. Gegenüber starren Bremsleitungen sind sie dehnbar und verändern diese Eigenschaft mit wechselnden Temperaturbedingungen. Die Volumenänderung in den
20 flexiblen Bremsschläuchen wird über den Pedalweg ausgeglichen, was einen sich ständig verändernden Druckpunkt zur Folge hat.

Für die sich ständig ändernden Temperatur-, Volumen- und Druckwerte ist es erforderlich, dass der Schlauch über die gesamte Lebensdauer einen definierten Mindestwert für die Haftung der einzelnen Schichten besitzt. Nur dann kann eine einwandfreie und sichere
25 Funktionsweise des Bremsschlauches gewährleistet werden. Für diese Haftung der einzelnen Schichten untereinander werden in der Regel spezielle Haftsysteme verwendet.

Als Haftsystem wird in der Regel ein Resorcin-Formaldehyd System eingesetzt, welches in der kautschukverarbeitenden Industrie somit den derzeitigen Stand der Technik bildet. Resorcin-Formaldehyd-Haftsysteme in Elastormischungen werden häufig auch als RFS

(Resorcin Formaldehyd Silica) bezeichnet, wässrige Polymerdispersionen als RFL (Resorcin Formaldehyd Latex).

Insbesondere die Haftung zwischen Resorcin-Formaldehyd-Systemen (RF-Systemen) und EPDM-Elastomer ist bestenfalls als mittelmäßig zu beurteilen. Zwischen EPM-Elastomer
5 und RF-Systemen kommt hingegen gar keine Bindung zustande.

Die Haftsystekomponenten Resorcin und Formaldehyd sind als umwelt- und gesundheitsschädlich eingestuft. Die Verwendung beider Stoffe wird deshalb in den nächsten Jahren vermutlich stark eingeschränkt und / oder mit hohen Auflagen verbunden
10 sein.

10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, einen mehrschichtigen flexiblen Schlauch, insbesondere einen mehrschichtigen flexiblen Bremsschlauch, bereitzustellen, der sich durch eine verbesserte Haftung der einzelnen Schichten, insbesondere der Haftung zwischen einer Festigkeitsträgerschicht und einer Schicht auf
15 Basis wenigstens eines Elastomers auszeichnet und die Anforderungen der gültigen Prüfnormen erfüllt.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, dass der mehrschichtige flexible Schlauch wenigstens folgende Schichten aufweist:

20

- eine einlagige oder mehrlagige Außenschicht auf Basis wenigstens eines Elastomers und
- wenigstens eine einlagige oder mehrlagige textile Festigkeitsträgerschicht und
- wenigstens eine einlagige oder mehrlagige Haftschiht, wobei die Haftschiht als Haftmittel wenigstens ein Zink(II)salz der Acrylsäure und / oder wenigstens ein Zink(II)salz der Methacrylsäure und / oder wenigstens ein Zink(II)salz der
25 Monomethacrylsäure enthält und
- eine einlagige oder mehrlagige Innenschicht auf Basis wenigstens eines Elastomers.

25

Es hat sich gezeigt, dass durch eine Haftschiht mit wenigstens einem Zink(II)salz der genannten Säuren die Haftung zwischen den Schichten deutlich verbessert wird, und die
30 Anforderungen an die dynamische Leistungsfähigkeit erfüllt werden.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform kann somit auf die Verwendung von RF-Systemen in der Haftschrift teilweise oder vollständig verzichtet werden. Die Menge an RF-Systemen in der Haftschrift beträgt besonders bevorzugt 0 phr.

- 5 Die Außenschicht und die Innenschicht können hinsichtlich ihrer quantitativen und / oder qualitativen Zusammensetzung gleich oder verschieden voneinander sein. Sie können jeweils einlagig oder mehrlagig ausgebildet sein.

Zur Erzielung der höchst möglichen Flexibilität sind beide Schichten auf der Basis wenigstens eines Elastomers und weiterer Mischungsingredienzien aufgebaut. Bei dem

- 10 Elastomer kann es sich um Kautschuke und / oder um thermoplastische Elastomere handeln, die alleine oder in Kombination verwendet werden können.

Als Kautschukkomponenten sind insbesondere zu nennen: Ethylen-Propylen-Mischpolymerisat (EPM), Ethylen-Propylen-Dien-Mischpolymerisat (EPDM), Nitrilkautschuk (NBR), (teil)hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR), Fluor-Kautschuk (FPM
15 bzw. FKM), Chloropren-Kautschuk (CR), Naturkautschuk (NR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Isopren-Kautschuk (IR), Butylkautschuk (IIR), Brombutylkautschuk (BIIR), Chlorbutylkautschuk (CIIR), Butadien-Kautschuk (BR), Chloriertes Polyethylen (CM), Chlorsulfoniertes Polyethylen (CSM), Polyepichlorhydrin (ECO), Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVA), Acrylat-Kautschuk (ACM), Siliconkautschuk (MVQ),
20 Fluorierter Methylsilikonkautschuk (MFQ), Perfluorkautschuk (FFPM oder FFKM), Polyurethan (PU). Von besonderer Bedeutung sind EPM bzw. EPDM, da diese eine besonders gute Beständigkeit gegenüber der Bremsflüssigkeit besitzen.

- Die Mischungsingredienzien umfassen wenigstens einen Vernetzer oder ein
25 Vernetzersystem.

Weitere Mischungsingredienzien sind zumeist noch ein Füllstoff und/oder ein Verarbeitungshilfsmittel und/oder ein Weichmacher und/oder ein Alterungsschutzmittel sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe (z.B. Fasern, Farbpigmente). Auch hier wird diesbezüglich auf den allgemeinen Stand der Kautschukmischungs-technologie verwiesen.

- Die Festigkeitsträgerschicht kann ein- oder mehrlagig ausgebildet sein. Als Materialien für die textile Festigkeitsträgerschicht können alle der fachkundigen bekannten und geeigneten Materialien verwendet werden, die bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus: Polyamid (PA), z.B. PA6, PA6.6, PA11, PA12, PA6.10, PA6.12, und / oder
- 5 Copolyamide und / oder Polyester (PES) und / oder Rayon und / oder Polyethylenterephthalat (PET) und / oder Polyethylennaphthalat (PEN) und / oder Polybutylenterephthalat (PBT) und / oder Polycarbonat (PC) und / oder ungesättigtes Polyesterharz (UP) und / oder Poly(1,4-cyclohexandimethylenterephthalat) (PCDT) und / oder Baumwolle und / oder Zellwolle und / oder Polyvinylalkohol (PVAL) und / oder
- 10 Polyoxibenzonaphthoat und / oder Polyvinylacetal (PVA) und / oder Polyetheretherketon (PEEK) und / oder Polyethylen-2,6-naphthalat (PEN) und / oder Polyphenylen und / oder Polyphenylenoxid (PPO) und / oder Polyphenylsulfid (PPS) und / oder Polphenylenether und / oder Polybenzoxazol (PBO) und / oder Polyoxadiazol (POD) und / oder Polyetherimid (PEI) und / oder m-Aramid und / oder p-Aramid und / oder Glas und / oder
- 15 Basalt und / oder Metall und / oder Carbon und / oder Keramik und / oder Kohlenstoff und / oder Wolle und / oder Baumwolle und / oder Polypropylen und / oder Melamin und / oder modifizierte Viskose und / oder Gestein und / oder hochkristalline Polymerfasern und / oder Fluorpolymere, wie bspw. Fluorsilikon, Polytetrafluorethylen (PTFE) und Perfluorethylenpropylen (FEP), und / oder Fluor-Copolymere, wie bspw.
- 20 Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (VDF/HFP), Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen-co-tetrafluorethylen) (TFB), Poly(vinylidenfluorid-co-tetrafluorethylen-co-perfluormethylvinylether) (VDF/TFE/PMVE), Poly(tetrafluorethylen-co-propylen) (TFE/P) und Poly(vinylidenfluorid-co-chlortrifluorethylen) (VDF/CTFE).
- Die Materialien für die Festigkeitsträgerschicht können hierbei alleine oder in
- 25 Kombination verwendet werden, d.h. es sind auch so genannte Hybridsysteme möglich. Insbesondere für Bremsschläuche werden bevorzugt Materialien mit besonders guter dynamischer Leistungsfähigkeit alleine oder in Kombination eingesetzt, die gleichzeitig eine geringe Volumenzunahme zeigen, wie bspw. PVAL oder Rayon oder PES oder Aramid.
- 30 Die textile Festigkeitsträgerschicht kann hierbei noch mit wenigstens einem Haftvermittler ausgestattet, z. Bsp. einem haftvermittelnden Dip, sein. Im Rahmen der vorliegenden

Erfindung ist es allerdings bevorzugt, wenn die textile Festigkeitsträgerschicht frei von einer haftvermittelnden Ausstattung, insbesondere frei von RF-Systemen, ist, d.h. die Menge an Haftvermittler, insbesondere RF-Systemen, in der textilen Festigkeitsträgerschicht 0 phr beträgt.

- 5 Die Festigkeitsträgerschicht kann ein Gewebe, Gewirk, Geflecht oder Gestrick sein.

Erfindungswesentlich ist es, dass der Schlauch wenigstens eine ein- oder mehrlagige Haftschrift enthält, wobei die Haftschrift als Haftvermittler wenigstens ein Zink(II)salz der Acrylsäure und / oder wenigstens ein Zink(II)salz der Methacrylsäure und / oder wenigstens ein Zink(II)salz der Monomethacrylsäure enthält.

10

Die Gesamtmenge der genannten Haftvermittler, welche alleine oder in Kombination verwendet werden können, beträgt bevorzugt 10 bis 100 phr, besonders bevorzugt 20 bis 80 phr und ganz besonders bevorzugt 20 bis 50 phr.

- 15 Die Zusammensetzung der Haftschrift ist bevorzugt hinsichtlich ihrer qualitativen und / oder quantitativen Bestandteile, insbesondere hinsichtlich der Art und der Menge Kautschuk, Füllstoff und Vernetzungsmittel, mit Ausnahme der genannten Haftvermittler und der für eine peroxidische Vernetzung benötigten Coagenzien, gleich. Hierdurch wird die Komplexität während der Herstellung des Schlauches weiter verringert.

20

Bevorzugt enthält die Haftschrift wenigstens ein Peroxid als Vulkanisationsmittel. Insbesondere durch die Kombination der genannten Haftmittel und des Peroxids realisiert sich ein zusätzliches Acrylat-Polymer-Netzwerk, welches an die textilen Festigkeitsträger anbindet. Dieses Netzwerk verfügt neben den starren kovalenten Bindungen auch über flexible ionische Bindungen und garantiert somit die dynamische Leistungsfähigkeit des Schlauches.

25

Die Gesamtmenge an Peroxid beträgt bevorzugt 3 bis 7 phr, besonders bevorzugt 3 bis 6 ph, ganz besonders bevorzugt 4 bis 5 phr.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Haftschrift noch wenigstens einen Füllstoff. Hierbei kann es sich um alle der fachkundigen Person bekannten Füllstoffe

handeln, wie bspw. Ruß, Graphit, Kohlenstoffnanoröhren (CNT), Kieselsäure, Calcium- und Aluminiumsilikate, Kieselgur, Kaolin, Kalkstein, Zeolithe, Cyclodextrine, Feldspat und/oder Talkum Kreide, Tonerde-Gel, Fasern (Kurz- und Langfasern, Glas-, Kohle-, Aramidfasern), Whisker (Aluminiumoxid, Siliziumcarbid), Glimmer, Magnetit, Zinkoxid, Kern/Mantel-Füllstoffe, Asphalt, Hartgummistaub, Chloride, Carbonate, Sulfate, Oxide und Hydroxide von Alkali- und Erdalkalimetallen, $\text{Al}(\text{OH})_3$, PVC, Polymerpulver (z.B. PE oder PTFE-Pulver), Faktis, anorganische und organische Pigmente, organische oder anorganische Säuren, Glaskugeln, Holzmehl, Nussschalenmehl, handeln, die jeweils alleine oder in Kombination verwendet werden können. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Verwendung von Kreide zu einer verbesserten Haftung führt und dass hierbei gleichzeitig auf den Einsatz von Lösemitteln teilweise oder ganz verzichtet werden kann.

Die Haftmischung kann während der Herstellung des Schlauches als extrudierte oder coextrudierte Schicht, als Kalanderplatte oder in Form einer Gummilösung aufgebracht werden.

Der Schlauch kann des Weiteren zusätzlich noch wenigstens eine weitere Zwischenschicht, bevorzugt auf der Basis wenigstens eines Kautschuks enthalten.

20

Der Schlauch kann vorzugsweise ein Bremsschlauch, Kupplungsschlauch, Kühlwasserschlauch, Zapfschlauch, Betankungsschlauch, Chemieschlauch, beheizbarer Schlauch, Trinkwasserschlauch, Lebensmittelschlauch, Krümmerschlauch, Kraftstoffschlauch, Offshore- und Marine-Schlauch, Bunkerschlauch, Klimaschlauch oder Farbspritzschlauch sein.

25

Die Erfindung soll nun anhand von Vergleichs- und Ausführungsbeispielen, die in den Tabellen 1a und 1b zusammengefasst sind, näher erläutert werden.

Tabelle 1a zeigt hierbei die Ergebnisse des T-Tests anhand einer Konzentrationsreihe mit Zinkdiacrylat (ZDA) im Labormaßstab.

30

Hierbei wurde eine Haftschrift auf der Basis eines EPDM-Kautschuks und mit jeweils unterschiedlichen ZDA-Mengen, auf einen textilen Festigkeitsträger aus PVAL aufgebracht. Der textile Festigkeitsträger ist hierbei einmal mit einem RF-System Dip ausgestattet und enthält einmal keinen RF-System Dip.

5

Der sogenannte T-Test gemäß ASTM D2229 ist hierbei ein Haftungstest zwischen textiler Festigkeitsträgereinlage und Kautschukmischung. Beim T-Test wird die statische Haftung ermittelt. Hierbei werden die zu prüfenden Fäden in eine Gummimatrix eingelegt, welche anschließend unter Druck- und Temperatureinfluss vulkanisiert wird. Die in einem Winkel von 90° zum Herausziehen des Fadens aus dem Gummi benötigte Kraft wird gemessen und üblicherweise in Newton angegeben, wobei die Breite des Vulkanisationsblocks je nach Fadenstärke 5 bzw. 10 mm beträgt.

10

Die aufgeführten Werte sind auf eine Haftschrift ohne ZDA aufgebracht auf einen PVAL-Festigkeitsträger mit RF-Dip normiert. Werte größer 100% stellen somit eine verbesserte Haftung dar.

15

Tabelle 1b zeigt die Trennkraft ermittelt anhand der Weiterreißfestigkeit [N/mm] zwischen einer Festigkeitsträgerschicht aus PVAL und der Haftschrift an einem Schlauch mit einer Außenschicht und einer Innenschicht jeweils aus einer Kautschukmischung auf der Basis von EPDM nach einer Wärmealterung bei 120°C. Die Werte in einer Zeile sind hierbei auf die frische Trennkraft normiert.

20

25

30

ZDA [phr]	PVAL Ohne RF-Dip [%]	PVAL Mit RF-Dip [%]
0	57	100
5	91	104
10	113	100
20	132	104
30	132	111
40	119	117
50	134	128
75	111	121
100	113	96

Tabelle 1a

5

ZDA [phr]	PVAL RF- Dip	Trennkraft	Trennkraft	Trennkraft	Trennkraft
		frisch	Nach 166 h	Nach 500 h	Nach 1.000 h
		[%]	[%]	[%]	[%]
0	Ja	100	125	138	98
50	Ja	100	129	139	126
50	nein	100	129	142	204

Tabelle 2b

10

Patentansprüche

1. Mehrschichtiger flexibler Schlauch, **dadurch gekennzeichnet, dass** er wenigstens folgenden Schichtenaufbau aufweist:
 - 5 – eine einlagige oder mehrlagige Außenschicht auf Basis wenigstens eines Elastomers und
 - wenigstens eine einlagige oder mehrlagige textile Festigkeitsträgerschicht und
 - wenigstens eine einlagige oder mehrlagige Haftschrift, wobei die Haftschrift als Haftmittel wenigstens ein Zink(II)salz der Acrylsäure und / oder wenigstens ein
10 Zink(II)salz der Methacrylsäure und / oder wenigstens ein Zink(II)salz der Monomethacrylsäure enthält und
 - eine einlagige oder mehrlagige Innenschicht auf Basis wenigstens eines Elastomers.

2. Mehrschichtiger flexibler Schlauch nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass**
15 die Außenschicht auf Basis wenigstens eines EPM- oder EPDM-Kautschuks ist.

3. Mehrschichtiger flexibler Schlauch nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Innenschicht auf Basis wenigstens eines EPM- oder EPDM-Kautschuks ist.
20

4. Mehrschichtiger flexibler Schlauch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die einlagige oder mehrlagige textile Festigkeitsträgerschicht aus Rayon, PVAl, Aramid, Polyamid oder einer Hybridvariante der genannten
25 Materialien besteht.

5. Mehrschichtiger flexibler Schlauch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** er ein Bremsschlauch ist.
30

ContiTech Schlauch GmbH**2016703897**

5

11.09.2017**Zusammenfassung****Mehrschichtiger flexibler Schlauch**

10

Die Erfindung betrifft einen mehrschichtigen flexiblen Schlauch, insbesondere einen mehrschichtigen flexiblen Bremsschlauch.

Der Schlauch weist folgenden Schichtenaufbau auf:

15

- eine einlagige oder mehrlagige Außenschicht auf Basis wenigstens eines Elastomers und
- wenigstens eine einlagige oder mehrlagige textile Festigkeitsträgerschicht und
- wenigstens eine einlagige oder mehrlagige Haftschrift, wobei die Haftschrift als Haftmittel wenigstens ein Zink(II)salz der Acrylsäure und / oder wenigstens ein Zink(II)salz der Methacrylsäure und / oder wenigstens ein Zink(II)salz der Monomethacrylsäure enthält und
- eine einlagige oder mehrlagige Innenschicht auf Basis wenigstens eines Elastomers.

20

25