



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 04 591 T2** 2006.03.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 453 898 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 04 591.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/13855**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 804 579.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/050172**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.12.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **08.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 3/04** (2006.01)

F16L 11/127 (2006.01)

B23B 27/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10161406 13.12.2001 DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR**

(73) Patentinhaber:

Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling, DE

(72) Erfinder:

ROHDE, Wolfgang, 67346 Speyer, DE

(54) Bezeichnung: **ELEKTRISCH LEITFÄHIGE POLYOLEFINE, ENTHALTEND EINEN LEITRUSS MIT HOHER IODADSORPTION**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von polyolefinhaltigen ein- oder mehrschichtigen Hohlkörpern, insbesondere von Kunststoffkraftstoffbehältern, durch Einbringen eines Leitrußes bestimmter spezifischer Iodadsorption vor einer optionalen Oberflächenbehandlung.

[0002] Bei Leitungssystemen oder Behältern, in denen brennbare Flüssigkeiten transportiert werden, wie z.B. Kraftstoffleitungssystemen für Fahrzeuge oder Flugzeuge oder Tankstellenversorgungsleitungen oder Kraftstoffbehälter, wird zunehmend der Werkstoff Metall durch geeignete Thermoplaste substituiert. Hierbei ergeben sich Einsparungen beim Gewicht und den Herstellungskosten, man handelt sich aber den Nachteil potentiell möglicher elektrostatischer Aufladung ein. Polyolefine, unter ihnen bevorzugt Polyethylen (PE), insbesondere hochdichtes Polyethylen (HD-PE) eignen sich hervorragend zum Extrusionsblasformen von Hohlkörpern. Eine besondere Anwendung derartiger Hohlkörper sind die Lagerung und der Transport flüssiger Gefahrstoffe. Eine weitere Anwendung ist der Kunststoffkraftstoffbehälter (KKB), der in Automobilen für die raum- und gewichtssparende Bevorratung des flüssigen Otto- oder Dieselmotorkraftstoffs eingesetzt wird. Aus Sicherheitsgründen werden an derartige Hohlkörper hohe Anforderungen insbesondere an ihre Bruchfestigkeit, Schlagzähigkeit, Brandfestigkeit und elektrischen Eigenschaften gestellt.

[0003] Aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit von Kunststoffleitungen können sich darin fließende Kraftstoffe und/oder Flüssigkeiten elektrostatisch aufladen. Kommt es zu einer Funkenentladung, kann es in Gegenwart von Luft zu einer Entzündung der brennbaren Flüssigkeit kommen. Aus diesem Grund müssen z.B. Tankeinfüllrohre, in denen entzündliche Kraftstoff/Luftgemische auftreten können, eine ausreichende elektrische Ableitfähigkeit besitzen, um Funkenentladungen sicher zu vermeiden. Hierzu können die Tankeinfüllrohre aus Metall gefertigt werden, oder durch ein metallisches Einbauteil, beispielsweise eine Spule, die elektrisch leitend mit der Fahrzeugkarosserie verbunden ist, ausgestattet werden.

[0004] Beispielsweise wird in der DE-C1-4025301 eine antistatische Kraftstoffleitung für Kraftfahrzeuge beschrieben, die aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymerschichten aufgebaut worden ist, wobei mindestens eine der Schichten mit elektrisch leitenden Additiven wie Leitruß modifiziert ist. Angaben zur spezifischen Iodadsorption des Leitrußes sind dieser Schrift nicht zu entnehmen.

[0005] Leitruße können eine nachteilige katalytische Aktivität besitzen. Die damit ausgerüsteten Artikel weisen nach Lagerung in peroxidhaltigen Kraftstoffen bereits nach relativ kurzer Zeit eine gravierende Verschlechterung der Kälteschlagzähigkeit auf. Als weiteres Problem hat sich herausgestellt, dass derartige Artikel, insbesondere Leitungen oder Rohre, unter Wärmeeinwirkung wie z.B. unter der Motorhaube, deutlich schneller altern und somit verspröden. Zur Lösung dieses Problems schlägt die DE-A-19854189 einen Kunststoffartikel vor, der zumindest in einem Teilbereich aus einer thermoplastischen, Polyamid enthaltenden Formmasse besteht, die 3 bis 30 Gew.-% eines Leitrußes enthält, wobei der Leitruß durch folgende Parameter charakterisiert ist: a) DBP-Absorption von 100-300 ml/100 g; b) spezifische Oberfläche von 30-180 m²/g; c) Aschegehalt von weniger als 0,1 Gew.-% und d) Gritanteil von maximal 25 ppm. Hierdurch wird eine verbesserte Wärmealterungsbeständigkeit sowie eine verbesserte Beständigkeit gegenüber peroxidhaltigen Kraftstoffen erreicht. Diese Schrift befaßt sich nicht mit elektrisch leitfähigen Polyolefinen.

[0006] Ein weiteres Problem besteht bei den KKB darin, dass aus ökologischen Gründen die Anforderungen an die Dichtigkeit und Permeabilität der Behälter und ihrer Zuleitungen immer weiter steigen, um automobiler Verdunstungsemissionen zu vermeiden. Die Permeabilität eines KKB kann bei vorgegebener Gestalt durch Erhöhung der Behälterwanddicke verringert werden. Dies hat aber ein unerwünschtes, höheres Gewicht des KKB zur Folge. Es kann sogar einen negativen Einfluß auf das Bruchverhalten haben, da sich Spannungen lokal stärker konzentrieren. Außerdem steigen mit dem erhöhten Materialverbrauch und den durch die höhere Wanddicke längeren Abkühlzeiten beim Blasformen die Herstellkosten an.

[0007] Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Dichtigkeit von Hohlkörpern aus Polyethylen zu verbessern. Im Stand der Technik wird hierzu beispielsweise vorgeschlagen, die Behälter aus mehreren Materialschichten zu coextrudieren, wobei Barrierschichten in den Behälter eingebaut werden, die die Permeation des Kraftstoffs verhindern. Dies hat allerdings einen erhöhten Aufwand bei der Fertigkeit der KKB zur Folge. Ein weiteres Verfahren, das angewandt wird, ist die Oberflächenbehandlung durch Fluorierung. Dieses Verfahren ist heute zu Permeationsverminderung und Oberflächenvergütung von Polyolefinen weit verbreitet.

[0008] Allerdings liegt ein Problem der Fluorierung darin, dass die elektrische Leitfähigkeit von elektrisch leit-

fähigen Polyethylenen hierdurch erheblich vermindert werden kann.

[0009] Es besteht daher weiterhin Bedarf, die elektrischen Eigenschaften permeationsverminderter Behälter aus Polyolefinen zu verbessern bzw. die Permeabilität elektrisch leitfähiger Behälter aus diesen Materialien zu verbessern.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine einfache Methode zu finden, die elektrischen Eigenschaften eines polyethylenhaltigen Artikels, vorzugsweise eines Hohlkörpers, so zu verbessern, dass er auch nach einer späteren Oberflächenvergütung den hohen Anforderungen an seine elektrischen Eigenschaften genügt.

[0011] Es wurde nun gefunden, dass der Einsatz eines Leitrusses mit hoher spezifischer Oberfläche Polyolefinen vorteilhafte elektrische Eigenschaften verleiht, welche auch nach einer nachfolgenden Oberflächenvergütung erhalten bleiben.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein elektrisch leitfähiges Polyolefin, enthaltend einen Leitruss, wobei der Leitruss eine spezifische Iodadsorption von mindestens 1080 mg/g aufweist sowie Artikel, wie Hohlkörper, Behälter, Rohre und/oder Schläuche, insbesondere Kraftstoffbehälter, Kraftstoffrohre und/oder Kraftstoffschläuche, wobei diese vorgenannten Artikel, insbesondere Hohlkörper, vorzugsweise als ganzes, Teile davon und/oder mindestens in einer Wandschicht, ein erfindungsgemäßes elektrisch leitfähiges Polyolefin umfassen.

[0013] Diese elektrisch leitend ausgerüsteten erfindungsgemäßen Thermoplaste sind besonders zur Herstellung von Tankeinfüllrohren geeignet, da hierbei die Vorteile dieser Werkstoffgattung, wie geringes Gewicht, leichte Verarbeitbarkeit, vielseitige Formgebung, vorteilhaft genutzt werden können.

[0014] Hohlkörper im Sinne dieser Erfindung umfassen vorzugsweise Behälter, insbesondere Kraftstoffbehälter, wie Kraftstofftanks und Kraftstoffkanister. Allgemein sind Hohlkörper im Sinne dieser Erfindung insbesondere alle Behälter zur Aufnahme von Lösemitteln, beispielsweise brennbaren Lösemitteln, Kraftstoffen, organischen Lösemitteln, wassergefährdenden Stoffen, gesundheitsgefährdenden Stoffen, Flüssigkeiten, Alkoholen, Kohlenstoffen, Wasser, wässrigen Flüssigkeiten, Gelen, festen Stoffen, Granulaten, Pulvern, Gasen, Inertgasen, und dergleichen.

[0015] Bevorzugt umfaßt die Artikelwand, insbesondere Hohlkörperwand, mehrere Schichten, vorzugsweise 1–10 Schichten, weiter bevorzugt 2–8 Schichten, besonders bevorzugt 3–6 Schichten und am meisten bevorzugt 4–5 Schichten.

[0016] Als erfindungsgemäße Hohlkörper sind sowohl geschlossene als auch offene Behälter, d.h. Behälter mit wenigstens einer Öffnung, vorzugsweise zwei Öffnungen, geeignet.

[0017] Die Hohlkörper, vorzugsweise Behälter, können mit wenigstens einem Verschlusselement ausgestattet sein. Weiterhin können die Hohlkörper, vorzugsweise Behälter, mit wenigstens einer Kraftstoffleitung in Verbindung stehen.

[0018] Die spezifische Oberfläche der erfindungsgemäß eingesetzten Leitrüsse kann dabei beispielsweise über Stickstoffadsorption gemäß ASTM D3037 gemessen werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird als Meßverfahren für die spezifische Oberfläche die Iodadsorption gemäß ASTM 4607 genutzt, wobei die Menge an adsorbierten Iod in mg proportional der spezifischen Oberfläche ist.

[0019] Bevorzugt eingesetzte Leitrüsse besitzen eine noch höhere spezifische Oberfläche, so dass erfindungsgemäße elektrisch leitfähige Polyolefine bevorzugt sind, bei denen der Leitruss eine spezifische Iodadsorption von mindestens 1080 mg/g, vorzugsweise von mindestens 1100 mg/g, besonders bevorzugt von mindestens 1125 mg/g und insbesondere von mindestens 1150 mg/g aufweist.

[0020] Der erfindungsgemäß verwendete Leitruss ist ein Spezialtyp, der sich von den üblichen Leitrüssen durch die hohe spezifische Oberfläche unterscheidet. Ein typischer handelsüblicher EC-Russ („extraconductive black“) weist beispielsweise eine spezifische Iodadsorption von 1000 mg/g und einen Aschegehalt von 0,7 Gew.-% auf.

[0021] Die erfindungsgemäß verwendeten Rüsse können beispielsweise nach dem MMM-Verfahren erhalten

werden. Das MMM-Verfahren basiert auf der partiellen Verbrennung von Öl (N. Probst, H. Smet, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 7-8/95, S. 509–511; N. Probst, H. Smet, GAK 11/96 (Jahrgang 49), S. 900–905); entsprechende Produkte sind im Handel erhältlich.

[0022] Der Leitruß kann je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil der elektrisch leitfähigen Polyolefine in variierenden Mengen eingesetzt werden. Hier sind erfindungsgemäße elektrisch leitfähige Polyolefine bevorzugt, die den Leitruß in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 9 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das leitfähige Polyolefin, enthalten.

[0023] „Elektrisch leitfähiges Polyolefin“ als Bezugsgröße bedeutet dabei die Mischung aus Leitruß und Polyolefin sowie gegebenenfalls eingesetzten weiteren Additiven. Ein aus diesem elektrisch leitfähigen Polyolefin gefertigter Artikel wie Hohlkörper, Behälter, Schläuche oder Rohre, weist demnach bezogen auf sein Gewicht vorzugsweise die vorstehend genannten Gehalte an Leitruß auf.

[0024] Als Polyolefin kommen Homopolymere und Copolymere von alpha-Olefinen mit 2 bis 12 C-Atomen infrage, beispielsweise von Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen. Weiterhin geeignet sind Copolymere und Terpolymere, die zusätzlich zu diesen Monomeren weitere Monomere, insbesondere Diene, enthalten, wie beispielsweise Ethylenbornbornen, Cyclopentadien oder Butadien. Auch Copolymere von alpha-Olefinen mit polaren Comonomeren, wie Vinylacetat, Acrylsäure oder Acrylsäureester sind als Werkstoffe geeignet oder können den unpolaren Polyolefinen als Blendkomponente zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften zugesetzt werden.

[0025] Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen und/oder Copolymere von Ethen mit Propen, 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen. Grundsätzlich kann hiervon jeder handelsübliche Typ eingesetzt werden. So kommen beispielsweise infrage: lineares Polyethylen hoher, mittlerer oder niedriger Dichte, LDPE, Ethylencopolymere mit kleineren Mengen (bis maximal ca. 40 Gew.-%) an Comonomeren wie Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Styrol, Vinylalkohol, Acrylsäure, Glycidylmethacrylat o.ä., isotaktisches oder ataktisches Homopolypropylen, Randomcopolymere von Propen mit Ethen und/oder 1-Buten, Ethylen-Propylen-Blockcopolymere und dergleichen mehr. Derartige Polyolefine können auch eine Schlagzähkomponente wie z.B. EPM- oder EPDM-Kautschuk oder SEBS enthalten. Darüber hinaus können sie auch, dem Stand der Technik entsprechend, funktionelle Monomere wie Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure oder Vinyltrimethoxysilan aufgepfropft enthalten.

[0026] Bevorzugt sollte der Comonomeren-Gehalt der Ethylencopolymere 1 mol-% der Gesamtmenge eingesetzter Monomere nicht überschreiten. Bevorzugte Comonomere sind 1-Olefine, besonders bevorzugte Comonomere sind 1-Buten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen und 1-Octen. Weiterhin kann es sich bei dem Polyethylen auch um ein Blend aus zwei oder mehr Polyethylen-Komponenten handeln. Die Ethylenhomo- oder -copolymere können weiterhin übliche Zusatzstoffe und Hilfsmittel, wie z.B. Stabilisatoren gegen schädliche Verarbeitungseinflüsse, gegen Wärmeoxidation, Alterung oder UV-Einfluss sowie Farbstoffe, organische und anorganische Pigmente bzw. Pigmentzubereitungen wie bspw. Rußdispersionen in Polyethylen, Antistatika, Wachse oder spezielle niedermolekulare Schmiermittel enthalten. Die Menge an Zusatzstoffen und Hilfsmitteln sollte aber 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Materials, bevorzugt 5 Gew.-%, nicht überschreiten.

[0027] Besonders bevorzugt eignen sich als erfindungsgemäße elektrisch leitfähige Polyolefine Polyethylen, insbesondere mit Polyethylen, das vor dem Vermischen eine Dichte von 0,94 bis 0,96 g/cm³ (HDPE), bevorzugt eine Dichte von 0,942 bis 0,95 g/cm³ hat.

[0028] Besonders bevorzugte erfindungsgemäß geeignete Polyethylen-Polymere weisen vor dem Vermischen mit dem Leitruß bestimmte physikalische Eigenschaften auf, die weiter unten ausführlich beschrieben werden.

[0029] Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Polyolefine ist dabei, dass sie ihre vorteilhaften elektrischen Eigenschaften auch bei einer Oberflächenbehandlung, insbesondere einer Fluorierung, nicht verlieren. Erfindungsgemäße oberflächenbehandelte, insbesondere fluorierte, elektrisch leitfähige Polyolefine und Artikel hieraus sind weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung. Der erfindungsgemäße Artikel ist bevorzugt so geformt, dass ein gasförmiges, flüssiges oder disperses Medium durch ihn durchgeleitet oder in ihm gelagert werden kann. Vorzugsweise ist er eine Komponente eines lösemittel- oder kraftstoffführenden Systems, beispielsweise im Kraftfahrzeugsektor, im Flugzeugbau oder in der petrochemischen Industrie. Bevorzugt weist solch ein Artikel eine solche Gestalt auf, dass er für die Lagerung und den Transport von flüssigen Gefahrstoffen, insbesondere von brennbaren, flüssigen Gefahrstoffen eingesetzt werden kann. Beispielfhaft

seien Tankstellenversorgungsleitungen, Einfüllstutzen, Kraftstofftanks, Entgasungsleitungen, Kraftstoffleitungen, Quickconnectoren, Kraftstofffiltergehäuse, Leitungen für Brems-, Kühl- oder Hydraulikflüssigkeiten, Chemikalienflaschen, Transportbehälter (IBC), Fässer, Tanks oder Kanister genannt. Besonders bevorzugt handelt es sich um Kunststoffkraftstoffbehälter (KKB) und Tankeinfüllrohre. Die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Polyolefine lassen sich zu diesen unterschiedlichen Artikeln, insbesondere zu Automobil-Kraftstofftanks und -Einfüllrohren, verarbeiten, wobei die gängigen Methoden der Kunststoffverarbeitung genutzt werden können.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Artikeln aus elektrisch leitfähigen Polyolefinen durch Vermischen einer Schmelze des Polyolefins mit einem Leiter und nachfolgendes formgebendes Verarbeiten, wobei der Leiter eine spezifische Iodadsorption von mindestens 1080 mg/g aufweist.

[0031] Bezüglich bevorzugter spezifischer Iodadsorption des eingesetzten Leiters und bezüglich der Mengen, in denen dieser vorzugsweise eingesetzt wird, kann auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden.

[0032] Wie bereits vorstehend erwähnt, läßt sich als Polyolefin bevorzugt Polyethylen (PE), insbesondere HDPE, erfindungsgemäß ausrüsten. Besonders bevorzugte Polyethylen-Typen besitzen vor dem Vermischen mit dem Leiter bestimmte physikalische Eigenschaften. So sind erfindungsgemäß Verfahren bevorzugt, bei denen das mit dem Leiter zu vermischende Polyolefin eine Schmelze-Fließrate HLMFR 190/21,6 von 0,5 bis 500 g/10 min, vorzugsweise von 2 bis 100 g/10 min, insbesondere von 3 bis 20 g/10 min, aufweist. Die Schmelze-Fließrate HLMFR 190/21,6 [in g/10 min] läßt sich dabei gemäß ISO 1133 bestimmen. Bevorzugt besitzt das Polyethylen ein Gewichtsmittel der molaren Masse von 200 bis 800 kg/mol und eine Uneinheitlichkeit Mw/Mn von 5 bis 80.

[0033] Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß solche Verfahren, bei denen das mit dem Leiter zu vermischende Polyolefin eine Dichte von 0,8 bis 0,97, vorzugsweise von 0,85 bis 0,96 und insbesondere von 0,94 bis 0,955 g/cm³ aufweist. Die Dichte kann dabei [in g/cm³] nach ISO 1183 bestimmt werden.

[0034] Die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Polyolefine lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Schmelzemischen der jeweiligen Komponenten und nachfolgendes formgebendes Verarbeiten herstellen. Das Vermischen der zwei zwingend anwesenden Inhaltsstoffe Polyolefin und Leiter sowie gegebenenfalls weiterer optionaler Inhaltsstoffe erfolgt auf übliche Weise in geeigneten Mischaggregaten. Beispiele für derartige Mischaggregate sind Ein- oder Doppelschneckenextruder bzw. Knetter, Ko-Knetter, kontinuierliche Knetter und kontinuierliche Ko-Knetter, mit axial oszillierender Schnecke (Buss Ko-Knetter). Die Schneckenkonfiguration der Geräte kann vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften gewählt werden.

[0035] Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dabei dadurch gekennzeichnet, dass das Vermischen der Polyolefinschmelze mit dem Leiter in einem Knetter oder einem Extruder, vorzugsweise einem dichtkämmernden Doppelschneckenextruder, erfolgt.

[0036] Der erfindungsgemäße Artikel wird aus der Schmelze, die das Polyolefin und den Leiter umfaßt, nach üblichen Methoden der Kunststoffverarbeitung hergestellt; je nach Ausführung beispielsweise durch Spritzgießen (Quickconnector), Extrusion (einschichtiges Rohr), Coextrusion (Mehrschichtrohr), Blasformen (Kraftstofftank) oder 3D-Blasformen (Tankeinfüllrohr). Mit diesen Methoden ist der Fachmann vertraut, so dass sie hier nicht näher erläutert werden müssen. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die formgebende Verarbeitung durch Blasformen oder 3D-Blasformen erfolgt.

[0037] Die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Polyolefine weisen vorteilhafte elektrische Eigenschaften auf, die auch durch eine Oberflächenbehandlung, insbesondere Fluorierung, nicht verloren gehen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann daher um einen weiteren Schritt ergänzt werden, in dem erfindungsgemäß hergestellte Artikel oberflächenvergütet werden. Solche Oberflächenveredelungsschritte umfassen dem Fachmann bekannte Techniken wie beispielsweise Fluorierung, Sulfonierung, Plasmapolymersation oder Oberflächenlackierung.

[0038] Besonders bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Verfahren, bei denen der Artikel nach der formgebenden Verarbeitung oberflächenbehandelt, insbesondere oberflächlich fluoriert, wird. Die Fluorierung erfolgt dabei „in-line“ während des Herstellprozesses oder wird als Offline-Fluorierung durchgeführt. Bevorzugt ist die Offline-Fluorierung, hierbei wird der Tank (oder ein anderer Artikel) in der Fluorierungskammer mit Fluor be-

gast, wobei vorzugsweise Fluor-Oberflächenbelegungsgrade von 10 bis 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ erzielt werden.

[0039] Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen den Gegenstand der Erfindung ohne ihn einzuschränken.

Beispiele und Vergleichsversuche

Beispiel E1 bis E3 (erfindungsgemäß) und Vergleichsversuche V1 bis V3

[0040] Für die Beispiele wurde Lupolen® 4261 A (Dichte = 0,945 g/cm^3 ; MFR 190/21,6 = 6,0 $\text{g}/10 \text{ min}$) auf übliche Weise durch Schmelzemischen in einem diskontinuierlich arbeitenden Banbury-Knetter mit Leitruß versetzt. Für die erfindungsgemäßen Beispiele E1 bis E3 wurde der Leitruß Printex® XE2 B (Fa. Degussa-Hüls, spezifische Iodadsorption: 1150 mg/m^2) eingesetzt, für die Vergleichsbeispiele V1 bis V3 der Leitruß Printex® XE2 (Fa. Degussa-Hüls, spezifische Iodadsorption: 1075 mg/m^2). Der Leitrußgehalt der Mischungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele betrug jeweils 9,5 Gew.-%, bezogen auf die Mischung.

[0041] Aus dieser Schmelze wurden Rundboden-Testflaschen mit 300 ml Inhalt auf einer Krupp-Kautex-Blasformanlage V8 hergestellt. Die Wanddicke der Flaschen betrug 0,8 mm. Die Flaschen wurden nachfolgend einer sogenannten Offline-Fluorierung unterzogen, wobei unterschiedliche Verweilzeiten in der Fluorierungskammer zu unterschiedlichen Fluor-Oberflächenbelegungen führten. Die elektrischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstände wurden in Anlehnung an die ICE 93 DIN/CDE 0303 gemessen, wobei der Oberflächenwiderstand ohne das Anbringen einer Gegenelektrode bestimmt wurde. Die Messung der Fluor-Oberflächenbelegung erfolgte durch Pyrolyse definierter Probenabschnitte, Auffangen des dabei entstandenen Fluorwasserstoffs und anschließende maßanalytische Bestimmung des entstandenen Fluorwasserstoffs. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt:

Der Vergleich der Meßwerte zeigt deutlich, dass das erfindungsgemäße elektrisch leitfähige Polyethylen trotz Fluorierung deutlich bessere Leitfähigkeiten aufweist.

Tabelle 1:

Bsp.	Fluor-Ober- flächenbelegung in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	elektrischer Durchgangs- widerstand in Ωcm	elektrischer Oberflächen- widerstand in Ω
V1	67	94000	21500
V2	42	64000	12500
V3	17	610	1500
E1	58	110	700
E2	42	120	350
E3	17	110	200

Patentansprüche

1. Elektrisch leitfähiges Polyolefin, enthaltend einen Leitruß, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Leitruß eine spezifische Iodadsorption von mindestens 1080 mg/g aufweist.

2. Elektrisch leitfähiges Polyolefin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leitruß eine spezifische Iodadsorption mindestens 1100 mg/g , vorzugsweise von mindestens 1125 mg/g und insbesondere von mindestens 1150 mg/g aufweist.

3. Elektrisch leitfähiges Polyolefin nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es den Leitruß in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 9 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das leitfähige Polyolefin, enthält.

4. Elektrisch leitfähiges Polyolefin nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Polyethylen, insbesondere ein HDPE, ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Artikeln, insbesondere Kraftstoffbehältern, aus elektrisch leitfähigen Polyolefinen durch Vermischen einer Schmelze des Polyolefins mit einem Leitruß und nachfolgendes formgebendes Verarbeiten, dadurch gekennzeichnet, dass der Leitruß eine spezifische Iodadsorption von mindestens 1080 mg/g aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das mit dem Leitruß zu vermischende Polyolefin eine Schmelze-Fließrate HLMFR 190/21,6 von 0,5 – 500 g/10 min, vorzugsweise von 2 bis 100 g/10 min, insbesondere von 3 bis 20 g/10 min, aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das mit dem Leitruß zu vermischende Polyolefin eine Dichte von 0,8 bis 0,97 g/cm³, vorzugsweise von 0,85 bis 0,96 g/cm³ und insbesondere von 0,94 bis 0,955 g/cm³ aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Vermischen der Polyolefin-Schmelze mit dem Leitruß in einem Knetter oder einem Extruder, vorzugsweise einem dichtkämmenden Zwei-Schnecken-Extruder, erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die formgebende Verarbeitung durch Blasformen erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Artikel nach der formgebenden Verarbeitung oberflächenbehandelt, insbesondere oberflächlich fluoriert, wird.

11. Artikel, umfassend Hohlkörper, Rohre, vorzugsweise Tankeinfüllrohre, Schläuche, Behälter, vorzugsweise Kraftstoffbehälter, wobei der Artikel als solches, vorzugsweise wenigstens eine Artikelwand, bevorzugt wenigstens eine Artikelschicht, ein elektrisch leitfähiges Polyolefin nach einem der Ansprüche 1 bis 4 umfaßt.

12. Artikel, umfassend Hohlkörper, Rohre, vorzugsweise Tankeinfüllrohre, Schläuche, Behälter, vorzugsweise Kraftstoffbehälter, erhältlich nach einem der Verfahrensansprüche 5 bis 10.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen