



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 05 296 T2 2006.06.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 245 381 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 05 296.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 006 538.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.10.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **03.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B32B 27/08 (2006.01)**

B32B 27/32 (2006.01)

B60K 15/03 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

817029 27.03.2001 US

(73) Patentinhaber:

Kuraray Co., Ltd., Kurashiki, Okayama, JP

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**Nahoto, Hayashi, Pasadena, Texas 77507, US;
Hong-Ta, James Chan, Houston, Texas 77507, US;
Keizo, Michihata, Sapporo-city, Hokkaido, JP**

(54) Bezeichnung: **Kraftstoffbehälter mit ausgezeichneten Benzinbarriereigenschaften**

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 bezieht sich auf einen mehrschichtigen Kraftstoffbehälter.

[0002] Zur Lagerung von Kohlenwasserstoffen wie Benzin darin, werden heutzutage vorteilhafterweise geformte Kunststoffbehälter verwendet, und ein Beispiel ist ein Kraftstofftank für Automobile. Für Kunststoffe für diese Verwendung wird Polyethylen (insbesondere Polyethylen mit sehr hoher Dichte) als gut erachtet, da es kostengünstig und leicht zu formen ist und gute mechanische Festigkeit hat. Kraftstofftanks aus Polyethylen sind jedoch bekanntermaßen dahingehend nachteilig, daß Dampf oder Flüssigkeit von darin lagerndem Benzin oftmals durch die Behälterwand aus Polyethylen in die Luft ausdampfen.

[0003] Um das Problem zu lösen, wird ein Verfahren zur Einführung eines Halogengases (z.B. Fluor, Chlor, Brom) oder Schwefeltrioxid (SO₃) in einen Polyethylenbehälter offenbart, um so die innere Oberfläche des Behälters zu halogenieren oder zu sulfonieren. Zur Erleichterung der Halogenierung oder Sulfonierung der inneren Oberfläche des Behälters wird ein Kraftstofftank für Automobile offenbart, dessen obere und untere Abschnitte, jeweils aus einem synthetischen Harz, unter Wärme und Druck mit einem Leiter verbunden werden, der in den verbundenen Teil der beiden Abschnitte eingebracht wird, und worin der Leiter unter Wärme in dem verbundenen Teil der beiden Abschnitte geschmolzen wird (japanisches Gebrauchsmuster, Offenlegungsnummer 62325/1985).

[0004] Auf der anderen Seite wird ein Verfahren zur Bildung einer mehrschichtigen Struktur von einem Polyamidharz und einem Polyethylenharz offenbart (japanisches Patent, Offenlegungsnummer 134947/1994, USP 5,441,781). Bekannt ist ein Verfahren zur Bildung einer mehrschichtigen Struktur von einem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer-Harz (nachstehend als EVOH bezeichnet) und einem Polyethylenharz (USP 5,849,376, EP 759,359). Auch bekannt ist ein mehrschichtiger Kraftstofftank mit einer Sperrschicht, die zur Innenseite verschoben wurde, um die Benzinsperreigenschaften des Tanks zu verbessern (USP 6,033,749, Japanisches Patent, Offenlegungsnummer Nr. 29904/1997, EP 742,096).

[0005] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Kraftstoffbehälter, gebildet durch Verbinden oberer und unterer Abschnitte, für welchen sowohl die oberen als auch die unteren Abschnitte durch Thermoformen einer mehrschichtigen Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äußere Schichten eines Polyolefins (B) umfaßt, hergestellt sind, und von welchem die Oberfläche der innersten Schicht mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) beschichtet ist.

[0006] Im Vergleich zu herkömmlichen Metallkraftstoffbehältern haben Kunststoffkraftstoffbehälter viele Vorteile und werden heutzutage viel verwendet. Kunststoffbehälter sind leicht und ihre Formen sind nicht so stark eingeschränkt. Daher ist einer ihrer Vorteile, daß ihr Volumen für den Raum, wo sie verwendet werden, so stark wie möglich erhöht werden kann. Ein anderer ist der, daß sie sich, wenn sie angestoßen wurden, verformen und daher nicht brechen.

[0007] Trotz dieser Vorteile sind Kunststoffkraftstoffbehälter oftmals problematisch im Hinblick auf ihre Gasperreigenschaften, im Vergleich zu Metallkraftstoffbehältern. Um das Problem zu lösen, sind mehrschichtige Kraftstoffbehälter aus Polyethylen und EVOH mit guten Benzinsperreigenschaften vorgeschlagen worden. Ihre Benzinsperreigenschaften sind besser als die herkömmlicher Kunststoffkraftstoffbehälter.

[0008] Zur Verbesserung der Benzinsperreigenschaften und der Stoßfestigkeit solcher mehrschichtigen Kraftstoffbehälter aus Polyethylen und EVOH wird ein Kraftstoffbehälter (Tank) offenbart, der eine Zwischenschicht (c) eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers umfaßt, die zwischen inneren und äußeren Schichten (a) eines Polyethylens mit hoher Dichte mittels einer Klebharzschicht (b) dazwischen angeordnet ist, und dessen Schichtanordnung so kontrolliert wird, daß das Verhältnis der Gesamtdicke, I, der Schichten, die in der Schicht (c) angebracht sind, zu der Gesamtdicke, O, der Schichten außerhalb der Schicht (c), I/O kleiner als 50/50 ist (USP 6,033,749).

[0009] Das Dokument des Standes der Technik sagt, daß die Schichtanordnung durch Verschiebung der EVOH-Schicht (c) zur Innenseite des Kraftstofftanks die Benzinsperreigenschaften und die Stoßfestigkeit des Kraftstofftanks verbessert, sagt aber auch, daß die EVOH-Schicht (c) nicht die innerste Schicht des Kraftstofftanks sein sollte. Hinsichtlich des Grundes für die spezielle Schichtanordnung darin, sagt das Dokument folgendes aus: Der Kraftstofftank wird durch Blasformen, wie gewöhnliche Kunststoffkraftstoffbehälter gebildet, und das Verfahren zur Bildung durch solch eine Blasformung umfaßt einen Abklemmschritt zur Verschließung des offenen Endes eines zylindrischen Schmelzrohrlings durch Schließen einer Form. In dem Abklemmschritt

werden die innersten Schichten der gegenüberliegenden offenen Ecken des Rohlings stoßversiegelt, um das offene Ende des Rohlings zu verschließen. Wenn die Haftstärke des Abklemmteils des verschlossenen Rohlings niedrig ist, ist die Stoßfestigkeit des Kraftstofftanks, der letztendlich aus dem Rohling gebildet wird, insgesamt niedrig. Daher muß die innerste Schicht des Kraftstofftanks eine Kombination aus der Polyethylen-Schicht hoher Dichte (a) und der Klebharzschicht (b) sein.

[0010] Anders als der Kraftstofftank, der im Stand der Technik offenbart wird, wird der Kraftstoffbehälter der Erfindung durch Verbinden oberer und unterer Abschnitte, für welche sowohl die oberen als auch die unteren Abschnitte durch Thermoformen einer mehrschichtigen Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innerer und äußerer Schichten eines Polyolefins (B) umfaßt, hergestellt sind, und von welchem die Oberfläche der innersten Schicht mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) beschichtet ist, gebildet.

[0011] Eine bevorzugte Ausführungsform zur Herstellung des Kraftstoffbehälters der Erfindung schließt das Thermoformen einer mehrschichtigen Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äußere Schichten eines Polyolefins (B) umfaßt, in zwei thermogeformte, mehrschichtige Abschnitte, dann das Beschichten der inneren Oberfläche von dem Abschnitt mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C), und danach das Heißverschweißen der offenendigen Kanten der zwei Abschnitte, um einen Kraftstoffbehälter fertigzustellen, ein. Hierin werden die offenendigen Kanten der zwei Abschnitte, die heißverschweißt werden sollen, als offenendige Heißverschweißkanten bezeichnet. In dem Verfahren zur Herstellung des Kraftstoffbehälters, wird die innere Oberfläche von jeder thermogeformten mehrschichtigen, außer der offenendigen Heißverschweißkante, mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) beschichtet.

[0012] Im Vergleich zu herkömmlichen Kunststoffkraftstoffbehältern hat der Kraftstoffbehälter der Erfindung folgende Vorteile.

[0013] Ein Vorteil ist, daß der Kraftstoffbehälter der Erfindung extrem gute Benzinsperreigenschaften hat, da seine innerste Oberfläche mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) beschichtet ist. Herkömmliche mehrschichtige Kraftstoffbehälter umfassen im allgemeinen eine Zwischenschicht eines Sperrharzes und innere und äußere Schichten eines Polyolefins, worin die innerste Schicht eine Polyolefinschicht sein muß, wie hierin vorstehend erwähnt. Daher wird die innerste Polyolefinschicht, wenn sie mit Kraftstoff gefüllt wird, in direktem Kontakt mit Kraftstoff gehalten und ist daher dem Kraftstoff für einen langen Zeitraum ausgesetzt. Im Ergebnis ist ein Problem mit solchen herkömmlichen Kraftstoffbehältern, daß die innerste Polyolefinschicht oftmals mit Kraftstoff aufquillt. Wenn ihre innere Harzschicht mit Kraftstoff aufquillt, sind die verwendeten Kraftstoffbehälter schwer zu recyceln. Die Entfernung von Kraftstoff aus der Harzschicht ist kostenintensiv, und dies ist ein Hindernis für das Recyceln von Kunststoffkraftstoffbehältern.

[0014] Bei dem Kraftstoffbehälter der Erfindung wird die Oberfläche der innersten Schicht, bevorzugt die ganze Oberfläche mit einem Sperrmaterial (C) beschichtet. Daher wird die innere Harzschicht vor einem direkten Kontakt mit Kraftstoff geschützt und das Aufquellen mit Kraftstoff wird so äußerst wirksam verhindert.

[0015] Der Kraftstoffbehälter der Erfindung wird durch Heißverschweißen der offenendigen Kanten von thermogeformten, oberen und unteren mehrschichtigen Abschnitten gebildet. Bei einem Stoß brechen gewöhnliche mehrschichtige Kraftstoffbehälter, die durch Heißverschweißen der offenendigen Kanten thermogeformter, oberer und unterer mehrschichtiger Abschnitte gebildet wurden, oftmals an ihrer Heißschweißfläche. Aus diesem Grund wird der Teil der Innenseite des Tanks, der in direktem Kontakt mit Kraftstoff in dem heißverschweißten Teil gehalten werden soll, mit dem Teil der Außenseite, der in Richtung der Dicke der Wand herausragt, hinsichtlich des Unterschiedes im Quellgrad mit Kraftstoff dazwischen verglichen, und es ist selbstverständlich, daß die beiden Teile in der heißverschweißten Fläche sich hinsichtlich des Quellgrades mit Kraftstoff unterscheiden, oder das heißt, daß der Quellgrad mit Kraftstoff des heißverschweißten Teils der Innenseite des Tanks größer ist als der des heißverschweißten Teils der Außenseite des Tanks, und im Ergebnis die heißverschweißte Fläche des Tanks ohne weiteres verformt wird. Der Kraftstoffbehälter der Erfindung weist dieses Problem nicht auf, da die Oberfläche des heißverschweißten Teils der Innenseite des Tanks mit einem Sperrmaterial (C) beschichtet ist. Dies ist ein anderer Vorteil des Kraftstoffbehälters der Erfindung.

[0016] Das Verfahren der Beschichtung der Oberfläche der innersten Schicht des Kraftstoffbehälters der Erfindung mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) ist nicht speziell definiert. Ein bevorzugtes Verfahren ist ein Lösungsbeschichtungs- oder Emulsionsbeschichtungsverfahren. Zur Herstellung des Kraftstoffbehälters der Erfindung werden zuerst seine oberen und unteren Abschnitte gebildet, und dann werden diese verbunden. Daher wird die innere Oberfläche der oberen und unteren Abschnitte, bevor sie verbunden werden, ohne weiteres mit einem Sperrmaterial (C) durch Lösungsbeschichtung oder Emulsionsbeschichtung beschichtet. Im

Gegensatz dazu werden Coextrusions-blasgeformte Behälter bei ihrer Bildung fast geschlossen, und die Nachbearbeitung ihrer innersten Schicht ist extrem schwierig.

[0017] USP 6,033,749 sagt, daß das Verfahren zur Herstellung des Kraftstofftanks des Patentes zum Beispiel Extrusionsformen, Blasformen und Spritzgießen einschließt. Es sagt ferner, daß Coextrusionsformen und Co-Spritzgießen bei der Herstellung des Kraftstofftanks bevorzugt sind, und Coextrusionsblasformen am besten ist. Es sagt jedoch nichts über einen Kraftstofftank aus, der durch Verbindung seiner oberen und unteren Abschnitte, von denen beide durch Thermoformen einer mehrschichtigen Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äußere Schichten eines Polyolefins (B) umfaßt, hergestellt sind, gebildet werden kann.

[0018] Das Verfahren zur Herstellung einer Lösung aus dem Sperrmaterial (C), das auf die Oberfläche der inneren Schicht des Kraftstoffbehälters der Erfindung durch Lösungsbeschichtung aufgetragen werden soll, ist nicht speziell definiert. Das Sperrmaterial (C) zur Verwendung in der Erfindung ist bevorzugt EVOH, und eine Lösung aus EVOH kann durch jedes bekannte Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel wie in USP 5,053,257.

[0019] Das Verfahren zur Herstellung einer Emulsion aus dem Sperrmaterial (C), das auf die Oberfläche der inneren Schicht des Kraftstoffbehälters der Erfindung durch Emulsionsbeschichtung aufgetragen werden soll, ist nicht speziell definiert. Das Sperrmaterial (C) zur Verwendung in der Erfindung ist bevorzugt EVOH, und eine Emulsion aus EVOH kann durch jedes bekannte Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel wie in USP 5,272,200.

[0020] Im Hinblick auf ihre Lagerstabilität und die Biegeißfestigkeit ihres Films wird die EVOH-Emulsion zur Verwendung in der Erfindung bevorzugt wie folgt hergestellt: Eine EVOH-Emulsion, die ein Dispersoid von EVOH mit einem Ethylengehalt von 20 bis 60 mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 85% umfaßt, wird auf bekannte Art und Weise hergestellt, und ein anderes EVOH mit einem Ethylengehalt von 5 bis 15 mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 85% wird zu der EVOH-Emulsion gegeben.

[0021] Das Verfahren der Zugabe des anderen EVOH mit einem Ethylengehalt von 5 bis 15 mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 85% zu der EVOH-Emulsion, die ein Dispersoid von EVOH mit einem Ethylengehalt von 20 bis 60 mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 85 mol-% umfaßt, ist nicht speziell definiert. Darin wird EVOH mit einem Ethylengehalt von 20 bis 60 mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 85% als EVOH (c1) bezeichnet, und EVOH mit einem Ethylengehalt von 5 bis 15 mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 85% wird als EVOH (c2) bezeichnet. Beispielsweise wird trockenes EVOH (c2) zu der EVOH-Emulsion, dessen Dispersoid EVOH (c1) ist, zugegeben; oder EVOH (c2) wird in einem gemischten Lösungsmittel aus Wasser und einem Alkohol (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol) gelöst und zu der EVOH (c1) Emulsion gegeben; oder EVOH (c2) wird in Wasser gelöst, um eine wäßrige Lösung herzustellen und die wäßrige Lösung wird zu der EVOH (c1)-Emulsion gegeben. Im Gegensatz dazu kann eine EVOH (c1)-Emulsion zu dem trockenen EVOH (c2) oder zu einer Lösung aus EVOH (c2) zugegeben werden.

[0022] Von diesen ist das Verfahren, das die Auflösung von EVOH (c2) in Wasser zur Herstellung einer wäßrigen Lösung, gefolgt von der Zugabe der wäßrigen Lösung zu einer EVOH-Emulsion, deren Dispersoid EVOH (c1) ist, stärker bevorzugt unter Rühren der EVOH (c1) Emulsion umfaßt, im Hinblick auf die Einfachheit und die Lagerstabilität der darin hergestellten EVOH-Emulsion bevorzugt.

[0023] In der EVOH-Emulsion beträgt das Mischungsverhältnis von EVOH (c1) und EVOH (c2) bevorzugt soviel, daß die Menge an EVOH (c2) zwischen 0,05 und 100 Gew.-teile, bezogen auf 100 Gew.-teile EVOH (c1), fällt. Stärker bevorzugt beträgt die unterste Grenze des Mischungsverhältnisses von EVOH (c2) mindestens 0,1 Gew.-teile, bezogen auf 100 Gew.-teile EVOH (c1), noch stärker bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-teile, noch stärker bevorzugt mindestens 1 Gew.-teil, am stärksten bevorzugt mindestens 5 Gew.-teile. Die oberste Grenze des Mischungsverhältnisses von EVOH (c2) beträgt bevorzugt höchstens 90 Gew.-teile, bezogen auf 100 Gew.-teile EVOH (c1), noch stärker bevorzugt höchstens 80 Gew.-teile, noch stärker bevorzugt höchstens 50 Gew.-teile, am stärksten bevorzugt höchstens 30 Gew.-teile.

[0024] Wenn das Mischungsverhältnis von EVOH (c2) kleiner als 0,05 Gew.-teile, bezogen auf 100 Gew.-teile EVOH (c1), ist, besteht die Möglichkeit, daß die Lagerstabilität der EVOH-Emulsion gering sein wird, und die Biegeißfestigkeit des Films aus der EVOH-Emulsion schwach sein wird. Wenn andererseits das Mischungsverhältnis von EVOH (c2) größer ist als 100 Gew.-teile, bezogen auf 100 Gew.-teile EVOH (c1), besteht die Möglichkeit, daß die Lagerstabilität der EVOH-Emulsion auch gering sein wird, und die Wasserbeständigkeit

und die Sperreigenschaften des Films aus der EVOH-Emulsion schlecht sein werden.

[0025] Der Wassergehalt der EVOH-Emulsion fällt bevorzugt zwischen 60 und 1500 Gew.-teile, bezogen auf 100 Gew.-teile des gesamten EVOH (c1) und EVOH (c2). Stärker bevorzugt beträgt die untere Grenze des Wassergehalts mindestens 70 Gew.-teile, noch stärker bevorzugt mindestens 80 Gew.-teile, noch stärker bevorzugt mindestens 100 Gew.-teile. Die obere Grenze des Wassergehalts beträgt bevorzugt höchstens 1000 Gew.-teile, noch stärker bevorzugt höchstens 800 Gew.-teile, noch stärker bevorzugt höchstens 600 Gew.-teile. Wenn der Wassergehalt größer als 1500 Gew.-teile ist, wird die Zeit, die zum Trocknen der EVOH-Emulsion, die auf Substrate aufgetragen wurde, erforderlich ist, lang sein, und wenn er kleiner als 60 Gew.-teile ist, wird die Lagerstabilität der wäßrigen Zusammensetzung niedrig sein.

[0026] EVOH (c2) hat einen Ethylengehalt von 5 bis 15 mol-% und einen Verseifungsgrad von zumindest 85%, und die oberste Grenze des Verseifungsgrades ist nicht speziell definiert. EVOH (c2) zur Verwendung hierin kann einen Verseifungsgrad von fast 100% haben, die oberste Grenze des Verseifungsgrades beträgt bevorzugt höchstens 99%, im Hinblick auf die Löslichkeit von EVOH (c2) in Wasser. Wenn EVOH (c2) einen Verseifungsgrad von mehr als 99% hat, wird seine Kristallinität steigen und seine Löslichkeit in Wasser wird daher geringer, und im Ergebnis wird die Lagerstabilität der EVOH-Emulsion schlecht sein.

[0027] Das Verfahren zur Auftragung des Sperrmaterials (C) auf die Oberfläche der inneren Schicht des Kraftstoffbehälters durch Lösungsbeschichtung oder Emulsionsbeschichtung ist nicht speziell definiert. Beispielsweise ist ein bevorzugtes Verfahren das Ausschleudern des Materials gegen die innere Oberfläche durch einen Gießkopf oder Walzenbeschichtung, Luftmesserstreichverfahren, Gravurwalzenauftragung, Streichwalzenauftragung, Streichmesser auftragung, Vorhangfließauftragung, Sprühen, Drahtbarrenbeschichtung, Stabbeschichtung oder Bürsten des Materials über die innere Oberfläche oder Tauchen der inneren Oberfläche in eine Lösung oder Emulsion aus dem Material.

[0028] Der Kraftstoffbehälter der Erfindung besteht aus thermogeformten, oberen und unteren Abschnitten einer mehrschichtigen Lage. Falls ein Sperrmaterial (C) auf die innere Oberfläche von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt durch Lösungsbeschichtung oder Emulsionsbeschichtung aufgetragen wird, wird daher eine Lösung oder Emulsion aus dem Sperrmaterial (C) in den Hohlraum von jedem der thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte gegossen (demgemäß wird die Lösung oder Emulsion auf die innere Oberfläche von jedem thermogeformten, oberen und unteren, mehrschichtigen Abschnitt, der den Kraftstoffbehälter bildet, wenn sie an ihren offenendigen Kanten verbunden werden, aufgetragen), dann werden die beiden Abschnitte für eine gewisse Zeit so gelassen wie sie sind (die Zeit ist nicht speziell definiert, fällt bevorzugt aber zwischen einige Sekunden und zehn Sekunden oder so), und danach wird die Lösung oder Emulsion aus den beiden Abschnitten entfernt und die beiden Abschnitte werden dann getrocknet. Auf diese Weise wird die innere Oberfläche von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt für den Kraftstoffbehälter mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) beschichtet. Dieses Verfahren ist besonders bevorzugt, da es einfach ist.

[0029] Bevor die inneren Oberflächen, von denen jede thermogeformt wird, um den Kraftstoffbehälter der Erfindung zu bilden, mit dem Sperrmaterial (C) durch Lösungsbeschichtung oder Emulsionsbeschichtung beschichtet wird, wird die innere Oberfläche bevorzugt einer Koronaentladung, dem Sputtern, einer Hochfrequenzbehandlung, dem Flambieren, einer Chromatbehandlung, Lösungsmittelätzen oder Kombinationen hiervon, unterzogen. Dies ist eine Primerbehandlung und verbessert die mechanische Festigkeit des Films aus dem Sperrmaterial (C), der auf einer so behandelten inneren Oberfläche gebildet wird.

[0030] Nachdem die inneren Oberflächen, von denen jede thermogeformt wurde, um den Kraftstoffbehälter zu bilden, einer solchen Primerbehandlung unterzogen worden ist, wird eine so behandelte innere Oberfläche wünschenswerterweise mit einem Ankerbeschichtungshaftmittel beschichtet, dann getrocknet und danach mit einer Lösung oder Emulsion aus dem Sperrmaterial (C) beschichtet. Die Ankerbeschichtung verbessert ferner die mechanische Festigkeit des Films aus dem Sperrmaterial (C), der darauf gebildet wurde. Das Ankerbeschichtungshaftmittel ist nicht speziell definiert, sofern es eine gute Haftung der Zwischenschicht sicherstellt. Beispielsweise sind hierin Polyurethan- oder Polyester-Ankerbeschichtungshaftmittel einsetzbar.

[0031] Das Verfahren zur Auftragung des Ankerbeschichtungshaftmittels auf die inneren Oberflächen, von denen jede thermogeformt wurde, um den Kraftstoffbehälter der Erfindung zu bilden, ist nicht speziell definiert. Hierfür ist beispielsweise dasselbe Verfahren einsetzbar, wie das, das oben für die Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung des Sperrmaterials (C) genannt wurde. Im Hinblick auf seine Einfachheit ist hierfür das Tauchverfahren bevorzugt, wie das für das Sperrmaterial (C).

[0032] Das Verfahren der Trocknung und Erwärmung der so beschichteten Abschnitte ist nicht speziell definiert. Bevorzugt werden die beschichteten Abschnitte durch Trockenwärmebehandlung, zum Beispiel, durch die Aussetzung zu IR-Strahlen oder heißer Luft, getrocknet. Das Trocknen durch IR-Aussetzung und heiße Luft kann unabhängig herbeigeführt oder kombiniert werden.

[0033] Bevorzugt fällt die Temperatur für die Trocknungs- und Wärmebehandlung zwischen 30 und 180°C. Stärker bevorzugt beträgt ihre unterste Grenze 50°C oder höher, am stärksten bevorzugt 80°C oder höher. Bevorzugt fällt die Zeit für die Trocknungs- und Wärmebehandlung auch zwischen 5 Sekunden und 10 Minuten, stärker bevorzugt zwischen 1 und 5 Minuten. Während der Trocknungs- und Wärmebehandlung können die Bedingungen variiert werden, zum Beispiel kann die Temperatur für die Behandlung erhöht oder verringert werden. Beispielsweise können die beschichteten Abschnitte zuerst bei einer niedrigen Temperatur behandelt werden und dann kann ihre Temperatur stufenweise erhöht werden.

[0034] Für den Fall, daß die inneren Oberflächen, von denen jede thermogeformt wurde, um den Kraftstoffbehälter der Erfindung zu bilden, mit dem Sperrmaterial (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung beschichtet werden, wie oben, ist die Dicke der beschichteten Schicht des Sperrmaterials (C) nicht speziell definiert. Wenn die beschichtete Schicht des Sperrmaterials (C) dick ist, werden die Benzinsperreigenschaften des Kraftstoffbehälters besser sein. Ist sie jedoch zu dick, wird die Schicht des Sperrmaterials (C) ohne weiteres reißen. Im Hinblick auf das Gleichgewicht der Benzinsperreigenschaften und der Reißbeständigkeit der Schicht, fällt die Dicke der Schicht bevorzugt zwischen 0,1 und 50 µm, stärker bevorzugt zwischen 0,3 und 15 µm, noch stärker bevorzugt zwischen 0,5 und 10 µm, am stärksten bevorzugt zwischen 0,8 und 6 µm.

[0035] Ein anderes bevorzugtes Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche der innersten Schicht des Kraftstoffbehälters der Erfindung mit einer Schicht des Sperrmaterials (C) umfaßt das Sprühen eines Pulvers des Sperrmaterials (C) auf die innere Oberfläche von jedem der thermogeformten, oberen und unteren Abschnitte, um den Kraftstoffbehälter zu bilden. Bevorzugt wird das Pulver darauf gemäß einem Flammgespritzbeschichtungsverfahren aufgesprüht, da das Verfahren einfach ist und da die geformte Schicht des Sperrmaterials (C) stark an der inneren Polyolefinschicht (B) des Kraftstoffbehälters haften kann.

[0036] Zur Beschichtung der Oberfläche der innersten Schicht eines mehrschichtigen Kraftstoffbehälters mit einer Schicht aus einem Sperrmaterial (C), kann zum Beispiel eine mehrschichtige Lage, die in obere und untere Abschnitte des Kraftstoffbehälters thermogeformt werden soll, durch Coextrusionsformen eines Sperrharzes (A), eines Polyolefins (B) und eines Sperrmaterials (C) gebildet werden, so daß seine oberste Schicht eine Schicht des Sperrmaterials (C) sein kann, und die mehrschichtige Lage wird dann so in obere und untere Abschnitte für einen Kraftstoffbehälter thermogeformt, daß die Schicht des Sperrmaterials (C) die innerste Schicht von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt sein kann. In diesem Verfahren werden die so thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte zu einem Konstrukt eines Kraftstoffbehälters verbunden, dessen Oberfläche der innersten Schicht so mit einer Schicht des Sperrmaterials (C) beschichtet wird.

[0037] Im Vergleich zu diesem Verfahren hat das Verfahren, das die betreffenden Erfinder hierin vorschlagen, das heißt, das Verfahren der Beschichtung der Oberfläche der inneren Schicht von jedem thermogeformten mit einer Schicht des Sperrmaterials (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung oder durch Pulverbeschichtung jedoch die folgenden Vorteile.

[0038] Ein Vorteil ist, daß das Sperrmaterial (C) nicht durch Wärme beschädigt wird, und daher die gebildete Schicht des Sperrmaterials (C) gute Benzinsperreigenschaften zeigt. Wie nachstehend erwähnt wird, ist das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Sperrmaterial (C) bevorzugt ein Polyvinylalkoholharz wie EVOH, da seine Benzinsperreigenschaften gut sind. Polyvinylalkoholharze wie EVOH werden jedoch oftmals beschädigt, wenn sie für längere Zeit in Extrusion in Gegenwart von Sauerstoff erwärmt werden, und bilden oftmals Fischaugen in ihren gebildeten Lagen. Daher wird die EVOH-Schicht in einem herkömmlichen Coextrusionsverfahren zur Bildung einer mehrschichtigen Lage mit einer äußersten EVOH-Schicht oftmals beschädigt. Im Gegensatz dazu weist das Verfahren, das die betreffenden Erfinder hierin vorschlagen, das heißt, das Verfahren der Beschichtung der Oberfläche der inneren Schicht, von denen jede für den Kraftstoffbehälter thermogeformt wurde, mit einer Schicht des Sperrmaterials (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichten oder durch Pulverbeschichtung, das Problem der Schichtbeschädigung nicht auf.

[0039] Der Kraftstoffbehälter der Erfindung wird durch Verbinden oberer und unterer Abschnitte, für welche sowohl die oberen als auch die unteren Abschnitte durch Thermoformen einer mehrschichtigen Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äußere Schichten eines Polyolefins (B) umfaßt, hergestellt sind, gebildet. Dies wird hierin nachstehend als ein thermogeformter, mehrschichtiger Kraftstoffbehälter

bezeichnet.

[0040] Wie hierin zuvor erwähnt, ist das Sperrmaterial (C) zur Verwendung in der Erfindung bevorzugt ein Polyvinylalkoholharz wie EVOH. Im Vergleich zu dem Polyolefin (B) ist die Dehnung des Polyvinylalkoholharzes im allgemeinen gering. Daher ist für den Fall, daß eine mehrschichtige Lage mit einer äußersten Schicht aus Polyvinylalkoholharz thermogeformt wird, die Wanddicke der thermogeformten Struktur oftmals uneben, da die äußerste Schicht nicht gut gedehnt werden kann.

[0041] Im Gegensatz dazu weist das Verfahren, das die betreffenden Erfinder hierin vorschlagen, das heißt, das Verfahren der Beschichtung der Oberfläche der inneren Schicht, von denen jede für den Kraftstoffbehälter thermogeformt wurde, mit einer Schicht des Sperrmaterials (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichten oder durch Pulverbeschichtung, das Problem der ungleichen Wanddicke nicht auf. Das liegt daran, daß in dem bevorzugten Verfahren der Erfindung eine mehrschichtige Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äußere Schichten eines Polyolefins (B) umfaßt, in obere und untere Abschnitte des Behälters thermogeformt wird, und danach die inneren Oberflächen, von denen jede thermogeformt wurde, mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet werden. Dies ist ein anderer Vorteil des bevorzugten Verfahrens der Erfindung.

[0042] Der Kraftstoffbehälter der Erfindung wird durch Heißverschweißen der offenendigen Kanten der beiden thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte gebildet. Die offenendigen Kanten der beiden Abschnitte, die heißverschweißt werden sollen, werden als offenendige Heißverschweißkanten bezeichnet.

[0043] Wenn die mehrschichtige Lage, die in obere und untere Abschnitte für den Kraftstoffbehälter durch Coextrusionsformen eines Sperrharzes (A), eines Polyolefins (B) und eines Sperrmaterials (C) thermogeformt werden soll, so daß seine oberste Schicht eine Schicht des Sperrmaterials (C) sein kann, und wenn die mehrschichtige Lage dann in zwei Abschnitte thermogeformt wird, und die beiden Abschnitte zu dem fertiggestellten Kraftstoffbehälter verbunden werden, wird die Schicht des Sperrmaterials (C) in einem Abschnitt mit der Schicht davon in dem anderen Abschnitt an den offenendigen Heißverschweißkanten der beiden Abschnitte verbunden. In diesem Fall ist die Haftfestigkeit der beiden verbundenen Abschnitte an der heißverschweißten Fläche oftmals gering und daher ist die Stoßfestigkeit des Kraftstoffbehälters insgesamt gering. Dieses Problem ist dem im Zusammenhang mit Coextrusionsblasform-Behältern mit einer innersten Schicht aus EVOH ähnlich, bei denen die Haftfestigkeit des Abklemmteils gering ist.

[0044] Im Gegensatz dazu, weist das Verfahren, das die betreffenden Erfinder hierin vorschlagen, das heißt, das Verfahren der Beschichtung der Oberfläche der inneren Schicht, von denen jede für den Kraftstoffbehälter thermogeformt wurde, mit einer Schicht des Sperrmaterials (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichten oder durch Pulverbeschichtung, das Problem schlechter Haftfestigkeit der heißverschweißten Fläche der verbundenen Abschnitte nicht auf. Das liegt daran, daß in dem bevorzugten Verfahren der Erfindung die offenendigen Heißverschweißkanten der beiden thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte für den Kraftstoffbehälter nicht mit einer Schicht des Sperrmaterials (C) beschichtet werden und daher ist es leicht, der Verringerung der Haftfestigkeit der heißverschweißten Fläche der beiden Abschnitte zu entgehen. Dies ist noch ein anderer Vorteil des bevorzugten Verfahrens der Erfindung.

[0045] Wenn ein thermogeformter, mehrschichtiger Kraftstoffbehälter, der eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äußere Schichten eines Polyolefins (B) umfaßt, hergestellt wird, kann ein Verfahren der Ablagerung der Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) näher an der inneren Oberfläche des Behälters, das heißt eine Verschiebung zur Innenseite des Behälters, wie in USP 6,033,749, eingesetzt werden. Im Vergleich zu dem Kraftstoffbehälter, der gemäß dieses Verfahrens hergestellt wird, hat der Kraftstoffbehälter der Erfindung, gebildet durch Verbinden oberer und unterer Abschnitte, für welche sowohl die oberen als auch die unteren Abschnitte durch Thermoformen einer mehrschichtigen Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äußere Schichten eines Polyolefins (B) umfaßt, hergestellt sind, und von welchem die Oberfläche der innersten Schicht mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) beschichtet wird, die folgenden Vorteile.

[0046] Ein Vorteil ist, daß der Kraftstoffbehälter der Erfindung vollständig recycelt werden kann, wie hierin vorstehend erwähnt. Das liegt daran, daß die innerste Polyolefinschicht (B) des Kraftstoffbehälters der Erfindung nicht mit Kraftstoff quillt. Außerdem stellt der Kraftstoffbehälter der Erfindung, wenn seine innerste Schicht aus einem Sperrmaterial (C) ist, bessere Gassperreigenschaften sicher.

[0047] Der thermogeformte, mehrschichtige Kraftstoffbehälter, dessen Sperrharzschicht (A) zur Innenseite des Behälters verschoben wird, ist dahingehend problematisch, daß die Haftfestigkeit der heißverschweißten

Fläche des Behälters oftmals gering ist. Im Gegensatz dazu kann das Zwischenschichtsperrharz (A) in der Mitte der mehrschichtigen Lage zur Thermoformung in die Abschnitte des Kraftstoffbehälters der Erfindung abgelagert werden. Außerdem kann, wie zuvor erwähnt, verhindert werden, daß die offenendigen Heißverschweißkanten der beiden Abschnitte, die in dem Kraftstoffbehälter der Erfindung verbunden werden sollen, mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) beschichtet werden. Daher wird in dem Kraftstoffbehälter der Erfindung ohne weiteres verhindert, daß die Haftfestigkeit der heißverschweißten Fläche verringert wird. Demgemäß hat der Kraftstoffbehälter gute Benzinsperreigenschaften und verbesserte Stoßfestigkeit. Dies ist ein anderer Vorteil des Kraftstoffbehälters der Erfindung.

[0048] Durch ausführliche Studien haben die betreffenden Erfinder herausgefunden, daß die Stoßfestigkeit des Körperteils des thermogeformten, mehrschichtigen Behälters, in dem die Sperrharzschicht (A) zur Innenseite des Behälters verschoben wird, gering ist. Die oben erwähnte Referenz, USP 6,033,749 sagt, daß der Kraftstoffbehälter, dessen Sperrharzschicht zur Innenseite des Behälters verschoben wird, verbesserte Stoßfestigkeit hat. Unsere Testergebnisse sind zu den Aussagen dieser Referenz ziemlich konträr. Obgleich dies nicht ganz klar ist, wird ein Grund dafür das unterschiedliche Herstellungsverfahren der beiden sein. Der Kraftstoffbehälter, der in der Referenz USP 6,033,749 offenbart wird, wird durch Coextrusionsblasformen hergestellt, während andererseits der Kraftstoffbehälter der Erfindung durch Verbinden thermogeformter oberer und unterer, mehrschichtiger Abschnitte hergestellt wird.

[0049] Ein anderes Problem mit coextrusionsblasgeformten Behältern ist, daß, wenn sie angestoßen worden sind, die meisten von ihnen an ihrem Abklemmteil brechen, bevor ihre Körper zerbrechen. Daher ist es für die Verbesserung der Stoßfestigkeit solcher coextrusionsblasgeformter Behälter am wirksamsten, die Stoßfestigkeit des Abklemmteils der Behälter zu verbessern. Demgemäß hat keiner ausführliche Studien zur Verbesserung der Stoßfestigkeit des Körperteils coextrusionsblasgeformter Behälter durchgeführt.

[0050] Im Gegensatz dazu kann die Stoßfestigkeit des heißverschweißten Teils thermogeformter, mehrschichtiger Kraftstoffbehälter durch spezielle Planung des Aufbaus des heißverschweißten Teils und durch spezielle Auswahl besserer Bedingungen für das Heißverschweißen der thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte etwas verbessert werden. Demgemäß wird bei einem Stoß der Körperteil der thermogeformten, mehrschichtigen Kraftstoffbehälter oftmals zerdrückt, bevor das Abklemmteil zerbrochen wird. Im Ergebnis ist es notwendig geworden, die Stoßfestigkeit des Körperteils der Kraftstoffbehälter gründlich zu erforschen.

[0051] Durch Studien haben die betreffenden Erfinder herausgefunden, daß der Körperteil thermogeformter, mehrschichtiger Kraftstoffbehälter bei einem Stoß im allgemeinen an der Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) der Behälter zerbrochen wird. Tatsächlich zerbrach die Sperrharzschicht (A) in einem Falltest aus unterschiedlichen Höhen durch das Fallenlassen thermogeformter, mehrschichtiger Kraftstoffbehälter, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) zwischen inneren und äußeren Schichten eines Polyethylens hoher Dichte mittels eines Klebharzes aufweisen, in einigen Behältern, wobei der Körperteil nicht vollständig eingedrückt wurde. Die zerbrochene Harzschicht (A) in den getesteten Behältern wird wie folgt eingeschätzt: Nach dem Falltest werden alle Behälter in obere und untere Abschnitte getrennt, indem sie an dem heißverschweißten Teil zerschnitten werden. Die so getrennten Abschnitte werden mit heißem Xylol verarbeitet, um so die innere Schicht und die Klebharzschicht von jedem Abschnitt zu entfernen, und die Sperrharzschicht (A), die so freigelegt wird, wird hinsichtlich ihres Zustandes überprüft.

[0052] In dem Falltest wurden viele thermogeformte, mehrschichtige Kraftstoffbehälter, deren Sperrharzschicht (A) zur Innenseite verschoben wurde, an der Sperrharzschicht (A) zerbrochen, und außerdem war die Höhe, aus der die Kraftstoffbehälter dieser Art fallengelassen wurden und dabei eingedrückt wurden, gering. Obgleich dies nicht ganz klar ist, wird der Grund hierfür sein, daß der Stoß, der auf die mehrschichtigen Kraftstoffbehälter durch das Fallenlassen aus gewissen Höhen einwirkte, von ihrer Außenschicht zur Innenschicht wandert, und die Belastung, die aus dem Stoß resultiert an ihrer Innenschicht größer sein wird. Im Ergebnis wird angenommen, daß in thermogeformten, mehrschichtigen Kraftstoffbehältern, in denen die Sperrharzschicht (A) zu deren Innenseite verschoben wurde, die Sperrharzschicht (A) bei einem Stoß ohne weiteres zerbrochen wird.

[0053] Wenn außerdem die nicht stoßfeste Sperrharzschicht (A) zerbrochen wird, wird so der ganze Körper der Behälter zerbrochen. Wenn daher die Sperrharzschicht (A) zur Innenseite der Behälter verschoben wird, wird die Dicke der Harzschicht, die in dem Teil existiert, der näher an der Innenseite der Behälter liegt, verringert und im Ergebnis wird der ganze Körper der Behälter leichter zerbrochen.

[0054] Im Gegensatz zu den Kraftstoffbehältern dieser Art, wird die innerste Schicht des Kraftstoffbehälters

der Erfindung mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) beschichtet. Daher hat der Kraftstoffbehälter der Erfindung gute Benzinsperreigenschaften, auch wenn seine Sperrharzschicht (A) nicht zu der Innenseite verschoben wird. Demgemäß ist der Kraftstoffbehälter der Erfindung stoßfest und hat gute Benzinsperreigenschaften.

[0055] Insbesondere wenn der Kraftstoffbehälter gemäß dem Verfahren, das die betreffenden Erfinder hierin vorschlagen, hergestellt wird, das heißt, gemäß dem Verfahren der Beschichtung der Oberfläche der inneren Schicht von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt für den Behälter mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung oder durch Pulverbeschichtung, bringt dies bessere Ergebnisse.

[0056] Genauer gesagt, wenn die Oberfläche der inneren Schicht von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt für den Kraftstoffbehälter mit einer Schicht des Sperrmaterials (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung oder durch Pulverbeschichtung beschichtet wird, ist die Sperrmaterialschicht (C) überhaupt nicht ausgerichtet, was sie von der in einem mehrschichtigen Film, der durch Extrusion gebildet wurde, unterscheidet. Daher wandert der Stoß, auch wenn der Kraftstoffbehälter der Erfindung gestoßen worden ist, nicht nur in eine vorbestimmte Richtung und die Sperrmaterialschicht (C) des Kraftstoffbehälters wird nicht eingedrückt. Demgemäß hat der Kraftstoffbehälter der Erfindung, auch wenn seine innerste Schicht die Sperrmaterialschicht (C) ist, gute Stoßfestigkeit.

[0057] Noch ein anderer Vorteil des Verfahrens der Beschichtung der inneren Oberfläche von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt für den Kraftstoffbehälter mit einer Schicht des Sperrmaterials (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung ist, daß die Dicke der Sperrmaterialschicht (C) verringert werden kann. Genauer gesagt, kann die Dicke der Sperrmaterialschicht (C) durch Veränderung der Harzkonzentration der Lösung oder Emulsion aus dem Sperrmaterial (C) auf jede gewünschte Art kontrolliert werden. Die Verringerung der Dicke der Sperrmaterialschicht (C) verringert die Herstellungskosten und verhindert wirksamer das Reißen der Schicht (C).

[0058] Für den Fall, daß die innere Oberfläche von jedem thermogeformten mehrschichtigen Abschnitt für den Kraftstoffbehälter mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) durch Aufspritzen beschichtet wird, ist ein Flammgespritzbeschichtungsverfahren stärker bevorzugt. Anders als bei einem Lösungs- oder Emulsionsbeschichtungsverfahren ist es nicht so einfach, die Dicke der Schicht eines Sperrmaterials (C) in dem Flammgespritzbeschichtungsverfahren zu verringern. Mit einer kleinen Sprühpistole kann die Dicke der Sperrmaterialschicht (C), die gemäß einem solchen Flammgespritzbeschichtungsverfahren gebildet wurde, zu einem gewissen Grad verringert werden. Die Verwendung einer kleinen Sprühpistole bei der Beschichtung der inneren Oberfläche eines großen Abschnitts für Kraftstoffbehälter für Automobile ist jedoch nicht wirtschaftlich.

[0059] Das Pulverbeschichtungsverfahren zur Beschichtung der inneren Oberfläche thermogeformter, mehrschichtiger Abschnitte für Kraftstoffbehälter mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) ist gegenüber dem Lösungs- oder Emulsionsbeschichtungsverfahren in einigen Punkten bevorzugt. Einer ist, daß gute Lösungsmittel für das Sperrmaterial (C) nicht immer leicht herzustellen sind, und es oftmals schwierig ist, Lösungen oder Emulsionen aus dem Sperrmaterial (C) herzustellen. Daher wird die Art des Sperrmaterials (C), das in dem Lösungs- oder Emulsionsbeschichtungsverfahren anwendbar ist, oftmals eingeschränkt sein, in dem Pulverbeschichtungsverfahren jedoch nicht.

[0060] Das Harz, das für das Sperrmaterial (C) mit guten Benzinsperreigenschaften anwendbar ist, hat im allgemeinen einen großen Löslichkeitsparameter. Genauer gesagt, ist ein bevorzugtes Beispiel eines Sperrmaterials (C) zur Verwendung in der Erfindung EVOH, und sein Löslichkeitsparameter (berechnet gemäß der Fedors-Formel) beträgt im allgemeinen 11. Andererseits fällt der Löslichkeitsparameter von Polyethylen hoher Dichte, das für die inneren und äußeren Schichten des thermogeformten, mehrschichtigen Kraftstoffbehälters der Erfindung bevorzugt ist, im allgemeinen zwischen 6 und 7 oder so. Demgemäß ist die Harzaffinität zwischen EVOH und Polyethylen hoher Dichte gering, und wenn die beiden laminiert werden, wird die Zwischenschichthaftung zwischen ihnen im allgemeinen gut sein. Wenn beispielsweise EVOH und Polyethylen hoher Dichte durch Coextrusion laminiert werden, wird im allgemeinen ein Klebharz zwischen ihnen abgelagert, um zu verhindern, daß sich die Zwischenschicht der beiden ablöst.

[0061] Wenn demgemäß ein Substrat aus Polyethylen hoher Dichte mit EVOH durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung beschichtet wird, und um die EVOH-Schicht gleichmäßig an das Substrat zu haften, wird vorgeschlagen, daß das Substrat zuerst einer Primerbehandlung unterzogen wird, dann mit einem Ankerbeschichtungsmaterial beschichtet wird, getrocknet wird und dann mit EVOH durch Lösungs- oder Emulsionsbe-

schichtung beschichtet wird. Die Vorbehandlung des Substrats ist jedoch aufwendig und teuer.

[0062] Durch ausführliche Studien haben die betreffenden Erfinder herausgefunden, daß, wenn ein Substrat aus einem Polyolefin (B) mit einem Pulver eines Sperrmaterials (C) besprüht wird, der Film aus dem Sperrmaterial (C) dann gleichmäßig fest an dem Polyolefinsubstrat (B) haftet, auch wenn das Substrat keiner speziellen Primerbehandlung unterzogen wird.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Polyolefin (B) Polyethylen hoher Dichte und das Sperrmaterial (C) ist EVOH. Wie oben erwähnt, können bei der Beschichtung der Schicht aus Polyethylen hoher Dichte mit EVOH durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung, die beiden Schichten aus Polyethylen hoher Dichte und EVOH nicht immer eine gute Zwischenschichthaftung haben, wenn die Schicht aus Polyethylen hoher Dichte nicht einer solchen speziellen aufwendigen Primerbehandlung unterzogen werden. Auch wenn die beiden Schichten aus EVOH und Polyethylen hoher Dichte durch Coextrusion schmelzlaminiert werden, müssen sie immer noch nicht eine zufriedenstellende Zwischenschichthaftung aufweisen. Wenn im Gegensatz dazu ein Substrat aus Polyethylen hoher Dichte mit einer Schmelze aus EVOH-Pulver gemäß einem Flamm-spritzbeschichtungsverfahren beschichtet wird, zeigen die beiden Schichten aus Polyethylen hoher Dichte und EVOH äußerst hervorragende Zwischenschichthaftung. Das ist eine ziemlich überraschende Erkenntnis.

[0064] Im Vergleich zu dem Lösungs- oder Emulsionsbeschichtungsverfahren zur Beschichtung der inneren Oberfläche von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt für den Kraftstoffbehälter mit einer Lösung oder Emulsion aus dem Sperrmaterial (C), erleichtert das Pulverbeschichtungsverfahren zum Besprühen mit einem Pulver aus dem Sperrmaterial (C) die Bildung einer dicken Schicht aus dem Sperrmaterial (C). Demgemäß wird für den Fall, daß der Kraftstoffbehälter bessere Benzinsperreigenschaften haben soll, bevorzugt das Pulverbeschichtungsverfahren eingesetzt.

[0065] Bevorzugt wird, nachdem die innere Oberfläche von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt für den Kraftstoffbehälter mit einer Schicht aus dem Sperrmaterial (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung beschichtet worden ist, der Teil von jedem Abschnitt, durch den die Kraftstoffdurchlässigkeit größer wird, ferner auch mit einem Pulver des Sperrmaterials (C) besprüht. Die Teile, durch die die Kraftstoffdurchlässigkeit groß wird, sind genauer gesagt, die Ecken des Kraftstoffbehälters und um deren heißverschweißten Teil herum. Wenn jedoch die offenendigen Heißverschweißkanten der thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte für den Kraftstoffbehälter mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet werden, wird die Stoßfestigkeit des Kraftstoffbehälters, der durch Verbinden der beiden Abschnitte gebildet wurde, gering sein. Daher ist es wünschenswert, daß die offenendigen Heißverschweißkanten der Abschnitte in einigen Verfahren maskiert werden, und die Fläche um den so maskierten Teil mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet wird. Das Maskenverfahren ist nicht speziell definiert. Beispielsweise werden die offenendigen Heißverschweißkanten mit einer Maskenlage (zum Beispiel einer Aluminiumlage), oder einem Maskenklebeband (zum Beispiel einem Aluminiumklebeband) auf die offenendigen Heißverschweißkanten geklebt.

[0066] Wenn die innere Oberfläche von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt für den Kraftstoffbehälter mit einem Pulver aus dem Sperrmaterial (C) besprüht wird, ist die Dicke der gebildeten Sperrmaterialschicht (C) nicht speziell definiert. Im Hinblick auf das Gleichgewicht der Benzinsperreigenschaften und der Stoßfestigkeit des hergestellten Kraftstoffbehälters, fällt die Dicke der Sperrmaterialschicht (C), die durch Pulverbeschichtung gebildet wurde, jedoch bevorzugt zwischen 1 und 500 µm. Die unterste Grenze der Dicke der Sperrmaterialschicht (C) beträgt stärker bevorzugt mindestens 5 µm, noch stärker bevorzugt mindestens 10 µm, noch stärker bevorzugt mindestens 20 µm, am stärksten bevorzugt mindestens 20 µm; und die oberste Grenze beträgt stärker bevorzugt höchstens 300 µm, noch stärker bevorzugt höchstens 250 µm. Wenn die Dicke der Sperrmaterialschicht (C) kleiner als 1 µm ist, werden die Benzinsperreigenschaften des Kraftstoffbehälters schlecht sein. Ist sie jedoch größer als 500 µm, wird sich die Schicht (C) ablösen oder wird reißen.

[0067] Wenn die innere Oberfläche von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt für den Kraftstoffbehälter mit einem Pulver aus dem Sperrmaterial (C) besprüht wird, ist für die Beschichtung ein Flamm-spritzbeschichtungsverfahren besonders bevorzugt, da es eine höhere Haftfestigkeit der darin gebildeten Sperrmaterialschicht (C) sicherstellt. Obgleich dies nicht ganz klar ist, ist der Grund, warum die Sperrmaterialschicht (C), die gemäß einem solchen Flamm-spritzbeschichtungsverfahren gebildet wurde, fest an der innersten Polyolefinschicht (B) der thermogeformten mehrschichtigen Abschnitte für den Kraftstoffbehälter haftet, daß beim Sprühen des pulverigen Sperrmaterials (C) durch eine Düse auf die Polyolefinschicht (B) zusammen mit Flammen, so daß seine Schmelze an dem Substrat, der Polyolefinschicht (B), haftet, die Oberfläche der Polyolefinschicht (B) mit den Flammen bearbeitet wird, wodurch die Zwischenschichthaftung zwischen der

Sperrmaterialschicht (C) und der Polyolefinschicht (B) verbessert wird.

[0068] Wird das Sperrmaterial (C) auf die Polyolefinschicht (B) gemäß einem solchem Flammsspritzbeschichtungsverfahren gesprüht, sind die zu sprühenden Teilchen des pulverigen Sperrmaterials (C) bevorzugt 20 bis 100-mesh Teilchen (JISK-8801), das heißt, sie passen durch ein 20-mesh Sieb, aber nicht durch ein 100-mesh Sieb. Stärker bevorzugt sind sie 30 bis 100-mesh Teilchen. Wenn eine große Menge Pulver, das nicht durch ein 20-mesh-Sieb paßt, in einem Flammsspritzbeschichtungsverfahren verwendet wird, wird die Düse verstopft, und der gebildete Film wird angeraut. Wenn dies der Fall ist, kann das Sperrmaterial (C) nur schwer einen glatten Film bilden. Wenn andererseits eine große Menge des Pulvers, das durch ein 100-mesh Sieb paßt, hierin verwendet wird, wird das Pulver ohne weiteres durch die Flammen entzündet, und die Kosten, die zur Herstellung eines solchen feinen Pulvers notwendig sind, werden steigen.

[0069] Ein bevorzugtes Beispiel des Sperrmaterials (C) zur Verwendung in der Erfindung ist EVOH. Für den Fall, daß EVOH für das Sperrmaterial (C) auf die Polyolefinschicht (B) gemäß einem Flammsspritzbeschichtungsverfahren aufgespritzt wird, fällt seine Schmelzflußrate (SFR, bei 190°C unter einer Last von 2160 g) bevorzugt zwischen 0,1 und 50 g/10 min, stärker bevorzugt zwischen 1 und 40 g/10 min, noch stärker bevorzugt zwischen 5 und 30 g/10 min. Im Hinblick auf ihre SFR werden die Proben mit einem Schmelzpunkt bei 190°C oder höher als 190°C bei unterschiedlichen Temperaturen nicht tiefer als ihr Schmelzpunkt unter derselben Last von 2160 g gemessen, und die erhaltenen Daten werden auf einem logarithmischen Graphen geplottet, dessen horizontale Achse den Kehrwert der absoluten Temperatur anzeigt und die vertikale Achse den Logarithmus der SFR anzeigt. Auf dem Graphen wird ihre SFR bei 190°C extrapoliert. Eine oder mehr unterschiedliche Arten solcher EVOHs können hierin entweder allein oder als Kombination verwendet werden.

[0070] Wenn das Sperrmaterial (C) darauf gemäß einem Flammsspritzbeschichtungsverfahren aufgespritzt wird, wird die innere Schicht aus dem Polyolefin (B) von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt für den Kraftstoffbehälter bevorzugt vorerwärmt. Das Vorerwärmen der Polyolefinschicht (B) verbessert ferner die Zwischenschichthftung zwischen der Schicht (B) und der Sperrmaterialschicht (C), die darauf gebildet werden. Die Temperatur, bei der die Polyolefinschicht (B) vorerwärmt wird, ist nicht speziell definiert. Bevorzugt wird die Polyolefinschicht (B) jedoch bei einer Temperatur zwischen 40 und 160°C, stärker bevorzugt zwischen 80 und 150°C, noch stärker bevorzugt zwischen 100 und 150°C vorerwärmt.

[0071] Das Verfahren der Vorerwärmung der Polyolefinschicht (B) von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt für den Kraftstoffbehälter ist auch nicht speziell definiert. In einer Ausführungsform können die thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte für den Kraftstoffbehälter alle zur gleichen Zeit vollständig vorerwärmt werden. In einer anderen Ausführungsform kann nur ein Teil der Oberfläche von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt, der mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet werden soll, vorerwärmt werden. In dem letzteren Verfahren kann die teilweise Vorerwärmungsbehandlung, gefolgt vom Flammsspritzen des Sperrmaterials (C) wiederholt werden, wodurch die gesamte vorgesehene Fläche mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet wird. Für große Kraftstoffbehälter wie Kraftstofftanks für Automobile ist viel Zeit zur Beschichtung der inneren Oberfläche der thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte mit dem Sperrmaterial (C) gemäß einem Flammsspritzbeschichtungsverfahren erforderlich. In einem solchen Fall werden die thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte, wenn sie alle zur gleichen Zeit vorerwärmt werden, verformt, da die Vorerwärmungszeit lang sein wird. Für solche großen Kraftstoffbehälter ist daher das Verfahren der Wiederholung der teilweisen Vorerwärmungsbehandlung, gefolgt von der Flammsspritzbeschichtung mit dem Sperrmaterial (C) besonders bevorzugt.

[0072] Die Vorerwärmungsbehandlung ist auch nicht speziell definiert. Ein bevorzugtes Beispiel für die Behandlung ist die Vorerwärmung der inneren Oberfläche der thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte für den Kraftstoffbehälter mit Flammen. Genauer gesagt, wird die innere Oberfläche von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt mit Flammen bis zu einer gewünschten Temperatur vorerwärmt und vor dem Abkühlen wird sie mit dem Sperrmaterial (C) gemäß einem Flammsspritzbeschichtungsverfahren beschichtet. Um zu verhindern, daß sich die vorerwärmte Oberfläche abkühlt, umfaßt ein bevorzugtes Verfahren zuerst die Vorerwärmung der inneren Oberfläche von jedem thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitt mit Flammen bis zu einer gewünschten Temperatur (in diesem Schritt wird das Sperrmaterial (C) noch nicht auf die Oberfläche aufgetragen), und danach das Aufsprühen des Sperrmaterials (C) auf die so vorerwärmte, heiße Oberfläche in derselben Maschine gemäß einem Flammsspritzbeschichtungsverfahren.

[0073] Wird das Sperrmaterial (C) auf die innere Oberfläche der thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitte gemäß einem Flammsspritzbeschichtungsverfahren aufgespritzt, beträgt der Abstand zwischen der Düse und der Flammsspritzbeschichtungsmaschine (z.B. einer Sprühpistole) und der mit dem Sperrmaterial (C) zu

beschichtenden Oberfläche zwischen 10 und 30 Inch (25,4 bis 76,2 cm), stärker bevorzugt zwischen 15 und 20 Inch (38,1 bis 50,8 cm). In diesem Fall liegt die Düsenwandergeschwindigkeit bevorzugt auch zwischen 1 und 4 Inch pro Sekunde, stärker bevorzugt zwischen 2 und 3 Inch pro Sekunde.

[0074] Das Sperrharz (A) zur Verwendung in der Erfindung ist bevorzugt ein thermoplastisches Harz, durch daß die Benzindurchlässigkeitsmenge höchstens 100 g·20 µm/m²·Tag (gemessen bei 40°C und 65% r.F.) beträgt. Stärker bevorzugt beträgt die oberste Grenze der Benzindurchlässigkeitsmenge durch das Harz höchstens 10 g·20 µm/m²·Tag, noch stärker bevorzugt höchstens 1 g·20 µm/m²·Tag, noch stärker bevorzugt höchstens 0,5 g·20 µm/m²·Tag, am stärksten bevorzugt höchstens 0,1 g·20 µm/m²·Tag. Benzin, das zur Bestimmung der Benzindurchlässigkeitsmenge durch das Harz verwendet werden soll, ist ein Modellbenzin aus gemischtem Toluol/Isocotan (= 1/1, bezogen auf das Volumen), das als Ref. Kraftstoff C bezeichnet wird.

[0075] Bevorzugt ist das Sperrharz (A) zur Verwendung hierin mindestens eines, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren (EVOH), Polyamiden, aliphatischen Polyketonen und Polyestern. Im Hinblick auf seine Benzinsperreigenschaften ist EVOH am stärksten bevorzugt.

[0076] Bevorzugt ist EVOH für das Sperrharz (A) in der Erfindung ein Harz, das durch Verseifung eines Ethylen-Vinylester-Copolymers erhältlich ist, und sein Ethylengehalt kann zwischen 5 und 60 mol-% fallen. Die unterste Grenze des Ethylengehalts des Harzes beträgt bevorzugt mindestens 15 mol-%, stärker bevorzugt mindestens 25 mol-%, noch stärker bevorzugt mindestens 30 mol-%, noch stärker bevorzugt mindestens 35 mol-%, am stärksten bevorzugt mindestens 40 mol-%. Die oberste Grenze des Ethylengehalts des Harzes beträgt bevorzugt höchstens 55 mol-%, stärker bevorzugt höchstens 50 mol-%. Die Schmelzformbarkeit von EVOH mit einem Ethylengehalt von kleiner als 5 mol-% ist schlecht. Andererseits sind die Benzinsperreigenschaften und Sauerstoffsperreigenschaften von EVOH mit einem Ethylengehalt von größer als 60 mol-% schlecht.

[0077] Der Verseifungsgrad der Vinylestereinheit von EVOH zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung beträgt mindestens 85%. Bevorzugt beträgt er mindestens 90%, stärker bevorzugt mindestens 95%, noch stärker bevorzugt mindestens 98%, am stärksten bevorzugt mindestens 99%. Die Benzinsperreigenschaften und die Sauerstoffsperreigenschaften und auch die thermische Stabilität von EVOH mit einem Verseifungsgrad von kleiner als 85% sind schlecht.

[0078] Ein typisches Beispiel für den Vinylester, der zur Herstellung von EVOH verwendet werden soll, ist Vinylacetat. Zu dessen Herstellung ist aber auch jeder andere Vinylester von Fettsäuren (Vinylpropionat, Vinylpivalat usw.) verwendbar. EVOH kann 0,0002 bis 0,2 mol-% eines Comonomers, einer Vinylsilanverbindung, enthalten. Die Vinylsilanverbindung umfaßt beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltri(β-methoxy-ethoxy)silan, β-Methacryloxypropylmethoxysilan. Von diesen sind Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan bevorzugt. Ohne mit dem Ziel der Erfindung zu interferieren, kann EVOH mit irgendeinem anderen Comonomer, zum Beispiel, Propylen, Butylen oder ungesättigten Kohlenstoffsäuren und deren Estern wie (Meth)acrylsäure, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat usw., Vinylpyrrolidonen wie N-Vinylpyrrolidon, copolymerisiert werden.

[0079] Wiederum ohne Beeinträchtigung des Ziels der Erfindung kann eine Borverbindung zu EVOH zugegeben werden. Die Borverbindung umfaßt Borsäuren, Borate, Salze von Borsäuren, Borhydride usw. Genauer gesagt, umfassen Borsäuren ortho-Borsäure, meta-Borsäure, tetra-Borsäure; Borate umfassen Trimethylborat, Triethylborat; und Salze von Borsäuren umfassen Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze der oben genannten Borsäuren sowie Borax. Von diesen Verbindungen ist ortho-Borsäure bevorzugt. Wird eine solche Borverbindung zu EVOH zugegeben, liegt der Borverbindungsgehalt von EVOH bevorzugt zwischen 20 und 2000 ppm, stärker bevorzugt zwischen 50 und 1000 ppm, im Hinblick auf das Borelement.

[0080] Bevorzugt kann EVOH für die Schicht (A) auch 5 bis 5000 ppm, im Hinblick auf das Alkalimetallement, eines Alkalimetallsalzes enthalten. Dies verbessert die Zwischenschichthaftung zwischen der EVOH-Schicht (A) und den inneren und äußeren Schichten von Polyolefin (B) des Kraftstoffbehälters der Erfindung weiter.

[0081] Stärker bevorzugt liegt der Alkalimetallsalzgehalt von EVOH zwischen 20 und 1000 ppm, noch stärker bevorzugt zwischen 30 und 500 ppm, im Hinblick auf das Alkalimetallement. Das Alkalimetall umfaßt Lithium, Natrium, Kalium. Das Alkalimetallsalz umfaßt Monometallsalze von aliphatischen Carbonsäuren, aromatischen Carbonsäuren und Phosphorsäuren sowie Monometallkomplexe usw. Beispielsweise umfaßt es Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumphosphat, Lithiumphosphat, Natriumstearat, Kaliumstearat, Natriumethylen-

diamintetraacetat usw. Von diesen sind Natriumacetat und Kaliumacetat bevorzugt.

[0082] Im Hinblick auf die thermische Stabilität enthält EVOH zur Verwendung in der Erfindung bevorzugt auch eine Phosphatverbindung in einer Menge von 20 bis 500 ppm, stärker bevorzugt 30 bis 300 ppm, am stärksten bevorzugt 50 bis 200 ppm, im Hinblick auf den Phosphatrest.

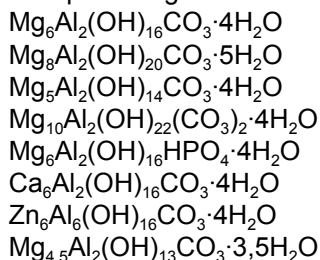
[0083] Die Art der Phosphatverbindung, die zu EVOH zugeben werden soll, ist nicht speziell definiert. Sie umfaßt verschiedene Säuren wie Phosphorsäure, Phosphonsäure und deren Salze. Jedes Phosphat jeder Art von primären Phosphaten, sekundären Phosphaten und tertiären Phosphaten kann in EVOH vorkommen, und sein Kation ist nicht speziell definiert. Bevorzugt sind Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze. Alles in allem sind für die Phosphatverbindung Natriumdihydrogenphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und Dikaliumhydrogenphosphat besonders bevorzugt.

[0084] Wenn das Sperrharz (A) zur Bildung der Zwischenschicht des mehrschichtigen Kraftstoffbehälters der Erfindung EVOH ist, liegt seine Schmelzflußrate (SFR, gemessen bei 190°C unter einer Last von 2160 g) bevorzugt zwischen 0,01 und 100 g/10 min, stärker bevorzugt zwischen 0,05 und 50 g/10 min.

[0085] Für EVOH mit einem Schmelzpunkt von 190°C oder über 190°C, wird seine SFR unter einer Last von 2160 g bei verschiedenen Temperaturen nicht geringer als sein Schmelzpunkt gemessen. Die Daten werden auf einem halb-logarithmischen Graphen, bei dem die horizontale Achse den Kehrwert der absoluten Temperatur anzeigt und die vertikale Achse den Logarithmus der Schmelzflußrate anzeigt, geplottet, und der Wert, der 190°C entspricht, wird aus der Kurve der so geplotteten Daten extrapoliert. Eine Art von EVOH-Harz oder zwei oder mehr unterschiedliche Arten hiervon, können entweder allein oder in Kombination verwendet werden.

[0086] Ohne das Ziel der Erfindung zu beeinträchtigen, kann jeder thermische Stabilisator, UV-Absorber, Antioxidationsmittel, Färbemittel, andere Harze (Polyamide, Polyolefine) und auch Weichmacher wie Glycerin, Glycerinmonostearat oder dergleichen zu EVOH zugegeben werden. Die Zugabe von Metallsalzen höherer aliphatischer Carbonsäuren und Hydrotalcitverbindungen zu EVOH verhindert wirksam, daß EVOH thermisch zersetzt wird.

[0087] Beispiele für Hydrotalcitverbindungen, die hierin verwendbar sind, umfassen Doppelsalze von $M_xA_y(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot aH_2O$ (worin M Mg, Ca oder Zn darstellt; A CO_3 oder HPO_4 darstellt; und x, y, z und a jeweils eine positive ganze Zahl sind). Bevorzugte Beispiele für die Verbindungen werden nachstehend angegeben.



[0088] Hierin auch verwendbar ist eine Hydrotalcitfeststofflösung, $[Mg_{0,75}Zn_{0,25}]_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,167} \cdot 0,45H_2O$, beschrieben im japanischen Patent, Offenlegungsnummer Nr. 308439/1989 (USP 4,954,557).

[0089] Metallsalze höherer aliphatischer Carbonsäuren zur Verwendung hierin sind die höherer Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Für diese umfassen höhere Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen Laurinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure. Metalle umfassen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Zink, Barium, Aluminium. Von diesen sind Erdalkalimetalle wie Magnesium, Calcium, Barium bevorzugt.

[0090] Der Gehalt eines solchen Metallsalzes einer höheren aliphatischen Carbonsäure oder einer Hydrotalcitverbindung, die in EVOH vorkommen soll, fällt bevorzugt zwischen 0,01 und 3 Gew.-teile, stärker bevorzugt zwischen 0,05 und 2,5 Gew.-teile, bezogen auf 100 Gew.-teile EVOH.

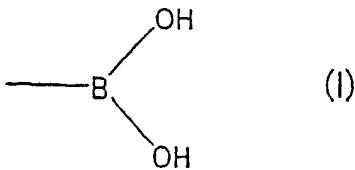
[0091] Bevorzugt kann das Sperrharz (A) für den Kraftstoffbehälter der Erfindung auch eine Harzzusammensetzung sein, umfassend EVOH und ein Borsäure-modifiziertes Polyolefin. Dies verbessert die Stoßfestigkeit des Kraftstoffbehälters weiter. Im Hinblick auf das Gleichgewicht der Benzinsperreigenschaften und der Stoßfestigkeit des Kraftstoffbehälters umfaßt die Harzzusammensetzung für (A) bevorzugt 60 bis 99 Gew.-% EVOH

und 1 bis 40 Gew.-% eines Borsäure-modifizierten Polyolefins, stärker bevorzugt 70 bis 98 Gew.-% EVOH und 2 bis 30 Gew.-% eines Borsäure-modifizierten Polyolefins, noch stärker bevorzugt 80 bis 98 Gew.-% EVOH und 2 bis 20 Gew.-% eines Borsäure-modifizierten Polyolefins.

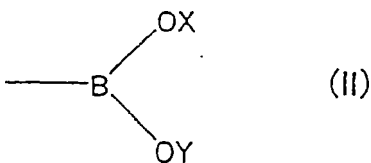
[0092] Das Borsäure-modifizierte Polyolefin zur Verwendung in der Erfindung ist ein Polyolefin mit mindestens einer funktionellen Gruppe, ausgewählt aus Borsäuregruppen, Borinsäuregruppen und Bor-enthaltenden Gruppen, die in Borsäuregruppen oder Borinsäuregruppen in Gegenwart von Wasser umgewandelt werden können.

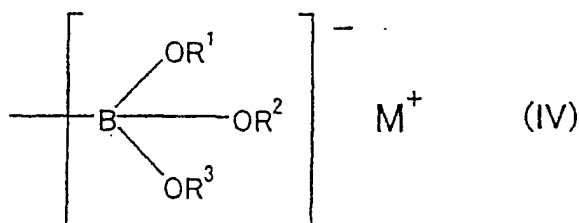
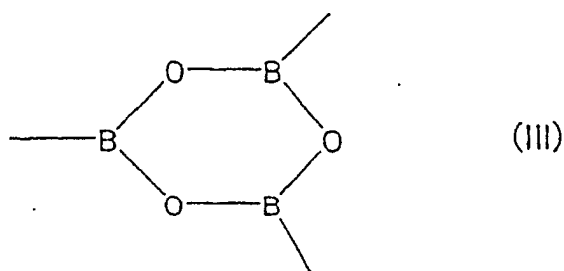
[0093] In dem Polyolefin mit mindestens einer funktionellen Gruppe, ausgewählt aus Borsäuregruppen, Borinsäuregruppen und Bor-enthaltenden Gruppen, die zur Verwendung in der Erfindung in Gegenwart von Wasser in Borsäuregruppen oder Borinsäuregruppen umgewandelt werden können, wird mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus Borsäuregruppen, Borinsäuregruppen oder Bor-enthaltenden Gruppen, die in Gegenwart von Wasser in Borsäuregruppen oder Borinsäuregruppen umgewandelt werden können, über die Bor-Kohlenstoff-Bindung dazwischen an die Hauptkette, die Seitenkette oder das Ende gebunden. Von solchen Polyolefinen sind die, bei denen die funktionelle Gruppe an die Seitenkette oder das Ende gebunden ist, bevorzugt. Das Ende soll ein Ende und beide Enden des Polymers umfassen. Im Hinblick auf ihr Haftvermögen an das Sperrmaterial (B) sind Polyolefine, bei denen die funktionelle Gruppe an die Seitenkette gebunden ist, besonders bevorzugt.

[0094] Der Kohlenstoff der Bor-Kohlenstoff-Bindung ist von dem Basispolymer von Polyolefin, das nachstehend genannt wird, oder von der Borverbindung, die mit dem Basispolymer umgesetzt werden soll, abgeleitet. Eine bevorzugte Ausführungsform der Bor-Kohlenstoff-Bindung ist die Bindung von Bor an die Alkylengruppe in der Hauptkette, dem Ende oder der Seitenkette des Polymers. Borsäuregruppe-enthaltende Polyolefine sind für die Verwendung in der Erfindung bevorzugt, und diese werden nachstehend beschrieben. Die Borsäuregruppe, auf die sich hierin bezogen wird, wird durch die folgende Formel (I) dargestellt:



[0095] Die Bor-enthaltende Gruppe, die in Gegenwart von Wasser in eine Borsäuregruppe umgewandelt werden kann (diese wird hierin nachstehend als Bor-enthaltende Gruppe bezeichnet), kann irgendeine oder jede Bor-enthaltende Gruppe sein, die in Gegenwart von Wasser hydrolysiert werden kann, um eine Borsäuregruppe der Formel (I) zu erhalten. Repräsentative Beispiele für die Gruppe sind Borestergruppen der folgenden allgemeinen Formel (II), Borsäureanhydridgruppen der folgenden allgemeinen Formel (III) und Borsäuresalzgruppen der folgenden allgemeinen Formel (IV):





worin X und Y jeweils ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe (z.B. eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), eine alicyclische Kohlenwasserstoffgruppe (z.B. eine Cycloalkylgruppe, eine Cycloalkenylgruppe) oder eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe (z.B. eine Phenylgruppe, eine Biphenylgruppe) darstellen; X und Y gleich oder verschieden sein können, und X und Y aneinander gebunden sein können, jedoch X und Y nicht gleichzeitig Wasserstoffatome sein dürfen; R¹, R² und R³ jeweils ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, eine alicyclische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, wie X und Y, darstellen und R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sein können; M ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall darstellt und die Gruppen X, Y, R¹, R² und R³ irgendwelche anderen Gruppen, wie eine Carboxylgruppe, ein Halogenatom, aufweisen können.

[0096] Spezielle Beispiele für die Gruppen der Formeln (II) bis (IV) sind Borsäureestergruppen wie eine Dimethylboratgruppe, eine Diethylboratgruppe, eine Dipropylboratgruppe, eine Diisopropylboratgruppe, eine Dibutylboratgruppe, eine Dihexylboratgruppe, eine Dicyclohexylboratgruppe, eine Ethylenglykolboratgruppe, eine Propylenglykolboratgruppe (1,2-Propandiolboratgruppe, 1,3-Propandiolboratgruppe), eine Trimethylenglykolboratgruppe, eine Neopentylglykolboratgruppe, eine Catecholboratgruppe, eine Glycerinboratgruppe, eine Trimethylolethanboratgruppe; Borsäureanhydridgruppen; Borsäurealkalimetallsalzgruppen, Borsäureerdalkalimetallsalzgruppen. Die Bor-enthaltende Gruppe, die in Gegenwart von Wasser in eine Borsäuregruppe oder eine Borinsäuregruppe umgewandelt werden kann, soll eine Gruppe anzeigen, die in eine Borsäuregruppe oder eine Borinsäuregruppe umgewandelt werden kann, wenn das Polyolefin, das diese enthält, in Wasser oder in einer gemischten Flüssigkeit, die Wasser und ein organisches Lösungsmittel (Toluol, Xylol, Aceton) bei einer Reaktionstemperatur zwischen 25°C und 150°C und für eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden, hydrolysiert wird.

[0097] Der Gehalt an funktionellen Gruppen des Polymers ist nicht speziell definiert, liegt bevorzugt aber zwischen 0,0001 und 1 mÄq/g (Milliäquivalent/g), stärker bevorzugt zwischen 0,001 und 0,1 mÄq/g.

[0098] Das Basispolymer des Polyolefins, das die Bor-enthaltende Gruppe aufweist, ist ein Polymer von olefinischen Monomeren von typischen α -Olefinen wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 3-Methylpenten, 1-Hexen, 1-Octen.

[0099] Das Basispolymer ist ein Polymer von einem, zwei, drei oder mehr solcher Monomere. Für das Basispolymer sind ethylenische Polymere {Polyethylen sehr niedriger Dichte, Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen mittlerer Dichte, Polyethylen hoher Dichte, lineares Polyethylen niedriger Dichte, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Acrylat-Copolymere, Metallsalze von Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren (Na, K, Zn-Ionome), Ethylen-Propylen-Copolymere}.

[0100] Ein typisches Verfahren zur Herstellung der olefinischen Polymere zur Verwendung in der Erfindung, die eine Borsäuregruppe oder eine Bor-enthaltende Gruppe aufweisen, wird beschrieben. Olefinische Polymere mit einer Borsäuregruppe oder einer Bor-enthaltenden Gruppe, die in Gegenwart von Wasser in eine Borsäuregruppe umgewandelt werden kann, kann durch die Umsetzung eines Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung-aufweisenden olefinischen Polymers mit einem Borankomplex und einem Trialkylborat in einer Stickstoffatmosphäre, um ein eine Dialkylboratgruppe enthaltendes olefinisches Polymer zu erhalten, gefolgt von der

weiteren Umsetzung des resultierenden Polymers mit Wasser oder einem Alkohol, erhalten werden. Wird das olefinische Polymer mit einer Doppelbindung am Ende gemäß dem Verfahren hergestellt, sollte das resultierende olefinische Polymer eine Borsäuregruppe oder eine Bor-enthaltende Gruppe, die in Gegenwart von Wasser in eine Borsäuregruppe umgewandelt werden kann, am Ende aufweisen. Wenn andererseits ein olefinisches Polymer mit einer Doppelbindung in der Seitenkette oder in der Hauptkette gemäß dem Verfahren hergestellt wird, sollte das resultierende olefinische Polymer eine Borsäuregruppe oder eine Bor-enthaltende Gruppe, die in Gegenwart von Wasser in eine Borsäuregruppe umgewandelt werden kann, in der Seitenkette aufweisen.

[0101] Typische Verfahren zur Herstellung des olefinischen Ausgangspolymers mit einer Doppelbindung sind (1) ein Verfahren, das die Doppelbindung nutzt, die in einer kleinen Menge am Ende eines gewöhnlichen olefinischen Polymers vorhanden ist; (2) ein Verfahren, bei dem ein gewöhnliches olefinisches Polymer in Abwesenheit von Sauerstoff pyrolysiert wird, um ein olefinisches Polymer mit einer Doppelbindung am Ende zu erhalten; und (3) ein Verfahren, bei dem ein olefinisches Monomer und ein Dienpolymer copolymerisiert werden, um ein Copolymer des olefinischen Monomers und des Dienmonomers zu erhalten. Für (1) ist jedes bekannte Herstellungsverfahren für gewöhnliche olefinische Polymere anwendbar, in dem jedoch bevorzugt ein Metallocenpolymerisationskatalysator verwendet wird, und Wasserstoff, der als ein Kettenübertragungsmittel dient, nicht verwendet wird (zum Beispiel DE 4,030,399). In (2) wird auf herkömmliche Weise ein olefinisches Polymer in Abwesenheit von Sauerstoff pyrolysiert, zum Beispiel in einer Stickstoffatmosphäre oder in hohem Vakuum bei einer Temperatur zwischen 300°C und 500°C (zum Beispiel USP 2,835,659, 3,087,922). Für (3) ist ein Herstellungsverfahren für Olefin-Dien-Copolymere in Gegenwart eines bekannten Ziegler-Katalysators anwendbar (zum Beispiel japanisches Patent, Offenlegungsnummer 44281/1975, DE 3,021,273).

[0102] Ausgehend von den Doppelbindung-enthaltenden olefinischen Polymeren, die in den oben genannten Verfahren (1) und (2) hergestellt wurden, werden Polyolefine mit mindestens einer funktionellen Gruppe am Ende, ausgewählt aus Borsäuregruppen, Borinsäuregruppen und Bor-enthaltenden Gruppen, die in Gegenwart von Wasser in Borsäuregruppen oder Borinsäuregruppen umgewandelt werden können, erhalten. Ausgehend von olefinischen Polymeren mit einer Doppelbindung, die in dem Verfahren (3) hergestellt wurden, werden Polyolefine mit der funktionellen Gruppe in der Seitenkette erhalten.

[0103] Bevorzugte Beispiele für den Borankomplex sind Borantetrahydrofuran-Komplex, Borandimethylsulfid-Komplex, Boranpyridin-Komplex, Borantrimethylamin-Komplex, Borantriethylamin. Von diesen sind Borantriethylamin-Komplex und Borantriethylamin-Komplex stärker bevorzugt. Die Menge des Borankomplexes, der auf das olefinische Polymer angewendet werden soll, liegt bevorzugt zwischen 1/3 Äquivalenten und 10 Äquivalenten zu der Doppelbindung des Polymers. Bevorzugte Beispiele der Trialkylborate sind Niederalkylester von Borsäure wie Trimethylborat, Triethylborat, Tripropylborat, Tributylborat. Die Menge des Trialkylborats, das auf das olefinische Polymer angewendet werden soll, liegt bevorzugt zwischen 1 und 100 Äquivalenten zu der Doppelbindung des Polymers. Das Lösungsmittel wird bei der Reaktion nicht notwendigerweise verwendet, sofern es jedoch verwendet wird, ist es bevorzugt ein gesättigtes Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Hexan, Heptan, Octan, Decan, Dodecan, Cyclohexan, Ethylcyclohexan, Decalin.

[0104] Für die Reaktion zur Einführung einer Dialkylboratgruppe in olefinische Polymere liegt die Temperatur bevorzugt zwischen 25°C und 300°C, stärker bevorzugt zwischen 100 und 250°C; und die Zeit liegt bevorzugt zwischen 1 Minute und 10 Stunden, stärker bevorzugt zwischen 5 Minuten und 5 Stunden.

[0105] Für die Umsetzung des Dialkylboratgruppe-enthaltenden olefinischen Polymers mit Wasser oder einem Alkohol, wird im allgemeinen ein organisches Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Aceton, Ethylacetat verwendet. In einem solchen Reaktionslösungsmittel wird das olefinische Polymer mit einer großen Überschussmenge, 1 bis 100 Äquivalenten oder mehr zu der Boratgruppe in dem Polymer, an Wasser oder einem Alkohol wie Methanol, Ethanol, Butanol oder einem Polyalkohol wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethyloläthan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, bei einer Temperatur zwischen 25°C und 150°C 1 Minute bis 1 Tag umgesetzt. Von den oben genannten funktionellen Gruppen soll die Bor-enthaltende Gruppe, die in eine Borsäuregruppe umgewandelt werden kann, eine Gruppe anzeigen, die in eine Borsäuregruppe umgewandelt wird, wenn das Polymer, das diese enthält, in Wasser oder in einem gemischten Lösungsmittel aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel (Toluol, Xylol, Aceton) für eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden bei einer Reaktionstemperatur zwischen 25°C und 150°C hydrolysiert wird.

[0106] Polyamide, die hierin für das Sperrharz (A) anwendbar sind, sind Amidbindung-enthaltende Polymere, einschließlich zum Beispiel, Homopolymere wie Polycapramid (Nylon-6), Polyundecanamid (Nylon-11), Po-

lylauryllactam (Nylon-12), Polyhexamethylenadipamid (Nylon-6,6), Polyhexamethylensebacamid (Nylon-6,12); Caprolactam/Lauryllactam-Copolymer (Nylon-6/12), Caprolactam/Aminoundecansäure-Polymer (Nylon-6/11), Caprolactam/ ω -Aminononansäure-Polymer (Nylon-6,9), Caprolactam/Hexamethylendiammoniumadipat-Copolymer (Nylon-6/6,6), Caprolactam/Hexamethylendiammoniumadipat/Hexamethylendiammoniumsebacat-Copolymer (Nylon-6/6, 6/6, 12); aromatische Nylons wie Adipinsäure/Metaxylendiamin-Copolymer (nachstehend als MXD-6 bezeichnet), Hexamethylendiamin/m,p-Phthalsäure-Copolymer. Eines oder mehrere dieser Polyamide sind hierin entweder allein oder in Kombination verwendbar.

[0107] Von diesen Polyamiden sind Nylon-6 und Nylon-12 bevorzugt, da sie gute Benzinsperreigenschaften haben. Im Hinblick auf seine Sauerstoffsperreigenschaften ist Adipinsäure/Metaxylendiamin-Copolymer (MXD-6) bevorzugt.

[0108] Aliphatische Polyketone, die für das Sperrharz (A) in der Erfindung anwendbar sind, sind Kohlenmonoxid-Ethylen-Copolymere, die durch Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethylen, oder durch Copolymerisierung von im wesentlichen Kohlenmonoxid und Ethylen mit anderen ungesättigten Verbindungen außer Ethylen erhalten werden. Die ungesättigten Verbindungen außer Ethylen umfassen α -Olefine mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, Styrole, Diene, Vinylester, aliphatische ungesättigte Carboxylate. Die Copolymere können statistische Copolymere oder alternierende Copolymere sein. Alternierende Copolymere mit einem höheren Kristallinitätsgrad sind im Hinblick auf ihre Sperreigenschaften bevorzugt.

[0109] Stärker bevorzugt sind alternierende Copolymere, die eine dritte Komponente zusätzlich zu Kohlenmonoxid und Ethylen enthalten, da ihr Schmelzpunkt niedrig ist und daher ihre Schmelzstabilität gut ist. α -Olefine sind für das Comonomer bevorzugt, einschließlich beispielsweise Propylen, Buten-1, Isobuten, Penten-1, 4-Methylpenten-1, Hexen-1, Octen-1, Dodecen-1. Stärker bevorzugt sind α -Olefine mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen; und noch stärker bevorzugt ist Propylen. Die Menge des Comonomers, α -Olefin, liegt bevorzugt zwischen 0,5 und 7 Gew.-% des Polyketons, da es gute Kristallinität des Polymers sicherstellt. Ein anderer Vorteil des Polyketons, dessen Comonomergehalt in den definierten Bereich fällt, ist, daß die Beschichtbarkeit der Schmelze aus seinem Pulver gut ist.

[0110] Für die anderen Comonomere, weisen Diene bevorzugt 4 bis 12 Kohlenstoffatome auf, umfassend Butadien, Isopren, 1,5-Hexadien, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien. Vinylester umfassen Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylpivalat usw. Aliphatische ungesättigte Carbonsäuren und ihre Salze und Ester umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinanhydrid, Maleinsäure, Itaconsäure, Acrylate, Methacrylate, Monomaleate, Dimaleate, Monofumarate, Difumarate, Monoitaconate, Diitaconate (diese Ester können Alkylester wie Methylester, Ethylester usw. sein), Salze der Acrylsäure, Salze der Maleinsäure, Salze der Itaconsäure (diese Salze können ein- oder zweiwertige Metallsalze sein). Nicht nur eines sondern auch zwei oder mehr dieser Comonomere können bei der Herstellung der Copolymere entweder allein oder in Kombination verwendet werden.

[0111] Polyketone zur Verwendung hierin können durch jedes bekannte Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel gemäß den Verfahren, die in USP 2,495,286, und den japanischen Patenten, Offenlegungsnummern 128690/1978, 197427/1984, 91226/1986, 232434/1987, 53332/1987, 3025/1988, 105031 /1988, 154737/1988, 149829/1989, 201333/1989, 67319/1990 beschrieben werden, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0112] Bevorzugt liegt die Schmelzflußrate (SFR bei 230°C unter einer Last von 2160 g) des Polyketons zur Verwendung in der Erfindung zwischen 0,01 und 50 g/10 min, am stärksten bevorzugt zwischen 0,1 und 30 g/10 min. Das Polyketon hat ein gutes Fließvermögen, sofern seine SFR in dem definierten Bereich liegt, und die Beschichtbarkeit der Schmelze aus einem Pulver des Polyketons ist gut.

[0113] Das Polyolefin (B) zur Verwendung in der Erfindung ist bevorzugt irgendein Olefinhomopolymer oder -copolymer wie lineares Polyethylen niederer Dichte, Polyethylen niederer Dichte, Polyethylen mittlerer Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, Polypropylen, Propylen- α -Olefin-Copolymere (worin das α -Olefin 4 bis 20 Kohlenstoffatome hat), Polybuten, Polypenten; und Carbonsäure-modifizierte Polyolefine und Borsäure-modifizierte Polyolefine. Von diesen ist für das Polyolefin (B) Polyethylen hoher Dichte im Hinblick auf seine Härte, Stoßfestigkeit, Formbarkeit und Benzinbeständigkeit, besonders bevorzugt. Die Dichte des Polyethylens hoher Dichte zur Verwendung hierin liegt bevorzugt zwischen 0,95 und 0,98 g/cm³, stärker bevorzugt zwischen 0,96 und 0,98 g/cm³.

[0114] Wenn die Oberfläche der innersten Schicht des Kraftstoffbehälters der Erfindung mit dem Sperrmaterial (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung beschichtet wird, ist das Polyolefin (B), das die innerste

Schicht des Kraftstoffbehälters bildet, bevorzugt ein Borsäure-modifiziertes Polyolefin, stärker bevorzugt eine Harzzusammensetzung, die Polyethylen hoher Dichte und ein Borsäure-modifiziertes Polyolefin umfaßt.

[0115] Eine Art Kraftstoffbehälter, dessen innerste Schicht aus Polyolefin (B) im wesentlichen Polyethylen hoher Dichte allein ist, wird mit einer anderen Art, deren innerste Schicht aus Polyolefin aus einer Harzzusammensetzung ist, die Polyethylen hoher Dichte und ein Borsäure-modifiziertes Polyolefin umfaßt, verglichen. Der erstere, in dem das Polyolefin (B) im wesentlichen Polyethylen hoher Dichte allein ist, ist besser als der letztere, im Hinblick auf seine Härte, Stoßfestigkeit, Formbarkeit und Benzinbeständigkeit. Wenn jedoch die Oberfläche der innersten Schicht aus Polyethylen hoher Dichte allein von thermogeformten, mehrschichtigen Abschnitten für die erste Art Kraftstoffbehälter mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung beschichtet wird, umfaßt das bevorzugte Verfahren zur Beschichtung zuerst die Unterziehung der Oberfläche einer Primerbehandlung, dann das Beschichten dieser mit einem Ankerbeschichtungsmaterial, das Trocknen und schließlich das Beschichten mit dem Sperrmaterial (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung, um eine gute Haftung der Sperrmaterialschicht (z.B. EVOH-schicht) an die Schicht aus Polyethylen hoher Dichte sicher zustellen, wie vorstehend angegeben. Der Vorbehandlungsschritt des Verfahrens ist jedoch aufwendig und teuer.

[0116] Andererseits haftet in der letzteren Art Kraftstoffbehälter, wo das Polyolefin (B) für die innerste Schicht eine Harzzusammensetzung ist, die Polyethylen hoher Dichte und ein Borsäure-modifiziertes Polyolefin umfaßt, die Schicht aus dem Sperrmaterial (C), das durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung auf der innersten Schicht aus der Harzzusammensetzung gebildet wurde, überraschend fest an der innersten Schicht, auch wenn die Oberfläche der innersten Schicht keiner komplizierten Vorbehandlung, gefolgt von einer weiteren Beschichtung mit einem Ankerbeschichtungsmaterial und Trocknen unterzogen wurde. Demgemäß kann die komplizierte Vorbehandlung in dem Verfahren zur Herstellung der letzteren Art von Kraftstoffbehälter weggelassen werden, und die Produktionskosten des Kraftstoffbehälters dieser Art werden deutlich reduziert.

[0117] Ist das Polyolefin (B) zur Bildung der innersten Schicht des Kraftstoffbehälters eine Harzzusammensetzung, die Polyethylen hoher Dichte und ein Borsäure-modifiziertes Polyolefin umfaßt, umfaßt die Harzzusammensetzung bevorzugt 50 bis 99 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 1 bis 50 Gew.-% eines Borsäure-modifizierten Polyolefins, stärker bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 5 bis 40 Gew.-% eines Borsäure-modifizierten Polyolefins, noch stärker bevorzugt 60 bis 90 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 10 bis 40 Gew.-% eines Borsäure-modifizierten Polyolefins.

[0118] Wenn der Gehalt an Borsäure-modifiziertem Polyolefin der Harzzusammensetzung kleiner ist als 1 Gew.-%, oder wenn der Gehalt an Polyethylen hoher Dichte größer ist als 99 Gew.-%, wird die Haftfestigkeit der Schicht aus dem Sperrmaterial (C) an die Schicht (B) aus der Harzzusammensetzung gering sein. Wenn andererseits der Gehalt an Polyethylen hoher Dichte der Harzzusammensetzung kleiner ist als 50 Gew.-%, oder wenn der Gehalt an Borsäure-modifiziertem Polyolefin größer ist als 50 Gew.-%, wird die mechanische Festigkeit des Kraftstoffbehälters mit der Schicht (B) aus der Harzzusammensetzung gering sein.

[0119] Die unterste Grenze der Schmelzflußrate (SFR, gemessen bei 190°C unter einer Last von 2160 g) des Polyolefins (B) zur Verwendung in der Erfindung beträgt bevorzugt mindestens 0,01 g/10 min, stärker bevorzugt mindestens 0,05 g/10 min, noch stärker bevorzugt mindestens 0,1 g/10 min. Die oberste Grenze der SFR des Polyolefins (B) beträgt bevorzugt höchstens 50 g/10 min, stärker bevorzugt höchstens 30 g/10 min, am stärksten bevorzugt höchstens 10 g/10 min.

[0120] Das Sperrmaterial (C) zur Verwendung in der Erfindung ist bevorzugt ein thermoplastisches Harz mit einer Benzindurchlässigkeitsrate von höchstens 400 g·20 µm/m²·Tag (gemessen bei 40°C und 65% r.F.). Liegt seine Benzindurchlässigkeitsrate über 400 g·20 µm/m²·Tag (gemessen bei 40°C und 65% r.F.), wird das Harz für das Sperrmaterial ungeeignet sein. Stärker bevorzugt beträgt die Benzindurchlässigkeitsrate des Sperrmaterials (C) höchstens 100 g·20 µm/m²·Tag (gemessen bei 40°C und 65% r.F.), noch stärker bevorzugt höchstens 50 g·20 µm/m²·Tag (gemessen bei 40°C und 65% r.F.), noch stärker bevorzugt höchstens 10 g·20 µm/m²·Tag (gemessen bei 40°C und 65% r.F.), am stärksten bevorzugt höchstens 1 g·20 µm/m²·Tag (gemessen bei 40°C und 65 r.F.).

[0121] Bevorzugt ist das Sperrmaterial (C) zur Verwendung in der Erfindung auch mindestens eines, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH), Polyamiden, aliphatischen Polyketonen, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid und Polyestern. EVOH, Polyamide und aliphatische Polyketone für das Sperrmaterial (C) können die gleichen sein, wie die für das Sperrharz (A), oben genannt. Im Hinblick auf ihre Benzinsperreigenschaften sind Polyamide, Polyester und EVOH für das Sperrmaterial (C) be-

vorzugt; und am stärksten bevorzugt ist EVOH.

[0122] Der Kraftstoffbehälter der Erfindung wird durch Verbindung oberer und unterer Abschnitte, für welche sowohl die oberen als auch die unteren Abschnitte durch Thermoformen einer mehrschichtigen Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äußere Schichten eines Polyolefins (B) umfaßt, hergestellt sind, gebildet.

[0123] Das Verfahren zur Thermoformung der mehrschichtigen Lage in obere und untere Abschnitte für den Kraftstoffbehälter der Erfindung ist nicht speziell definiert. In jeder Weise, die im allgemeinen im Bereich der Polyolefine eingesetzt wird, wird die mehrschichtige Lage zuerst hergestellt, und diese wird in obere und untere Abschnitte für Kraftstoffbehälter thermogeformt. Zur Herstellung der mehrschichtigen Lage wird zum Beispiel irgendeines von T-Düsenformen, Coextrusion oder Trockenlaminiierung eingesetzt. Insbesondere ist Coextrusion bevorzugt. Das Polyolefin (B) zur Bildung der inneren und äußeren Schichten des Kraftstoffbehälters der Erfindung ist bevorzugt Polyethylen hoher Dichte. Wenn die mehrschichtige Lage durch Coextrusion hergestellt wird, und wenn Polyethylen hoher Dichte für das Polyolefin (B) verwendet wird, ist die Zwischenschicht des Sperrharzes (A) darin bevorzugt sandwichartig zwischen den inneren und äußeren Schichten aus Polyethylen hoher Dichte mittels eines Klebharzes angeordnet.

[0124] In diesem Fall umfaßt das Klebharz bevorzugt ein Carbonsäure-modifiziertes Polyolefin. Das Carbonsäure-modifizierte Polyolefin zur Verwendung in der Erfindung ist ein Copolymer, das ein Olefin, insbesondere ein α -Olefin, und mindestens ein Comonomer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus ungesättigten Carbonsäuren und ungesättigten Carbonsäureanhydriden, und es umfaßt Polyolefine mit einer Carboxylgruppe in dem Molekül und die, worin die ganze oder ein Teil der Carboxylgruppe ein Metallsalz bildet. Das Basispolyolefin des Carbonsäure-modifizierten Polyolefins kann jede Art von Polyolefin sein, und seine bevorzugten Beispiele sind Polyethylen (z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), Polyethylen sehr niedriger Dichte (ULDPE), usw.), Polypropylen, Propylencopolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere.

[0125] Die ungesättigten Carbonsäuren umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Monomethylmaleat, Monoethylmaleat, Itaconsäure; und besonders bevorzugt ist Acrylsäure oder Methacrylsäure. Der Gehalt an ungesättigter Carbonsäure des modifizierten Polyolefins liegt bevorzugt zwischen 0,5 und 20 mol-%, stärker bevorzugt zwischen 2 und 15 mol-%, noch stärker bevorzugt zwischen 3 und 12 mol-%.

[0126] Beispiele für die ungesättigten Carbonsäureanhydride sind Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid. Besonders bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid. Der Gehalt an ungesättigtem Carbonsäureanhydrid des modifizierten Polyolefins liegt bevorzugt zwischen 0,0001 und 5 mol-%, stärker bevorzugt zwischen 0,0005 und 3 mol-%, noch stärker bevorzugt zwischen 0,001 und 1 mol-%.

[0127] Beispiele für andere Monomere, die auch als Copolymerkomponenten in dem Carbonsäure-modifizierten Polyolefin enthalten sein können sind Vinylester wie Vinylacetat und Vinylpropionat; ungesättigte Carbonester wie Methacrylat, Ethylacrylat, Isopropylacrylat, Isobutylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Isobutylmethacrylat und Diethylmaleat; und Kohlenmonoxid.

[0128] Das Metallion des Metallsalzes des Carbonsäure-modifizierten Polyolefins umfaßt beispielsweise Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium; Erdalkalimetall wie Magnesium, Calcium; Übergangsmetalle wie Zink. Der Neutralisationsgrad des Metallsalzes des Carbonsäure-modifizierten Polyolefins kann bis 100% betragen, beträgt bevorzugt aber höchstens 90%, stärker bevorzugt höchstens 70%. Die unterste Grenze des Neutralisationsgrades wird im allgemeinen mindestens 5% betragen, bevorzugt aber mindestens 10%, stärker bevorzugt mindestens 30%.

[0129] Von den oben genannten Carbonsäure-modifizierten Polyolefinen sind Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere (EMAA), Ethylen-Acrylsäure-Copolymere (EAA), Ethylen-Methylmethacrylat-Copolymere (EMMA), Maleinsäureanhydrid-modifizierte Polyethylene, Maleinsäureanhydrid-modifizierte Polypropylene und deren Metallsalze, im Hinblick auf ihr Haftvermögen an das Sperrmaterial (B) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere (EMAA) und deren Metallsalze.

[0130] Bevorzugt beträgt die unterste Grenze der Schmelzflußrate (SFR, bei 190°C unter einer Last von 2160 g) des Carbonsäure-modifizierten Polyolefins zur Verwendung in der Erfindung 0,01 g/10 min, stärker bevorzugt mindestens 0,05 g/10 min, noch stärker bevorzugt mindestens 0,1 g/10 min. Die oberste Grenze der SFR beträgt bevorzugt höchstens 50 g/10 min, stärker bevorzugt höchstens 30 g/10 min, am stärksten bevorzugt

höchstens 10 g/10 min. Diese Carbonsäure-modifizierten Polyolefine können entweder allein oder kombiniert als ein Gemisch aus zwei oder mehr von ihnen verwendet werden.

[0131] Unter Thermoformen, wie hierin bezeichnet, soll eine Technik verstanden werden, bei der eine Lage unter Wärme weichgemacht wird, gefolgt von ihrer Formung in Formgegenstände in einer Form. Bevorzugte Arten des Thermoformens hierin sind Vakuumformen oder Druckformen in einer Form, gegebenenfalls unterstützt durch einen Stopfen, wodurch eine Lage, die gemäß der Gestalt der Form hergestellt wird (z.B. Richtformen, Streckformen, Air-slip-Formen, Tiefdruckformen, Formen mit Vorstreckung) und Pressformen. Die Thermoformungsbedingungen, einschließlich Temperatur, Grad an Vakuum, Grad an Druck und Geschwindigkeit können in Abhängigkeit der Form des Stopfens, der Gestalt der verwendeten Form und der Eigenschaften der zu thermoformenden Lage geeignet bestimmt werden.

[0132] Die Temperatur, bei der die mehrschichtige Lage thermogeformt wird, ist nicht speziell definiert, und sie kann ausreichend sein, daß die Harze, die die Lage bilden, weichgemacht werden. Der bevorzugte Temperaturbereich für das Thermoformen variiert in Abhängigkeit des Zustandes der mehrschichtigen Lage.

[0133] Wenn beispielsweise die mehrschichtige Lage thermogeformt wird, ist die Temperatur bevorzugt nicht so hoch, daß die Lage schmilzt oder die raue Oberfläche der Metalloberfläche der verwendeten Heizplatte bei einer solch hohen Temperatur übertragen wird, ist aber nicht so niedrig, daß die Lage bei einer solch niedrigen Temperatur nicht gut geformt werden kann. Genauer gesagt, liegt die Thermoformungstemperatur wünschenswerterweise zwischen 130 und 200°C, stärker bevorzugt zwischen 135 und 195°C, noch stärker bevorzugt zwischen 140 und 190°C.

[0134] Zur Erleichterung des Thermoformungsvorganges wird die mehrschichtige Lage bevorzugt unter kontrollierten Bedingungen, unter denen die offenendige Heißverschweißkante der thermogeformten Struktur eine gewisse Größe hat, thermogeformt. Nachdem sie so thermogeformt wurde, kann der überflüssige Teil der thermogeformten Struktur mit einem Schneidegerät abgeschnitten werden. Der Schritt des Abschneidens des überflüssigen Teils wird als Entgraten bezeichnet, und der abgeschnittene Teil wird als Randabfall bezeichnet.

[0135] Die so thermogeformten, oberen und unteren, mehrschichtigen Abschnitte werden durch Heißverschweißen der offenendigen Kanten der beiden Abschnitte verbunden, um den Kraftstoffbehälter der Erfindung fertigzustellen. Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung des Kraftstoffbehälters der Erfindung umfaßt das Beschichten der inneren Oberfläche von jedem thermogeformten mehrschichtigen Abschnitt mit dem Sperrmaterial (C) durch Lösungs- oder Emulsionsbeschichtung oder durch Pulverbeschichtung, und danach das Heißverschweißen der offenendigen Kanten der beiden Abschnitte, um einen Kraftstoffbehälter fertigzustellen.

[0136] Sowohl die oberen als auch die unteren thermogeformten Abschnitte für den Kraftstoffbehälter der Erfindung sind aus einer mehrschichtigen Lage, umfassend eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äußere Schichten eines Polyolefins (B). Bevorzugte Ausführungsformen der Schichtanordnung der mehrschichtigen Lage sind HDPE/AD/A/AD/HDPE, HDPE/AD/A/AD/REG und HDPE/AD/A/AD/REG/HDPE. Hierin zeigt A eine Sperrharzschicht an; HDPE zeigt eine Schicht aus Polyethylen hoher Dichte an; AD zeigt eine Klebharzschicht an; und REG zeigt eine Regeneratschicht aus Randabfall oder Resten an, die in dem Thermoformungsverfahren recycelt wurden. Die Schichtanordnung der mehrschichtigen Lage in der Erfindung ist jedoch nicht auf diese Ausführungsformen beschränkt. Wenn gewünscht, kann das Regeneratpulver aus recyceltem Randabfall oder Resten (REG) in die HDPE-Schicht oder in die AD-Schicht gemischt werden.

[0137] Im allgemeinen ist die mechanische Festigkeit der Regeneratschicht oft geringer als die der Schicht aus Polyethylen hoher Dichte. Wurde der Kraftstoffbehälter der Erfindung extern gestoßen, tritt die Belastung durch den Stoß in den inneren Schichten des Behälters auf, wodurch der Behälter verformt wird, und je nach dem wird er eingedrückt oder zerbrochen. Daher wird in dem Kraftstoffbehälter der Erfindung die Regeneratschicht, die nicht so fest ist, wünschenswerterweise außerhalb der Schicht aus dem Sperrharz (A) beseitigt. Wird jedoch viel Randabfall gebildet, oder muß eine große Menge Harz recycelt werden, wird die Regeneratschicht wünschenswerterweise auch an den beiden Außenseiten der Schicht aus dem Sperrharz (A) beseitigt.

[0138] Die Dickenkonstitution der mehrschichtigen Lage zur Verwendung in der Erfindung ist auch nicht speziell definiert. Im Hinblick auf die Formbarkeit und die Kosten der Lage, liegt die Dicke der Sperrharzschicht (A) wünschenswerterweise zwischen 1 und 20% der Gesamtdicke der Lage. Genauer gesagt, liegt die Gesamtdicke der mehrschichtigen Lage wünschenswerterweise zwischen 1000 und 7000 µm und die Dicke der Sperrharzschicht (A) liegt zwischen 50 und 500 µm.

[0139] Der Kraftstoffbehälter der Erfindung hat gute Benzinsperreigenschaften und gute Stoßfestigkeit, wie hierin vorstehend erwähnt, und ist daher für Benzintanks für Automobile bevorzugt.

Beispiele

[0140] Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele ausführlicher beschrieben, die jedoch den Umfang der Erfindung nicht einschränken sollen.

(1-1) Bewertung der Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge des Sperrharzes (A):

[0141] Ein Probestück eines geschichteten Produktes, umfassend eine Schicht aus Sperrharz (A) wurde wie nachstehend erläutert hergestellt, die Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge dieses geschichteten Produktes wurde bestimmt und in die Durchlässigkeitsmenge des Sperrharzes (A) mit einer vorbestimmten Dicke umgewandelt.

[0142] Das Polyethylen hoher Dichte (HDPE) BA-46-055[®] (mit einer Dichte von 0,970 g/cm³, und einer SFR von 0,03 g/10 min bei 190°C und 2160 g) von Paxon wurde für das Klebharz verwendet; ADMER GT-6A[®] (mit einer SFR von 0,94 g/10 min bei 190°C und 2160 g) von Mitsui Chemicals, Inc. wurde verwendet. Ein zu testendes Sperrharz (A), das Polyethylen hoher Dichte und das Klebharz wurden in separate Extruder gegeben und eine Coextrusionslage mit einer Gesamtdicke von 120 µm mit der Struktur Polyethylen hoher Dichte/Klebharz/Sperrharz (A)/Klebharz/Polyethylen hoher Dichte (Filmdicke 50 µm/5 µm/10 µm/5 µm/50 µm) wurde durch Extrusionsformen erhalten. Bei der obigen Coextrusionslagenformung wurde das Polyethylen hoher Dichte aus einem Extruder (Trommeltemperatur: 170 bis 210°C) mit einer einachsigen Schraube mit einem Durchmesser von 65 mm und L/D = 24 extrudiert, das Klebharz wurde aus einem Extruder (Trommeltemperatur: 160 bis 210°C) mit einer einachsigen Schraube mit einem Durchmesser von 40 mm und L/D = 22 extrudiert, und das Sperrharz (A) wurde aus einem Extruder (Trommeltemperatur: 170 bis 210°C) mit einer einachsigen Schraube mit einem Durchmesser von 40 mm und L/D = 22 in eine Speisestützendüse (600 mm breit und eingestellte Temperatur 210°C) extrudiert, um eine Coextrusionslage (a1) zu erhalten.

[0143] Eine Seite der Coextrusionslage (a1) wurde mit einem Aluminiumklebeband (ein Produkt von FP Corp., Markenname „Alumi-seal“; Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge 0 g·20 µm/m²·Tag) abgedeckt, wodurch die Aluminium-bedeckte Lage (b1) erhalten wurde.

[0144] Sowohl die Coextrusionslage (a1) als auch die Aluminium-bedeckte Lage (b1) wurden in Stücke mit einer Größe von 210 mm × 300 mm geschnitten. Dann wurden diese Stücke in der Mitte gefaltet, so daß sie eine Größe von 210 mm × 150 mm erhielten, und unter Verwendung des Heat Sealer T-230 von Fuji Impulse Co., wurden Beutel durch das Heißverschweißen der beiden Seiten mit Einstellung 6 hergestellt, so daß die Schweißbreite 10 mm betrug. So wurden Beutel (a2), die nur aus der Coextrusionslage bestanden, und Aluminium-bedeckte Beutel (b2) erhalten. Die Aluminium-bedeckten Beutel (b2) wurden so hergestellt, daß die Aluminiumschicht auf der Außenseite war.

[0145] Dann wurden 200 ml Ref. Kraftstoff C (Toluol/Isooctan = 1/1) als Modellbenzin durch Öffnungen in die Beutel gefüllt, und dann wurden die Beutel mit einer Schweißbreite von 10 mm durch das oben genannte Verfahren heißverschweißt.

[0146] Die mit Benzin gefüllten Beutel wurde in einer explosions sicheren Thermohygrostatkammer gelagert (bei 40°C und 65% r.F.), und das Gewicht der Beutel wurde alle sieben Tage über einen Zeitraum von drei Monaten gemessen. Dieses Experiment wurde jeweils an fünf der Coextrusionslagenbeuteln (a2) und der Aluminium-bedeckten Beutel (b2) durchgeführt. Das Gewicht der Beutel vor und während des Lagertests wurde gemessen, und die Benzindurchlässigkeitsmenge (Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge) wurde aus der Neigung einer Kurve, die gemäß der Gewichtsveränderung der Beutel über die Lagerzeit erstellt wurde, berechnet.

[0147] Die Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge der Beutel (a2), die nur aus der Coextrusionslage gemacht sind, entspricht der Summe der Durchlässigkeitsmenge durch die Beuteloberfläche und durch die heißverschweißten Teile, wohingegen die Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge der Aluminium-bedeckten Beutel (b2) der Durchlässigkeitsmenge durch die heißverschweißten Teile entspricht.

[0148] {Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge durch (a2)} – {Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge durch (b2)} wurde als die Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge pro 10 µm des Sperrharzes (A) genommen. Wandelt man dies in die Durchlässigkeitsmenge pro 20 µm einer Sperrharzschicht (A) um, wurde der resultierende Wert als die Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge (g·20 µm/m²·Tag) des Sperrharzes (A) genommen.

(1-2) Bewertung der Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge des Sperrharzes (C):

[0149] Die Kraftstoffdurchlässigkeitsmenge wurde unter Verwendung desselben Verfahrens wie für das Sperrharz (A) gemessen.

Synthesebeispiel 1

[0150] 1000 g Polyethylen sehr niedriger Dichte {SFR, 7 g/10 min (bei 210°C unter einer Last von 2160 g); Dichte 0,89 g/cm³; Gehalt an Doppelbindung am Ende 0,048 mÄq/g} und 2500 g Decalin wurden in einen Trennkolben gegeben, der mit einem Kondensator, einem Rührer und einem Tropftrichter ausgestattet ist, dann bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck entgast und danach mit Stickstoff gespült. Hierzu wurden 78 g Trimethylborat und 5,8 g Boran-triethylaminkomplex gegeben und bei 200°C 4 Stunden umgesetzt. Als nächstens wurde ein Verdampfer in den Kolben gegeben und 100 ml Methanol wurden stufenweise eingetropft. Nachdem Methanol so hineingegeben wurde, wurde das System unter vermindertem Druck verdampft, um niedrig siedende Verunreinigungen wie Methanol, Trimethylborat und Triethylamin daraus zu entfernen. Als nächstes wurden 31 g Ethylenglykol zu dem System gegeben und 10 Minuten gerührt. Aceton wurde zur Ausfällung zugegeben und die Ablagerung wurde herausgenommen und getrocknet. Das so erhaltene Produkt ist Borsäure-modifiziertes Polyethylen sehr niedriger Dichte mit einem Ethylenglykol-Borat-Gehalt von 0,027 mÄq/g und mit einer SFR von 5 g/10 min (bei 210°C unter einer Last von 2160 g).

Beispiel 1

[0151] Für Polyethylen hoher Dichte (HDPE) wurde Paxon's BA46-055® (mit einer Dichte von 0,970 g/cm³ und einer SFR bei 190°C unter 2160 g von 0,03 g/10 min) verwendet; und für Klebharz wurde Mitsui Chemical's Admer GT-6A® (mit einer SFR bei 190°C unter 2160 g von 0,94 g/10 min) verwendet. 10 Gew.-teile des Borsäure-modifizierten Polyethylens ultraniedriger Dichte, hergestellt in Synthesebeispiel 1, und 90 Gew.-teile EVOH mit einem Ethylengehalt von 32 mol-%, einem Verseifungsgrad von 99,5 mol-% und einer SFR bei 190°C unter 2160 g von 1,3 g/10 min (seine Benzindurchlässigkeitsrate beträgt 0,003 g·20 µm/m²·Tag) wurden in einen entlüfteten, Doppelschneckenextruder gegeben und bei 220°C in Gegenwart von Stickstoff durch diesen extrudiert, und dann in Pellets aus der Harzzusammensetzung pelletiert. Die Harzzusammensetzung (mit einer Benzindurchlässigkeitsrate von 0,003 g·20 µm/m²·Tag) wurde für das Sperrharz (A) verwendet. Das Polyethylen hoher Dichte, das Klebharz und die EVOH-Harzzusammensetzung wurden in separate Extruder eingespeist und in eine mehrschichtige Lage (a1) mit einer Schichtanordnung Polyethylen hoher Dichte/Klebharz/Sperrharz (A)/Klebharz/Polyethylen hoher Dichte (Dickenanordnung: 1350 µm/90 µm/120 µm/90 µm/1350 µm) und mit einer Gesamtdicke von 3000 µm coextrudiert.

[0152] Damit durch die Coextrusion die mehrschichtige Lage (a1) erhalten wird, ist der Extruder für das Polyethylen hoher Dichte ein Einzelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 65 mm und L/D von 24, und das Polymer wurde durch diesen bei einer Temperatur zwischen 170 und 210°C extrudiert; der Extruder für das Klebharz ist ein Einzelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 40 mm und L/D von 22, und das Harz wurde durch diesen bei einer Temperatur zwischen 160 und 210°C extrudiert; und der Extruder für das Sperrharz (A) ist ein Einzelschneckenextruder mit einem Durchmesser von 40 mm und L/D von 22, und das Harz wurde durch diesen bei einer Temperatur zwischen 170 und 210°C extrudiert. Die Temperatur der Speisestützendüse (mit einer Breite von 600 mm) betrug 210°C.

[0153] Als nächstes wurde die so coextrudierte mehrschichtige Lage (a1) in eine Größe von 20 cm × 30 cm, in eine Thermoformungsmaschine (von Asano Seisaku-sho) eingebracht und bei 190°C in eine offene Struktur mit einer Länge von 10 cm, einer Breite von 20 cm und einer Tiefe von 5 cm thermogeformt.

[0154] Der überflüssige Teil der offenendigen Heißverschweißkanten dieser Struktur wurde abgetrennt, so daß die Breite ihrer offenendigen Heißverschweißkanten 1 cm beträgt. So abgetrennt, ist dies eine Struktur (a2). Ihre Oberfläche beträgt 0,05 m².

[0155] Andererseits wurden für das Sperrmaterial (C) Pellets aus EVOH mit einem Ethylengehalt von 48 mol-%, einem Polymerisationsgrad von 99,6% und einer SFR von 13,1 g/10 min (bei 190°C unter einer Last von 2160 g) in einer Niedrigtemperatur-Mühle (mit flüssigem Stickstoff darin) zu Pulver gemahlen. Das resultierende Pulver wurde durch Siebe aufbereitet, um den Teil zu sammeln, der durch ein 40-mesh Sieb, aber nicht durch ein 100-mesh Sieb paßt.

[0156] Das so aufbereitete pulverige Sperrmaterial (C) wurde auf die gesamte innere Oberfläche (der inners-

ten Schicht) der thermogeformten mehrschichtigen Struktur (a2), die oben hergestellt wurde, außer auf die Fläche der offenendigen Heißverschweißkante gemäß einem Flammgespritzbeschichtungsverfahren in der nachstehend genannten Art und Weise aufgespritzt, um so eine Schicht aus dem Sperrmaterial (C) mit einer Dicke von 100 µm darauf zu bilden, und dann zum Abkühlen an der Luft stehengelassen. Die offenendige Heißverschweißkante der Struktur (a2) wurde mit einer Aluminiumplatte maskiert, um zu verhindern, daß sie mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet wird.

[0157] Genauer gesagt, wurde die innere Oberfläche der Struktur (a2) zuerst bis auf 130°C durch Flambieren mit einer Innotex's Sprühpistole erwärmt, durch die nur Flammen ohne Sperrmaterial (C) geführt wurden. Während des Flambierens wurde die Temperatur der inneren Oberfläche der Struktur (a2) mit einem Thermometer von Coleparmer Instrument's Typ J aufgezeichnet.

[0158] Als nächstes wurde die innere Oberfläche der Struktur (a2) mit der Sprühpistole, durch die Flammen zusammen mit dem Sperrmaterial (C) geführt wurden, gemäß einem Flammgespritzbeschichtungsverfahren weiter flambiert, wodurch sie mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet wurde. In der Flammgespritzbeschichtungsbehandlung betrug der Abstand zwischen der zu beschichtenden inneren Oberfläche der Struktur (a2) und der Spitze der Düse der Sprühpistole 17 Inch (43,2 cm) und die Düse wurde bei einer Geschwindigkeit von 2 bis 3 Inch (50,8 bis 76,2 mm) pro Sekunde bewegt, so daß die Dicke der Schicht aus dem Sperrmaterial (C), die auf der inneren Oberfläche der Struktur (a2) gebildet wurde, 100 µm betrug.

[0159] Die zwei Strukturen (a2), die so mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet wurden, außer ihre offenendigen Heißverschweißkanten, wurden hergestellt, und sie wurden an ihren offenendigen Kanten heißverschweißt, um einen Modellkraftstoffbehälter fertigzustellen.

[0160] Die so hergestellten Modellkraftstoffbehälter wurden hinsichtlich ihrer Kraftstoffdurchlässigkeitsrate und der Fallstoßfestigkeit gemäß den nachstehend genannten Verfahren getestet. Die Testdaten werden in Tabelle 1 angegeben.

(1) Benzindurchlässigkeitsrate:

[0161] Es wurde ein Loch mit einem Durchmesser von 3 cm in eine 10 cm × 20 cm-Seite des Modellkraftstoffbehälters, der auf die obige Weise hergestellt wurde, gemacht. Die Seite des Behälters mit dem Loch ist hierin nachstehend dessen obere Seite. Durch das Loch wurden 180 ml Modellbenzin, Ref. Kraftstoff C (Toluol/Isooctan = 50/50, bezogen auf das Volumen) in den Behälter eingebracht und das Loch wurde mit einer Aluminiumlage mit einer Größe von 5 × 5 cm und einer Dicke von 0,5 mm, die mit einem Epoxidhaftmittel fest angebracht wurde, verschlossen. In diesem Schritt wurde das Epoxidhaftmittel vorsichtig um das Loch angebracht, so daß es auch den freigelegten Querschnitt des Lochs vollständig abdeckt.

[0162] Der Kraftstoffbehälter mit dem Modellbenzin darin wurde 2 Wochen in einem explosions sicheren Thermohygrostat (40°C, 65% r.F.) gehalten. Nach den zwei Wochen wurde das Gewicht des Kraftstoffbehälters gemessen. Dies ist das Anfangsgewicht des Kraftstoffbehälters. Nachdem sein Gewicht gemessen war, wurde der Kraftstoffbehälter mit dem Modellbenzin darin wieder in demselben explosions sicheren Thermohygrostat für weitere 3 Monate gehalten und dann wurde sein Gewicht gemessen. Aus dem Gewichtsverlust nach 3 Monaten wurde die Benzindurchlässigkeitsrate des Kraftstoffbehälters erhalten.

(2) Fallstoßfestigkeit:

[0163] Ein Loch mit einem Durchmesser von 3 cm wurde in eine Seite des Modellkraftstoffbehälters auf dieselbe Art wie in (1) gemacht. Durch das Loch wurden 180 ml einer kommerziell-erhältlichen nicht gefrierenden Lösung und nicht das Modellbenzin in den Kraftstoffbehälter gegeben. Das Loch wurde mit einem Aluminiumklebeband (kommerzielles Produkt von FP Chemical's, Alumiseal®) verschlossen. Der Kraftstoffbehälter mit der nicht gefrierenden Lösung darin wurde in einem Thermostat bei -40°C 6 Stunden oder mehr gehalten. Zehn Kraftstoffbehälter, die so hergestellt wurden, wurden bei einer Höhe von 10 m mit dem Loch nach oben fallengelassen, und die Anzahl der zerbrochenen Kraftstoffbehälter wurde gezählt.

Beispiel 2

[0164] Modellkraftstoffbehälter wurden hergestellt und auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 getestet, außer das EVOH mit einem Ethylengehalt von 32 mol-%, einem Verseifungsgrad von 99,5 mol-%, einer SFR bei 190°C unter 2160 g von 1,3 g/10 min und einer Benzindurchlässigkeitsrate von 0,003 g·20 µm/m²·Tag darin für

das Sperrharz (A) verwendet wurde. Die Testdaten werden in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

[0165] Für das Sperrmaterial (C) wurde eine Lösung aus EVOH mit einem Ethylengehalt von 32 mol-%, einem Verseifungsgrad von 99,5 mol-%, einer SFR bei 190°C unter 2160 g von 4,0 g/10 min und einer Benzindurchlässigkeitsrate von 0,003 g·20 µm/m²·Tag gemäß dem nachstehend genannten Verfahren hergestellt.

[0166] Ein Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rührer und einem Kühler mit kugeligem Gehäuse, wurde in ein Wasserbad bei 70°C gegeben. Als nächstes wurden 850 g eines gemischten Lösungsmittels aus n-PrOH und Wasser (50/50, bezogen auf das Gewicht) in den Dreihalskolben gegeben und unter Rühren wurden 150 g EVOH stufenweise in den Kolben gegeben. Unter weiterem Rühren wurde das Wasserbad erwärmt und das Rühren wurde fortgesetzt, bis EVOH vollständig in dem Lösungsmittel aufgelöst war, um so eine Lösung zu erhalten. Die EVOH-Konzentration der Lösung betrug 15 Gew.-%.

[0167] Die innere Oberfläche (der innersten Schicht) der thermogeformten mehrschichtigen Struktur (a2), die auf dieselbe Weise hergestellt wurde, wie in Beispiel 1, wurde mit der oben hergestellten EVOH-Lösung (EVOH-Konzentration: 15 Gew.-%) gemäß dem nachstehend beschriebenen Verfahren beschichtet.

[0168] Für ihre Primerbehandlung wurde die innere Oberfläche der Struktur (a2) zuerst 1 Sekunde mit einem Gasbrenner (elektronischer Gasbrenner GT-5000 von Mitsuwa Rikagaku Kogyo). Als nächstes wurde die offenendige Heißverschweißkante der so Primer-behandelten Struktur (a2) mit einem Aluminiumklebeband (kommerzielles Produkt von FP Chemical, Alumiseal[®]) maskiert, und ein Urethan-Ankerbeschichtungsmittel (Toyo Morton's AD335A/Cat-10[®]) wurde in die Struktur (a2) gegossen und so 10 Sekunden gelassen. Danach wurde die Struktur (a2) geneigt, um das Ankerbeschichtungsmittel zu entfernen.

[0169] Die so ankerbeschichtete Struktur (a2) wurde bei 80°C 3 Minuten getrocknet und dann wurde die EVOH Lösung für das Sperrmaterial (C) hinein gegossen und so 10 Sekunden stehengelassen. Als nächstes wurde die Struktur (a2) wieder geneigt, um die EVOH-Lösung zu entfernen, und bei 110°C 5 Minuten getrocknet. Nach dem Trocknen betrug die Dicke des Sperrmaterials (C), der EVOH-Schicht 10 µm.

[0170] Das Aluminiumklebeband wurde aus der offenendigen Heißverschweißkante der Struktur (a2), deren innere Oberfläche mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet war, entfernt. Zwei Strukturen (a2), die so mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet wurden, wurden hergestellt und sie wurden an ihren offenendigen Kanten heißverschweißt, um einen Modellkraftstoffbehälter fertigzustellen.

[0171] Die so hergestellten Modellkraftstoffbehälter wurden hinsichtlich ihrer Kraftstoffdurchlässigkeitsrate und der Fallstoßfestigkeit auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 getestet. Die Testdaten werden in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 4

[0172] Eine Emulsion aus EVOH wurde gemäß dem nachstehend beschriebenen Verfahren hergestellt.

[0173] Ein modifiziertes EVOH (c1) mit einer ionischen Gruppe (ein statistisches Copolymer mit 0,3 mol-%, bezogen auf EVOH, Natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat, und einem Ethylengehalt von 32 mol-%, einem Verseifungsgrad von 99,6 mol-% und einem Polymerisationsgrad von 800) wurde in einem gemischten Lösungsmittel aus Wasser/Methylalkohol (50/50) gelöst, um eine Lösung mit einem EVOH-Gehalt von 10 Gew.-% zu erhalten. 50 Gew.-teile der EVOH-Lösung wurden zugegeben und mit 28 Gew.-teilen EVOH (c2) mit einem Ethylengehalt von 32 mol-%, einem Verseifungsgrad von 99,5 mol-% und einem Polymerisationsgrad von 1000, 100 Gew.-teilen Methylalkohol und 100 Gew.-teilen Wasser gemischt und unter Erwärmung bei 65°C gerührt, um eine Lösung herzustellen.

[0174] Unter Rühren wurde diese Lösung auf 10°C abgekühlt und sie wurde eine stabile Dispersion mit ausgefallenen Teilchen. Die Teilchen hatten eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,1 µm. Als nächstes wurden Wasser und Methylalkohol aus der Dispersion, die bei 20°C unter vermindertem Druck gerührt wurde, verdampft. So wurde eine Emulsion aus EVOH erhalten. Die Teilchen in der EVOH-Emulsion hatten eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,1 µm, und der Wassergehalt der EVOH-Emulsion betrug 300 Gew.-teile, bezogen auf Electronics' ELS-8000, gemäß einem Lichtstreuungsverfahren.

[0175] Andererseits wurde Wasser, das 20 Gew.-% EVOH (c3) (mit einem Ethylengehalt von 5 mol-%, einem Verseifungsgrad von 98 mol-% und einem Polymerisationsgrad von 500) bei 80°C gerührt, um eine wäßrige EVOH (c3)-Lösung herzustellen. Als nächstes wurde die wäßrige EVOH (c3)-Lösung zu der EVOH-Emulsion, die oben hergestellt wurde, unter Rühren zugegeben. In der letztlich so hergestellten EVOH-Emulsion befanden sich 10 Gew.-teile EVOH (c3), bezogen auf 100 Gew.-teile EVOH (c2).

[0176] Modellkraftstoffbehälter wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 3 hergestellt, außer, daß die letztlich hergestellte EVOH-Emulsion anstelle der EVOH-Lösung, die in Beispiel 3 verwendet wurde, verwendet wurde. Die Dicke der Sperrmaterialschicht (C), die auf der inneren Oberfläche von jedem Kraftstoffbehälter gebildet wurde, betrug 3 µm.

[0177] Die so hergestellten Modellkraftstoffbehälter wurden hinsichtlich ihrer Kraftstoffdurchlässigkeitsrate und der Fallstoßfestigkeit auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 getestet. Die Testdaten werden in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

[0178] Modellkraftstoffbehälter wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Für diese wurde die innere Oberfläche der thermogeformten mehrschichtigen Strukturen (a2) nicht mit dem Sperrmaterial (C) beschichtet. Die so hergestellten Modellkraftstoffbehälter wurden hinsichtlich ihrer Kraftstoffdurchlässigkeitsrate und der Fallstoßfestigkeit auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 getestet. Die Testdaten werden in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

[0179] Modellkraftstoffbehälter wurden auf dieselbe Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Für diese hatte die coextrudierte mehrschichtige Lage (a1) jedoch eine Schichtanordnung Polyethylen hoher Dichte/Klebstoff/Sperrharz (B)/Klebstoff/Polyethylen hoher Dichte (Dickenanordnung: 2400 µm/90 µm/120 µm/90 µm/300 µm) und eine Gesamtdicke von 3000 µm; und diese wurde in mehrschichtigen Strukturen (a2) thermogeformt, wobei die 300 µm dicke Schicht aus Polyethylen hoher Dichte nach innen zeigte. Die so hergestellten Modellkraftstoffbehälter wurden hinsichtlich ihrer Kraftstoffdurchlässigkeitsrate und der Fallstoßfestigkeit auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 getestet. Die Testdaten werden in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Kraftstoffdurchlässigkeit (g/3 Monate)	Fallstoßfestigkeit
Beispiel 1	0,02	keine der 10 getesteten Proben brach, ohne Auslaufen der kältebeständigen Lösung
Beispiel 2	0,02	keine der 10 getesteten Proben brach, ohne Auslaufen der kältebeständigen Lösung
Beispiel 3	0,03	keine der 10 getesteten Proben brach, ohne Auslaufen der kältebeständigen Lösung
Beispiel 4	0,03	keine der 10 getesteten Proben brach, ohne Auslaufen der kältebeständigen Lösung
Vgl.-bsp. 1	4	keine der 10 getesteten Proben brach, ohne Auslaufen der kältebeständigen Lösung
Vgl.-bsp. 2	2,5	7 von 10 getesteten Proben brachen

Patentansprüche

1. Kraftstoffbehälter, gebildet durch Verbinden oberer und unterer Abschnitte, für welchen sowohl die obe-

ren als auch unteren Abschnitte durch Thermoformen einer mehrschichtigen Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äussere Schichten eines Polyolefins (B) umfasst, hergestellt sind, und von welchem die Oberfläche der innersten Schicht mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C) beschichtet ist.

2. Kraftstoffbehälter gemäß Anspruch 1, wobei das Sperrharz (A) mindestens eines, ausgewählt aus Polyvinylalkoholharzen, Polyamiden und aliphatischen Polyketonen, ist.

3. Kraftstoffbehälter gemäß Anspruch 1, wobei das Sperrharz (A) ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 5 bis 60 mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 85% ist.

4. Kraftstoffbehälter gemäß Anspruch 1, wobei das Sperrharz (A) eine Harzzusammensetzung ist, welche von 50 bis 95 Gew.-% eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers und von 5 bis 50 Gew.-% eines Borsäure-modifizierten Polyolefins umfasst.

5. Kraftstoffbehälter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Benzindurchlässigkeit durch das Sperrharz (A) höchstens $100 \text{ g} \cdot 20 \text{ } \mu\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$, gemessen bei 40°C und 65% RH, beträgt.

6. Kraftstoffbehälter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Polyolefin (B) Polyethylen hoher Dichte ist.

7. Kraftstoffbehälter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Benzindurchlässigkeit durch das Sperrmaterial (C) höchstens $400 \text{ g} \cdot 20 \text{ } \mu\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$, gemessen bei 40°C und 65% RH, beträgt.

8. Kraftstoffbehälter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Sperrmaterial (C) mindestens eines, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyvinylalkoholharzen, Polyamidharzen, aliphatischen Polyketonen, Polyesterharzen, Polyvinylchloridharzen und Polyvinylidenchloridharzen, ist.

9. Kraftstoffbehälter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Sperrmaterial (C) ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 5 bis 60 mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 85% ist.

10. Kraftstoffbehälter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Oberfläche der inneren Schicht der mehrschichtigen Lage, welche die thermogeformten oberen und unteren Abschnitte bildet, mit einem Pulver des Sperrmaterials (C) besprüht ist.

11. Kraftstoffbehälter gemäß Anspruch 10, wobei die Oberfläche der inneren Schicht der mehrschichtigen Lage, welche die thermogeformten oberen und unteren Abschnitte bildet, mit einem Pulver des Sperrmaterials (C) gemäß einem Flammgespritzbeschichtungsverfahren besprüht ist.

12. Kraftstoffbehälter gemäß Anspruch 10, wobei ein Pulver des Sperrmaterials (C) über die Oberfläche der inneren Schicht der mehrschichtigen Lage, welche die thermogeformten oberen und unteren Abschnitte bildet, mindestens um den verbundenen Bereich der Abschnitte herum gemäß einem Flammgespritzbeschichtungsverfahren gesprüht ist.

13. Kraftstoffbehälter gemäß Anspruch 10, wobei ein Pulver des Sperrmaterials (C) über die Oberfläche der inneren Schicht der mehrschichtigen Lage gesprüht ist, und die Dicke der Beschichtungsschicht des Sperrmaterials (C) zwischen 1 und $500 \text{ } \mu\text{m}$ liegt.

14. Kraftstoffbehälter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Oberfläche der inneren Schicht der mehrschichtigen Lage, welche die thermogeformten oberen und unteren Abschnitte bildet, mit dem Sperrmaterial (C) gemäß einem Beschichtungsverfahren aus Lösung oder Emulsion beschichtet ist.

15. Kraftstoffbehälter gemäß Anspruch 14, wobei die Oberfläche der inneren Schicht der mehrschichtigen Lage mit dem Sperrmaterial (C) gemäß einem Beschichtungsverfahren aus Lösung oder Emulsion beschichtet ist, und die Dicke der Beschichtungsschicht des Sperrmaterials (C) zwischen 0,1 und $50 \text{ } \mu\text{m}$ liegt.

16. Verfahren zum Herstellen eines Kraftstoffbehälters, welches das Thermoformen einer mehrschichtigen Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äussere Schichten eines Polyolefins (B) umfasst, in zwei thermogeformte, mehrschichtige Abschnitte, dann das Beschichten der inneren Oberfläche von jedem Abschnitt mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C), und danach das Heissverschweissen der of-

fenendigen Kanten der zwei Abschnitte, um den Kraftstoffbehälter fertigzustellen, einschliesst.

17. Verfahren zum Herstellen eines Kraftstoffbehälters, welches das Thermoformen einer mehrschichtigen Lage, die eine Zwischenschicht eines Sperrharzes (A) und innere und äussere Schichten eines Polyolefins (B) umfasst, in zwei thermogeformte, mehrschichtige Abschnitte, dann das Beschichten der inneren Oberfläche von jedem Abschnitt, ausser den Bereich der offenendigen Kanten davon, mit einer Schicht eines Sperrmaterials (C), und danach das Heissverschweissen der offenendigen Kanten der zwei Abschnitte, um den Kraftstoffbehälter fertigzustellen, einschliesst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen