



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580032970.9

[51] Int. Cl.

B60K 15/03 (2006.01)

B32B 15/085 (2006.01)

B29C 65/42 (2006.01)

B65D 1/00 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100577462C

[22] 申请日 2005.9.29

US6305568B1 2001.10.23

[21] 申请号 200580032970.9

US2002/0197495A1 2002.12.26

[30] 优先权

CN1300669A 2001.6.27

[32] 2004.10.1 [33] JP [31] 289697/2004

审查员 金善科

[32] 2004.12.1 [33] JP [31] 348000/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/018020 2005.9.29

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

[87] 国际公布 WO2006/038534 日 2006.4.13

代理人 宋莉 贾静环

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.29

[73] 专利权人 日本聚乙烯株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 金泽聰 宮地修

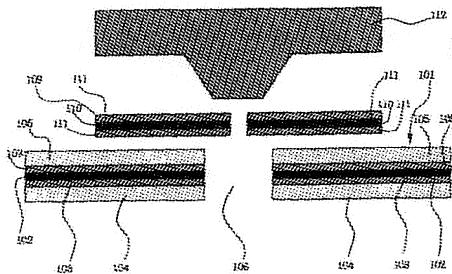
权利要求书 2 页 说明书 28 页 附图 5 页

[54] 发明名称

防渗部件和使用它的多层容器

[57] 摘要

一种防渗部件和采用该防渗部件的用于燃料箱的多层容器，所述防渗部件通过被熔化接合至防渗层的不连续部而防止烃化合物渗透通过用于燃料箱的多层容器，所述多层容器具有防渗层作为对于聚烯烃树脂的内层和外层和中间层，所述防渗部件包括金属片或箔和包含满足以下要求(a)至(e)的改性聚烯烃的粘合剂树脂层：(a)在190℃下在负荷2.16kg下测定的熔体流速是0.1-100g/10分钟；(b)密度是0.910-0.965g/cm³；(c)对金属片材或箔的起始粘合强度是0.1kg/10mm或更高；(d)在65℃下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测定的对金属片材或箔的粘合强度是0.1kg/10mm或更高；和(e)粘合强度(d)相对起始粘合强度(c)的比是50%或更高。



1、一种用于燃料箱的多层容器，包括：

聚烯烃树脂内层；

聚烯烃树脂外层；

作为中间层的防渗层；和

熔化接合至该防渗层的不连续部分的防渗部件，该防渗部件包括粘合剂树脂层和金属片材或箔，其中该粘合剂树脂层包括用不饱和羧酸或其衍生物改性的聚烯烃，

并且该粘合剂树脂是用0.01-30质量%不饱和羧酸或其衍生物改性的聚烯烃，和满足以下要求(a)至(e)：

(a)在190°C的温度下在负荷2.16 kg下测定的熔体流速是0.1-100 g/10分钟；

(b)密度是0.910-0.965 g/cm³

(c)与金属片材或箔的起始粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高；

(d)在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测定的与金属片材或箔的粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高；和

(e)在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测量的与金属片材或箔的粘合强度相对于与金属片材或箔的起始粘合强度的比是50%或更高。

2、权利要求1的用于燃料箱的多层容器，其中该防渗层的不连续部分是以下任何一种：1)在该多层容器中的接头，2)由多层吹塑得到的夹断部分，和3)用于部件加工而形成的孔部分。

3、权利要求1的用于燃料箱的多层容器，其中该粘合剂树脂包含改性聚乙烯(A)和未改性聚乙烯(B)，改性聚乙烯(A)相对未改性聚乙烯(B)的质量比在10/90至90/10，且MFR(A)/MFR(B)小于1，其中MFR(A)为在温度190°C下在负荷2.16 kg下测量的改性聚乙烯(A)的熔体流速，MFR(B)为在温度190°C下在负荷2.16 kg下测量的未改性聚乙烯(B)的熔体流速。

4、权利要求1的用于燃料箱的多层容器，其中构成该金属片材或箔的金属是选自铝、不锈钢和铜的一种。

5、权利要求1的用于燃料箱的多层容器，其中该多层容器具有用于部件连接的孔部分，所述防渗部件熔化接合至用于部件连接的孔部分，和由合成树脂制成的防渗附件熔化接合至防渗部件的金属片材或箔的表面。

6、权利要求1的用于燃料箱的多层容器，其中该多层容器具有夹断部分，和防渗部件熔化接合以覆盖暴露在夹断部分外侧上的防渗层的不连续部分面积的至少50%。

7、一种防渗部件，其通过将该部件熔化接合至包括聚烯烃树脂内层、聚烯烃树脂外层和作为中间层的防渗层的用于燃料箱的多层容器中的该防渗层的不连续部分而防止烃化合物渗透，其中所述防渗部件包括金属片材或箔和满足以下要求(a)至(e)的包括改性聚烯烃的粘合剂树脂层：

(a)在190°C的温度下在负荷2.16 kg下测量的熔体流速是0.1-100 g/10分钟；

(b)密度是0.910-0.965 g/cm³；

(c)与金属片材或箔的起始粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高；

(d)在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测定的与金属片材或箔的粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高；和

(e)在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测量的与金属片材或箔的粘合强度相对于与金属片材或箔的起始粘合强度的比是50%或更高。

防渗部件和使用它的多层容器

技术领域

本发明涉及防渗部件和多层容器。更特别地，本发明涉及适用于车辆的合成树脂燃料箱的多层容器和涉及附件。

背景技术

近来，多层次压结构如多层容器或多层片材用于各种领域，其中防渗材料如皂化乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或聚酰胺树脂用作防渗层和聚烯烃用作最外层。例如，考虑到减轻重量、容量增加、可塑性、防锈性能等，用于机动车辆的燃料箱正迅速地从由金属制成的燃料箱转变成由合成树脂制成的多层次压结构的燃料箱。这些合成树脂燃料箱需要具有耐燃料油性、耐冲击性、耐久粘附性等。

燃料箱所需的性能近年来变得更加苛刻。燃料箱需要长期没有在多层次压结构中脱层且没有防渗层分离、层异常等，和抑制燃料成分挥发进入空气。在通过多层吹塑制成的燃料箱的情况下，燃料箱需要没有可归因于夹断(pinch-off)部分的分离等的燃料挥发，该夹断部分是通过模具而夹断的部分和是吹塑所特有的。燃料箱进一步需要在至少一定水平上保持低温耐冲击性以使通过碰撞的损害等最小。

用于生产由合成树脂制成的燃料箱的一种方法是将合成树脂吹塑。吹塑合成树脂的一种技术包括将模具在型胚(其为管状熔融树脂)周围关闭以用模具夹紧型胚并将空气吹入型胚中以向其赋予形状。该模塑技术的特征在于，可容易地模塑中空体。但因为树脂用模具夹紧和模塑，所得模塑制品具有称作夹断部分的树脂/树脂熔化接合(fusion-bond)部分。就模塑制品的强度而言，该部分是弱点。正尝试优化夹断部分的形状以改善强度。

为了防止吹塑制品的内容物渗过该模塑制品，模塑出多层结构的吹塑合成树脂制品，其包括具有防止内容物渗过能力的层。例如，具有这种结构的燃料箱的例子包括以下。已知一种合成树脂燃料箱，其使用由合成树脂制成的内层、由合成树脂制成的外层、和位于内和外层之间的燃料防渗

层构成的箱主体，并且其具有增强的防止燃料渗透的效果。该合成树脂燃料箱通过吹塑而被制成多层结构的中空容器。

该多层吹塑制品也具有夹断部分，和具有这样的问题：在燃料箱的情况下，内容物或燃料如汽油渗过夹断部分。这是因为夹断部分包括其中不存在防渗层的区域，尽管该区域是微小的。防渗层的不存在可归因于夹断部分的本质结构。

为了防止内容物渗过夹断部分，例如已经提出用具有必需防渗性能的防漏珠粒密封包括没有防渗层的区域的夹断部分(不连续-阻透区域)(专利文件1)。该技术产生一定程度的防渗效果。但所提出的技术不足以实现较高程度的防渗效果和改善夹断部分的强度。

专利文件1：JP-T-2003-523876

已知一种合成树脂燃料箱，其使用通过将由合成树脂制成的内层和由合成树脂制成的外层经由燃料防渗层重叠而构成箱主体，这样增强防止燃料渗透的效果。已知的这种合成树脂燃料箱是通过在箱主体中形成部件连接孔和将合成树脂附件熔化接合至箱主体的外表面以覆盖部件连接孔而得到的燃料箱。在这种情况下，已知其中附件具有重叠在其内表面上以增加防止燃料渗透的效果的燃料防渗层。

例如，专利文件2公开了一种通过如下制造的合成树脂燃料箱：在箱主体中形成锥形形状的部件连接孔，使得孔向着箱主体的外表面变宽，在附件上形成配合到部件连接孔中的锥形凸起部，将燃料防渗层重叠在附件的内表面上使得该层延伸至该凸起部的外表面，和将附件熔化接合至箱主体上使得该凸起部的外表面上的燃料防渗层与暴露在部件连接孔中的燃料防渗层紧密接触。

专利文件2：JP-A-2001-113963

专利文件3公开了一种连接到燃料箱中的开口上的树脂部件和用于生产该树脂部件的方法。该树脂部件是连接到在由树脂形成的燃料箱中的开口上的部件，其特征在于包括：由防止燃料渗透的防渗树脂材料形成的树脂部件主体；和由具有粘合性能的粘合剂树脂形成的且与树脂部件主体整体模塑以覆盖部分主体并接合至燃料箱上以包围燃料箱开口的接合构件。

该部件结构产生一定程度的防渗效果。但这对于得到较高程度防渗效果是不足的。另外，包含在燃料中的醇使防渗树脂溶胀，导致防渗性能下

降。

专利文件3:JP-A-2002-114047

另外，专利文件4公开了合成树脂箱的子部件结合部分的结构。它是由可焊接材料制成的合成树脂箱主体的具有开口的那部分的结构，且在该部分处由非可焊接材料制成的子部件结合至开口上。该结构是其特征在于在子部件上形成与开口外围接触的法兰，由可焊接材料形成能够覆盖法兰的支承构件，和将支承构件焊接至箱主体上，其中法兰夹在支承构件和箱主体之间。

但是，在上述部件结构中，由可焊接材料制成的合成树脂箱和由非可焊接材料制成的子部件没有彼此熔化接合和难以确保足够的密封性能。另外，由非可焊接材料制成的子部件和支承构件没有彼此熔化接合且在该区域也难以确保足够的密封性能。

专利文件4; JP-A-2002-160538

发明内容

本发明所要解决的问题

在迄今提出的燃料箱中，燃料渗透可被一定程度地降低，因为箱主体和附件各自具有防止燃料渗透的效果。但难以在令人满意的尺寸精确度下形成和加工部件连接孔和附件，将箱主体牢固粘结至附件上，和在确保尺寸精确度的同时产生足够防止燃料渗透的效果。

而且，需要进一步改善在合成树脂吹塑制品的夹断部分中的内容物防渗和强度。需要被密封以充分防止燃料蒸气渗透和其中夹断部分具有高强度的改进的合成树脂吹塑制品或燃料箱。

考虑到这些问题，本发明的目的是通过简易方法提供合成树脂燃料箱，其中可确实防止燃料渗过箱主体/附件熔化接合部分且在优异的强度下结合附件。

用于解决问题的方式

本发明人根据上述问题进行深入研究。结果，发现具有防止燃料渗透的效果和强度优异的多层容器和合成树脂燃料箱可容易通过使用和熔化接合特定防渗部件而得到。本发明因此完成。

(1)一种用于燃料箱的多层容器，包括：

聚烯烃树脂内层；

聚烯烃树脂外层；

作为中间层的防渗层；和

熔化接合至该防渗层的不连续部分的防渗部件，该防渗部件包括粘合剂树脂层和金属片材或箔，其中该粘合剂树脂层包括用不饱和羧酸或其衍生物改性的聚烯烃。

(2)以上(1)所述的用于燃料箱的多层容器，其中该防渗层的不连续部分是以下的任一种：1)在该多层容器中的接头，2)由多层吹塑得到的夹断部分，和3)用于部件加工而形成的孔部分。

(3)以上(1)所述的用于燃料箱的多层容器，其中该粘合剂树脂是用0.01-30质量%不饱和羧酸或其衍生物改性的聚烯烃，和满足以下要求(a)至(e)：

(a)在190°C的温度下在负荷2.16 kg下测量的熔体流速是0.1-100 g/10分钟；

(b)密度是0.910-0.965 g/cm³

(c)与金属片材或箔的起始粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高；

(d)在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测量的与金属片材或箔的粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高；和

(e)粘合强度(d)相对起始粘合强度(c)的比是50%或更高。

(4)以上(1)所述的用于燃料箱的多层容器，其中构成该金属片材或箔的金属是选自铝、不锈钢和铜的一种。

(5)以上(1)所述的用于燃料箱的多层容器，其中该多层容器具有用于部件连接的孔部分，所述防渗部件熔化接合至该用于部件连接的孔部分，和由合成树脂制成的防渗附件熔化接合至该防渗部件的金属片材或箔的表面。

(6)以上(1)所述的用于燃料箱的多层容器，其中该多层容器具有夹断部分和该防渗部件熔化接合以覆盖暴露在该夹断部分外侧的防渗层的不连续部分面积的至少50%。

(7)一种防渗部件，通过将该部件熔化接合至包括聚烯烃树脂内层、聚烯烃树脂外层和作为中间层的防渗层的用于燃料箱的多层容器中的该防渗

层的不连续部分而用于防止烃化合物渗透，其中所述防渗部件包括金属片材或箔和满足以下要求(a)至(e)的包括改性聚烯烃的粘合剂树脂层：

(a)在190°C的温度下在负荷2.16 kg下测量的熔体流速是0.1-100 g/10分钟；

(b)密度是0.910-0.965 g/cm³

(c)与金属片材或箔的起始粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高；

(d)在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测量的与金属片材或箔的粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高；和

(e)粘合强度(d)相对起始粘合强度(c)的比是50%或更高。

本发明的优点

从以上解释显然看出，根据本发明可容易地制造合成树脂燃料箱，其中多层吹塑制品(箱)主体的燃料防渗层和附件的燃料防渗层被相互整体地连接，由此有效地防止燃料渗过箱主体/附件熔化接合部分，和其具有增强的防渗性能。另外，根据本发明可有效地防止内容物和燃料渗过多层吹塑制品主体的夹断部分。另外，可改善夹断部分的强度。因此，可容易地制成具有优异的防渗性能的吹塑制品或合成树脂燃料箱。

附图说明

[图1]在本发明一个实施方案的重要部分中的箱主体的部件连接孔、防渗部件、和模塑加热器的断面图。

[图2]在本发明实施方案的重要部分中的箱主体的部件连接孔、防渗部件、和模塑加热器的断面图。

[图3]在本发明实施方案的重要部分中的箱主体的部件连接孔和防渗部件的断面图。

[图4]在本发明实施方案的重要部分中的箱主体的部件连接孔、防渗部件、和附件的断面图。

[图5]在本发明实施方案的重要部分中的箱主体的部件连接孔、防渗部件、和附件的断面图。

[图6]在本发明另一实施方案的重要部分中的吹塑制品主体的夹断部分和防渗部件的断面图。

[图7]在本发明实施方案的重要部分中的吹塑制品主体的夹断部分和防渗部件的断面图。

[图8]根据本发明实施方案的最终吹塑制品的断面图。

[图9]本发明另一实施方案的重要部分的断面图，其具有其中附件(入口)已连接到箱主体的部件连接孔上的结构。

[图10]本发明再一实施方案的重要部分的断面图，其具有其中附件(阀)已连接到箱主体的部件连接孔上的结构。

[图11]本发明再一实施方案的重要部分的断面图，其具有其中附件(入口)和支承构件已连接到箱主体的部件连接孔上的结构。

[图12]本发明再一实施方案的重要部分的断面图，其具有其中附件(阀)和支承构件已连接到箱主体的部件连接孔上的结构。

[图13]本发明再一实施方案的重要部分的断面图，其具有其中附件(入口)和支承构件已连接到箱主体的部件连接孔上的结构。

[图14]本发明再一实施方案的重要部分的断面图，其具有其中附件(阀)和支承构件已连接到箱主体的部件连接孔上的结构。

[图15]本发明再一实施方案的重要部分的断面图，其具有其中附件(入口)已连接到箱主体的部件连接孔上的结构。

参考数字的说明

101 箱主体

102 燃料防渗层

103 粘合剂树脂层

104 由合成树脂制成的内层

105 由合成树脂制成的外层

106 部件连接孔

107 附件

108 附件的燃料防渗层

109 防渗部件

110 金属片材

111 防渗部件的粘合剂树脂层

112 模塑加热器

113 吹塑制品主体

-
- 114 防渗层
 - 115 粘合剂树脂层
 - 116 由树脂制成的内层
 - 117 由树脂制成的外层
 - 118 夹断部分
 - 119 其中防渗层不接触的部分
 - 120 防渗部件
 - 121 金属片材
 - 122 粘合剂树脂层
 - 123 模塑加热器
 - 124 附件材料
 - 201 箱主体
 - 202 燃料防渗层
 - 203 粘合剂树脂层
 - 204 由合成树脂制成的内层
 - 205 由合成树脂制成的外层
 - 206 部件连接孔
 - 207 附件(入口)
 - 208 粘合剂树脂
 - 209 附件(阀)
 - 210 支承构件
 - 211 聚乙烯树脂
 - 212 突出部分

具体实施方式

以下详细解释本发明。

本发明防渗部件包括金属片材或箔和在金属片材或箔的至少一面上，或根据需要在每面上形成的粘合剂树脂层。构成用于本发明的金属片材或箔的金属优选是具有防止多层容器(多层吹塑制品)的内容物，尤其是，燃料油等渗透的金属。金属更优选为选自铝、不锈钢和铜的一种。铝片材是甚至更优选的。金属片材或箔的厚度并不特别限定。但其厚度可以是0.001-1.0

mm，和优选为0.005-0.30 mm，更优选0.01-0.15 mm。

金属片材或箔的表面的根据JISB 0601-2001测量的表面粗糙度(R_z 和 R_{max})为1,000 μm 或更低，优选560 μm 或更低，更优选0.01-100 μm ，甚至更优选1.0-10 μm 。金属片材或箔期望地是其表面已根据需要进行抛光、吹气(puffing)、砂纸磨光(paper finishing)、冷轧、热轧、拉伸、挤塑、模铸、研磨、圆形化、电解抛光、精密锻造、或铸造的金属片材或箔。

用于本发明防渗部件的粘合剂树脂优选满足以下要求(a)至(e):

(a)在190°C的温度下在负荷2.16 kg下测量的树脂的熔体流速是0.1-100 g/10分钟；

(b)树脂的密度是0.910-0.965 g/cm³；

(c)树脂和金属片材或箔之间的起始粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高；

(d)在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测量的树脂和金属片材或箔之间的粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高；和

(e)在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测量的与金属片材或箔的粘合强度相对于与金属片材或箔的起始粘合强度的比是50%或更高。

用于本发明的粘合剂树脂的在190°C的温度下在负荷2.16 kg下测量的熔体流速为0.1-100 g/10分钟，优选0.1-20 g/10分钟，更优选0.1-10 g/10分钟。在树脂的熔体流速低于0.1 g/10分钟的情况下，该树脂不能用，因为在模塑过程中挤出的树脂的量不足，导致不稳定的模塑。另一方面，在树脂的熔体流速超过100 g/10分钟的情况下，该树脂得到具有降低的耐冲击性的模塑制品。

本文在负荷2.16 kg下测量的粘合剂树脂的熔体流速值是通过按照JIS-K7210(1999)测量而得到的值。

用于本发明的粘合剂树脂具有密度0.910-0.965 g/cm³，优选0.920-0.965 g/cm³，更优选0.930-0.960 g/cm³。低于0.910 g/cm³的树脂密度导致具有不足刚性的模塑制品，而超过0.965 g/cm³的其密度导致不好的耐冲击性。

本文粘合剂树脂的密度值是通过按照JIS-K7112(1999)测量而得到的值。具体地，树脂密度通过如下测定：将树脂用具有温度160°C的热压模塑机熔化，随后将熔体在速率25°C/分钟下冷却以形成具有厚度2 mm的片材，将该

片材在23°C下保持48小时，并随后将片材在密度梯度管中以测定其密度。

用于本发明的粘合剂树脂和金属片材或箔之间的起始粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高，优选0.3 kg/10 mm或更高，更优选0.5 kg/10 mm或更高。在起始粘合强度低于0.1 kg/10 mm的情况下，金属片材或箔易于剥离。尽管起始粘合强度的上限并不特别限定，它一般是30 kg/10 mm或更低。

为了测量粘合剂树脂和金属片材或箔之间的粘合强度，使用Tensilon。将金属片材或箔用Tensilon的上卡盘夹住和将粘合剂树脂用下卡盘夹住。使下卡盘在拉伸速率50 mm/分钟下下降以测量粘合强度。通过T-剥离(T-peel)进行测量。

在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测量的用于本发明的粘合剂树脂和金属片材或箔之间的粘合强度是0.1 kg/10 mm或更高，优选0.3 kg/10 mm或更高，更优选0.5 kg/10 mm或更高。在混合溶剂中浸渍之后粘合强度低于0.1 kg/10 mm的情况下，金属片材或箔易于剥离。尽管在混合溶剂中浸渍之后的粘合强度的上限并不特别限定，它一般是30 kg/10 mm或更低。

在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后的粘合剂树脂和金属片材或箔之间的粘合强度以与测量粘合剂树脂和金属片材或箔之间的起始粘合强度的相同方式测量。

在65°C下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍2500小时之后测量的用于本发明的粘合剂树脂和金属片材或箔之间的粘合强度相对粘合剂树脂和金属片材或箔之间的起始粘合强度的比是50%或更高，优选60%或更高，更优选70%或更高。在该比低于50%的情况下，在混合溶剂中浸渍之前和在浸渍之后的粘合强度的差异大，和粘合强度不能长期保持。

用于本发明的粘合剂树脂的在车用汽油等中不溶胀的性能优异。通过在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中2500小时浸渍之后的树脂的重量增加优选低于10质量%，更优选低于5质量%。

用于本发明的粘合剂树脂并不特别限定，和可有利地使用满足要求(a)至(e)的任何粘合剂树脂。满足要求(a)至(e)的粘合剂树脂可通过平衡树脂的

分子骨架中的极性基团的量与非极性基团的量而得到。粘合剂树脂优选是用0.01-30质量%，优选0.02-10质量%不饱和羧酸和/或不饱和羧酸衍生物改性的聚烯烃。

包括改性聚乙烯(A)和未改性聚乙烯(B)的粘合剂树脂组合物(C)也有利地用作本发明的粘合剂树脂。

[改性的聚乙烯(A)]

接枝有不饱和羧酸和/或不饱和羧酸衍生物的聚乙烯(A)是通过将不饱和羧酸和/或不饱和羧酸衍生物接枝到聚乙烯上而得到的，该聚乙烯具有密度0.910-0.965 g/cm³，优选0.920-0.965 g/cm³，更优选0.930-0.960 g/cm³，和在温度190°C下在负荷2.16 kg下测量的熔体流速0.1-2.0 g/10分钟，优选0.1-1.5 g/10分钟。

用作原料的聚乙烯的例子包括单独的乙烯的均聚物与乙烯和一种或多种具有3-12个碳原子的α-烯烃的共聚物。α-烯烃的例子包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。这些聚合物可使用普通Ziegler催化剂或铬催化剂制造，或可使用所谓单中心催化剂制造。这些聚合物的例子包括高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯。这种聚合物可单独或以两种或多种的组合使用。当使用熔体流速低于0.1 g/10分钟或高于2.0 g/10分钟的聚乙烯时，存在其中最终得到的多层层压结构具有降低的层间粘附性、可塑性、冲击强度、耐燃料油性等的情况。当使用密度低于0.91 g/cm³的聚乙烯时，存在其中最终得到的多层层压结构具有不足的粘合强度和不足的对燃料油的耐性等的情况。另一方面，当使用密度超过0.96 g/cm³的聚乙烯时，存在其中最终得到的多层层压结构具有不足的耐冲击性和层间粘附性的情况。

在接枝改性这种聚乙烯时，与自由基引发剂一起加入优选0.1-40质量份，更优选0.1-30质量份，尤其优选0.1-20质量份的不饱和羧酸和/或不饱和羧酸衍生物，对于每100质量份聚乙烯。当不饱和羧酸和/或不饱和羧酸衍生物的加入量小于0.1质量份时，存在其中接枝改性不足和所得的粘合剂树脂组合物具有不足粘合性能的情况。另一方面，当其量超过40质量份时，存在其中不仅所得的改性聚乙烯(A)遭受胶凝、劣化、变色等，而且最终得到的多层层压结构具有降低的粘合强度和机械强度的情况。自由基引发剂的加入量优选为0.001-0.50质量份，更优选0.005-0.30质量份，尤其优选

0.010-0.30质量份。当自由基引发剂的比低于0.001质量份时，存在其中需要延长时间以完全进行接枝改性的情况。或者，存在其中聚乙烯未充分地接枝改性，导致不足的粘合强度的情况。另一方面，当其量超过0.50质量份时，存在其中自由基引发剂造成过量分解或交联反应的情况。

用于接枝改性的不饱和羧酸的例子包括一元不饱和羧酸和二元不饱和羧酸。不饱和羧酸衍生物的例子包括不饱和羧酸的金属盐、酰胺、酰亚胺、酯和酸酐。在一元不饱和羧酸和一元不饱和羧酸衍生物的每个中的碳原子的数目是最高20，优选15或更低。二元不饱和羧酸和二元不饱和羧酸衍生物的每个中的碳原子的数目是最高30，优选25或更低。优选的不饱和羧酸是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、和5-降冰片烯-2,3-二羧酸。优选的不饱和羧酸衍生物是酸酐。优选的酸酐是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、和5-降冰片烯-2,3-二羧酸的酸酐。尤其是，马来酸酐或5-降冰片烯酸酐的使用得到具有高度优异的粘合性能的粘合剂树脂组合物。甲基丙烯酸缩水甘油酯也优选作为不饱和羧酸衍生物。

在其中聚乙烯用酸酐接枝改性的情况下，优选的是，接枝的酸酐应该具有10%或更低的开环度。术语开环度在本文中是指通过(在接枝改性之后进行开环的酸酐基团的质量)/(在接枝改性之前的酸酐基团的质量)×100(%)而确定的值。只要酸酐的开环度是10%或更低，与防渗树脂如皂化乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的反应被加速且实现对起始粘合强度、在燃料油中浸渍之后的粘合强度、在燃料油中的溶胀度等的进一步改进。另外，当在再循环中用作再研磨层时，改性聚乙烯显示出进一步改进的与防渗材料如皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或聚酰胺树脂的相容性。

自由基引发剂的例子包括有机过氧化物如二枯基过氧化物、过氧化苯甲酰基、过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷-3、月桂基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、和过氧化二枯基。

用于接枝改性的方法的例子包括；熔体捏合法，其中聚乙烯、不饱和羧酸和/或不饱和羧酸衍生物、和自由基引发剂在熔融态下用捏合机器如挤出机、班伯里(Banbury)混合器、或捏合机捏合；和溶液法，其中聚乙烯、不饱和羧酸和/或不饱和羧酸衍生物、和自由基引发剂溶解在合适的溶剂中以进行改性。根据最终所要得到的多层次压结构的用途从这些方法中选择

合适的方法。为了改善改性聚乙烯的性能，不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物的未反应的单体和其它成分如副产物可例如通过在接枝改性之后加热和洗涤而去除。

在考虑聚乙烯的劣化、不饱和羧酸和其衍生物的分解、所用的自由基引发剂的分解温度等的同时确定用于接枝改性的温度。例如，在熔体捏合方法中，温度一般是200-350°C，优选220-300°C，更优选250-300°C。

单独的改性聚乙烯(A)或两种或多种改性的聚乙烯(A)的组合可用于本发明。

[未改性聚乙烯(B)]

未改性聚乙烯(B)用于稀释上述的改性聚乙烯(A)。未改性聚乙烯(B)的例子包括单独乙烯的均聚物与乙烯和一种或多种具有3-12个碳原子的 α -烯烃的共聚物。 α -烯烃的例子包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、和1-辛烯。这些聚合物可使用普通Ziegler催化剂或铬催化剂制造，或可使用所谓单中心催化剂制造。这些聚合物的例子包括高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、和线性低密度聚乙烯。这种聚合物可单独或以两种或多种组合使用。

未改性聚乙烯(B)具有在温度190°C下在负荷2.16 kg下测量的熔体流速0.1-3.0 g/10分钟和密度0.860-0.965 g/cm³，优选0.915-0.960 g/cm³。当其熔体流速低于0.1 g/10分钟时，存在其中该聚乙烯显示出与改性的聚乙烯(A)和其它树脂的相容性降低的情况。当其熔体流速超过3.0 g/10分钟时，存在其中粘合强度和可塑性下降的情况。当其密度低于0.900 g/cm³时，存在其中最终得到的多层层压结构具有不足粘合强度和不足对燃料油的耐性等的情况。当其密度超过0.965 g/cm³时，存在其中粘合剂树脂组合物具有降低的粘合性能的情况。

单独的未改性聚乙烯(B)或两种或多种未改性聚乙烯(B)的组合可用于本发明。

[粘合剂树脂组合物(C)]

粘合剂树脂组合物(C)包含上述的改性聚乙烯(A)和未改性聚乙烯(B)。改性的聚乙烯(A)相对未改性聚乙烯(B)的比可以在10/90至90/10，优选15/85至85/15的范围内，依照(A)/(B)比率(质量)。当(A)/(B)比率低于10/90或超过90/10时，存在其中所得粘合剂树脂组合物具有降低的粘合性能的情况。粘

合剂树脂组合物(C)通过熔体混合包括改性的聚乙烯(A)和未改性聚乙烯(B)的原料混合物而制成。用于熔体混合的方法并不特别限定，和其例子包括其中原料利用已知的混合器如亨舍尔(Henschel)混合器混合在一起，并随后利用单或双螺杆挤出机熔体混合的方法。

优选的是，当在温度190°C下在负荷2.16 kg下测量的改性聚乙烯(A)的熔体流速表示为MFR(A)和在温度190°C下在负荷2.16 kg下测量的未改性聚乙烯(B)的熔体流速表示为MFR(B)时，MFR(A)/MFR(B)应该小于1。更优选，MFR(A)/MFR(B)小于0.6。当MFR(A)/MFR(B)是1或更大时，存在其中起始粘合强度和在燃料中浸渍之后的粘合强度下降的情况。

所得粘合剂树脂组合物(C)具有密度0.910-0.965 g/cm³，优选0.920-0.965 g/cm³，更优选0.930-0.960 g/cm³。优选的是，不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物在组合物中的含量应该是0.09质量%或更高，和在温度190°C下在负荷2.16 kg下测量的组合物的熔体流速应该是0.01-100/10分钟，优选0.1-2.0 g/10分钟，更优选0.1-1.5 g/10分钟。当组合物(C)的密度低于0.910 g/cm³时，存在其中在燃料油等中的溶胀性能增强，和因此长期耐久性下降的情况。另一方面，当其密度超过0.965 g/cm³时，存在其中该组合物显示出在形成多层次压品之后凝固时增强的收缩，和因此具有降低的粘合强度的情况。当不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物的含量低于0.01质量%时，存在其中最终得到的多层次压结构具有降低的粘合强度的情况。当其含量超过30质量%时，存在其中其它性能下降的情况。另外，当形成包含由生产多层次压结构产生的模塑毛边或未使用型胚得到的再循环材料的再研磨层以与防渗层接触时，该再研磨层显示出与防渗材料如皂化乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或聚酰胺树脂的降低的相容性。因此存在其中最终得到的多层次压结构具有降低的低温冲击强度的情况。另外，当所得粘合剂树脂组合物(C)的熔体流速低于0.01 g/10分钟或超过100 g/10分钟时，存在其中该组合物具有受损的可塑性的情况。

优选的是，包含在粘合剂树脂组合物(C)中的一般用作酸吸收剂的脂肪酸金属盐如硬脂酸钙或硬脂酸锌的量应该小于100质量ppm。

更优选，脂肪酸金属盐的含量低于50质量ppm。尤其优选，其含量不高于通过例如荧光X-射线光谱法的定量分析的检测限度。当脂肪酸金属盐的量小于100质量ppm时，通过脂肪酸金属盐防止接枝到聚乙烯上的不饱和羧

酸和不饱和羧酸衍生物与聚酰胺或皂化乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的反应被抑制。结果，粘合剂树脂组合物具有进一步改进的粘合强度和多层次压结构具有进一步改进的机械强度。

添加剂、其它树脂、和弹性体可根据需要引入粘合剂树脂组合物(C)中。添加剂的例子包括抗氧化剂如苯酚和磷化合物、防粘剂如滑石、和滑爽剂如脂肪酸酰胺。合成或天然水滑石等可用作酸吸收剂以替代硬脂酸化合物。

可任选地引入粘合剂树脂组合物(C)中的树脂的例子包括乙烯的均聚物、乙烯和一种或多种具有3-12个碳原子的 α -烯烃的共聚物、和乙烯和其它乙烯基单体的共聚物如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/丙烯酸丁酯共聚物、和乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物。 α -烯烃的例子包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、和1-辛烯。这些聚合物可使用普通Ziegler催化剂或铬催化剂制造，或可使用所谓单中心催化剂制造。

可任选地引入粘合剂树脂组合物(C)中的弹性体的例子包括乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶如乙烯/丙烯共聚物橡胶、乙烯/丙烯/二烯三元聚合物橡胶、和乙烯/丁烯-1共聚物橡胶；和合成橡胶如聚异丁烯橡胶、聚氨酯橡胶、苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶、和聚丁二烯橡胶和天然橡胶。

可引入粘合剂树脂组合物(C)中的任选的树脂和弹性体的用量可以是最高达10质量%，优选最高5质量%，基于接枝改性的聚乙烯树脂。在其中这种树脂和弹性体的用量超过10质量%的情况下，有可能接枝改性的聚乙烯树脂的基本性能受损。

本发明防渗部件可通过各种方法模塑。例如，它通过压制法、干层压法、挤出层合法、或热熔法而得到。

将本发明防渗部件粘合至多层吹塑制品的部分，其中内容物尤其是燃料油易于渗过该部分。本发明防渗部件中的粘合剂树脂可粘合至多层容器的合成树脂层、粘合剂树脂层、防渗层和再循环树脂层的任意一种。通过另外将粘合剂树脂放置在金属片材或箔的另一表面上，使得已被如此粘结的防渗部件可粘结至其它制品上。

例如，通过粘合根据本发明的防渗附件，多层吹塑制品(箱)主体的燃料防渗层连接至附件的燃料防渗层上，由此抑制燃料油等渗过其中箱主体熔化接合至附件上的部分。因此，确实防止通过熔化接合部分的燃料渗透。

在本发明防渗部件中，金属片材或箔用作燃料防渗层。因此，不会造成可归因于在使用树脂防渗层如EVOH或尼龙的情况下用含醇燃料使防渗层溶胀的燃料防渗的下降。因此确保长期燃料防渗性能。还存在以下优点。通常，当树脂部熔化接合至箱主体的表面上时，箱主体表面和树脂部熔化接合表面两者在熔化接合之前都被预热。但在本发明防渗部件中使用金属片材或箔消除了预加热箱主体表面的步骤的必要性。通过将加热器经由金属片材或箔压向箱主体表面，防渗部件可被压力-和熔化接合。

优选的是，本发明防渗部件被熔化接合以具有为暴露在夹断部分外侧上的防渗层的不连续部分的面积的至少1.5倍的面积。在其中防渗部件的面积小于1.5倍的情况下，防止燃料从多层聚烯烃容器泄漏的效果下降和增强夹断部分的效果也下降。

本发明防渗部件可通过各种方法配置在箱主体上或在附件上。例如，可使用其中涂覆熔融态粘合剂树脂的方法或其中压制被模塑成片材形式的粘合剂树脂的方法。

当附件被粘结至箱主体的表面上时，可在箱主体表面和附件的粘合剂树脂表面被预加热之后进行熔化接合。在本发明附件采用金属的情况下，预加热箱主体表面的步骤可被省略，和可在金属用加热器加热之后将附件压力-和熔化接合。

以下参考图1至5来解释用于本发明的防渗部件。数字101表示燃料箱的主体。箱主体101由燃料防渗层102，由合成树脂制成的内层104，和由合成树脂制成的外层105构成，层104和105各自通过粘合剂树脂层103重叠在层102上。箱主体具有在其中形成的部件连接孔106。由合成树脂形成的附件107，例如，用于将连接到箱的管连接至其的接头，已被连接到箱主体101的外侧以覆盖部件连接孔106。附件107具有重叠在其内表面上的燃料防渗层108。

内层104、外层105和附件107的材料优选是具有优异的机械强度的树脂如高密度聚乙烯。燃料防渗层102和108的材料期望是具有高的燃料防渗性能的树脂如乙烯/乙烯醇聚合物。粘合剂树脂层103优选由用马来酸酐改性的聚乙烯树脂制成。

本发明多层容器包括其中至少各自由合成树脂制成的内层和外层已通过防渗层而重叠的结构。粘合剂树脂层可配置内层和防渗层之间和外层和

防渗层之间。内层和/或外层各自可由单层或两层或多层组成。可存在两层或多层粘合剂树脂层。另外，可存在两层或多层防渗层。防渗层各自可以是部分不连续的，只要这在整体上不影响多层吹塑制品的防渗性能。

防渗部件109包括金属片材110(其优选是铝片材)，和分别在片材110的两面上形成的粘合剂树脂层。粘合剂树脂层优选由用马来酸酐改性的聚乙烯树脂制成。金属片材的厚度是0.001-1.0 mm，优选0.005-0.30 mm，更优选0.01-0.15 mm。每面上的粘合剂树脂层的厚度是0.01-10 mm，优选0.05-3 mm，更优选0.1-1 mm。

箱主体的部件连接孔101、防渗部件109、和模塑加热器112配置在如图1所示的各个位置上，和模塑加热器112如图2所示被压向箱主体101。结果，防渗部件109被粘结至箱主体101上，以产生其中防渗部件109已如图3所示被粘结至箱主体101和部件连接孔上的结构。随后，如图4所示，附件107被熔化接合至其上已粘结防渗部件109的箱主体101上。结果，得到如图5所示其中箱主体101被熔化接合至附件107的燃料箱。

以下可从图5中看出。部件连接孔6中和周围的外层被防渗部件109覆盖和，因此，几乎没有燃料渗过该区域发生。附件107具有重叠在其内表面上的燃料防渗层108和，因此，也几乎没有燃料渗该区域发生。另外，因为粘结至外层上的防渗部件109被粘结至附件107的内表面上的燃料防渗层108上和确实地与其紧密接触，几乎没有燃料泄漏发生。因此，该结构可确实地防止燃料渗过具有连接其上的附件107的箱。另外，无需将部件连接孔进行逐渐变细等，和燃料箱可容易模塑。

在本发明另一实施方案中，具有高防渗效果和高增强效果的防渗部件被热粘结至合成树脂模塑制品或燃料箱的夹断部。结果，没有防渗层的夹断部的区域(不连续-阻透区域)可被密封和可防止内容物或燃料油等渗过该区域。另外，夹断部可从外侧被增强。因此，可确实地防止内容物渗过夹断部，并克服有关夹断部强度的问题。

参考图6至8解释本发明该实施方案。数字113表示吹塑制品主体。该吹塑制品主体113由防渗层114、由树脂制成的内层116、和由树脂制成的外层117构成，层116和117各自通过粘合剂树脂层115重叠在层114上。吹塑制品主体具有夹断部118。夹断部包括其中防渗层不接触的部分119；该部分是内容物轻微渗透通过的区域。将防渗部件120放在夹断部上。防渗部件120包

括金属片材121(其优选是铝片材)，和在其一面上形成的粘合剂树脂层122。

内层116和外层117的材料优选是具有优异的机械强度的树脂如高密度聚乙烯。防渗层114的材料期望地是具有高燃料防渗性能的树脂如乙烯/乙烯醇聚合物。粘合剂树脂层115优选由用马来酸酐改性的聚乙烯树脂制成。

防渗部件120包括金属片材121，优选铝片材，和在其一面上形成的粘合剂树脂层122。该粘合剂树脂层优选由用马来酸酐改性的聚乙烯树脂制成。金属片材的厚度是0.001-1.0 mm，优选0.005-0.30 mm，更优选0.01-0.15 mm。粘合剂树脂层的厚度是0.01-10 mm，优选0.05-3 mm，更优选0.1-1 mm。

如图6所示，将防渗部件120放在吹塑制品主体113的夹断部上。将模塑加热器123压向吹塑制品主体113，如图7所示。结果，将防渗部件120粘结至吹塑制品主体113上，以产生其中防渗部件120已被粘结至吹塑制品主体113和夹断部118上的结构，如图8所示。因此，得到具有优异的防渗性能和夹断部强度的吹塑制品或燃料箱。

当防渗部件120要被粘结至吹塑制品主体113上时，可事先将吹塑制品主体113和夹断部或防渗部件120加热。

以下可从图8中看出。夹断部118中和周围的外层用防渗部件120覆盖，和其中防渗层不接触的夹断部的部分119用防渗部件确实地密封。因此，吹塑制品中的内容物或燃料几乎不渗过制品。另外，防渗部件120被牢固地粘结至在夹断部118中和周围的外层上，和因此夹断部的强度可极大地改善。另外，通过使用具有减少的突出部分的模形状的模塑加热器123，在吹塑制品的外表面上突出的部分可减少。该模塑加热器的使用是优选的，因为可使突出部分不太容易被擦伤或损害。

在其中防渗部件已被粘结至吹塑制品的夹断部的外表面上的本发明多层容器(吹塑制品)中，保护层可在防渗部件的金属片材或箔上形成。保护层的形成是优选的，因为它在例如防止金属片材或箔腐蚀或被擦伤的方面是有效的。尽管保护层的材料并不特别限定，它优选是与吹塑制品的外层相同的材料。保护层可通过粘合剂树脂配置在金属片材或箔上。该粘合剂树脂优选与包含在防渗部件中的粘合剂树脂相同。

在本发明多层容器(吹塑制品)中，用于在其中配合防渗部件的凹下部分可在夹断部周围的外层的表面中形成。防渗部件被配合到和粘结至凹下部分上，以制造具有减少的表面凹下和突出的结构的最终模塑制品。考虑到

外观和防擦伤，该构造是优选的。

通过参考图9至15解释本发明其它实施方案。在图9中，数字201表示燃料箱的主体。箱主体201由燃料防渗层202、由合成树脂制成的内层204和由合成树脂制成的外层205构成，层204和205各自通过粘合剂树脂层203重叠在层202上。箱主体201具有部件连接孔206。作为入口的金属附件207已被从外部插入和连接到箱主体201的部件连接孔206上。粘合剂树脂208被配置在构成部件连接孔206的箱主体的表面(所述表面包括防渗层202的暴露部)上和在由合成树脂制成的外层205的部分上。

内层204和外层205的材料优选是具有优异的机械强度的树脂如高密度聚乙烯。燃料防渗层202的材料期望地是具有高燃料防渗性能的树脂如乙烯/乙烯醇聚合物。粘合剂树脂层203优选由用马来酸酐改性的聚乙烯树脂制成。

图10显示一个实施方案，其中用于将连接至箱上的管连接到其的接头阀209已被连接，替代作为图9中的入口的金属附件207。

以下可从图9和10中看出。部件连接孔206的表面用粘合剂树脂208被牢固地粘结至附件207或209上，和因此几乎不发生燃料渗透。另外，通过燃料的溶胀不太容易发生。因此，该结构可确实地防止燃料渗过其上连接有附件207或209的箱。另外，无需将部件连接孔进行特殊处理如逐渐变细(tapering)，和燃料箱可容易模塑。

本发明再一实施方案参考图11进行解释。数字201表示吹塑制品主体。吹塑制品主体201由防渗层202、由合成树脂制成的内层204和由合成树脂制成的外层205构成，层204和205各自通过粘合剂树脂层203重叠在层202上。箱主体具有部件连接孔206。作为入口的金属附件207已被从外部插入和连接到箱主体201的部件连接孔206上。粘合剂树脂208配置在构成部件连接孔206的箱主体的表面(所述表面包括防渗层202的暴露部)上和在由合成树脂制成的外层205的部分上。另外，由聚乙烯树脂或粘合剂树脂制成的支承构件210通过粘合剂树脂208配置以固定附件207的法兰部和被熔化接合至由树脂制成的外层205上。支承构件210被粘结至附件207和熔化接合至由树脂制成的外层205上。附件207被粘结至箱主体201上。由聚乙烯树脂或粘合剂树脂制成的该支承构件210可进一步提高密封性能和强度。

内层204和外层205的材料优选是具有优异的机械强度的树脂如高密度

聚乙烯。防渗层202的材料期望地是具有高燃料防渗性能的树脂如乙烯/乙醇聚合物。粘合剂树脂层203优选由用马来酸酐改性的聚乙烯树脂制成。

图12显示一个实施方案，其中用于将连接至箱上的管连接到其的接头阀209已被连接，以替代图11中作为入口的金属附件207。

以下可从图11和12中看出。部件连接孔206的表面用粘合剂树脂208牢固地粘结至附件207或209上，和因此几乎不发生燃料渗透。另外，通过燃料的溶胀不太容易发生。因此，该结构可确实地防止燃料渗过具有连接其上的附件207或209的箱。另外，无需将部件连接孔进行特殊处理如逐渐变细，和燃料箱可容易模塑。

本发明再一实施方案参考图13进行解释。数字201表示吹塑制品主体。吹塑制品主体201由防渗层202、由树脂制成的内层204和由树脂制成的外层205构成，层204和205各自通过粘合剂树脂层203重叠在层202上。箱主体201具有部件连接孔206。作为入口的金属附件207已被从外部插入和连接到箱主体201的部件连接孔206上。金属附件207具有配置在其内表面上和通过粘合剂树脂208粘结至其内表面的聚乙烯树脂211(该树脂可以是尼龙树脂)。粘合剂树脂208配置在构成部件连接孔206的箱主体的表面(所述表面包括防渗层202的暴露部)上。另外，由聚乙烯树脂或粘合剂树脂制成的支承构件210通过粘合剂树脂208配置以固定附件207的法兰部和熔化接合至由树脂制成的外层205上。支承构件210被粘结至附件207上和熔化接合至由树脂制成的外层205上。附件207被粘结至箱主体201上。由聚乙烯树脂或粘合剂树脂制成的支承构件210可进一步提高密封性能和强度。

图14显示一个实施方案，其中用于将连接至箱上的管连接至其的接头阀209已被连接，以替代在图13中作为入口的金属附件201。

在图15中，数字201表示燃料箱的主体。箱主体201由燃料防渗层202、由合成树脂制成的内层204和由合成树脂制成的外层205构成，层204和205各自通过粘合剂树脂层203重叠在层202上。箱主体201具有部件连接孔206。作为入口的金属附件207被从外部插入和连接到箱主体201的部件连接孔206上。粘合剂树脂208配置在构成部件连接孔206的箱主体的表面(所述表面包括防渗层202的暴露部)上和在由合成树脂制成的外层205的部分上。附件207的法兰部在其外围上具有突出部分212。配置附件207，使得突出部分212与箱主体中的防渗层202接触。另外，由聚乙烯树脂制成的支承构件210通

过另一粘合剂树脂208配置以固定附件207的法兰部和被熔化接合至由树脂制成的外层205。支承构件210被粘结至附件207上和熔化接合至由树脂制成的外层205。附件207被粘结至箱主体201上。由聚乙烯树脂制成的支承构件210可进一步提高密封性能和强度。

内层204和外层205的材料优选是具有优异的机械强度的树脂如高密度聚乙烯。燃料防渗层202的材料期望地是具有高燃料防渗性能的树脂如乙烯/乙烯醇聚合物。粘合剂树脂层203优选由用马来酸酐改性的聚乙烯树脂制成。

以下可从图15中看出。部件连接孔206的表面用粘合剂树脂208牢固地粘结至附件207上。另外，附件207的防渗部件(图15中的突出部分212)配置以与箱主体中的防渗层202接触。因此，燃料渗透几乎不发生和通过燃料的溶胀不太容易出现。因此，该结构可确实地防止燃料渗过其上连接有附件207的箱。另外，无需将部件连接孔进行特殊处理如逐渐变细，和燃料箱可容易模塑。

本发明多层容器(吹塑制品)包括其中至少各自由合成树脂制成的内层和外层通过防渗层重叠的结构。粘合剂树脂层可配置在内层和防渗层之间和外层和防渗层之间。内层和/或外层各自可由单层或两层或多层构成。可存在两层或多层粘合剂树脂层。另外，可存在两层或多层防渗层。防渗层各自可以是部分不连续的，只要这在整体上不影响多层容器(吹塑制品)的防渗性能。

本发明中的附件的材料并不特别限定。但材料优选是具有防止多层容器(吹塑制品)的内容物尤其燃料油等渗透的材料。各个附件的所有部分无需由相同材料制成，只要要求有助防渗的部分的材料具有防渗性能。例如，附件的材料优选是金属和工程塑料，更优选是铝、不锈钢、聚酰胺和聚缩醛，和甚至更优选是铝。

[实施例]

参考以下实施例更详细地说明本发明，但本发明不应理解为局限于实施例。

[改性聚乙烯的制造]

用于实施例和对比例的改性聚乙烯(以下称作改性的PE)按照以下方式制造。

(改性PE-1)

向85质量份具有密度 0.956 g/cm^3 和熔体流速 0.80 g/10分钟 的高密度聚乙烯(以下简称为“HDPE-I”)和15质量份具有密度 0.928 g/cm^3 和熔体流速 0.80 g/10分钟 的线性低密度聚乙烯(以下简称为“LLDPE-I”)中加入0.015质量份2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷。将这些成分利用亨舍尔混合器干混1分钟。随后,向其中加入0.375质量份马来酸酐并进一步干混2分钟。然后,将共混物在 290°C 下用50-mm单螺杆挤出机(由Modern Machinery Ltd.制造)熔体捏合。因此,进行接枝改性以得到改性的聚乙烯(改性PE-1)。在该改性的聚乙烯中,接枝的马来酸酐的量是0.30质量%。该改性聚乙烯的密度和熔体流速分别是 0.951 g/cm^3 和 0.30 g/10分钟 。

(改性PE-2)

进行与(改性PE-1)中的相同步骤,除了使用0.500质量份马来酸酐替代0.375质量份马来酸酐。结果,在该改性的聚乙烯中接枝的马来酸酐的量是0.45质量%。该改性聚乙烯的密度和熔体流速分别是 0.951 g/cm^3 和 0.30 g/10分钟 。

[粘合剂树脂(I)的制造]

向40质量份改性的聚乙烯(改性PE-1)和60质量份未改性聚乙烯(具有密度 0.923 g/cm^3 和熔体流速 0.80 g/10分钟 的线性低密度聚乙烯(以下简称为“LLDPE-II”))中加入0.15质量份酚类抗氧化剂Irganox 1330(由Ciba Specialty Chemicals Co.制造)和0.05质量份Irganox 1076(由Ciba Specialty Chemicals Co.制造)。将这些成分在 200°C 下使用50-mm单螺杆挤出机(由Modern Machinery Ltd.制造)熔体捏合。因此,得到具有密度 0.935 g/cm^3 的粘合剂树脂(I)。

[粘合剂树脂(II)的制造]

向1质量份改性聚乙烯(改性PE-1)和99质量份未改性聚乙烯(具有密度 0.923 g/cm^3 和熔体流速 0.80 g/10分钟 的线性低密度聚乙烯(以下简称为“LLDPE-II”))中加入0.15质量份酚类抗氧化剂Irganox 1330(由Ciba Specialty Chemicals Co.制造)和0.05质量份Irganox 1076(由Ciba Specialty Chemicals Co.制造)。将这些成分在 200°C 下使用50-mm单螺杆挤出机(由Modern Machinery Ltd.制造)熔体捏合。因此,得到具有密度 0.923 g/cm^3 的粘合剂树脂(II)。

实施例1

具有宽度10 mm、厚度 $100\mu\text{m}$ 和长度40 mm的铝片材通过压制方法在190

℃下与200μm粘合剂树脂(I)层压，和将粘合剂树脂(I)面同样地与500μm高密度聚乙烯(具有密度0.945g/cm³和在温度190℃下在负荷21.6 kg下测量的熔体流速6 g/10分钟)层压。检查所得层压品在65℃下在由45体积份2,2,4-三甲基戊烷、45体积份甲苯和10体积份乙醇组成的混合溶剂中浸渍给定时间之前和之后的粘合强度(对五个样品进行测量，和结果以其平均值表示)。

对于在混合溶剂中浸渍之前和之后的粘合强度测量，使用Tensilon。将铝片材用Tensibon的上卡盘夹住并将树脂部用下卡盘夹住。使下卡盘以拉伸速率50 mm/分钟下降以测定粘合强度。通过T-剥离进行测量。

结果，在混合溶剂中浸渍之前的粘合强度被发现是2.5 kg/10 mm和在混合溶剂中2500小时浸渍之后的粘合强度被发现是2.5 kg/10 mm。粘合强度保持率是100%。已在混合溶剂中进行浸渍的试验片没有外观变化和没有通过溶胀的重量增加。

实施例2

进行与实施例1相同的步骤，除了使用不锈钢片材替代铝片材。

结果，在混合溶剂中浸渍之前的粘合强度被发现是2.0 kg/10 mm和在混合溶剂中2500小时浸渍之后的粘合强度被发现是2.0 kg/10 mm。粘合强度保持率是100%。已在混合溶剂中进行浸渍的试验片没有外观变化和没有通过溶胀的重量增加。

实施例3

进行与实施例1相同的步骤，除了使用铜片材替代铝片材。

结果，在混合溶剂中浸渍之前的粘合强度被发现是2.3 kg/10 mm和在混合溶剂中2500小时浸渍之后的粘合强度被发现是2.3 kg/10 mm。粘合强度保持率是100%。已在混合溶剂中进行浸渍的试验片没有外观变化和没有通过溶胀的重量增加。

对比例1

进行与实施例1相同的步骤，除了使用粘合剂树脂(II)替代粘合剂树脂(I)。

结果，在混合溶剂中浸渍之前的粘合强度被发现是0.05 kg/10 mm和在混合溶剂中2500小时浸渍之后的粘合强度被发现是0.01 kg/10 mm。粘合强度保持率是20%。已在混合溶剂中进行浸渍的试验片没有外观变化和没有通过溶胀的重量增加。

对比例2

进行与实施例1相同的步骤，除了使用由85质量份“HDPE-I”和15质量份“LLDPE-I”组成的组合物替代粘合剂树脂(I)。

结果，在混合溶剂中浸渍之前的粘合强度被发现是0.00 kg/10 mm。

对比例3

进行与实施例1相同的步骤，除了使用(改性PE-2)替代粘合剂树脂(I)。

结果，在混合溶剂中浸渍之前的粘合强度被发现是5.8 kg/10 mm和在混合溶剂中2500小时浸渍之后的粘合强度被发现是1.7 kg/10 mm。粘合强度保持率是30%。已在混合溶剂中进行浸渍的试验片没有外观变化和没有通过溶胀的重量增加。

[实施例101]

[具有用于管连接的接头和连接其上的防渗部件的多层吹塑制品的模塑和评估]

使用用于三种类型的五层的吹塑机以在模塑温度210°C下模塑立方体多层容器(容器I)，其由三种类型的五层构成和具有总壁厚6 mm，容量10 L，和窄口。该容器具有由高密度聚乙烯(HDPE)层(主材料层)/粘合剂树脂组合物层(粘合剂层)/皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物层(防渗层)/粘合剂树脂组合物层(粘合剂层)/高密度聚乙烯层(主材料层)构成的层结构，其中厚度比例是45.5/3/3/3/45.5。作为每种高密度聚乙烯，使用具有密度0.947/cm³和在温度190°C下在负荷21.6 kg下测量的熔体流速6 g/10分钟的高密度聚乙烯。对于皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物层，使用EVAL F101B(由Kuraray Co., Ltd.制造)。

具有直径40 mm的孔在容器I的上平整面中形成。

由具有厚度0.05 mm的铝片材和配置其每面上的0.5 mm-厚粘合剂树脂(I)层组成的层压品通过压制方法而形成。由该层压品制造具有外径80 mm和在其中心具有直径为20 mm的孔的环形防渗部件。将该防渗部件放在容器I的孔上，并将在190°C下加热的模塑加热器压向防渗部件以使防渗部件粘结至容器I的孔上。

具有如图4所示横截面的用于管连接的接头(其为具有外径100 mm的平板形状和在其上部中具有外径为约20mm的用于管连接的喷嘴；外层是具有密度0.947 g/cm³和在190°C下在负荷21.6 kg下测量的熔体流速6 g/10分钟的高密度聚乙烯和内层是尼龙)通过以在约200°C下加热熔化接合而连接。因

此，模塑出具有连接其上的用于管连接的接头的多层吹塑制品(容器II)。

将包含10体积%乙醇的五升汽油放在容器II中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5L新汽油。将该容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生65 mg的重量下降。

[实施例102]

[具有粘结至夹断部上的防渗部件的多层吹塑制品的模塑和评估]

由具有厚度0.05 mm的铝片材和配置在其一面上的0.5 mm-厚粘合剂树脂(I)层组成的层压品通过压制方法而形成。因此，制成具有宽度20 mm和长度100 mm的防渗部件。

以实施例101的相同方式模塑与容器I相同的容器。将防渗部件放在该容器上使得容器的夹断部被其完全覆盖且防渗部件的粘合剂树脂层与容器接触。将在190°C下加热的模塑加热器压向防渗部件。因此，模塑容器III，其中防渗部件已被粘结至夹断部。

将包含10体积%乙醇的五升汽油放在容器III中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5L新汽油。将该容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生35 mg的重量下降。

另外，将包含10体积%乙醇的5 L汽油放在按照与容器III相同的方式模塑的容器(IV)中。在65°C下放置3,000小时之后，检查该容器的外观。结果，没有观察到异常如防渗部件的剥离。

[实施例103]

[具有用于管连接的接头和连接其上的防渗部件和具有粘结至夹断部的防渗部件的多层吹塑制品的模塑和评估]

由具有厚度0.05 mm的铝片材和配置在其一面上的0.5 mm-厚粘合剂树脂(I)层组成的层压品通过压制方法而形成。因此，制成具有宽度20 mm和长度100 mm的防渗部件。

以实施例101的相同方式模塑与容器II相同的容器。将防渗部件放在该容器上使得容器的夹断部被其完全覆盖且防渗部件的粘合剂树脂层与容器接触。将在190°C下加热的模塑加热器压向防渗部件。因此，模塑容器V，其中防渗部件已被粘结至夹断部。

将包含10体积%乙醇的五升汽油放在容器V中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5 L新汽油。将该容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生40 mg的重量下降。

另外，将包含10体积%乙醇的5 L汽油放在按照与容器V相同的方式模塑的容器VI中。在65°C下放置3,000小时之后，检查该容器的外观。结果，没有观察到异常如防渗部件的剥离。

[对比例101]

[多层吹塑制品的模塑和评估]

以实施例101的相同方式模塑与容器I相同的容器。将包含10体积%乙醇的五升汽油放在该容器中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5 L新汽油。将该容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生60 mg的重量下降。

[对比例102]

[其上连接有用于管连接的接头的多层吹塑制品的模塑和评估]

按照实施例101的相同方式模塑与容器I相同的容器。

在该容器的上平整面上形成具有在外-表面侧上测定的直径50 mm和在内层表面侧上测定的直径45 mm的孔。

具有如图4所示横截面的用于管连接的接头(其为具有外径100 mm的平板形状和具有外径为约20mm的用于管连接的喷嘴；外层是具有密度0.947 g/cm³和在190°C下在负荷21.6 kg下测定的熔体流速6 g/10分钟的高密度聚乙烯和内层是尼龙)通过以在约200°C下加热熔化接合而连接。因此，模塑其上连接有用于管连接的接头的容器。将包含10体积%乙醇的五升汽油放在该容器中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5 L新汽油。将该容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生85 mg的重量下降。

[实施例201]

[其上连接有用于管连接的接头的多层吹塑制品的模塑和评估]

使用用于三种类型的五层的吹塑机以在模塑温度210°C下模塑立方体多层容器(容器XI)，其由三种类型的五层构成和具有总壁厚6 mm、容量10 L、和窄口。该容器具有由高密度聚乙烯(HDPE)层(主材料层)/粘合剂树脂组合

物层(粘合剂层)/皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物层(防渗层)/粘合剂树脂组合物层(粘合剂层)/高密度聚乙烯层(主材料层)构成的层结构，其中厚度比例是45.5/3/3/45.5。作为每种高密度聚乙烯，使用具有密度 $0.947/cm^3$ 和在温度190°C下在负荷21.6 kg下测定的熔体流速6 g/10分钟的高密度聚乙烯。对于皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物层，使用EVAL F101B(由Kuraray Co., Ltd.制造)。

具有直径40 mm的孔在容器XI的上平整面中形成。

被粘结至箱主体上的具有图10所示横截面的用于管连接的接头的部分(平板形状的铝部件，具有外径100 mm和在其上部中具有用于管连接的喷嘴，所述喷嘴具有外径约20 mm)用厚度约0.5 mm的粘合剂树脂(I)涂覆。将孔周围的外周部分以在约200°C下加热熔化接合至接头粘结部。因此，模塑出具有连接其上的用于管连接的接头的多层吹塑制品(容器XII)。

将包含10体积%乙醇的五升汽油放在容器XII中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5 L新汽油。将该容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生85 mg的重量下降。

[实施例202]

[具有用于管连接的接头和连接其上的支承构件的多层吹塑制品的模塑和评估]

按照实施例201的相同方式模塑与容器XI相同的容器。具有直径40 mm的孔在该容器的上平整面中形成。

被粘结至箱主体上的具有图12所示横截面的用于管连接的接头的部分(平板形状的铝部件，具有外径100 mm和在其上部中具有用于管连接的喷嘴，所述喷嘴具有外径约20 mm)和接头的法兰部用厚度约0.5 mm的粘合剂树脂(I)涂覆。将孔周围的外周部分以在约200°C下加热熔化接合至接头粘结部，以连接用于管连接的接头。另外，接头的法兰部以在约200°C下加热熔化接合至由聚乙烯树脂制成的支承构件。因此，模塑具有用于管连接的接头和连接其上的支承构件的多层吹塑制品(容器XIII)。

将包含10体积%乙醇的五升汽油放在容器XIII中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5 L新汽油。将该容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生85 mg的重量下降。

[实施例203]

[具有内部涂有尼龙的用于管连接的接头和连接其上的支承构件的多层吹塑制品的模塑和评估]

按照实施例201的相同方式模塑与容器XI相同的容器。具有直径40 mm的孔在该容器的上平整面中形成。

被粘结至箱主体上的具有图14所示横截面的用于管连接的接头的部分(平板形状的铝部件，具有外径100 mm和在其上部中具有用于管连接的喷嘴，所述喷嘴具有外径约20 mm，且其内表面通过0.5mm厚粘合剂树脂层用0.5mm厚的尼龙涂层涂覆)和接头的法兰部用厚度约0.5 mm的粘合剂树脂(I)涂覆。将孔周围的外周部分以在约200°C下加热熔化接合至接头粘结部，以连接用于管连接的接头。另外，接头的法兰部以在约200°C下加热熔化接合至由聚乙烯树脂制成的支承构件。因此，模塑具有内部涂有尼龙的用于管连接的接头和连接其上的支承构件的多层吹塑制品(容器XIV)。

将包含10体积%乙醇的五升汽油放在容器XIV中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5 L新汽油。将该容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生85 mg的重量下降。

[实施例204]

[具有入口和连接其上的支承构件的多层吹塑制品的模塑和评估]

按照实施例201的相同方式模塑与容器XI相同的容器。具有直径40 mm的孔在该容器的上平整面中形成。

被粘结至箱主体上的具有图15所示横截面的入口的部分(平板形状的铝部件，具有外径100 mm和在其上部中具有圆柱形管，所述圆柱形管具有外径约50 mm)和入口的法兰部用厚度约0.5 mm的粘合剂树脂(I)涂覆。将孔周围的外周部分以在约200°C下加热熔化接合至入口粘结部，以连接入口。另外，入口的法兰部以在约200°C下加热熔化接合至由聚乙烯树脂制成的支承构件。因此，模塑具有入口和连接其上的支承构件的多层吹塑制品(容器XV)。在该操作中，入口连接使得其外围上的突出部分与箱主体的防渗层接触。

将包含10体积%乙醇的五升汽油放在容器XV中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5 L新汽油。将

该容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生75 mg的重量下降。

[参考例201]

[多层吹塑制品的模塑和评估]

按照实施例201的相同方式模塑与容器XI相同的容器。将包含10体积%乙醇的五升汽油放在该容器中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5 L新汽油。将容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生60 mg的重量下降。

[对比例201]

[其上连接有用于聚乙烯管连接的接头的多层吹塑制品的模塑和评估]

按照实施例201的相同方式模塑与容器XI相同的容器。具有直径40 mm的孔在该容器的上平整面中形成。

被粘结至箱主体的具有图10所示横截面的用于管连接的接头的部分(其为外径为100mm的平板形状和在其上部中具有外径为约20mm的用于管连接的喷嘴，和其由具有密度0.947 g/cm³和在190°C下在负荷21.6 kg下测量的熔体流速6 g/10分钟的高密度聚乙烯制成)用厚度约0.5 mm的粘合剂树脂(I)涂覆。将孔周围的外周部分以在约200°C下加热熔化接合至接头粘结部。因此，模塑具有连接其上的用于管连接的接头的多层吹塑制品(容器XVI)。

将包含10体积%乙醇的五升汽油放在容器XVI中，并将该容器在40°C下静置1,000小时。然后，将内容物替换为包含10体积%乙醇的5 L新汽油。将该容器紧密关闭，在40°C下放置200小时，并随后检查重量变化。结果，容器产生110 mg的重量下降。

工业实用性

可通过简易的方法提供一种合成树脂燃料箱，其中可确实地防止燃料渗过箱主体/附件熔化接合部和附件以优异的强度被粘结。

尽管已参照其具体实施方案并详细地描述了本发明，但对本领域技术人员显而易见的是，在不脱离其精神和范围下，可进行各种改变和改性。

该申请基于2004年10月1日递交的日本专利申请(申请No.2004-289697)和2004年12月1日递交的日本专利申请(申请No.2004-348000)，其内容在此作为参考并入本发明。

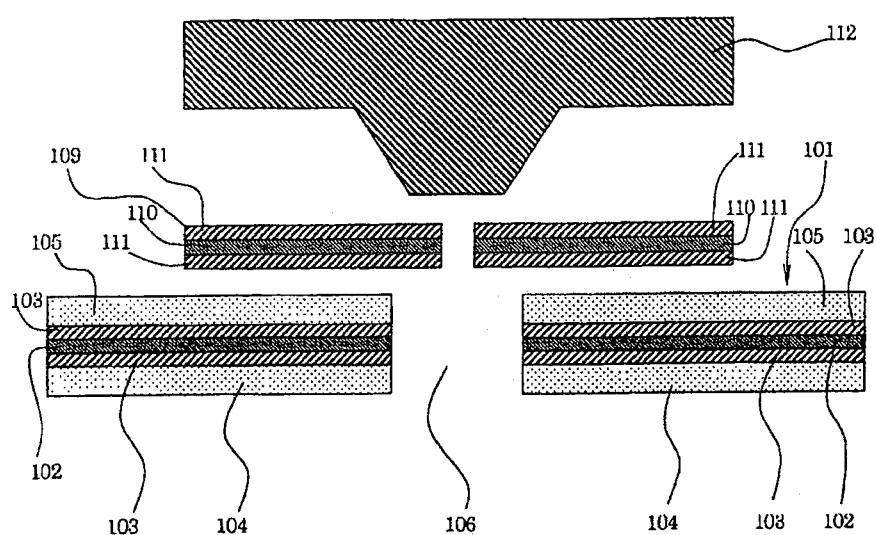


图 1

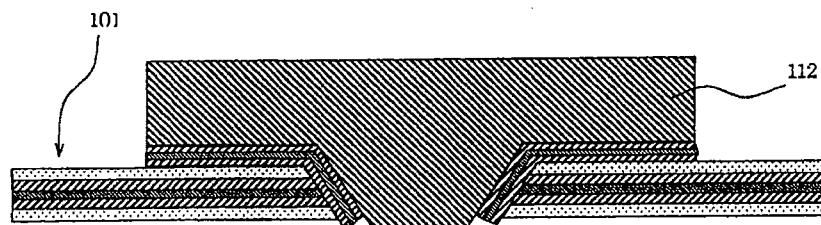


图 2



图 3

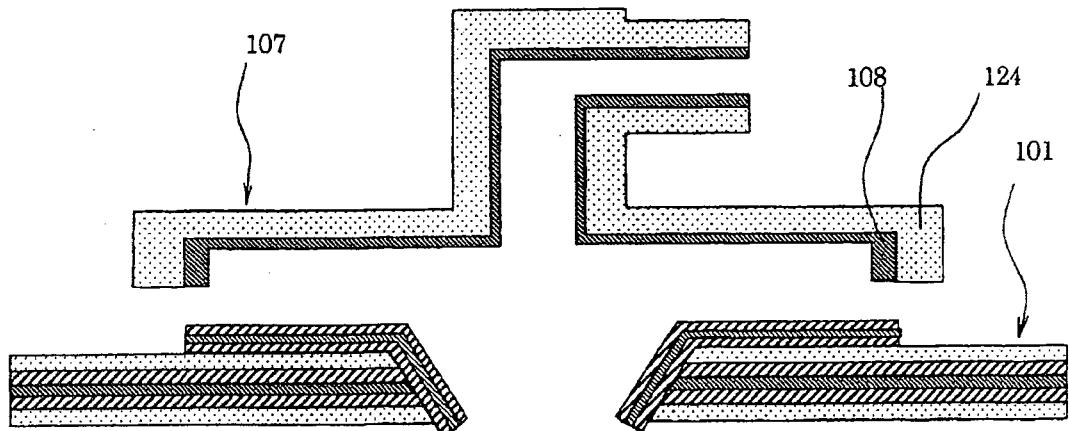


图 4

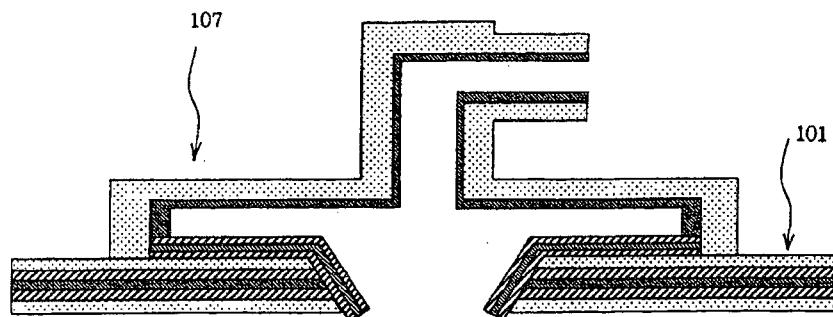


图 5

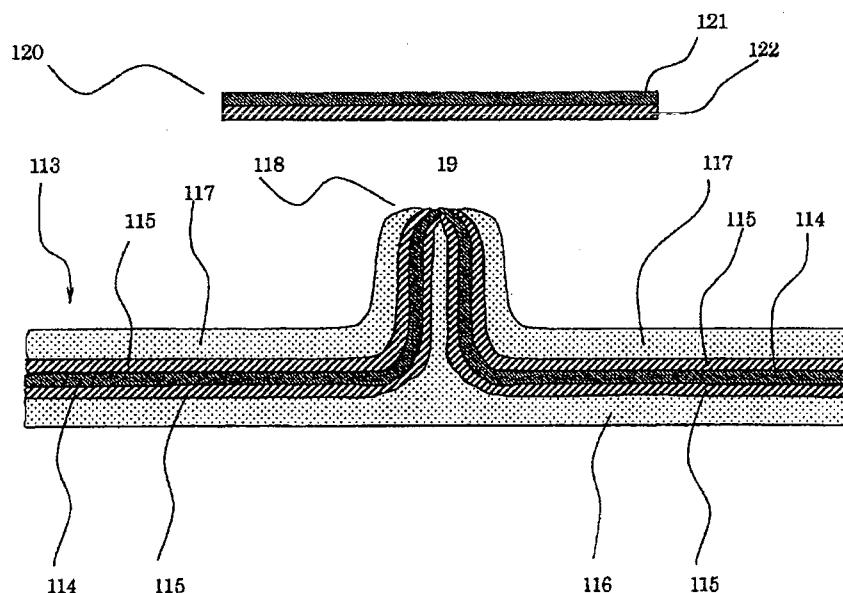


图 6

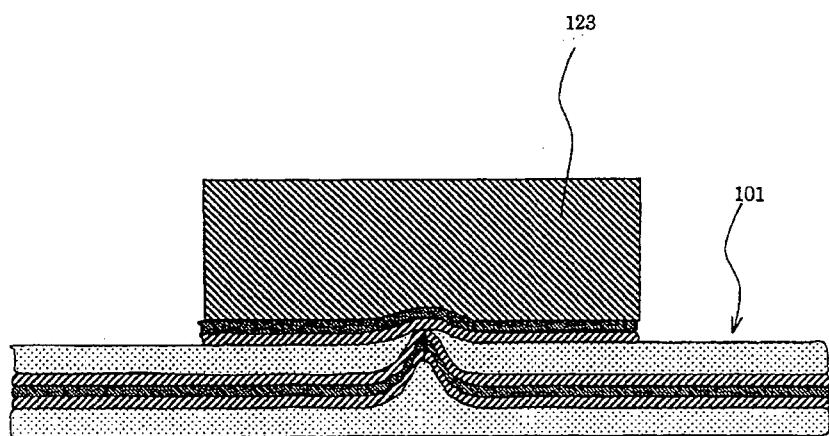


图 7

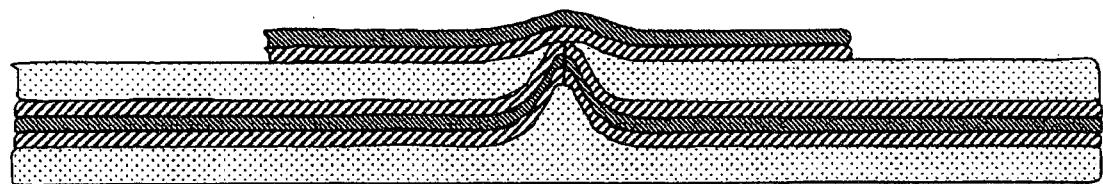


图 8

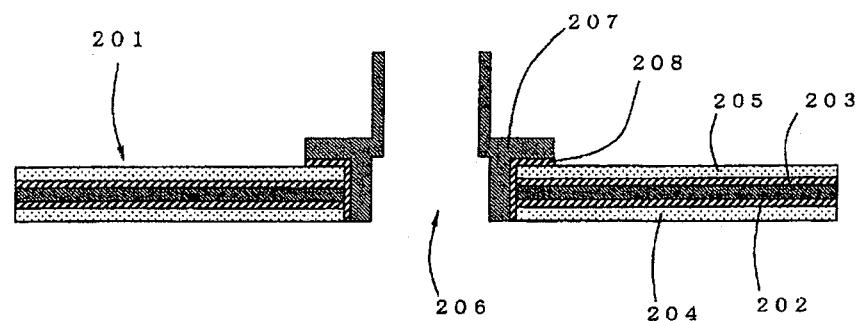


图 9

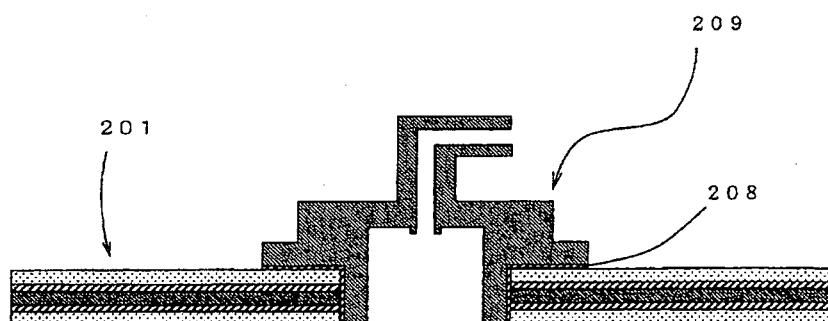


图 10

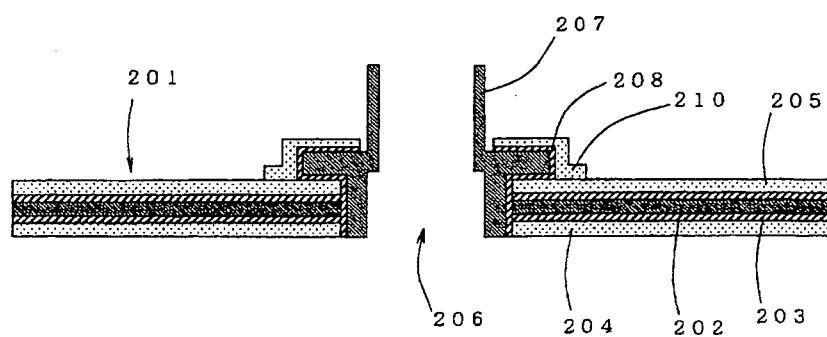


图 11

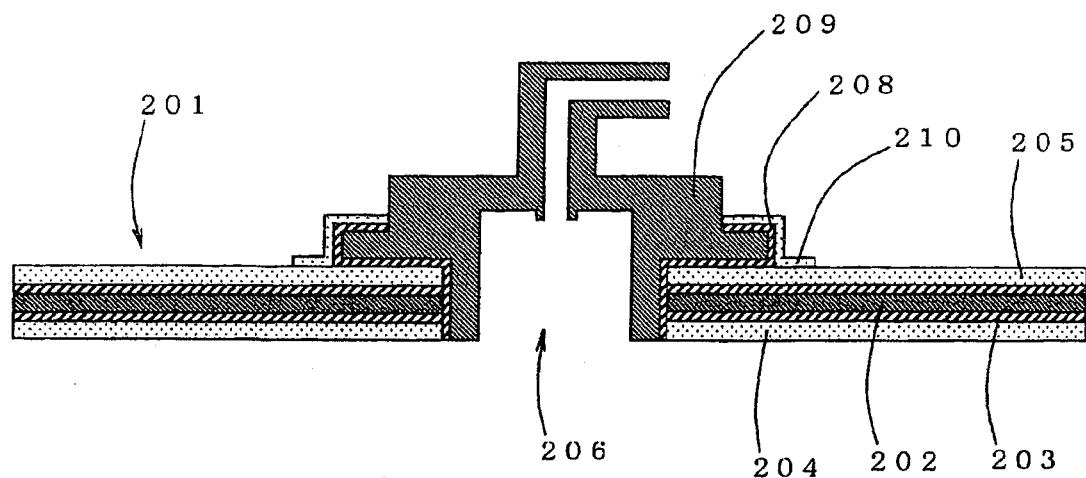


图 12

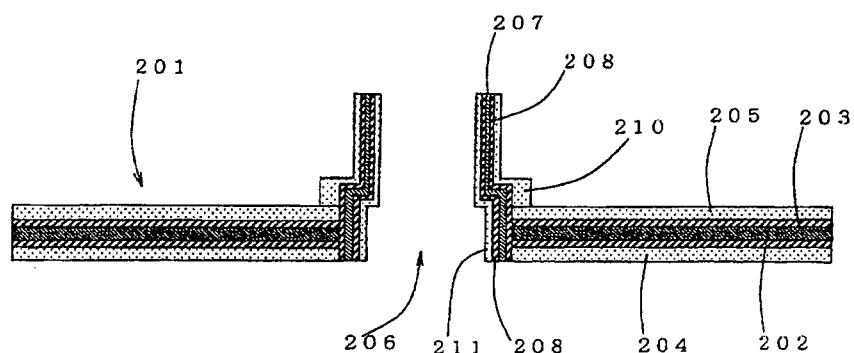


图 13

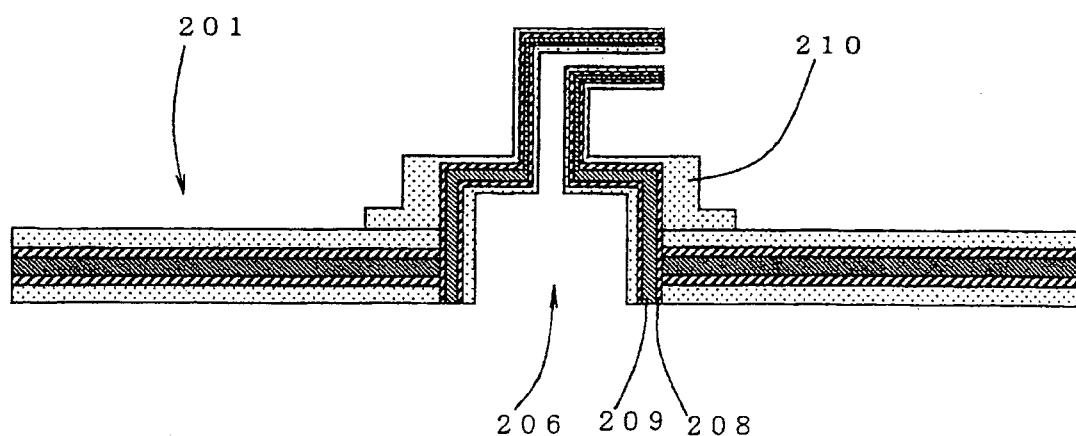


图 14

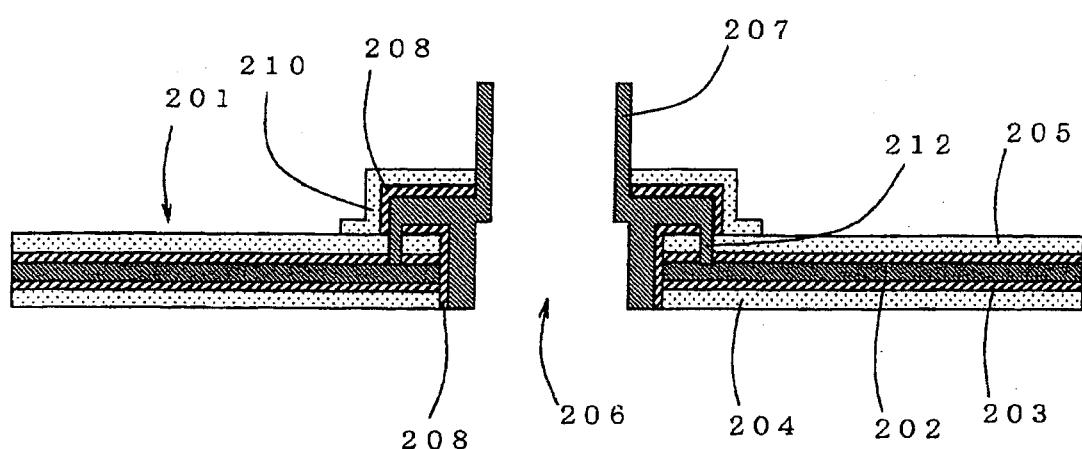


图 15