

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B65D 43/00 (2006.01)

B60K 15/05 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00800268.1

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246196C

[22] 申请日 2000.3.2 [21] 申请号 00800268.1

[30] 优先权

[32] 1999. 3. 4 [33] JP [31] 56546/99

[32] 1999. 6. 18 [33] JP [31] 172151/99

[32] 1999. 6. 18 [33] JP [31] 172152/99

[32] 1999. 9. 7 [33] JP [31] 253006/99

[32] 1999. 9. 7 [33] JP [31] 253007/99

[32] 1999. 11. 8 [33] JP [31] 316838/99

[32] 1999. 11. 8 [33] JP [31] 316839/99

[86] 国际申请 PCT/JP2000/001248 2000. 3. 2

[87] 国际公布 WO2000/051907 日 2000. 9. 8

[85] 进入国家阶段日期 2000. 11. 3

[71] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县仓敷市

[72] 发明人 林七步才 羽田泰彦 下浩幸

道畑佳三 馆野均

审查员 郭大平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨丽琴

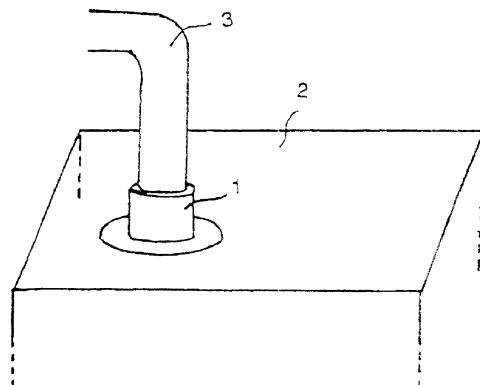
权利要求书 3 页 说明书 52 页 附图 2 页

[54] 发明名称

燃料容器

[57] 摘要

溶解性参数(由 Fedors 公式计算出)超过 11 的阻隔性树脂与溶解性参数(由 Fedors 公式计算出)在 11 以下的热塑性树脂混合或叠层而成的成型部件,其汽油阻隔性优良,热熔接性和机械强度也优良。装配有这种成型部件(1)的燃料容器(2),燃料从该成型部件部位的泄漏得到大幅度的改善。



1. 一种燃料容器，该燃料容器是在燃料容器主体上装配着由由 Fedors 公式计算出的溶解性参数超过 11 的阻隔性树脂 (A) 与由 Fedors 公式计算出的溶解性参数在 11 以下的热塑性树脂 (B) 混合或叠层构成的成型部件。

2. 权利要求 1 中所述的燃料容器，其中，上述成型部件是将由按重量百分比为 5~70% 的上述阻隔性树脂 (A) 和按重量百分比为 30~95% 的上述热塑性树脂 (B) 混合而成的树脂组合物成型而成的。

3. 权利要求 2 中记载的燃料容器，其中，上述阻隔性树脂 (A) 的汽油透过量在 $100 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以下，该汽油透过量是在 40°C - 65% RH 条件下测定的值。

4. 权利要求 2 或 3 中记载的燃料容器，其中，上述阻隔性树脂 (A) 为选自聚乙烯醇系树脂、聚酰胺和脂肪族聚酮中的至少一种。

5. 权利要求 4 中记载的燃料容器，其中，上述阻隔性树脂 (A) 为乙烯摩尔百分含量为 5~60%、皂化度在 85% 以上的乙烯-乙烯醇共聚物。

6. 权利要求 2 或 3 中所述的燃料容器，其中，上述热塑性树脂 (B) 为聚烯烃系树脂。

7. 权利要求 6 中所述的燃料容器，其中，上述热塑性树脂 (B) 选自乙烯摩尔百分含量为 70~99%、皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃。

8. 权利要求 2 或 3 中所述的燃料容器，其中，上述热塑性树脂 (B) 含相容化剂 (C) 和 (C) 以外的热塑性树脂 (D)，该热塑性树脂 (D) 由 Fedors 公式计算出的溶解性参数在 11 以下，且成分 (A)、(C) 和 (D) 按各自重量百分比的混合比例为：(A) 5~70%，(C) 1~85%，(D) 10~94%。

9. 权利要求 8 中所述的燃料容器，其中，上述相容化剂 (C) 选自乙烯摩尔百分含量为 70~99%、皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃。

10. 权利要求 8 中所述的燃料容器，其中，上述相容化剂 (C) 为按重量百分比计，含有聚酰胺 2~98% 和羧酸改性聚烯烃 2~98% 的树脂组合物。

11. 权利要求 8 中所述的燃料容器, 其中, 上述热塑性树脂 (D) 为密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯。

12. 权利要求 2 或 3 中所述的燃料容器, 其中, 上述成型部件的全部或一部分是采用注射成型法形成的成型部件。

5 13. 权利要求 1 中所述的燃料容器, 其中, 上述成型部件是含有选自聚乙烯醇系树脂、聚酰胺和脂肪族聚酮中的至少一种阻隔性树脂 (A) 层和热塑性树脂 (B) 层的多层成型部件。

14. 权利要求 13 中所述的燃料容器, 其中, 上述阻隔性树脂 (A) 由乙烯摩尔百分含量为 $5 \sim 60\%$ 、皂化度在 85% 以上的乙烯-乙烯醇共聚物 (A1) 构成。

15. 权利要求 14 中所述的燃料容器, 其中, 上述阻隔性树脂 (A) 层为按重量百分比计, 含乙烯-乙烯醇共聚物 $10 \sim 80\%$ 、相容化剂 (C) $1 \sim 90\%$ 、以及 (A) 或 (C) 以外的热塑性树脂 (D) $0 \sim 89\%$ 的树脂组合物, 该热塑性树脂 (D) 由 Fedors 公式计算出的溶解性参数在 11 以下。

16. 权利要求 15 中所述的燃料容器, 其中, 上述相容化剂 (C) 选自乙烯摩尔百分含量为 $70 \sim 99\%$ 、皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃。

17. 权利要求 15 中所述的燃料容器, 其中, 上述相容化剂 (C) 为按重量百分比计, 含有聚酰胺 $2 \sim 98\%$ 和羧酸改性聚烯烃 $2 \sim 98\%$ 的树脂组合物。

18. 权利要求 13 或 14 中所述的燃料容器, 其中, 上述热塑性树脂 (B) 层为聚烯烃系树脂。

19. 权利要求 18 中所述的燃料容器, 其中, 上述热塑性树脂 (B) 层是由密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯构成。

20. 权利要求 18 中所述的燃料容器, 其中, 上述热塑性树脂 (B) 层选自乙烯摩尔百分含量为 $70 \sim 99\%$ 、皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃。

21. 权利要求 18 中所述的燃料容器, 其中, 上述热塑性树脂 (B) 层是按重量百分比计, 包含选自乙烯摩尔百分含量为 $70 \sim 99\%$ 、皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃中的至少一种相容化剂 (C) $1 \sim 99\%$ 以及 (C) 以外的热

塑性树脂 (D) 1 ~ 99 % 的树脂组合物, 该热塑性树脂 (D) 由 Fedors 公式计算出的溶解性参数在 11 以下。

22. 权利要求 13 或 14 中所述的燃料容器, 其中, 上述阻隔性树脂 (A) 层或热塑性树脂 (B) 层的至少一层中按重量百分比计含有无机
5 填料 1 ~ 50 %。

23. 权利要求 13 或 14 中所述的燃料容器, 其中, 上述成型部件是用多层注射成型机、双色成型机或共注射成型机进行成型。

24. 权利要求 13 或 14 中所述的燃料容器, 其中, 上述成型部件通过热塑性树脂 (B) 层装配到燃料容器主体上。

10 25. 权利要求 1 或 13 中所述的燃料容器, 其中, 上述成型部件是燃料容器用连接件、燃料容器用盖子或燃料容器用阀门。

26. 权利要求 1 或 13 中所述的燃料容器, 其中, 上述成型部件通过热熔接装配到燃料容器主体上。

27. 权利要求 1 或 13 中所述的燃料容器, 其中在装配了所述成型
15 部件的燃料容器主体上使该成型部件介于其间, 装配由热固性树脂 (E) 制成的部件。

28. 权利要求 27 中所述的燃料容器, 其中, 上述热固性树脂 (E) 为聚甲醛。

燃料容器

技术领域

- 5 本发明涉及一种燃料容器，是将汽油阻隔性、热熔接性以及机械强度优良的燃料容器用成型部件装配到燃料容器主体上而成的。

背景技术

- 近年来，以汽车用燃料容器为代表的燃料容器，从轻量化、防锈性、易成型加工性、回收性等方面考虑，正积极地进行由金属制燃料容器转向热塑性树脂制燃料容器的实用化。

- 10 但是，使用热塑性树脂制燃料容器时，汽油成分从燃料容器主体的透过和挥发成为问题。因此，正在开发一种含有气体阻隔性高的乙烯-乙烯醇共聚物（以下简称为 EVOH）的多层燃料容器（特开平 9-29904 号公报）。通过使燃料容器中含有 EVOH，可以大幅度地改善汽油成分从燃料容器主体的透过和挥发。

- 另一方面，燃料容器上附属的成型部件（例如燃料管、加油口的通气管、压出用阀门以及与这些容器主体的连接件等），一般使用高密度聚乙烯制成的成型部件。因此，燃料会透过和挥发。从而，即使燃料容器主体的气体阻隔性优良，燃料也会从连接着的成型部件处透
- 20 过和挥发，而且该挥发量是不可忽视的量。

因此，考虑使用阻隔性树脂（例如 EVOH 等）来代替高密度聚乙烯。但是，只把阻隔性树脂制成燃料容器用成型部件来使用的场合下，虽然可以解决汽油透过和挥发的问题，但不能满足与燃料容器主体的热熔接性以及机械强度和耐冲击性等。

- 25 因此，希望开发一种发挥出优良的汽油阻隔性、热熔接性和机械强度的燃料容器用成型部件。装配有这种成型部件的燃料容器，燃料从该成型部件处的泄漏能够得到大幅度的改善。

发明内容

- 30 本发明涉及一种燃料容器，该燃料容器是在燃料容器主体上装配着由由 Fedors 公式计算出的溶解性参数超过 11 的阻隔性树脂（A）与由 Fedors 公式计算出的溶解性参数在 11 以下的热塑性树脂（B）混合或叠层构成的成型部件。

优选的实施方案中，上述成型部件为单层的成型部件，是将由上述阻隔性树脂(A) 5~70% (按重量百分比计)和上述热塑性树脂(B) 30~95% (按重量百分比计)混合形成的树脂组合物成型而成。

5 优选的实施方案中，上述阻隔性树脂(A)的汽油透过量在 $100\text{ g}\cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{天}$ (在 40°C - 65% RH 下测定的值) 以下。

进一步地，优选的实施方案中，上述阻隔性树脂(A)是选自聚乙烯醇系树脂、聚酰胺和脂肪族聚酮中的至少一种。

另外，优选的实施方案中，上述阻隔性树脂(A)为乙烯含量为 5~60% (按摩尔百分比计)、皂化度在 85% 以上的乙烯-乙烯醇共聚物。

10 其它优选的实施方案中，上述热塑性树脂(B)为聚烯烃系树脂。

优选的实施方案中，上述聚烯烃系树脂选自乙烯含量为 70~99% (按摩尔百分比计)、皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃。

15 另外，其它优选的实施方案中，上述热塑性树脂(B)是包含相容化剂(C)和(C)以外的溶解性参数(由 Fedors 公式计算出)在 11 以下的热塑性树脂(D)，且成分(A)、(C)和(D)的混合比例为：
(A) 5~70% (按重量百分比计)、(C) 1~85% (按重量百分比计)、
(D) 10~94% (按重量百分比计)。

20 更优选的实施方案中，上述相容化剂(C)选自乙烯含量为 70~99% (按摩尔百分比计)、皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃。

另外，优选的实施方案中，上述相容化剂(C)为含有聚酰胺 2~98% (按重量百分比计)和羧酸改性聚烯烃 2~98% (按重量百分比计)的树脂组合物。

25 优选的实施方案中，上述热塑性树脂(D)为密度在 $0.93\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上的聚乙烯。

进一步优选的实施方案中，上述成型部件的全部或一部分是采用注射成型法形成的成型部件。

30 另外，优选的实施方案中，本发明的成型部件具有多层构造，上述成型部件是含有选自聚乙烯醇系树脂、聚酰胺和脂肪族聚酮中的至少一种阻隔性树脂(A)层和热塑性树脂(B)层的多层成型部件。

优选的实施方案中，上述阻隔性树脂(A)由乙烯含量为 5~60%

(按摩尔百分比计)、皂化度在 85 % 以上的乙烯-乙烯醇共聚物 (A1) 构成。

其它优选的实施方案中, 上述阻隔性树脂 (A) 层为乙烯-乙烯醇共聚物 10 ~ 80 % (按重量百分比计)、相容化剂 (C) 1 ~ 90 % (按重量百分比计)、以及 (A) 和 (C) 以外的溶解性参数 (由 Fedors 公式计算出) 在 11 以下的热塑性树脂 (D) 0 ~ 89 % (按重量百分比计) 构成的树脂组合物。

进一步地, 其它优选的实施方案中, 上述相容化剂 (C) 选自乙烯含量为 70 ~ 99 % (按摩尔百分比计)、皂化度在 40 % 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃。

优选的实施方案中, 上述相容化剂 (C) 为含有聚酰胺 2 ~ 98 % (按重量百分比计) 和羧酸改性聚烯烃 2 ~ 98 % (按重量百分比计) 的树脂组合物。

进一步地, 优选的实施方案中, 上述热塑性树脂 (B) 层为聚烯烃系树脂。

优选的实施方案中, 上述热塑性树脂 (B) 层是由密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯构成。

更优选的实施方案中, 上述热塑性树脂 (B) 层选自乙烯含量为 70 ~ 99 % (按摩尔百分比计)、皂化度在 40 % 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃。

更优选的实施方案中, 上述热塑性树脂 (B) 层是包含选自乙烯含量 70 ~ 99 % (按摩尔百分比计)、皂化度在 40 % 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃中的至少一种相容化剂 (C) 1 ~ 99 % (按重量百分比计) 以及 (C) 以外的溶解性参数 (由 Fedors 公式计算出) 在 11 以下的热塑性树脂 (D) 1 ~ 99 % (按重量百分比计) 的树脂组合物。

而且, 优选的实施方案中, 上述阻隔性树脂 (A) 层或热塑性树脂 (B) 层的至少一层中含有无机填料 1 ~ 50 % (按重量百分比计)。

优选的实施方案中, 上述成型部件是用多层注射成型机、双色成型机或共注射成型机进行成型。

更优选的实施方案中, 上述成型部件通过热塑性树脂 (B) 层而装配到燃料容器主体上。

优选的实施方案中，上述成型部件是燃料容器用连接件、燃料容器用盖子或燃料容器用阀门。

而且，优选的实施方案中，上述成型部件采用热熔接法装配到燃料容器主体上。

- 5 另外，本发明涉及一种燃料容器，其中，首先将由上述阻隔性树脂（A）和热塑性树脂（B）混合或叠层构成的成型部件安装到燃料容器主体上，然后在装配了所述成型部件的燃料容器主体上使该成型部件介于其间，装配由热固性树脂（E）制成的部件。

而且，优选的实施方案中，上述热固性树脂（E）为聚甲醛。

- 10 采用上述的本发明，可以提供一种汽油阻隔性、热熔接性和机械强度优良的燃料容器用成型部件，从而解决上述问题。

附图说明

图 1 为圆筒形注射成型制品（连接件样成型制品）的示意图。

图 2 为连接件样成型制品的使用形态的示意图。

- 15 具体实施方式

本发明涉及一种燃料容器，是将溶解性参数（由 Fedors 公式计算出）超过 11 的阻隔性树脂（A）与溶解性参数（由 Fedors 公式计算出）在 11 以下的热塑性树脂（B）混合或叠层形成的成型部件装配到燃料容器主体上。

- 20 本发明的燃料容器中的“燃料”，不仅指汽油，还包括含醇汽油（包括甲醇等醇类）、含 MTBE（甲基叔丁基醚）汽油等的所谓含氧汽油。

阻隔性树脂（A）

- 25 本发明中使用的阻隔性树脂（A）是一种溶解性参数（由 Fedors 公式计算出）超过 11、且对本发明燃料容器中装载的燃料具有阻隔性的树脂。作为这种阻隔性树脂（A），优选其汽油透过量在 $100 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}^2 \cdot \text{天}$ （在 $40^\circ\text{C} - 65\% \text{ RH}$ 下测定的值）以下的。汽油透过量的上限较优选在 $10 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以下，更优选在 $1 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以下，特别优选在 $0.5 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以下，最优选在 $0.1 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以下。此处汽油透过量的测定中所用的汽油，是称为 Ref. C 的甲苯/异辛烷按 1/1（体积比）混合的模拟汽油。
- 30

作为本发明中使用的阻隔性树脂（A），可以举出聚乙烯醇系树脂

(A1)、聚酰胺(A2)以及脂肪族聚酮(A3)。这些树脂可以单独使用,也可以组合使用。这些树脂中,从汽油阻隔性的观点考虑,作为本发明中使用的阻隔性树脂(A),优选聚乙烯醇系树脂(A1)和聚酰胺(A2),特别优选聚乙烯醇系树脂(A1)。

5 本发明中,“聚乙烯醇系树脂”是指将乙烯酯聚合物或乙烯酯与其它单体的共聚物用碱催化剂等皂化获得的树脂。

本发明中使用的聚乙烯醇系树脂(A1),其乙烯酯成分的皂化度优选在90%以上、较优选在95%以上,更优选在99%以上。皂化度不足90%(按摩尔百分比计)时,在高湿度下的气体阻隔性可能降低,
10 且汽油阻隔性可能不充分。聚乙烯醇系树脂(A1)也可以是皂化度不同的2种以上聚乙烯醇系树脂的混合物。这种场合下,将由混合重量比计算出的平均值作为皂化度。这种聚乙烯醇系树脂(A1)的皂化度,可以采用核磁共振(NMR)法求出。

作为本发明中使用的聚乙烯醇系树脂(A1),从能够熔融成型、
15 高湿度下的气体阻隔性良好、且具有优良汽油阻隔性的观点考虑,优选乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)。

作为EVOH,优选是将乙烯-乙烯酯共聚物皂化获得的。其中优选乙烯含量为5~60%(按摩尔百分比计)、皂化度在85%以上的乙烯-乙烯醇共聚物。EVOH的乙烯含量的下限优选在15%(按摩尔百分比计)以上,较优选在20%(按摩尔百分比计)以上,更优选在25
20 % (按摩尔百分比计)以上。另外,乙烯含量的上限优选在55%(按摩尔百分比计)以下,较优选在50%(按摩尔百分比计)以下。乙烯含量不足5%(按摩尔百分比计)时,熔融成型性可能变差,耐水性、耐热水性可能降低。另一方面,超过60%(按摩尔百分比计)时,阻隔性有可能不足。乙烯酯成分的皂化度优选在85%以上,较优选在90
25 % 以上,更优选在99%以上。皂化度不足85%时,汽油阻隔性和热稳定性可能不充分。

作为用于制造EVOH的乙烯酯,其代表例可以举出醋酸乙烯酯,也可以使用其它的脂肪酸乙烯酯(丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等)。
30 另外,EVOH中可以含有作为共聚成分的乙烯基硅烷化合物0.0002~0.2%(按摩尔百分比计)。此处,作为乙烯基硅烷系化合物,可以举出例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲

氧基-乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲氧基硅烷。其中，优选使用乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷。进一步地，在不妨碍本发明目的的范围内，也可以共聚其它的共聚单体，例如，丙烯、丁烯或者(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯或(甲基)丙烯酸乙酯等不饱和羧酸或其酯、以及N-乙烯基吡咯烷酮等乙烯基吡咯烷酮。

进一步地，在不妨碍本发明目的的范围内，EVOH中也可以共混硼化合物。此处，作为硼化合物，可以举出硼酸类、硼酸酯、硼酸盐、氢化硼类等。具体地说，作为硼酸类可以举出原硼酸、偏硼酸、四硼酸等，作为硼酸酯，可以举出硼酸三乙酯、硼酸三甲酯等，作为硼酸盐，可以举出上述各种硼酸类的碱金属盐、碱土金属盐、硼砂等。这些化合物中，优选原硼酸(以下有时仅表示为硼酸)。

共混硼化合物的场合下，硼化合物的含量按硼元素换算优选为20~2000 ppm，更优选为50~1000 ppm。处于该范围内，可以获得加热熔融时的扭矩变动受到抑制的EVOH。硼含量不足20 ppm时，这种效果很小，而超过2000 ppm时，容易发生凝胶，有时会使成型性不良。

另外，相对于本发明中使用的EVOH，使其含有按碱金属元素换算为5~5000 ppm的碱金属盐也有助于改善相容性，因此是优选的。

碱金属盐的较优选的含量，按碱金属元素换算为20~1000 ppm，更优选为30~500 ppm。此处，作为碱金属，可以举出锂、钠、钾等，作为碱金属盐，可以举出一价金属的脂肪族羧酸盐、芳香族羧酸盐、金属络合物等。可以举出例如醋酸钠、醋酸钾、硬脂酸钠、硬脂酸钾、乙二胺四乙酸的钠盐等。其中，优选醋酸钠和醋酸钾。

另外，相对于本发明中使用的EVOH，优选使其含有按磷元素换算为2~200 ppm的磷化合物，较优选为3~150 ppm，最优选为5~100 ppm。EVOH中的磷浓度少于2 ppm或多于200 ppm时，熔融成型性和热稳定性方面有时会发生问题。特别地，在长时间内进行熔融成型时，容易发生生成凝胶状不熔物和着色等问题。

EVOH中混合的磷化合物的种类没有特别的限定。可以使用磷酸、亚磷酸等各种酸及其盐等。作为磷酸盐，可以以磷酸二氢盐、磷酸氢二盐、磷酸盐中的任一种形式含有，其阳离子的种类没有特别的限定，优选为碱金属盐、碱土金属盐。其中，优选以磷酸二氢钠、磷酸二氢

钾、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾的形式添加磷化合物，特别优选为磷酸二氢钠、磷酸二氢钾。

另外，在不妨碍本发明目的的范围内，EVOH 中还可以混入热稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、着色剂、其它树脂（聚酰胺、聚烯烃等）、甘油和甘油单硬脂酸酯等增塑剂。另外，添加高级脂肪族羧酸的金属盐或水滑石化合物等，从防止 EVOH 热劣化的观点考虑是有效的。

本发明中所用 EVOH 的熔体流动速率（MFR）（190℃ - 荷重 2160 g）优选为 0.1 ~ 50 g/10 min.，较优选为 0.3 ~ 40 g/10 min.，更优选为 0.5 ~ 30 g/10 min.。但是，熔点在 190℃ 附近或超过 190℃ 的 EVOH，是在 2160 g 荷重下，在熔点以上的几个温度下进行测定，在单对数图中以绝对温度的倒数为横轴、以 MFR 的对数为纵轴作图，求出外推至 190℃ 的值。这些 EVOH 树脂可以分别单独使用，也可以 2 种以上混合使用。

用作本发明阻隔性树脂（A）的聚酰胺（A2），是具有酰胺键的聚合物，可以举出例如聚己酰胺（尼龙-6）、聚十一碳酰胺（尼龙-11）、聚 ω -十二碳内酰胺（尼龙-12）、聚己二酰己二胺（尼龙-6,6）、聚癸二酰己二胺（尼龙-6,12）等均聚物、己内酰胺/ ω -十二碳内酰胺共聚物（尼龙-6/12）、己内酰胺/氨基十一烷酸聚合物（尼龙-6/11）、己内酰胺/ ω -氨基壬酸聚合物（尼龙-6,9）、己内酰胺/己二酸己二胺盐共聚物（尼龙-6/6,6）、己内酰胺/己二酸己二胺盐/癸二酸己二胺盐共聚物（尼龙-6/6,6/6,12）、为己二酸与间苯二甲胺的聚合物、或者己二胺与 m,p-苯二甲酸的聚合物的芳香族系尼龙等。这些聚酰胺可以分别单独使用，也可以 2 种以上混合使用。这些聚酰胺中，从汽油阻隔性的观点考虑，优选为尼龙-6。

用作本发明的阻隔性树脂（A）的脂肪族聚酮（A3）是一氧化碳-乙烯系共聚物，作为一氧化碳-乙烯共聚物，可以举出一氧化碳与乙烯共聚得到的共聚物或者以一氧化碳和乙烯为主、其中共聚乙烯以外的不饱和化合物而获得的共聚物。此处，作为乙烯以外的不饱和化合物，可以举出碳原子数在 3 以上的 α -烯烃、苯乙烯、二烯、乙烯酯、脂肪族不饱和羧酸酯等。作为共聚物，可以举出无规共聚物、交替共聚物等，从阻隔性方面考虑，优选结晶性高的交替共聚物。

交替共聚物中，可共聚一氧化碳或乙烯以外的第三种成分的共聚

物，由于熔点降低，所以从熔融稳定性的观点考虑是优选的。作为优选的可共聚单体，可以举出 α -烯烃，例如丙烯、丁烯-1、异丁烯、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1、十二碳烯-1等，其中优选碳原子数3~8个的 α -烯烃，特别优选丙烯。这些 α -烯烃的共聚量，相对于聚酮来说，为0.5~7%（按重量百分比计）。这在能够确保适当的结晶性和熔融稳定性的方面是优选的。

另外，作为可共聚的二烯，优选碳原子数4~12的二烯，可以举出丁二烯、异戊二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等。作为乙烯酯，可以举出醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等。作为脂肪族不饱和羧酸、其盐及其酯，可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、马来酸、衣康酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸单酯、马来酸二酯、富马酸单酯、富马酸二酯、衣康酸单酯、衣康酸二酯（这些酯为甲酯、乙酯等烷基酯）、丙烯酸盐、马来酸盐、衣康酸盐（这些盐为1价或2价的金属盐等）。这些共聚单体不仅可以是一种，也可以两种以上组合使用。

作为脂肪族聚酮（A3）的制造方法，可以举出公知的方法，例如美国专利 No. 2,495,286 号和特开昭 53-128690 号、特开昭 59-197427 号、特开昭 61-91226 号、特开昭 62-232434 号、特开昭 62-53332 号、特开昭 63-3025 号、特开昭 63-105031 号、特开昭 63-154737 号、特开平 1-149829 号、特开平 1-201333 号、特开平 2-67319 号等专利中记载的方法，但没有特别的限制。

本发明中使用的脂肪族聚酮的熔体流动速率（MFR）优选为 0.01~50 g/10 min.（230℃-荷重 2160 g），最优选为 0.1~10 g/10 min.。MFR 处于上述范围时，树脂的流动性优良，进一步使成型加工性也优良。

25 热塑性树脂（B）

作为本发明中使用的溶解性参数（由 Fedors 公式计算出）在 11 以下的热塑性树脂（B），可以举出聚烯烃系树脂、苯乙烯系树脂、聚氯乙烯系树脂等。在热塑性树脂制成的燃料容器上装配燃料容器用成型部件的场合下，从简化操作工序的观点考虑，大多都采用热熔接法进行装配。一般情况下，为了使热塑性树脂制成的燃料容器主体的最外层获得足够的机械强度，可以使用聚烯烃系树脂，优选使用高密度聚乙烯。由于这种聚烯烃系树脂的溶解性参数在 11 以下，因此，当热塑

性树脂(B)的溶解性参数超过 11 时,燃料容器主体与燃料容器用成型部件的热熔接性不足,不能充分地发挥出本发明燃料容器的性能。这些热塑性树脂(B)可以各自单独使用,也可以 2 种以上混合使用。

5 这些热塑性树脂(B)中,从与燃料容器主体的热熔接性的观点考虑,优选使用聚烯烃系树脂。

作为聚烯烃系树脂,可以举出高密度、低密度或超低密度聚乙烯、羧酸改性聚烯烃、硼酸改性聚烯烃、聚丙烯、聚丁烯-1 等 α -烯烃的均聚物、选自乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1 等的 α -烯烃相互之间的共聚物等。另外,还包括 α -烯烃与以下成分:二烯、氯乙烯、醋酸乙烯等乙烯基化合物、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等不饱和羧酸酯等
10 进行共聚得到的共聚物。另外,作为苯乙烯系树脂,可以举出聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚树脂(ABS)、丙烯腈-苯乙烯共聚树脂(AS)、与苯乙烯-异丁烯的嵌段共聚物、与苯乙烯-丁二烯的共聚物或与苯乙烯-异戊二烯的嵌段共聚物等。

15 上述聚烯烃系树脂中,优选密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯、乙烯含量为 70~99% (按摩尔百分比计)、皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃、以及硼酸改性聚烯烃。

本发明中使用的乙烯含量为 70~99% (按摩尔百分比计)、醋酸乙烯成分的皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物,从改良相容性的观点考虑,乙烯含量较优选为 72~96% (按摩尔百分比计)、更优选为 72~94% (按摩尔百分比计)。另外,醋酸乙烯成分的皂化度优选在 45% 以上。皂化度的上限没有特别的限定,也可以使用基本上为 100% 皂化度的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物。

25 上述的乙烯含量为 70~99% (按摩尔百分比计)、醋酸乙烯成分的皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物,优选与阻隔性树脂(A)、特别优选与 EVOH 混合使用。醋酸乙烯成分的皂化度不足 40%,或者乙烯含量超过 99% (按摩尔百分比计)时,与 EVOH 的相容性降低,成型性会变差。另外,乙烯含量不足 70% (按摩尔百分比计)时,燃料容器用成型部件与燃料容器主体的热熔接性不足。

30 本发明中使用的乙烯含量为 70~99% (按摩尔百分比计)、醋酸乙烯成分的皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物,其熔体流动速率(MFR)(210°C -荷重 2160 g)优选在 0.1 g/10 min. 以上。

更优选在 0.5 g/10 min.以上, 希望在 100 g/10 min.以下, 较优选在 50 g/10 min.以下, 最优选在 30 g/10 min.以下。

本发明中使用的羧酸改性聚烯烃是指烯烃、特别是 α -烯烃与饱和羧酸或其酸酐形成的共聚物, 还包括分子中具有羧基的聚烯烃和聚烯烃中含有的全部或部分羧基以金属盐的形式存在的聚烯烃。作为构成羧酸改性聚烯烃基质的聚烯烃, 可以举出聚乙烯(例如低密度聚乙烯(LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、超低密度聚乙烯(VLDPE)等)、聚丙烯、共聚聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物等各种聚烯烃。

10 作为不饱和羧酸, 可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、马来酸、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、衣康酸等, 特别优选丙烯酸或甲基丙烯酸。不饱和羧酸的含量优选为 0.5~20% (按摩尔百分比计), 较优选为 2~15% (按摩尔百分比计), 更优选为 3~12% (按摩尔百分比计)。作为不饱和羧酸酐, 可以举出衣康酸酐、马来酸酐等, 特别优选马来酸酐。作为不饱和羧酸酐的含量, 优选为 0.0001~5% (按摩尔百分比计), 较优选为 0.0005~3% (按摩尔百分比计), 更优选为 0.001~1% (按摩尔百分比计)。另外, 作为共聚物中也可以含有的其它单体, 可以举出醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯、马来酸二乙酯等不饱和羧酸酯、一氧化碳等。

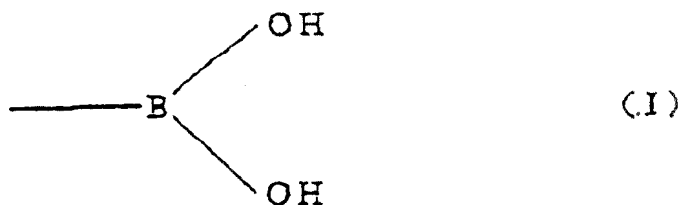
20 作为羧酸改性聚烯烃金属盐中的金属离子, 可以举出锂、钠、钾等碱金属、镁、钙等碱土金属、锌等过渡金属, 从相容性观点考虑, 特别优选使用锌的场合。羧酸改性聚烯烃的金属盐的中和度希望在 100% 以下, 特别希望在 90% 以下, 更希望在 70% 以下。中和度的下限值通常希望在 5% 以上, 特别希望在 10% 以上, 更希望在 30% 以上。

25 本发明中使用的羧酸改性聚烯烃的熔体流动速率(MFR)(190℃-荷重 2160 g)优选为 0.01~50 g/10 min., 较优选为 0.05~30 g/10 min., 更优选为 0.1~10 g/10 min.。这些羧酸改性聚烯烃可以各自单独使用, 也可以 2 种以上混合使用。

30 本发明中使用的硼酸改性聚烯烃, 是指具有硼酸根、烷基硼酸根(ポリン酸基)以及能够在水的存在下转变成硼酸根或烷基硼酸根的

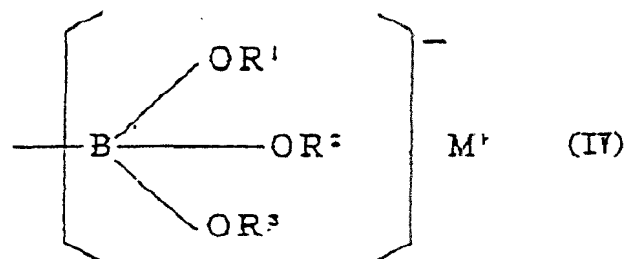
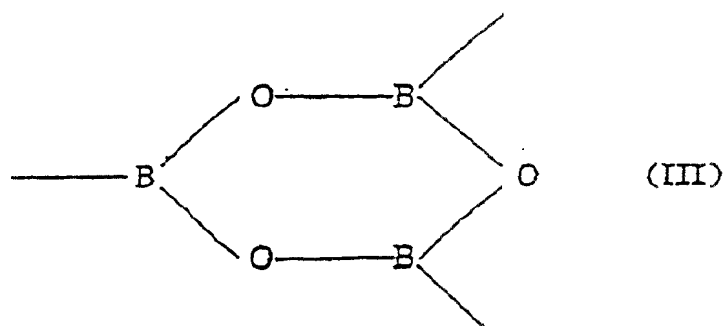
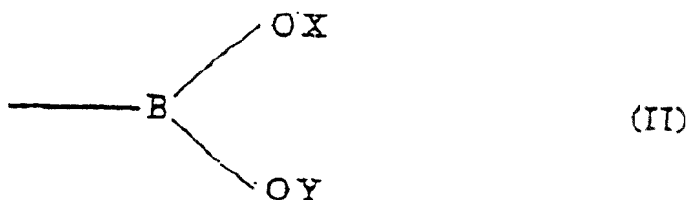
含硼基团中选出的至少一个官能团的聚烯烃。

- 本发明中使用的具有硼酸根、羟基硼酸根以及能够在水的存在下转变成硼酸根或羟基硼酸根的含硼基团中选出的至少一个官能团的聚烯烃，是指硼酸根、羟基硼酸根或者能够在水的存在下转变成硼酸根或羟基硼酸根的含硼基团中选出的至少一个官能团，通过硼-碳键键合到主链、侧链或末端上的聚烯烃。其中优选上述官能团键合到侧链或末端上的聚烯烃，最优选键合到末端上的聚烯烃。此处，末端是指一个末端或者两个末端。另外，硼-碳键中的碳原子是来自后述的聚烯烃的基体聚合物、或者来自可与基体聚合物发生反应的硼化合物。
- 10 作为硼-碳键的优选的例子，可以举出硼与主链或末端或侧链亚烷基的键。由于本发明中优选具有硼酸根的聚烯烃，因此对以下几点进行说明。本发明中，硼酸根是下述式(I)所示的基团。



- 15 另外，作为能够在水的存在下转变成硼酸根的含硼基团（以下仅简称为含硼基团），只要能够在水的存在下受水解作用转变成上述式(I)所示的硼酸根，任何一种都可以，作为代表例，可以举出下述通式(II)所示的硼酸酯基、下述通式(III)所示的硼酸酐基、下述通式(IV)所示的硼酸盐根。

20



- {式中, X、Y 为氢原子、脂肪族烃基(碳原子数 1~20 的直链或支链烷基、或链烯基等)、脂环式烃基(环烷基、环链烯基等)、芳香族烃基(苯基、联苯基等), X、Y 可以是相同的基团, 也可以不同。另外, X 与 Y 也可以键合。但是, X、Y 同时为氢原子的场合除外。另外, R¹、R²、R³ 表示与上述 X、Y 相同的氢原子、脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基, R¹、R²、R³ 可以是相同的基团, 也可以不同。另外, M 表示碱金属或碱土金属。也可以具有除上述 X、Y、R¹、R²、R³ 以外的基团, 例如羧基、卤原子等。}

作为通式 (II) ~ (IV) 所示的硼酸酯的具体例子, 可以举出硼酸

二甲酯基、硼酸二乙酯基、硼酸二丙酯基、硼酸二异丙酯基、硼酸二丁酯基、硼酸二己酯基、硼酸二环己酯基、硼酸乙二醇酯基、硼酸丙二醇酯基（硼酸 1,2-丙二醇酯基、硼酸 1,3-丙二醇酯基）、硼酸 1,3-丙二醇酯基、硼酸新戊二醇酯基、硼酸邻苯二酚酯基、硼酸甘油酯基、硼酸三羟甲基乙烷酯基等硼酸酯基；硼酸酐基；硼酸的碱金属盐基、硼酸的碱土金属盐基等。上述的官能团中，从与 EVOH 的相容性方面考虑，特别优选硼酸乙二醇酯基等硼酸酯基。应予说明，上述能够在水的存在下转变成硼酸基或烃基硼酸基的含硼基团，是指将聚烯烃在水或水和有机溶剂（甲苯、二甲苯、丙酮等）的混合液体中，在反应时间 10 分钟~2 小时、反应温度 25℃~150℃的条件下进行水解时，能够转变成硼酸根或烃基硼酸基的基团。

上述官能团的含量没有特别的限制，但优选为 0.0001~1 meq/g（毫当量/g），特别优选为 0.001~0.1 meq/g。令人惊奇地发现，存在这样少量的官能团，就能使树脂组合物的相容性等显著改善。

作为具有含硼基团的聚烯烃的基体聚合物，可以举出以乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、3-甲基戊烯、1-己烯、1-辛烯等 α -烯烃类为代表的烯烃类单体等。

基体聚合物可以使用这些单体的一种或两种或三种以上构成的聚合物。这些基体聚合物中，特别优选的可以举出乙烯系聚合物（超低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物的金属盐（Na、K、Zn 系离子聚合物）、乙烯-丙烯共聚物）。

以下叙述本发明中使用的具有硼酸基以及含硼基团的烯烃系聚合物的代表性制法。具有硼酸根或者能够在水的存在下转变成硼酸根的含硼基团的烯烃系聚合物，其制法是：在氮气气氛下使具有碳-碳双键的烯烃系聚合物与甲硼烷络合物和硼酸三烷基酯反应，由此获得具有硼酸二烷基酯基的烯烃系聚合物，然后使水或醇类反应而获得。该制法中，如果原料使用末端具有双键的烯烃系聚合物，则可以获得末端具有硼酸根或者能够在水的存在下转变成硼酸根的含硼基团的烯烃系聚合物，如果原料使用侧链或主链具有双键的烯烃系聚合物，则可以获得侧链具有硼酸根或能够在水的存在下转变成硼酸根的含硼基团

的烯烃系聚合物。

原料为具有双键的烯烃系聚合物的代表性制法，可以举出以下三种方法：1) 利用通常的烯烃系聚合物末端上微量存在的双键的方法；2) 使通常的烯烃系聚合物在无氧条件下热分解，获得末端具有双键的烯烃系聚合物的制法；3) 通过烯烃系单体与二烯系聚合物的共聚合获得烯烃系单体与二烯系单体的共聚物的制法。对于方法 1)，可以采用公知的烯烃系聚合物的制法，但特别优选采用不使用氢气作为链转移剂而聚合催化剂使用茂金属系聚合催化剂的制造方法（例如 DE 4030399）。对于方法 2)，可以采用公知的方法（例如 USP2835659，
10 USP3087922），在氮气气氛下或真空条件下等无氧条件下，在 300℃～500℃ 的温度下使烯烃系聚合物热分解而获得。对于方法 3)，可以采用使用公知的齐格勒（Ziegler）系催化剂的烯烃-二烯系聚合物的制造方法（例如，特开昭 50-44281、DE3021273）。

作为甲硼烷络合物，优选甲硼烷-四氢呋喃络合物、甲硼烷-二甲基硫醚络合物、甲硼烷-吡啶络合物、甲硼烷-三甲基胺络合物、
15 甲硼烷-三乙胺等。其中，更优选甲硼烷-三乙胺络合物和甲硼烷-三甲胺络合物。甲硼烷络合物的加入量，相对于烯烃系聚合物的双键来说，优选为 1/3 当量～10 当量的范围。作为硼酸三烷基酯，优选硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯等硼酸低级烷基酯。
20 硼酸三烷基酯的加入量，相对于烯烃系聚合物的双键来说，优选 1～100 当量的范围。不特别需要使用溶剂，但在使用的场合下，优选己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、环己烷、乙基环己烷、萘烷等饱和烃系溶剂。

导入反应可以在反应温度 25℃～300℃、优选 100～250℃，反应时间 1 分～10 小时、优选 5 分～5 小时的条件下进行。
25

作为使水或醇类反应的条件，通常将甲苯、二甲苯、丙酮、醋酸乙酯等有机溶剂用作反应溶剂，使水或甲醇、乙醇、丁醇等醇类；乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、新戊二醇（ネオペンテルグリコール）、甘油、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二季戊四醇等多元醇类，
30 对于硼酸根采用 1～100 当量以上的大过剩量，在 25℃～150℃ 的温度下进行 1 分钟～1 天左右的反应。应予说明，上述官能团中，能够转变成硼酸根的含硼基团，是指在水或水与有机溶剂（甲苯、二甲苯、丙

酮等)的混合溶剂中,在反应时间 10 分钟~2 小时、反应温度 25℃~150℃的条件下进行水解时,能够转变成硼酸根的基团。

本发明中使用的热塑性树脂(B),其熔体流动速率(MFR)(190℃-荷重 2160 g)优选为 0.01~100 g/10 min.,更优选为 0.03~50 g/10 min.,最优选为 0.1~30 g/10 min.。但是,熔点在 190℃附近或超过 190℃的树脂,是在 2160 g 荷重下,在熔点以上的几个温度下进行测定,在单对数图中,以绝对温度的倒数为横轴,以 MFR 的对数为纵轴作图,求出外推至 190℃的值。

相容化剂(C)

10 本发明的燃料容器,是将阻隔性树脂(A)与热塑性树脂(B)混合或叠层而成的成型部件装配到燃料容器主体上形成的。

成型部件由阻隔性树脂(A)与热塑性树脂(B)混合而成的树脂组合物制成时,热塑性树脂(B)包含相容化剂(C)和(C)以外的溶解性参数(由 Fedors 公式计算出)在 11 以下的热塑性树脂(D),
15 且成分(A)、(C)和(D)的混合比例优选为,(A)5~70%(按重量百分比计)、(C)1~85%(按重量百分比计)、(D)10~94%(按重量百分比计)。采用这种构成可以提高阻隔性树脂(A)层与热塑性树脂(D)的相容性,可以使获得的树脂组合物形成稳定的表面几何形态。

20 另外,成型部件由阻隔性树脂(A)与热塑性树脂(B)叠层而成时,通过使阻隔性树脂(A)层中含有相容化剂(C),或是作为热塑性树脂(B)层使用包含相容化剂(C)和(C)以外的溶解性参数(由 Fedors 公式计算出)在 11 以下的热塑性树脂(D)的树脂组合物,可以提高所获(燃料容器用)多层成型部件各层间的粘合性。

25 作为相容化剂(C)没有特别的限定,优选的例子可以举出乙烯含量为 70~99%(按摩尔百分比计)、皂化度在 40%以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物(C1)、羧酸改性聚烯烃(C2)、硼酸改性聚烯烃(C3)等。这些相容化剂(C)可以单独使用,也可以 2 种以上混合使用。

30 另外,使用由阻隔性树脂(A)、相容化剂(C)以及热塑性树脂(D)构成的树脂组合物时,当阻隔性树脂(A)使用聚乙烯醇系树脂(A1)、特别是 EVOH 时,作为相容化剂(C)优选使用包含聚酰胺 2~

98%（按重量百分比计）、羧酸改性聚烯烃 98~2%（按重量百分比计）的树脂组合物。使用这种相容化剂可以显著改善阻隔性树脂（A）与热塑性树脂（D）的相容性，从能够提高成型部件的耐冲击性（多层成型部件的场合下为层间粘合性）的观点考虑，是优选的。

- 5 相容化剂（C）为含有聚酰胺 2~98%（按重量百分比计）、羧酸改性聚烯烃 98~2%（按重量百分比计）的树脂组合物时，从与 EVOH 的相容性的观点考虑，作为相容化剂（C）中使用的聚酰胺树脂，优选含有尼龙 6 成分的聚酰胺树脂（例如尼龙-6、尼龙-6,12、尼龙-6/12、尼龙-6/6,6 等）。EVOH 与聚酰胺树脂在高温下的熔融过程中反应发生凝胶化。因此，从抑制共混组合物热劣化的观点考虑，聚酰胺树脂的熔点优选在 240℃ 以下，更优选在 230℃ 以下。
- 10

用于与 EVOH 相容化的聚酰胺树脂，其熔体流动速率（MFR）（210℃ - 荷重 2160 g）优选为 0.1~50 g/10 min.，最优选为 0.5~30 g/10 min.。但是，熔点在 210℃ 附近或超过 210℃ 的树脂，是在 2160 g 荷重下，在熔点以上的几个温度下进行测定，在单对数图中，以绝对温度的倒数为横轴，以 MFR 的对数为纵轴作图，求出外推至 210℃ 的值。

15

将聚酰胺和羧酸改性聚烯烃构成的树脂组合物用作相容化剂（C）的场合下，作为所使用的羧酸改性聚烯烃，优选聚烯烃与不饱和羧酸或其酸酐无规共聚获得的聚合物，更优选乙烯与不饱和羧酸或其酸酐进行无规共聚获得的共聚物。无规共聚物或其金属盐比接枝化合物更好的理由是，用接枝化合物与聚酰胺混合时，难以获得为发挥出阻隔性树脂（A）与热塑性树脂（D）的相容性所必需的高的酸含量。进一步地，在不饱和羧酸、例如马来酸酐的接枝化合物的场合下，EVOH 中的羟基与接枝共聚物中的羧基反应，是形成凝胶和鱼眼的原因，因此是不优选的。

20

25

不饱和羧酸的含量优选为 2~15%（按摩尔百分比计），更优选为 3~12%（按摩尔百分比计）。作为不饱和羧酸，可以举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、马来酸、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸酐等，特别优选丙烯酸或甲基丙烯酸。另外，作为在共聚物中可以含有的其它单体，可以举出醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯、马

30

来酸二乙酯等不饱和羧酸酯、一氧化碳等。另外，用于制造本发明燃料容器上使用的燃料容器用成型部件的树脂组合物中，与羧酸聚烯烃相比，更优选使用其金属盐。与羧酸改性聚烯烃相比更优选使用其金属盐的理由尚不明确，但认为是由于金属盐的极性高，与聚酰胺树脂的相容性增加。

作为羧酸聚烯烃金属盐中的金属离子，可以举出锂、钠、钾等碱金属、镁、钙等碱土金属、锌等过渡金属，从与聚酰胺树脂的相容性方面考虑，特别优选使用锌的场合。羧酸聚烯烃金属盐的中和度优选在 100% 以下，特别优选在 90% 以下，更优选在 70% 以下的范围。中和度的下限值通常在 5% 以上，特别优选在 10% 以上，更优选在 30% 以上。

热塑性树脂 (D)

作为热塑性树脂 (D)，可以举出聚烯烃系树脂、苯乙烯系树脂、聚氯乙烯系树脂等。其中，从成型部件的热熔接性和经济性等观点考虑，特别优选聚烯烃系树脂。热塑性树脂 (D) 的溶解性参数超过 11 时，与本发明燃料容器用成型部件的燃料容器主体的热熔接性不充分。

作为聚烯烃系树脂，可以举出高密度或低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1 等 α -烯烃的均聚物，选自乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1 等的 α -烯烃之间的共聚物等。

其中，热塑性树脂 (D) 使用密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯时，从改善耐冲击性、热熔接性的效果优良方面考虑是优选的。由于热塑性树脂制成的燃料容器主体的最外层大部分是聚乙烯，由于采用这种构成，特别是可以使改善热熔接性的效果增大。聚乙烯的密度优选在 0.93 g/cm^3 以上，密度不足 0.93 g/cm^3 时，耐冲击性等机械强度的改善效果可能不充分。

树脂组合物的混炼方法

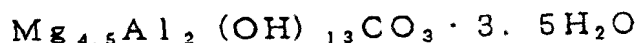
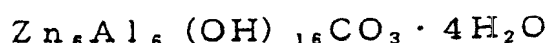
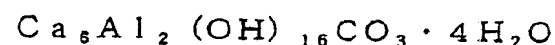
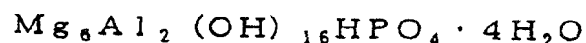
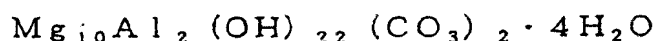
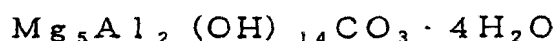
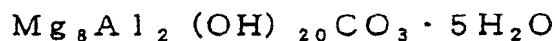
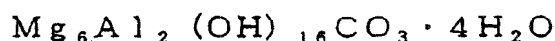
本发明中使用的树脂组合物，可以用通常的熔融混炼装置将各成分熔融混合而容易地获得。将各成分共混的方法没有特别的限定，可以举出将阻隔性树脂 (A)、热塑性树脂 (B)、相容化剂 (C)、热塑性树脂 (D) 适宜地组合，用单螺杆或双螺杆挤出机等进行熔融混炼，造粒并干燥的方法等。熔融混合操作中，有可能发生共混不均匀、产生并混入凝胶和不熔物，因此，希望共混造粒尽量使用混炼度高的挤

出机、用氮气密封料斗口并在低温下进行挤出。

树脂添加物

本发明中使用的树脂组合物中，可以含有适当的添加剂（例如热稳定剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、着色剂等），可以在不
5 阻碍本发明效果的范围内使用这些添加剂。另外，添加高级脂肪族羧酸的金属盐或水滑石化合物等，在阻隔性树脂（A）为 EVOH 时，从防止 EVOH 热劣化的观点考虑是有效的。

此处，作为水滑石化合物，可以举出特别是用 $M_xAl_y(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot aH_2O$ （M 为 Mg、Ca 或 Zn，A 为 CO_3 或 HPO_4 、x、y、z、a 为
10 正数）所表示的复盐的水滑石化合物。特别优选可以举出以下的水滑石化合物。



15

另外，作为水滑石化合物，可以使用特开平 1-308439 号（USP 4954557）中记载的水滑石系固溶体 $[Mg_{0.75}Zn_{0.25}]_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.167} \cdot 0.45H_2O$ 等。

高级脂肪族羧酸的金属盐，是指碳原子数 8~22 的高级脂肪酸的
20 金属盐。作为碳原子数 8~22 的高级脂肪酸，可以举出月桂酸、硬脂酸、肉豆蔻酸等。作为金属，可以举出钠、钾、镁、钙、锌、钡、铝等。其中，优选镁、钙、钡等碱土金属。

这些高级脂肪族羧酸的金属盐或者水滑石化合物的含量，相对于树脂组合物合计重量，优选为 0.01~3 重量份，更优选为 0.05~2.5 重

量份。

本发明的燃料容器是将上述阻隔性树脂(A)和热塑性树脂(B)混合或叠层而成的成型部件装配到燃料容器主体上。

以下先说明燃料容器上装配的单层成型部件, 然后说明多层成型部件。

单层成型部件

单层成型部件中, 作为热塑性树脂(B), 优选使用密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯、羧酸改性聚烯烃以及硼酸改性聚烯烃。

热塑性树脂(B)使用密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯的场合, 这种构成的燃料容器用成型部件的耐冲击性比过去制品的差, 但与过去的只由高密度聚乙烯制成的成型部件相比, 观察到汽油阻隔性得到很大改善。聚乙烯的密度优选在 0.93 g/cm^3 以上, 密度不足 0.93 g/cm^3 时, 获得的燃料容器用成型部件的耐冲击性等机械强度有可能不充分。

热塑性树脂(B)使用羧酸改性聚烯烃的场合, 与过去的制品相比, 观察到汽油阻隔性得到很大改善, 另外, 与密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯和阻隔性树脂(A)的共混体系相比, 在所获燃料容器用成型部件的耐冲击性优良的观点上看是更优选的。

另外, 热塑性树脂(B)使用硼酸改性聚烯烃的场合, 由于与阻隔性树脂(A)的相容性高, 特别是阻隔性树脂(A)使用 EVOH 的场合下, EVOH 显示出非常良好的分散性, 因此, 在耐冲击性等机械强度优良的同时, 还可以赋予燃料容器用成型部件高的汽油阻隔性和耐有机溶剂性, 从这一点考虑是特别优选的。

燃料容器上装配的成型部件, 优选是将上述阻隔性树脂(A) 5~70% (按重量百分比计) 和热塑性树脂(B) 30~95% (按重量百分比计) 构成的树脂组合物成型而获得。较优选的是, 阻隔性树脂(A) 为 10~60% (按重量百分比计), 热塑性树脂(B) 为 40~90% (按重量百分比计), 更优选的是, 阻隔性树脂(A) 为 20~50% (按重量百分比计), 热塑性树脂(B) 为 50~80% (按重量百分比计)。

通过使用这种成型部件, 可以获得汽油阻隔性、机械强度以及燃料容器主体的热熔接性皆优良的燃料容器。

阻隔性树脂(A) 不足 5% (按重量百分比计) 时以及热塑性树脂(B) 超过 95% (按重量百分比计) 时, 成型部件的汽油阻隔性的改

善效果可能不足。另外，阻隔性树脂（A）超过 70 %（按重量百分比计）时以及热塑性树脂（B）不足 30 %（按重量百分比计）时，可能不能满足成型部件的耐冲击性、耐疲劳性以及热熔接性等。

5 本发明中使用的成型部件中，使用阻隔性树脂（A）为连续相、热塑性树脂（B）为分散相的树脂组合物的场合，与燃料容器主体的热熔接性、耐冲击性和耐疲劳性等的改善效果可能不充分。本发明中使用的燃料容器用成型部件，优选使用阻隔性树脂（A）与热塑性树脂（B）双方皆形成连续相的树脂组合物、或者是阻隔性树脂（A）为分散相、热塑性树脂（B）为连续相的树脂组合物，从兼有阻隔性和机械强度的观点考虑，特别优选阻隔性树脂（A）为分散相、热塑性树脂（B）为连续相的树脂组合物。

成型部件是由阻隔性树脂（A）与热塑性树脂（B）混合而成的树脂组合物制成时，热塑性树脂（B）优选包含相容化剂（C）和（C）以外的溶解性参数（由 Fedors 公式计算出）在 11 以下的热塑性树脂（D），且成分（A）、（C）和（D）的混合比例为：（A）5 ~ 70 %（按重量百分比计）、（C）1 ~ 85 %（按重量百分比计）、（D）10 ~ 94 %（按重量百分比计）。采用这种构成，能够提高阻隔性树脂（A）层与热塑性树脂（D）的相容性，使获得的树脂组合物形成稳定的表面几何形态。

20 阻隔性树脂（A）不足 5 %（按重量百分比计）时，成型部件的汽油阻隔性的改善效果可能不充分。另外，阻隔性树脂（A）超过 70 %（按重量百分比计）时，成型部件的耐冲击性、耐疲劳性以及热熔接性等可能不充分。

25 相容化剂（C）不足 1 %（按重量百分比计）时，有可能不能满足阻隔性树脂（A）与热塑性树脂（D）的相容化效果。相容化剂（C）超过 85 %（按重量百分比计）时，阻隔性树脂（A）与热塑性树脂（D）在树脂组合物总量中所占的比率降低，因此，阻隔性树脂本来所具有的阻隔性和热塑性树脂（D）本来所具有的熔融成型性、机械强度、热熔接性等性能可能降低。

30 热塑性树脂（D）不足 10 %（按重量百分比计）时，有可能不能满足熔融成型性、机械强度、热熔接性等的改善效果。作为热塑性树脂（D），优选为聚烯烃。聚烯烃不足 10 %（按重量百分比计）时，

聚烯烃所具有的力学特性、热熔接性不充分，此外，有可能不能充分享受经济上的优势。另外，热塑性树脂（D）超过 94%（按重量百分比计）时，成型部件的汽油阻隔性的改善效果有可能不充分。

- 本发明的燃料容器用成型部件中，使用阻隔性树脂（A）为连续相、相容化剂（C）和热塑性树脂（D）为分散相的树脂组合物时，与燃料容器主体的热熔接性、耐冲击性和耐疲劳性等的改善效果可能不充分。本发明的燃料容器用成型部件，优选使用阻隔性树脂（A）与相容化剂（C）和/或热塑性树脂（D）中的任一个形成连续相的树脂组合物，或者是阻隔性树脂（A）为分散相、相容化剂（C）和/或热塑性树脂（D）为连续相的树脂组合物，从兼有阻隔性和机械强度的观点考虑，特别优选使用阻隔性树脂（A）为分散相、相容化剂（C）和/或热塑性树脂（D）为连续相的树脂组合物。

- 另外，阻隔性树脂（A）使用 EVOH、相容化剂（C）使用聚酰胺树脂（C4）和羧酸改性聚烯烃（优选其金属盐）（C2）的场合下，阻隔性树脂（A）、相容化剂（C）和热塑性树脂（D）的混合重量比满足下述式（1）～（4）。

$$0.6 \leq W(A+D) / W(T) \leq 0.995 \quad (1)$$

$$0.005 \leq W(C4+C2) / W(T) \leq 0.4 \quad (2)$$

$$0.5 \leq W(D) / W(A+D) \leq 0.99 \quad (3)$$

$$0.02 \leq W(C4) / W(C4+C2) \leq 0.98 \quad (4)$$

- （其中，W(A+D): 组合物中（A）与（D）的合计重量

W(C4): 组合物中聚酰胺（C4）的重量

W(C4+C2): 组合物中聚酰胺（C4）与羧酸改性聚烯烃（C2）的合计重量

W(D): 组合物中（D）的重量

- W(T): 组合物的合计重量）。

优选的是：

$$0.65 \leq W(A+D)/W(T) \leq 0.99 \quad (1')$$

$$0.01 \leq W(C4+C2)/W(T) \leq 0.35 \quad (2')$$

$$0.55 \leq W(D)/W(A+D) \leq 0.98 \quad (3')$$

$$0.04 \leq W(C4)/W(C4+C2) \leq 0.96 \quad (4')$$

更优选的是:

$$0.70 \leq W(A+D)/W(T) \leq 0.985 \quad (1'')$$

$$0.015 \leq W(C4+C2)/W(T) \leq 0.30 \quad (2'')$$

$$0.6 \leq W(D)/W(A+D) \leq 0.97 \quad (3'')$$

$$0.05 \leq W(C4)/W(C4+C2) \leq 0.95 \quad (4'')$$

5

W(A+D)/W(T)超过 0.995 时或者 W(C4+C2)/W(T)不足 0.005 时, EVOH(A)与热塑性树脂(D)的相容性降低,得不到本发明的效果。另外, W(A+D)/W(T)不足 0.6 时,或者 W(C4+C2)/W(T)超过 0.4 时,组合物总量中 EVOH(A)与热塑性树脂(D)的比率降低,因此, EVOH(A)本来所具有的阻隔性和热塑性树脂(D)本来所具有的熔融成型性等性能有可能降低。

另外, W(C4)/W(C4+C2)不足 0.02 时, EVOH(A)与聚酰胺树脂(C4)的相容性降低,而 W(C4)/W(C4+C2)超过 0.98 时,羧酸改性聚烯烃(C2)与热塑性树脂(D)的相容性降低。各成分之间的相容性降低与树脂组合物自身的机械强度或者阻隔性的降低有关联。

另外,从热稳定性的观点考虑,聚酰胺树脂(C4)与羧酸改性聚烯烃(C2)的混合重量比 W(C4)/W(C4+C2)优选在 0.5 以下,更优选在 0.45 以下,最优选在 0.4 以下。混合重量比 W(C4)/W(C4+C2)处于这一范围内时,树脂组合物的熔融稳定性得到改善,即使是长时间的熔融成型,也能获得良好外观的成型物,生产性提高。其理由目前尚不明确,但认为 EVOH 与聚酰胺树脂的反应对熔融稳定性有不利影响。

本发明中使用的燃料容器用成型部件,优选使用热塑性树脂(D)为连续相、EVOH(A)为分散相的树脂组合物。将这种树脂组合物成

型, 可以获得既保持机械强度和耐冲击性, 又能改善汽油阻隔性的燃料容器用成型部件。为了获得这种分散形态, 只要增大 $W(D)/W(A+D)$ 的值, 或是增大 $(A)/(D)$ 的熔融粘度比即可。 $W(D)/W(A+D)$ 的值应在 0.5 以上、0.99 以下的范围, 优选在 0.55 以上、0.98 以下, 更优选在 0.6 以上、0.97 以下。 $W(D)/W(A+D)$ 的值不足 0.5 时, 热塑性树脂 (D) 难以形成连续相, 耐冲击性可能不足。 $W(D)/W(A+D)$ 的值超过 0.99 时, 汽油阻隔性可能不足。

单层成型部件的制造

本发明中使用的成型部件, 可以用通常的熔融混炼装置将各成分熔融混炼而容易地获得。共混的方法没有特别的限制, 可以举出将阻隔性树脂 (A) 和热塑性树脂 (B)、或者阻隔性树脂 (A)、相容化剂 (C) 以及热塑性树脂 (D) 适宜地组合, 用单螺杆或双螺杆挤出机等进行造粒并干燥的方法等。另外, 也可以将阻隔性树脂 (A) 的颗粒与热塑性树脂 (B) 的颗粒加入成型机中, 在成型机内进行混炼。熔融混合操作中, 有可能出现共混不均匀或产生并混入凝胶和不熔物, 因此, 希望共混造粒尽量使用混炼度高的挤出机、用氮气密封料斗口并在低温下进行挤出。

作为获得本发明中使用的成型部件的方法, 可以采用例如一般的聚烯烃领域中适当的成型方法, 没有特别的限定。但是, 由于连接件、盖子、阀门等燃料容器用成型部件的形状一般很复杂, 因此, 燃料容器用成型部件的一部分或全部特别优选采用注射成型法进行成型。

多层成型部件

本发明中使用的多层成型部件, 包括阻隔性树脂 (A) 层与热塑性树脂 (B) 层。使阻隔性树脂 (A) 层与热塑性树脂 (B) 层形成多层结构, 可以获得同时具有热塑性树脂 (B) 层所具有的热熔接性和耐冲击性等机械强度以及阻隔性树脂 (A) 层所具有的汽油阻隔性和耐有机溶剂性的多层成型部件。

另外, 如上所述, 成型部件是将阻隔性树脂 (A) 与热塑性树脂 (B) 叠层而成的场合下, 使阻隔性树脂 (A) 层中含有相容化剂 (C) 或是作为热塑性树脂 (B) 层使用包含相容化剂 (C) 和 (C) 以外的溶解性参数 (由 Fedors 公式计算出) 在 11 以下的热塑性树脂 (D) 的树脂组合物, 可以提高各层之间的粘合性。

阻隔性树脂 (A) 层

作为阻隔性树脂 (A) 层, 可以使用聚乙烯醇系树脂 (A1) 层、聚酰胺树脂 (A2) 层、脂肪族聚酮 (A3) 层。优选聚乙烯醇系树脂 (A1) 层, 其中, 优选 EVOH, 特别是乙烯含量为 5~60% (按摩尔百分比计)、皂化度在 85% 以上的 EVOH 层。

作为阻隔性树脂 (A) 层, 为了改善与热塑性树脂 (B) 层的层间剥离, 也可以使用由阻隔性树脂 (A)、相容化剂 (C) 和热塑性树脂 (D) 构成的阻隔性树脂组合物。

作为阻隔性树脂组合物中使用的相容化剂 (C), 优选选自乙烯含量为 70~99% (按摩尔百分比计) 且皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃中的至少一种树脂。

热塑性树脂 (D) 不是必要成分, 但通过含有热塑性树脂 (D) 可以进一步改善阻隔性树脂 (A) 层的机械强度、与热塑性树脂 (B) 层的层间粘合性, 通过选择适当的树脂, 还可以享受成本上的优势, 在这一点上是优选的。

上述阻隔性树脂组合物, 从改善汽油阻隔性和层间粘合性的观点考虑, 优选由阻隔性树脂 (A) 10~80% (按重量百分比计)、相容化剂 (C) 1~90% (按重量百分比计)、热塑性树脂 (D) 0~89% (按重量百分比计) 构成。

阻隔性树脂 (A) (特别优选 EVOH) 的含量为 10~80% (按重量百分比计), 含量的下限优选在 20% (按重量百分比计) 以上, 更优选在 30% (按重量百分比计) 以上。进一步地, 阻隔性树脂 (A) 的含量的上限, 优选在 70% (按重量百分比计) 以下, 更优选在 60% (按重量百分比计) 以下。阻隔性树脂 (A) 的含量不足 10% (按重量百分比计) 时, 得不到足够的汽油阻隔性。另外, 含量超过 80% (按重量百分比计) 时, 与热塑性树脂 (B) 层的层间粘合性的改善效果可能不充分。

相容化剂 (C) 的含量为 1~90% (按重量百分比计), 下限优选在 3% (按重量百分比计) 以上, 更优选在 5% (按重量百分比计) 以上。另外, 相容化剂 (C) 的含量的上限优选在 80% (按重量百分比计) 以下, 更优选在 70% (按重量百分比计) 以下。相容化剂 (C)

的含量不足 1%（按重量百分比计）时，与热塑性树脂（B）层的层间粘合性的改善效果不充分，而超过 90%（按重量百分比计）时，得不到充分的汽油阻隔性。

- 5 热塑性树脂（D）的含量的下限优选在 1%（按重量百分比计）以上，更优选在 5%（按重量百分比计）以上。另外，热塑性树脂（D）的含量的上限优选在 80%（按重量百分比计）以下，更优选在 70%（按重量百分比计）以下。热塑性树脂（D）的含量超过 89% 时，汽油阻隔性不充分。

热塑性树脂（B）层

- 10 作为用于本发明的多层成型部件中所使用的溶解度参数在 11 以下的热塑性树脂（B），可以举出聚烯烃系树脂、苯乙烯系树脂、聚氯乙烯系树脂等。由于燃料容器主体的最外层通常为聚烯烃系树脂，因此，热塑性树脂（B）的溶解度参数超过 11 时，本发明燃料容器用成型部件与容器主体的热熔接性不充分。

- 15 作为聚烯烃系树脂，可以举出高密度或低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1 等 α -烯烃的均聚物、选自乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1 等 α -烯烃之间的共聚物等。另外，还包括使 α -烯烃与以下成分：二烯、氯乙烯、醋酸乙烯等乙烯基化合物、马来酸等不饱和羧酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等不饱和羧酸酯等的共聚物。进一步地，作为
20 优选的例子还可以举出硼酸改性聚烯烃。另外，作为苯乙烯系树脂，可以举出聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚树脂（ABS）、丙烯腈-苯乙烯共聚树脂（AS）、苯乙烯-异丁烯的嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯的共聚物或苯乙烯-异戊二烯的嵌段共聚物等。其中，从成型部件的热熔接性和机械强度、经济性等方面考虑，特别优选聚烯烃系树脂。作为这些热塑性树脂（B），可以分别单独使用上述所示的
25 树脂，也可以将 2 种以上混合使用。

其中，优选使用密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯、乙烯含量为 70~99%（按摩尔百分比计）且皂化度在 40% 以上的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃和硼酸改性聚烯烃中的至少 1 种。

- 30 热塑性树脂（B）使用密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯的场合，由于与 EVOH（A）层的层间粘合性不够高，因此本发明的燃料容器用多层成型部件难以获得高度的机械强度。但是，由于热塑性树脂制成的

燃料容器主体的最外层大多数是高密度聚乙烯，采用这种构成可以增大特别是热熔接性的改善效果。聚乙烯的密度优选在 0.93 g/cm^3 以上，密度不足 0.93 g/cm^3 时，燃料容器用多层成型部件的机械强度可能不充分。

5 热塑性树脂 (B) 层使用羧酸改性聚烯烃或硼酸改性聚烯烃的场合，与使用密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯的场合相比，燃料容器用多层成型部件与燃料容器主体的热熔接性有一定程度的降低，但从为了获得与阻隔性树脂 (A) 层的高的层间粘合性，获得机械强度优良的多层成型部件的观点考虑，是优选的。

10 作为热塑性树脂 (B) 层，从改善所获燃料容器用成型部件的机械强度、改良与燃料容器主体的热熔接性等的观点考虑，优选使用由相容化剂 (C) 和热塑性树脂 (D) 形成的树脂组合物层。使用这种树脂组合物，与热塑性树脂 (B) 层单独由相容化剂 (C) 构成的场合或者单独由热塑性树脂 (D) 构成的场合相比，可以获得处于二者之间的性能。即，在从与燃料容器主体的热熔接性观点上看，一般比热塑性树脂 (B) 层单独由上述相容化剂 (C) 构成的场合低，但可以获得比单独为相容化剂 (C) 的场合更优良的成型制品。另一方面，在从与阻隔性树脂 (A) 层的层间粘合性的观点上看，一般比热塑性树脂 (B) 层单独由相容化剂 (C) 构成的场合低，但可以获得比单独为热塑性树脂 (D) 的场合更优良的成型制品。这样，从获得与燃料容器主体的热熔接性和与阻隔性树脂 (A) 层的层间粘合性二者的平衡优良的成型制品的观点考虑，优选将这种包含相容化剂 (C) 与热塑性树脂 (D) 的树脂组合物用作热塑性树脂 (B) 层。

25 作为相容化剂 (C)，优选选自乙烯含量为 70 ~ 99 % (按摩尔百分比计) 且皂化度在 40 % 以上的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物皂化物、羧酸改性聚烯烃以及硼酸改性聚烯烃中的至少一种树脂，其中，优选羧酸改性聚烯烃或硼酸改性聚烯烃。

30 作为热塑性树脂 (D)，从燃料容器用多层成型部件的机械强度、与燃料容器主体的热熔接性考虑，特别优选使用密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯。密度不足 0.93 g/cm^3 时，耐冲击性等机械强度有可能不充分。热塑性树脂 (D) 使用密度在 0.93 g/cm^3 以上的聚乙烯时，这种构成的燃料容器用成型部件的耐冲击性比过去制品的差，但观察到汽油阻隔

性比过去制品得到很大的改善。

- 优选地，热塑性树脂（B）层为相容化剂（C）1~99%（按重量百分比计）和热塑性树脂（D）99~1%（按重量百分比计）构成的树脂组合物，相容化剂（C）不足1%（按重量百分比计）时，EVOH（A）层与热塑性树脂（B）层的层间粘合性的改善效果可能不足，结果获得的燃料容器用多层成型部件的机械强度有时会降低。另外，上述热塑性树脂（D）不足1%（按重量百分比计）时，燃料容器用多层成型部件的热熔接性的改善效果有可能不充分。

无机填料的添加

- 10 可以在上述阻隔性树脂（A）层、热塑性树脂（B）层的任一层或者两层中添加无机填料。从提高汽油阻隔性的观点考虑，优选在阻隔性树脂（A）层中添加无机填料。另外，在热塑性树脂（B）层中添加无机填料时，可以获得机械强度提高和以降低汽油膨润为代表的耐有机溶剂性提高等的改善效果。
- 15 本发明中使用的无机填料的优选例子，可以举出云母、白铅矿、玻璃片和滑石等，没有特别的限定。这些无机填料可以单独使用，也可以使用几种的混合物。

- 本发明中的无机填料的含量优选为1~50%（按重量百分比计），含量的下限较优选在5%（按重量百分比计）以上，更优选在10%（按重量百分比计）以上，最优选在15%（按重量百分比计）以上。另外，含量的上限较优选在45%（按重量百分比计）以下，更优选在40%（按重量百分比计）以下。不足1%（按重量百分比计）时，提高机械强度和汽油阻隔性等的改善效果有可能不满足。另一方面，超过50%（按重量百分比计）时，成型时容易发生流动异常，成为凹痕（ヒケ）、熔合线痕等的原因，有可能得不到外观良好的成型制品。

多层成型部件的层构成

- 本发明中使用的多层成型部件的层构成没有特别的限定，当阻隔性树脂（A）层为A、热塑性树脂（B）层为B时，优选可以举出（外）A/B（内）、（外）B/A/B（内）、（外）B/A/B/A/B（内）等。特别地，
- 30 本发明的燃料容器用多层成型部件用双色成型机成型时，从易成型的观点考虑，优选A/B的构成，特别地，从该成型部件的耐应力开裂性的观点考虑，优选（外）A/B（内）构成。另一方面，采用共注射成型

法成型时，从易成型、模具易设计和成本优势等观点考虑，优选（外）B/A/B（内）的构成。应予说明，此处（内）指的是内层，即与燃料直接接触的那一侧。另外，只要在不阻碍本发明效果的范围内，热塑性树脂（B）层可以是复层结构，也可以是含有粘合性树脂层和聚烯烃系树脂层的复层结构，或是含有热塑性树脂（B）与阻隔性树脂（A）共混而成的树脂组合物层（回收层等）和聚烯烃系树脂层的复层结构。

阻隔性树脂（A）层的厚度没有特别的限定，阻隔性树脂（A）层基本上只由阻隔性树脂（A）构成时，从各层的厚度、汽油阻隔性和机械强度等观点考虑，阻隔性树脂（A）层的厚度优选为全层厚度的0.5~50%。阻隔性树脂（A）层的厚度较优选为全层厚度的1~40%，更优选为3~30%。

阻隔性树脂（A）层为树脂组合物的场合，通过改变（A）成分混合比例的含量，即使阻隔性树脂（A）层与热塑性树脂（B）层的厚度比为相同构成，多层成型部件的汽油阻隔性也不同。即，阻隔性树脂（A）层中（A）成分的混合比例大时，即使阻隔性树脂（A）层的厚度小，也可以维持汽油阻隔性，但阻隔性树脂（A）层中（A）成分的混合比例小时，为了维持汽油阻隔性，必须使阻隔性树脂（A）层的厚度厚。象这样，可根据阻隔性树脂（A）层的组成适宜地改变阻隔性树脂（A）层的厚度，但一般情况下，树脂组合物（A）层的厚度优选为全层厚度的30~90%。更优选地，树脂组合物（A）层的厚度为全层厚度的35~85%，最优选为40~80%。

多层成型部件的制造

本发明中使用的阻隔性树脂（A）层和热塑性树脂（B）层中混合相容化剂（C）和热塑性树脂（D）的场合，或者阻隔性树脂（A）层和热塑性树脂（B）层为含无机填料的树脂组合物的场合，通过用通常的熔融混炼装置将各成分熔融混炼，可以容易地获得目的树脂组合物。将各成分共混的方法没有特别的限制，可以举出用单螺杆或双螺杆挤出机等进行熔融混炼，造粒和干燥的方法等。熔融混合操作中，有可能共混不均，产生并混入凝胶和不熔物，因此，希望共混造粒尽可能使用混炼度高的挤出机、用氮气密封料斗口并在低温下进行挤出。

作为获得本发明中使用的多层成型部件的方法，可以采用例如一般聚烯烃领域中适当的成型方法，但是，由于连接件、盖子、阀门等

燃料容器用多层成型部件的形状一般很复杂，因此特别优选采用多层注射成型方法进行成型。作为多层注射成型，可以举出双色成型、嵌件注射成型、共注射成型等，只要根据目的成型制品的形状等进行适宜的选择，就没有特别的限定。

- 5 此处，双色成型是指使用例如具有 2 组注射机构的成型机，向单一模具中注射熔融了的阻隔性树脂（A）或热塑性树脂（B），然后再注射热塑性树脂（B）或阻隔性树脂（A）。双色成型过去一直使用模具反转方式，但也可以适宜地选择型芯反向（コアパック）方式，没有特别的限定。作为模具反转方式的例子，可以举出例如以下两种方法：
- 10 法：当阻隔性树脂（A）层为 A、热塑性树脂（B）层为 B 时，（1）先注射热塑性树脂（B），然后使模具反转，接着注射阻隔性树脂（A），获得 A/B 两层构成；（2）注射热塑性树脂（B）后，使模具反转，注射阻隔性树脂（A），再使模具反转，注射热塑性树脂（B），获得 B/A/B 三层构成，但没有特别的限定。

- 15 嵌件注射成型是指例如将预先成型的成型制品装到模具中之后进行注射成型的方法。可以举出例如，预先经注射成型获得由阻隔性树脂（A）制成的成型制品或由热塑性树脂（B）制成的成型制品之后，将其装到嵌件注射成型机中，注射热塑性树脂（B）和/或阻隔性树脂（A）而获得的 A/B 两层结构制品、B/A/B 三层结构制品等，但没有特别的限定。
- 20

- 共注射成型是指用例如具有 2 台注射料筒的成型机对单一模具进行 1 次合模操作，将熔融的阻隔性树脂（A）和热塑性树脂（B）分别错开时间，从注射料筒交替注射到同心圆形的喷嘴内，或者同时注射到同心圆形的喷嘴内而获得。例如，（1）先注射内外两层用的热塑性树脂（B）层，接着注射形成中间层的阻隔性树脂（A），获得 B/A/B 三层结构的成型制品的方法，或者（2）先注射内外两层用的热塑性树脂（B）层，接着注射阻隔性树脂（A）层，与此同时或者其后再次注射热塑性树脂（B）层，获得 B/A/B/A/B 五层结构的成型制品的方法等，但没有特别的限定。
- 25

- 30 成型部件和装配有成型部件的燃料容器主体

本发明的燃料容器不仅可以装载汽油，还可以适宜地装载含醇汽油、含 MTBE 汽油等所谓含氧汽油，并且是由燃料容器主体与该燃料

容器主体上装配的成型部件构成。

- 燃料容器主体优选由热塑性树脂制成，通常是由中间层中具有阻隔性树脂层的多层结构的树脂构成，最外层配置聚烯烃层，这从燃料容器的机械强度等观点考虑是优选的。作为阻隔性树脂层，优选使用
- 5 EVOH，并且优选乙烯含量为 5~60%（按摩尔百分比计）、皂化度在 90% 以上的 EVOH。作为最外层的聚烯烃，优选为高密度聚乙烯。

- 将成型部件装配到燃料容器主体上的方法没有特别的限定，可以举出采用螺纹式、镶嵌式进行装配以及采用热熔接方式进行装配，从减少组装工时和抑制燃料从装配部位泄漏的观点考虑，特别优选采用
- 10 热熔接法进行装配。

本发明中使用的成型部件，可以是装配到燃料容器主体上来使用的成型部件，具体地可以举出燃料容器用连接件、燃料容器用盖子、燃料容器用阀门等，但不限于此。优选为燃料容器用连接件、燃料容器用阀门。

- 15 作为成型部件连接件的成型部件，其使用形态可以举出作为燃料容器主体上装配的燃料容器用连接件来使用的形态、进一步装配柔性的燃料输送用管线的形态，但不限于此。作为将该连接件装配到燃料容器主体上的方法可以举出螺纹式、镶嵌式、热熔接接合等，从减少组装工时和抑制燃料自接合部位泄漏的观点考虑，优选热熔接装配。
- 20 为此，特别优选的是，该连接件是与燃料容器主体的热熔接性优良的。另外，为了抑制燃料从燃料容器主体与该连接件的装配部位泄漏，特别优选连接件的汽油阻隔性优良的。进一步地，从燃料容器用成型部件的长期连续使用性即制品寿命的观点考虑，优选耐应力开裂性、耐有机溶剂性优良的连接件。

- 25 另外，作为燃料容器用连接件的优选的实施方案，在燃料容器主体上接合的燃料容器用连接件上，再接合柔性的燃料输送用管线。因此，车辆行驶时和燃料容器向发动机供给燃料时，或者从燃料供给口向燃料容器中加入燃料时，燃料容器本身的振动或输送管线的振动在连接件上产生连续的负荷。从这些观点考虑，希望燃料容器用连接件的
- 30 耐冲击性、耐应力开裂性、耐有机溶剂性优良。

燃料容器用盖子，可以作为加油口的盖子使用。其接合方法没有特别的限定，可以举出螺纹式、镶嵌式等，优选为螺纹式。现在，大

多数燃料容器用盖子是由金属制成的，但从轻量化和回收等观点考虑，近年来，热塑性树脂制的盖子受人注目。另外，加油口是经过加油管、燃料容器用连接件而与燃料容器主体连接在一起，但过去存在着金属制燃料容器用盖子上生锈使金属氧化物混入燃料容器中的问题。从这种观点考虑，由热塑性树脂制成的盖子的存在意义很大。这种燃料容器用盖子最好是汽油阻隔性、耐有机溶剂性、耐应力开裂性等性能优良的，从反复启闭的观点考虑，最好是耐磨耗性等机械强度也优良的。

另外，由热固性树脂（E）制成的部件，通过燃料容器主体上装配着的单层或多层成型部件而装配到燃料容器主体上，这种燃料容器也优选作为本发明的实施方案。上述构成的燃料容器中，热固性树脂（E）制成的部件具有机械强度和优良的汽油阻隔性，且通过使本发明树脂组合物制成的成型部件介于热固性树脂（E）制成的部件与燃料容器主体的装配部位之间，可以赋予高的汽油阻隔性，在这一点上是优选的。作为热固性树脂（E），从机械强度、汽油阻隔性等观点考虑，特别优选使用聚甲醛系树脂。采用这种构成，燃料容器上装配的燃料容器用成型部件没有特别的限定，优选为燃料容器用压出阀。

热固性树脂（E）制成的部件通过单层或多层的成型部件装配到燃料容器上的方法没有特别的限定。可以举出先在燃料容器主体上装配成型部件、接着采用螺纹式或镶嵌式等方法将热固性树脂（E）制成的燃料容器用部件装配到该成型部件上的方法；或者是先在热固性树脂（E）制成的部件上装配上述单层或多层的成型部件、接着将其装配到燃料容器主体上的方法等，但没有特别的限定。

将单层或多层的成型部件装配到燃料容器主体上的方法没有特别的限定。可以举出采用螺纹式、镶嵌式装配、以及采用热熔接的方法进行装配，从减少组装工时和抑制燃料从装配部位泄漏的观点考虑，特别优选热熔接法装配。

在热固性树脂（E）制成的部件上装配成型部件的方法没有特别的限定。优选螺纹式、镶嵌式的方法。另外，还优选本发明中所用树脂组合物被覆热固性树脂（E）制成的部件与燃料容器的接合面的方法。一般来说，热固性树脂（E）与本发明中所用树脂组合物的粘合性小，因此，特别优选尽可能在不阻碍成型部件功能的范围内，用本发明中使用的树脂组合物被覆热固性树脂（E）制成的部件的表面。通过采用

这种构成，可以抑制热固性树脂（E）制成的成型部件主体与本发明的树脂组合物之间的界面剥离。

- 另外，用本发明中使用的树脂组合物被覆成型部件主体的方法没有特别的限定，优选可以举出先将采用注射成型法等制成的热固性树脂（E）构成的部件主体设置在模具内，用注射成型机向其中注射本发
5 明的树脂组合物而进行被覆的方法（嵌件注塑法）、或者将热固性树脂（E）和本发明中使用的树脂组合物共注射成型的方法等，特别优选嵌件注塑法。

实施例

- 10 以下用实施例更详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例的限定。

使用材料

表 1 中示出用于制造实施例 1~25 和比较例 1~19 的成型部件的树脂成分。

- 15 表 1

阻隔性树脂（A）	
a-1	乙烯含量为 44%（按摩尔百分比计）、皂化度为 99.5% 的 EVOH 汽油阻隔性：0.004 g · 20 μm/m ² · 天 MFR 1.3 g/10 min.（190℃ - 荷重 2160 g）
a-2	乙烯含量为 32%（按摩尔百分比计）、皂化度为 99.5% 的 EVOH 汽油阻隔性：0.003 g · 20 μm/m ² · 天 MFR 1.6 g/10 min.（190℃ - 荷重 2160 g）
a-3	乙烯含量为 44%（按摩尔百分比计）、皂化度为 99.5% 的 EVOH MFR 6 g/10 min.（190℃ - 荷重 2160 g）
热塑性树脂（B）	
b-1	高密度聚乙烯 三井化学（株）制 HZ3300F 密度 0.954 g/cm ³
b-2	乙烯 - 甲基丙烯酸无规共聚物（EMMA） 共聚甲基丙烯酸 3.1%（按摩尔百分比计）

	MFR 1.5 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g)
b-3	硼酸改性聚乙烯 (按合成例 1 制造)
b-4	密度 0.952 g/cm ³ 的聚乙烯 MFR 0.3 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g)
b-5	马来酸酐改性聚乙烯 (三菱化学モデ _ィ ック H541)
b-6	硼酸改性聚乙烯 (按合成例 3 制造)

相容化剂 (C)	
c-1	乙烯含量为 89% (按摩尔百分比计)、皂化度为 97% 的 乙烯 - 醋酸乙烯共聚物皂化物, MFR 5 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g)
c-2	乙烯 - 甲基丙烯酸无规共聚物 (EMMA) 甲基丙烯酸含量 3.1% (按摩尔百分比计) MFR 1.5 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g)
c-3	硼酸改性超低密度聚乙烯 (按合成例 2 制造)
c-4	马来酸酐改性聚乙烯 (三菱化学モデ _ィ ック H541)
c-5	硼酸改性聚乙烯 (按合成例 3 制造)
c-6	乙烯 - 甲基丙烯酸无规共聚物 (共聚甲基丙烯酸 4.3% (按 摩尔百分比计)), 密度 0.94 g/cm ³ , MFR 7 g/10 min. (190 ℃ - 荷重 2160 g), 熔点 98℃
c-7	乙烯 - 甲基丙烯酸无规共聚物 (甲基丙烯酸 7.5% (按摩 尔百分比计) 共聚), 密度 0.94 g/cm ³ , 中和金属: 锌, 中和度: 40% MFR 1.1 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g), 熔点 94℃
热塑性树脂 (D)	
d-1	高密度聚乙烯 三井化学 (株) 制 HZ3300F 密度 0.954 g/cm ³ 汽油阻隔性: 4000 g · 20 μm/m ² · 天
d-2	密度 0.952 g/cm ³ 的聚乙烯 MFR 0.3 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g)

d-3	高密度聚乙烯 MFR 2 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g) 熔点 128℃, 昭和电工 HD-5050
聚酰胺树脂	
f-1	6/12 - 聚酰胺 6-PA/12-PA 共聚比例 80/20% (按摩尔百分比计) 熔点 200℃, 宇部ナイロン 7024B

本发明中使用的树脂的合成

合成例 1

按以下方法制造表 1 中的硼酸改性聚乙烯 (b-3) (末端具有硼酸
5 乙二醇酯基的聚乙烯)。

向带有冷凝器、搅拌机和滴液漏斗的可拆装式的 (セパラブル)
烧瓶中加入聚乙烯 {MFR 0.3 g/10 min. (210℃ - 荷重 2160 g), 密度 0.90
g/cm³, 末端双键含量 0.048 meq/g} 1000 g 和萘烷 2500 g, 在室温下经
减压抽气后, 进行氮气置换。向其中加入硼酸三甲酯 78 g、甲硼烷 -
10 三乙胺络合物 5.8 g, 在 200℃下反应 4 小时后, 装上蒸馏器具, 再缓慢滴入甲醇 100 ml。甲醇滴入结束后, 减压蒸馏除去甲醇、硼酸三甲
酯、三乙胺等低沸点杂质。再添加乙二醇 31 g, 搅拌 10 分钟后, 用丙
酮再沉淀, 干燥, 获得硼酸改性聚乙烯 (b-3), 其硼酸乙二醇酯基含
量为 0.027 meq/g, MFR 为 0.2 g/10 min..

15

合成例 2

按以下方法制造表 1 中的硼酸改性超低密度聚乙烯 (c-3) (末端
具有硼酸乙二醇酯基的超低密度聚乙烯)。

向带有冷凝器、搅拌机和滴液漏斗的可拆装式的烧瓶中加入超低
20 密度聚乙烯 {MFR 7 g/10 min. (210℃ - 荷重 2160 g) 密度 0.89 g/cm³,
末端双键含量 0.048 meq/g} 1000 g 和萘烷 2500 g, 在室温下经减压抽
气后, 进行氮气置换。向其中加入硼酸三甲酯 78 g、甲硼烷 - 三乙胺
络合物 5.8 g, 在 200℃下反应 4 小时后, 装上蒸馏器具, 再缓慢滴入
甲醇 100 ml。甲醇滴入结束后, 减压蒸馏除去甲醇、硼酸三甲酯、三
25 乙胺等低沸点杂质。再添加乙二醇 31 g, 搅拌 10 分钟后, 用丙酮再沉
淀, 干燥, 获得硼酸改性超低密度聚乙烯 (c-3), 其硼酸乙二醇酯基

量为 0.027 meq/g, MFR 为 5 g/10 min. (210℃ - 荷重 2160 g)。

合成例 3

- 按以下方法制造表 1 中的硼酸改性聚乙烯 (b-6) (以及 (c-5))
5 (末端具有硼酸乙二醇酯基的高密度聚乙烯)。

向带有冷凝器、搅拌机和滴液漏斗的可拆装式的烧瓶中加入高密度聚乙烯 {MFR 0.3 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g), 密度 0.952 g/cm³, 末端双键含量 0.048 meq/g} 1000 g 和萘烷 2500 g, 在室温下经减压抽气后, 进行氮气置换。向其中加入硼酸三甲酯 78 g、甲硼烷 - 三乙胺络合物
10 物 5.8 g, 在 200℃ 下反应 4 小时后, 装上蒸馏器具, 再缓慢滴入甲醇 100 ml。甲醇滴入结束后, 减压蒸馏除去甲醇、硼酸三甲酯、三乙胺等低沸点杂质。再添加乙二醇 31 g, 搅拌 10 分钟后, 用丙酮再沉淀, 干燥, 获得硼酸改性高密度聚乙烯 (b-6) (以及 (c-5)), 其硼酸乙二醇酯基量为 0.027 meq/g, MFR 为 0.3 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g)。

15 使用树脂的燃料透过量的测定

阻隔性树脂 (A) 的燃料透过量的测定是按以下 (1) ~ (5) 的工序进行。

- (1) 作为高密度聚乙烯 (HDPE) 使用 Paxon 制 BA-055 (密度 0.970 g/cm³, 190℃ - 荷重 2160 g 条件下的 MFR = 0.03 g/10 min.), 作为粘
20 合性树脂 (Tie) 使用三井化学制 ADMER GT-6A, MFR 为 0.94 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g), 分别将高密度聚乙烯、阻隔性树脂 (A)、粘合性树脂加入挤出机中, 用成型装置进行共挤出, 获得总层厚为 120 μm 的共挤出片材, 其结构为高密度聚乙烯/粘合性树脂/阻隔性树脂 (A) /粘合性树脂/高密度聚乙烯 (膜厚 50 μm/5 μm/10 μm/5 μm/50 μm)。
25 挤出成型的条件是, 对于高密度聚乙烯是使直径 65 mm、L/D = 24 的单螺杆挤出机的温度为 170 ~ 210℃, 对于粘合性树脂是使直径 40 mm、L/D = 22 mm 的单螺杆挤出机的温度为 160 ~ 210℃, 对于阻隔性树脂 (A) 是使直径 40 mm、L/D = 22 的单螺杆挤出机的温度为 170 ~ 210℃, 在 210℃ 下运转供料头型口模 (宽 600 mm), 获得共挤出片材 (a1)。

- 30 (2) 该共挤出片材 (a1) 的一面用铝带 (エフピ - 化工株式会社制, 商品名アルミシール: 汽油阻隔性 = 0 g · 20 μm/m² · 天) 被覆。

(3) 分别将该共挤出片材 (a1) 和用铝带被覆的共挤出片材 (b1)

切成 210 mm × 300 mm 的大小。

(4) 分别将切出的片材在中央折曲, 使用富士インパルス制热封机 T-230 将两条边热封, 用轮盘 (dial) 6 使密封宽度为 10 mm, 制成小口袋。

- 5 (5) 分别将作为模拟汽油的 Ref.C (甲苯/异辛烷 = 1/1) 200 ml 从未密封的那一边装入小口袋, 与上述方法同样地将装入的那一边热封, 使密封宽度为 10 mm。

将该装入燃料的小口袋在防爆型恒温恒湿槽 (40℃ - 65% RH) 中放置 3 个月, 每隔 7 天测定一次小口袋的重量。分别对无铝箔的共挤出小口袋 (a2) 和用铝带被覆的共挤出小口袋 (b-2) 各 5 个进行这种试验, 读取放置前和各放置时间后该小口袋的重量变化, 从放置时间和小口袋的重量变化量的斜率计算出燃料透过量。

10 无铝带的共挤出小口袋 (a2) 的燃料透过量为小口袋表面与热封部位二者的燃料透过量之和, 用铝带被覆的共挤出小口袋 (b2) 的燃料透过量为热封部位的燃料透过量。

15 将 { (a2) 的透过量 } - { (b2) 的透过量 } 的值作为阻隔性树脂 (A) 的燃料透过量, 按每 20 μm 阻隔性树脂 (A) 层的透过量进行厚度换算, 求出阻隔性树脂 (A) 的燃料透过量 ($\text{g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$)。

A. 单层成型部件的制造例 1

20 实施例 1~4、比较例 1~4

实施例 1

按以下方法获得由乙烯含量为 44% (按摩尔百分比计)、MFR 为 1.3 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g) 的 EVOH (a-1) 40 重量份以及 MFR 为 1.1 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g)、密度为 0.954 g/cm³ 的聚乙烯 (b-1) 60 重量份构成的共混物。即, 将 EVOH (a-1) 与密度为 0.954 g/cm³ 的聚乙烯 (b-1) 加入双螺杆型排气式挤出机中, 在氮气存在下, 在 220℃ 下进行挤出, 造粒, 获得树脂组合物的粒料。

30 将获得的粒料加入注射成型机中, 制作具有图 1 形状的圆筒形单层注射成型制品, 其内径为 63 mm, 外径为 70 mm, 高为 40 mm。该成型制品具有类似于燃料容器用连接件的形状 (以下称为连接件样成型制品), 如图 2 所示, 连接件样成型制品 1 被装配到容器主体 2 上, 在连接件样成型制品 1 的开口部位装配管线 3。另外, 将高密度聚乙烯

(HDPE: 三井化学制 HZ8200B) 作为内外两层, 再使用粘合性树脂[马来酸酐改性 LDPE (三井化学制 アドマ-GT5A)], 用 3 种树脂 5 层结构的直接吹塑 (direct blow) 成型机制作容量为 35 升、表面积为 0.85 m^2 的 EVOH 系多层燃料容器。本燃料容器的层结构为 (外) HDPE/粘合性树脂/EVOH (a-1)/粘合性树脂/HDPE (内) = 2500/100/150/100/2500 (μm)。另外, 为了评价机械强度等性能, 用上述的粒料成型为长 10 cm、宽 10 cm、厚 5 mm 的平板和各种试验用注塑样片。

为了装配连接件, 在本燃料容器上开两个直径 55 mm 的孔, 然后用 250°C 的铁板使该部分和上述制作的图 1 的单层注射成型制品熔解 40 秒钟后, 压合使其热熔接, 获得多层燃料容器。使用获得的熔接 2 个本单层注射成型制品的多层燃料容器, 按以下方法评价汽油阻隔性和粘合强度。另外, 使用由上述粒料成型的平板和试验用注塑样片, 按以下方法评价耐冲击性、耐应力开裂性和耐有机溶剂性。结果示于表 2 中。

15 (1) 汽油阻隔性

在上述方法获得的使熔接 2 个具有开口部的本单层注射成型制品的多层燃料容器中, 装入 25 升模拟汽油 (甲苯: 异辛烷 = 50/50 体积%)。接着, 将直径 80 mm、厚 0.5 mm 的铝板用环氧系粘合剂牢固地粘合到本单层注射成型制品的一侧上后, 测定在防爆型恒温恒湿槽 ($40^\circ\text{C} - 65\% \text{ RH}$) 中放置 4 周后的重量减少量 ($n=5$), 求出熔接 2 个本单层注射成型制品的多层燃料容器的燃料透过量 ($\text{g/pkg} \cdot 4\text{weeks}$)。

(2) 粘合强度

燃料容器上熔接的连接件上, 安装 2 mm 粗的钩型铁丝, 倒转燃料容器, 使连接件处于下侧, 使铁丝垂吊在下方, 在铁丝的前端慢慢地加上 20 kg 重的重锤, 观察是否引起粘合部的破坏, 按以下基准进行判定。

判定:	基准
○ (合格):	粘合部未剥离
× (不合格):	粘合部剥离

30 (3) 耐冲击性

将树脂组合物注射成型获得的平板样品 ($n=5$) 在 $20^\circ\text{C} - 65\% \text{ RH}$ 条件下放置 2 周后, 使用埃左氏冲击试验机, 按 JIS K7110 求出冲击强

度。

(4) 耐应力开裂性

将树脂组合物注射成型获得的规定试验片 (n = 10) 在 20℃ - 65 % RH 条件下放置 2 周后, 在水中按 JIS Z1703 测定应力开裂特性(小时)。

5 (5) 耐有机溶剂性

将树脂组合物注射成型获得的圆板样品 (n = 5) 在 20℃ - 65 % RH 条件下放置 2 周后, 在模拟汽油 (甲苯:异辛烷 = 50/50 体积 %) 中按 JIS K7114 测定膨润度, 观察外观。外观按以下基准进行判定。

判定: 基准

- 10
- (合格):

见不到变色和膨润, 外观良好
- (合格):

见到一点点变色和/或膨润, 但可以充分使用
- × (不合格):

观察到发生龟裂等。不能使用。

实施例 2 ~ 4、比较例 1 ~ 4

- 15
- 按表 2 中记载的混合比例, 制作含有表 1 中记载的阻隔性树脂 (A) (a-1)、(a-2) 和热塑性树脂 (B) (b-1)、(b-2) 和 (b-3) 的树脂组合物, 与实施例 1 同样地制作连接件样成型制品, 与实施例 1 同样地进行评价。结果示于表 2 中。

表 2

	阻隔性树脂 (A)	热塑性树脂 (B)	汽油阻隔性 1)	粘合强度	耐冲击性 2)	应力开裂 3)	耐有机溶剂性	
							外观	膨润度 4)
实施例 1	a-1 40%	b-1 60%	0.08	○	3.7	16	○	5.5
实施例 2	a-1 40%	b-2 60%	0.10	○	5.2	26	○	4.1
实施例 3	a-1 40%	b-3 60%	0.12	○	6.0	30	○	2.4
实施例 4	a-2 40%	b-3 60%	0.10	○	5.6	25	○	3.0
比较例 1	a-1 100%	-	<0.05	×	4.2	17	○	2.0
比较例 2	-	b-1 100%	3.62	○	6.0	>30	○	8.5
比较例 3	a-1 4%	b-1 96%	3.55	○	5.1	>30	○	8.3
比较例 4	a-1 80%	b-1 20%	0.05	×	4.3	16	○	2.4

- 1) 单位: g/pkg · 4weeks
- 2) 单位: Kg^f · cm/cm²
- 3) 单位: 小时
- 4) 单位: % (按重量百分比计)

实施例 1~4 中获得的本发明的燃料容器用成型部件, 汽油阻隔性和耐冲击性优良, 热熔接性、耐应力开裂性、耐有机溶剂性也充分。其中, 热塑性树脂 (B) 使用羧酸改性聚烯烃或者硼酸改性聚烯烃的场合, 从具有优良的耐冲击性和耐应力开裂性且能显著改善汽油阻隔性和耐有机溶剂性的观点考虑, 是特别优选的。

阻隔性树脂 (A) 不足 5% (按重量百分比计) 的比较例 3 和不含阻隔性树脂 (A) 而只有热塑性树脂 (B) 的比较例 2, 汽油阻隔性极差。另外, 只由阻隔性树脂 (A) 构成的比较例 1 和热塑性树脂 (B) 不足 30% (按重量百分比计) 的比较例 4, 热熔接性不合格。

10 B. 单层成型部件的制造例 2

实施例 5~8、比较例 5~9

该实施例 5~8 为制造单层成型部件的实施例, 其中, 热塑性树脂 (B) 使用相容化剂 (C) 和热塑性树脂 (D)。

阻隔性树脂 (A) 的燃料透过量的测定与上述同样地进行。

15 热塑性树脂 (D) 的汽油阻隔性的测定按以下方法进行。

(1) 使用东洋精机制ラボプラスチック (直径 20 mm, L/D = 22), 使用 300 mm 的衣架式模头, 在热塑性树脂 (C) 的熔点 + 20℃ 下进行挤出, 制作 100 μm 厚的片材, 将该片材切成 210 mm × 300 mm 大小。

(2) 将切出的片材在中央折曲, 使用富士インパルス制热封机 T-230, 将两条边热封, 用轮盘 (dial) 6 使密封宽度为 10 mm, 制成小口袋。

(3) 将作为模拟汽油的 Ref.C (甲苯/异辛烷 = 1/1) 200 ml 从未密封的那一边装入小口袋, 与上述方法同样地将装入的那一边热封, 使密封宽度为 10 mm。

25 (4) 将该装入燃料的小口袋在防爆型恒温恒湿槽 (40℃ - 65% RH) 中放置 3 天, 每隔 6 小时测定一次小口袋的重量。对 5 个小口袋进行这种试验, 读取放置前和各放置时间后的该小口袋的重量变化, 从放置时间和小口袋的重量变化量的斜率求出该小口袋的燃料透过量, 按厚度换算, 计算出热塑性树脂 (C) 的燃料透过量 ($\text{g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$)。

30 实施例 5

按以下方法获得由乙烯含量 44% (按摩尔百分比计)、皂化度 99.5%、MFR 1.3 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g) 的 EVOH (a-1) 30 重量

份、乙烯含量 89% (按摩尔百分比计)、皂化度 97%、MFR 5 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g) 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物皂化物 (c-1) 15 重量份以及 MFR 1.1 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g)、密度 0.954 g/cm³ 的聚乙烯 (d-1) 55 重量份构成的树脂组合物。即, 将 EVOH (a-1) 与
5 乙烯含量 89% (按摩尔百分比计)、皂化度 97% (按摩尔百分比计) 的乙烯 - 醋酸乙烯共聚物皂化物 (c-1) 和密度 0.954 g/cm³ 的聚乙烯 (d-1) 加入双螺杆型排气式挤出机中, 在氮气存在下, 在 220℃ 下进行挤出, 造粒, 获得树脂组合物的粒料。

与实施例 1 同样地将获得的树脂粒料制成平板、各种试验用注塑
10 片、以及装配着图 1 所示形状的连接件样圆筒形单层注射成型制品的燃料容器 (图 2), 测定汽油阻隔性、粘合强度、耐冲击性、耐应力开裂性、耐有机溶剂性。结果示于表 3 中。

实施例 6~8、比较例 5~8

按表 3 中记载的混合比例制作含有表 1 中记载的阻隔性树脂 (A)
15 (a-1)、(a-2)、相容化剂 (C) (c-1)、(c-2)、(c-3) 和热塑性树脂 (D) (d-1) 的树脂组合物, 与实施例 4 同样地制作连接件样成型制品, 与实施例 4 同样地进行评价。结果示于表 3 中。

表 3

	阻隔性树脂 (A)	相容化剂 (C)	热塑性树脂 (D)	汽油阻隔性 1)	粘合强度	耐冲击性 2)	应力开裂 3)	耐有机溶剂性	
								外观	膨润度 4)
实施例 1	a-1 30%	c-1 15%	d-1 55%	0.22	○	4.4	18	○	5.1
实施例 2	a-1 30%	c-2 15%	d-1 55%	0.26	○	5.1	28	○	3.9
实施例 3	a-1 30%	c-3 15%	d-1 55%	0.30	○	5.9	> 30	○	2.4
实施例 4	a-2 30%	c-3 15%	d-1 55%	0.26	○	5.3	30	○	2.9
比较例 1	a-1 100%	-	-	< 0.05	×	4.2	17	○	2.0
比较例 2	-	-	d-1 100%	3.62	○	6.0	> 30	○	8.5
比较例 3	a-1 75%	c-3 15%	d-1 15%	0.07	×	4.6	15	○	2.7
比较例 4	a-1 3%	c-3 15%	d-1 82%	3.44	○	5.5	> 30	○	8.1

- 1) 单位: g/pkg · 4weeks
- 2) 单位: Kgf · cm/cm²
- 3) 单位: 小时
- 4) 单位: % (按重量百分比计)

实施例 5~8 中获得的燃料容器用成型部件,汽油阻隔性和耐冲击性优良,热熔接性、耐应力开裂性、耐有机溶剂性也充分。其中,相容化剂(C)使用羧酸改性聚烯烃(C2)或者硼酸改性聚烯烃(C3)的场合,从具有优良的耐冲击性和耐应力开裂性且显著改善汽油阻隔性和耐有机溶剂性的观点考虑,是特别优选的。阻隔性树脂(A)不足5%(按重量百分比计)的比较例8和不含阻隔性树脂(A)而只有热塑性树脂(D)的比较例6,汽油阻隔性极差。另外,只由阻隔性树脂(A)构成的比较例5和阻隔性树脂(A)超过70%(按重量百分比计)的比较例7中,热熔接性不合格。

10 C. 单层成型制品的制造例 3

该实施例是相容化剂(C)使用由聚酰胺树脂和羧酸改性聚烯烃构成的树脂组合物的单层成型部件的制造例。

实施例 9

按以下方法获得由 EVOH(a-2)30 重量份、聚酰胺树脂(f-1)5 重量份、乙烯-甲基丙烯酸无规共聚物(EMAA:c-6)10 重量份和高密度聚乙烯(HDPE:d-3)55 重量份构成的共混物。即,首先,将聚酰胺树脂(f-1)和 EMAA(c-6)加入双螺杆型排气式挤出机中,在氮气存在下,在 220℃下进行挤出,造粒,再以相同的方法将获得的共混粒料与其余的 EVOH(a-2)和 HDPE(d-3)共混,获得树脂组合物的粒料。

与实施例 1 同样地将获得的粒料制成装配有连接件样圆筒形单层注射成型制品(图 1)的燃料容器(图 2),测定汽油阻隔性。另外,对于耐冲击性的测定,用注射成型机将上述共混粒料注射成型,制作试样片,将该试样片(n=5)在 20℃-65%RH 下放置 1 周后,用埃左氏冲击试验机按 ASTM-D256 求出冲击强度。评价结果示于表 4 中。

实施例 10~11、比较例 9~10

按表 4 记载的混合比例使用表 1 中记载的气体阻隔性树脂(A)(a-2)、(a-3)、聚酰胺树脂(f-1)、相容化剂(C)(c-6)、(c-7)、热塑性树脂(D)(d-3),除此之外,与实施例 9 同样地制作装配着连接件样圆筒形单层注射成型制品(图 1)的燃料容器(图 2),与实施例 9 同样地进行评价。应予说明,树脂组合物由 3 种成分构成的场合下,进行 1 次混炼操作,由 1 种成分构成的场合下,不进行混

炼操作。结果示于表 4 中。

表 4

	树脂组合物				性能评价		连续层
	A 重量份	相容化剂 (C)		D 重量份	汽油阻隔性	冲击强度	
		重量份	重量份		1)	2)	
实施例 9	a-2 30	f-1 5	c-6 10	d-3 55	0.032	4.5	d-3
实施例 10	a-2 35	f-1 10	c-7 15	d-3 40	0.028	5	d-3
实施例 11	a-3 25	f-1 10	c-7 10	d-3 55	0.035	5	d-3
比较例 9	-	-	-	d-3 100	0.15	6	d-3
比较例 10	a-2 30	f-1 10	-	d-3 60	0.036	3	d-3

1) 单位: g/pkg · week

2) 单位: Kgf · cm/cm²

5 装配着作为相容化剂 (C) 使用由聚酰胺和羧酸改性聚烯烃构成的树脂组合物的单层成型部件的燃料容器, 其外观优良, 汽油阻隔性、耐冲击性优良。

D. 多层成型部件的制造 1

实施例 12 ~ 18、比较例 11 ~ 12

10 该实施例 12 ~ 18 是制造多层成型制品的实施例, 其中包括作为热塑性树脂 (B) 层使用相容化剂 (C) 和热塑性树脂 (D) 的树脂组合物的场合。

实施例 12

15 按以下方法获得由 MFR 0.3 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g)、密度 0.952 g/cm³ 的聚乙烯 (d-2) 70 重量份和马来酸酐改性聚乙烯 (c-4) (三菱化学制 “モデュック H541”) 30 重量份构成的共混物。即, 将密度 0.952 g/cm³ 的聚乙烯 (d-2) 和马来酸酐改性聚乙烯 (c-4) 加入双螺杆型排气式挤出机中, 在氮气存在下, 在 220℃ 下进行挤出, 造粒, 获得树脂组合物的粒料。

20 分别将获得的粒料与乙烯含量 32% (按摩尔百分比计)、皂化度 99.5%、MFR 1.6 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g) 的 EVOH (a-2) 加入共注射成型机中, 制作图 1 所示形状的圆筒形 2 种树脂 3 层结构的多层注射成型制品 (连接件样成型制品)。外径 70 mm、高 40 mm, 与单层成型制品相同, 但内径为 62 mm, 这一点与单层成型制品不同。

层结构为（外）热塑性树脂（B）层/EVOH（A）层/热塑性树脂（B）层（内），各部位的厚度比为（外）55/15/30%（内）。该连接件样成型制品如图2所示，被装配到容器主体2上，将管线3装配到连接件样成型制品1的开口部。另外，使用与实施例1同样的树脂，制作相同层结构的EVOH系多层燃料容器。

为了在获得的多层燃料容器上装配连接件，开2个直径65 mm的孔，然后用250℃的铁板使该部分和上述制作的2种树脂3层结构的连接件样成型制品溶解40秒钟后，压合，使其热熔接，获得带有2个连接件的多层燃料容器。使用熔接本多层注射成型制品的多层燃料容器，按以下方法评价汽油阻隔性和粘合强度。结果示于表5中。

（1）汽油阻隔性

向获得的具有2个开口部的多层燃料容器中装入25升模拟汽油（甲苯：异辛烷=50/50体积%）。接着，用环氧系粘合剂将直径80 mm、厚0.5 mm的铝板牢固地粘合到本连接件样成型制品的一侧上，然后测定在防爆型恒温恒湿槽（40℃-65%RH）中放置60天后的重量减少量（ $n=5$ ）（W）。作为对照，准备一个在2处开口部使用与多层燃料容器所使用的树脂相同的树脂获得的多层片材（HDPE/粘合性树脂/EVOH（a-1）/粘合性树脂/HDPE=2100/100/600/100/1100 μm）与连接件同样地热熔接的燃料容器（将厚度1100 μm的HDPE层那一侧热熔接到燃料容器主体上），同样地测定模拟汽油的重量减少量（w）。本连接件部位的汽油减少量由以下式（1）计算出。

$$\text{连接件处的汽油减少量} = W - w \quad (1)$$

（2）粘合强度

用于汽油阻隔性测定的带有连接件样多层成型制品的汽油桶，在连接件周围部位，以连接件为中心以直径20 cm切下。分别将该试样的连接件部分和切下来的燃料容器片材部固定，用万能精密材料试验机（岛津制AG-500A）求出熔接部的剥离强度。

（3）多层制品的层间剪切强度

制作层构成与所获连接件样成型制品大致相同的的多层平板，测定层间剪切强度。即，采用注射成型法成型为100×100×5 mm（长×宽×厚）的热塑性树脂（B）/EVOH（A）/热塑性树脂（B）2种树脂3层结构的多层平板（厚度构成为热塑性树脂（B）/EVOH（A）/热塑性

树脂 (B) = 2.75/0.75/1.5 mm)。使用该多层平板, 按 JIS K7057 制成试样后, 测定层间剪切强度。应予说明, 此处所说的层间剪切强度是热塑性树脂 (B) 层与 EVOH (A) 层之间发生破坏 (剥离) 时的强度。
实施例 13 ~ 17、比较例 11 ~ 12

- 5 使用表 1 中记载的阻隔性树脂 (A) (a-2) 和热塑性树脂 (B) (b-4)、(b-5)、(b-6)、相容化剂 (C) (c-1)、(c-4)、(c-5)、热塑性树脂 (D) (d-2), 按表 5 中记载的构成, 与实施例 12 同样地制作连接件样成型制品, 与实施例 12 同样地进行评价。结果示于表 5 中。

实施例 18

- 10 分别将表 1 中记载的热塑性树脂 (B) ((d-2)/(c-4) = 70/30) 和乙烯含量 32% (按摩尔百分比计)、皂化度 99.5%、MFR 1.6 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g) 的 EVOH (a-2) 分别加入双色成型机中, 制作内径 62 mm、外径 70 mm、高 40 mm 的圆筒形 2 种树脂 2 层结构的多层注射成型制品 (图 1)。层构成为 (外) EVOH (A) 层/热塑性树脂
15 (B) 层 (内), 厚度比为 (A) 层/(B) 层 = 15/85%。与实施例 12 同样地将该多层成型制品装配到与实施例 1 同样制成的燃料容器上, 采用与实施例 12 相同的方法评价粘合强度和多层制品的层间剪切强度。但是, 剪切强度的测定中, 使用与获得的多层注射成型部件大致相同的注射成型而成的多层平板, 即, 厚度和层构成为树脂组合物 (A)
20 /热塑性树脂 (B) = 0.75/4.25 mm。结果示于表 5 中。应予说明, 汽油阻隔性按以下那样进行评价。

汽油阻隔性

- 向获得的具有 2 处开口部的多层燃料容器中填充 25 升模拟汽油 (甲苯: 异辛烷 = 50/50 体积%)。接着, 用环氧系粘合剂将直径 80 mm、厚
25 0.5 mm 的铝板牢固地粘合到本连接件样成型制品的一侧上, 然后测定在防爆型恒温恒湿槽 (40℃ - 65% RH) 中放置 60 天后的重量减少量 (n = 5) (W)。作为对照, 准备一个 2 处开口部使用与多层容器所使用的树脂相同的树脂获得的多层片材 (EVOH (A-1)/粘合性树脂/HDPE = 600/100/3300 μm) 与连接件同样地热熔接的燃料容器 (将 HDPE 层
30 那一侧热熔接到燃料容器主体上)。同样地测定模拟汽油的重量减少量 (w)。本连接件部位的汽油减少量由以下式 (1) 计算出。

$$\text{连接件处的汽油减少量} = W - w \quad (1)$$

表 5

	EVOH (A) 层	热塑性树脂 (B) 层	重量 (%)	汽油阻隔性 *1)	粘合强度 (kgf)	层间剪切强度 (kgf/mm ²)
实施例 12	(a-2)	(d-2) / (c-4)	70/30	<0.01	30	1.3
实施例 13	(a-2)	(d-2) / (c-5)	70/30	<0.01	30	1.1
实施例 14	(a-2)	(d-2) / (c-1)	70/30	<0.01	20	0.35
实施例 15	(a-2)	(b-5)	100	<0.01	25	3.1
实施例 16	(a-2)	(b-6)	100	<0.01	20	3
实施例 17	(a-2)	(b-4)	100	<0.01	50	0.04
实施例 18	(a-2)	(d-2) / (c-4)	70/30	<0.01	35	1.2
比较例 11	-	(d-2) 单层	-	8.5	50	-
比较例 12	(a-2) 单层	-	-	-	0	-

*1) 单位: g/2pieces · 60 天

E. 多层成型部件的制造 2

实施例 19~26、比较例 13~17

该实施例 19~26 是制造多层成型部件的实施例，其中，阻隔性树脂 (A) 层使用由 EVOH 和相容化剂 (C) 和热塑性树脂 (D) 构成的树脂组合物。

实施例 19

按以下方法获得由乙烯含量 32% (按摩尔百分比计)、皂化度 99.5%、(MFR) 1.6 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g) 的 EVOH (a-2) 40 重量份、乙烯含量 89% (按摩尔百分比计)、皂化度 97%、MFR 5 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g) 的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物 (c-1) 20 重量份和 MFR 0.3 g/10 min. (190℃ - 荷重 2160 g) 的密度 0.952 g/cm³ 的聚乙烯 (d-2) 40 重量份构成的树脂组合物。即，将 EVOH (a-2) 和乙烯含量 89% (按摩尔百分比计)、皂化度 97% (按摩尔百分比计) 的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物 (c-1) 和密度 0.952 g/cm³ 的聚乙烯 (d-2) 加入双螺杆型排气式挤出机中，在氮气存在下，在 220℃ 下进行挤出、造粒，获得树脂组合物的粒料。

分别将获得的树脂组合物的粒料与密度 0.952 g/cm³ 的聚乙烯 (b-4) 加入共注射成型机中，制作与实施例 12 同样形状的圆筒形 2 种树脂 3 层结构的多层注射成型制品，其内径为 62 mm，外径为 70 mm，高为 40 mm。层构成为热塑性树脂 (B) 层/树脂组合物 (A) 层/热塑性树脂 (B) 层，厚度比为 (外) 15/70/15% (内)。将该多层成型部件 (连接件) 装配到与实施例 1 同样获得的多层燃料容器上，制成带有连接件的多层燃料容器，采用与实施例 12 相同的方法评价粘合强度和多层制品的层间剪切强度。但是，剪切强度的测定中，使用层构成与所获多层注射成型部件大致相同的注射成型而成的多层平板，即，厚度和层构成为热塑性树脂 (B) /树脂组合物 (A) /热塑性树脂 (B) = 0.75/3.5/0.75 mm。另外，汽油阻隔性按以下那样进行评价。

汽油阻隔性

向获得的具有 2 处开口部的多层燃料容器中装入 25 升模拟汽油 (甲苯:异辛烷 = 50/50 体积%)。接着，用环氧系粘合剂将直径 80 mm、厚 0.5 mm 的铝板牢固地粘合到本连接件样成型制品的一侧上，然后测定在防爆型恒温恒湿槽 (40℃ - 65% RH) 中放置 60 天后的重量减少量 (n

= 5) (W)。作为对照, 准备一个 2 处开口部使用与多层燃料容器所使用的树脂相同的树脂获得的多层片材 (HDPE/粘合性树脂/EVOH (a-2)/粘合性树脂/HDPE = 400/200/2800/200/400 μm) 与连接件同样地热熔接的燃料容器, 同样地测定模拟汽油的重量减少量 (w)。本连接件

5 部位的汽油减少量由以下式 (1) 计算出。

$$\text{连接件处的汽油减少量} = W - w \quad (1)$$

实施例 20 ~ 24、比较例 13 ~ 17

使用表 1 中记载的阻隔性树脂 (A) (a-2)、热塑性树脂 (B) (b-4)、

10 相容化剂 (C) (c-1) (c-4)、(c-5) 和热塑性树脂 (D) (d-2), 按表 6 中记载的构成, 与实施例 16 同样地制作连接件样成型制品, 与实施例 19 同样地进行评价。结果示于表 6 中。

实施例 25

分别将表 6 中记载的树脂组合物 (A) ((a-2)/(c-1)/(d-2)

15 = 40/20/40) 和密度 0.952 g/cm^3 的聚乙烯 (b-4) 加入双色成型机中, 制作与实施例 12 相同形状的圆筒形 2 种树脂 2 层结构的多层注射成型制品 (图 1), 其内径为 62 mm, 外径为 70 mm, 高为 40 mm。层构成为 (外) 树脂组合物 (A) 层/热塑性树脂 (B) 层 (内), 厚度比为 (A) 层/(B) 层 = 70/30。与实施例 19 同样地将该多层成型制品装配

20 到燃料容器和管子上。评价中使用的燃料容器与实施例 19 的相同, 按与实施例 12 相同的方法评价粘合强度和多层制品的层间剪切强度。但是, 剪切强度的测定中, 使用层构成与所获多层注射成型部件大致相同的注射成型而成的多层平板, 即, 厚度和层构成为树脂组合物 (A) /热塑性树脂 (B) = 2.8/1.2 mm。结果示于表 6 中。应予说明, 汽油阻隔性按以下那样进行评价。

25

汽油阻隔性

向获得的具有 2 处开口部的多层燃料容器中装入 25 升模拟汽油 (甲苯: 异辛烷 = 50/50 体积%)。接着, 用环氧系粘合剂将直径 80 mm、厚 0.5 mm 的铝板牢固地粘合到本连接件样成型制品的一侧上, 然后测定

30 在防爆型恒温恒湿槽 (40℃ - 65% RH) 中放置 60 天后的重量减少量 (n = 5) (W)。作为对照, 准备一个 2 处开口部使用与多层燃料容器中使用的树脂相同的树脂获得的多层片材 (/EVOH (a-2)/粘合性树脂

/HDPE = 2800/100/1100 μm) 与连接件同样地热熔接的燃料容器 (将 HDPE 层那一侧热熔接到燃料容器主体上), 同样地测定模拟汽油的重量减少量 (w)。本连接件部位的汽油减少量由以下式 (1) 计算出。

$$\text{连接件处的汽油减少量} = W - w \quad (1)$$

5 实施例 26

- 先将树脂 (f-1) 与树脂 (c-7) 共混, 造粒, 然后将树脂 (a-2) 和 (d-2) 共混, 获得表 6 中记载的树脂组合物 (A) ((a-2)/(f-1)/(c-7)/(d-2) = 40/4/6/50)。分别将该树脂组合物 (A) 与热塑性树脂 (B) (密度 0.952 g/cm^3 的聚乙烯 (b-4)) 加入共注射成型机中,
- 10 制作与实施例 12 同样形状的圆筒形 2 种树脂 3 层结构的多层注射成型制品, 其内径为 62 mm, 外径为 70 mm, 高为 40 mm。层构成为热塑性树脂 (B) 层/树脂组合物 (A) 层/热塑性树脂 (B) 层, 厚度比为 (外) 15/70/15 (内) %。将该多层成型部件 (连接件) 装配到与实施例 1
- 15 实施例 19 相同的方法评价粘合强度和多层制品的层间剪切强度以及汽油阻隔性。但是, 剪切强度的测定中, 使用层构成与所获多层注射成型部件大致相同的注射成型而成的多层平板, 即, 厚度和层构成为热塑性树脂 (B)/树脂组合物 (A)/热塑性树脂 (B) = 0.75/3.5/0.75 mm。结果示于表 6 中。

表 6

	阻隔性树脂 (A) 层 (树脂组合物)	重量 (%)	热塑性树脂 (B) 层	汽油阻隔性 *1)	粘合强度 (kgf)	层间剪切强度 (kgf/mm ²)
实施例 19	(a-2) / (c-1) / (d-2)	40/20/40	(b-4)	0.02	50	2.1
实施例 20	(a-2) / (c-4) / (d-2)	40/20/40	(b-4)	0.09	50	3.1
实施例 21	(a-2) / (c-5) / (d-2)	40/20/40	(b-4)	0.1	50	2.9
实施例 22	(a-2) / (c-1)	50/50	(b-4)	0.01	50	1.9
实施例 23	(a-2) / (c-4)	50/50	(b-4)	0.06	50	3.0
实施例 24	(a-2) / (c-5)	50/50	(b-4)	0.08	50	2.9
实施例 25	(a-2) / (c-1) / (d-2)	40/20/40	(b-4)	0.02	50	2
实施例 26	(a-2) / (f-1) (c-7) / (d-2)	40/4/6/50	(b-4)	0.05	50	3.0
比较例 13	(a-2)	100	(b-4)	<0.01	50	0.04
比较例 14	(a-2) / (c-1) / (d-2)	90/5/5	(b-4)	<0.01	50	0.04
比较例 15	(a-2) / (c-1) / (d-2)	5/10/85	(b-4)	7.1	50	3.4
比较例 16	-	-	(b-4) 单层	7.4	50	-
比较例 17	(a-2) 单层	-	-	-	0	-

*1) 单位: g/2pieces · 60 天

实施例 19~26 中获得的本发明的燃料容器上装配的多层成型制品，其汽油阻隔性和热熔接性优良，具有充分的机械强度。其中，相容化剂 (C) 使用乙烯含量 89% (按摩尔百分比计)、皂化度 97% (按摩尔百分比计) 的乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物 (c-1) 的实施例 19、

5 实施例 22 和实施例 25 中，汽油阻隔性得到显著改善。

与此相反，树脂组合物 (A) 层中含有的 EVOH 的含量超过 80% (按重量百分比计) 的比较例 13 和比较例 14 中，树脂组合物 (A) 层与热塑性树脂 (B) 层的层间剪切强度不满足，机械强度差。另外，树脂组合物 (A) 层中含有的 EVOH 的含量不足 10% (按重量百分比计) 的比较例 15 中，汽油阻隔性不满足。另外，成型制品只由聚乙烯单层构成的比较例 16 中，汽油阻隔性不充分，成型制品只由 EVOH 构成的比较例 17 中，得不到与燃料容器主体的充分的热熔接性。

产业上的利用可能性

溶解性参数 (由 Fedors 公式计算出) 超过 11 的阻隔性树脂 (A) 与溶解性参数 (由 Fedors 公式计算出) 在 11 以下的热塑性树脂 (B) 混合或叠层而成的成型部件，其汽油阻隔性优良，且气体阻隔性、耐冲击性、热熔接性、机械强度、耐应力开裂性、耐有机溶剂性也发挥出优良的性能。装配有这种成型部件的燃料容器，燃料从该成型部件部位的泄漏得到大幅度的改善。

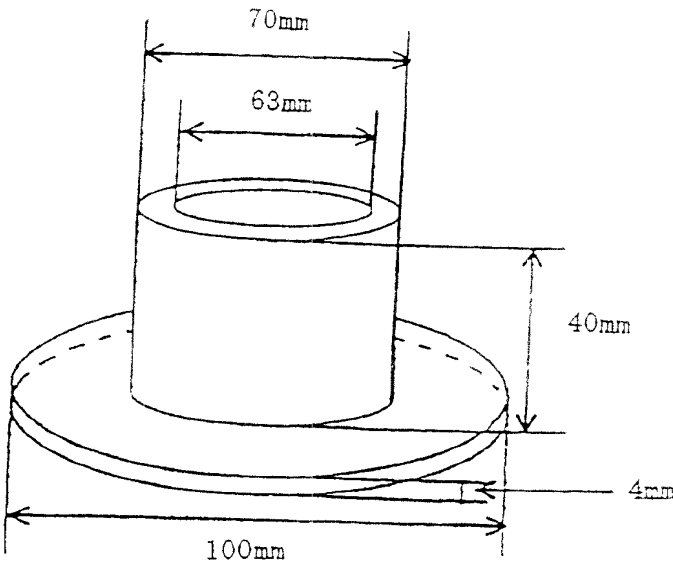


图 1

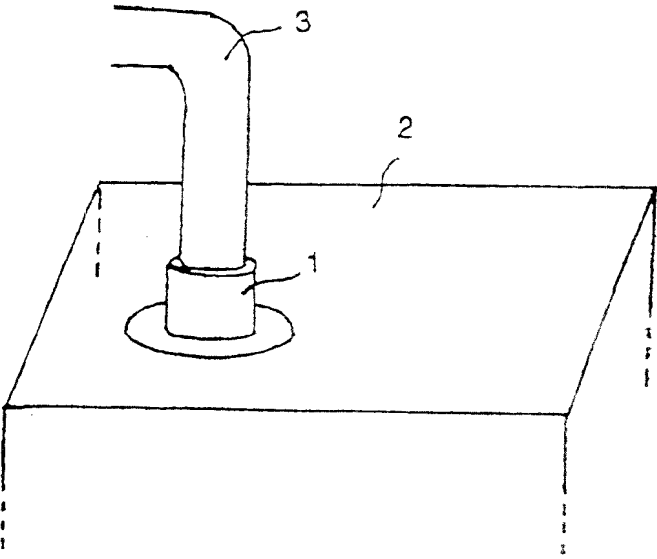


图 2