

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. August 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/62493 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 27/00 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01606
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2001 (14.02.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 08 725.6 24. Februar 2000 (24.02.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Am Yachthafen 2, 77694 Kehl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ROHDE, Wolfgang [DE/DE]; Fritz-Ober-Str. 21, 67346 Speyer (DE). SPRINGHOLZ, Bernhard [DE/DE]; Johanniterstr. 7, 67547 Worms (DE). MIHAN, Shahram [IR/DE]; Rossin-istr. 12, 67061 Ludwigshafen (DE).
- (74) Anwalt: MEYER, Thomas; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PLASTIC HOLLOW BODY HAVING AN INCREASED RESISTANCE TO BURNING DUE TO THE PROVISION OF FLAMEPROOFING AGENTS

(54) Bezeichnung: KUNSTSTOFFHOHLKÖRPER MIT ERHÖHTER BRANDFESTIGKEIT DURCH FLAMMSCHUTZMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a plastic hollow body having an increased resistance to burning, to the use thereof, and to a method for producing the same. According to the invention, the plastic hollow body comprises one or more layers made of a polymeric material, of which at least one layer is provided with flameproofing agents.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Kunststoffhohlkörper mit erhöhter Brandfestigkeit, dessen Verwendung und ein Verfahren zu dessen Herstellung beschrieben, wobei der Kunststoffhohlkörper eine oder mehrere Schichten aus polymerem Material umfasst, wovon mindestens eine Schicht Flammenschutzmittel aufweist.



WO 01/62493 A2

Kunststoffhohlkörper mit erhöhter Brandfestigkeit durch Flamm-
schutzmittel

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Kunststoffhohlkörper mit er-
höhter Brandfestigkeit, umfassend eine oder mehrere Schichten po-
lymeren Materials, wobei mindestens eine Schicht Flammenschutzmit-
10 tel aufweist.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung derar-
tiger Kunststoffhohlkörper mit erhöhter Brandfestigkeit als
Kraftstoffbehälter im Automobilbau.

15

Kunststoffhohlkörper für die Lagerung und den Transport flüssiger
Gefahrstoffe sind seit langem bekannt. Neben tragbaren Behältern
aller Art, wie beispielsweise Benzinkanister, Kunststoffflaschen
für Alkohole (Brennspiritus), Ether und dergleichen werden insbe-
20 sondere im Fahrzeugbau Kunststoffhohlkörper in Form von Krafts-
toftanks zur raum- und gewichtssparenden Bevorratung von Otto-
und Dieselkraftstoffen verwendet. Hier haben sie inzwischen fast
vollständig die schwereren Metallbauteile ersetzt.

25 Als sicherheitsrelevantes Bauteil werden an Kunststoffkraftstoff-
behältern (KKB) im Automobil hohe Anforderungen an ihre Brandfe-
stigkeit gestellt. Hierbei wird als Brandfestigkeit die Dauer der
Beflammung eines flüssigkeitsgefüllten Behälters bis zum Auftre-
ten von Löchern in der Behälterwand und Flüssigkeitsverlust ver-
30 standen. Diese Anforderungen werden nach ECE R34 Anhang 5 durch
einen speziellen Brandtest geprüft. Die dort festgelegten Prüfan-
forderungen werden in der Regel erfüllt, zum einen durch Einsatz
spezieller hochzäher Polymertypen und zum anderen aber auch da-
durch, daß bestimmte Mindestwanddicken und damit Mindestgewichte
35 des Kunststoffkraftstoffbehälters eingehalten werden. Das opti-
male Gewicht eines KKB ergibt sich dabei aus einem Optimierung-
sprozeß für die Bruch- und Brandfestigkeit. Oft limitiert die
Brandfestigkeit des Bauteils das Gewicht des KKB nach unten.

40 Um die Brandfestigkeit eines KKB bei vorgegebener Oberflächengeo-
metrie zu erhöhen, mußte bislang die Behälterwanddicke an den im
Brandfalle besonders gefährdeten Zonen erhöht werden, welches
eine entsprechende Gewichtszunahme nach sich zieht. Mit dem er-
höhten Materialverbrauch und der verlängerten Abkühlzeit steigen
45 grundsätzlich die Herstellkosten des Kunststoffkraftstoffbehäl-

ters. Zusätzlich verringert sich das nutzbare Tankvolumen, was für die Automobilherstellung nicht akzeptabel ist.

Es besteht daher ein Bedarf nach Möglichkeiten, das Tankgewicht bei festgelegter Oberflächenkontur zu reduzieren und dabei die Anforderungen bezüglich der Brandfestigkeit des Bauteils einzuhalten. Ferner wurde immer wieder nach Möglichkeiten gesucht, die Brandfestigkeit bei gegebenem Tankgewicht und Tankvolumen zu erhöhen.

10

Die EP 0 645 400 B1 beschreibt Polyethylentypen, die inhärent aufgrund ihrer speziellen Produktmerkmale eine erhöhte Brandfestigkeit aufweisen. Hierzu wird die Verwendung eines speziellen Ethylenpolymerisats zur Herstellung brandfester Kunststoffkraftstoffbehälter offenbart. Die Herstellung erfordert aber einen zweistufigen Herstellprozeß aus Vorpolymerisation und Hauptpolymerisation, sowie sehr spezielle Katalysatoren. Dieses Verfahren ist umständlich und teuer. Ferner müssen nach der Lehre der EP 645 400 eine ganze Reihe von Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein, damit sich nach dieser Patentschrift Kunststoffkraftstoffbehälter mit erhöhter Brandfestigkeit aus dem Polyethylenmaterial fertigen lassen. Wie anhand der hier vorgestellten Beispiele zu sehen ist, gibt die in der EP 645 400 B1 vorgeschlagene Eigenschaftskombination keine generelle Gewähr für eine erhöhte Brandfestigkeit der daraus hergestellten Bauteile.

Die US-Patentschrift 5,020,687 offenbart Kunststoffkraftstoffbehälter mit verstärkenden Gewebereinlagen aus flammhemmenden, in der Hitze aufschäumenden Materialien. Diese Verstärkungen müssen jedoch vorher in die Blasform eingebracht werden. Auch dieses Verfahren ist umständlich und teuer und kann darüber hinaus zu erheblichen Festigkeitsverlusten im Bauteil führen.

Weiterhin ist zum Beispiel aus EP A 106 099 oder DE A 196 17 592 bekannt, Kunststoffkraftstoffbehälter mit flammhemmenden Beschichtungen zu versehen. DE 19 50 992 offenbart einen KKB, der zusätzlich mit einer Metallfolie beschichtet ist. Beschichtungen solcher Art sind zumeist sehr teuer, da sie zusätzliche Prozessschritte erfordern. Nachteilig ist außerdem, daß die Haftung solcher Beschichtungen auf PE gering ist, so daß sie im Falle eines Unfalls abplatzen können. Gerade dann ist aber die volle Wirksamkeit der Schicht zwingend erforderlich.

Auch die Ausrüstung von Kunststoffen mit Flammenschutzmitteln ist seit langem bekannt. Sie dient in erster Linie der Verringerung der Brennbarkeit des organischen Materials. Die Brennbarkeit ist hierbei streng von der Brandfestigkeit zu unterscheiden. Die

3

Brennbarkeit bezeichnet das Verhalten von gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen gegenüber Entflammung: Brennbarkeit liegt vor, wenn ein Stoff nach der Entflammung weiterbrennt, auch wenn die Zündquelle entfernt wird. Die Brennbarkeit eines Feststoffs, 5 insbesondere eines Polymers kann durch Flammenschutzmittel vermindert oder völlig aufgehoben werden.

Dagegen wird die Brandfestigkeit derartiger KKB's durch einen Brandtest ermittelt, d.h. der Behälter wird unter definierten 10 Versuchsbedingungen beflammt, wobei die Zeit bis zum Auftreten von Leckagen bestimmt wird.

Die bloße thermische Wirkung der Flamme, die zu einem Erwärmen und damit zum Erweichen bzw. Schmelzen des Kunststoffes führt, 15 kann durch Flammenschutzmittel nicht beeinflußt werden. Es ist aber gerade die thermische Wirkung der Flamme, der man bislang die größte Bedeutung zur Beschreibung des Brandverhaltens von flüssigkeitsgefüllten Kunststoffhohlkörpern zumißt. Die oben genannten Schriften belegen dies, zeigen sie doch, wie durch isolierende 20 Schichten bzw. durch Veränderungen des mechanisch/rheologischen Verhaltens der Bauteilmaterialien gerade die thermische Wirkung der Flammen auf das Material reduziert werden soll.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein- oder mehr- 25 schichtig aufgebaute Kunststoffhohlkörper mit erhöhter Brandfestigkeit zur Verfügung zu stellen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung anzugeben, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik vermeiden.

30 Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein oder mehrschichtig aufgebaute Kunststoffhohlkörper mit erhöhter Brandfestigkeit zur Verfügung zu stellen, die bei ausreichender Bruch- und Brandfestigkeit ein geringes Eigengewicht aufweisen.

35 Die der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch einen ein- oder mehrschichtig aufgebauten Kunststoffhohlkörper mit erhöhter Brandfestigkeit, enthaltend mindestens eine Öffnung, der mindestens eine Schicht aus polymerem Material umfaßt, die Flammenschutzmittel aufweist.

40 Vorteilhafte Ausführungsformen sind in den abhängigen Unteransprüchen ausgeführt.

Vor dem Hintergrund des eingangs beschriebenen Standes der Technik war es nicht zu erwarten, daß Flammenschutzmittel überhaupt einen erkennbaren Effekt auf die Brandfestigkeit von flüssigkeitsgefüllten Hohlkörpern aus Kunststoffen haben könnten.

5

Da Flammenschutzmittel die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen, wie die Bruchfestigkeit, ungünstig beeinflussen, wurde ein Einsatz derselben in polymeren Schichten von Kunststoffhohlkörpern nicht in Betracht gezogen.

10

Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, daß bei gezieltem Einsatz von Flammenschutzmitteln in einem ein- oder mehrschichtigen Kunststoffverbund die Brandfestigkeit des Hohlkörpers deutlich gesteigert werden kann, wobei die mechanische Festigkeit des

15 Hohlkörpers nicht oder nur unwesentlich verändert wird.

Zur gezielten und sparsamen Einbringung des Flammenschutzmittels in die Behälterwand kann der Behälter wahlweise ein- oder mehrschichtig aufgebaut sein. Bei einschichtig aufgebauten Behältern
20 kann das Flammenschutzmittel gezielt ausschließlich oder in höherer Konzentration an die aus brandtechnischer Sicht besonders gefährdeten Zonen eingebracht werden. Dies kann beispielsweise durch eine der Sichtstreifenextrusion ähnliche Technik oder auch durch sequentielle Coextrusion des Flammenschutzmittels mit dem Behälter-
25 wandpolymer erreicht werden.

Der mehrschichtige Aufbau der Tankwand ist insbesondere dazu geeignet, die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Flammenschutzmitteln zu erhöhen, da die besondere Wirkung des Flammenschutzmittels
30 lediglich an der Außenfläche benötigt wird und sich dort mithin das Flammenschutzmittel auf diesen Bereich konzentrieren läßt.

Vorzugsweise wird das Flammenschutzmittel in die äußeren Schichten eines mehrschichtig aufgebauten Behälters eingebracht. Dies hat
35 ferner den Vorteil, daß die Konzentration des Flammenschutzmittels in den äußeren Schichten eines mehrschichtig aufgebauten Behälters zu keiner Beeinträchtigung von Quetsch- oder Schweißnähten führt, wie sie bei blasgeformten Behältern oder aus zwei Halbschalen zusammengesetzten Behältern üblicherweise auftreten.

40

Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Flammenschutzmittel einer Mahlgutschicht zugesetzt ist, wie sie insbesondere bei coextrusionsblasgeformten Behältern häufig anzutreffen ist, da die mechanischen Eigenschaften der Mahlgutschicht durch den Zusatz von
45 Flammenschutzmittel im Gegensatz zu einer mahlgutfreien Basis-schicht nicht oder nicht wesentlich beeinträchtigt werden. Das Material des Mahlgutes besteht aus Mischungen geeigneter Kunst-

stoffe. Bevorzugt umfaßt das Mahlgut ohne Flammenschutzmittel mindestens 50 Gew.-% des Basismaterials, aus dem die tragenden Schichten des Hohlkörpers gebildet sind. In bevorzugten Ausführungsformen enthält das Mahlgut HDPE als Hauptanteil zusammen mit 5 typischen Barrierepolymeren, wie Ethylenvinylalkoholcopolymeren, Polyvinylalkohol, Polyester, Polyamid, Fluorpolymere (z.B. PTFE, PVDF) sowie Haftvermittler, welche geeignet sind, die Verträglichkeit bzw. die Anbindung des Barrierepolymeren an das HDPE zu gewährleisten. Bevorzugte Barrierepolymere sind Ethylenvinylalkoholcopolymeren, wie z.B. die kommerziell verfügbaren Typen EVAL[®] (Fa. Kuraray) und SOARNOL[®] (Fa. Elf Ato), sowie Polyamide (z.B. ULTRAMID[®], BASF). Bevorzugte Haftvermittler basieren auf Pfropfcopolymerisaten des Maleinsäureanhydrids mit HDPE, LLDPE oder LDPE.

15

Der Anteil des Barrierepolymeren liegt in der Mahlgutschicht zwischen 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20%, insbesondere 2 bis 10%. Der Anteil an Haftvermittler liegt in der Mahlgutschicht zwischen 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere 20 4 bis 20%, wobei hier die Zusätze an Flammenschutzmittel nicht berücksichtigt sind.

Die Mahlgutschicht wird bevorzugt aus sogenannten Butzen erzeugt, die beispielsweise bei der Herstellung der Kunststoffhohlkörper 25 als Polymerreste anfallen.

Die Schichten der erfindungsgemäßen Kunststoffhohlkörper, insbesondere die Basisschicht, können aus allen üblicherweise verwendeten Kunststoffen hergestellt werden, beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyamid, Polyketon, Polyester und dergleichen. Bevorzugt wird Polyethylen (PE), insbesondere hochdichtes Polyethylen (HDPE). HDPE eignet sich u.a. hervorragend zum Extrusionsblasformen von Hohlkörpern.

35 Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Hohlkörper aus mindestens zwei Schichten aufgebaut. Bei diesen Schichten handelt es sich stets um eine tragende Basisschicht, welche üblicherweise die Innenoberfläche des Hohlkörpers bildet. Diese Schicht ist somit für die Dichtigkeit des Behälters von entscheidender Bedeutung. Als 40 zweite Schicht und/oder weitere Schicht(en) enthalten die erfindungsgemäßen Behälter eine nahe zur Außenoberfläche liegende oder diese selbst bildende Polymerschicht, bestehend vorzugsweise zu mehr als 50% aus dem Material der Basisschicht, welcher ein Flammenschutzmittel zugesetzt ist. Besonders bevorzugt ist die das 45 Flammenschutzmittel enthaltende Schicht eine Mahlgutschicht.

Als weitere Schichten können in der Behälterwand zwischen der Basisschicht und der äußersten Schicht mehrere weitere Schichten vorhanden sein. Hierbei kann es sich beispielsweise um Barrierschichten und/oder um Haftvermittlerschichten handeln, welche
5 falls dies erforderlich ist, für die Anbindung zwischen der Barrierschicht und der Basisschicht sowie der das Flammschutzmittel enthaltenden Schicht sorgen.

Als Barrierschichten kommen vorzugsweise solche in Frage, wie
10 sie durch eine Beschichtung mittels Direktfluorierung, Lackierung oder Plasmapolymerisation der Kunststoffbehälter erhalten werden, oder aber auch solche, die als Schmelze oder Folie in den Verbund eingebracht werden können. Letzteres gelingt mit typischen Barrierekunststoffen, wie zum Beispiel Polyamid oder Ethylenvinylal-
15 koholcopolymeren.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform für einen erfindungsgemäßen, mehrschichtig aufgebauten Hohlkörper bildet ein durch Coextrusionsblasformen hergestellter 6-Schicht-Kunststoffkrafts-
20 toffbehälter. Die sechs Schichten umfassen von innen nach außen: HDPE/Haftvermittler/Barrierepolymer/Haftvermittler/Mahlgutschicht/HDPE. Die Dicken dieser Schichten betragen in der gleichen Reihenfolge, jeweils bezogen auf die Gesamtdicke der Behälterwand, HDPE 10 bis 40%; Haftvermittler 1 bis 5%; Barrierepoly-
25 mer 1 bis 10%; Haftvermittler 1 bis 5%; Mahlgutschicht 10 bis 82%; HDPE 5-30%. Besonders bevorzugt sind folgende Schichtdicken: HDPE 20-40%, Haftvermittler 1-3%, Barrierepolymer 1-3%, Haftvermittler 1-3%, Mahlgutschicht 21 bis 67%, HDPE 10-30%. In dieser Ausführungsform wird das Flammschutzmittel vorzugsweise der Mahl-
30 gutschicht zugefügt. Jedoch sind auch beliebige andere Kombinationen der oben genannten Kunststoffmaterialien in erfindungsgemäßen Mehrschichthohlkörpern möglich, je nach Anforderungen an die Brand- und Bruchfestigkeit.

35 Die Menge an Flammschutzmittel, welches in eine gesonderte Schicht eingebracht wird, liegt bezogen auf das Gesamtgewicht des Kunststoffhohlkörpers zwischen 1 bis 25 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%.

40 Die Herstellung erfindungsgemäßer Kunststoffhohlkörper mit erhöhter Brandfestigkeit erfolgt dadurch, daß der Kunststoffhohlkörper aus einer polymeren Basisschicht und gegebenenfalls weiteren Schichten, umfassend vorzugsweise Mahlgutschicht, Haftvermittlerschicht und/oder Barrierschicht geformt wird, wobei wenigstens
45 einer Schicht, vorzugsweise der Mahlgutschicht, Flammschutzmittel

zugemischt wird und man gegebenenfalls den Kunststoffhohlkörper einer Temperaturbehandlung bei 60-135°C unterwirft.

Insbesondere erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Hohlkörper durch Extrusionsblasformen, Spritzgießen oder Thermoformen, wobei bei den beiden letzten Varianten zwei Behälterhalbschalen erzeugt und zusammengeschweißt werden müssen. Bevorzugt ist das Blasformen. Besonders bevorzugt ist das Coextrusionsblasformen, wobei im Falle von etwa vorhandener Mahlgutschichten das Flammenschutzmittel in die Mahlgutschichten eingearbeitet wird.

Grundsätzlich ist es auch möglich, das Flammenschutzmittel nicht gleichmäßig, sondern lediglich partiell in eine Schicht eines Mehrschichtverbundes einzubringen. Hierdurch lassen sich die Kosten und die ungünstige Wirkung des Flammenschutzmittels auf die mechanischen Eigenschaften des Bauteils weiter minimieren. Dieses partielle Einbringen des Flammenschutzmittels kann im Falle des Blasformens über zusätzliche Extruder, ähnlich einer Sichtstreifenextrusion und/oder einer sequentiellen Coextrusion erfolgen.

Bei mehrschichtig aufgebauten Behältern wird das Flammenschutzmittel in einer oder mehreren der äußeren Schichten eingearbeitet. Dies hat insbesondere den Vorteil, daß die bruchmechanischen Eigenschaften im wesentlichen durch die tragende innerste Schicht bestimmt werden, wohingegen die Brandfestigkeitseigenschaften sinnvollerweise durch die äußeren Schichten maßgeblich beeinflusst werden.

Eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften läßt sich insbesondere beim Einsatz von Polyethylen durch ein Tempern der Bauteile bei Temperaturen von 60-135°C in Zeiträumen von 0,25 bis 30 Stunden erzielen.

Erfindungsgemäß geeignete Flammenschutzmitteln sind alle anorganischen und/oder organischen Stoffe, die durch Zusatz zu Kunststoffen aller Art deren Entflammung verhindern, die Entzündung behindern und die Verbrennung erschweren oder gänzlich verhindern. Beispiele hierfür sind:

- Halogenierte, insbesondere bromhaltige organische Verbindungen;
- antimonhaltige Flammenschutzmittel, wobei die Kombination von Antimontrioxid mit halogenhaltigen Flammenschutzmitteln besonders bevorzugt wird;
- phosphorhaltige Flammenschutzmittel, auch halogenierte organische Phosphorverbindungen;

- spezielle anorganische Flammenschutzmittel wie Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid und verschiedene Borate.

5 Eine umfangreiche Beschreibung gängiger Flammenschutzmittel findet sich zum Beispiel in D.L. Buszard: „Polymer flammability - mechanisms of achieving flame retardance“ in G. Cox, G. Stevens (Herausgeber) „Fundamental Aspects of Polymer Flammability“, IOP Short Meetings Series No. 4, 1987, London.

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbare halogenhaltige Flammenschutzmittel umfassen beispielsweise Chlorparaffine, Hexabrombenzol, bromierte Diphenylether und andere Bromverbindungen wie zum Beispiel Decabromdiphenyloxid, Pentabromdiphenyloxid, Decabromdiphenyl-, Octabromdiphenyl-, Tribromphenyl-Tribrompropylether, 2,2-Bis-[4-(2,3-dibrompropoxy)-3,5-dibromphenyl]-propan und Hexabromcyclododekan.

Insbesondere sind hierbei die aliphatischen Flammenschutzmittel bevorzugt, besonders das Hexabromcyclododekan.

20

Geeignete antimonhaltige Flammenschutzmittel umfassen Antimontrioxid, sowie kolloidales Antimonpentoxid. Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Kombination von Antimontrioxid mit halogenhaltigen Flammenschutzmitteln.

25

Phosphorhaltige Flammenschutzmittel umfassen beispielsweise roten Phosphor, Phosphate, Phosphite, Phosphonate, Resorcinbis(diphenylphosphat), Tri-kresyl-phosphat und dergleichen. Auch halogenierte organische Phosphorverbindungen, wie zum Beispiel Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat oder Tris-(2-brom-4-methylphenyl)phosphat sind erfindungsgemäß verwendbar.

30

Ferner sind folgende weitere anorganische Flammenschutzmittel erfindungsgemäß verwendbar: Aluminiumoxidhydrate, Aluminiumhydroxid, basisches Aluminiumoxalat, Magnesiumhydroxid, beschichtetes Magnesiumoxid, Zinksulfid, Metallborate wie beispielsweise Zinkborat, Kalziumborat, Bariummetaborat und expandierbarer Graphit.

35

40 Die vorliegende Erfindung kann zur Herstellung von allen Arten von Kunststoffhohlkörpern verwendet werden, bei welchen erhöhte Brandfestigkeit gefordert und/oder erwünscht ist. Insbesondere eignet sich die vorliegende Erfindung für Kunststoffhohlkörper zur Lagerung und zum Transport brennbarer Flüssigkeiten. Beispiele hierfür sind: Benzinkanister, Kunststofftanks zur Lagerung und zum Transport von Heizöl, Diesel und dergleichen, Kraftstoffbehälter und Tanks für Otto- und Dieselmotoren in Fahrzeugen,

45

Transportbehälter auf Nutzfahrzeugen, beispielsweise für landwirtschaftliche Spritzmittel, Lösemittelbehälter, Lösungsmittel(sammel)behälter, Kunststoffflaschen etc.

- 5 Die Erfindung soll nachfolgend anhand einiger den Schutzzumfang nicht einschränkender Beispiele erläutert werden.

Beispiele 1 bis 3

- 10 Zur Untersuchung des Brandverhaltens coextrusionsblasgeformter Hohlkörper wurden Kunststoffkraftstoffbehälter aus Polyethylen mit einem 6-schichtigen Aufbau - von innen nach außen HDPE (33,1%)/Haftvermittler (2%)/Barrierepolymer (3,7%)/Haftvermittler (2%)/Mahlgutschicht (44,1%)/HDPE (15,1%) - hergestellt (alle An-
- 15 gaben in Gewichtsprozent bezogen auf den Behälter). Als Barrierepolymer diente EVAL[®] EP F 101 A als Haftvermittler Admer[®] GT5E. Im Vergleichsbeispiel 1 wird LUPOLEN[®] 4261 AG als Basismaterial eingesetzt. Im Vergleichsbeispiel 2 wird ein Polymer eingesetzt, welches die Eigenschaftskombination dessen in der Patentschrift
- 20 EP 0 645 400 B1 besitzt, eingesetzt. Schließlich wird im erfindungsgemäßen Beispiel 3 ein Tank auf Basis des LUPOLEN[®] 4261 AG hergestellt, wobei der Mahlgutschicht das Flammenschutzmittel CONSTAB FR 7062 DL zugesetzt wurde, so daß sich ein Gehalt von 10% des Batches CONSTAB FR 7062 DL im Mahlgut konstant einstellte. In
- 25 der nachfolgenden Tabelle 1 finden sich die Materialdaten der beiden verschiedenen Polyethylentypen. Die KKB wurden verschiedenen mechanischen Prüfungen unterzogen, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefaßt sind.
- 30 Die Prüfung des Berstdrucks erfolgte bei Raumtemperatur und einer linearen Drucksteigerungsrate von 0,5 bar/min.

- Für den Falltest wurden die Tanks mit einer Wasser-Glykollmischung vollständig gefüllt und auf -40°C abgekühlt. Die kalten Tanks wur-
- 35 den aus 6 m Höhe aus insgesamt vier verschiedenen Fallpositionen abgeworfen. Alle Fallpositionen wurden doppelt geprüft, so daß für jede Tankserie insgesamt acht Tanks geprüft wurden. Die Auswertung erfolgte derart, daß die Zahl der Abwürfe, die unbeschadet überstanden wurden, in Beziehung zur maximal möglichen Zahl
- 40 der Abwürfe (hier 8) gesetzt und als Prozentzahl angegeben wurde.

- Die Ermittlung der Brandfestigkeit erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift der ECE R 34 Anhang 5. Dabei wird der Tank in eine originale Fahrzeugkarosserie eingebaut, zur Hälfte mit Wasser gefüllt und einer zweiphasigen Beflammung durch brennendes Benzin
- 45 ausgesetzt. Zur Bestimmung der Brandfestigkeit wurde die Zeit der ersten Beflammungsphase, der Direktbeflammung, schrittweise ver-

längert, bis ein Loch in der Tankwand entstand. Die Dauer der zweiten Beflammungsphase lag konstant bei 60 sec.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß mit dem in EP 0 645 5 400 B1 beschriebenen Material keine Verbesserung der Brandfestigkeit erreichbar ist. Dagegen vermag ein Zusatz von 10 Gew.-% Flammenschutzmittel in der Mahlgutschicht also bezogen auf das Gesamtgewicht des Tanks ein Zusatz von lediglich 4,4% die Brandfestigkeit des Tanks um 14% zu erhöhen. Die mechanische Festigkeit des Behälters bleibt weitgehend auf dem Niveau des entsprechenden Behälters ohne Flammenschutzmittel aus Beispiel 1.

Tabelle 1

15

Eigenschaft	Einheit	LUPOLEN® 4261 AG	Versuchsmaterial ge- mäß EP 645 400
Comonomer-Gehalt	%	<1	<1
Dichte	g/ccm	0,945	0,954
20 MFR 190°C/21,6kg	g/10min	6	3,7
η-Wert	dl/g	3,7	4,7
R-Wert*		2,39	2,56
HRI-IZOD(-30°C)*	J	0,68	1,13

25 *Messungen gemäß Angaben in EP 645 400 B1

Tabelle 2

30 Prüfung	KKB Beispiel 1	KKB Beispiel 2	KKB Beispiel 3
Berstdruck	3,75bar	4,55bar	3,4bar
6m-Falltest(-40°C)	75%	75%	62,5%
Brandtest	72+60sec	66+60sec	90+60sec

35

40

45

Patentansprüche

1. Kunststoffhohlkörper mit erhöhter Brandfestigkeit, enthaltend
5 mindestens eine Öffnung, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoffhohlkörper ein- oder mehrschichtig aufgebaut ist und mindestens eine Schicht aus polymerem Material umfaßt, die Flammenschutzmittel aufweist.
- 10 2. Kunststoffhohlkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoffhohlkörper mehrschichtig, umfassend vorzugsweise Basisschicht, Mahlgutschicht, Haftvermittlerschicht und/oder Barrierschicht aufgebaut ist, wobei Flammenschutzmittel
15 vorzugsweise in einer oder mehrerer der außenliegenden Schichten, besonders bevorzugt in einer Mahlgutschicht enthalten sind.
3. Kunststoffhohlkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Material der Schichten
20 Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyamid, Polyketon, Polyester und/oder deren Mischungen umfaßt.
4. Kunststoffhohlkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlkörper eine oder mehrere
25 Mahlgutschichten umfaßt, die aus mindestens 50% des Materials besteht, aus dem die innerste Schicht des Hohlkörpers gebildet sind.
5. Kunststoffhohlkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Flammenschutzmittel halogenhaltige, phosphorhaltige, organische, anorganische, vorzugsweise
30 Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Borate und/oder antimonhaltige Flammenschutzmittel verwendet werden, besonders bevorzugt Kombinationen von Antimontrioxid mit halogenhaltigen organischen Flammenschutzmitteln.
35
6. Kunststoffhohlkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoffhohlkörper Flamm-
schutzmittel in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1
40 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Hohlkörpers aufweist.
7. Kunststoffhohlkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Flammenschutzmittel ausschließ-
45 lich oder in höherer Konzentration in einzelne Bereiche und/oder Zonen des Kunststoffhohlkörpers eingebracht wird.

8. Kunststoffhohlkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend von innen nach außen:
- 5 • eine Schicht aus HDPE mit einer Dicke von 10 bis 40%,
 - eine Haftvermittlerschicht mit einer Dicke von 1 bis 5%,
 - eine Barrierepolymerschicht mit einer Dicke von 1 bis 10%,
 - 10 • eine Haftvermittlerschicht mit einer Dicke von 1 bis 5%,
 - eine Mahlgutschicht mit einer Dicke von 10 bis 82%,
 - 15 • eine Schicht aus HDPE mit einer Dicke von 5 bis 30%,
 - jeweils bezogen auf die Gesamtdicke der Behälterwand.
9. Verwendung des Kunststoffhohlkörpers nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Kunststoffkraftstoffbehälter in Kraftfahrzeugen, Benzinkanister, Kunststofftanks zur Lagerung und zum Transport von Heizöl, Diesel und dergleichen, Transportbehälter auf Nutzfahrzeugen, beispielsweise für landwirtschaftliche Spritzmittel, Lösemittelbehälter, Lösungsmittelbehälter, Kunststoffflaschen und dergleichen.
- 25
10. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffhohlkörpers mit erhöhter Brandfestigkeit, nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoffhohlkörper aus einer polymeren Basisschicht und gegebenenfalls weiteren Schichten, umfassend vorzugsweise Mahlgutschicht, Haftvermittlerschicht und/oder Barrierschicht geformt wird, wobei wenigstens einer Schicht, vorzugsweise der Mahlgutschicht, Flammschutzmittel zugesetzt wird und man gegebenenfalls den Kunststoffhohlkörper einer Temperaturbehandlung bei 60-135°C unterwirft.
- 30
- 35
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Temperaturbehandlung zwischen 0,25 bis 30 Stunden beträgt.
- 40
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die gezielte Einbringung von Flammschutzmittel in einzelne Bereiche und/oder Zonen des Kunststoffhohlkörpers mittels Sichtstreifenextrusion, sequentieller Coextrusion und/oder dergleichen erfolgt.
- 45

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die partielle Einbringung von Flammenschutzmit-
teln in eine Schicht des Mehrschichtverbundes mittels Blas-
formen über zusätzliche Extruder, ähnlich einer Sichtstrei-
fenextrusion und/oder einer sequentiellen Coextrusion er-
folgt.

10

15

20

25

30

35

40

45