

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI 0200985-4 B1**

(22) Data de Depósito: 27/3/2002
(45) Data da Concessão: 2/10/2012
(RPI 2178)



(51) Int.Cl.:
B60K 15/03
B32B 27/32
B32B 27/34
B32B 27/28

(54) Título: **RECIPIENTE DE COMBUSTÍVEL, ASSIM COMO PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DO DITO RECIPIENTE.**

(30) Prioridade Unionista: 27/3/2001 US 09/817.029

(73) Titular(es): Kuraray Co., Ltd.

(72) Inventor(es): Hing-Ta James Chan, Keizo Michihata, Nahoto Hayashi

**RECIPIENTE DE COMBUSTÍVEL, ASSIM COMO PROCESSO PARA A
PRODUÇÃO DO DITO RECIPIENTE**

HISTÓRICO DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

5 A presente invenção se refere a um recipiente para combustível de múltiplas camadas.

Descrição da Técnica Correlata

 Para armazenar hidrocarbonetos, tais como, gasolina, os recipientes plásticos moldados são favoravelmente usados
10 atualmente e um exemplo é um tanque de combustível para automóveis. Para plásticos usados para este fim, polietileno (especialmente polietileno de densidade muito alta) é considerado bom, uma vez que ele é barato e fácil de moldar e possui boa resistência mecânica. Contudo,
15 tanques de combustível de polietileno são conhecidos por ter uma desvantagem de que o vapor ou líquido de gasolina armazenado lá, freqüentemente evapora no ar, através da parede do recipiente de polietileno.

 Para resolver o problema, é revelado um processo para
20 introdução de gás halogênio (por exemplo, flúor, cloro, bromo) ou trióxido de enxofre (SO_3) ao recipiente de polietileno para desta forma halogenar ou sulfonar a superfície interna do recipiente. Para facilitar a halogenação ou sulfonação da superfície interna do
25 recipiente, é revelado um tanque de combustível para automóveis, do qual as seções superior e inferior de uma resina sintética são ligadas sob calor e pressão com um condutor colocado na parte ligada das duas seções e onde o condutor é fundido sob calor à parte ligada das duas seções
30 (Modelo de Utilidade Japonês, aberto ao público, número

62325/1985).

Por outro lado, é revelado um processo para formação de uma estrutura de múltiplas camadas de uma resina de poliamida e resina de polietileno (Patente Japonesa aberta
5 ao público número 134947/1994, USP 5.441.781). É conhecido um processo de formação de uma estrutura de múltiplas camadas de uma resina de copolímero de álcool etileno-vinílico (doravante referido como EVOH) e resina de polietileno (Patente US 5.849.376 e EP 759.359). Também é
10 conhecido um tanque de combustível de múltiplas camadas, com uma camada de barreira direcionada para o interior do mesmo, para aperfeiçoar as propriedades de barreira a gasolina (Patente US 6.033.749, Patente Japonesa aberta ao número 29904/1997, EP 742.096).

15 **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção se refere a um recipiente de combustível formado por ligação das seções superior e inferior, para o que, ambas as seções superior e inferior são feitas por conformação térmica de uma folha de
20 múltiplas camadas que compreende uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de uma poliolefina (B) e da qual a superfície da camada interna extrema é revestida com uma camada de um material de barreira (C).

25 **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

Quando comparados aos recipientes de combustível de metal convencionais, os recipientes de combustível plástico possuem muitas vantagens e estão sendo muito usados atualmente. Os recipientes de plástico são leves e suas
30 formas não são muito limitadas. Portanto, uma de suas

vantagens é que seu volume pode se aumentado, tanto quanto possível, para o espaço onde eles são usados. Outra vantagem é que, quando eles recebem um impacto, eles são deformados e portanto não se rompem.

5 Embora possuindo tais vantagens, os recipientes de combustível de plástico são freqüentemente problemáticos no ponto de suas propriedades de barreira a gás, quando comparados aos recipientes de combustível de metal. Para resolver o problema, os recipientes de combustível de

10 múltiplas camadas de polietileno e EVOH possuindo boas propriedades de barreira a gasolina foram propostos. Suas propriedades de barreira a gasolina são melhores do que as dos recipientes de combustível de plástico convencionais.

Para aperfeiçoar as propriedades de barreira a

15 gasolina e a resistência ao impacto de tais recipientes de combustível de múltiplas camadas de polietileno e EVOH, é revelado um recipiente de combustível (tanque) que compreende uma camada interna (c) de um copolímero de álcool etileno-vinílico intercalada entre camadas (a) de

20 polietileno de alta densidade através de uma camada de resina adesiva (b), e a camada de constituição do mesmo sendo controlada, de modo que a razão de espessura total I, das camadas posicionadas dentro da camada (c) para a espessura total, O, das camadas fora da camada (c), I/O é

25 menor do que 50/50 (Patente US 6.033.749).

A referência à técnica correlata diz eu a constituição da camada de comutação da camada de EVOH (c) para o interior do tanque combustível aperfeiçoa as propriedades de barreira da gasolina e a resistência ao

30 impacto do tanque de combustível, porém diz que a camada de

EVOH (c) não seria a camada interna extrema do tanque de combustível. Com relação a razão para a constituição da camada específica, a referência diz o seguinte: O tanque de combustível é formado em moldagem por extrusão, como de
5 recipientes de combustível de plástico comum, e o processo de formação do mesmo em tal moldagem por extrusão inclui uma etapa de agarre de vedação da extremidade aberta de uma forma por fechamento do molde. Na etapa de agarre, as camadas internas extremas das bordas de extremidade aberta
10 opostas da forma são vedadas para fechar a extremidade aberta da forma. Se a resistência a adesão da parte de agarre da forma fechada for baixa, a resistência ao impacto do tanque de combustível finalmente formado da forma é baixa como um todo. Portanto, a camada interna extrema do
15 tanque de combustível deve ser uma combinação de uma camada de polietileno de alta densidade (a) e a camada de resina adesiva (b).

Diferente do tanque de combustível revelado na referência à técnica correlata, o recipiente de combustível
20 da invenção é formado por ligação das seções superior e inferior, para as quais ambas as seções superior e inferior são feitas por conformação térmica de uma folha de múltiplas camadas que compreende uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de uma
25 poliolefina (B), e da qual a superfície da camada interna extrema é revestida com uma camada de um material de barreira (C).

Uma concretização preferida para produção do recipiente de combustível da invenção inclui a conformação
30 térmica de uma folha de múltiplas camadas que compreende

uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de uma poliolefina (B) em duas seções de múltiplas camadas conformadas termicamente, então revestindo a superfície interna de cada seção com uma
5 camada de um material de barreira (C) e, após isto, vedando por aquecimento as bordas de extremidade aberta das duas seções para completar o recipiente de combustível. Nisto, as bordas de extremidade aberta das duas seções a serem vedadas por aquecimento serão referidas como bordas de
10 extremidade aberta de vedação por aquecimento. No processo de produção do recipiente de combustível, mais preferivelmente, a superfície interna de cada camada múltipla conformada termicamente, exceto a borda de extremidade aberta de vedação por aquecimento da mesma, é
15 revestida com uma camada de um material de barreira (C).

Quando comparado aos recipientes de combustível de plástico convencionais, o recipiente de combustível da invenção possui as seguintes vantagens.

Uma vantagem é que o recipiente de combustível da
20 invenção possui propriedades de barreira a gasolina extremamente boas, como sua superfície interna extrema é revestida com uma camada de um material de barreira (C). Recipientes de combustível de múltiplas camadas convencionais geralmente compreendem uma camada interna de
25 uma resina de barreira e camadas interna e externa de uma poliolefina, onde a camada interna extrema deve ser uma camada de poliolefina, conforme mencionada aqui anteriormente. Portanto, quando elas são enchidas com combustível, a camada de poliolefina interna extrema da
30 mesma é mantida em contato direto com o combustível e é,

portanto, exposta ao combustível por um longo período de tempo. Como resultado, um problema com tais recipientes de combustível convencionais é que a camada de poliolefina interna extrema é freqüentemente intumescida com
5 combustível. Se sua camada de resina interna for intumescida com combustível, os recipientes de combustível usados são difíceis de serem reciclados. A remoção do combustível da camada de resina é cara e isto é um obstáculo a reciclagem dos recipientes de combustível.

10 No recipiente de combustível da invenção, a superfície da camada interna extrema, preferivelmente toda a superfície do mesmo é revestida com um material de barreira (C). Portanto, nisto, a camada de resina interna é protegida de ser mantida em contato direto com o
15 combustível e é portanto extrema e eficazmente impedida de ser intumescida com o combustível.

O recipiente de combustível da invenção é formado por vedação por aquecimento das bordas de extremidade aberta das seções de múltiplas camadas superior e inferior
20 conformadas termicamente. Quando recebem um impacto, os recipientes de combustível de múltiplas camadas comuns que são conformados por vedação por aquecimento das bordas de extremidade abertas das seções de múltiplas camadas superior e inferior conformadas termicamente freqüentemente
25 rompem em sua área vedada por aquecimento. Como uma razão para isto, a parte do lado interno do tanque a ser mantida em contato direto com o combustível na parte vedada por aquecimento da mesma é comparada à parte do lado externa do mesmo salientando-se na direção da espessura da parede, no
30 ponto de diferença no grau de intumescimento com o

combustível, e é entendido que as duas partes na área vedada por aquecimento diferem em grau de intumescimento com combustível, ou seja, o grau de intumescimento com combustível da parte vedada por aquecimento do lado interno do tanque é maior do que o da parte vedada por aquecimento do lado externo do tanque e, como resultado, a área vedada por aquecimento do tanque é prontamente reforçada. O recipiente de combustível da invenção não possui este problema, uma vez que a superfície da parte vedada por aquecimento do lado interno do tanque é revestida com um material de barreira (C). Esta é outra vantagem do recipiente de combustível da invenção.

O processo de revestimento de superfície da camada interna mais extrema do recipiente de combustível da invenção com uma camada de um material de barreira (C) não é especificamente definido. Um processo preferido é um processo de revestimento da solução ou revestimento da emulsão. Para produção do recipiente de combustível da invenção, suas seções superior e inferior são primeiro conformadas, e então elas são ligadas. Portanto, antes delas serem ligadas, a superfície interna das seções superior e inferior é prontamente revestida com um material de barreira (C) em um modo de revestimento de solução ou revestimento de emulsão. Contrário a isto, os recipientes moldados por co-extrusão são quase fechados quando são conformados, e o pós-processamento de sua camada interna mais extrema é muito difícil.

A Patente US 6.033.749 diz que o processo de produção do tanque de combustível da patente inclui, por exemplo, moldagem por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por

injeção. Ela adicionalmente diz que a moldagem por co-extrusão e moldagem por co-injeção são preferidas na produção do tanque de combustível e a moldagem por co-extrusão é a melhor de todas. Contudo, ela não sugere nada
5 além de um tanque de combustível a ser formado por ligação de suas seções superior e inferior, ambas sendo feitas por conformação térmica de uma folha de múltiplas camadas que compreende uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de uma poliolefina (B).

10 O processo para preparação de uma solução do material de barreira (C) a ser aplicado à superfície da camada interna do recipiente de combustível da invenção em um modo de revestimento da solução não é especificamente definido. O material de barreira (C) para uso na invenção é
15 preferivelmente EVOH e uma solução de EVOH pode ser preparada em qualquer processo conhecido, por exemplo, como na Patente US 5.053.257.

O processo para preparação de uma emulsão do material de barreira (C) a ser aplicado à superfície da camada
20 interna do recipiente de combustível em um modo de revestimento de emulsão também não é especificamente definido. O material de barreira (C) para uso na invenção é preferivelmente EVOH, e uma emulsão de EVOH pode ser preparada em qualquer processo conhecido, por exemplo, como
25 na Patente US 5.272.200.

Em vista de sua capacidade de armazenamento e a resistência a flexão de sua película, a emulsão de EVOH para uso na invenção é preferivelmente preparada como se segue: Uma emulsão de EVOH que compreende uma dispersão de
30 EVOH possuindo um teor de etileno de cerca de 20 a 60 moles

porcento e um grau de saponificação de pelo menos 85% é preparada de maneira conhecida e um EVOH diferente possuindo um teor de etileno de cerca de 5 a 15 moles por cento e um grau de saponificação de pelo menos 85% é
5 adicionado à emulsão de EVOH.

O processo de adição de EVOH diferente possuindo um teor de etileno de cerca de 5 a 15 moles por cento e um grau de saponificação de pelo menos 85% para a emulsão de EVOH que compreende uma dispersão de EVOH possuindo um teor de
10 etileno de cerca de 20 a 60 moles por cento e um grau de saponificação de pelo menos 85 moles por cento não é especificamente definido. Neste, EVOH possuindo um teor de etileno de cerca de 20 a 60 moles por cento e um grau de saponificação de pelo menos 85 moles por cento é referido
15 como EVOH (c1), e EVOH possuindo um teor de etileno de cerca de 5 a 15 moles por cento e um grau de saponificação de pelo menos 85% é um EVOH (c2). Por exemplo, EVOH seco (c2) é adicionado à emulsão de EVOH da qual a dispersão é EVOH (c1); ou EVOH (c2) é dissolvido em um solvente misto
20 de água e um álcool (por exemplo, metanol, etanol, propanol) e adicionado à emulsão de EVOH (c1); ou EVOH (c2) é dissolvido em água para preparar sua solução aquosa e a solução aquosa é adicionada à emulsão de EVOH (c1). Ao contrário destes, uma emulsão de EVOH (c1) pode se
25 adicionada ao EVOH seco (c2) ou à uma solução de EVOH (c2).

Destes, é preferido o processo que compreende dissolução de EVOH (c2) em água para preparar sua solução aquosa seguido por adição da solução aquosa a uma emulsão de EVOH da qual a dispersão é EVOH (c1), mais
30 preferivelmente, com agitação da emulsão de EVOH (c1), em

vista de sua simplicidade e da estabilidade de armazenamento da emulsão de EVOH produzida.

Na emulsão de EVOH, a razão de combinação de EVOH (c1) e EVOH (c2) é preferivelmente tal que, a quantidade de EVOH (c2) encontra-se entre 0,05 e 100 partes em peso em relação as 100 partes em peso de EVOH (c1). Mais preferivelmente, o limite inferior da razão de combinação de EVOH (c2) é de pelo menos 0,1 partes em peso em relação a 100 partes em peso de EVOH (c1), mesmo mais preferivelmente de pelo menos 0,5 partes em peso, ainda mais preferivelmente de pelo menos 1 parte em peso, mais preferivelmente pelo menos 5 partes em peso. Também, mais preferivelmente, o limite superior extremo da razão de combinação de EVOH (c2) é de no máximo 90 partes em peso, em relação às 100 partes em peso de EVOH (c1), mesmo mais preferivelmente no máximo 80 partes em peso, ainda mais preferivelmente no máximo 50 partes em peso, mais preferivelmente no máximo 30 partes em peso.

Se a razão de combinação de EVOH (c2) for menor do que 0,05 partes em peso em relação a 100 partes em peso de EVOH (c1), há a possibilidade de que a estabilidade de armazenamento da emulsão de EVOH seja baixa e a resistência a flexão da película de emulsão de EVOH será pior. Por outro lado, se a razão de combinação de EVOH (c2) for maior do que 100 partes em peso em relação as 100 partes em peso de EVOH (c1), há a possibilidade de que a estabilidade de armazenamento da emulsão de EVOH seja também baixa e a resistência a água e as propriedades de barreira da película da emulsão de EVOH serão fracas.

O teor de água da emulsão de EVOH preferivelmente

encontra-se entre 60 e 1.500 partes em peso em relação as 100 partes em peso do total de EVOH (c1) e EVOH (c2). Mais preferivelmente, o limite inferior extremo do teor de água é de pelo menos 70 partes em peso, mais preferivelmente 5 pelo menos 80 partes em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 100 partes em peso. Ainda mais preferivelmente, o limite superior extremo do teor de água é no máximo de 1.000 partes em peso, mesmo mais preferivelmente no máximo 800 partes em peso, ainda mais preferivelmente no máximo 10 600 partes em peso. Se o teor de água for maior do que 1.500 partes em peso, o tempo a ser levado para secagem da emulsão EVOH aplicada aos substratos será longo; e se menor do que 60 partes em peso, a estabilidade de armazenamento da composição aquosa será inferior.

15 EVOH (c2) possui um teor de etileno de cerca de 5 a 15 moles por cento e um grau de saponificação de pelo menos 85% e o limite superior extremo do grau de saponificação do mesmo não é especificamente definido. EVOH (c2) para uso aqui pode ser um grau de saponificação de substancialmente 20 100%, porém o limite superior extremo do grau de saponificação do mesmo é preferivelmente de no máximo 99% em vista da solubilidade do EVOH (c2) em água. Se EVOH (c2) tiver um grau de saponificação superior a 99%, sua cristalinidade aumentará e sua solubilidade em água 25 portanto será inferior e, como resultado, a estabilidade de armazenamento da emulsão de EVOH será fraca.

O processo de aplicação do material de barreira (c) à superfície da camada interna do recipiente de combustível em um modo de revestimento de solução ou revestimento de 30 emulsão não é especificamente definido. Por exemplo,

preferido para o processo é o jateamento de material na direção da superfície interna, através de um cabeçote de fundição ou revestimento por laminação, revestimento por lâmina de ar, revestimento de laminação de gravura, 5 revestimento por laminação de bisturi, revestimento por bisturi, revestimento por fluxo em cortina, aspersão, revestimento de barra de arame, revestimento por barra ou escovação do material sobre a superfície interna ou imersão da superfície interna em uma solução ou emulsão do 10 material.

O recipiente de combustível da invenção é composto de seções superior e inferior, conformadas termicamente de uma folha de múltiplas camadas. Portanto, no caso onde o material de barreira (c) é aplicado à superfície interna de 15 cada seção de múltiplas camadas conformada termicamente em um modo de tal revestimento de solução ou revestimento de emulsão, uma solução ou emulsão do material de barreira (c) é derramada dentro da cavidade de cada uma das seções de múltiplas camadas conformadas termicamente 20 (conseqüentemente, a solução ou emulsão é aplicada à superfície interna de cada uma das seções de múltiplas camadas superior e inferior, conformadas termicamente, que formam o recipiente de combustível, quando elas são ligadas em suas bordas de extremidade aberta), então as duas seções 25 são deixadas como estão por um tempo (o tempo não é especificamente definido, porém preferivelmente encontra-se entre alguns segundos e décimos de segundos) e após isto a solução ou emulsão é removida das duas seções e as duas seções são então secas. Daquela maneira, a superfície 30 interna de cada uma das seções de múltipla camada

conformada termicamente para o recipiente de combustível é revida com uma camada do material de barreira (C). Este processo é especialmente preferido, por ser simples.

Antes de cada superfície interna de cada seção conformada termicamente para formar o recipiente de combustível da invenção ser revestida com o material de barreira (C) em um modo de tal revestimento de solução ou revestimento de emulsão, é desejável que a superfície interna seja submetida ao tratamento de descarga de corona, crepitação, tratamento de alta frequência, chamas, tratamento com cromato, gravação por solvente ou suas combinações. Este é o tratamento básico e melhora a resistência mecânica da película do material de barreira (C) formado na superfície interna assim tratada.

Após a superfície interna de cada seção conformada termicamente para formar o recipiente de combustível ter sido submetida ao tratamento básico, é também desejável que a superfície interna assim tratada seja revestida com um adesivo de revestimento âncora, então seca e após isto revestida com uma solução ou emulsão do material de barreira (C). O revestimento de âncora melhora adicionalmente a resistência mecânica da película do material de barreira (C) formado. O adesivo de revestimento de âncora não é especificamente definido, de modo que ele assegura boa adesão de camada interna. Por exemplo, são empregáveis aqui os adesivos de revestimento de âncora de poliuretano ou poliéster.

O processo de aplicação do adesivo de revestimento de âncora à superfície interna de cada seção conformada termicamente para formar o recipiente de combustível da

invenção não é especificamente definido. Para isto, por exemplo, é empregável o mesmo processo que aquele mencionado anteriormente para o revestimento por solução ou emulsão do material de barreira (C). Em vista de sua
5 simplicidade, o processo de imersão é preferido, como aquele para o material de barreira (C).

O processo de secagem e aquecimento das seções assim revestidas não é especificamente definido. Preferivelmente, as seções revestidas são secas em um modo de tratamento por
10 aquecimento a seco, por exemplo, por exposição dos mesmos aos raios de infravermelho ou de ar quente. A exposição ao infravermelho e a secagem ao ar quente podem ser efetuadas independentemente ou podem ser combinadas.

Preferivelmente, a temperatura para o tratamento de
15 secagem e aquecimento encontra-se entre 30 e 180°C. Mais preferivelmente, seu limite inferior extremo é de 50°C ou maior, mais preferivelmente 80°C ou maior. Também, preferivelmente, o tempo para o tratamento de secagem e aquecimento encontra-se entre 5 segundos e 10 minutos, mais
20 preferivelmente entre 1 e 5 minutos. Durante o tratamento de secagem e aquecimento, a condição pode variar, por exemplo, a temperatura para o tratamento pode ser elevada ou abaixada. Por exemplo, as seções revestidas podem ser tratadas primeiro a uma temperatura baixa e então sua
25 temperatura pode ser gradualmente elevada.

No caso onde a superfície interna de cada seção termicamente conformada para formar o recipiente de combustível da invenção é revestida com o material de barreira (C) em um modo de revestimento por solução ou
30 revestimento por emulsão acima, a espessura da camada

revestida do material de barreira (C) não é especificamente definida. Quando a camada revestida do material de barreira (C) é espessa, as propriedades de barreira a gasolina do recipiente de combustível serão melhores. Contudo, se muito
5 espessa, a camada do material de barreira (C) será prontamente rachada. Em vista do restante das propriedades de barreira a gasolina e a resistência a rachadura da camada, a espessura da camada preferivelmente encontra-se entre 0,1 e 50 μm , mais preferivelmente entre 0,3 e 15 μm ,
10 mesmo mais preferivelmente entre 0,5 e 10 μm , mais preferivelmente entre 0,8 e 6 μm .

Outro processo preferido para revestimento da superfície da camada interna mais extremidade do recipiente de combustível da invenção com uma camada do material de
15 barreira (C) compreende a aspersão do pó de um material de barreira (C) sobre a superfície interna de cada uma das seções superior e inferior conformadas termicamente para formar o recipiente de combustível. Preferivelmente, o pó é aspergido sobre as mesmas de acordo com um processo de
20 revestimento por aspersão em chama, uma vez que o processo é simples e a camada de material de barreira (C) formada pode aderir fortemente à camada de poliolefina interna (B) do recipiente de combustível.

Para revestimento da superfície da camada interna
25 extrema de um recipiente de combustível de múltiplas camadas com uma camada de um material de barreira (C), por exemplo, uma folha de camadas múltiplas a ser conformada termicamente nas seções superior e inferior do recipiente de combustível pode ser formada em um modo de moldagem por
30 co-extrusão de uma resina de barreira (A), uma poliolefina

(B) e um material de barreira (C), de modo que sua camada superior extrema pode ser uma camada de material de barreira (C), e a folha de múltiplas camadas é então conformada termicamente nas seções superior e inferior para um recipiente de combustível de tal modo que a camada do material de barreira (C) pode ser a camada interna extrema de cada seção de múltiplas camadas conformada termicamente. Neste processo, as seções de múltiplas camadas conformadas termicamente são ligadas para construir um recipiente de combustível, do qual a superfície da camada interna extrema é assim revestida com uma camada do material de barreira (C).

Contudo, como comparado com este processo, o processo que nós, os presentes inventores recomendamos aqui, ou seja, o processo de revestir a superfície da camada interna de cada seção conformada termicamente com uma camada de um material de barreira (C) em um modo de revestimento de solução ou emulsão ou em um modo de revestimento de pó tem as vantagens que se seguem.

Uma vantagem é que o material de barreira (C) é impedido de deteriorar por aquecimento e, como resultado, a camada de material de barreira (C) formada exibe boas propriedades de barreira a gasolina. Conforme será mencionado doravante, o material de barreira (C) a ser usado na presente invenção é preferivelmente uma resina de álcool polivinila, tal como, EVOH, uma vez que suas propriedades de barreira a gasolina são boas. Contudo, as resinas de álcool polivinila, tais como EVOH, são freqüentemente deterioradas quando aquecidas por um longo período de tempo em extrusão em presença de oxigênio, e

freqüentemente formam olhos de peixe em suas folhas formadas. Portanto, no processo de co-extrusão comum par formar uma folha de múltiplas camadas possuindo uma camada EVOH externa extrema, a camada de EVOH é freqüentemente
5 deteriorada. Oposto a isto, o processo que nós, os presentes inventores recomendamos aqui, ou seja, o processo de revestimento da superfície da camada interna de cada seção conformada termicamente para o recipiente de combustível com uma camada de material de barreira (C) em
10 um modo de revestimento de solução ou emulsão ou em um modo de revestimento de pó está livre do problema de deterioração de camada.

O recipiente de combustível da invenção é formado por ligação das seções superior e inferior, para o que ambas as
15 seções inferior e superior são feitas por seções conformadas termicamente de folha de múltiplas camadas que compreendem uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de uma poliolefina (B). Isto é portanto referido como um recipiente de combustível
20 de múltiplas camadas conformado termicamente.

Conforme mencionado aqui anteriormente, o material de barreira (C) para uso na invenção é preferivelmente uma resina de álcool polivinila, tal como EVOH. Quando comparado aquela poliolefina (B), o alongamento da resina
25 de álcool polivinila é geralmente baixo. Portanto, no caso onde a folha de múltiplas camadas possuindo uma camada externa extrema de resina de álcool polivinílico é conformada termicamente, a espessura da parede da estrutura conformada termicamente é freqüentemente desigual, uma vez
30 que a camada externa extrema não seria alongada.

Ao contrário disto, o processo que nós, os presentes inventores, recomendamos aqui, ou seja, o processo de revestimento da superfície da camada interna de cada seção conformada termicamente para o recipiente de combustível, com uma camada de um material de barreira (C) em um modo de revestimento de solução ou emulsão ou em um modo de revestimento de pó não possui problemas ou desigualdade de espessura de parede. Isto se deve ao fato de que, no processo preferido da invenção, uma folha de camadas múltiplas que compreende uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de uma poliolefina (B) é conformada termicamente nas seções superior e inferior para o recipiente, e após isto, a superfície interna de cada seção conformada termicamente é revestida com o material de barreira (C). Esta é outra vantagem do processo preferido da invenção.

O recipiente de combustível da invenção é formado por vedação por aquecimento das bordas de extremidade aberta das duas seções de camadas múltiplas conformadas termicamente. As bordas de extremidade aberta das duas seções a serem vedadas por aquecimento serão referidas como bordas de extremidade aberta de vedação por aquecimento.

No caso onde a folha de múltiplas camadas a ser conformada termicamente nas seções superior e inferior para o recipiente de combustível é formada em um modo de moldagem por co-extrusão de uma resina de barreira (A), uma poliolefina (B) e um material de barreira (C), de modo que sua camada extrema superior possa ser uma camada do material de barreira (C), e onde a folha de múltiplas camadas é então conformada termicamente nas duas seções e

as duas seções são ligadas para completar o recipiente de combustível, a camada do material de barreira (C) em uma seção é ligada à camada da mesma na outra seção, nas bordas de extremidade aberta de vedação por aquecimento das duas seções. Neste caso, a resistência à adesão das duas seções ligadas na área vedada por aquecimento é freqüentemente baixa e, como resultado, a resistência ao impacto do recipiente de combustível é freqüentemente baixa como um todo. Este problema é semelhante aquele dos recipientes moldados por co-extrusão possuindo uma camada interna extrema de EVOH onde a resistência a adesão da parte agarre é baixa.

Contrário a isto, o processo que nós, os inventores, recomendamos aqui, ou seja, o processo de revestir a superfície da camada interna de cada seção conformada termicamente com uma camada de um material de barreira (C) em um modo de revestimento de solução ou emulsão ou em um modo de revestimento de pó não possui o problema de fraca resistência de adesão da área vedada por aquecimento das seções ligadas. Isto se deve ao fato de que, no processo preferido da invenção, as bordas de extremidade aberta de vedação por aquecimento das duas seções de múltiplas camadas conformadas termicamente para o recipiente de combustível podem ser impedidas de serem revestidas com uma camada de material de barreira (C) e, portanto, é fácil a redução na resistência de adesão da área vedada por aquecimento das duas seções. Esta é ainda outra vantagem do processo preferido da invenção.

No caso onde um recipiente de combustível de múltiplas camadas conformadas termicamente compreendendo

uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de poliolefina (B) ser produzido, seria empregado o processo de disposição da camada interna de uma resina de barreira (A) para estar mais adjacente à superfície interna do recipiente ou seja, comutando o mesmo para o interior do recipiente, como na Patente US 6.033.749. Quando comparado ao recipiente de combustível produzido de acordo com este processo, o recipiente de combustível da invenção formado por ligação das seções superior e inferior, para o qual as seções superior e inferior são feitas por conformação térmica de uma folha de múltiplas camadas que compreende uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de uma poliolefina (B), e a superfície da camada interna extrema do qual é revestida com uma camada de um material de barreira (C), possui as vantagens que se seguem.

Uma vantagem é que, o recipiente de combustível da invenção pode ser inteiramente reciclado, conforme mencionado aqui anteriormente. Isto deve-se ao fato de que a camada de poliolefina interna extrema (B) do recipiente de combustível da invenção é impedida de ser intumescida com combustível. Além disto, como sua camada interna extrema é feita de um material de barreira (C), o recipiente de combustível da invenção assegura melhores propriedades de barreira de gás.

O recipiente de combustível de camadas múltiplas conformadas termicamente onde a camada de resina de barreira (A) é comutada para o interior do recipiente é problemático, pelo que a resistência a adesão da área vedada por aquecimento do recipiente é freqüentemente

baixa. Ao contrário disto, a resina de barreira de camada interna (A) pode ser disposta no centro da folha de múltiplas camadas a ser conformada termicamente nas seções do recipiente de combustível da invenção. Além disto, 5 conforme mencionado aqui anteriormente, as bordas de extremidade aberta de vedação por aquecimento das duas seções a serem ligadas no recipiente de combustível da invenção podem ser impedidas de serem revestidas com uma camada do material de barreira (C). Portanto, no recipiente 10 de combustível da invenção, a resistência a adesão da área vedada por aquecimento é prontamente impedida de ser abaixada. Conseqüentemente, o recipiente de combustível possui boas propriedades de barreira a gasolina e possui resistência ao impacto aperfeiçoada. Esta é outra vantagem 15 do recipiente de combustível da invenção.

Através de todos estudos feitos em detalhes, nós, os presentes inventores, verificamos que a resistência ao impacto da parte do corpo do recipiente em múltiplas camadas conformado termicamente onde a camada de resina de 20 barreira (A) é comutada para o interior do recipiente é baixa. A referencia mencionada acima, Patente US 6.033.749 diz que o recipiente de combustível do qual a camada de resina de barreira é comutada para o interior do recipiente possui resistência ao impacto aperfeiçoada. Nossos 25 resultados de teste são contrários aos dizeres nesta referência. Embora não claro, uma razão seria em virtude da diferença no processo de produção entre os dois. O recipiente de combustível revelado na referência da Patente US 6.033.749 é produzido em um modo de moldagem por co- 30 extrusão, embora, diferente disto, o recipiente de

combustão da invenção seja formado por ligação conformada termicamente das seções de múltiplas camadas superior e inferior.

5 Outro problema com os recipientes moldados por co-extrusão é que, quando eles recebem um impacto, a maior parte deles rompe em sua parte de agarre antes de seus corpos serem rompidos. Portanto, para aumentar a resistência ao impacto de tais recipientes moldados por co-extrusão, é mais eficaz melhorar a resistência ao impacto
10 da parte de agarre dos recipientes. Conseqüentemente, teriam sido feitos estudos detalhados com relação ao aperfeiçoamento da resistência da parte de corpo dos recipientes moldados por co-extrusão.

 Oposto a isto, a resistência ao impacto da parte
15 vedada por aquecimento dos recipientes de combustível de múltiplas camadas conformados termicamente seria melhorada em algum grau, especificamente por planejamento da constituição da parte selada por aquecimento e especificamente por selecionar-se melhores condições para
20 vedação por aquecimento das seções de múltiplas camadas conformadas termicamente. Conseqüentemente, quando do recebimento de um impacto, a parte de corpo dos recipientes de combustível de múltiplas camadas conformados termicamente freqüentemente racha antes da parte de agarre
25 da mesma ser rompida. Como resultado, tornou-se necessário investigar em detalhes, a resistência ao impacto da parte de corpo dos recipientes de combustível.

 Através de nossos estudos, nós, os presentes inventores, verificamos que a parte de corpo dos
30 recipientes de combustível de múltiplas camadas conformadas

termicamente se rompe, quando recebe um impacto, geralmente na camada interna de uma resina de barreira (A) dos recipientes. De fato, em um teste de queda dos recipientes de combustível de múltiplas camadas conformadas termicamente, que possuem uma camada interna de uma resina de barreira (A) intercalada entre as camadas interna e externa de polietileno de alta densidade através de uma resina adesiva entre as mesmas, de diferentes alturas, a camada de resina de barreira (A) rompeu-se em alguns recipientes embora a parte de corpo dos mesmos não estivesse completamente rachada. A camada de resina rachada (A) nos recipientes testados é confirmada como se segue: Após o teste de queda, os recipientes são todos separados nas seções superior e inferior por corte dos mesmos na parte vedada por aquecimento. As seções assim separadas são processadas com xileno aquecido para desta forma remover a camada interna e a camada de resina adesiva de cada seção e a camada de resina de barreira (A) assim exposta do lado de fora é verificada quanto a sua condição.

No teste de queda, muitos dos recipientes de combustível de múltiplas camadas conformados termicamente dos quais a camada de resina de barreira (A) foi comutada para o interior da mesma foram rompidos na camada de resina de barreira (A), e, além disto, a altura da qual os recipientes de combustível do tipo foram jogados e quebrados era baixa. Embora não clara, a razão será em virtude do impacto aplicado aos recipientes de combustível de múltiplas camadas por jogar os mesmos das mesmas alturas viajará de suas camadas externas na direção das camadas internas e a tensão resultante do impacto será maior em

suas camadas internas. Como resultado, presume-se que, nos recipientes de combustível de múltiplas camadas conformados termicamente, onde a camada de resina de barreira (A) é comutada para o interior dos mesmos, a camada de resina de barreira (A) será prontamente rompida quando eles receberem o impacto.

Além disto, se a camada de resina de barreira (A) não resistente ao impacto for quebrada, todo o corpo dos recipientes será desta forma rompido. Portanto, se a camada de resina de barreira (A) for comutada para o interior dos recipientes, a espessura da camada de resina que sai na parte mais próxima a parte interna dos recipientes será desta forma reduzida e, como resultado, todo o corpo dos recipientes será mais prontamente rompido.

Em oposição aos recipientes de combustível deste tipo, a camada interna extrema do recipiente de combustível da invenção é revestida com uma camada de um material de barreira (C). Portanto, o recipiente de combustível da invenção possui boas propriedades de barreira a gasolina, mesmo quando sua camada de resina de barreira (A) não for comutada para o interior do mesmo. Conseqüentemente, o recipiente de combustível da invenção é resistente ao impacto e possui boas propriedades de barreira a gasolina.

Especificamente, quando o recipiente de combustível for produzido de acordo com o processo que nós, os inventores, recomendamos aqui, ou seja, de acordo com o processo de revestimento da superfície da camada interna de cada seção de múltiplas camadas conformada termicamente para o recipiente com uma camada do material de barreira (C) em um modo de revestimento de solução ou revestimento

de emulsão ou em um modo de revestimento por pó, ele fornece bons resultados.

Especificamente, quando a superfície da camada interna de cada seção de múltiplas camadas conformada termicamente para o recipiente de combustível for revestida com uma camada do material de barreira (C) em um modo de revestimento de solução ou emulsão ou em um modo de revestimento por pó, a camada de material de barreira (C) não é orientada, sendo diferente daquela em uma película de múltiplas camadas formada através de extrusão. Portanto, esmo quando o recipiente da invenção tiver recebido um impacto, o impacto não viaja em uma direção predeterminada apenas e a camada de material de barreira (C) do recipiente de combustível é impedida de rachar. Conseqüentemente, embora ele tenha a camada de material de barreira (C) como sua camada interna extrema, o recipiente de combustível da invenção possui boa resistência ao impacto.

Ainda outra vantagem do processo de revestimento da superfície interna de cada seção de múltiplas camadas conformadas termicamente para o recipiente de combustível com uma camada de material de barreira (C) em um modo de revestimento de solução ou emulsão é que a espessura da camada de material de barreira (C) pode ser reduzida. Especificamente, a espessura da camada de material de barreira (C) pode ser controlada em qualquer maneira desejada por alteração da concentração de resina da solução ou emulsão do material de barreira (C). A redução da espessura da camada de material de barreira (C) traz os méritos de redução dos custos de produção e, mais eficazmente, impede que a camada (C) seja rachada.

No caso onde a superfície interna de cada seção de múltiplas camadas conformada termicamente para o recipiente de combustível é revestida com uma camada do material de barreira (C) em um modo de revestimento por aspersão, é mais preferido o processo de revestimento por aspersão em chama. Sendo diferente do processo de revestimento por solução ou emulsão, não é tão fácil reduzir a espessura da camada do material de barreira (C) no processo de revestimento por aspersão em chama. Com uma pequena pistola de aspersão, a espessura da camada de material de barreira (C) formada de acordo com tal processo de revestimento por aspersão em chama pode ser algo reduzida. Contudo, o uso de uma pequena pistola de aspersão no revestimento da superfície interna de seções de maiores dimensões para recipientes de combustível para automóveis não é econômico.

O processo de revestimento por pó do revestimento da superfície interna das seções de múltiplas camadas conformadas termicamente para recipientes de combustível com uma camada de material de barreira (C) é preferido para o processo de revestimento de solução ou emulsão em alguns pontos. Um deles é que bons solventes para o material de barreira (C) não são sempre fáceis de serem preparados, e é freqüentemente difícil preparar-se soluções ou emulsões do material de barreira (C). Portanto, o tipo de material de barreira (C) utilizável no processo de revestimento por solução ou emulsão será freqüentemente limitado, porém não no processo de revestimento por pó.

A resina utilizável para o material de barreira (C) possuindo boas propriedades de barreira a gasolina geralmente possui um amplo parâmetro de solubilidade.

Concretamente, um exemplo preferido do material de barreira (C) para uso na invenção é EVOH e seu parâmetro de solubilidade (calculado de acordo com a fórmula de Fedor) é geralmente em torno de 11. Por outro lado, o parâmetro de solubilidade do polietileno de alta densidade, que é preferido para as camadas interna e externa do recipiente de combustível de múltiplas camadas conformado termicamente da invenção, geralmente encontra-se entre 6 e 7. Conseqüentemente, a afinidade da resina entre EVOH e polietileno de alta densidade é baixa e quanto os dois são laminados, a capacidade de adesão da camada interna entre os mesmos geralmente será boa. Por exemplo, quando EVOH e polietileno de alta densidade são laminados em um modo de co-extrusão, uma resina adesiva é geralmente disposta entre os mesmos, a fim de impedir que a camada interna descasque dos dois.

Conseqüentemente, quando um substrato de polietileno de alta densidade é revestido com EVOH em um modo de revestimento de solução ou emulsão e a fim de que a camada EVOH seja firmemente aderida ao substrato, é recomendado que o substrato seja primeiro submetido ao tratamento básico, então revestido com um material de revestimento de âncora, seco e após isto revestido com EVOH em um modo de revestimento de solução ou emulsão. Contudo, o pré-tratamento do substrato é problemático e caro.

Através de nossos estudos detalhados, nós, os presente inventores, verificamos que, quando um substrato de uma poliolefina (B) é aspergido com um pó de um material de barreira (C), então a película do material de barreira (C) é firmemente aderida ao substrato de poliolefina (B),

mesmo que o substrato não seja submetido a qualquer tratamento básico específico.

Em uma concretização preferida da invenção, a poliolefina (B) é polietileno de alta densidade e o material de barreira (C) é EVOH. Conforme mencionado aqui anteriormente, quando a camada de polietileno de alta densidade é revestida com EVOH em um modo de revestimento de solução ou emulsão, as duas camadas de polietileno de alta densidade e EVOH nem sempre teriam boa capacidade de aderência de camada interna entre as mesmas, se a camada de polietileno de alta densidade não for submetida a tal tratamento básico específico, problemático. Mesmo se as duas camadas de EVOH e polietileno de alta densidade forem laminadas por fusão em um modo de co-extrusão, elas ainda não teriam capacidade de aderência de camada interna satisfatória entre as mesmas. Oposto a isto, quando um substrato de polietileno de alta densidade é revestido com uma fusão de pó de EVOH de acordo com um processo de revestimento por aspersão em chama, as duas camadas de polietileno de alta densidade e de EVOH exibem eficácia de aderência de camada interna excelente entre as mesmas. Esta é uma verificação surpreendente.

Quando comparado ao processo de revestimento por solução ou emulsão de revestimento da superfície interna de cada seção de múltiplas camadas conformadas termicamente para o recipiente de combustível com uma solução ou emulsão de material de barreira (C), o processo de revestimento com pó por aspersão da mesma com um pó do material de barreira (C) facilita a formação de uma camada espessa do material de barreira (C). Conseqüentemente, onde é desejado que o

recipiente de combustível tenha melhores propriedades de barreira a gasolina, é preferivelmente empregado o processo de revestimento com pó.

5 Também preferivelmente, após a superfície interna de cada seção de múltiplas camadas conformada termicamente para o recipiente de combustível ter sido revestida com uma camada de material de barreira (C), em um modo de revestimento de solução ou emulsão, a parte de cada seção através da qual a permeação de combustível será maior é
10 adicionalmente aspergida com um pó de material de barreira (C). A parte através a qual a permeação de combustão será maior é concretamente a dos cantos do recipiente de combustível e ao redor da parte vedada por aquecimento do mesmo. Contudo, se as bordas de extremidade aberta de
15 vedação por aquecimento das seções de múltiplas camadas conformadas termicamente para o recipiente de combustível forem revestidas com o material de barreira (C), a resistência ao impacto do recipiente de combustível formado por ligação de duas seções será baixa. Portanto, é
20 desejável que as bordas de extremidade aberta de vedação por aquecimento das seções sejam mascaradas em algum processo e a área ao redor da parte assim mascarada seja revestida com o material de barreira (C). O processo de mascaramento não é especificamente definido. Por exemplo,
25 as bordas de extremidade aberta de vedação por aquecimento são cobertas com uma folha de mascaramento (por exemplo, folha de alumínio) ou uma fita de mascaramento adesiva (por exemplo, fita de alumínio adesiva) é passada sobre as bordas de extremidade aberta de vedação por aquecimento.

30 No caso onde a superfície interna de cada seção de

múltiplas camadas conformadas termicamente para o recipiente de combustível for aspergida com um pó do material de barreira (C), a espessura da camada de material de barreira (C) formada não é especificamente definida.

5 Contudo, em vista do restante das propriedades de barreira da gasolina e da resistência ao impacto do recipiente de combustível produzido, a espessura da camada de material de barreira (C) formada em um modo de revestimento de pó preferivelmente encontra-se entre 1 e 500 μm . O limite

10 inferior extremo da espessura da camada de material de barreira (C) está mais preferivelmente entre pelo menos 5 μm , mesmo mais preferivelmente pelo menos 10 μm , ainda mais preferivelmente de pelo menos 20 μm , mais preferivelmente pelo menos de 20 μm e o limite superior extremo da mesma é

15 mais preferivelmente de no máximo 300 μm , mesmo mais preferivelmente no máximo 250 μm . Se a espessura da camada de material de barreira (C) for menor do que 1 μm , as propriedades de barreira do recipiente de combustível serão fracas. Contudo, se for maior do que 500 μm , a camada (C)

20 descascará ou rachará.

No caso onde a superfície interna de cada seção de múltiplas camadas conformada termicamente para o recipiente de combustível ser aspergida com um pó do material de barreira (C), é especialmente preferido para o revestimento

25 um processo de revestimento por aspersão em chama, de modo a garantir resistência de adesão superior da camada de material de barreira (C) formada lá. Embora não clara, a razão pela qual a camada de material de barreira (C) formada de acordo com tal processo de revestimento por

30 aspersão em chama firmemente adere à camada de poliolefina

interna extrema (B) das seções de múltiplas camadas termicamente conformadas para o recipiente de combustível será porque, quando o material de barreira em pó (C) é aspergido através de um bocal sobre a camada de poliolefina (B) juntamente com as chamas, de modo a aderir por fusão ao substrato, a camada de poliolefina (B), a superfície da camada de poliolefina (B) será processada com chamas para, desta forma, melhorar a eficácia da camada interna entre a camada de material de barreira (C) e a camada de poliolefina (B).

No caso onde o material de barreira (C) é aspergido sobre a camada de poliolefina (B) de acordo com um processo de revestimento de aspersão por chama, as partículas do material de barreira em pó (C) a serem aspergidas são preferivelmente partículas de malha 20 a 100 (JISK-8801), ou seja, elas passam através de uma peneira de malha 20, porém não através de uma peneira de malha 100. Mais preferivelmente, elas são partículas de malha 30 a 100. Se uma grande quantidade do pó não passando através de uma peneira de malha 20 for usada em um processo de revestimento por aspersão em chama, o bocal será entupido e a película formada enrugará. Sendo assim, o material de barreira (C) aspergido poderia formar, duramente uma película lisa. Se, por outro lado, uma quantidade maior de pó passando através da peneira de malha 100 for usada aqui, o pó será prontamente queimado pelas chamas e o custo necessário para preparação de tal pó fino aumentará.

Um exemplo preferido do material de barreira (C) para uso na invenção é EVOH. No caso onde o EVOH para o material de barreira (C) é aspergido sobre a camada de poliolefina

(B) de acordo com o processo, sua razão de fluxo de fusão (MFR a 190°C sob uma carga de 2.160 g) preferivelmente encontra-se entre 0,1 e 50 g/10 minutos, mais preferivelmente entre 1 e 40 g/10 minutos, mesmo mais preferivelmente entre 5 e 30 g/10 minutos. Com relação a sua MFR, as amostras possuindo um ponto de fusão ao redor de 190°C ou maior do que 190°C são medidas em temperaturas diferentes, não inferiores a seu ponto de fusão, sob a mesma carga de 2.160 g, e os dados obtidos são colocados em gráfico em um gráfico logarítmico, do qual o eixo horizontal indica a recíproca da temperatura absoluta e o eixo vertical indica o logaritmo de MFR. No gráfico, sua MFR é extrapolada a 190°C. Um ou mais tipos diferentes de tais EVOHs podem ser usados aqui tanto de forma simples quanto combinada.

No caso onde o material de barreira (C) é aspergido de acordo com o processo de revestimento de aspensão por chama, a camada interna da poliolefina (B) de cada seção de múltiplas camadas para o recipiente de combustível é preferivelmente pré-aquecido. O pré-aquecimento da camada de poliolefina (B) adicionalmente melhora a capacidade de adesão da camada interna entre a camada (B) e a camada de material de barreira (C) formada. A temperatura na qual a camada de poliolefina (B) é pré-aquecida não é especificamente definida. Preferivelmente, contudo, a camada de poliolefina (B) é pré-aquecida a temperatura caindo para entre 40 e 160°C, mais preferivelmente entre 80 e 150°C, mesmo mais preferivelmente entre 100 e 150°C.

O processo de pré-aquecimento da camada de poliolefina (B) de cada seção de múltiplas camadas

conformada termicamente para o recipiente de combustível também não é especificamente definido. Em uma concretização, as seções de múltiplas camadas conformadas termicamente para o recipiente de combustível podem ser inteiramente pré-aquecidas todas de uma vez. Em outra concretização, apenas uma parte da superfície de cada seção de múltiplas camadas conformada termicamente a ser revestida com o material de barreira (C) pode ser pré-aquecida. No último processo, o tratamento de pré-aquecimento parcial, seguido por revestimento de aspersão de chama com o material de barreira (C) pode ser repetido para desta forma, revestir inteiramente toda a área destinada com o material de barreira (C). Para recipientes de combustível de tamanho grande, tais como, tanques de combustível para automóveis, muito tempo será despendido para revestir a superfície interna das seções de múltiplas camadas conformadas termicamente com o material de barreira (C) de acordo com o processo de revestimento por aspersão de chama. Em tal caso, se as seções de múltiplas camadas conformadas termicamente são inteiramente pré-aquecidas todas de uma vez, elas serão deformadas, se o tempo de pré-aquecimento for longo. Para tais recipientes de combustível grandes, portanto, o processo de repetir o tratamento de pré-aquecimento parcial, seguido por revestimento de aspersão com chama com o material de barreira (C) é especialmente preferido.

O tratamento de pré-aquecimento também não é especificamente definido. Um exemplo preferido do tratamento é o pré-aquecimento da superfície interna das seções de múltiplas camadas conformadas termicamente para o

recipiente de combustível com chamas. Concretamente, a superfície interna de cada seção de múltipla camada conformada termicamente é pré-aquecida com chamas até uma temperatura desejada e, antes de ser resfriada, ela é
5 revestida com o material de barreira (C) de acordo com um processo de revestimento de aspersão por chama. Para prevenir a superfície pré-aquecida de ser resfriada, um processo preferido compreende primeiro o pré-aquecimento da superfície interna de cada seção de múltiplas camadas
10 conformada termicamente com chamas, até uma temperatura desejada, (nesta etapa, o material de barreira (C) não está ainda aplicado à superfície) e após isto aspergir o material de barreira (C) sobre a superfície quente, pré-aquecida na mesma máquina de acordo com um processo de
15 revestimento por aspersão em chama.

No caso onde o material de barreira (C) é aspergido na superfície interna das seções de múltiplas camadas conformadas termicamente para um processo de revestimento por aspersão em chama, é desejável que a distância entre o
20 bocal e a máquina de revestimento por aspersão em chama (por exemplo, pistola de aspersão) e a superfície a ser revestida com o material de barreira (C) estejam entre 25,4 cm e 76,2 cm, mais preferivelmente entre 38,1 cm e 50,8 cm. Neste caso, será também desejável que a velocidade de
25 percurso do bocal esteja entre 2,54 cm e 10,16 cm por segundo, mais preferivelmente entre 5,08 cm e 7,62 cm por segundo.

A resina de barreira (A) para uso na invenção é preferivelmente uma resina termoplástica através da qual a
30 quantidade de permeação de gasolina é de no máximo 100 g.20

$\mu\text{m}/\text{m}^2$ dia (medida a 40°C e 65% RH). Mais preferivelmente, o limite superior extremo da quantidade de permeação de gasolina através da resina está no máximo a $10 \text{ g.}20 \mu\text{m}/\text{m}^2$ dia, mesmo mais preferivelmente no máximo $1 \text{ g.}20 \mu\text{m}/\text{m}^2$.dia, ainda mais preferivelmente no máximo $0,5 \text{ g.}20 \mu\text{m}/\text{m}^2$.dia, mais preferivelmente no máximo $0,1 \text{ g.}20 \mu\text{m}/\text{m}^2$.dia. A gasolina a ser usada para determinar a quantidade de permeação de gasolina através da resina é uma gasolina modelo de tolueno/isooctano mistos (= 1/1 em volume), que é referida como combustível de referência C.

Também preferivelmente, a resina de barreira (A) para uso aqui é pelo menos uma selecionada do grupo consistindo de copolímeros de álcool etileno-vinílico (EVOH), poliamidas, policetonas alifáticas e poliésteres. Em vista de suas propriedades de barreira a gasolina, o EVOH é mais preferido.

Preferivelmente, o EVOH para o resina de barreira (A) na invenção é uma resina a ser obtida por saponificação de um copolímero de éster etileno-vinílico e seu teor de etileno pode estar entre 5 e 60 % em mol. O limite inferior extremo de teor de etileno da resina é preferivelmente de 15 % em mol, mais preferivelmente pelo menos 25 % em mol, mesmo mais preferivelmente pelo menos 30 % em mol, ainda mais preferivelmente pelo menos 35 % em mol, mais preferivelmente pelo menos 40 % em mol. O limite extremo superior de teor de etileno da resina é preferivelmente no máximo de 55 % em mol, mais preferivelmente no máximo 50 % em mol. A capacidade de moldagem por fusão de EVOH possuindo um teor de etileno inferior a 5 % em mol é fraca. Por outro lado, as propriedades de barreira a gasolina e de

barreira ao oxigênio do EVOH possuindo um teor de etileno maior do que 60 % em mol são fracas.

O grau de saponificação da porção de éster vinílico de EVOH para uso na presente invenção é de pelo menos 85%.
5 Preferivelmente, ele é de pelo menos 90%, mais preferivelmente de pelo menos 95%, mesmo mais preferivelmente pelo menos 98%, mais preferivelmente pelo menos 99%. As propriedades de barreira a gasolina e as propriedades de barreira ao oxigênio e mesmo a estabilidade
10 térmica do EVOH possuindo um grau de saponificação menor do que 85% são fracas.

Um exemplo típico de éster vinílico a ser usado para produzir EVOH é acetato de vinila. Contudo, quaisquer outros ésteres de vinila de ácidos graxos (propionato de
15 vinila, pivalato de vinila, etc.) são também utilizáveis para produzir o mesmo. EVOH pode conter de 0,0002 a 0,2 % em mol de um comonômero, composto de vinilsilano. O composto de vinilsilano inclui, por exemplo, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltri(β -
20 metóxi-etóxi)silano, β -metacriloxipropilmetoxisilano. Destes, os preferidos são viniltrimetoxisilano e viniltriethoxisilano. Não interferindo com o objetivo da invenção, o EVOH pode ser copolimerizado com quaisquer outros comonômeros, por exemplo, propileno, butileno ou
25 ácidos carboxílicos insaturados e seus ésteres, tais como, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metila, (met)acrilato de metila, etc., vinilpirrolidonas tais como, N-vinilpirrolidona, etc.

Também não interferindo com o objetivo da invenção,
30 um composto de boro pode ser adicionado ao EVOH. O composto

de boro inclui ácidos bóricos, boratos, sais de ácidos bóricos, hidretos de boro, etc. Concretamente, ácidos bóricos incluem ácido ortobórico, ácido metabórico, ácido tetrabórico, etc.; boratos incluem borato de trimetila, borato de trietila, etc. e sais de ácidos bóricos incluem sais de metal alcalino e sais de metal alcalino terroso dos ácidos bóricos mencionados acima, bem como, borax, etc. Destes compostos, o ácido ortobórico é o preferido. No caso onde tal composto de boro é adicionado ao EVOH, o teor do composto de boro de EVOH preferivelmente encontra-se entre 20 e 2.000 ppm, mais preferivelmente entre 50 e 1.000 ppm em termos de elemento de boro.

Também, preferivelmente, EVOH para a camada (A) pode conter de 5 a 5.000 ppm, em termos de elemento de metal alcalino de um sal de metal alcalino. Isto adicionalmente melhora a eficácia da camada interna entre a camada de EVOH (A) e as camadas interna e externa da poliolefina (B) do recipiente de combustível da invenção.

Mais preferivelmente, o teor do sal de metal alcalino de EVOH encontra-se entre 20 e 1.000 ppm, mesmo mais preferivelmente entre 30 e 500 ppm, em termos de elemento metálico alcalino. O metal alcalino inclui lítio, sódio, potássio, etc. O sal de metal alcalino inclui sais de mono-metal de ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos e ácidos fosfóricos, bem como complexos de mono-metal, etc. Por exemplo, ele inclui acetato de sódio, acetato de potássio, fosfato de sódio, fosfato de lítio, estearato de sódio, estearato de potássio, etilenodiaminatetracetato de sódio, etc. Destes, os preferidos são acetato de sódio e acetato de potássio.

Em vista da estabilidade térmica, também preferivelmente, EVOH para uso na invenção contém um composto fosfato em uma quantidade de 20 a 500 ppm, mais preferivelmente de 30 a 300 ppm, mais preferivelmente de 50 a 200 ppm, em termos de radical de fosfato.

O tipo de composto fosfato a ser adicionado ao EVOH não é especificamente definido. Isto inclui vários ácidos, tais como, ácido fosfórico, ácido fosforoso, etc. e seus sais. Qualquer fosfato de qualquer tipo de fosfatos primários, fosfatos secundários e fosfatos terciários pode estar no EVOH e seu cátion não é especificamente definido. Os sais de metal alcalino e os sais de metal alcalino terrosos são os preferidos. Acima de tudo, especialmente preferidos para o composto fosfato são dihidrogenfosfato de sódio, dihidrogenfosfato de potássio, hidrogenfosfato de disódio e hidrogenofosfato de dipotássio.

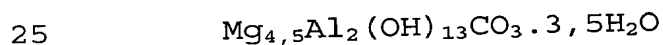
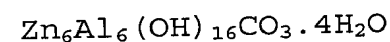
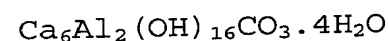
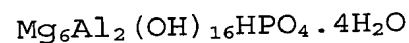
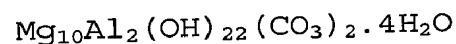
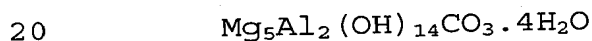
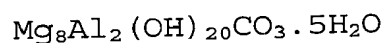
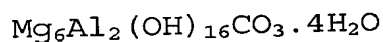
No caso onde a resina de barreira (A) para formar a camada interna do recipiente de combustível de múltiplas camadas da invenção é EVOH, sua razão de fluxo de fusão (MFR, medida a 190°C sob uma carga de 2.160 g) preferivelmente encontra-se entre 0,01 e 100 g/10 min, mais preferivelmente entre 0,05 e 50 g/10 minutos.

Para EVOH possuindo um ponto de fusão de cerca de 190°C ou acima de 190°C, sua MFR é medida sob uma carga de 2.160 g em temperaturas diferentes não inferiores ao seu ponto de fusão. Os dados são colocados em gráficos em um gráfico semi-logarítmico com o eixo geométrico horizontal indicando a recíproca da temperatura absoluta e o eixo geométrico vertical indicando o logaritmo da razão de fluxo de fusão medida, e o valor correspondendo a 190°C é

extrapolado da curva dos dados assim colocados em gráfico. Um tipo de resina EVOH ou dois ou mais tipos diferentes dos mesmos podem ser usados de modo simples ou combinado.

Não interferindo com o objetivo da invenção, quaisquer estabilizadores térmicos, absorventes UV, antioxidantes, corantes, outras resinas (poliamidas, poliolefinas, etc.) e também plastificantes tais como, glicerina, monoestearato de glicerina ou semelhantes podem ser adicionados ao EVOH. A adição de sais de metal de ácidos carboxílicos alifáticos superiores e compostos hidrotalcita ao EVOH é eficaz para prevenir o EVO de ser termicamente degradado.

Exemplos de compostos hidrotalcita utilizáveis aqui são sais duplos de $M_xAl_y(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot nH_2O$ (onde M representa Mg, Ca ou Zn; A representa CO_3 ou HPO_4 ; e x, y, z e n são um inteiro positivo). Exemplos preferidos dos compostos são mencionados abaixo.



Também utilizável aqui é uma solução sólida de hidrotalcita $[Mg_{0,75}Zn_{0,25}]_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,167} \cdot 0,45H_2O$ descrita na Patente Japonesa aberta ao público número 308439/1989 (Patente US 4.954.557).

Sais de metal de ácidos carboxílicos alifáticos

superiores para uso aqui são aqueles de ácidos graxos superiores possuindo de 8 a 22 átomos de carbono. Para aqueles, ácidos graxos superiores possuindo de 8 a 22 átomos de carbono incluem ácido láurico, ácido esteárico, ácido mirístico, etc. Metais incluem sódio, potássio, magnésio, cálcio, zinco, bário, alumínio, etc. Destes, os preferidos são metais alcalino terrosos, tais como, magnésio, cálcio, bário, etc.

O teor de tal sal de metal de um ácido carboxílico alifático superior ou um composto hidrotalcita no EVOH preferivelmente encontra-se entre 0,01 e 3 partes em peso, mais preferivelmente 0,05 e 2,5 partes em peso em relação a 100 partes em peso de EVOH.

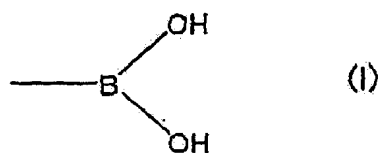
Também preferivelmente, a resina de barreira (A) para o recipiente de combustível da invenção pode ser uma composição de resina compreendendo EVOH e uma poliolefina modificada por ácido borônico. Isto adicionalmente aperfeiçoa a resistência ao impacto do recipiente de combustível. Em vista do equilíbrio das propriedades de barreira da gasolina e da resistência ao impacto do recipiente de combustível, a composição de resina para (A) preferivelmente compreende de 60 a 99% em peso de EVOH e de 1 a 40% em peso da poliolefina modificada com ácido borônico, mais preferivelmente de 70 a 98% em peso de EVOH e de 2 a 30% em peso de uma poliolefina modificada com ácido borônico, mesmo mais preferivelmente de 80 a 98% em peso de EVOH e de 2 a 20% em peso de uma poliolefina modificada com ácido borônico.

A poliolefina modificada por ácido borônico para uso na invenção é uma poliolefina possuindo pelo menos um grupo

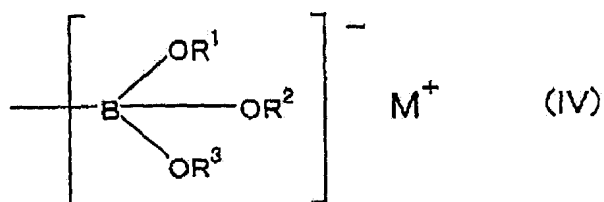
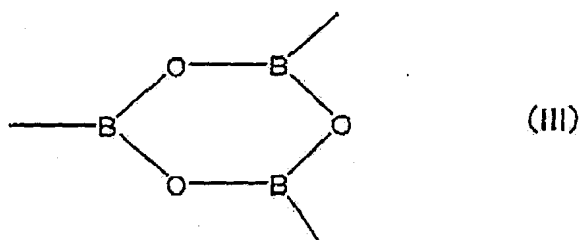
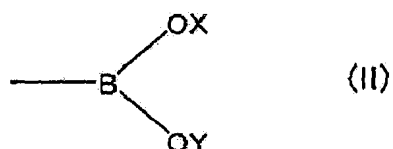
funcional selecionado de grupos de ácido borônico, grupos de ácido borínico e grupos contendo boro capazes de ser convertidos em grupos de ácido borônico ou grupos de ácido borínico, em presença de água.

5 Na poliolefina possuindo pelo menos um grupo funcional selecionado dos grupos de ácido borônico, grupos de ácido borínico e grupos contendo boro, capazes de ser convertidos nos grupos de ácido borônico e ácido borínico em presença de água, que é para emprego na invenção, pelo
10 menos um grupo funcional selecionado dos grupos de ácido borônico, grupos de ácido borínico ou grupos contendo boro capazes de serem convertidos nos grupos de ácido borônico ou borínico, em presença de água é ligado à cadeia principal, a cadeia lateral ou a ligação de boro-carbono
15 através do terminal entre o mesmo. De tais poliolefinas, são preferidas aquelas possuindo um grupo funcional ligado à cadeia lateral ou ao terminal. O terminal inclui um terminal e ambos os terminais do polímero. Em vista de sua capacidade de adesão ao material de barreira (B), são
20 especialmente preferidas as poliolefinas com o grupo funcional ligado à cadeia lateral.

O carbono da ligação de boro-carbono é derivado do polímero de base de poliolefina a ser mencionado abaixo, ou do composto de boro a ser reagido com o polímero de base.
25 Uma concretização preferida da ligação de boro-carbono liga o boro ao grupo alquilenos na cadeia principal, o terminal ou a cadeia lateral do polímero. Grupo de ácido borônico possuindo poliolefinas é preferido para uso na invenção e este será descrito a seguir. O grupo de ácido borônico
30 referido aqui é representado pela fórmula (I) que se segue:



O grupo contendo boro capaz de ser convertido em um grupo de ácido borônico em presença de água (este doravante será referido como grupo contendo boro) pode ser qualquer e todo grupo contendo boro, capaz de ser hidrolizado em presença de água para formar um grupo de ácido borônico da fórmula (I). Exemplos representativos do grupo são grupos de éster boro da fórmula geral (II), grupos de anidrido de ácido borônico da seguinte fórmula geral (III) e grupos de sal de ácido borônico da seguinte fórmula geral (IV):



10 onde X e Y cada um representa um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático (por exemplo, um grupo

alquila ou alquenila linear ou ramificado de 1 a 20 átomos de carbono), um grupo de hidrocarboneto alicíclico (por exemplo, um grupo cicloalquila, um grupo cicloalquenila) ou um grupo de hidrocarboneto aromático (por exemplo, um grupo fenila, um grupo bifenila); X e Y podem ser os mesmos ou diferentes, e X e Y podem ser ligados um ao outro, porém X e Y não devem ser átomos de hidrogênio ao mesmo tempo; R^1 , R^2 e R^3 cada um representa um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático, um grupo hidrocarboneto alicíclico ou um grupo hidrocarboneto aromático, como X e Y e R^1 , R^2 e R^3 podem ser os mesmos ou diferentes; M representa um metal alcalino ou um metal alcalino terroso; e os grupos X, Y, R^1 , R^2 e R^3 podem ter quaisquer dos grupos, tais como, grupo carboxila, um átomo de hidrogênio, etc.

Exemplos específicos dos grupos das fórmulas (II) a (IV) são grupos de éster de ácido borônico, tais como, grupo de boronato de dimetila, um grupo boronato de dietila, um grupo boronato de dipropila, um grupo de boronato de diisopropila, um grupo de boronato de dibutila, um grupo boronato de dihexila, um grupo boronato de dicitclohexila, um grupo boronato de etileno glicol, um grupo boronato de propileno glicol (grupo de boronato de 1,2-propanodiol, grupo de boronato de 1,3-propanodiol), um grupo boronato de trimetileno glicol, um grupo de boronato de neopentil glicol, um grupo de boronato de catecol, um grupo de boronato de glicerina, um grupo de boronato de trimetiloletano, etc.; grupos anidrido de ácido borônico; grupos de sal de metal alcalino de ácido borônico, grupos de sal de metal alcalino terroso de ácido borônico, etc. O

grupo contendo boro capaz de ser convertido no grupo de ácido borônico ou um grupo de ácido borínico em presença de água indica um grupo capaz de ser convertido no grupo de ácido borônico ou um grupo de ácido borínico quando a poliolefina contendo o mesmo é hidrolizada em água ou em um líquido misturado compreendendo água e um solvente orgânico (tolueno, xileno, acetona, etc.) e uma temperatura de reação que se encontra entre 25°C e 150°C e por um tempo de reação que encontra-se entre 10 minutos e 2 horas.

10 O teor do grupo funcional do polímero não é especialmente definido, porém, preferivelmente, encontra-se entre 0,0001 e 1 meq/g (miliequivalentes/g), mais preferivelmente entre 0,001 e 0,1 meq/g.

O polímero de base da poliolefina que possui grupo contendo boro é um polímero de monômeros de olefina tipicamente de alfa-olefinas, tais como, etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 3-metilpenteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc.

O polímero de base é um polímero de um, três ou mais de tais monômeros. Para o polímero de base, são especialmente preferidos os polímeros etilênicos {polietileno de densidade muito baixa, polietileno de baixa densidade, polietileno de densidade média, polietileno de alta densidade, polietileno de densidade baixa linear, copolímeros de etileno-acetato de vinila, copolímeros de etileno-acrilato, sais metálicos de copolímeros de etileno-ácido acrílico (ionômeros Na, K, Zn), copolímeros de etileno-propileno}.

É descrito um processo típico para produção de polímeros de olefina para uso na invenção, que possuem um

grupo de ácido borônico ou um grupo contendo boro. Polímeros de olefina possuindo um grupo de ácido borônico ou um grupo contendo boro capazes de ser convertidos em um grupo de ácido borônico, em presença de água podem ser

5 obtidos por reação de um polímero de olefina possuindo dupla ligação de carbono-carbono com um complexo de borano e um borato de trialquila em uma atmosfera de nitrogênio para fornecer um grupo borato de dialquila possuindo

10 polímero de olefina, seguido por reação adicional do polímero resultante com água ou um álcool. No caso onde um polímero de olefina possuindo uma ligação dupla no terminal é processado de acordo com o processo, o polímero de olefina resultante tem um grupo ácido borônico ou um grupo contendo boro capaz de ser convertido em um grupo de ácido

15 borônico em presença de água, no terminal. Por outro lado, no caso onde o polímero de olefina possuindo uma ligação dupla na cadeia lateral ou na cadeia principal é processado de acordo com a invenção, o polímero de olefina resultante terá um grupo de ácido borônico ou um grupo contendo boro

20 capaz de ser convertido no grupo de ácido borônico em presença de água, na cadeia lateral.

Processos típicos para produzir de polímero de olefina possuindo ligação dupla de partida são (1) um processo de utilização de ligação dupla estando presente em

25 uma quantidade pequena no terminal de um polímero de olefina comum; (2) um processo de pirolização de um polímero de olefina comum em ausência de oxigênio para fornecer um polímero de olefina possuindo uma ligação dupla no terminal; e (3) processo de copolimerização de um

30 monômero de olefina e um polímero diênico para fornecer um

copolímero de monômero de olefina e o monômero diênico. Para (1), utilizável em qualquer processo conhecido de produção de polímeros de olefina comum, onde, contudo, preferivelmente é usado um catalisador de polimerização de metaloceno e hidrogênio servindo como um agente de transferência de cadeia não é usado (por exemplo, DE 4.030.399). Em (2) um polímero de olefina é pirolizado em ausência de oxigênio, por exemplo, em uma atmosfera de nitrogênio ou em vácuo alto a uma temperatura entre 300°C e 500°C em uma maneira comum (por exemplo, Patente US 2.835.659, 3.087.922). Para (3), é utilizável um processo para produção de copolímeros de olefina-dieno em presença de um catalisador Ziegler conhecido (por exemplo, Patente Japonesa aberta ao número 44281/1975, DE 3.021.273).

Começando dos polímeros de olefina possuindo ligação dupla produzidos nos processos mencionados acima (1) e (2) são obtidas poliolefinas possuindo, pelo menos, um grupo funcional selecionado dos grupos de ácido borônico, grupos de ácido borínico e grupos contendo boro capazes de ser convertidos em grupos de ácido borônico ou grupos de ácido borínico em presença de água, no término. Partindo dos polímeros de olefina possuindo ligação dupla produzidos no processo (3) são obtidas poliolefinas possuindo o grupo funcional na cadeia lateral.

Exemplos preferidos de complexo de borano são complexo de borano-tetahidrofurano, complexo de borano-dimetilsulfeto, complexo de borano-piridina, complexo de borano-trimetilamina, borano-trietilamina, etc. Destes, os mais preferidos são complexo de borano-trietilamina e complexo borano-trietilamina. A quantidade de complexo de

borano a ser aplicada ao polímero de olefina preferivelmente encontra-se entre 1/3 equivalentes e 10 equivalentes à ligação dupla do polímero. Exemplos preferidos de boratos de trialquila são ésteres de alquila inferiores de ácido bórico, tais como, borato de trimetila, borato de trietila, borato de tripropila, borato de tributila. A quantidade de borato de trialquila a ser aplicada ao polímero de olefina preferivelmente encontra-se entre 1 e 100 equivalentes à ligação dupla do polímero. O solvente não é necessariamente usado para a reação, porém quando é usado, preferivelmente um solvente de hidrocarboneto saturado, tal como, hexano, heptano, octano, decano, dodecano, ciclohexano, etilciclohexano, decalina, etc.

Para a reação de introdução um grupo de boronato de dialquila em polímeros de olefina, a temperatura preferivelmente encontra-se entre 25°C e 300°C, mais preferivelmente entre 100 e 250°C; e o tempo preferivelmente encontra-se entre 1 minuto e 10 horas, mais preferivelmente entre 5 minutos e 5 horas.

Para a reação do grupo de boronato de dialquila possuindo polímero de olefina com água ou um álcool, é geralmente usado um solvente orgânico, tal como, tolueno, xileno, acetona, acetato de etila, etc. Em tal solvente de reação, o polímero de olefina é reagido com uma quantidade excessiva de 1 a 100 equivalentes ou mais para o grupo boronato no polímero, de água ou um álcool, tal como, metanol, etanol, butanol ou semelhante ou um poliálcool tal como um etileno-glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentil glicol, glicerina, trimetiloetano,

pentaeritritol, dipentaeritritol ou semelhante, em uma temperatura encontrando-se entre 25°C e 150°C por 1 minuto a 1 dia ou mais. Dos grupos funcionais mencionados acima, o grupo contendo boro capaz de ser convertido em um grupo de ácido borônico indica um grupo capaz de ser convertido no grupo de ácido borônico quando o polímero tendo sido hidrolizado em água ou em um solvente misto de água e um solvente orgânico (tolueno, xileno, acetona, etc.) por um período de tempo de reação entre 10 minutos e 2 horas em uma temperatura de reação encontrando-se entre 25°C e 150°C.

Poliâmidas utilizáveis aqui para o resina de barreira (A) são polímeros de ligação de amido, incluindo, por exemplo, homopolímeros, tais como, policrapramida (nylon-6), poliundecacanamida (nylon-11), poliaurilactama (nylon-12), adipamida de polihexametileno (nylon-6,6), sebacamida de polihexametileno (nylon-6,12); copolímero de caprolactama/laurilactama (nylon-6/12), polímero de caprolactama/ácido aminoundecanóico (nylon-6/11), polímero de caprolactama/ácido ω -aminononanóico (nylon-6,9), copolímero de caprolactama/adipato de hexametilenodiamônio (nailon-6/6,6), copolímero de caprolactama/adipato de hexametilenodiamônio/sebacato de hexametilenodiamônio (nylon-6/6,6/6,12); náilons aromáticos, tais como, copolímero de ácido adípico/metaxilenodiamina (doravante referido como MXD-6), copolímero de hexametilenodiamina/ácido m,p-ftálico, etc. Uma ou mais destas poliamidas são utilizáveis aqui, tanto sozinhas quanto combinadas.

Destas poliamidas, as preferidas são nylon-6 e nylon-

12 como possuindo boas propriedades de barreira a gasolina. Em vista destas propriedades de barreira ao oxigênio, é preferido o copolímero de ácido adípico/metaxilenodiamina (MXD-6).

5 Policetonas alifáticas utilizáveis como resina de barreira (A) na invenção são copolímeros de monóxido-etileno, que são obtidos por copolimerização de monóxido de carbono e etileno ou por copolimerização essencialmente de monóxido de carbono e etileno ou por copolimerização
10 essencialmente de monóxido de carbono e etileno com outros compostos insaturados exceto etileno. Os compostos insaturados exceto etileno incluem alfa-olefinas possuindo pelo menos 3 átomos de carbono, estirenos, dienos, ésteres de vinila, carboxilatos alifáticos insaturados, etc. Os
15 copolímeros podem ser copolímeros aleatórios ou alternados. Copolímeros alternados possuindo um grau maior de cristalinidade são preferidos, em vista de suas propriedades de barreira.

 São mais preferidos os copolímeros alternados
20 contendo um terceiro componente além do monóxido de carbono e etileno, uma vez que seu ponto de fusão é baixo e, portanto, sua capacidade de estabilidade em fusão é boa. Alfa-olefinas são preferidas para o comonômero incluindo, por exemplo, propileno, buteno-1, isobuteno, penteno-1, 4-
25 metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, octeno-1, dodeceno-1, etc. Mais preferidas são as alfa-olefinas possuindo de 3 a 8 átomos de carbono e, mesmo mais preferido é o propileno. A quantidade de comonômero de alfa-olefina preferivelmente encontra-se entre 0,5 e 7% em peso da policetona,
30 garantindo boa cristalinidade do polímero. Outra vantagem

da policetona cujo teor de comonomero encontra-se entre a faixa definida, é a boa capacidade de revestimento de seu pó fundido.

Para os outros comonomeros, os dienos possuem
5 preferivelmente de 4 a 12 átomos de carbono, incluindo, butadieno, isopreno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, etc. Ésteres de vinila incluem acetato de vinila, propionato de vinila, pivalato de vinila, etc. Ácidos carboxílicos insaturados alifáticos e seus sais e
10 ésteres incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, anidrido maleico, ácido maleico, ácido itacônico, acrilatos, metacrilatos, monomaleatos, dimaleatos, monofumaratos, difumaratos, monoitaconatos, ditaconatos (estes ésteres podem ser ésteres de alquila, tais como, ésteres de metila,
15 ésteres de etila, etc.), sais de ácido acrílico, sais de ácido maleico, sais de ácido itacônico (estes sais podem ser sais de metal mono ou divalentes). Não apenas um, porém também dois ou mais destes comonomeros podem ser usados na preparação de copolímeros, tanto de forma simples ou
20 combinada.

Policetonas para uso aqui podem ser produzidas de qualquer processo conhecido, por exemplo, de acordo com os processos descritos na Patente US 2.495.286 e Patente Japonesa aberta ao público números 128690/1978,
25 197427/1984, 91226/1986, 232434/1987, 53332/1987, 3025/1988, 105031/1988, 15473/1988, 149829/1989, 201333/1989, 67319/1990, etc., porém não estão limitadas as mesmas.

Preferivelmente, a razão de fluxo de fusão (MFR, a
30 230°C sob uma carga de 2.160 g) de policetona para uso na

invenção encontra-se entre 0,01 e 50 g/10 minutos, mais preferivelmente entre 0,1 e 30 g/10 minutos. A policetona possui boa capacidade de fluidez, à medida que sua MFR encontra-se dentro da faixa definida, sendo boa a
5 capacidade de revestimento do pó de fundido de policetona.

A poliolefina (B) para uso na invenção é, preferivelmente, qualquer um dos homopolímeros de olefina ou copolímeros, tais como polietileno de baixa densidade linear, polietileno de baixa densidade, polietileno de
10 média densidade, polietileno de alta densidade, copolímeros de etileno-acetato de vinila, copolímeros de etileno-propileno, polipropileno, copolímeros de propileno-alfa-olefina (nos quais a alfa-olefina possui de 4 a 20 átomos de carbono), polibuteno, polipenteno, etc.; poliolefinas
15 modificadas com ácido carboxílico, poliolefinas modificadas com ácido borônico, etc. Destes, especialmente preferida para a poliolefina (B) é o polietileno de alta densidade em vista de sua rigidez, resistência ao impacto, capacidade de moldagem e resistência a gasolina. A densidade do
20 polietileno de alta densidade para uso aqui preferivelmente encontra-se entre 0,95 e 0,98 g/cm³, mais preferivelmente entre 0,96 e 0,98 g/cm³.

No caso onde a superfície da camada interna extrema do recipiente de combustível da invenção é revestida com o
25 material de barreira (C) em um modo de revestimento de solução ou emulsão, a poliolefina (B) que forma a camada interna extrema do recipiente de combustível é preferivelmente uma poliolefina modificada por ácido borônico, mais preferivelmente uma composição de resina
30 compreendendo polietileno de alta densidade e uma

poliolefina modificada por ácido borônico.

Um tipo de recipiente de combustível do qual a camada interna extrema de poliolefina (B) é substancialmente um polietileno de alta densidade sozinho é comparado a outro

5 tipo do qual a camada interna extrema de poliolefina é de uma composição de resina compreendendo polietileno de alta densidade e uma poliolefina modificada por ácido borônico. O primeiro no qual a poliolefina (B) é substancialmente polietileno de alta densidade sozinho é melhor do que o

10 último, em razão de sua rigidez, resistência ao impacto, capacidade de conformação e resistência a gasolina. Contudo, quanto a superfície da camada interna extrema do polietileno de alta densidade sozinho das seções de múltiplas camadas conformadas termicamente para o primeiro

15 tipo de recipiente de combustível é revestida com uma camada de material de barreira (C), em um modo de revestimento de solução ou emulsão, o processo preferido para o revestimento compreende primeiro submeter a superfície ao tratamento básico, então revestindo a mesma

20 com um material de revestimento de âncora, secando a mesma e finalmente revestindo a mesma com o material de barreira (C), em um modo de revestimento de solução ou emulsão, para garantir boa adesão da camada de material de barreira (por exemplo, camada de EVOH) para a camada de polietileno de

25 alta densidade, conforme mencionado acima. Contudo, a etapa de pré-tratamento do processo é problemática e custosa.

Por outro lado, surpreendentemente, no último tipo de recipiente de combustível onde a poliolefina (B) para a camada interna extrema é uma composição de resina

30 compreendendo polietileno de alta densidade e poliolefina

modificada por ácido borônico, a camada do material de barreira (C) formada em um modo de revestimento de solução ou emulsão na camada interna extrema da composição de resina firmemente adere à camada interna extrema, mesmo que
5 a superfície da camada interna extrema não seja submetida ao pré-tratamento básico complicado, seguido por revestimento adicional com um material de revestimento de âncora e secagem do mesmo. Conseqüentemente, o pré-tratamento complicado no processo de produção do último
10 tipo de recipiente de combustível pode ser omitido e os custos de produção do recipiente de combustível do tipo são muito reduzidos.

No caso onde a poliolefina (B) para formar a camada interna extrema do recipiente de combustível é uma
15 composição de resina compreendendo polietileno de alta densidade e uma poliolefina modificada por ácido borônico, a composição de resina preferivelmente compreende de 50 a 99% em peso de polietileno de alta densidade e de 1 a 50% em peso de uma poliolefina modificada por ácido borônico,
20 mais preferivelmente de 60 a 95% em peso de polietileno de alta densidade e de 5 a 40% em peso de uma poliolefina modificada com ácido borônico, mesmo mais preferivelmente de 60 a 90% em peso de polietileno de alta densidade e de 10 a 40% em peso de uma poliolefina modificada por ácido
25 borônico.

Se o teor de poliolefina modificada por ácido borônico da composição de resina for melhor do que 1% em peso, ou se o teor de polietileno de alta densidade do mesmo for maior do que 99% em peso, a resistência de adesão
30 da camada do material de barreira (C) para a camada (B) da

composição de resina será inferior. Se, por outro lado, o teor de polietileno de alta densidade da composição de resina for menor do que 50% em peso, ou se o teor de poliolefina modificada por ácido borônico do mesmo for maior do que 50% em peso, a resistência mecânica do recipiente de combustível possuindo a camada (B) da composição de resina será baixo.

O limite inferior extremo da razão de fluxo de fusão (MFR, medida a 190°C sob uma carga de 2.160 g) da poliolefina (B) para uso na invenção é de pelo menos 0,01 g/10 minutos, mais preferivelmente pelo menos 0,05 g/10 minutos, mesmo mais preferivelmente pelo menos 0,1 g/10 minutos. O limite superior extremo de MFR da poliolefina (B) é preferivelmente no máximo de 50 g/10 minutos, mais preferivelmente no máximo 30 g/10 minutos, mais preferivelmente no máximo 10 g/10 minutos.

O material de barreira (C) para uso na invenção é preferivelmente uma resina termoplástica possuindo uma razão de permeação a gasolina de no máximo 400 g.20 $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}$ (medida a 40°C e 65% RH). Se esta razão de permeação a gasolina for superior a 400 g.20 $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}$ (medida a 40°C e 65% RH), a resina será inapropriada para o material de barreira. Mais preferivelmente, a razão de permeação a gasolina do material de barreira (C) é de no máximo 100 g.20 $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}$ (medida a 40°C e 65% RH), mesmo mais preferivelmente no máximo 50 g. 20 $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}$ (medida a 40°C e 65% RH), ainda mais preferivelmente no máximo 10 g. 20 $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}$ (medida a 40°C e 65% RH), mais preferivelmente no máximo 1 g. 20 $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}$ (medida a 40°C e 65% RH).

Também preferivelmente, o material de barreira (C)

para uso aqui é pelo menos um selecionado do grupo consistindo de copolímeros de etileno- álcool vinílico (EVOH), poliamidas, policetonas alifáticas cloreto de polivinilideno, fluoreto de polivinilideno e poliésteres.

5 OS EVOH, as poliamidas e as policetonas alifáticas utilizados como material de barreira (C) podem ser os mesmos que os utilizados para a barreira de resina (A) anteriormente mencionado. Em vista de suas propriedades de barreira a gasolina, os materiais de barreira (C)
10 preferidos são poliamidas, poliésteres e EVOH e mais preferido é o EVOH.

O recipiente de combustível da invenção é formado por ligação das seções superior e inferior, para o que ambas as seções superior e inferior são feitas por conformação
15 térmica de uma folha de múltiplas camadas que compreende uma camada interna da resina de barreira (A) e camadas interna e externa da poliolefina (B).

O processo de conformação térmica da folha de múltiplas camadas nas seções superior e inferior para o
20 recipiente de combustível da invenção não é especificamente definido. De qualquer modo geralmente empregado no campo das poliolefinas, a folha de múltiplas camadas é primeiro preparada e ela é conformada termicamente nas seções superior e inferior para recipientes de combustível. Para
25 preparação da folha de múltiplas camadas, por exemplo, é empregada qualquer co-extrusão de moldagem de matriz em T, ou laminação a seco. Especificamente, é preferido para isto a co-extrusão. A poliolefina (B) para formar as camadas interna e externa do recipiente de combustível da invenção
30 é preferivelmente polietileno de alta densidade. No caso

onde a folha de múltiplas camadas é preparada através de co-extrusão e onde polietileno de alta densidade é usado para a poliolefina (B), a camada interna da resina de barreira (A) é preferivelmente intercalada entre as camadas interna e externa do polietileno de alta densidade, através de uma resina adesiva entre as mesmas.

Naquele caso, a resina adesiva preferivelmente compreende uma poliolefina modificada por ácido carboxílico. A poliolefina modificada de ácido carboxílico para uso na invenção é um copolímero compreendendo uma olefina, especialmente uma alfa-olefina e pelo menos um comonômero selecionado de um grupo consistindo de ácidos carboxílicos insaturados, carboxilatos insaturados e anidridos de ácido carboxílico insaturado e inclui poliolefinas possuindo um grupo carboxila na molécula e aqueles os quais todo ou parte do grupo carboxila forma um sal de metal. A poliolefina de base da poliolefina modificada com ácido carboxílico pode ser qualquer tipo de poliolefinas e seus exemplos preferidos são polietileno (por exemplo, polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), etc.), polipropileno, copolímeros de propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, etc.

Os ácidos carboxílicos insaturados incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, maleato de monometila, maleato de monoetila, ácido itacônico, etc.; e é especialmente preferido o ácido acrílico ou ácido metacrílico. O teor do ácido carboxílico insaturado da poliolefina modificada preferivelmente encontra-se entre

0,5 e 20 % em mol, mais preferivelmente entre 2 e 15 % em mol, mesmo mais preferivelmente entre 3 e 12 % em mol.

Exemplos de anidridos de ácido carboxílico insaturado são anidrido itacônico, anidrido maleico, etc.

5 Especialmente preferido é o anidrido maleico. O teor de anidrido de ácido carboxílico insaturado da poliolefina modificada preferivelmente encontra-se entre 0,0001 e 5 % em mol, mais preferivelmente entre 0,0005 e 3 % em mol, mesmo mais preferivelmente entre 0,001 e 1 % em mol.

10 Exemplos de outros monômeros que podem também ser incluídos como componentes de copolímero na poliolefina modificada por ácido carboxílico são ésteres de vinila, tais como, acetato de vinila e propionato de vinila; ésteres carboxílicos insaturados, tais como, acrilato de
15 metila, acrilato de etila, acrilato de isopropila, acrilato de isobutila, acrilato de n-butila, acrilato de 2-etilhexila, metacrilato de metila, metacrilato de isobutila, maleato de dietila, etc., e monóxido de carbono.

O íon metálico do sal de metal da poliolefina
20 modificada por ácido carboxílico inclui, por exemplo, metais alcalinos, tais como, lítio, sódio, potássio, etc.; metais alcalino terrosos, tais como, magnésio, cálcio, etc.; metais de transição, tais como, zinco, etc. O grau de neutralização do sal de metal da poliolefina modificada por
25 ácido carboxílico pode ser de até 100%, porém é preferivelmente no máximo de 90%, mais preferivelmente no máximo 70%. O limite inferior extremo do grau de neutralização geralmente será de pelo menos 5%, porém preferivelmente pelo menos 10%, mais preferivelmente pelo
30 menos 30%.

Das poliolefinas modificadas por ácido carboxílico mencionadas acima, as preferidos são os polímeros de etileno-ácido metacrílico (EMAA), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EEA), copolímeros de etileno-metacrilato de metila (EMMA), polietilenos modificados de anidrido maléico, polipropilenos modificados de anidrido maleico e seus sais metálicos, em vista de sua capacidade de adesão ao material de barreira (B). Especialmente preferidos são copolímeros de etileno-ácido metacrílico (EMAA) e seus sais metálicos.

Preferivelmente, o limite inferior extremo da razão de fluxo de fusão (MFR, a 190°C sob uma carga de 2.160 g) da poliolefina modificada por ácido carboxílico para uso na invenção é 0,01 g/10 minutos, mais preferivelmente pelo menos 0,05 g/10 minutos, mesmo mais preferivelmente pelo menos 0,1 g/10 minutos. O limite superior extremo de MFR do mesmo é preferivelmente no máximo de 50 g/10 minutos, mais preferivelmente no máximo 30 g/10 minutos, mais preferivelmente no máximo 10 g/10 minutos. Estas poliolefinas modificadas por ácido carboxílico podem ser usadas tanto de forma simples quanto combinada à mistura de dois ou mais dos mesmos.

Conformação térmica referida aqui significa indicar uma técnica de amolecimento de uma folha sob aquecimento, seguido por conformação da mesma em artigos conformados em um molde. Os moldes preferidos de conformação térmica aqui são formação de vácuo ou formação de pressão em um molde opcionalmente ajudado com um tampão para, desta forma, fazer uma folha conformada de acordo com a forma do molde (por exemplo, conformação linear, conformação em pregas,

conformação com deslizamento de ar, conformação de retorno, conformação ajudada por tampão) e conformação por prensagem. As condições de conformação térmica incluindo temperatura, grau de vácuo, grau de pressão e velocidade
5 podem ser apropriadamente determinadas, dependendo da forma do tampão utilizado, a forma do molde e as propriedades da folha a ser conformada termicamente.

A temperatura na qual a folha de múltiplas camadas é conformada termicamente não é especificamente definida e
10 pode ser suficiente para amolecer as resinas que constituem a folha. A faixa de temperatura preferida para a conformação térmica varia, dependendo da constituição da folha de múltiplas camadas.

Por exemplo, quando a folha de múltiplas camadas é
15 conformada termicamente, é desejável que a temperatura não seja tão alta que a folha seja fundida ou a superfície bruta da superfície de metal da placa aquecedora usada seja transferida para a folha, a uma temperatura tão alta, porém, não seja tão baixa, que a folha não possa ser bem
20 conformada em tal temperatura baixa. Concretamente, é desejável que a temperatura de conformação térmica encontre-se entre 130 e 200°C, mais preferivelmente entre 135 e 195°C, mesmo mais preferivelmente entre 140 e 190°C.

Para facilitar a operação de conformação térmica, é
25 desejável que a folha de múltiplas camadas seja conformada termicamente sob condição controlada, sob o que a borda de extremidade aberta de vedação por aquecimento da estrutura conformada termicamente seja grande em algum grau. Após ter sido assim conformada termicamente, a parte desnecessária
30 da estrutura conformada termicamente pode ser cortada com

um cortador. A etapa de corte da parte desnecessária é referida como apartamento; e a parte cortada é referida como aparta.

As seções de múltiplas camadas conformadas termicamente superior e inferior são ligadas por vedação por aquecimento às bordas de extremidade aberta das duas seções para completar o recipiente de combustível da invenção. Uma concretização preferida do processo de produção do recipiente de combustível da invenção compreende o revestimento da superfície interna de cada seção de múltiplas camadas conformada termicamente com o material de barreira (C) em um modo de revestimento de solução ou emulsão ou em um modo de revestimento de pó e, após isto, vedação por aquecimento das bordas de extremidade aberta das duas seções para completar um recipiente de combustível.

Ambas as seções conformadas termicamente superior e inferior para o recipiente de combustível da invenção são de uma folha de múltiplas camadas compreendendo uma camada interna da resina de barreira (A) e camadas interna e externa de poliolefina (B). As concretizações preferidas da constituição de camada da folha de múltiplas camadas são HDPE/AD/A/AD/HDPE, HDPE/AD/A/AD/REG e HDPE/AD/A/AD/REG/HDPE. Nestas, A indica uma camada de resina de barreira; HDPE indica uma camada de polietileno de alta densidade; AD indica uma camada de resina adesiva e REG indica uma camada de reagrupamento de aparas ou sucata recicladas no processo de conformação térmica. Contudo, a constituição da camada de folha de múltiplas camadas na invenção não está limitada a estas concretizações. Caso

desejado, o pó de reconstituição da apara reciclada (REG) pode ser combinado na camada HDPE ou na camada AD.

Em geral, a resistência mecânica da camada de reagrupamento é freqüentemente inferior àquela da camada de polietileno de alta densidade. No caso onde o recipiente de combustível da invenção tenha recebido um impacto externo, a tensão ao impacto ocorre nas camadas internas do recipiente, pelo que o recipiente é deformado e conforme possa ser o caso, ele é moído ou se rompe. Portanto, no recipiente de combustível da invenção, é desejável que a camada de reagrupamento que relativamente não é tão forte, seja disposta fora da camada da resina de barreira (A). Contudo, no caso onde a maior parte da apara é formada ou onde uma grande quantidade de resina deve ser reciclada, é também desejável que a camada de reagrupamento seja disposta nos lados extremos da camada da resina de barreira (A).

A constituição de espessura da folha de múltiplas camadas para uso na invenção também não é especificamente definida. EM vista da capacidade de conformação e do custo da folha, é desejável que a espessura da camada de resina de barreira (A) encontre-se entre 1 e 20% da espessura total da folha. Concretamente, é desejável que a espessura total da folha de múltiplas camadas encontre-se entre 1.000 e 7.000 μm e a espessura da camada de resina de barreira (A) encontre-se entre 50 e 500 μm .

O recipiente de combustível da invenção possuem boas propriedades de barreira a gasolina e boa resistência ao impacto, conforme mencionado aqui anteriormente, e é portanto favorável aos tanques de gasolina para automóveis.

Exemplos

A invenção é descrita em maiores detalhes com referência aos Exemplos que se seguem que, contudo, não pretendem restringir o escopo da invenção.

- 5 (1-1) Avaliação da quantidade de permeação de combustível da Resina de Barreira (A):

Um espécime de um produto em camadas incluindo uma camada de resina de barreira (A) foi preparado conforme explicado abaixo, a quantidade de permeação de combustível
10 deste produto em camadas foi determinada e convertida na quantidade de permeação da resina de barreira (A) de uma espessura predeterminada.

Foi utilizado polietileno de alta densidade (HDPE) BA-46-055 (possuindo uma densidade de 0,970 g/cm³ e um MFR
15 de 0,03 g/10 minutos a 190°C e 2.160 g) da Paxon; para a resina adesiva foi usado, ADMER GT-6A (possuindo uma MFR de 0,94 g/10 minutos a 190°C e 2.160 g) da Mitsui Chemicals. A resina de barreira (A) a ser testada, o polietileno de alta densidade e a resina adesiva foram fornecidos em extrusores
20 separados e uma folha de co-extrusão com uma espessura total de 120 µm possuindo a estrutura de polietileno de alta densidade/resina adesiva/resina de barreira (A)/resina adesiva/polietileno de alta densidade (espessura de película 50 µm/ 5 µm/ 10 µm/ 5 µm/ 50 µm). Na moldagem de
25 folha de co-extrusão acima, o polietileno de alta densidade foi extrusado de um extrusor (temperatura do cilindro: 170 a 210°C) possuindo fuso uniaxial de 65 mm de diâmetro e L/D = 24, a resina adesiva foi extrusada de um extrusor (temperatura do cilindro: 160 a 210°C) possuindo um fuso
30 uniaxial de 50 mm de diâmetro e L/D = 22, e a resina de

barreira (A) foi extrusada de um extrusor (temperatura do cilindro: 170 a 210°C) possuindo um fuso uniaxial de 40 mm de diâmetro e $L/D = 22$ em uma matriz do tipo alimentação-bloco (600 mm de largura e temperatura ajustada a 210°C)
5 para obter uma folha de co-extrusão (a1).

Um lado da folha de co-extrusão (a1) foi revestido com fita adesiva de alumínio (produto da FP Corp., marca registrada "Alumi-seal"; quantidade de permeação de combustível de 0 g.20 $\mu\text{m}^2/\text{m}^2.\text{dia}$), desta forma obtendo a
10 folha revestida com alumínio (b1).

A folha de co-extrusão (a1) e a folha revestida com alumínio (b1) foram cortadas em peças de 210 mm x 300 mm de tamanho. Estas peças então foram dobradas no meio, de modo que seu tamanho começou em 210 mm x 150 mm e usando o Heat
15 Sealer T-230 da Fuji Impulse Co., as bolsas foram preparadas por vedação por aquecimento de quaisquer dois lados com indicador 6, de modo que a largura da vedação torna-se de 10 mm. Assim, as bolsas (a2) feitas apenas da folha de co-extrusão e bolsas revestidas com alumínio (b2)
20 foram obtidos. As bolsas revestidas com alumínio (b2) foram feitas, de modo que a camada de alumínio estava no lado de fora.

Então, 200 ml de combustível de referência C (tolueno/isooctano = 1/1 em volume) foi enchido como
25 gasolina modelo nas bolsas através das porções de abertura e então as bolsas foram vedadas por aquecimento com uma largura de vedação de 10 mm pelo processo mencionado acima.

As bolsas, cheias com gasolina foram divididas em uma câmara termo-higrostática a prova de explosão (a 40°C e 65%
30 de RH) e o peso das bolsas foi medido a cada sete dias por

um período de três meses. Este experimento foi realizado em cinco das bolsas de folha de co-extrusão (a2) e as bolsas revestidas com alumínio (b2). O peso das bolsas antes e durante o teste de prateleira foi medido, e a quantidade de permeação à gasolina (quantidade de permeação a combustível) foi calculada da inclinação de uma curva preparada de acordo com a alteração de peso das bolsas pelo tempo de prateleira.

A quantidade de permeação de combustível das bolsas (a2) feita apenas da folha de co-extrusão corresponde à soma da quantidade de permeação através da superfície da bolsa e através das porções de vedação de aquecimento, considerando-se que a quantidade de permeação de combustível das bolsas revestidas com alumínio (b2) corresponde à quantidade de permeação através das porções de vedação por aquecimento.

{quantidade de permeação de combustível através de (a2)} - {quantidade de permeação de combustível através de (b2)} foi tomada como a quantidade de permeação de combustível por 10 μm da resina de barreira (A). Convertendo isto na quantidade de permeação por 20 μm da camada da resina de barreira (A), o valor resultante foi tomado como a quantidade de permeação de combustível (g . 20 $\mu\text{m}/\text{m}^2$. dia) da resina de barreira (A).

(1-2) Avaliação da quantidade de permeação de combustível da Resina de Barreira (C):

A quantidade de permeação de combustível foi medida usando o mesmo processo que para a resina de barreira (A).

Exemplo de Síntese 1:

1000 g de polietileno de densidade muito baixa {MFR,

7 g/10 minutos (a 210°C sob uma carga de 2.160 g); densidade de 0,89 g/cm³; teor de ligação dupla em terminal, 0,048 meq/g} e 2.500 g de decalina foram colocados em um frasco separado equipado com um condensador, um agitador e
5 um funil de queda, então desgaseificado a temperatura ambiente e sob pressão reduzida e após isto purgado com nitrogênio. A este foram adicionados 78 g de borato de trimetila e 5,8 g de complexo de borano-trietilamina e reagidos a 200°C por 4 horas. Em seguida, um evaporador foi
10 ajustado ao frasco e 100 ml de metanol foram adicionalmente pingados. Após o metanol ter sido adicionado deste modo, o sistema foi evaporado sob pressão reduzida para remover impurezas de ponto de ebulição baixo, tais como, metanol, borato de trimetila e trietilamina do mesmo. Em seguida, 31
15 g de etileno glicol foram adicionados ao sistema e agitados por 10 minutos. Acetona foi adicionada ao mesmo para reprecipitação e o depósito foi retirado e seco. O produto assim obtido é polietileno de densidade muito baixa modificado com ácido borônico possuindo um teor de boronato
20 de etileno glicol de 0,027 meq/g e possuindo MFR de 5 g/10 minutos (a 210°C sob uma carga de 2.160 g).

Exemplo 1

Para polietileno de alta densidade (HDPE), foi utilizado BA46-055 da Paxon (possuindo uma densidade de
25 0,970 g/cm³, e uma MFR a 190°C sob 2.160 g de 0,03 g/10 minutos); e para a resina adesiva, foi utilizado Mitsui Chemical's Admer GT-6A (possuindo uma MFR a 190°C sob 2.160 g de 0,94 g/10 minutos). 10 partes em peso do polietileno de densidade ultra baixa modificado com ácido borônico
30 produzidas no Exemplo de Síntese 1 e 90 partes em peso de

EVOH possuindo um teor de etileno de 32 % em mol, um grau de saponificação de 99,5 % em mol e uma MFR a 190°C sob 2.160 g de 1,3 g/10 minutos (sua razão de permeação a gasolina é de 0,003 g.20 $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}$) foram colocadas em um
5 extrusor de dois fusos, ventilado e extrusadas através do mesmo a 220°C em presença de nitrogênio e então peletizadas nas pelotas de composição de resina. A composição de resina (possuindo uma razão de permeação de gasolina de 0,003 g.20 $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}$) foi usada para a resina de barreira (A). O
10 polietileno de alta densidade, a resina adesiva e a composição de resina EVOH foram alimentados em extrusores separados, e co-extrusados em uma folha de múltiplas camadas (a1) possuindo uma constituição de camada de polietileno de alta densidade/resina adesiva/resina de
15 barreira (A)/resina adesiva/polietileno de alta densidade (constituição de espessura: 1.350 μm /90 μm /120 μm /90 μm /1.350 μm) e possuindo uma espessura total de 3.000 μm .

Para que a co-extrusão forneça a folha de múltiplas camadas (a1), o extrusor para o polietileno de alta
20 densidade é um extrusor de fuso simples, possuindo um diâmetro de 65 mm e L/D de 24, e o polímero foi extrusado através disto a uma temperatura entre 170 a 210°C, o extrusor para a resina adesiva é um extrusor de fuso simples possuindo um diâmetro de 40 mm e L/D de 22, e a
25 resina foi extrusada através do mesmo a uma temperatura entre 160 e 210°C; e o extrusor para a resina de barreira (A) é um extrusor de fuso simples possuindo um diâmetro de 40 mm e L/D de 22, e a resina foi extrusada através do mesmo a uma temperatura entre 170 e 210°C. A temperatura da
30 matriz de bloco de alimentação (possuindo uma largura de

600 mm) foi de 210°C.

Em seguida, a folha de múltiplas camadas co-extrusada (a1) foi cortada em um tamanho de 20 cm x 30 cm, ajustada em uma máquina de conformação térmica (da Asano Seisaku-sho) e conformada termicamente em uma estrutura aberta possuindo um comprimento de 10 cm, uma largura de 20 cm e uma profundidade de 5 cm.

A parte desnecessária da borda de extremidade aberta de vedação por aquecimento desta estrutura foi aparada, de modo que a largura de sua borda de extremidade aberta de vedação por aquecimento será de 1 cm. Assim aparada, esta é a estrutura (a2). Sua área de superfície é de cerca de 0,05 m².

Por outro lado, para o material de barreira (C), as pelotas de EVOH possuindo um teor de etileno de 48 % em mol, um grau de polimerização de 99,6% e uma MFR de 13,1 g/10 minutos (a 190°C sob uma carga de 2.160 g) foram moídas em um moedor de temperatura baixa (com nitrogênio líquido) em um pó. O pó resultante foi passado através de peneiras para coletar sua parte que passou através de uma peneira de malha 40, porém não através de uma peneira de malha 100.

O material de barreira em pó (C) assim revestido foi aspergido sobre a superfície interna total (da camada interna extrema) da estrutura de múltiplas camadas conformada termicamente (a2) preparada no acima, exceto a área da borda de extremidade aberta de vedação por aquecimento da mesma, de acordo com um processo de revestimento por aspersão em chama do modo mencionado abaixo, para desta forma formar uma camada de material de

barreira (C) possuindo uma espessura de 100 μm e então deixando resfriar em ar. A borda de extremidade aberta de vedação por aquecimento da estrutura (a2) foi mascarada com chapa de alumínio para impedir a mesma de ser revestida com
5 o material de barreira (C).

Concretamente, a superfície interna da estrutura (a2) foi primeiro aquecida a 130°C por colocação da mesma em chama com uma pistola de aspersão da Innotex, através da qual a chama sozinha, sem o material de barreira (C) foi
10 direcionada. Durante o tratamento por chama, a temperatura da superfície interna da estrutura (a2) foi monitorada com um termômetro Tipo J da Coleparmer Instrument.

Em seguida, a superfície interna da estrutura (a2) foi adicionalmente colocada em chama com a pistola de
15 aspersão, através da qual a chama, juntamente com o material de barreira (C) foi direcionada para a mesma, de acordo com o processo de revestimento por aspersão em chama, para desta forma revestir a mesma com o material de barreira (C). No tratamento por revestimento de aspersão em
20 chama, a distância entre a superfície interna da estrutura (a2) a ser revestida e a ponta do bocal da pistola de aspersão foi de cerca de 43,2 cm, e o bocal foi movido a uma velocidade de cerca de 5,1 cm a 7,6 cm por segundo, de modo que a espessura da camada do material de barreira (C)
25 formado na superfície interna da estrutura (a2) seria de cerca de 100 μm .

Duas estruturas (a2) assim revestidas com o material de barreira (C) exceto suas bordas de extremidade aberta de vedação por aquecimento foram preparadas e foram vedadas
30 por aquecimento em suas bordas de extremidade aberta para

completar um recipiente de combustível modelo.

Os recipientes de combustível modelo assim produzidos foram testados quanto a sua razão de permeação de combustível e resistência ao impacto por queda de acordo com os processos mencionados a seguir. Os dados de teste são fornecidos na Tabela 1.

(1) Razão de Permeação de Gasolina:

Um orifício possuindo um diâmetro de 3 cm foi feito através de um lado de 10 cm x 20 cm do recipiente de combustível modelo produzido da maneira acima. O lado possuindo o orifício do recipiente é o lado superior do mesmo. Através do orifício, 180 ml de gasolina modelo, combustível de referência C (tolueno/isooctano = 50/50 em volume) foram colocados no recipiente, e o orifício foi vedado com uma folha de alumínio possuindo uma dimensão de 5 x 5 cm e uma espessura de 0,5 mm, firmemente aderida ao mesmo com um adesivo epóxi. Nesta etapa, o adesivo epóxi foi cuidadosamente aplicado ao redor do orifício, de modo a revestir completamente, mesmo a seção transversal exposta do orifício.

O recipiente de combustível com a gasolina modelo foi mantido em uma câmara termo-higrostática a prova de explosão (40°C, 65% RH) por duas semanas. Após ser mantido por 2 semanas, o peso do recipiente de combustível foi medido. Este é o peso inicial do recipiente de combustível. Após seu peso ser medido, o recipiente de combustível com a gasolina modelo foi novamente mantido na mesma câmara termo-higrostática a prova de explosão por mais 3 meses e então seu peso foi medido. A partir de seu peso perdido após três meses, a razão de permeação a gasolina do

recipiente de combustível foi obtida.

(2) Resistência ao Impacto por Queda:

Um orifício possuindo um diâmetro de 3 cm foi feito através de um lado do recipiente de combustível modelo, da
5 mesma maneira que em (1). Através de seu orifício, 180 ml da solução de não congelamento disponível comercialmente e não a gasolina modelo, foram colocados dentro do recipiente de combustível. O orifício foi vedado com uma fita de alumínio (produto comercial da FP Chemical, Alumiseal). O
10 recipiente de combustível com a solução de não congelamento foi mantido em um termostato a -40°C por 6 horas ou mais. Os recipientes de combustível assim preparados foram lançados a uma altura de 10 m com seu orifício voltado para o lado de cima e o número de recipientes de combustível
15 quebrados foi contado.

Exemplo 2

Os recipientes de combustível modelo foram produzidos e testados da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que EVOH possuindo um teor de etileno de 32 % em mol, um grau
20 de saponificação de 99,5 % em mol, uma MFR a 190°C sob 2.160 g de 1,3 g/10 minutos e uma razão de permeação de gasolina de 0,003 g.20 $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}$ foi usado para a resina de barreira (A). Os dados de teste são fornecidos na Tabela 1.

Exemplo 3

25 Para o material de barreira (C), foi preparada uma solução de EVOH possuindo um teor de etileno de 32 % em mol, um grau de saponificação de 99,5 % em mol, uma MFR a 190°C sob 2.160 g de 4,0 g/10 minutos e uma razão de permeação de gasolina de 0,003 g.20 $\mu\text{m}/\text{m}^2.\text{dia}$ de acordo com
30 o processo mencionado abaixo.

Um frasco de três gargalos, equipado com um agitador e um resfriador com válvula de globo foi ajustado em um banho de água a 70°C. Em seguida, 850 g de um solvente misturado de n-PrOH e água (50/50 em peso) foi colocado no
5 frasco de três gargalos e com agitação, 150 g de EVOH foram gradualmente colocadas no frasco. Ainda com agitação, o banho de água foi aquecido e a agitação continuou até o EVOH dissolver completamente no solvente para ser uma solução. A concentração de EVOH da solução foi de 15% em
10 peso.

A superfície interna (da camada interna extrema) da estrutura de múltiplas camadas conformada termicamente (a2) produzida da mesma maneira que no Exemplo 1, foi revestida com a solução de EVOH (concentração de EVOH: 15% em peso)
15 preparada como acima, de acordo com o processo mencionado a seguir.

Para seu tratamento básico, a superfície interna da estrutura (a2) foi primeiro flambada por cerca de 1 segundo com um bico de gás (Tocha eletrônica a gás da Mitsuwa
20 Rikagaku GT-5000). Em seguida, a borda de extremidade aberta de vedação por aquecimento da estrutura tratada com primer (a2) foi mascarada com uma fita de alumínio (produto comercial da FP Chemical, Alumiseal) e o agente de revestimento âncora do tipo uretano (Toyo Morton
25 AD335A/Cat-10) foi derramado na estrutura (a2) e deixado como tal por 10 segundos. Com isto, a estrutura (a2) foi inclinada para remover o agente de revestimento de âncora.

A estrutura revestida com âncora (a2) foi seca a 80°C por 3 minutos e então a solução de EVOH para o material de
30 barreira (C) foi derramada e deixada por 10 segundos. Em

seguida, a estrutura (a2) foi novamente inclinada para remover a solução de EVOH e seca a 110°C por 5 minutos. Após secagem, a espessura da camada de EVOH de material de barreira (C) era de cerca de 10 µm.

5 A fita de alumínio foi removida da borda de extremidade aberta de vedação por aquecimento da estrutura (a2) da qual a superfície interna foi revestida com o material de barreira (C). Duas estruturas (a2) assim revestidas com o material de barreira (C) foram preparadas
10 e elas foram vedadas por aquecimento em suas bordas de extremidade aberta para completar um recipiente de combustível modelo.

Os recipientes de combustível modelo assim produzidos foram testados quanto a sua razão de permeação de
15 combustível e resistência ao impacto por queda da mesma maneira que no Exemplo 1. Os dados do teste são fornecidos na Tabela 1.

Exemplo 4

Uma emulsão de EVOH foi preparada de acordo com o
20 processo mencionado a seguir.

Um grupo iônico possuindo EVOH modificado (c1) (este é um copolímero aleatório com 0,3 % em mol, em relação a EVOH, de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sódio e possuindo um teor de etileno de 32 % em mol, um grau de
25 saponificação de 99,6 % em mol e um grau de polimerização de 800) foi dissolvido em um solvente misto de água/álcool metílico (50/50) para ser uma solução possuindo um teor de EVOH de 10% em peso. 50 partes em peso da solução de EVOH foram adicionadas e misturadas com 28 partes em peso de
30 EVOH (c2) possuindo um teor de etileno de 32 % em mol, um

grau de saponificação de 99,5 % em mol e um grau de polimerização de 1.000, 100 partes em peso de álcool metílico e 100 partes em peso de água e agitadas sob aquecimento a 65°C para preparar uma solução.

5 Com agitação, esta solução foi resfriada a 10°C e tornou-se uma dispersão estável com partículas precipitadas. Nesta, as partículas tinham um tamanho de partícula médio de 0,1 µm. Em seguida, água e álcool metílico foram evaporados da dispersão agitada a 20°C sob
10 pressão reduzida. Assim foi obtida uma emulsão de EVOH. As partículas na emulsão de EVOH tinham um tamanho de partícula médio de 0,1 µm, e o teor de água da emulsão de EVOH foi de 300 partes em peso em relação ao ELS-8000 da Eletronics, de acordo com um processo de difusão de luz.

15 Por outro lado, água contendo 20% em peso de EVOH (c3) (teor de etileno de 5 % em mol, um grau de saponificação de 98 % em mol e um grau de polimerização de 500) foi agitada a 80°C para preparar uma solução de EVOH aquosa (c3). Em seguida, a solução de EVOH aquosa (c3) foi
20 adicionada à emulsão de EVOH preparada como acima, com agitação. A emulsão EVOH preparada aqui continha 10 partes em peso de EVOH (c3) em relação a 100 partes em peso de EVOH (c2).

Os recipientes de combustível modelo foram produzidos
25 da mesma maneira que no Exemplo 3, exceto que a emulsão de EVOH preparada aqui foi usada no lugar da solução de EVOH usada o Exemplo 3. A espessura da camada de material de barreira (C) formada na superfície interna de cada recipiente de combustível era de 3 µm.

30 Os recipientes de combustível modelo assim produzidos

foram testados quanto a sua razão de permeação de combustível e resistência ao impacto por queda da mesma maneira que no Exemplo 1. Os dados de teste são fornecidos na Tabela 1.

5 **Exemplo Comparativo 1**

Os recipientes de combustível modelo foram produzidos da mesma maneira que no Exemplo 1. Para estes, contudo, a superfície interna das estruturas de múltiplas camadas conformadas termicamente (a2) não foi revestida com o material de barreira (C). Os recipientes de combustível modelo assim produzidos, foram testados quanto a sua razão de permeação de combustível e resistência ao impacto por queda da mesma maneira que no Exemplo 1. Os dados de teste são fornecidos na Tabela 1.

15 **Exemplo Comparativo 2**

Recipientes de combustível modelo foram produzidos da mesma maneira que no Exemplo Comparativo 1. Para estes, contudo, a folha de múltiplas camadas co-extrusada (a1) tinha uma constituição de camada de polietileno de alta densidade/resina adesiva/resina de barreira (B)/resina adesiva/polietileno de alta densidade (constituição da espessura: 2.400 μm /90 μm /120 μm /90 μm /300 μm) e tinham uma espessura total de 3.000 μm ; e esta foi conformada termicamente nas estruturas de múltiplas camadas (a2) com a camada de polietileno de alta densidade de 300 μm de espessura voltada para o lado interior. Os recipientes de combustível modelo assim produzidos foram testados quanto a sua razão de permeação de combustível e resistência ao impacto por queda da mesma maneira que no Exemplo 1. Os dados de teste são fornecidos na Tabela 1.

Tabela 1

	Permeação de Combustível (g/3 meses)	Resistência ao Impacto por Queda
Exemplo 1	0,02	Nenhuma das 10 amostras testadas rompeu, sem vazamento de solução não- congelante
Exemplo 2	0,02	Nenhuma das 10 amostras testadas rompeu, sem vazamento de solução não- congelante
Exemplo 3	0,03	Nenhuma das 10 amostras testadas rompeu, sem vazamento de solução não- congelante
Exemplo 4	0,03	Nenhuma das 10 amostras testadas rompeu, sem vazamento de solução não- congelante
Exemplo Comparativo 1	4	Nenhuma das 10 amostras testadas rompeu, sem vazamento de solução não- congelante
Exemplo Comparativo 2	2,5	7 das 10 amostras testadas romperam

REIVINDICAÇÕES

1. Recipiente de combustível, caracterizado pelo fato de que é formado por ligação das seções superior e inferior, ambas as seções superior e inferior sendo feitas
5 de folha de múltiplas camadas de conformação térmica, que compreende uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de uma poliolefina (B), e a superfície da camada interna extrema é revestida com uma camada de material de barreira (C).

10 2. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de barreira (A) é pelo menos uma selecionada das resinas de álcool polivinílico, poliamidas e policetonas alifáticas.

3. Recipiente de combustível, de acordo com a
15 reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de barreira (A) é um copolímero de etileno-álcool vinílico possuindo um teor de etileno de cerca de 5 a 60 por cento em mol e um grau de saponificação de pelo menos 85%.

4. Recipiente de combustível, de acordo com a
20 reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de barreira (A) é uma composição de resina compreendendo 50 a 95% em peso de um copolímero de etileno-álcool vinílico e de 5 a 50% em peso de uma poliolefina modificada por ácido borônico.

25 5. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a permeação a gasolina através da resina de barreira (A) é no máximo de 100 g.20 µm/m².dia, medida a 40°C e 65% de RH.

6. Recipiente de combustível, de acordo com a
30 reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a

poliolefina (B) é polietileno de alta densidade.

7. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a permeação a gasolina através do material de barreira (C) é no máximo
5 de 400 g.20 µm/m².dia, medida a 40°C e 65% de RH.

8. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material de barreira (C) é pelo menos um selecionado do grupo consistindo em resinas de álcool polivinílico, resinas de
10 poliamida, policetonas alifáticas, resinas de poliéster, resinas de cloreto de polivinila e resinas de cloreto de polivinilideno.

9. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material
15 de barreira (C) é um copolímero de etileno-álcool vinílico possuindo um teor de etileno de cerca de 5 a 60 por cento em mol e um grau de saponificação de pelo menos 85%.

10. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a
20 superfície da camada interna da folha de múltiplas camadas que constitui as seções superior e inferior conformadas termicamente é aspergida com um pó do material de barreira (C).

11. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a
25 superfície da camada interna da folha de múltiplas camadas que constitui as seções superior e inferior conformadas termicamente é aspergida com um pó do material de barreira (C) de acordo com o processo de revestimento por aspersão
30 em chama.

12. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o pó do material de barreira (C) é aspergido sobre a superfície da camada interna da folha de múltiplas camadas que constitui as seções superior e inferior conformadas termicamente, pelo menos ao redor da parte ligada das seções, de acordo com o processo de revestimento de aspersão por chama.

13. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o pó do material de barreira (C) é aspergido sobre a superfície da camada interna da folha de múltiplas camadas e a espessura da camada de revestimento do material de barreira (C) encontra-se entre 1 e 500 μm .

14. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a superfície da camada interna da folha de múltiplas camadas que constitui as seções superior e inferior conformadas termicamente é revestida com o material de barreira (C), de acordo com o processo de revestimento por solução ou revestimento por emulsão.

15. Recipiente de combustível, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a camada interna da folha de múltiplas camadas é revestida com o material de barreira (C), de acordo com um processo de revestimento por solução ou revestimento por emulsão, a espessura da camada de revestimento do material de barreira encontra-se entre 0,1 e 50 μm .

16. Processo para produção de um recipiente de combustível, caracterizado por incluir uma folha de múltiplas camadas conformada termicamente que compreende

uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de uma poliolefina (B) nas duas seções de múltiplas camadas conformadas termicamente, então revestindo a superfície interna de cada seção com uma
5 camada de um material de barreira (C), e após isto, vedando por aquecimento as bordas de extremidade aberta das duas seções para completar o recipiente de combustível.

17. Processo para produção de um recipiente de combustível, caracterizado por incluir uma folha de
10 múltiplas camadas conformada termicamente que compreende uma camada interna de uma resina de barreira (A) e camadas interna e externa de uma poliolefina (B) nas duas seções de múltiplas camadas conformadas termicamente, então revestindo a superfície interna de cada seção, exceto a
15 área de borda aberta da mesma com uma camada de um material de barreira (C), e após isto, vedando por aquecimento as bordas de extremidade aberta das duas seções para completar o recipiente de combustível.

**RECIPIENTE DE COMBUSTÍVEL, ASSIM COMO PROCESSO PARA A
PRODUÇÃO DO DITO RECIPIENTE**

Recipiente para combustível formado por ligação de
seções superior e inferior, ambas as seções superior e
5 inferior sendo feitas por conformação térmica de uma folha
de múltiplas camadas que compreende uma camada interna de
resina de barreira (A) e as camadas interna e externa de
uma poliolefina (B), a superfície da camada interna extrema
sendo revestida com uma camada de material de barreira (C).