

SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 695 222 A5**

(51) Int. Cl.: **F17C 1/16 (2006.01)**
F17C 1/10 (2006.01)
B60K 15/03 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Gesuchsnummer: 00753/01
(22) Anmeldedatum: 25.04.2001
(24) Patent erteilt: 31.01.2006
(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.01.2006

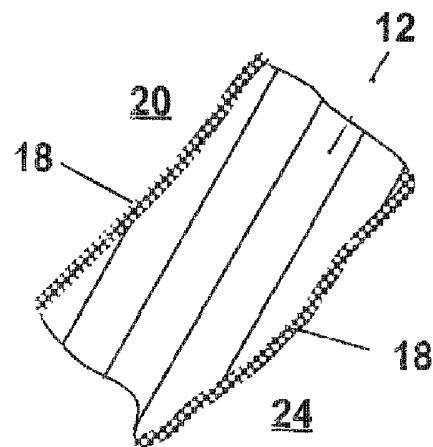
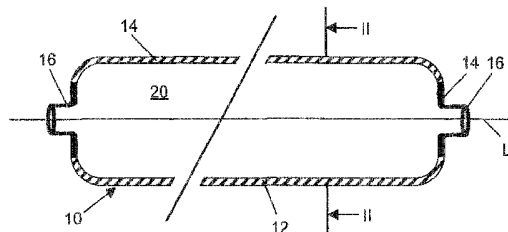
(73) Inhaber:
Eva Maria Moser, Gütschstrasse 32
8122 Binz (CH)
Armin Reller, Universitätsstrasse 1
86159 Augsburg (DE)

(72) Erfinder:
Eva Maria Moser, 8122 Binz (CH)
Armin Reller, 86159 Augsburg (DE)

(74) Vertreter:
Patentanwälte Breiter + Wiedmer AG, Seuzachstrasse 2
Postfach 366
8413 Neftenbach (CH)

(54) **Gasdichter Behälter.**

(57) Ein gasdichter, druckresistenter Lager- und/oder Transportbehälter (10) für niedermolekulare reaktive Füllmedien, insbesondere für Wasserstoff, Sauerstoff, Methan und/oder Methanol, mit einem hohen Fülldruck ist im Wesentlichen rotationssymmetrisch ausgebildet und weist wenigstens eine Anschlusskappe (14) mit einer Verschlusseinrichtung (16) auf. Die Behälterwandung (12) besteht im Wesentlichen aus einem thermoplastischen Kunststoff mit wenigstens einer vollflächig ausgebildeten Diffusionssperr- und/oder Korrosionsschutzschicht (18).



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen gasdichten, druckresistenten Lager- und/oder Transportbehälter für niedermolekulare, reaktive Füllmedien, insbesondere für Wasserstoff, Sauerstoff, Methan und/oder Methanol, mit einem hohen Fülldruck, welcher Behälter im Wesentlichen rotationssymmetrisch ausgebildet ist und wenigstens eine Anschlusskappe mit einer Verschlusseinrichtung aufweist. Weiter betrifft die Erfindung eine Verwendung des Behälters.

[0002] Es ist seit langer Zeit üblich, niedermolekulare, reaktive Medien, insbesondere Gase wie Wasserstoff und Sauerstoff, in dickwandigen Metallflaschen mit einer gesicherten Verschlusskappe abzufüllen, zu lagern und/oder zu transportieren. Derart können grosse Gasmengen auf engstem Raum konzentriert und über lange Zeit verlustfrei gelagert und sicher transportiert werden. Erst vor dem Gebrauch wird auf die Verschlusskappe einer Metallflasche ein Reduzierventil aufgesetzt.

[0003] Dickwandige Metallflaschen aus Stahl haben jedoch den Nachteil, dass sie im Vergleich zum gespeicherten Inhalt äusserst schwer sind. Der Ersatz von Stahlflaschen durch entsprechende Aluminiumflaschen war bezüglich des Gewichts ein erster wichtiger Schritt in die richtige Richtung, trotzdem besteht das erwähnte Missverhältnis Inhalt-Gebinde in vermindertem Umfang weiter.

[0004] Seit der Erdölkrise spielt Erdgas eine zunehmende Rolle, sowohl im Heizungs-, als auch im Fahrzeugsektor. Die französische Firma Ullit S.A., F-36400 La Châtre, bietet ultraleichte Hochdruckflaschen für Erdgasfahrzeuge an, welche im Wesentlichen aus einem einstückigen thermoplastischen Wickelkörper bestehen. Diese Flaschen mit 126 Liter Inhalt und einem Betriebsdruck von 200 bar werden batterieweise in ein Fahrzeug eingebaut und dienen als Treibstoffreserve. Die Kunststoffflaschen, auch Kunststoffkompositflaschen, haben ein sehr geringes Gewicht, sind nicht korrosionsanfällig, zeigen keine Wechsellastermüdung und sind nach Angaben der Herstellerin auch praktisch vollständig dicht. Alle Angaben beziehen sich jedoch auf Erdgase.

[0005] Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, einen gasdichten, druckresistenten Lager- und/oder Transportbehälter der eingangs genannten Art zu schaffen, welcher bei erniedrigtem Eigengewicht medienspezifisch undurchlässig und/oder wenn nötig korrosionsfest ist.

[0006] In Bezug auf den Lager- und/oder Transportbehälter wird die Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Behälterwandung im Wesentlichen aus einem thermoplastischen Kunststoff mit wenigstens einer vollflächig ausgebildeten Diffusionssperr- und/oder Korrosionsschutzschicht besteht. Spezielle und weiterbildende Ausführungsformen des Behälters sind Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen.

[0007] Der Begriff «Diffusionssperrschicht» umfasst sowohl auf der Behälterwandung abgeschiedene Schichten, als auch auf der Behälterwandung auf- oder in diese eingebrachte Folien, mit oder ohne funktionale Schichten. Eine Diffusionssperrschicht kann auch gleichzeitig oder ausschliesslich Korrosionsschutzschicht sein, ohne dass dies jedesmal speziell erwähnt wird.

[0008] Die Kunststoffbehälter mit hohem, d.h. im Bereich von wenigstens 50–100 bar liegendem Fülldruck, weisen die in der Branche üblichen Aussenmasse und -formen auf. Sie sind bevorzugt im Wesentlichen zylindrisch ausgebildet und haben im Bereich ihrer Längsachse ein- oder beidseitig eine Verschlusskappe mit einem Verschluss üblicher Bauart. Die Mantellänge von Grossbehältern liegt zweckmässig im üblichen Bereich von 1 bis 6 m, der Innendurchmesser beträgt bis 40 cm, insbesondere etwa 35 cm, der Fülldruck liegt bei vorzugsweise wenigstens 150 bar, insbesondere wenigstens 250 bar. Tragbare Medizinalflaschen für Patienten beispielsweise sind wesentlich kleiner ausgebildet.

[0009] Die Stabilität und der Berstdruck des Behälters können wesentlich erhöht werden, wenn der thermoplastische Kunststoff der Behälterwand, zweckmässig aus Polyethylen, Polypropylen, Polyamid oder einem Polyester, z.B. Polyethylenterephthalat, mit einem zugfesten Material armiert ist, bevorzugt mit Kohle-, Glas- oder Keramikfasern, aber auch mit Stahldrähten.

[0010] Je nach Aggressivität und Permeationsfähigkeit des Füllmediums und der Aussenatmosphäre ist eine Diffusionssperrschicht innerhalb und/oder ausserhalb der Behälterwandung angeordnet, gegebenenfalls auch oder nur in dieser Wandung selbst.

- Bei aggressivem Füllmedium in einer gut belüfteten Batterie von Behältern ist nur eine innenliegende Diffusionssperrschicht notwendig.
- Ist der Behälter in einer korrosiven Atmosphäre gelagert, ist auch eine aussenliegende Diffusionssperrschicht appliziert, welche gleichzeitig Korrosionsschutzschicht ist.
- Bei einer gegenüber den reaktiven Füllmedien inerten Behälterwandung kann eine Diffusionssperrschicht in diese Wandung integriert werden, beispielsweise durch Coextrusion oder entsprechende Wickeltechnik, beides ist an sich bekannt.

[0011] Eine Diffusionssperrschicht kann nach zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden auf die Behälterwandung aufgebracht werden:

- als Folie oder als Verbundfolie,
- durch Abscheiden aus der Gasphase, mit oder ohne chemische Reaktion.

[0012] Der aussenseitige Folienauftrag erfolgt beispielsweise durch Wickeln, vorzugsweise durch starkes Überlappen von spiralförmig aufgetragenen Folienbändern, durch Längsauftrag einer Folie, wiederum mit starkem Überlappen der Seitenränder oder durch Aufbringen einer Schrumpffolie. Die Innenbeschichtung mit einer Folie zur Herstellung der Dif-

fusionssperrschicht erfolgt durch die Einführung eines auf Mass zugeschnittenen Beutels mit den der Behälterinnenseite entsprechenden Dimensionen, wobei entsprechend dem Behälter eine oder zwei Öffnungen vorgesehen sind.

[0013] Das Aufbringen oder Einextrudieren einer Metallfolie, in der Regel eine Aluminiumfolie oder auch eine Stahlfolie, als Diffusionssperrschicht erfolgt vorzugsweise als Verbundfolie. Eine dünne Metallfolie, beispielsweise von etwa 10 µm Dicke, würde bei allen Verfahren zu Betriebsstörungen führen, weil die blanke Metallfolie zu wenig reissfest ist. Dies wird durch Aufbringen einer dickeren Folie aus einem thermoplastischen Kunststoff behoben. Eine Verbundfolie aus einer Metallfolie mit einer einseitig oder zwei beidseitig auflaminierten oder aufextrudierten Kunststofffolien von beispielsweise etwa 50 µm Dicke ist für alle erwähnten Verfahren genügend reissfest.

[0014] Der erfindungsgemässe Behälter, bzw. eine darauf aufgebrachte Folie, kann auch mit einer oder mehreren Diffusionssperrschichten, die aus der Gasphase abgeschieden sind, geschützt werden. Die Abscheidung aus der Gasphase erfolgt mit oder ohne chemische Reaktion, eingeschlossen sind Verfahren wie Aufdampfen, Aufspritzen usw. Aus feinsten, auch submikronen Partikeln wird eine homogene, sehr dichte Schicht aufgebaut, welche die Diffusionssperrschicht und wo nötig in der Regel auch die Korrosionsschutzschicht bildet.

[0015] Falls der erfindungsgemässe Kunststoffbehälter eine metallische oder keramische Diffusionssperrschicht haben soll, ist oft eine Vorbehandlung vorteilhaft, um die Haftung dieser Diffusionssperrschicht zu erhöhen. Die Vorbehandlung erfolgt zweckmässig mit einer Plasma-Aktivierung der zu behandelnden Oberfläche oder mit einer hauchdünnen hydrophilen Plasmaschicht von deutlich < 1 µm. In einem ersten Fall wird die Beschichtung direkt anschliessend an die Aktivierung abgeschieden, in einem zweiten Fall kann die hydrophile Schicht jahrelang die Oberflächenspannung der Kunststoff-Oberfläche auf >50 mN/m oder falls notwendig sogar auf >70 mN/m stabilisieren.

[0016] Bei der Plasma-Aktivierung zur Vorbehandlung werden mit einer Hoch- oder Niederfrequenz-Entladung in einem Gemisch aus Edelgasen (Ar, He) gute Ergebnisse erreicht, wobei auch sauerstoffhaltige und/oder stickstoffhaltige Monomergase zugeführt werden können, z.B. CO₂, O₂, NO_x und/oder NH₃. Die Plasma-Aktivierung wird seit langem industriell angewendet, beispielsweise als Corona-Entladung oder Niederdruck-Entladung.

[0017] Beispiele:

- Während weniger als 1 min wird ein Kunststoffsubstrat mit Ar und wenig O₂ beaufschlagt, bei 200–2000 W, 13.56 MHz (HF) oder 2.45 GHz (Mikrowelle), kontinuierlich oder gepulst.
- Während weniger als 1 min wird ein Kunststoffsubstrat mit Edelgas enthaltendem NH₃ beaufschlagt, bei Hoch- oder Niederfrequenzentladung. Sehr gute Ergebnisse werden so für die Adhäsion von Al auf Polypropylen erhalten.

[0018] Bei einer Plasmabeschichtung als Vorbehandlung werden Gemische aus den Edelgasen Ar und He und/oder je nach zu erreichender Oberflächenspannung Gemische z.B. aus den Monomergasen CO₂, O₂, N₂, NO_x, NH₃, CH₃OH, CH₄ und C₂H₂, zugeführt. Für langzeitstabile hydrophile Bedruckschichten wird auf die WO 99/39842 verwiesen, nach welcher für eine polare Beschichtung ein wasserfreies Prozessgas eingesetzt wird, das mindestens je eine auch substituierte Kohlenwasserstoffverbindung mit bis zu acht C-Atomen und ein anorganisches Gas enthält.

[0019] Beispiel:

Eine Plasmabeschichtung als Vorbehandlung wird mit einem Gemisch von: Ar (12 sccm), C₂H₂ (12 sccm), NO₂ (12 sccm) und CO₂ (12 sccm) durchgeführt. Dies ergibt eine Oberflächenspannung von > 60 mN/m.

[0020] Eine apolare Diffusionssperrschicht mit Barrierewirkung kann auch direkt, d.h. ohne Vorbehandlung, aufgebracht werden, beispielsweise als 0,01 bis 1 µm dicke amorphe Kohlenwasserstoffschicht. Diese ist auf der Basis von Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut, hat einen Gehalt von je 20 bis 80 at % der beiden Elemente, und je 0,01 bis 6 at % wenigstens eines Elementes der Gruppe, bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom, Bor und Silizium enthält. Diesbezüglich wird auf die WO 00/32938 verwiesen.

[0021] Anschliessend an die vorbeschriebene Vorbehandlung wird eine eigentliche Diffusionssperrschicht, z.B. eine metallische und/oder keramische Schicht, abgeschieden. Es stehen hier mehrere an sich bekannte Verfahren zur Auswahl. Die meisten eignen sich zur Aussenbeschichtung des Behälters, aber nur beschränkt zur Innenbeschichtung. Allenfalls müssen technische Details angepasst werden, wie die Vergrösserung der Mündung und/oder die Miniaturisierung der Quelle.

[0022] Für die Abscheidung einer submikronen Diffusionssperrschicht auf der Behälterwandung oder auf einer aufzubringenden Folie eignet sich die Verwendung der plasmaunterstützten Beschichtungsprozesse besonders gut, weil die Substrattemperatur niedriger gehalten werden kann, und eine gute Haftung der Schicht zum Substrat durch eine adhäsionsfördernde Wechselwirkung mit dem Plasma erreicht wird. Hinzu kommt, dass durch eine gezielte Variation der Plasmaparameter eine Schichtstruktur erreicht wird, welche die jeweiligen Dehnungen des Behälters hinreichend mitmacht.

[0023] Beispiele für Systeme von Diffusionssperrschichten:

– Funktionales Schichtsystem 1: Sperrschicht innen und/oder aussen

[0024] Es erfolgt eine Plasma-Aktivierung eines Kunststoffsubstrates, um die Adhäsion zur folgenden Beschichtung zu erhöhen. Eine metallische Aluminiumschicht wird durch PVD (Physical Vapor Deposition) aufgebracht. Wird diese Metallschicht anschliessend mit einem Plasmaprozess oxidiert, z.B. mittels Mikrowellen- oder HF-Entladung, so bildet sich eine definierte zusätzliche Al₂O₃-Schutz- und Diffusionssperrschicht an der Oberfläche. Dies ist z.B. für einen Methanol-Behälter unerlässlich, falls innenseitig keine weitere Schutzschicht abgeschieden wird.

– Funktionales Schichtsystem 2: Sperrschicht vorzugsweise innen

[0025] Eine diamantartige Kohlenwasserstoffschicht wird direkt, ohne Vorbehandlung, als Diffusionssperrschicht, welche auch als Schutzschicht wirkt, auf ein Kunststoffsubstrat abgeschieden. Um die notwendige Flexibilität zu erreichen, wird über die Prozessführung eine Gradientenschicht von polymerartig bis diamantartig, bzw. von elastisch bis dicht, hergestellt. Das elektrisch nichtleitende Substrat mit dem Schichtmaterial ermöglicht die induktive Einkoppelung der Mikrowelle oder der Hochfrequenz in den Behälter.

– Funktionales Schichtsystem 3: Sperrschicht innen und/oder aussen

[0026] Es erfolgt eine Plasmavorbehandlung eines Kunststoffsubstrates, um die Adhäsion zur folgenden Beschichtung zu erhöhen. Die Abscheidung einer Metallschicht aus Al, Fe oder Stahl erfolgt zuerst ohne Bias am Behälter, weil dieser elektrisch nichtleitend ist. Sobald auf der ganzen Oberfläche eine dünne, elektrisch leitfähige Metallschicht abgeschieden ist, wird ein negatives Bias-Potential angelegt. Dadurch wird die Schicht kompakter, dichter und härter. Wird das Substrat wieder auf Erde oder Floating gelegt, ändern sich die Schichteigenschaften, die abgeschiedene Schicht wird wieder weicher und dehnbarer. Wird dieses Vorgehen einige Male wiederholt, erhält man eine sandwichartige Struktur der Diffusionssperrschicht, welche insgesamt völlig gasundurchlässig ist, aber doch die Dehnung des mechanisch belasteten Behälters unbeschadet übersteht.

[0027] Selbstverständlich können andere Plasmaparameter, wie Leistung, Gasgemisch, etc. ebenfalls in gleicher oder ähnlicher Art variiert und gegebenenfalls auch kombiniert adaptiert werden, um denselben oder ähnliche Effekte zu erzielen.

[0028] Zusätzlich kann mit plasmaangeregter (metallorganischer) chemischer Vakuumabscheidung aus der Gasphase (PE(MO)CVD) eine dünne Diffusionssperrschicht, nämlich eine diamantartige Kohlenwasserstoffschicht mit oder ohne elektrochemisch aktiven Nanopartikeln oder eine dünne keramische Schicht, beispielsweise SiO_2 und/oder Al_2O_3 , auf die Metallschicht abgeschieden werden. Bezüglich der Kohlenwasserstoffschichten von submikroner Dicke mit metallischen Nanopartikeln, d.h. Partikeln im nm-Bereich von höchstens 50% der Schichtdicke entsprechender Grösse, wird auf die PCT/CH01/00059 und Fig. 9 verwiesen.

– Funktionales Schichtsystem 4: Sperrschicht innen und/oder aussen

[0029] Eine Sperrschicht umfasst einen sandwichartigen Aufbau von folgenden Schichten: Polymer - Metall - Polymer - Metall - Polymer. Damit ist die Dehnbarkeit der Beschichtung gewährleistet. Dickere Schichten könnten z.B. mit Plasmaspritzen abgeschieden werden.

– Funktionales Schichtsystem 5: Sperrschicht innen und/oder aussen

[0030] Als Vorbehandlung erfolgt eine Plasma-Aktivierung des Kunststoffsubstrates, um die Adhäsion zur folgenden Beschichtung zu erhöhen. Dann werden mehrere metallische «ziegelartige» Strukturschichten aufgetragen. Eine abschliessend aufgetragene polymerartige Schutzschicht gewährleistet die Bewegungsfreiheit der ziegelartige Struktur.

– Funktionales Schichtsystem 6: Sperrschicht innen und/oder aussen

[0031] Eine Kombination von zwei verschiedenen Abscheidungsverfahren, der plasmaangeregten (metallorganisch) chemischen Vakuumabscheidung aus der Gasphase (PE (MO) CVD) und der physikalischen Dampfabscheidung aus der Gasphase (PVD), führt zu einer Composit-Diffusionssperrschicht aus einem anorganischen und einem organischen Material mit einem fließenden Übergang, d.h. einem Gradienten, oder mit inkorporierten Partikeln. Die anorganische Komponente ist ein Metall (z.B. Aluminium oder Titan) oder eine Keramik (z.B. Si_3N_4 oder Al_2O_3), die organische Komponente ein Polyolefin.

[0032] Für niedermolekulare, reaktive Medien, insbesondere für Wasserstoff, Sauerstoff, Methan und/oder Methanol, werden gasdichte Tanksysteme geschaffen. Ein druckresistenter Kunststoffbehälter mit einem für Fahrzeuge wesentlich niedrigerem Gewicht wird innen und/oder aussen mit einer hochwirksamen Diffusionssperrschicht ausgekleidet, welche den Austritt des Füllmediums auch in geringsten Mengen verhindert und dessen Lagerung unter gesetzlichen Sicherheitsspezifikationen gewährleistet.

[0033] Die Kombination der Eigenschaften von geeigneten Metallfolien, Kunststofffolien und Beschichtungen erlaubt, ein solches vielseitig einsetzbares Hochbarriere-Foliensystem herzustellen. Für die grundsätzlich schwierige Innenbeschichtung von Kunststoffbehältern ist eine dimensionsunabhängige funktionelle Abstimmung des Hochbarriere-Foliensystems auf die jeweiligen Spezifikationen des Füllmediums. Mit anderen Worten kann für jedes Füllmedium die geeignetste Folienkombination eingelegt werden.

[0034] Bei einer direkten Beschichtung des Kunststoffbehälters können die Beschichtungsverfahren auf die jeweilige Dimension hochskaliert werden. Bei besonders aggressiven Füllmedien kann die Zusammensetzung der Schicht entsprechend angepasst werden. Beispielsweise kann bei einer Diffusionssperrschicht aus Aluminium eine weitere Schicht aufgebracht werden, wenn Methanol als Füllmedium eingesetzt wird.

[0035] Schliesslich liegt ein weiterer Vorteil der Erfindung bei der Wiederverwertung des Kunststoffbehälters. Die Diffusionssperrschicht kann abgetrennt werden, besteht aus einem äquivalenten Material oder ist so dünn, dass sie bei der Wiederverwertung nicht ins Gewicht fällt.

[0036] Die Erfindung wird anhand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen, welche auch Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen sind, näher erläutert. Es zeigen schematisch:

- Fig. 1 eine Axialschnitt durch einen Behälter,
 Fig. 2 einen Radialschnitt gemäss II-II in Fig. 1,
 Fig. 3-6 Details der Behälterwand im Bereich A von Fig. 2,
 Fig. 7, 8 Querschnitte durch vorgefertigte folienförmige Diffusionssperrschichten,
 Fig. 9 einen Querschnitt durch eine submikrone Diffusionssperrschicht mit Metallpartikeln, und
 Fig. 10 eine Vorrichtung zur Herstellung von ionenplattierten Diffusionssperrschichten.

[0037] Ein in Fig. 1 und 2 dargestellter, gasdichter, druckresistenter Lager- und/oder Transportbehälter, im Folgenden kurz Behälter 10 genannt, hat die international üblichen Standardmasse. Die mit einer nicht sichtbaren Diffusionssperrschicht ausgerüstete Behälterwandung 12 besteht ausschliesslich aus Kunststoff, wobei diese Wandung beispielsweise mit einer an sich bekannten Wickeltechnik hergestellt ist. Auf wenigstens einer Stirnseite, im vorliegenden Fall beidseitig, sind metallische Anschlusskappen 14 ausgebildet, welche sich auf einen wesentlich kleineren Durchmesser verengen und koaxial in je eine lediglich blockförmig dargestellte Verschlusseinrichtung 16 übergehen, welche im Bereich der Längsachse L gehalten werden kann. Abgesehen von der nicht erkennbaren, nachfolgend dargestellten Diffusionssperrschicht sind sowohl der Behälter 10 für zahlreiche Füllmedien 20 als auch dessen Herstellung auf breiter Basis bekannt.

[0038] In der Ausführungsform gemäss Fig. 3 weist die Behälterwandung 12 innenseitig eine Diffusionssperrschicht 18 auf, welche bei einem aggressiven Füllmedium 20 zugleich Korrosionsschutzschicht ist. Sie wird beispielsweise aufgebracht durch Einlage eines Beutels aus einer Metall-Kunststoffverbundfolie oder durch Abscheidung aus der Gasphase.

[0039] Nach der Gestaltung gemäss Fig. 4 ist die Diffusionssperrschicht 18 auf der Aussenseite der Behälterwandung 12 aufgebracht. Diese ist gegenüber dem Füllmedium 20 inert. In der Behälterwandung 12 ist im Schnitt zugfestes Material 22 angedeutet, im vorliegenden Fall handelt es sich um Stahldrähte, in andern Fällen um Fasern aus Kohle, Glas oder Keramik. Die Behälterwandung 12 ist in der Regel mit zugfestem Material 22 armiert, einfachheitshalber ist dies jedoch nur in Fig. 4 eingezeichnet.

[0040] Bei aggressiver Aussenatmosphäre 24 wirkt die aussenliegende Diffusionssperrschicht 18 gleichzeitig als Korrosionsschutz. Die Barriere ist beispielsweise als organische Diffusionssperrfolie auf der Basis von Kohlenstoff und Wasserstoff aufgeschumpft oder aus der Gasphase abgeschieden.

[0041] Beim Vorliegen eines aggressiven Füllmediums 20 und einer ebenfalls aggressiven Aussenatmosphäre 24 ist gemäss Fig. 5 innen- und aussenseitig der Behälterwandung 12 je eine Diffusionssperrschicht 18 aufgebracht.

[0042] Ist weder das Füllmedium 20 noch die Aussenatmosphäre 24 aggressiv oder ist die Behälterwandung 12 gegen beide Medien 20, 24 völlig inert, kann wenigstens eine Diffusionssperrschicht 18 wie in den Fig. 3 bis 5 aufgebracht sein. Wie in Fig. 6 dargestellt, kann die Diffusionssperrschicht 18 jedoch auch in die Behälterwandung 12 integriert werden, so dass diese zweigeteilt ausgebildet ist.

[0043] Im Querschnitt gemäss Fig. 7 ist eine vorgefertigte Diffusionssperrschicht 18 dargestellt, welche aus einer Metallfolie 26, der eigentlichen Barriere, und einer einseitig auflaminierten Kunststoffolie 28 besteht. Diese verleiht der Metallfolie 26 die beim Auftragsverfahren notwendige mechanische Reissfestigkeit.

[0044] In der Ausführungsform gemäss Fig. 8 einer vorgefertigten Diffusionssperrschicht 18 ist die Metallfolie 26 beidseits mit einer aufextrudierten Kunststoffolie 28 geschützt.

[0045] In Fig. 9 ist im Schnitt eine spezielle Diffusionssperrschicht 18 einer submikronen Dicke d dargestellt, welche innen- oder aussenseitig der Behälterwandung 12 angeordnet sein kann. Mit Blick auf den starken Vergrösserungsfaktor erscheint die Behälterwandung 12 eben, obwohl sie in der Praxis zylindermantelförmig ausgebildet ist.

[0046] Eine die Diffusionssperrschicht 18 bildende organische Schichtmatrix 30 enthält feindispers inkorporierte metallhaltige Partikel 32, welche eine wesentlich unter der Schichtdicke d liegende Korngrösse haben, z.B. (0,1 bis 0,2). d . Diese Diffusionssperrschicht 18 wird ausgehend von wenigstens einem, auch substituierten Kohlenwasserstoff und einer metallhaltigen Komponente plasmapolymersiert.

[0047] Zwischen der Behälterwandung 12 und der Diffusionssperrschicht 18 kann, wie in Fig. 9 dargestellt, eine metallische Zwischenschicht 34 angeordnet sein.

[0048] Fig. 10 zeigt eine Ionendampf-Beschichtungskammer 36 mit einem rotierenden Behälter 10 als Substrat und einer durch eine Elektronenstrahlkanone beheizten Verdampfungsquelle 38. Der auf die Verdampfungsquelle 38 einwirkende Elektronenstrahl 54 wird von einer schwenkbaren Abdeckblende 56 auf das zu verdampfende Material umgelenkt. Ein elektrischer Schalter 62 ist von der Position NE, nicht geerdet, auf die eine der Positionen B, Generator für Bias, und Erde E umschaltbar.

[0049] Die Reaktionskammer 36 ist über einen Stutzen 40 evakuierbar, welcher zu einem Pumpsystem führt, was mit einem Pfeil 42 angedeutet ist. Weiter verfügt die Reaktionskammer 36 über einen Gaseinlass 44 mit einem Regulierventil 46. Über den Gaseinlass 44 wird ein Edelgas zugegeben, im vorliegenden Fall Argon. Mit einem in Richtung des Doppelpfeils 48 verschiebbaren Pumpventil 50 kann der Innendruck des Reaktors im Zusammenwirken mit einer Druckbarriere 52 geregelt werden, bis zum Erreichen eines Prozessdruck von 10^{-2} Torr. Das Pumpsystem 42 kann vor der Druckbarriere einen Druck von etwa 10^{-5} Torr erzeugen.

[0050] Die Kühlung der Reaktionskammer 36 erfolgt mit einer spiralförmigen Wasserschlange 58. Auch eine Kühlung des Substrates 10 ist möglich, was mit einem Pfeil 60 angedeutet wird.

[0051] Die Reaktionskammer 36 für das Ionenplattieren ist ein Hybrid zwischen Verdampfungs- und Kathodensprühprozessen. Beim Ionenplattieren wird die Ionenstromdichte so maximiert, dass das thermisch empfindliche Substrat, der Behälter 10, nicht beschädigt werden kann. Aus der Vielzahl möglicher Techniken könnten DC-Dioden-Ionenplattieren, RF-Ionenplattieren mit oder ohne DC-Bias, Ionenplattieren mit Elektronenemitter oder eine Ionenquelle für diese Anwendung verwendet werden, insbesondere wenn sie mit Elektronenstrahl-Verdampfung kombiniert werden, und dadurch zu einem der produktivsten Verfahren wird. Alle diese Prozesse können mit Magnetfeldern verstärkt werden.

[0052] Die Beschichtung eines Substrates, sei es der Behälterwandung oder einer auf diese aufzubringende Folie, kann in einer Reaktionskammer 36 gemäss Fig. 10 oder in einer anderen Reaktionskammer erfolgen, beispielsweise durch kathodische Vakuum-Bogenentladungs-Verdampfung, lichtbogengestütztes Aufdampfen, eine Kombination einer Metall-dampf- und einer Bogenquelle, Plasmaspritzen und/oder induktive Einkoppelung.

[0053] Die Verwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemässen Behälters sind ausserordentlich vielfältig. Für grosse Behälter sind gasdichte Tanksysteme, insbesondere Wasserstoffbehälter in automobilen Fahrzeugen, von besonderer Bedeutung. Kleinbehälter eignen sich insbesondere zur Beatmung von Patienten oder von Insassen geschlossener stationärer oder mobiler Räume, z.B. von Flugzeugpassagieren.

Patentansprüche

1. Gasdichter, druckresistenter Lager- und/oder Transportbehälter (10) für niedermolekulare reaktive Füllmedien, insbesondere für Wasserstoff, Sauerstoff, Methan und/oder Methanol, mit einem hohen Fülldruck, welcher Behälter (10) im Wesentlichen rotationssymmetrisch ausgebildet ist und wenigstens eine Anschlusskappe (14) mit einer Verschlusseinrichtung (16) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Behälterwandung (12) im Wesentlichen aus einem thermoplastischen Kunststoff mit wenigstens einer vollflächig ausgebildeten Diffusionssperr- und/oder Korrosionsschutzschicht (18) besteht.
2. Behälter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastische Kunststoff mit einem zugfesten Material armiert ist, bevorzugt mit Kohle-, Glas- oder Keramikfasern oder Stahldrähten.
3. Behälter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er für einen Fülldruck von wenigstens 150 bar, vorzugsweise wenigstens 250 bar ausgelegt ist und vorzugsweise aus Polyethylen, Polypropylen oder einem Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat, besteht
4. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Diffusionssperrschicht (18) je nach Aggressivität und Permeationsfähigkeit des Füllmediums (20) und der Aussenatmosphäre (24) an der Innenseite, an der Aussenseite und/oder zwischen der Innen- und der Aussenseite der Behälterwandung (12) angeordnet sind.
5. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Diffusionssperrschicht (18) eine vorgefertigte Metallfolie (26), vorzugsweise als Metall-Kunststoff-Verbundfolie (26, 28) auf- und/oder eingebracht, oder eine Metallschicht, gegebenenfalls eine mit einer Kunststoffschicht geschützte Metallschicht, aufgetragen ist.
6. Behälter nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein auf die Innenmasse des Behälters (10) zugeschnittener Beutel aus einer Metall-Kunststoff-Verbundfolie (26, 28) mit entsprechend einer oder zwei Öffnungen in den Behälter (10) eingeführt ist und an der Innenseite der Behälterwandung (12) als Diffusionssperrschicht (18) anliegt, und/oder auf deren Aussenseite eine Schumpffolie als Diffusionssperrschicht (18) aufgebracht ist.
7. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass innen und /oder aussen eine plasmapolymersierte, polare oder apolare organische Diffusionssperrschicht (18) auf der Basis von Kohlenstoff und Wasserstoff aufgetragen ist.
8. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Diffusionssperrschicht (18) aus einer organischen Schichtmatrix (30) mit dispergierten metallhaltigen Nanopartikeln (32) aufgetragen ist, wobei die Diffusionssperrschicht (18) vorzugsweise in submikroner Dicke (d) vorliegt.
9. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionssperrschicht (18) einen etwa gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie die Behälterwandung (12) hat.
10. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionssperrschicht (18) auf eine vorgängig plasmaaktivierte Behälterwandung (12) aufgebracht ist.
11. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Diffusionssperrschicht (18) durch direkte Verdampfung, reaktive Verdampfung, plasmaaktivierte Verdampfung, Bogenentladungsverdampfen in kathodischem Vakuum, lichtbogengestütztes Aufdampfen, direktes Metallzerstäuben, Ionenplattieren, Plasma-Bogenentladung, anodische Lichtbogenverfahren, kathodische Vakuumbogenverfahren, Plasmaspritzen, plasmaangeregte chemische Abscheidung aus der Gasphase und/oder plasmaangeregte metallorganisch-chemische Abscheidung aus der Gasphase aufgetragen ist.
12. Verwendung eines Behälters nach einem der Ansprüche 1 bis 11 für gasdichte Tanksysteme, insbesondere Wasserstoffbehälter in automobilen Fahrzeugen, oder als Sauerstoffbehälter zur Beatmung von Patienten oder Insassen geschlossener, stationärer oder mobiler Räume.

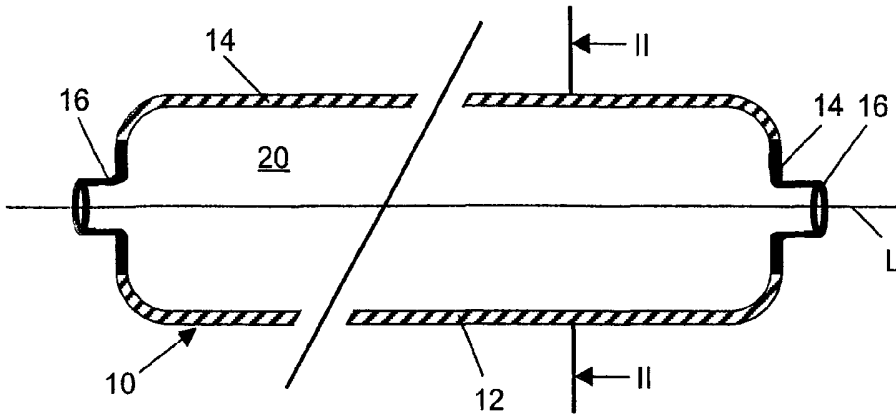


Fig. 1

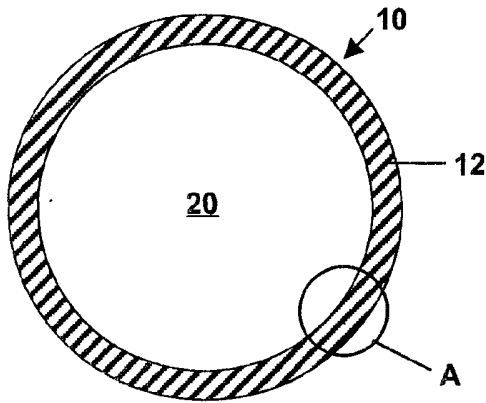


Fig. 2

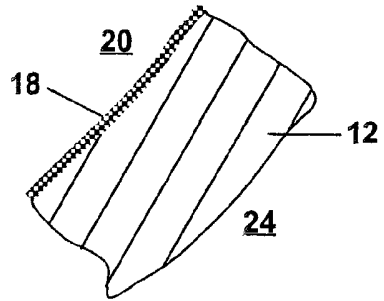


Fig. 3

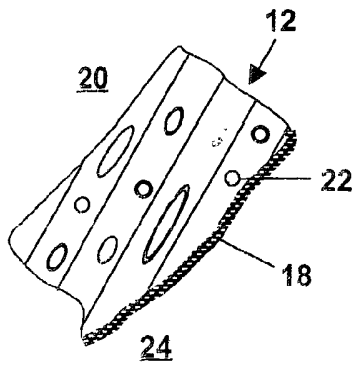


Fig. 4

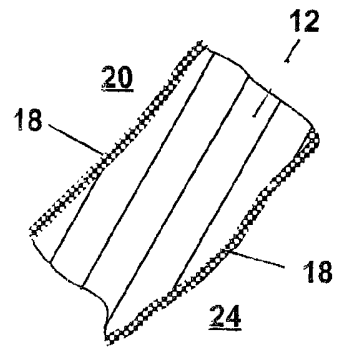


Fig. 5

