

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-298865

(P2009-298865A)

(43) 公開日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(51) Int.Cl.
C08G 69/26 (2006.01)F1
C08G 69/26テーマコード (参考)
4J001

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-152321 (P2008-152321)	(71) 出願人	000000206
(22) 出願日	平成20年6月10日 (2008.6.10)		宇部興産株式会社
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志
		(74) 代理人	100142387
			弁理士 齋藤 都子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料タンク部品

(57) 【要約】

【課題】耐燃料透過性に優れ、かつ低吸水性でありながら、熔融重合による高分子量化が可能で、融点と熱分解温度の差から見積もられる成形可能温度幅が広く熔融成形性に優れ、耐薬品性及び耐加水分解性に優れる燃料タンク部品の提供。

【解決手段】ジカルボン酸成分が蔞酸からなり、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタンジアミンからなり、かつ1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンのモル比が1:99~99:1であるポリアミド樹脂を含む燃料タンク部品。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ジカルボン酸成分が蔞酸からなり、ジアミン成分が 1, 9 - ノナンジアミン及び 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンからなり、かつ 1, 9 - ノナンジアミンと 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンとのモル比が 1 : 99 ~ 99 : 1 であるポリアミド樹脂を含み、燃料タンクに付属する燃料タンク部品。

【請求項 2】

前記ポリアミド樹脂の、96%硫酸を溶媒とし、濃度 1.0 g / dl のポリアミド樹脂溶液を用いて 25 で測定した場合の相対粘度 (η_r) が 1.8 ~ 6.0 である、請求項 1 に記載の燃料タンク部品。

10

【請求項 3】

前記ポリアミド樹脂の、窒素雰囲気下、10 / 分の昇温速度で測定した熱重量分析における 1%重量減少温度と窒素雰囲気下、10 / 分の昇温速度で測定した示差走査熱量法により測定した融点との温度差が 50 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の燃料タンク部品。

【請求項 4】

前記ジアミン成分の、1, 9 - ノナンジアミンと 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンとのモル比が 5 : 95 ~ 95 : 5 である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の燃料タンク部品。

【請求項 5】

前記ポリアミド樹脂のアミノ末端基濃度が、 1.5×10^{-5} eq / g ~ 1.0×10^{-4} eq / g である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の燃料タンク部品。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、新規なポリアミド樹脂を含む燃料タンク部品に関する。詳しくは、ジカルボン酸成分が蔞酸であるポリアミド樹脂を含み、耐燃料透過性に優れ、かつ低吸水性で、溶融重合による高分子量化が可能であり、成形可能温度幅が広く成形加工性に優れ、かつ耐薬品性、耐加水分解性に優れる燃料タンク部品に関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

ナイロン 6、ナイロン 66 などの結晶性ポリアミドに代表されるポリアミド樹脂は、その優れた特性と溶融成形の容易さから、衣料用、産業資材用繊維、あるいは汎用のエンジニアリングプラスチックとして広く用いられている。特に、燃料タンク部品の用途においてはポリアミド樹脂が耐燃料透過性に優れることが求められている。また、これらのポリアミド樹脂においては吸水による物性変化、酸、高温のアルコール、熱水中での劣化などの問題点も指摘されており、より寸法安定性及び耐薬品性にも優れたポリアミドへの要求が高まっている。

【0003】

耐燃料透過性に優れる部品を提供するための技術として、例えば特許文献 1 には、アミノ末端基濃度 > カルボキシル末端基濃度である結晶性ポリアミド樹脂からなる、溶着部の燃料耐性に優れた、燃料タンク、燃料ホース及びキャニスターのいずれかに付属する部品が提案されている。しかしこの技術では、低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性及び成形加工性と耐燃料透過性とを両立させることが困難であるという問題がある。

40

【0004】

一方、ジカルボン酸成分として蔞酸を用いるポリアミド樹脂はポリオキサミド樹脂と呼ばれ、同じアミノ基濃度の他のポリアミド樹脂と比較して融点が高いこと、吸水率が低いことが知られ(特許文献 2)、吸水による物性変化が問題となっていた従来のポリアミドが使用困難な分野での活用が期待される。

【0005】

50

これまでに、ジアミン成分として種々の脂肪族直鎖ジアミンを用いたポリオキサミド樹脂が提案されている。しかしながら、例えば、ジアミン成分として1,6-ヘキサレンジアミンを用いたポリオキサミド樹脂は融点(約320)が熱分解温度(窒素中の1%重量減少温度;約310)より高いため(非特許文献1)、熔融重合、熔融成形が困難であり実用に耐えうるものではなかった。

【0006】

ジアミン成分が1,9-ノナンジアミンであるポリオキサミド樹脂(以後、PA92と略称する)については、L. Francoらが蔭酸源として蔭酸ジエチルを用いた場合の製造法とその結晶構造を開示している(非特許文献2)。ここで得られるPA92は固有粘度が0.97 dL/g、融点が246のポリマーであるが、実用に耐える強靱な成形体が成形できない程度の低分子量体しか得られていない。また、特許文献3には、ジカルボン酸エステルとして蔭酸ジブチルを用いた場合について、固有粘度が0.99 dL/g、融点が248のPA92を製造したことが示されている。この場合も強靱な成形体が成形できない程度の低分子量体しか得られていないという問題点がある。

10

【0007】

【非特許文献1】S. W. Shalaby., J. Polym. Sci., 11, 1(1973)

【非特許文献2】L. Franco et al., Macromolecules., 31, 3912(1988)

【特許文献1】特開2002-370551号公報

【特許文献2】特開2006-57033号公報

【特許文献3】特表平5-506466号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、耐燃料透過性に優れ、かつ低吸水性で、熔融重合による高分子量化が可能であり、融点と熱分解温度の差から見積もられる成形可能温度幅が広く熔融成形性に優れ、耐薬品性、耐加水分解性に優れた燃料タンク部品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、ジカルボン酸成分が蔭酸からなり、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタレンジアミンからなるポリアミド樹脂が、低吸水性でありながら、熔融重合による高分子量化が可能で、融点と熱分解温度の差から見積もられる成形可能温度幅が広く熔融成形性に優れ、更に、耐薬品性、耐加水分解性などにも優れたことを既に見出した。そして上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ジカルボン酸成分が蔭酸からなり、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタレンジアミンからなり、かつ1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタレンジアミンとのモル比が1:99~99:1であるポリアミド樹脂を用いることにより、耐燃料透過性に優れ、かつ低吸水性で、熔融重合による高分子量化が可能であり、融点と熱分解温度の差で見積もられる成形可能温度幅が例えば50以上と広く熔融成形性に優れ、耐薬品性及び耐加水分解性に優れた燃料タンク部品が得られることを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明は以下の通りである。

30

40

【0010】

[1] ジカルボン酸成分が蔭酸からなり、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタレンジアミンからなり、かつ1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタレンジアミンとのモル比が1:99~99:1であるポリアミド樹脂を含む、燃料タンク部品。

【0011】

[2] 前記ポリアミド樹脂の、96%硫酸を溶媒とし、濃度1.0g/dlのポリアミド樹脂溶液を用いて25で測定した場合の相対粘度(η_r)が1.8~6.0である、上記[1]に記載の燃料タンク部品。

50

【 0 0 1 2 】

【 3 】 前記ポリアミド樹脂の、窒素雰囲気下、10 /分の昇温速度で測定した熱重量分析における1%重量減少温度と窒素雰囲気下、10 /分の昇温速度で測定した示差走査熱量法により測定した融点との温度差が50 以上である、上記【 1 】又は【 2 】に記載の燃料タンク部品。

【 0 0 1 3 】

【 4 】 前記ジアミン成分の、1,9 - ノナンジアミンと2 - メチル - 1,8 - オクタンジアミンとのモル比が5 : 95 ~ 95 : 5である、上記【 1 】 ~ 【 3 】のいずれかに記載の燃料タンク部品。

【 0 0 1 4 】

【 5 】 前記ポリアミド樹脂のアミノ末端基濃度が、 $1.5 \times 10^{-5} \text{ eq/g} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ である、上記【 1 】 ~ 【 4 】のいずれかに記載の燃料タンク部品。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明の燃料タンク部品は、耐燃料透過性に優れ、かつ低吸水性でありながら、溶融重合による高分子量化が可能で、融点と熱分解温度の差から見積もられる成形可能温度幅が広く溶融成形性に優れ、耐薬品性及び耐加水分解性に優れるため、燃料タンクに付属する燃料タンク部品として広範に使用することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

本発明の燃料タンク部品は燃料タンクに付属する部品であり、例えば各種のバルブ類、各種接続用ノズル、各種セパレーターなどが挙げられ、より具体的には、フューエルゼンダーユニット、タンクバルブ部品、キャニスター、燃料タンクキャップ、フューエルフィルターフラップ、フューエルポンプ、燃料タンクバルブなどが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

(I) ポリアミド樹脂

(1) ポリアミド樹脂の構成成分

本発明において用いるポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分が蓚酸からなり、ジアミン成分が1,9 - ノナンジアミン及び2 - メチル - 1,8 - オクタンジアミンからなり、かつ1,9 - ノナンジアミンと2 - メチル - 1,8 - オクタンジアミンとのモル比が1 : 99 ~ 99 : 1であるポリアミド樹脂である。

【 0 0 1 8 】

上記ポリアミド樹脂の製造に用いられる蓚酸源としては、蓚酸ジエステルを採用でき、これらはアミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はなく、蓚酸ジメチル、蓚酸ジエチル、蓚酸ジ*n* - (又は*i* -)プロピル、蓚酸ジ*n* - (又は*i* - 、又は*t* -)ブチル等の脂肪族1価アルコールの蓚酸ジエステル、蓚酸ジシクロヘキシル等の脂環式アルコールの蓚酸ジエステル、蓚酸ジフェニル等の芳香族アルコールの蓚酸ジエステル等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

上記の蓚酸ジエステルの中でも炭素原子数が3を超える脂肪族1価アルコールの蓚酸ジエステル、脂環式アルコールの蓚酸ジエステル、芳香族アルコールの蓚酸ジエステルが好ましく、その中でも蓚酸ジブチル及び蓚酸ジフェニルが特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

ジアミン成分としては1,9 - ノナンジアミンと2 - メチル - 1,8 - オクタンジアミンの混合物を用いる。更に、1,9 - ノナンジアミン成分と2 - メチル - 1,8 - オクタンジアミン成分のモル比は、1 : 99 ~ 99 : 1であり、好ましくは5 : 95 ~ 95 : 5、より好ましくは5 : 95 ~ 40 : 60又は60 : 40 ~ 95 : 5、特に好ましくは5 : 95 ~ 30 : 70又は70 : 30 ~ 90 : 10である。1,9 - ノナンジアミン及び2 - メチル - 1,8 - オクタンジアミンを上記の特定量共重合することにより、低吸水性でありながら、溶融重合による高分子量化が可能で、成形可能温度幅が広く溶融成形性に優れ

10

20

30

40

50

、かつ耐薬品性、耐加水分解性に優れたポリアミドが得られる。

【0021】

特に、該モル比が5：95～40：60、更に5：95～30：70である場合、結晶性に優れるため、低吸水性及び力学特性に特に優れるとともに、液体及び/又は気体（例えばアルコールなど）の透過性も低いという利点が見られる他、例えば1，9-ノナンジアミンの含有量が2-メチル-1，8-オクタンジアミンの含有量よりも多い場合と比べて吸水性がより低いという利点も有する。一方該モル比が60：40～95：5、更に70：30～95：5、更に70：30～90：10である場合には、低吸水性及び力学特性が特に優れるとともに、良好な透明性が付与されるという利点が見られる。

【0022】

本発明において用いるポリアミド樹脂のアミノ末端基濃度は、耐燃料透過性及び溶着性が特に良好である点で、 $1.5 \times 10^{-5} \text{ eq/g} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ であることが好ましい。

【0023】

(2)ポリアミド樹脂の製造において配合できる成分

本発明において用いるポリアミド樹脂を製造する際には、本発明の効果を損なわない範囲で他のジカルボン酸成分を混合することができる。蔞酸以外の他のジカルボン酸成分としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2，2-ジメチルグルタル酸、3，3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸、また、1，3-シクロペンタンジカルボン酸、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、更にテレフタル酸、イソフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、1，4-ナフタレンジカルボン酸、1，4-フェニレンジオキシジ酢酸、1，3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジ安息香酸、4，4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4，4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4，4'-ジカルボン酸、4，4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などを単独で、あるいはこれらの任意の混合物を重縮合反応時に添加することもできる。更に、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を溶融成形が可能な範囲内で用いることもできる。他のジカルボン酸成分の使用量は、ジカルボン酸成分全体の5モル%以下であることが好ましい。

【0024】

また、本発明において用いるポリアミド樹脂を製造する際には、本発明の効果を損なわない範囲で、他のジアミン成分を混合することができる。1，9-ノナンジアミン及び2-メチル-1，8-オクタンジアミン以外の他のジアミン成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1，4-ブタンジアミン、1，6-ヘキサンジアミン、1，8-オクタンジアミン、1，10-デカンジアミン、1，12-ドデカンジアミン、3-メチル-1，5-ペンタンジアミン、2，2，4-トリメチル-1，6-ヘキサンジアミン、2，4，4-トリメチル-1，6-ヘキサンジアミン、5-メチル-1，9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン、更にシクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン、更にp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジフェニルスルホン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミンなどを単独で、あるいはこれらの任意の混合物を重縮合反応時に添加することもできる。他のジアミン成分の使用量は、ジアミン成分全体の5モル%以下であることが好ましい。

【0025】

本発明で用いるポリアミド樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、一部が他のポリマー成分で置き換えられたものであってもよい。他のポリマー成分としては、ジカルボン酸成分が蔞酸からなり、ジアミン成分が1，9-ノナンジアミン及び2-メチル-1，8-オクタンジアミンからなり、かつ1，9-ノナンジアミンと2-メチル-1，8-オク

10

20

30

40

50

タンジアミンとのモル比が1 : 99 ~ 99 : 1であるポリアミド以外のポリアミドとしての、ポリオキサミド、芳香族ポリアミド、脂肪族ポリアミド、脂環式ポリアミドなどのポリアミド類や、ポリアミド以外の熱可塑性ポリマーなどが挙げられる。本発明において用いるポリアミド樹脂中の、ジカルボン酸成分が萘酸からなり、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタンジアミンからなり、かつ1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンとのモル比が1 : 99 ~ 99 : 1であるポリアミドの割合は、50質量%超、更に70質量%以上が好ましい。

【0026】

(3) ポリアミド樹脂の性状及び物性

本発明において用いるポリアミド樹脂の分子量に特別の制限はないが、ポリアミド樹脂濃度が1.0 g/dlの96%濃硫酸溶液を用い、25 で測定した相対粘度 r が1.8 ~ 6.0の範囲内であることが好ましく、より好ましくは2.0 ~ 5.5であり、2.5 ~ 4.5が特に好ましい。 r が1.8より低いと成形物が脆くなり物性が低下する傾向がある。一方、 r が6.0より高いと溶融粘度が高くなり、成形加工性が悪くなる傾向がある。

10

【0027】

本発明において用いるポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分として萘酸を用い、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンを共重合することで、萘酸と1,9-ノナンジアミンからなるポリアミドと比べて、上記相対粘度を増加させること、すなわち分子量を増加させることが可能である。また、実質的な熱分解の指標である1%重量減少温度(以下、 T_d と略す)と融点(以下、 T_m と略す)の差($T_d - T_m$)で表される成形可能温度範囲が、萘酸と1,9-ノナンジアミンからなるポリアミドと比べて拡大し、成形可能温度範囲が好ましくは50 以上、より好ましくは60 以上であることができ、更には90 以上も可能である。本発明において用いるポリアミド樹脂は、 T_d が好ましくは280 以上、より好ましくは300 以上、更に好ましくは320 以上であり、高い耐熱性を有することを特徴とする。

20

【0028】

(4) ポリアミド樹脂の製造

本発明において用いるポリアミド樹脂は、ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造することができる。本発明者らの研究によれば、ジアミン及び萘酸ジエステルをバッチ式又は連続式で重縮合反応させることによりポリアミド樹脂を得ることができる。具体的には、以下の操作で示されるような、(i)前重縮合工程、(ii)後重縮合工程の順で行うのが好ましい。

30

【0029】

(i) 前重縮合工程：まず反応器内を窒素置換した後、ジアミン(ジアミン成分)及び萘酸ジエステル(萘酸源)を混合する。混合する場合にジアミン及び萘酸ジエステルが共に可溶性溶媒を用いても良い。ジアミン成分及び萘酸源が共に可溶性溶媒としては、特に制限されないが、トルエン、キシレン、トリクロロベンゼン、フェノール、トリフルオロエタノールなどを用いることができ、特にトルエンを好ましく用いることができる。例えば、ジアミンを溶解したトルエン溶液を50 に加熱した後、これに対して萘酸ジエステルを加える。このとき、萘酸ジエステルと上記ジアミンの仕込み比は、萘酸ジエステル/上記ジアミンで、0.8 ~ 1.5(モル比)、好ましくは0.91 ~ 1.1(モル比)、更に好ましくは0.99 ~ 1.01(モル比)であることができる。

40

【0030】

このように仕込んだ反応器内を攪拌及び/又は窒素バブリングしながら、常圧下で昇温する。反応温度は、最終到達温度が80 ~ 150、好ましくは100 ~ 140の範囲になるように制御するのが好ましい。最終到達温度での反応時間は例えば3時間 ~ 6時間である。

【0031】

(ii) 後重縮合工程：更に高分子量化を図るために、前重縮合工程で生成した重合物

50

を常圧下において反応器内で徐々に昇温する。昇温過程において前重縮合工程の最終到達温度、すなわち 80 ~ 150 から、最終的に 220 以上 300 以下、好ましくは 230 以上 280 以下、更に好ましくは 240 以上 270 以下の温度範囲にまで到達させる。昇温時間を含めて 1 ~ 8 時間、好ましくは 2 ~ 6 時間保持して反応を行うことが好ましい。更に後重合工程において、必要に応じて減圧下での重合を行うこともできる。減圧重合を行う場合の好ましい最終到達圧力は 0.1 MPa 未満 ~ 13.3 Pa である。

【0032】

本発明に用いるポリアミド樹脂の製造方法のより具体的な例を以下に説明する。まず原料の蓚酸ジエステルを容器内に仕込む。容器は、後に行う重縮合反応の温度及び圧力に耐え得るものであれば、特に制限されない。その後、容器を原料のジアミンと混合する温度まで昇温させ、次いでジアミンを注入し重縮合反応を開始させる。原料を混合する温度は、原料の蓚酸エステル及びジアミンの融点以上、沸点未満の温度であり、かつ蓚酸ジエステルとジアミンとの重縮合反応によって生じるポリオキサミドが熱分解しない温度であれば特に制限されない。例えば、1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタジジアミンとの混合物からなり、かつ1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタジジアミンとのモル比が1:99~99:1であるジアミンと蓚酸ジメチルとを原料とするポリオキサミド樹脂の場合、上記混合温度は15 から240 が好ましい。また、1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタジジアミンとのモル比が5:95~90:10の場合、常温で液体か又は40 程度に加温するだけで液化するので取り扱いやすいためより好ましい。混合温度が縮合反応によって生成するアルコールの沸点以上の場合、アルコールを留去、凝縮する装置を備えた容器を用いるのが望ましい。また、縮合反応によって生成するアルコール存在下で加圧重合する場合には、耐圧容器を用いる。蓚酸ジエステルとジアミンとの仕込み比は、蓚酸ジエステル/上記ジアミンで、好ましくは0.8~1.2(モル比)、より好ましくは0.91~1.09(モル比)、更に好ましくは0.98~1.02(モル比)である。

【0033】

次に、容器内をポリオキサミド樹脂の融点以上かつ熱分解しない温度以下に昇温する。例えば、1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタジジアミンとからなり、かつ1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタジジアミンとのモル比が85:15であるジアミンと、蓚酸ジブチルとを原料とするポリオキサミド樹脂の場合、融点は235 であることから240 から280 に昇温するのが好ましい(圧力は、2 MPa ~ 4 MPa)。生成したアルコールを留去しながら、必要に応じて、常圧窒素気流下もしくは減圧下において継続して重縮合反応を行う。耐圧容器内で原料を混合し、縮合反応によって生成するアルコール存在下で加圧重合する場合は、まず生成したアルコールを留去しながら放圧する。その後、必要に応じて常圧窒素気流下もしくは減圧下において継続して重縮合反応を行う。減圧重合を行う場合の好ましい最終到達圧力は760~0.1 Torrである。温度は、240~280 が好ましい。また、アルコールは水冷コンデンサで冷却して液化し、回収する。

【0034】

(II) その他の含有成分

本発明においては、上述のポリアミド樹脂に加えて、必要に応じて各種添加剤を組合せることができ、これらはポリアミド重縮合反応時、又はその後に組合せることができる。

【0035】

各種添加剤としては、耐燃料透過性改良剤、フィラー、補強繊維、銅化合物などの安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、ガラス繊維、可塑剤、潤滑剤、耐熱剤などが挙げられる。

【0036】

耐燃料透過性改良剤としては、例えば層状珪酸塩が挙げられる。層状珪酸塩は、本発明の燃料タンク部品の機械的強度及び耐熱性を高めるとともに、耐燃料透過性を向上させる

10

20

30

40

50

ことができる。層状珪酸塩は、一辺の長さが0.002~1 μ mで、厚さが6~20である平板状のものをを用いることが好ましい。また、上記層状珪酸塩は、ポリアミド樹脂中に分散した際に、各層が約18以上の層間距離を保ち、均一に分散されるものであることが好ましい。

【0037】

ここで、「層間距離」とは、平板状をなす層状珪酸塩の各重心の間の距離をいい、「均一に分散する」とは、各層が主にランダムな状態で存在し、層状珪酸塩の50質量%以上、好ましくは70質量%以上が、複層物を形成することなく単層に分散していることをいうものとする。

【0038】

上記層状珪酸塩の原料としては、珪酸マグネシウム又は珪酸アルミニウムの層から構成される層状フィロ珪酸鉱物、すなわち、珪酸アルミニウム質フィロ珪酸塩又は珪酸マグネシウム質フィロ珪酸塩を例示することができる。具体的には、モンモリロナイト、サポナイト、パイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スティブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト、ハロイサイト等を例示ことができ、これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい。

【0039】

また、上記層状珪酸塩をポリアミド樹脂に分散させるために、通常、膨潤化剤が用いられる。当該膨潤化剤は、粘土鉱物の層間を拡げる役割と、粘土鉱物に層間ポリマーを取り込む力を与える役割とを有するものである。上記膨潤化剤としては、本発明の場合には、1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタンジアミンを用いることが好ましい。

【0040】

なお、上記層状珪酸塩は、ミキサー、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル、叩解機等を用いて粉碎し、予め所望の形状及びサイズのものとしておくことが好ましい。

【0041】

上記層状珪酸塩の量は、機械的強度、耐熱性及び耐燃料透過性の向上効果が得られる量であれば特に制限されるものではないが、本発明で用いるポリアミド樹脂100質量部に対して、好ましくは0.05~10質量部、より好ましくは0.05~8質量部、特に好ましくは0.05~5質量部である。層状珪酸塩の割合が低くなると、機械的強度、耐熱性及び耐燃料透過性の向上が小さくなる傾向があり、上記割合が高くなると、樹脂組成物の流動性や得られる成形物の物性、特に衝撃強度が低くなる傾向がある。

【0042】

層状珪酸塩をポリアミド樹脂中に均一に分散させる方法としては例えば以下の方法を示すことができる。層状珪酸塩の原料が多層状粘土鉱物である場合、層状珪酸塩を塩酸等によりイオン化し、ここに膨潤化剤、例えば、1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタンジアミンを添加して、予め層状珪酸塩の各層の間隔を広げる。次いで、当該層の間にポリアミド原料を導入し、さらに当該層の間で上記原料を重合させることができる。

【0043】

また、膨潤化剤として高分子化合物を用いて層間を約100以上に予め広げ、これをポリアミド樹脂と溶融混合して、各層をポリアミド樹脂に分散させてもよい。

【0044】

(III) 燃料タンク部品の形成

本発明の燃料タンク部品は、射出、押出、中空、プレス、ロール、発泡、真空・圧空、延伸など、その用途に応じた従来公知の成形方法を用いて成形し、振動溶着工法、ダイスライドインジェクション、ダイロータリーインジェクションや二色成形といった射出溶着工法、超音波溶着工法、スピン溶着工法、熱板溶着工法、熱線溶着工法、レーザー溶着工法、高周波誘導加熱溶着工法などを用いて対象物に適用できる。なお、燃料タンク部品の形成時において、ポリアミド樹脂の温度は、該ポリアミド樹脂を変質させない温度に維持

10

20

30

40

50

することが好ましい。

【実施例】

【0045】

[物性測定、成形、評価方法]

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、表中に示す評価は以下の方法により行った。

【0046】

[物性測定、成形、評価方法]

特性値を、以下の方法により測定した。

【0047】

(1) 相対粘度 (r)

r は、ポリアミドの96%硫酸溶液(濃度: 1.0 g/dl)を用いて、オストワルド型粘度計により25 で測定した。

【0048】

(2) 融点 (T_m) 及び結晶化温度 (T_c)

T_m 及び T_c は、PerkinElmer社製PYRIS Diamond DSCを用いて窒素雰囲気下で測定した。30 から270 まで10 /分の速度で昇温し(昇温ファーストランと呼ぶ)、270 で3分保持したのち、-100 まで10 /分の速度で降温し(降温ファーストランと呼ぶ)、次に270 まで10 /分の速度で昇温した(昇温セカンドランと呼ぶ)。得られたDSCチャートから降温ファーストランの発熱ピーク温度を T_c 、昇温セカンドランの吸熱ピーク温度を T_m とした。

【0049】

(3) 1%重量減少温度 (T_d)

T_d は島津製作所社製THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER TGA A-50を用い、熱重量分析(TGA)により測定した。20ml/分の窒素気流下室温から500 まで10 /分の昇温速度で昇温し、 T_d を測定した。

【0050】

(4) 溶融粘度

溶融粘度はティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製溶融粘弾性測定装置ARESに25mmのコーン・プレートを装着して、窒素中、250 、せん断速度 0.1 s^{-1} の条件で測定した。

【0051】

(5) フィルム成形

東邦マシナリー社製真空プレス機TMB-10を用いて、ペレットからフィルムを成形した。500~700 Paの減圧雰囲気下において260 (PA66を用いた場合は290、PA12を用いた場合は230)で5分間加熱溶融させた後、5MPaで1分間プレスを行いフィルム成形した。次に減圧雰囲気を常圧まで戻したのち室温5MPaで1分間冷却結晶化させてフィルムを得た。

【0052】

(6) 飽和吸水率

上記(5)の条件で成形したフィルム(寸法: 20mm×10mm、厚さ0.25mm; 質量約0.05g)を23 のイオン交換水に浸漬し、所定時間ごとにフィルムを取り出し、フィルムの質量を測定した。フィルム質量の増加率が0.2%の範囲内で3回続いた場合にポリアミド樹脂フィルムへの水分の吸収が飽和に達したと判断して、水に浸漬する前のフィルムの質量($X \text{ g}$)と飽和に達した時のフィルムの質量($Y \text{ g}$)から次の式(1)により飽和吸水率(%)を算出した。

【0053】

$$\text{飽和吸水率}(\%) = (Y - X) / X \times 100 \quad (1)$$

【0054】

(7) 耐薬品性

10

20

30

40

50

本発明によって得られるポリアミドの熱プレスフィルムを以下の薬品中に7日間浸漬した後に、フィルムの質量残存率(%)及び外観の変化を観測した。濃塩酸、64%硫酸、氷酢酸のそれぞれの溶液において23℃下で浸漬した試料について試験を行った。

【0055】

(8) 耐加水分解性

上記(5)の条件で成形したフィルムをオートクレーブに入れ、水、0.5mol/l硫酸、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液中(すなわち、順に、pH=7、pH=1、pH=14)でそれぞれ121℃、60分間処理した後の質量残存率(%)を調べた。

【0056】

(9) 機械的物性

以下に示す測定は、下記の試験片を樹脂温度260℃(PA66を用いた場合は290℃、PA12を用いた場合は230℃)、金型温度80℃の射出成形により成形し、これを用いて行った。

【0057】

(1) 引張降伏点強度: ASTM D638に記載のType Iの試験片を用いてASTM D638に準拠して測定した。

【0058】

(2) 曲げ弾性率: 試験片寸法3.2mm×12.7mm×12.7mmの試験片を用いてASTM D790に準拠し、23℃で測定した。成形後に調湿せずに評価したものをdry、成形後に23℃湿度65%で調湿した後に評価したものをwetとして表中に記載した。

【0059】

(3) アイゾット衝撃強度: 試験片寸法3.2mm×12.7mm×12.7mmの試験片を用いてASTM D256に準拠し、23℃で測定した。

【0060】

(4) 荷重たわみ温度(熱変形温度): 試験片寸法3.2mm×12.7mm×12.7mmの試験片を用いてASTM D648に準拠し、荷重1.82MPaで測定した。

【0061】

(10) 吸水率

上記(5)の条件で成形したフィルム(寸法: 20mm×10mm、厚さ0.25mm; 質量約0.05g)を23℃65%RH条件下におき、所定時間ごとにフィルムを取り出し、フィルムの質量を測定した。フィルム質量の増加率が0.2%の範囲内で3回続いた場合にポリアミド樹脂フィルムへの水分の吸収が飽和に達したと判断して、上記23℃65%RH条件下におく前のフィルムの質量(Xg)と飽和に達した時のフィルムの質量(Yg)から次の式(2)により吸水率(%)を算出した。

【0062】

$$\text{吸水率}(\%) = (Y - X) / X \times 100 \quad (2)$$

(11) アミノ末端基濃度

ポリアミド樹脂1gをフェノール・メタノール混合溶液に溶解し、0.02Nの塩酸で滴定して測定した。

【0063】

(12) E10 燃料透過係数

JIS Z0208に従い、射出成形で成形した75mm、厚み1mmの試験片を用いて測定雰囲気温度60℃での燃料透過試験を行った。燃料にはイソオクタンとトルエンを体積比で1:1としたFuel Cにエタノールを10%混合して用いた。また、燃料透過測定試料面には常に燃料が接触するように透過面を下向きにして設置した。

$$E10 \text{ 燃料透過係数} (g \cdot mm / m^2 \cdot day \cdot atom) = [\text{透過重量} (g) \times \text{フィルム厚さ} (mm)] / [\text{透過面積} (mm^2) \times \text{日数} (day) \times \text{圧力} (atom)]$$

【0064】

(13) 初期接着強度

10

20

30

40

50

以下の方法で部品1と部品2とが接合されたテストピース（ASTM D638に記載のType Iの試験片）を作製した。すなわち、金型に後述の部品2の形状の金属片をインサートし、無水マレイン酸にて変性されたポリエチレンを用いて部品1の成形を行った。次に、部品1を十分に冷却した後金型内にインサートし、評価対象の樹脂を用いて部品2の形状に成形することによりテストピースを得た。このテストピースを用い、引張速度毎分50mmで部品1と部品2との境界面から剥離するか境界面以外の部分で破壊する（基材破壊）までの最大引張強度を測定し、初期接着強度とした。

【0065】

（14）燃料浸漬後接着強度

初期接着強度の評価と同様の手順で成形された試験片をオートクレーブに入れ、Fuel C + エタノール10%混合燃料を同試験片が完全に浸漬するまで封入した。そのオートクレーブを60℃温水槽内に350時間放置した。その後取出した試験片について上記と同様に最大引張強度を測定し、燃料浸漬後接着強度とした。

10

【0066】

[製造例1：PA92-1の製造]

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、ダイアフラムポンプを直結した原料投入口、窒素ガス導入口、放圧口、圧力調節装置及びポリマー拔出し口を備えた内容積が150リットルの圧力容器にシュウ酸ジブチル28.40kg（140.4モル）を仕込み、圧力容器の内部を純度が99.9999%の窒素ガスで0.5MPaに加圧した後、次に常圧まで窒素ガスを放出する操作を5回繰り返し、窒素置換を行った後、封圧下、攪拌しながら系内を昇温した。約30分間かけてシュウ酸ジブチルの温度を100℃にした後、1,9-ノナンジアミン18.89kg（119.3モル）と2-メチル-1,8-オクタジアミン3.34kg（21.1モル）の混合物（1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタジアミンのモル比が85：15）をダイアフラムポンプにより流速1.49リットル/分で約17分間かけて反応容器内に供給すると同時に昇温した。供給直後の圧力容器内の内圧は、重縮合反応により生成したブタノールによって0.35MPaまで上昇し、重縮合物の温度は約170℃まで上昇した。その後、1時間かけて温度を235℃まで昇温した。その間、生成したブタノールを放圧口より抜き出しながら、内圧を0.5MPaに調節した。重縮合物の温度が235℃に達した直後から放圧口よりブタノールを約20分間かけて抜き出し、内圧を常圧にした。常圧にしたところから、1.5リットル/分で窒素ガスを流しながら昇温を開始し、約1時間かけて重縮合物の温度を260℃にし、260℃において4.5時間反応させた。その後、攪拌を止めて系内を窒素で1MPaに加圧して約10分間静置した後、内圧0.5MPaまで放圧し、重縮合物を圧力容器下部抜出口より紐状に抜き出した。紐状の重合物は直ちに水冷し、水冷した紐状の樹脂はペレタイザーによってペレット化した。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであり、 $r = 3.20$ であった。

20

30

【0067】

[製造例2：PA92-2の製造]

1,9-ノナンジアミン17.62kg（111.3モル）と2-メチル-1,8-オクタジアミン4.45kg（28.1モル）の混合物（1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタジアミンのモル比が80：20）を仕込んだほかは、製造例1と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであり、 $r = 3.10$ であった。

40

【0068】

[製造例3：PA92-3の製造]

1,9-ノナンジアミン11.11kg（70.2モル）と2-メチル-1,8-オクタジアミン11.11kg（70.2モル）の混合物（1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタジアミンのモル比が50：50）を仕込んだ以外は、製造例1と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られた重合物は白色の強靱なポリマーであり、 $r = 3.35$ であった。

50

【 0 0 6 9 】

[製造例 4 : P A 9 2 - 4 の製造]

1, 9 - ノナンジアミン 6.67 kg (42.1 モル)、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン 15.56 kg (98.3 モル) の混合物 (1, 9 - ノナンジアミンと 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンのモル比が 30 : 70) を仕込んだ以外は製造例 1 と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであり、 $r = 3.55$ であった。

【 0 0 7 0 】

[製造例 5 : P A 9 2 - 5 の製造]

1, 9 - ノナンジアミン 1.33 kg (8.4 モル) と 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン 20.88 kg (131.9 モル) の混合物 (1, 9 - ノナンジアミンと 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンのモル比が 6 : 94) を仕込んだほかは、製造例 1 と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られた重合物は白色の強靱なポリマーであり、 $r = 3.53$ であった。

10

【 0 0 7 1 】

[製造例 6 : P A 9 2 - 6 の製造]

1, 9 - ノナンジアミン 1.33 kg (8.4 モル) と 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン 20.88 kg (131.9 モル) の混合物 (1, 9 - ノナンジアミンと 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンのモル比が 6 : 94) を仕込み、ブタノールの抜出による内圧を 0.25 MPa に保持した以外は、製造例 1 と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られた重合物は白色の強靱なポリマーであり、 $r = 4.00$ であった。

20

【 0 0 7 2 】

[製造例 7 : P A - 1 の製造]

ジアミン原料として 1, 9 - ノナンジアミン 22.25 kg (140.4 モル) だけを用いて、製造例 1 と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られた重合物は黄白色のポリマーであり、 $r = 2.78$ であった。

【 0 0 7 3 】

製造例 1 ~ 7 で調製したポリアミド、並びに市販品の P A 6 (宇部興産製、U B E ナイロン 1 0 1 5 B)、P A 6 6 (宇部興産製、U B E ナイロン 2 0 2 0 B) 及び P A 1 2 (宇部興産製、U B E S T A 3 0 2 0 U) の特性データを表 1 に示す。

30

【 0 0 7 4 】

【表 1】

表 1

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	PA6	PA66	PA12	
	PA92-1	PA92-2	PA92-3	PA92-4	PA92-5	PA92-6	PA92-0				
ジアミン組成 (1,9-ナジジミシ/ 2ナリ-1,8-カタンジミシ)	85/15	80/20	50/50	30/70	6/94	6/94	100/0	-	-	-	
相対粘度 η_r	3.20	3.10	3.35	3.55	3.53	4.00	2.78	2.64	2.75	1.87	
融点 T_m (°C)	235	235	206	219	232	232	251	220	265	177	
結晶化温度 T_c (°C)	212	203	184	192	205	205	227	-	-	-	
1%重量減少温度 T_d (°C)	340	354	301	283	283	283	296	315	340	275	
$T_d - T_m$ (°C)	105	119	95	64	51	51	45	95	75	98	
溶融粘度 (Pa·s)	920	850	990	1020	1000	1820	310	280	-	225	
飽和吸水率 (%)	1.3	1.3	1.2	1.0	0.9	0.9	1.3	10.7	5.6	1.6	
耐薬品性	濃塩酸	103	101	102	101	100	100	溶解	溶解	128 (表面 白化)	
	64%硫酸	100	101	101	100	101	101	溶解	溶解	153 (白化)	
	氷酢酸	102	100	102	101	100	100	103	-	117	
	pH=1	100	100	100	100	100	100	97	-	-	
耐加水 分解性	pH=7	100	100	100	100	100	100	96	-	-	
	pH=14	100	100	100	100	100	100	97	-	-	
	引張降伏点強度 (MPa)	69	69	66	67	69	67	69	71	78	43
物性 (ドライ)	曲げ弾性率 (GPa)	2.3	2.2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.3	2.4	2.6	1.4
	アイソット衝撃強度 (J/m)	44	-	-	-	-	50	-	59	49	49
	荷重たわみ温度 (°C)	118	118	115	117	119	119	118	75	90	55
	引張降伏点強度 (MPa)	68	68	65	67	69	67	69	(降伏点 無し)	(降伏点 無し)	38
物性 (ウィット)	曲げ弾性率 (GPa)	2.3	2.2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.3	0.7	1.2	1.0
	吸水率 (%)	0.7	0.8	0.7	0.6	0.5	0.5	0.8	3.5	2.5	0.9

【0075】

上記で調製した PA92-1~6、及び上記の PA6 を用いて表 2 中に示す各種評価を行った。

【0076】

【実施例 1】

PA92-6を用い、射出成形法で、燃料タンク部品としてホース接続用ノズルを成形したところ、気泡、表面突起、シルバー、クラックなどの発生がなく問題なく成形でき、使用できた。

【0077】

【表 2】

表 2

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	
樹脂の種類	PA92-1	PA92-2	PA92-3	PA92-4	PA92-5	PA92-6	PA6
アミノ末端基濃度 (eq/g)	4.0×10^{-5}	4.2×10^{-5}	3.9×10^{-5}	3.1×10^{-5}	3.1×10^{-5}	2.5×10^{-5}	3.8×10^{-5}
E10 燃料透過係数 ($\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atom}$)	2.4	2.3	2.1	1.9	1.7	1.6	6.2
初期接着強度 (MPa)	13	13	13	13	13	13	13
燃料浸漬後接着強度 (MPa)	8	8	7	8	9	9	3

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0078】

50

本発明の燃料タンク部品は、耐燃料透過性に優れ、かつ低吸水性でありながら、熔融重合による高分子量化が可能で、融点と熱分解温度の差から見積もられる成形可能温度幅が広く熔融成形性に優れ、耐薬品性、耐加水分解性に優れるため、例えば各種バブル類、各種接続用ノズル、各種セパレーターなどとして好適に使用できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 前田 修一
山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
- (72)発明者 倉知 幸一郎
山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
- (72)発明者 下川 雅人
山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
- (72)発明者 中川 知之
山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
- (72)発明者 奥下 洋司
山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
- (72)発明者 藤村 英樹
山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
- Fターム(参考) 4J001 DA01 DB04 DC12 EB04 EC09 EC13 FA01 FB03 FC06 GA12
GB02 HA01 JA05 JB02 JB06 JB08 JB17 JB21 JB22 JB29
JB31 JB32 JB45