

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572921号
(P5572921)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.Cl.

C08G 69/26 (2006.01)

F I

C08G 69/26

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-152309 (P2008-152309)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成20年6月10日 (2008.6.10)		宇部興産株式会社
(65) 公開番号	特開2009-298858 (P2009-298858A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日	平成21年12月24日 (2009.12.24)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成23年3月17日 (2011.3.17)		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	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオディーゼル燃料と直接接触する成形部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジカルボン酸成分が脂肪酸からなり、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5:95~95:5であるポリアミド樹脂を含むことを特徴とするバイオディーゼル燃料と直接接触する成形部材。

【請求項 2】

前記ポリアミド樹脂は、96%硫酸を溶媒とし、濃度が1.0g/dlのポリアミド樹脂溶液を用いて25で測定した相対粘度(η_r)が1.8~6.0である請求項1記載のバイオディーゼル燃料と直接接触する成形部材。

【請求項 3】

前記ポリアミド樹脂は、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または2に記載のバイオディーゼル燃料と直接接触する成形部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオディーゼル燃料と直接接触する成形部材に関する。詳しくは、耐バイオディーゼル燃料に優れ、低吸水性、耐加水分解性にも優れ、かつ成形可能温度幅が広く

、成形加工性に優れた新規なポリアミド樹脂を用いたバイオディーゼル燃料と直接接触する成形部材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ナイロン6、ナイロン66などに代表される結晶性ポリアミドは、その優れた特性と熔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が、特にナイロン11、ナイロン12は、耐油性、燃料透過防止性の燃料部品用途に必要な基本性能を有しているので、ガソリン燃料や軽油燃料の燃料タンク、燃料パイプ、燃料搬送ユニット、燃料ポンプモジュール、バルブなどの燃料と接触する成形部材に使用されている。

10

【0003】

近年、二酸化炭素の排出量を削減するために、ガソリン燃料に代えてバイオディーゼル燃料を用いることが検討されている。バイオディーゼル燃料は、菜種油、ひまわり油、大豆油、コーン油などの植物油や、それらの廃食用油を原油としてメタノールでエステル化してグリセリンを分離除去した脂肪酸メチルエステルからなる燃料である。バイオディーゼル燃料は、一般的には、この脂肪酸メチルエステルを軽油にある割合で混ぜて用いられる。

【0004】

しかし、ポリアミド樹脂のバイオディーゼル燃料に対する抵抗性は、ガソリンや軽油の従来の燃料に対する抵抗性と異なるものと考えられており、従来の燃料抵抗性を有するものが必ずしもバイオディーゼル燃料に対する抵抗性に優れるとは限らないので、ポリアミド樹脂のバイオディーゼル燃料に対する抵抗性に優れたポリアミド樹脂で製造した燃料部品に需要がある。

20

【0005】

また、燃料部品に用いられるポリアミド樹脂においても、耐燃料性のほかに、吸水による物性変化、酸、高温のアルコール中での劣化などの問題点もあり、より寸法安定性に優れたポリアミドへの要求がある。

【0006】

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1）、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。

30

【0007】

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。

【0008】

ジアミン成分が1,9-ノナレ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らが蔞酸源として蔞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、強靱な成形体が成形出来ない程度の低分子量体しか得られていない。また、ジカルボン酸エステルとして蔞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（特許文献2）。この場合も強靱な成形体が成形出来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。

40

先行文献においてはジアミン成分として1,9-ノナレンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタレンジアミンの2種のジアミンを特定の比率で用いたポリオキサミド樹脂の具体的な開示はない。

50

【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 2 0 0 6 - 5 7 0 3 3 号公報

【特許文献 2】特表平 5 - 5 0 6 4 6 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする課題は、耐バイオディーゼル燃料性に優れ、低吸水性、耐加水分解性にも優れ、かつ成形可能温度幅が広く、成形加工性に優れたバイオディーゼル燃料と直接接触するポリアミド樹脂成形部材を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、蔞酸源として蔞酸ジエステルを用い、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 である混合物を用いたポリアミド樹脂 (PA92C) が、耐バイオディーゼル燃料性に優れ、かつ直鎖ポリオキサミド樹脂に見られる低吸水性を損なうことなく、耐加水分解性に優れ、しかも、高分子量で、融点と熱分解温度の差が大きく溶融成形性に優れたポリアミド樹脂であること、したがって、このポリアミド樹脂を用いれば目的のバイオディーゼル燃料と直接接触するポリアミド樹脂成形部材が提

20

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、耐バイオディーゼル燃料性に優れ、低吸水性、耐加水分解性にも優れ、かつ成形可能温度幅が広く、成形加工性に優れたバイオディーゼル燃料と直接接触するポリアミド樹脂成形部材が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

(1) ポリアミド樹脂の構成成分

本発明に用いられるポリアミド PA92C 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 - オクタンジアミンのモル比が 1 : 99 ~ 99 : 1 であるジアミン混合物であるポリアミド樹脂である。

30

【0013】

このポリアミドの製造に用いられる蔞酸源としては、蔞酸ジエステルが用いられ、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、蔞酸ジメチル、蔞酸ジエチル、蔞酸ジ n - (または i -) プロピル、蔞酸ジ n - (または i - 、または t -) ブチル等の脂肪族 1 価アルコールの蔞酸ジエステル、蔞酸ジシクロヘキシル等の脂環式アルコールの蔞酸ジエステル、蔞酸ジフェニル等の芳香族アルコールの蔞酸ジエステル等が挙げられる。

40

【0014】

上記の蔞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 価アルコールの蔞酸ジエステル、脂環式アルコールの蔞酸ジエステル、芳香族アルコールの蔞酸ジエステルが好ましく、その中でも蔞酸ジブチル及び蔞酸ジフェニルが特に好ましい。

【0015】

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。さらに、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 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 -

50

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、耐バイオディーゼル燃料性に優れ、低吸水性、耐加水分解性であり、かつ成形可能温度幅が広く、熔融成形性に優れたポリアミドが得られる。

【0016】

(2) ポリアミド樹脂の製造

本発明で用いるポリアミド樹脂PA92C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、ジアミン及び蓚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。

10

【0017】

(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）及び蓚酸ジエステル（蓚酸源）を混合する。混合する場合にジアミン及び蓚酸ジエステルが共に可溶な溶媒を用いても良い。ジアミン成分及び蓚酸源が共に可溶な溶媒としては、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、これに対して蓚酸ジエステルを加える。このとき、蓚酸ジエステルと上記ジアミンの仕込み比は、蓚酸ジエステル/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。

20

【0018】

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3時間～6時間である。

【0019】

(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。さら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0.1MPa未満～13.3Paである。

30

【0020】

本発明に用いるポリアミド樹脂の製造方法の具体的例を説明する。

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およ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、原料の蓚酸ジエステルおよびジアミンの融点以上、沸点未満の温度であり、かつシュウ酸ジエステルとジアミン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 - オクタンジアミンの混合物からなり、かつ1, 9 - ノナンジアミンと2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンのモル比が1:99～99:1であるジアミンとシュウ酸ジブチル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150℃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 - オクタンジアミンのモル比は、5:95～90:10、常温で液状か又は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

40

50

用いる。シュウ酸ジエステルとジアミンの仕込み比は、シュウ酸ジエステル / 上記ジアミンで、0.8 ~ 1.2 (モル比)、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。

【0021】

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85:15であるジアミンとシュウ酸ジブチル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、2MPa ~ 4MPa)。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。

【0022】

(3) ポリアミド樹脂の性状及び物性

本発明に用いるポリアミド樹脂PA92Cの分子量に特別の制限はないが、96%濃硫酸を溶媒とし、ポリアミド樹脂濃度が1.0g/dlの96%濃硫酸溶液を用い、25で測定した相対粘度 η_r が1.8 ~ 6.0の範囲内である。好ましくは2.0 ~ 5.5であり、2.5 ~ 4.5が特に好ましい。 η_r が1.8より低いと成形物が脆くなり物性が低下する。一方、 η_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。

【0023】

本発明に用いるポリアミド樹脂は、カルボン酸成分として蔞酸を用い、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、蔞酸と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、Tdと略す)と融点(以下、Tmと略す)の差(Td - Tm)で表される成形可能温度範囲が、蔞酸と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、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、さらには90 以上も可能である。本発明のポリアミド樹脂は、Tdが好ましくは280 以上、より好ましくは300 以上、さらに好ましくは320 以上であり、高い耐熱性を有することを特徴とする。

【0024】

さらに、本発明は、ポリアミド樹脂PA92Cがバイオディーゼル燃料性に優れることを確認し、完成されたものである。バイオディーゼル燃料は、菜種油、ひまわり油、大豆油、コーン油などの植物油や、それらの廃食用油を原油としてメタノールでエステル化してグリセリンを分離除去した脂肪酸メチルエステルからなる燃料である。

【0025】

(4) 本発明のポリアミド樹脂に配合できる成分

本発明に用いられるポリアミド樹脂PA92C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事が出来る。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、さらにテレフタル酸、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

10

20

30

40

50

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。さらに、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。蔞酸以外の他のジカルボン酸成分の配合量は全ジカルボン酸成分基準に 5 モル % 以下である。

【 0 0 2 6 】

また、本発明に用いられるポリアミド樹脂 P A 9 2 C 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事が出来る。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 - ヘキサレンジアミン、1 , 8 - オクタンジアミン、1 , 1 0 - デカンジアミン、1 , 1 2 - 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 - ヘキサレンジアミン、2 , 4 , 4 - トリメチル - 1 , 6 - ヘキサレンジアミン、5 - メチル - 1 , 9 - ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン、さらにシクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン、さらに 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。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の配合量は全ジアミン成分基準に 5 モル % 以下である。

【 0 0 2 7 】

本発明の耐バイオディーゼル燃料性に優れる成形部品には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記ポリアミド樹脂の一部を、他のポリオキサミドや、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ポリアミド類で置換することが可能である。更に、ポリアミド以外の熱可塑性ポリマー、エラストマーでも置換することができる。しかし、ポリアミド樹脂 P A 9 2 C 以外の置換する樹脂は 5 0 質量 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

特に、本発明の耐バイオディーゼル燃料性に優れる成形部品には、バイオディーゼル燃料透過性を減少させる目的で層状ケイ酸塩を添加することができる。

【 0 0 2 9 】

層状ケイ酸塩とは、ケイ酸マグネシウム又はケイ酸アルミニウムの層で構成される層状フィロケイ酸塩等を挙げることができ、1 辺の長さが 0 . 0 0 2 ~ 1 μ m で、厚さが 6 ~ 2 0 の平板が層を形成したものである。

【 0 0 3 0 】

層状フィロケイ酸塩の具体例としては、たとえば、モンモリロナイト、サボナイト、バイデライト、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バーミキュライト、ハロサイトなどを挙げることができる。これらは天然物でも合成物でもよい。

【 0 0 3 1 】

層状ケイ酸塩は、組成物中に分散した際に、平均 2 0 以上の層間距離を保ち、均一に分散している。ここで層間距離とは層状ケイ酸塩の平板の重心間の距離をいい、均一に分散するとは、層状ケイ酸塩の平板が、平均的に 5 層以下で重なった多層物が平行に、もしくはランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で、5 0 質量 % 以上が、好ましくは 7 0 質量 % 以上が局所的な塊を形成することなく分散した状態をいう。

【 0 0 3 2 】

層状ケイ酸塩の配合量は、ポリアミド樹脂 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 5 質量部 ~ 1 0 質量部が好ましく、0 . 0 5 質量部 ~ 5 質量部がより好ましい。0 . 0 5 質量部未満では燃料透過抑制効果が十分でなく、1 0 質量部を超えると、成形が困難になったり、衝撃

10

20

30

40

50

強度や柔軟性が低下する恐れがある。

【0033】

本発明の耐バイオディーゼル燃料性に優れる成形部品には、さらに可塑剤を添加することが好ましい。可塑剤としては、たとえば、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、p - ヒドロキシ安息酸と炭素数6 ~ 21の直鎖又は分岐鎖アルコールとのエステル（たとえば、2 - エチルヘキシル p - ヒドロキシベンゾエート）等を挙げることができる。

可塑剤の配合量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0 ~ 30質量部が好ましい。30質量部を超えると、ブリードアウトの可能性がある。

【0034】

さらに、本発明の耐バイオディーゼル燃料性に優れる成形部品には、必要に応じて、ガラス繊維などの補強材、充填材、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、導電材、潤滑剤などを重縮合反応時、またはその後に添加することもできる。

10

【0035】

(5) 成形部品の成形加工

本発明の耐バイオディーゼル燃料性に優れる成形部品の成形方法としては、ポリアミド樹脂あるいはそれに各種の配合成分や添加剤を配合したポリアミド樹脂組成物を射出、押出、中空、プレス、ロール、発泡、真空・圧空、延伸などポリアミドに適用できる公知の成形加工法はすべて可能であり、これらの成形法によってフィルム、シート、成形品、繊維などに加工することができる。

20

【0036】

(6) 耐バイオディーゼル燃料性に優れる成形部品の用途

本発明によって得られる耐バイオディーゼル燃料性に優れる成形部品は、従来のポリアミド樹脂製燃料部品が用いられてきた各種成形部品のいずれにも用いることが可能である。バイオディーゼル燃料と接触する成形部材としては、たとえば、燃料タンク、燃料チューブ、燃料パイプ、燃料搬送ユニット、燃料ポンプモジュール、バルブなどがある。

【実施例】

【0037】

[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、実施例中の測定は以下の方法により行った。

30

【0038】

(1) 相対粘度 (η_r)

η_r はポリアミドの96%硫酸溶液（濃度：1.0 g / dl）を使用してオストワルド型粘度計を用いて25 で測定した。

【0039】

(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。

40

【0040】

(3) 1%重量減少温度 (T_d)

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

【0041】

(4) 溶融粘度

50

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

【0042】

(5) フィルム成形

東邦マシナリー社製真空プレス機 T M B - 10 を用いてフィルム成形を行った。500 ~ 700 Pa の減圧雰囲気下 260 (ナイロン66を用いた場合は290 、ナイロン12を用いた場合は230)で5分間加熱溶融させた後、5 MP a 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 5 MP a で1分間冷却結晶化させてフィルムを得た。

10

【0043】

(6) 吸水率(飽和吸水率、平衡吸水率)

ポリアミド樹脂を(5)の条件で成形したフィルム(寸法: 20 mm × 10 mm、厚さ 0.25 mm; 重量約 0.05 g)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、フィルムの重量を測定した。フィルム重量の増加率が0.2%の範囲で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重量(X g)と飽和に達した時のフィルムの重量(Y g)から式(1)により飽和吸水率(%)を算出した。

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

なお、上記フィルムの成形直後の重量(X g)と上記フィルムを成形後に湿度65%、温度23 で平衡に達したときの重量(Y g)から式(1)により算出した吸水率(平衡吸水率)をウェットでの吸水率として表中に記載した。

20

【0044】

(7) 耐薬品性

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に列挙する薬品中に7日間浸漬した後に、フィルムの重量残存率(%)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は23 において浸漬した試料について試験を行った。

【0045】

(8) 耐加水分解性

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オートクレーブに入れ、水(pH = 7)、0.5 mol/l 硫酸(pH = 1)、1 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液(pH = 14)中でそれぞれ121 、60分間処理した後の重量残存率(%)、及び外観変化を調べた。

30

【0046】

(9) 機械的物性

以下に示す〔1〕~〔4〕の測定は、下記の試験片を樹脂温度260 (ナイロン66を用いた場合は290 、ナイロン12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。成形後直ちに調湿せずに23 で評価したものをドライ、成形後に湿度65%、温度23 で調湿した後に23 で評価したものをウェットとして表中に記載した。

40

〔1〕 引張試験(引張降伏点強度): A S T M D 638に記載のT y p e Iの試験片を用いてA S T M D 638に準拠して測定した。

〔2〕 曲げ試験(曲げ弾性率): 試験片寸法12.7 mm × 12.7 mm × 3.2 mmの試験片を用いてA S T M D 790に準拠し、23 で測定した。

〔3〕 アイゾット衝撃強度: 試験片寸法12.7 mm × 12.7 mm × 3.2 mmの試験片を用いてA S T M D 256に準拠し、23 で測定した。

〔4〕 荷重たわみ温度: 試験片寸法12.7 mm × 12.7 mm × 3.2 mmの試験片を用いてA S T M D 648に準拠し、荷重1.82 MP aで測定した。

【0047】

50

(10) 耐バイオディーゼル燃料性

有限会社 A K M 製造のバイオディーゼル燃料を用いて、上記 (9) の試験片を 140 で 100 時間浸漬させた。用いたバイオディーゼル燃料の脂肪酸メチルエステル総量は 90.2 wt %、密度 (15) は 0.8864 g / mL、酸価は 0.09 mg KOH / g であった。100 時間後に取り出した試験片の表面のクラック発生状態を目視で観察した。また、燃料浸漬試験前および燃料浸漬 100 時間後の試験片の引張強度および引張伸度の保持率を評価した。引張強度 (伸度) 保持率 (%) = [燃料浸漬 100 時間後の引張強度 (伸度)] / [燃料浸漬前の引張強度 (伸度)] × 100 で計算した。

【0048】

[実施例 1 : P A 9 2 C - 1]

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 28.40 kg (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 0.5 MPa 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 18.89 kg (119.3 モル) と 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン 3.34 kg (21.1 モル) の混合物 (1, 9 - ノナンジアミンと 2 - メチル - 1, 8 - オクタン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 0.35 MPa 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 0.5 MPa 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 1 MPa に加圧して約 10 分間静置した後、内圧 0.5 MPa 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、 $\eta_r = 3.20$ であった。

【0049】

[実施例 2 : P A 9 2 C - 2]

1, 9 - ノナンジアミン 17.62 kg (111.3 モル) と 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン 4.45 kg (28.1 モル) の混合物 (1, 9 - ノナンジアミンと 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンのモル比が 80 : 20) を仕込んだほかは、実施例 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、 $\eta_r = 3.10$ であった。

【0050】

[実施例 3 : P A 9 2 C - 3]

1, 9 - ノナンジアミン 11.11 kg (70.2 モル) と 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン 11.11 kg (70.2 モル) の混合物 (1, 9 - ノナンジアミンと 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンのモル比が 50 : 50) を仕込んだ以外は、実施例 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、 $\eta_r = 3.35$ であった。

【0051】

[実施例 4 : P A 9 2 C - 4]

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) を仕込んだ以外は実施例 1

10

20

30

40

50

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、 $\eta_r = 3.55$ であった。

【0052】

[実施例5：PA92C-5]

1,9-ノナンジアミン1.33kg(8.4モル)と2-メチル-1,8-オクタンジアミン20.88kg(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、実施例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、 $\eta_r = 3.53$ であった。

【0053】

[実施例6：PA92C-6]

1,9-ノナンジアミン1.33kg(8.4モル)と2-メチル-1,8-オクタンジアミン20.88kg(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、ブタノールの拔出による内圧を0.25MPaに保持した以外は、実施例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、 $\eta_r = 4.00$ であった。

【0054】

[比較例1：PA92]

ジアミン原料として1,9-ノナンジアミン22.25kg(140.4モル)だけを用いて、実施例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、 $\eta_r = 2.78$ であった。

【0055】

[比較例2~4]

比較例2~4は、市販のナイロン6(宇部興産製、UBEナイロン1015B)、ナイロン66(宇部興産製、UBEナイロン2020B)及びナイロン12(宇部興産製、UBESTA3020U)である。

【0056】

上記実施例1~6及び比較例1のポリアミド樹脂PA92C-1~PA92C-6及びPA92、並びに比較例2~4のナイロン6(宇部興産製、UBEナイロン1015B)、ナイロン66(宇部興産製、UBEナイロン2020B)及びナイロン12(宇部興産製、UBESTA3020U)について、相対粘度、融点、結晶化温度、1%重量減少温度、溶融粘度、飽和吸水率、耐薬品性、耐加水分解性、ドライ及びウェットにおける機械的特性を測定した。結果を表1に示す。

【0057】

10

20

30

【表 1】

表 1

	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	
	PA92C-1	PA92C-1	PA92C-2	PA92C-2	PA92C-3	PA92C-3	PA92C-4	PA92C-4	PA92C-5	PA92C-5	PA92C-6	PA92C-6	PA92	PA6	PA6	PA66	PA66	PA12	PA12	
PA92C, PA92ジ アミン組成： (1, 9-ナジジ アミン ／2, 2, 2-トリメチル-1, 8-オクタジ アミン)	85／15	80／20	50／50	50／50	30／70	30／70	6／94	6／94	6／94	6／94	6／94	6／94	100／0	—	—	—	—	—	—	
相対粘度 η_r	3.20	3.10	3.35	3.35	3.55	3.55	3.53	3.53	4.00	4.00	4.00	4.00	2.78	2.64	2.75	2.75	2.75	1.87	1.87	
融点 T_m (°C)	235	235	206	206	219	219	232	232	232	232	232	232	251	220	265	265	265	177	177	
結晶化温度 T_c (°C)	212	203	184	184	192	192	205	205	205	205	205	205	227	—	—	—	—	—	—	
1 %重量減少温度 T_d (°C)	340	354	301	301	283	283	283	283	283	283	283	283	296	315	340	340	340	275	275	
$T_d - T_m$ (°C)	105	119	95	95	64	64	51	51	51	51	51	51	45	95	75	75	75	98	98	
溶融粘度 (Pa・s)	920	850	990	990	1020	1020	1000	1000	1820	1820	1820	1820	310	280	—	—	—	225	225	
飽和吸水率 (%)	1.3	1.3	1.2	1.2	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.3	10.7	5.6	5.6	5.6	1.6	1.6	
耐薬品 性	濃塩酸	103	101	102	101	101	100	100	100	100	100	100	100	溶解	溶解	溶解	溶解	128 (表面 白化)	128 (表面 白化)	
	64%硫酸	100	101	101	101	100	101	101	100	100	100	100	101	溶解	溶解	溶解	溶解	153 (白化)	153 (白化)	
	氷酢酸	102	100	102	101	101	100	100	100	100	100	100	100	103	97	—	—	117	117	
耐加水 分解性	pH=1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	97	—	—	—	—	—	
	pH=7	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	96	—	—	—	—	—	
	pH=14	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	97	—	—	—	—	—	
物性 (ドライ)	引張降伏点強度 (MPa)	69	69	66	66	67	67	69	67	67	67	67	69	71	78	78	78	43	43	
	曲げ弾性率 (GPa)	2.3	2.2	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.4	2.6	2.6	2.6	1.4	1.4	
	アイソット衝撃強度 (J/m)	44	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50	—	59	49	49	49	49	49	
	荷重たわみ温度 (°C)	118	118	115	115	117	117	119	119	119	119	119	118	75	90	90	90	55	55	
物性 (ウエット)	引張降伏点強度 (MPa)	68	68	65	65	67	67	69	67	67	67	67	69	(降伏点 なし)	(降伏点 なし)	(降伏点 なし)	(降伏点 なし)	38	38	
	曲げ弾性率 (GPa)	2.3	2.2	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	0.7	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0	
	吸水率 (%)	0.7	0.8	0.7	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	3.5	2.5	2.5	2.5	0.9	0.9	

【0058】

実施例 1 ~ 5 のポリアミド樹脂 PA92C-1 ~ PA92C-6、並びに比較例 3 ~ 4 のナイロン 66 (宇部興産製、UBE ナイロン 2020B) 及びナイロン 12 (宇部興産製、UBE STA3020U) について、さらに耐バイオディーゼル燃料性を評価した。結果を表 2 に示す。

【表 2】

表 2

	ポリアミドの種類	クラック発生の 有無	引張強度保持率 (%)	引張伸度保持率 (%)
実施例 1	PA92C-1	無し	100	100
実施例 2	PA92C-2	無し	99	99
実施例 3	PA92C-3	無し	100	100
実施例 4	PA92C-4	無し	100	100
実施例 5	PA92C-5	無し	100	100
実施例 6	PA92C-6	無し	100	100
比較例 3	ナイロン 66*	有り	35	40
比較例 4	ナイロン 12**	有り	90	92

*宇部興産(株)製ナイロン66 2020B

**宇部興産(株)製ナイロン 12 3020U

BDF 浸漬条件 140℃、100hr

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明による成形部品は、耐バイオディーゼル燃料性に優れ、かつ低吸水性、成形加工性等に優れているので、バイオディーゼル燃料と直接に接触する部品に大いに利用されることが期待される。

10

20

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

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開平07-228689(JP,A)
特開2004-083817(JP,A)
特開2006-057033(JP,A)
特開2000-191771(JP,A)
特表平05-506466(JP,A)
特開平09-012713(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 69
C08L 77