(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/126038 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058678

(22) 国際出願日: 2011 年 4 月 6 日(06.04.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-088164 2010 年 4 月 6 日(06.04.2010) JP
特願 2010-217104 2010 年 9 月 28 日(28.09.2010) JP
特願 2011-034598 2011 年 2 月 21 日(21.02.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町１丁目５０番地 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中井　美穂 (NAKAI, Miho). 木村　圭助(KIMURA, Keisuke).

(74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所(MORIMOTO INT'L PATENT OFFICE); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町１丁目４番１号　オリックス本町ビル４階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/126038 A1

(54) **Title**: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : ポリアミド樹脂組成物及びポリアミド樹脂組成物の製造法

(57) **Abstract**: Disclosed is a polyamide resin composition which is characterized by containing 0.01-50 parts by mass of cellulose fibers having an average fiber diameter of 10 μm or less per 100 parts by mass of a polyamide resin. Also disclosed is a method for producing a polyamide resin composition, which is characterized by mixing a monomer that constitutes a polyamide resin and an aqueous dispersion of cellulose fibers having an average fiber diameter of 10 μm or less and carrying out a polymerization reaction.

(57) 要約: ポリアミド樹脂１００質量部に対して、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維０．０１～５０質量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。ポリアミド樹脂を構成するモノマーと、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維の水分散液を混合し、重合反応を行うことを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造法。

明　細　書

発明の名称 ：

ポリアミド樹脂組成物及びポリアミド樹脂組成物の製造法

技術分野

[0001] 本発明は、機械的特性、耐熱性が向上したポリアミド樹脂組成物及び該樹脂組成物の製造法に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂をガラス繊維、炭素繊維、タルク、クレイなどの無機充填剤で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかしこれらの強化材は、多量に配合しないと機械的特性や耐熱性が改善しないという問題点や、比重が高いために、得られる樹脂組成物の質量が大きくなるという問題点があった。

[0003] また、強化材としてガラス繊維、炭素繊維等を用いた場合は、得られた樹脂組成物からなる成形体は、そりが大きくなるという問題点があった。また、強化材としてタルク、クレイ等を用いた場合は、得られた樹脂組成物を廃棄する際、これら強化材は、焼却残渣として残存するため、土中に埋設処理され、半永久的に地中に残留するという問題点があった。

[0004] 近年、樹脂材料の強化材としてセルロースが用いられている。セルロースには、樹木から得られるものや、稲、綿、ケナフ、麻などの非木材資源から得られるものや、微生物が生産するバクテリアセルロースなどがあり、セルロースは地球上に非常に多量に存在する。セルロースは機械的特性に優れており、これを樹脂中に含有させることにより、樹脂組成物の特性を向上させる効果が期待される。

[0005] 熱可塑性樹脂中にセルロースを含有させる方法としては、樹脂とセルロースとを溶融混合する方法が一般的である。しかしながら、この方法ではセルロースが凝集した状態のまま樹脂中に混合され、セルロースが均一に分散された樹脂組成物を得ることはできない。このため、樹脂組成物の特性を十分

に向上させることができない。

[0006] 例えば、特許文献１には、熱可塑性プラスチック内にセルロースパルプ繊維を含む複合材が開示されており、熱可塑性プラスチックとしてポリアミド樹脂も記載されている。この発明においては、セルロースパルプ繊維をポリマー材料と混合しやすくするために、回転ナイフカッター等を用いて粒状とすることも記載されている。しかしながら、特許文献１には、粒状とすることにより繊維長が短くなると、セルロースパルプ繊維を添加することによる強化力は低下すると記載され、したがって、セルロースパルプ繊維の平均長は０．１～６ｍｍが好ましいことが記載されている。

さらに、引用文献１記載の発明では、セルロースパルプ繊維を熱可塑性プラスチック中に多量に混合しており、実施例においてはセルロースパルプ繊維を３０質量%もの多量に添加している。

そして、引用文献１記載の発明では、セルロースパルプ繊維をポリマー材料と混合する際には、セルロースパルプ繊維を乾燥させた後、溶融混合を行っている。

以上のことから、引用文献１記載の発明では、セルロースパルプ繊維の凝集の問題は解決されておらず、また、セルロースパルプ繊維の添加量が多量のため、射出成形時において２３０～２４０℃の温度となると、セルロースの分解による着色の問題も生じていた。

[0007] また、特許文献２には、プラスチック１００重量部にセルロース繊維０．０１～２０重量部を含有する熱可塑性プラスチックが記載されている。そしてセルロース繊維は、ビスコース繊維であり、５０μｍ～５ｍｍの繊維長さ又は１～５００μｍの繊維直径を有するものが好ましいことが記載されている。特許文献２記載の発明においては、特許文献１記載の発明よりもセルロース繊維の含有量が少量ではあるが、セルロース繊維の繊維長や繊維直径は大きいものであり、また、セルロース繊維を含有させる方法として、溶融混合する方法が示されているのみである。

したがって、特許文献２記載の発明においても、上記したようなセルロー

ス繊維の凝集の問題は解決されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表２００２－５２７５３６号公報

特許文献2：特表平９－５０５３２９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記の問題点を解決するものであり、ポリアミド樹脂中にセルロース繊維が凝集することなく均一に分散され、機械的特性や耐熱性が向上したポリアミド樹脂組成物及び該樹脂組成物の製造法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、下記の通りである。

（１）ポリアミド樹脂１００質量部に対して、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維０．０１～５０質量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

（２）ポリアミド樹脂を構成するモノマーと、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維の水分散液とを混合し、重合反応を行うことにより得られたものである、（１）記載のポリアミド樹脂組成物。

（３）荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度が５０℃以上である、（１）記載のポリアミド樹脂組成物。

（４）ＭＤ方向における線膨張係数（２０～１５０℃の領域での平均値を算出するもの）が１２０×１０$^{-6}$（１／℃）以下である、（１）記載のポリアミド樹脂組成物。

（５）荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度が５０℃以上であり、ＭＤ方向にお

ける線膨張係数（２０～１５０℃の領域での平均値を算出するもの）が１２０×１０$^{-6}$（１／℃）以下である、（１）記載のポリアミド樹脂組成物。

（６）荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度が６５℃以上である、（１）記載のポリアミド樹脂組成物。

（７）ＭＤ方向における線膨張係数（２０～１５０℃の領域での平均値を算出するもの）が８０×１０$^{-6}$（１／℃）以下である、（１）記載のポリアミド樹脂組成物。

（８）荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度が６５℃以上であり、ＭＤ方向における線膨張係数（２０～１５０℃の領域での平均値を算出するもの）が８０×１０$^{-6}$（１／℃）以下である、（１）記載のポリアミド樹脂組成物。

（９）ポリアミド樹脂がナイロン１１又はナイロン１２である、（１）～（５）のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

（１０）ポリアミド樹脂がナイロン６又はナイロン６６である、（１）、（２）、（６）～（８）のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

（１１）上記（１）～（１０）のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を製造するための方法であって、ポリアミド樹脂を構成するモノマーと、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維の水分散液とを混合し、重合反応を行うことを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造法。

発明の効果

[0011] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維を含有し、樹脂組成物中に該セルロース繊維が凝集することなく均一に分散されているため、強度、線膨張係数等の機械的特性や耐熱性が向上したものである。このため、本発明のポリアミド樹脂組成物は、射出成形、押出成形、発泡成形等の成形法により各種の成形体を得ることが可能となり、様々な用途に使用することが可能となる。

また、本発明のポリアミド樹脂組成物の製造法により、セルロース繊維が凝集状態のままポリアミド樹脂中に含有されることがないため、セルロース繊維が均一に分散された本発明のポリアミド樹脂組成物を得ることができる

。このため、セルロース繊維の含有量が比較的少量であっても、ポリアミド樹脂組成物の機械的特性や耐熱性を向上させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例９で得られた樹脂組成物の断面の電子顕微鏡写真。

[図2]比較例１０で得られた樹脂組成物の断面の電子顕微鏡写真。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いるポリアミド樹脂は、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸とから形成されるアミド結合を有する重合体をいうものである。

[0014] このようなポリアミド樹脂を形成するモノマーの例として、アミノ酸としては、６－アミノカプロン酸、１１－アミノウンデカン酸、１２－アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などが挙げられる。

ラクタムとしては、ε－カプロラクタム、ω－ラウロラクタムなどが挙げられる。

[0015] ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナンメチレンジアミン、デカンメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、２，２，４－／２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、５－メチルノナメチレンジアミン、２，４－ジメチルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１－アミノ－３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、３，８－ビス（アミノメチル）トリシクロデカン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（３－メチル－４－アミノシクロヘキシル）メタン、２，２－ビス（４－アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどが挙げられる。

ジカルボン酸としてはアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸

、２－クロロテレフタル酸、２－メチルテレフタル酸、５－メチルイソフタル酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などが挙げられる。

[0016] より具体的には、本発明で用いるポリアミド樹脂としては、ポリカプロアミド（ナイロン６）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン４６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン６６）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン６１０）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン６１２）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン１１６）、ポリウンデカンアミド（ナイロン１１）、ポリドデカンアミド（ナイロン１２）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロンＴＭＨＴ）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン６Ｔ）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン６Ｉ）、ポリヘキサメチレンテレフタル／イソフタルアミド（ナイロン６Ｔ／６Ｉ）、ポリビス（４－アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンＰＡＣＭ１２）、ポリビス（３－メチル－４－アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチルＰＡＣＭ１２）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンＭＸＤ６）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン９Ｔ）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン１０Ｔ）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン１１Ｔ）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド（ナイロン１１Ｔ（Ｈ））が挙げられ、これらの共重合体や混合物であってもよい。中でも特に好ましいポリアミド樹脂は、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１１、ナイロン１２、およびこれらの共重合体や混合物である。

[0017] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、上記したようなポリアミド樹脂とセルロース繊維を含有するものである。本発明で用いられるセルロース繊維としては、木材、稲、綿、麻、ケナフなどに由来するものの他にバクテリアセルロース、バロニアセルロース、ホヤセルロースなど生物由来のものも含まれる。また、再生セルロース、セルロース誘導体なども含まれる。

[0018] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、セルロース繊維を含有することによっ

て、強度、線膨張係数等の機械的特性や耐熱性が向上したものとなる。樹脂組成物の機械的特性や耐熱性を十分に向上させるには、セルロース繊維を凝集させることなく、樹脂中に均一に分散させることが必要である。そのためにはポリアミド樹脂に対するセルロース繊維の分散性や、ポリアミド樹脂とセルロース繊維の親和性が重要である。また、セルロース繊維が有する水酸基などの性質をできるだけ発揮させるためには、セルロース繊維の表面積を増やすことが重要である。このため、できるだけ微細化されたセルロース繊維を使用することが必要となる。

[0019] したがって、本発明においては、セルロース繊維として、平均繊維径が１０μｍ以下のものを用いることが必要であり、中でも平均繊維径は５００ｎｍ以下であることが好ましく、さらには、３００ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１００ｎｍ以下である。平均繊維径が１０μｍを超えるセルロース繊維では、セルロース繊維の表面積を増やすことができず、ポリアミド樹脂や、ポリアミド樹脂を形成するモノマーに対する分散性や親和性を向上させることが困難となる。平均繊維径の下限は特に限定するものではないが、セルロース繊維の生産性を考慮すると４ｎｍ以上とすることが好ましい。

[0020] このような平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維（以下、セルロース繊維（Ａ）と称することがある）としては、セルロース繊維を引き裂くことによってミクロフィブリル化したものが好ましい。ミクロフィブリル化する手段としては、ボールミル、石臼粉砕機、高圧ホモジナイザー、ミキサーなど各種粉砕装置を使用することができる。セルロース繊維（Ａ）としては、市販されているものとして、例えば、ダイセルファインケム社製の「セリッシュ」を用いることができる。

[0021] また、セルロース繊維（Ａ）として、セルロース繊維を使用した繊維製品の製造工程において、屑糸として出されたセルロース繊維の集合体を使用することもできる。繊維製品の製造工程とは紡績時、織布時、不織布製造時、そのほか繊維製品の加工時などが挙げられる。これらのセルロース繊維の集

合体は、セルロース繊維がこれらの工程を経た後に屑糸となったものであるため、セルロース繊維が微細化したものとなっている。

[0022] また、セルロース繊維（Ａ）として、バクテリアが産出するバクテリアセルロースを使用することもでき、例えば、アセトバクター族の酢酸菌を生産菌として産出されたものを使用することができる。植物のセルロースは、セルロースの分子鎖が収束したもので、非常に細いミクロフィブリルが束になって形成されているものであるのに対し、酢酸菌より産出されたセルロースはもともと幅２０～５０ｎｍのリボン状であり、植物のセルロースと比較すると極めて細い網目状を形成している。

[0023] また、セルロース繊維（Ａ）として、Ｎ－オキシル化合物の存在下にセルロース繊維を酸化させた後に、水洗、物理的解繊工程を経ることにより得られる、微細化されたセルロース繊維を使用してもよい。

Ｎ－オキシル化合物としては各種あるが、たとえばＣｅｌｌｕｌｏｓｅ（１９９８）５，１５３－１６４に示されているような２，２，６，６－Ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌｐｉｐｅｒｉｄｉｎｅ－１－ｏｘｙｌ ｒａｄｉｃａｌ（以下ＴＥＭＰＯと記す）などが好ましい。このような化合物を触媒量の範囲で反応水溶液に添加する。

この水溶液に共酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムや亜塩素酸ナトリウムを加え、臭化アルカリ金属を加えることにより反応を進行させる。水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性の化合物を添加してｐＨを１０付近に保持し、ｐＨの変化が見られなくなるまで反応を継続する。反応温度は室温で構わない。反応後、系内に残存するＮ－オキシル化合物を除去することが好ましい。洗浄はろ過、遠心分離など各種方法を採用することができる。

その後、上記したような各種粉砕装置を用い、物理的な解繊工程を経ることで微細化されたセルロース繊維（Ａ）を得ることができる。

[0024] 本発明において、樹脂組成物中に含有されているセルロース繊維の平均繊維径の測定方法は以下のとおりである。凍結ウルトラミクロトームを用いて樹脂組成物（または樹脂組成物からなる成形体）から厚さ１００ｎｍの切片

を採取し、OsO_4（四酸化オスミウム）で切片染色を実施後、透過型電子顕微鏡（日本電子社製ＪＥＭ－１２３０）を用いて観察を行う。電子顕微鏡画像からセルロース繊維（単繊維）の長手方向に対する垂直方向の長さを測定する。このとき、垂直方向の長さのうち最大のものを繊維径とする。同様にして１０本のセルロース繊維（単繊維）の繊維径を測定し、１０本の平均値を算出したものを平均繊維径とする。

なお、セルロース繊維の繊維径が大きいものについては、ミクロトームにて１０μｍの切片を切り出したものか、樹脂組成物（または樹脂組成物からなる成形体）をそのままの状態で、実体顕微鏡（ＯＬＹＭＰＵＳ　ＳＺ－４０）を用いて観察を行い、得られた画像から上記と同様にして繊維径を測定し、平均繊維径を求める。

[0025] また、本発明における樹脂組成物中に含有されているセルロース繊維の長さは、上記のようにして平均繊維径を測定する際に求めることができ、電子顕微鏡画像におけるセルロース繊維（単繊維）の長手方向の長さをいう。そして、繊維径と同様に、１０本のセルロース繊維（単繊維）の長さを測定し、１０本の平均値を算出したものを平均繊維長とする。

本発明におけるセルロース繊維は、上記した平均繊維径と平均繊維長との比であるアスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）が１０以上であることが好ましく、中でも５０以上、さらには１００以上であることが好ましい。アスペクト比が１０以上であることにより、ポリアミド樹脂組成物の機械的特性が向上しやすく、より強度が高く、線膨張係数が低いものとすることができる。

なお、本発明のポリアミド樹脂組成物は、後述するような本発明の製造法により得ることにより、セルロース繊維（Ａ）がアスペクト比１００以上のものであっても、樹脂中に均一に分散させることが可能となる。

[0026] そして、本発明のポリアミド樹脂組成物中のセルロース繊維（Ａ）の含有量は、ポリアミド樹脂１００質量部に対して、０．０１～５０質量部であることが必要であり、中でも０．０５～３０質量部であることが好ましく、さ

らには０．１～２０質量部であることが好ましく、より好ましくは０．１～１０質量部である。セルロース繊維（Ａ）の含有量がポリアミド樹脂１００質量部に対して０．０１質量部未満である場合は、上記したようなセルロース繊維（Ａ）を含有する効果、すなわち機械的特性や耐熱性を向上する効果を奏することができない。一方、セルロース繊維（Ａ）の含有量がポリアミド樹脂１００質量部に対して５０質量部を超える場合は、セルロース繊維（Ａ）を樹脂組成物中に含有させることが困難となったり、得られた樹脂組成物を射出成形等の成形時に高温で熱処理すると変色が生じることとなる。

[0027] 本発明のポリアミド樹脂組成物を、後述するような本発明の製造法で得ることにより、セルロース繊維（Ａ）の含有量が少量であっても、それがポリアミド樹脂中に均一に分散されるので、ポリアミド樹脂組成物には、十分な機械的特性や耐熱性の向上効果が得られる。つまり、セルロース繊維（Ａ）の含有量が、ポリアミド樹脂１００質量部に対して０．０１～１０質量部の範囲のものであっても、ポリアミド樹脂組成物は、強度が高く、線膨張係数が低く、機械的特性に優れるとともに耐熱性にも優れたものとなる。

[0028] 以上のようなポリアミド樹脂とセルロース繊維（Ａ）を含有する本発明のポリアミド樹脂組成物は、数平均分子量が１万～１０万であることが好ましい。数平均分子量が１万未満である場合には、樹脂組成物の機械的特性が低くなるので好ましくない。一方、数平均分子量が１０万を超える場合には、樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。なお、数平均分子量は、示差屈折率検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）装置を用い、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶出液として４０℃でＰＭＭＡ換算にて求める値である。

[0029] セルロース繊維は水との親和性が非常に高く、平均繊維径が小さいほど水に対して良好な分散状態を保つことができる。また、水を失うと水素結合により強固にセルロース繊維同士が凝集し、一旦凝集すると凝集前と同様の分散状態をとることが困難となる。特にセルロース繊維の平均繊維径が小さくなるほどこの傾向が顕著となる。

したがって、セルロース繊維は水を含んだ状態でポリアミド樹脂と複合化することが好ましい。

そこで、本発明のポリアミド樹脂組成物の製造法としては、ポリアミド樹脂を重合反応により得る際に、ポリアミド樹脂を構成するモノマーと、セルロース繊維（Ａ）の水分散液とを混合し、重合反応を行う方法を採用することが好ましい。つまり、本発明の製造法は、ポリアミド樹脂の重合時に、水を含んだ状態のセルロース繊維を存在させ、重合反応を行うことにより、セルロース繊維（Ａ）を含有する樹脂組成物を得る方法である。

このような本発明の製造法により、セルロース繊維（Ａ）が凝集することなく均一に分散したポリアミド樹脂組成物を得ることが可能となり、特に機械的特性と耐熱性が向上した樹脂組成物とすることができる。

[0030] 本発明のポリアミド樹脂組成物は耐熱性に優れる。耐熱性を示す指標として、熱変形温度がある。本発明のポリアミド樹脂組成物は、荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度が５０℃以上であることが好ましく、中でも６０℃以上、さらには７０℃以上であることが好ましい。荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度が５０℃未満であると、十分な耐熱性を有しておらず、様々な用途に使用することが困難となる。

荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度は、ポリアミド樹脂としてナイロン６やナイロン６６を用いた場合は、６５℃以上であることが好ましく、中でも７０℃以上で、さらには８０℃以上であることが好ましい。また、ナイロン１１やナイロン１２を用いた場合は、５０℃以上であることが好ましく、中でも５５℃以上であることが好ましい。

[0031] また、本発明のポリアミド樹脂組成物は、荷重０．４５ＭＰａ時の熱変形温度が１４８℃以上であることが好ましく、中でも１５５℃以上、さらには１８０℃以上であることが好ましい。荷重０．４５ＭＰａ時の熱変形温度が１４８℃未満であると、十分な耐熱性を有しておらず、様々な用途に使用することが困難となる。

荷重０．４５ＭＰａ時の熱変形温度は、ポリアミド樹脂としてナイロン６

やナイロン６６を用いた場合は、１８０℃以上であることが好ましく、中でも１９０℃以上であることが好ましい。また、ナイロン１１やナイロン１２を用いた場合は、１４８℃以上であることが好ましく、中でも１５０℃以上であることが好ましい。

[0032] なお、本発明における熱変形温度は、後述する曲げ強度、曲げ弾性率を測定する際に作製する試験片と同様のものを用い、ＡＳＴＭ　Ｄ６４８に基づいて測定するものである。このとき、荷重は１．８ＭＰａと０．４５ＭＰａで測定する。

[0033] 本発明のポリアミド樹脂組成物は機械的特性にも優れる。機械的特性を示す指標として、線膨張係数や強度がある。

[0034] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、ＭＤ方向における線膨張係数が、１２０×10^{-6}（１／℃）以下であることが好ましく、中でも１００×10^{-6}（１／℃）以下であることが好ましく、さらには８０×10^{-6}（１／℃）以下であることが好ましい。ＭＤ方向における線膨張係数が、１２０×10^{-6}（１／℃）を超えると、寸法安定性に劣るものとなりやすく、様々な用途に用いることが困難となる。

[0035] ＭＤ方向における線膨張係数は、ポリアミド樹脂としてナイロン６やナイロン６６を用いた場合は、８０×10^{-6}（１／℃）以下であることが好ましく、中でも７０×10^{-6}（１／℃）以下であることが好ましく、さらには５０×10^{-6}（１／℃）以下であることが好ましい。ポリアミド樹脂としてナイロン１１やナイロン１２を用いた場合は、ＭＤ方向における線膨張係数は１２０×10^{-6}（１／℃）以下であることが好ましく、中でも１１０×10^{-6}（１／℃）以下であることが好ましい。

[0036] なお、本発明における線膨張係数は、後述する曲げ強度、曲げ弾性率を測定する際に作製する試験片と同様のものを用い、ＪＩＳ　Ｋ７１９７に基づいて測定するものであり、２０～１５０℃の領域での平均値を算出する。また、成形時の樹脂の流れ方向をＭＤ方向、流れと垂直な方向をＴＤ方向とする。

[0037] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、曲げ強度が６５ＭＰａ以上であることが好ましく、中でも７０ＭＰａ以上、さらには１００ＭＰａ以上であることが好ましい。また、引張降伏強度が４０ＭＰａ以上であることが好ましく、中でも４５ＭＰａ以上、さらには７０ＭＰａ以上であることが好ましい。

曲げ強度が６５ＭＰａ未満であったり、引張降伏強度が４０ＭＰａ未満であると、十分な強度を有しておらず、様々な用途に使用することが困難となる。

[0038] 本発明のポリアミド樹脂組成物において、ポリアミド樹脂としてナイロン６やナイロン６６を用いた場合は、曲げ強度は１２０ＭＰａ以上であることが好ましく、中でも１３０ＭＰａ以上であることが好ましく、さらには１４０ＭＰａ以上であることが好ましい。引張降伏強度は、７０ＭＰａ以上であることが好ましく、中でも７５ＭＰａ以上であることが好ましく、さらには８０ＭＰａ以上であることが好ましい。

ポリアミド樹脂としてナイロン１１やナイロン１２を用いた場合は、曲げ強度は６５ＭＰａ以上であることが好ましく、中でも７０ＭＰａ以上であることが好ましい。引張降伏強度は４０ＭＰａ以上であることが好ましく、中でも４５ＭＰａ以上であることが好ましい。

[0039] さらに、本発明のポリアミド樹脂組成物は、曲げ弾性率が１．８ＧＰａ以上であることが好ましく、中でも２．５ＧＰａ以上であることが好ましく、さらには３．０ＧＰａ以上であることが好ましい。そして、引張り弾性率が１．４ＧＰａ以上であることが好ましく、中でも２．０ＧＰａ以上であることが好ましく、さらには２．２ＧＰａ以上であることが好ましい。

曲げ弾性率が１．８ＧＰａ未満であったり、引張り弾性率が１．４ＧＰａ未満であると、柔軟性に乏しく、剛性が強くなりすぎるため、曲げ強度や引張降伏強度が上記の範囲内のものであったとしても、汎用性に乏しく、実用上好ましくない。

[0040] 本発明のポリアミド樹脂組成物において、ポリアミド樹脂としてナイロン６やナイロン６６を用いた場合は、曲げ弾性率は２．５ＧＰａ以上であるこ

とが好ましく、中でも３．０ＧＰａ以上であることが好ましく、さらには３．３ＧＰａ以上であることが好ましい。引張り弾性率は、２．０ＧＰａ以上であることが好ましく、中でも２．２ＧＰａ以上であることが好ましく、さらには２．４ＧＰａ以上であることが好ましい。

ポリアミド樹脂としてナイロン１１やナイロン１２を用いた場合は、曲げ弾性率は１．８ＧＰａ以上であることが好ましく、中でも２．０ＧＰａ以上であることが好ましい。引張り弾性率は、１．４ＧＰａ以上であることが好ましく、さらには１．５ＧＰａ以上であることが好ましい。

[0041] なお、本発明における曲げ強度、引張降伏強度、曲げ弾性率、引張り弾性率は、以下のような射出成形条件によって得た試験片を用い、ＡＳＴＭ Ｄ７９０に基づき、２３℃で測定を行うものである。

（射出成形条件）

ポリアミド樹脂組成物を、射出成形機（東芝機械社製、ＩＳ－８０Ｇ型）を用い、ＡＳＴＭ規格の１／８インチ３点曲げ試験片用金型を用いて成形を行い、長さ×幅×厚さ＝１２７ｍｍ（５インチ）×１２．７ｍｍ（１／２インチ）×３．２ｍｍ（１／８インチ）の試験片を得る。

[0042] 次に、本発明のポリアミド樹脂組成物の製造法について説明する。

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造法は、ポリアミド樹脂を構成するモノマーと、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維の水分散液とを混合し、重合反応を行うものである。そして、本発明の製造法におけるセルロース繊維の水分散液は、このような平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維を水に分散させたものであり、水分散液中のセルロース繊維の含有量は０．０１～５０質量%とすることが好ましい。このような水分散液は、精製水とセルロース繊維とをミキサー等で攪拌することにより得ることができる。

[0043] そして、セルロース繊維の水分散液と、ポリアミド樹脂を構成するモノマーとを混合し、ミキサー等で攪拌することにより均一な分散液とする。その後、分散液を加熱し、１５０～２７０℃まで昇温させて攪拌することにより重合反応させる。このとき、分散液を加熱する際に徐々に水蒸気を排出する

ことにより、セルロース繊維の水分散液中の水分を排出することができる。なお、上記ポリアミド重合時においては、必要に応じてリン酸や亜リン酸などの触媒を添加してもよい。そして、重合反応終了後は、得られた樹脂組成物を払い出した後、切断してペレットとすることが好ましい。

[0044] また、セルロース繊維としてバクテリアセルロースを用いる場合においては、セルロース繊維の水分散液として、バクテリアセルロースを精製水に浸して溶媒置換したものを使用してもよい。バクテリアセルロースの溶媒置換したものを用いる際には、溶媒置換後、所定の濃度に調整した後、ポリアミド樹脂を構成するモノマーと混合し、上記と同様に重合反応を進行させることが好ましい。

[0045] このように、本発明の製造法では、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維を用い、かつセルロース繊維を水分散液のまま重合反応に供することで、分散性が良好な状態で重合反応に供されることとなる。さらに、重合反応に供されたセルロース繊維は、重合反応中のモノマーや水との相互作用により、また上記のような温度条件で攪拌することにより、分散性が向上し、繊維同士が凝集することがなく、平均繊維径が小さいセルロース繊維が良好に分散した樹脂組成物を得ることが可能となる。このように、本発明の製造法によれば、セルロース繊維の分散性が向上するため、重合反応前に添加したセルロース繊維の平均繊維径よりも、重合反応終了後に樹脂組成物中に含有されているセルロース繊維のほうが、平均繊維径や繊維長が小さいものとなることもある。

また、本発明の製造法では、セルロース繊維を乾燥させる工程が不要となり、微細なセルロース繊維の飛散が生じる工程を経ずに製造が可能であるため、操業性よくポリアミド樹脂組成物を得ることが可能となる。またモノマーとセルロースを均一に分散させる目的として水を有機溶媒に置換する必要がないため、ハンドリングに優れるとともに製造工程中において化学物質の排出を抑制することが可能となる。

[0046] なお、本発明の製造法に用いられる、重合反応前のセルロース繊維の平均

繊維径の測定方法は以下のとおりである。まず、必要に応じて凍結乾燥したセルロース繊維を電界放射型走査型電子顕微鏡（日立製作所社製Ｓ－４０００）を用いて観察する。電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像からセルロース繊維（単繊維）の長手方向に対する垂直方向の長さを測定する。このとき、垂直方向の長さのうち最大のものを繊維径とする。同様にして１０本のセルロース繊維（単繊維）の繊維径を測定し、１０本の平均値を算出したものを平均繊維径とする。

[0047] 本発明のポリアミド樹脂組成物中には、その特性を大きく損なわない限りにおいて、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、可塑剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、耐衝撃剤、難燃剤、相溶化剤などが含有されていてもよい。

[0048] また、本発明のポリアミド樹脂組成物中には、その特性を大きく損なわない限りにおいて、ポリアミド樹脂以外の他の重合体が含有されていてもよい。他の重合体としては、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリ（アクリロニトリルーブタジエンースチレン）共重合体、液晶ポリマー、ポリアセタールなどが挙げられる。

[0049] なお、本発明のポリアミド樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形、押出成形、発泡成形等の成形方法により、各種成形体とすることができる。すなわち、射出成形してなる成形体、あるいは、押出し成形してなるフィルム、シート、および、これらフィルム、シートから加工してなる成形体、あるいは、ブロー成形してなる中空体、および、この中空体から加工してなる成形体、溶融紡糸して得られる繊維などとすることができる。

[0050] これらの成形体の具体例としては、パソコン筐体部品および筐体、携帯電話筐体部品および筐体、その他ＯＡ機器筐体部品、コネクター類等の電化製品用樹脂部品；バンパー、インストルメントパネル、コンソールボックス、ガーニッシュ、ドアトリム、天井、フロア、エンジン周りのパネル等の自動車用樹脂部品をはじめ、コンテナーや栽培容器等の農業資材や農業機械用樹脂部品；浮きや水産加工品容器等の水産業務用樹脂部品；皿、コップ、スプ

ーン等の食器や食品容器；注射器や点滴容器等の医療用樹脂部品；ドレーン材、フェンス、収納箱、工事用配電盤等の住宅・土木・建築材用樹脂部品；花壇用レンガ、植木鉢等の緑化材用樹脂部品；クーラーボックス、団扇、玩具等のレジャー・雑貨用樹脂部品；ボールペン、定規、クリップ等の文房具用樹脂部品；繊維を製編織して得られる織編物や不織布等が挙げられる。

実施例

[0051] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例中の各種の特性値の測定法は以下のとおりである。

〔曲げ弾性率、曲げ強度〕

得られたポリアミド樹脂組成物（ペレット）を用い、前記の方法により測定した。

〔引張弾性率、引張降伏強度〕

得られたポリアミド樹脂組成物（ペレット）を用い、前記の方法により測定した。

〔熱変形温度（ＨＤＴ）〕

得られたポリアミド樹脂組成物（ペレット）を用い、前記の方法により測定した。

〔線膨張係数〕

得られたポリアミド樹脂組成物（ペレット）を用い、前記の方法により測定した。

〔セルロース繊維の平均繊維径〕

得られたポリアミド樹脂組成物中のセルロース繊維の平均繊維径や、重合反応に供した重合反応前のセルロース繊維の平均繊維径は、前記の方法により測定し、算出した。

[0052] 実施例１

セルロース繊維の水分散液として、セリッシュＫＹ１００Ｇ（ダイセルファインケム社製：平均繊維径が１２５ｎｍのセルロース繊維が１０質量%含有されたもの）を使用し、これに精製水を加えてミキサーで攪拌し、セルロ

ース繊維の含有量が３質量%の水分散液を調整した。

このセルロース繊維の水分散液１７０質量部と、ε－カプロラクタム２１６質量部と、アミノカプロン酸４４質量部と、亜リン酸０．５９質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２４０℃まで温度を上げ、２４０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、シリンダ温度２６０℃、金型温度８０℃とした。

[0053] 実施例２

実施例１と同様にしてセルロース繊維の含有量が３質量%の水分散液を調整し、このセルロース繊維の水分散液７０質量部と、ε－カプロラクタム１００質量部とを、均一な溶液となるまでさらにミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を攪拌しながら２４０℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}から７ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力まで昇圧した。そののち大気圧まで放圧し、２４０℃で１時間重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0054] 実施例３

実施例１と同様にしてセルロース繊維の含有量が３質量%の水分散液を調整し、このセルロース繊維の水分散液７０質量部と、ナイロン６６塩１００質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を２３０℃で攪拌しながら、内圧が１５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}になるまで加熱した。その圧力に到達後、徐々に水蒸気を放出しつつ、加熱を続けてその圧力を保持した。２８０℃に達した時点で、常圧まで放圧し、さらに１時

間重合を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、シリンダ温度２９０℃、金型温度８０℃とした。

[0055] 実施例４

実施例１と同様にしてセルロース繊維の含有量が１．３質量%の水分散液を調整した。このセルロース繊維の水分散液２１０質量部と、アミノウンデカン酸１４０質量部と、亜リン酸０．１４質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２００℃まで温度を上げ、２４０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットをそのまま試験片の成形に供した。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、シリンダ温度２１０℃、金型温度８０℃とした。

[0056] 実施例５

実施例１と同様にしてセルロース繊維の含有量が３質量%の水分散液を調整し、このセルロース繊維の水分散液７０質量部と、１２－アミノドデカン酸１００質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２００℃まで温度を上げ、２３０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットをそのまま試験片の成形に供した。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、シリンダ温度２１０℃、金型温度８０℃とした。

[0057] 実施例６

セルロース繊維の水分散液として、セリッシュＫＹ１００Ｓ（ダイセルフ

ァインケム社製：平均繊維径が１４０ｎｍのセルロース繊維が２５質量%含有されたもの）を使用した。このセルロース繊維の水分散液９８質量部と、ε－カプロラクタム２１６質量部と、アミノカプロン酸４４質量部と、亜リン酸０．５９質量部と、精製水１５７質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２４０℃まで温度を上げ、２４０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0058] 実施例７

セルロース繊維の水分散液として、セリッシュＫＹ１００Ｓ（ダイセルファインケム社製：平均繊維径が１４０ｎｍのセルロース繊維が２５質量%含有されたもの）を使用した。このセルロース繊維の水分散液１６０質量部と、ε－カプロラクタム１７０質量部と、アミノカプロン酸３０質量部と、亜リン酸０．３５質量部と、精製水１５０質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２４０℃まで温度を上げ、２４０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0059] 製造例１：バクテリアセルロースの製造

０．５質量%グルコース、０．５質量%ポリペプトン、０．５質量%酵母エキス、０．１質量%硫酸マグネシウム７水和物からなる組成の培地５０ｍｌを、２００ｍｌ容三角フラスコに分注し、オートクレーブで１２０℃、２

０分間蒸気滅菌した。これに試験管斜面寒天培地で生育させたＧｌｕｃｏｎａｃｅｔｏｂａｃｔｅｒ　ｘｙｌｉｎｕｓ　（ＮＢＲＣ　１６６７０）を１白金耳接種し、３０℃で７日間静置培養した。７日後、培養液の上層に白色のゲル膜状のバクテリアセルロースが生成した。

[0060] 実施例８

セルロース繊維として製造例１で得られたバクテリアセルロースを使用した。バクテリアセルロースをミキサーで破砕後、水で浸漬、洗浄を繰り返すことにより、水置換を行った。水置換後のバクテリアセルロースの水分散液（平均繊維径が６０ｎｍのバクテリアセルロースが４．１質量%含有されたもの）３１質量部と、ε－カプロラクタム２１６質量部と、アミノカプロン酸４４質量部と、亜リン酸０．５質量部と、精製水５０質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２４０℃まで温度を上げ、２４０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0061] 実施例９

実施例８と同様にして得た水置換後のバクテリアセルロースの水分散液（平均繊維径が６０ｎｍのバクテリアセルロースが６．５質量%含有されたもの）３５質量部と、ε－カプロラクタム１９４質量部と、アミノカプロン酸４０質量部と、亜リン酸０．５質量部と、精製水９０質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２４０℃まで温度を上げ、２４０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

得られた試験片から凍結ウルトラミクロトームで厚さ１００ｎｍの切片を採取し、OsO_4で切片染色を実施後、透過型電子顕微鏡（日本電子社製ＪＥＭ－１２３０）観察を行い、樹脂組成物の断面を撮影した電子顕微鏡写真を図１に示す。

[0062] 実施例１０

実施例８と同様にして得た水置換後のバクテリアセルロースの水分散液（平均繊維径が６０ｎｍのバクテリアセルロースが４．１質量%含有されたもの）７１質量部と、ε－カプロラクタム１６２質量部と、アミノカプロン酸３３質量部と、亜リン酸０．３８質量部と、精製水２０質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２４０℃まで温度を上げ、２４０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0063] 実施例１１

不織布の製造工程において屑糸として出されたセルロース繊維の集合体に、精製水を加えてミキサーで攪拌し、平均繊維径が１２０ｎｍのセルロース繊維が３質量%含有された水分散液を調整した。

このセルロース繊維の水分散液１７０質量部と、ε－カプロラクタム２１６質量部と、アミノカプロン酸４４質量部と、亜リン酸０．５９質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２４０℃まで温度を上げ、２４０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。

得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0064] 実施例１２

実施例１１と同様のセルロース繊維が３質量%含有された水分散液を用い、このセルロース繊維の水分散液８５質量部と、ε－カプロラクタム２１６質量部と、アミノカプロン酸４４質量部と、亜リン酸０．５９質量部とを、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２４０℃まで温度を上げ、２４０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0065] 製造例２：微細化セルロースの製造

セルロース（定性ろ紙Ｎｏ．１）２ｇを、０．０２５ｇの２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジン－Ｎ－オキシル（ＴＥＭＰＯ）と０．２５ｇの臭化ナトリウムとを溶解した水１００ｍｌに分散させた。その後、１３重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、１ｇのパルプに対して次亜塩素酸ナトリウムの量が４．３ｍｍｏｌとなるように加えた。ｐＨスタットでｐＨが１０．５になるように水酸化ナトリウム水溶液を加え、ｐＨが変化しなくなるところで反応を停止した。内容物を遠心分離法により水で４回洗浄し、家庭用ミキサーで３０分間解繊を行った。得られたセルロース繊維の平均繊維径は１１０ｎｍであった。

[0066] 実施例１３

製造例２で得られたセルロース繊維が１．６質量%含有された水分散液を用い、このセルロース繊維の水分散液９５質量部と、ε－カプロラクタム１３１質量部と、アミノカプロン酸２６質量部と、亜リン酸０．３質量部とを

、均一な溶液となるまでミキサーで攪拌、混合した。続いて、この混合溶液を徐々に加熱し、加熱の途中において水蒸気を排出しながら、２４０℃まで温度を上げ、２４０℃にて１時間攪拌し、重合反応を行った。重合が終了した時点で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットを９５℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥させた。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0067] 実施例１４

不織布の製造工程において屑糸として出されたセルロース繊維の集合体に、精製水を加えてミキサーで攪拌し、平均繊維径が３２４０ｎｍのセルロース繊維が６質量%含有された水分散液を調整した。

このセルロース繊維の水分散液を使用した以外は、実施例１１と同様にして重合反応を行い、ペレットを得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0068] 実施例１５

実施例１４と同様のセルロース繊維が６質量%含有された水分散液を用いた以外は、実施例３と同様にして重合反応を行い、ペレットを得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例３と同様であった。

[0069] 実施例１６

不織布の製造工程において屑糸として出されたセルロース繊維の集合体に、精製水を加えてミキサーで攪拌し、平均繊維径が３２４０ｎｍのセルロース繊維が２．６質量%含有された水分散液を調整した。

このセルロース繊維の水分散液を使用した以外は、実施例４と同様にして重合反応を行い、ペレットを得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例４と同様であった。

[0070] 実施例１７

実施例１４と同様のセルロース繊維が６質量%含有された水分散液を用いた以外は、実施例５と同様にして重合反応を行い、ペレットを得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例５と同様であった。

[0071] 比較例１

セルロース繊維の水分散液を加えなかった以外は実施例１と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0072] 比較例２

セルロース繊維の水分散液を加えなかった以外は実施例３と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例３と同様であった。

[0073] 比較例３

セルロース繊維の水分散液を加えなかった以外は実施例４と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例４と同様であった。

[0074] 比較例４

セルロース繊維の水分散液を加えなかった以外は実施例５と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例５と同様であった。

[0075] 比較例５

セルロース繊維としてコットンの短繊維（平均繊維径１６μｍ）を使用した以外は、実施例１と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

[0076] 比較例６

セルロース繊維として、比較例５と同様のコットンの短繊維（平均繊維径１６μｍ）を使用した以外は、実施例３と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例３と同様であった。

[0077] 比較例７

セルロース繊維として、比較例５と同様のコットンの短繊維（平均繊維径１６μｍ）を使用した以外は、実施例４と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例４と同様であった。

[0078] 比較例８

セルロース繊維として、比較例５と同様のコットンの短繊維（平均繊維径１６μｍ）を使用した以外は、実施例５と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例５と同様であった。

[0079] 比較例９

セルロース繊維の水分散液の量を５８８質量部に変更した以外は、実施例６と同様にして重合反応を行ったところ、攪拌できず、重合が困難であった。

[0080] 比較例１０

セルロース繊維として、セリッシュＫＹ１００Ｇ（ダイセルファインケム社製：平均繊維径が１２５ｎｍのセルロース繊維が１０質量%含有されたもの）を凍結乾燥後、粉砕処理を施し、粉末状セルロースとしたものを使用し

た。

ナイロン６（ユニチカ社製ＢＲＬ　数平均分子量１７０００）１００質量部に対して、得られた粉末状セルロース２質量部をブレンドし、スクリュー径が３０ｍｍ、平均溝深さが２．５ｍｍの二軸押出機（池貝社製ＰＣＭ－３０）に供給し、バレル温度２４０℃、スクリュー回転数１２０ｒｐｍ、滞留時間２．７分にて溶融混練した。溶融混練で得られた樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られたペレットをそのまま成形し、各種物性測定を行った。なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、実施例１と同様であった。

実施例９と同様にして、比較例１０で得られた樹脂組成物の断面を撮影した電子顕微鏡写真を図２に示す。このとき、比較例１０で得られた試験片は目視で数ｍｍの凝集物が散見された。目視で凝集物が確認されない部分について断面を撮影したものが図２である。

[0081] 比較例１１

ナイロン６に代えて、ナイロン６６（ユニチカ社製マラニールＡ１２５　数平均分子量１８０００）を用いた以外は、比較例１０と同様にして溶融混練を行って樹脂組成物を得、ペレットとした。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、シリンダ温度２７０℃、金型温度８０℃とした。

[0082] 比較例１２

ナイロン６に代えて、ナイロン１１（アルケマ社ＲＩＬＳＡＮ　ＢＭＮ　数平均分子量１５０００）を用いた以外は、比較例１０と同様にして溶融混練を行って樹脂組成物を得、ペレットとした。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、シリンダ温度２１０℃、金型温度８０℃とした。

[0083] 比較例１３

ナイロン６に代えて、ナイロン１２（アルケマ社ＲＩＬＳＡＮ　ＡＭＮ　数平均分子量１５０００）を用いた以外は、比較例１０と同様にして溶融混

練を行って樹脂組成物を得、ペレットとした。

なお、曲げ強度等の測定に使用する試験片を得る際の射出成形条件は、シリンダ温度２００℃、金型温度８０℃とした。

[0084] 実施例１～１７、比較例１～１３で得られたポリアミド樹脂組成物の特性値を測定した結果を表１に示す。

[0085]

[表1]

		組成				特性値								
		ポリアミド樹脂	セルロース繊維			熱変形温度(℃)		線膨張係数*3 ($\times 10^{-6}$,(1/℃))		曲げ強度(MPa)	曲げ弾性率(GPa)	引張降伏強度(MPa)	引張弾性率(GPa)	数平均分子量(PMMA換算)
			種類	平均繊維径*1 (nm)	含有量*2 (質量部)	荷重 1.8MPa	荷重 0.45MPa	MD方向	TD方向					
実施例	1	ナイロン6	KY100G	55	2.0	88	204	50	110	156	4.0	80	2.3	18700
	2	ナイロン6	KY100G	51	2.0	76	193	56	112	148	3.5	81	2.4	19300
	3	ナイロン66	KY100G	48	2.0	83	190	75	150	150	3.4	78	2.1	18300
	4	ナイロン11	KY100G	75	2.0	58	162	110	180	73	2.0	42	1.4	15000
	5	ナイロン12	KY100G	63	2.0	68	150	107	165	75	1.9	45	1.4	16000
	6	ナイロン6	KY100S	88	10.0	131	202	25	103	158	4.9	95	2.8	16200
	7	ナイロン6	KY100S	105	20.0	150	205	20	101	162	5.6	102	2.9	18000
	8	ナイロン6	バクテリアセルロース	38	0.5	90	206	38	79	128	3.2	83	2.5	18000
	9	ナイロン6	バクテリアセルロース	40	1.0	165	209	30	97	156	4.1	94	2.8	16900
	10	ナイロン6	バクテリアセルロース	45	1.5	178	212	24	98	144	4.3	107	3.0	15900
	11	ナイロン6	層糸	45	2.0	74	200	52	94	143	3.6	82	2.4	18400
	12	ナイロン6	層糸	43	1.0	68	200	60	98	133	3.3	78	2.3	16000
	13	ナイロン6	微細化セルロース	10	1.0	73	204	52	90	133	3.2	78	2.2	20000
	14	ナイロン6	層糸	1250	4.0	70	187	60	115	140	3.3	79	2.2	17700
	15	ナイロン66	層糸	1110	4.0	80	183	80	160	142	3.3	75	2.1	17500
	16	ナイロン11	層糸	1410	4.0	56	156	120	182	72	1.8	45	1.5	14300
	17	ナイロン12	層糸	1350	4.0	60	148	117	168	68	1.8	43	1.4	14800
比較例	1	ナイロン6	—	—	—	58	181	80	118	129	3.0	76	2.1	20100
	2	ナイロン66	—	—	—	70	175	95	165	120	3.1	80	2.8	18300
	3	ナイロン11	—	—	—	47	142	150	182	68	1.6	40	1.2	20000
	4	ナイロン12	—	—	—	48	142	132	175	60	1.5	39	1.3	21800
	5	ナイロン6	コットン短繊維	13.8 μm	2.0	58	175	79	117	135	3.1	65	2.0	18000
	6	ナイロン66	コットン短繊維	14.2 μm	2.0	72	180	90	167	122	3.1	81	2.6	19000
	7	ナイロン11	コットン短繊維	28.5 μm	2.0	52	160	140	190	70	1.8	42	1.0	19000
	8	ナイロン12	コットン短繊維	20.1 μm	2.0	47	146	130	171	61	1.5	41	1.1	21500
	9	ナイロン6	KY100S	測定不能	60	攪拌できず、重合が困難であった。								
	10	ナイロン6	KY100G	2.7 μm	2.0	61	185	82	118	129	3.2	63	2.0	17500
	11	ナイロン66	KY100G	9.5 μm	2.0	70	177	92	160	115	3.2	68	3.0	17200
	12	ナイロン11	KY100G	21.4 μm	2.0	48	145	147	185	71	1.7	39	1.0	14000
	13	ナイロン12	KY100G	17.5 μm	2.0	52	145	122	170	65	1.5	41	1.2	14700

*1:比較例10～13においては、セルロース繊維が樹脂組成物中で凝集したものについては、凝集した状態のものをセルロース繊維の単繊維として、平均繊維径を測定した。
*2:ポリアミド樹脂100質量部に対するセルロース繊維の含有量
*3:20～150℃総平均、1st-scan昇温

[0086] 表１から明らかなように、実施例１～１７で得られたポリアミド樹脂組成物は、繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維の水分散液とポリアミド樹脂

を構成するモノマーを混合し、重合反応を行うことにより得られたものであったため、ポリアミド樹脂中に微細なセルロース繊維が凝集することなく均一に分散されたものであった。このような分散状態は図１よりも明らかである。すなわち、図１は、実施例９で得られたポリアミド樹脂組成物の断面を撮影した電子顕微鏡写真であり、その楕円で囲まれた領域に示されているように、セルロース繊維同士は凝集することなく分散している。

このため、実施例１～１７で得られたポリアミド樹脂組成物は、いずれも曲げ弾性率、引張り弾性率、曲げ強度、引張降伏強度ともに高く、さらに、ＭＤ方向の線膨張係数は低く、機械的特性に優れたものであった。さらには、熱変形温度が高く耐熱性にも優れていた。

一方、比較例１～４で得られたポリアミド樹脂組成物は、セルロース繊維を含有していないものであったため、実施例１～５のポリアミド樹脂組成物と比較して、曲げ弾性率、曲げ強度、引張り弾性率、引張降伏強度、熱変形温度のいずれも低く、線膨張係数は高い値を示しており、機械的特性、耐熱性ともに劣るものであった。比較例５～８で得られたポリアミド樹脂組成物は、繊維径が１０μｍを超えるセルロース繊維を用いて重合反応を行ったものであり、得られたポリアミド樹脂組成物は、平均繊維径が１０μｍを超えるセルロース繊維が含有されたものであったため、実施例１～５のポリアミド樹脂組成物と比較して、曲げ弾性率、曲げ強度、引張り弾性率、引張降伏強度、熱変形温度のいずれも低く、線膨張係数は高い値を示しており、機械的特性、耐熱性ともに劣るものであった。比較例９では、セルロース繊維の含有量が多すぎたため、重合反応時に攪拌が困難となり、樹脂組成物を得ることができなかった。比較例１０～１３で得られたポリアミド樹脂組成物は、本発明の製造法ではない溶融混練法で得られたものであったため、溶融混練する工程において、セルロース繊維の分散性が悪く、セルロース繊維の凝集が生じた。この状態は、目視では凝集物が確認されない部分においても、樹脂組成物中にセルロース繊維の凝集が生じているものであり、たとえば、比較例１０で得られた樹脂組成物の断面を撮影した図２の電子顕微鏡写真に

おいては、セルロース繊維の凝集物が、写真中央部から左にかけて白く大きく示されている。このため、比較例１０～１３で得られたポリアミド樹脂組成物は、平均繊維径が大きいセルロース繊維が含有されたものとなり、実施例１～５で得られた樹脂組成物（セルロース繊維を同量含有するもの）と比較して、曲げ弾性率、曲げ強度、引張り弾性率、引張降伏強度、熱変形温度のいずれも低く、線膨張係数は高い値を示しており、機械的特性、耐熱性ともに劣るものであった。

請求の範囲

[請求項1] ポリアミド樹脂１００質量部に対して、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維０．０１～５０質量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

[請求項2] ポリアミド樹脂を構成するモノマーと、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維の水分散液とを混合し、重合反応を行うことにより得られたものである、請求項１記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項3] 荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度が５０℃以上である、請求項１記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項4] ＭＤ方向における線膨張係数（２０～１５０℃の領域での平均値を算出するもの）が１２０×１０$^{-6}$（１／℃）以下である、請求項１記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項5] 荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度が５０℃以上であり、ＭＤ方向における線膨張係数（２０～１５０℃の領域での平均値を算出するもの）が１２０×１０$^{-6}$（１／℃）以下である、請求項１記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項6] 荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度が６５℃以上である、請求項１記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項7] ＭＤ方向における線膨張係数（２０～１５０℃の領域での平均値を算出するもの）が８０×１０$^{-6}$（１／℃）以下である、請求項１記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項8] 荷重１．８ＭＰａ時の熱変形温度が６５℃以上であり、ＭＤ方向における線膨張係数（２０～１５０℃の領域での平均値を算出するもの）が８０×１０$^{-6}$（１／℃）以下である、請求項１記載のポリアミド樹脂組成物。

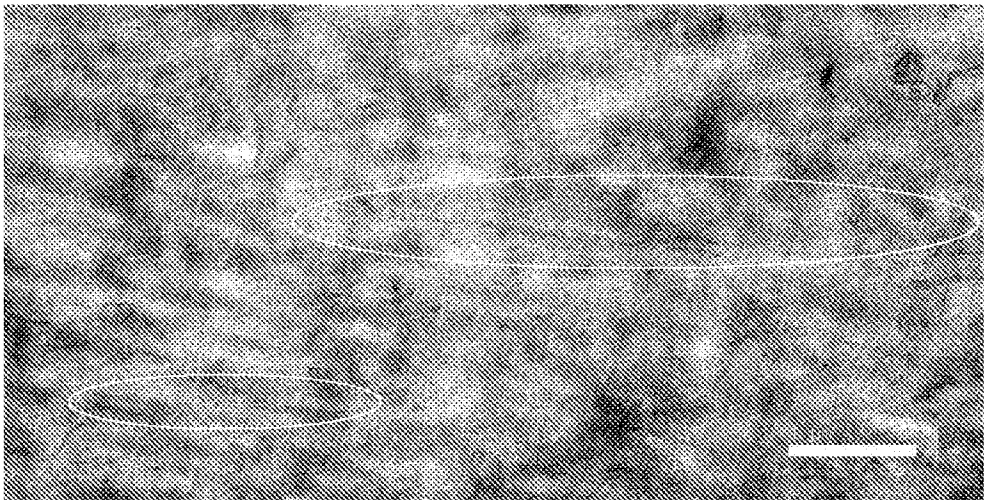
[請求項9] ポリアミド樹脂がナイロン１１又はナイロン１２である、請求項１～５のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項10] ポリアミド樹脂がナイロン６又はナイロン６６である、請求項１、

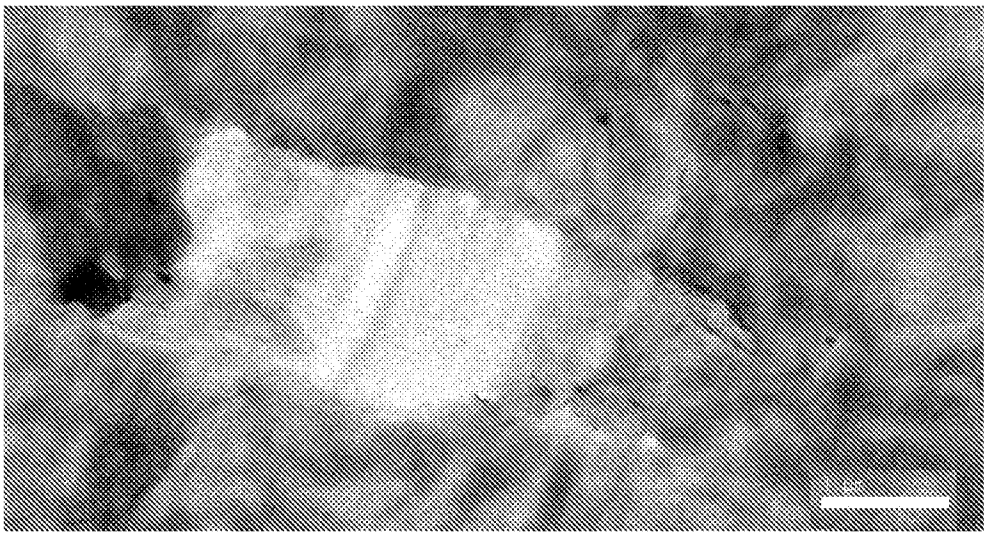
２、６～８のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を製造するための方法であって、ポリアミド樹脂を構成するモノマーと、平均繊維径が１０μｍ以下のセルロース繊維の水分散液とを混合し、重合反応を行うことを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/058678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L77/00(2006.01)i, *C08L1/02*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L77/00, C08L1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2010-77248 A (Teijin Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraph [0024] (Family: none)	1-8
X Y	WO 2008/050568 A1 (Sony Corp.), 02 May 2008 (02.05.2008), claims; paragraphs [0013] to [0017], [0035] & US 2010/0059715 A & EP 2077300 A1 & CN 101528853 A	1-10 11
X Y	WO 2007/034905 A1 (Fujitsu Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims; examples (10-1) to (10-7) & US 2009/0043034 A1 & EP 1927630 A1 & KR 10-2008-0044884 A & CN 101291993 A	1-9 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 June, 2011 (20.06.11)	12 July, 2011 (12.07.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/058678

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-171409 A (Asahi Kasei Corp.), 20 June 2003 (20.06.2003), claims; paragraphs [0015], [0023] (Family: none)	11
Y	JP 2006-241450 A (Kyoto University), 14 September 2006 (14.09.2006), claims; paragraphs [0057], [0105] to [0117], [0140] to [0143], [0169], [0170] & WO 2006/082964 A1	11
A	JP 2009-91484 A (Hitachi, Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims (Family: none)	1-11
A	JP 63-251461 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 18 October 1988 (18.10.1988), claims (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５８６７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L77/00(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L77/00, C08L1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
PX	JP 2010-77248 A (帝人株式会社) 2010.04.08, 特許請求の範囲、[0024]（ファミリーなし）	1-8
X Y	WO 2008/050568 A1 (ソニー株式会社) 2008.05.02, 特許請求の範囲、[0013]-[0017][0035] & US 2010/0059715 A & EP 2077300 A1 & CN 101528853 A	1-10 11
X Y	WO 2007/034905 A1 (富士通株式会社) 2007.03.29, 特許請求の範囲、実施例（１０－１）～（１０－７） & US 2009/0043034 A1 & EP 1927630	1-9 11

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２０．０６．２０１１	国際調査報告の発送日 １２．０７．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９２７９ 渡辺　陽子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	A1 & KR 10-2008-0044884 A & CN 101291993 A	
Y	JP 2003-171409 A (旭化成株式会社) 2003.06.20, 特許請求の範囲、[0015][0023] (ファミリーなし)	11
Y	JP 2006-241450 A (国立大学法人京都大学) 2006.09.14, 特許請求の範囲、[0057][0105]-[0117][0140]-[0143][0169][0170] & WO 2006/082964 A1	11
A	JP 2009-91484 A (株式会社日立製作所) 2009.04.30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 63-251461 A (株式会社豊田中央研究所) 1988.10.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11