

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190039 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 69/04 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011525

(22) 国際出願日: 2023年3月23日(23.03.2023)

(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 2022-061968 2022年4月1日(01.04.2022) JP

(71) 出願人: ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.)
[JP/JP]; 〒5418566 大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号 Osaka (JP).

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 連 康一 (MURAJI, Koichi); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 友利 剛士 (TOMOTOSHI, Tsuyoshi); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 中井 美穂 (NAKAI, Miho); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース青山特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

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

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物およびポリアミド樹脂組成物の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a polyamide resin composition having sufficiently improved appearance properties. The present invention relates to a polyamide resin composition containing 0.01-200 parts by mass of cellulose fibers with respect to 100 parts by mass of a polyamide resin, wherein the number of black spots included in the polyamide resin composition is 0.2/cm² or less.

(57) 要約: 本発明は、外観特性が十分に向上しているポリアミド樹脂組成物を提供する。本発明は、ポリアミド樹脂100質量部に対してセルロース繊維0.01~200質量部を含むポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリアミド樹脂組成物に含まれる黒点異物の数が0.2個/cm²以下である、ポリアミド樹脂組成物に関する。



WO 2023/190039 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド樹脂組成物およびポリアミド樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド樹脂組成物およびポリアミド樹脂組成物の製造方法に関する。本発明は、詳しくは、セルロース繊維とポリアミド樹脂からなり、黒点異物が少なく、機械的特性が向上し、特に引張弾性率と線膨張係数の両方に優れ、払出し性も良好なポリアミド樹脂組成物、および、セルロース繊維の含有量が多量であっても樹脂中にセルロース繊維が均一に分散されている前記ポリアミド樹脂組成物の製造方法に関する。本発明はまた、ポリアミド樹脂組成物を含む成形体および再生材に関する。

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、クレイ等の無機充填材で強化した樹脂組成物が広く知られている。しかしこれらの無機充填材などの強化材を用いる場合は、無機充填材を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る。

[0003] 近年、樹脂材料の強化材としてセルロースを用いることが検討されている。セルロースには、樹木から得られるものや、稲、綿、ケナフ、バガス、アバカ、麻等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等がある。これらは、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。さらに、セルロースは、比重が無機充填材よりも小さいため、これを樹脂中に含有させて得られる樹脂組成物の質量が大きくなるという問題もない。

[0004] 例えば、特許文献1には、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、溶融重合することで、機械的特性、耐熱性

が向上したポリアミド樹脂組成物が得られることが開示されている。

[0005] また例えば、特許文献2には、相対粘度が特定の値のポリアミド樹脂組成物を、固相重合により高分子量化することで、高強度でありながらも、良好な色調を有し、また払出し性が良好な、セルロース含有ポリアミド樹脂組成物が得られることが開示されている。

[0006] また例えば、特許文献3には、反応容器内壁の温度を粉粒体原料の重合温度よりも低く保ちながら、粉粒体原料を攪拌熱により原料を加熱し、反応容器内壁の温度よりも高温の重合温度として固相重合する技術が記載されている。

また例えば、特許文献4には、ポリアミド低次縮合物を用いて固相重合する技術が記載されている。

また例えば、特許文献5には、ポリアミドを固相重合する技術が記載されている。

また例えば、特許文献6および7には、セルロースを配合することにより補強効果が得られることが記載されている。

[0007] 一方、特許文献8には、特殊なセルロース繊維を界面活性剤により分散させる技術が開示されている。特許文献9には、金属塩を用いて熱可塑ポリマーの融点を低下させる技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開2011／126038号パンフレット

特許文献2：国際公開2016／140240号パンフレット

特許文献3：国際公開2017／208857号パンフレット

特許文献4：特開2000－159885号公報

特許文献5：特開2006－290978号公報

特許文献6：特開2014－148629号公報

特許文献7：米国特許公開公報2019／0092909号

特許文献8：特開2020－125563号公報

特許文献9：米国特許公開公報2004／0122133号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、従来の方法では、ポリアミド樹脂とセルロース繊維を複合化させる過程で、熱により変色したセルロース、セルロースの熱による分解物、セルロース中のヘミセルロースやリグニン等その他の成分の変色物や分解物がポリアミド樹脂組成物中に黒点異物として混入することがあった。そのような黒点異物が混入したポリアミド樹脂組成物を用いた場合、良好な外観を有する成形体を得ることができなかった。また、従来の方法では、曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数のいずれにも十分に優れたポリアミド樹脂組成物を得ることはできなかった。また、従来のポリアミド樹脂組成物は十分に優れた耐熱性を得ることができないことがあった。

[0010] 詳しくは以下の通りである。

特許文献1に記載の方法では、ポリアミド樹脂組成物の溶融重合時に重合温度をポリアミド樹脂の融点以上に昇温するため、熱によって変色したセルロースや熱分解物等が黒点異物として混入することがある。また、ポリアミド樹脂組成物の引張弾性率を十分に向上させることができない。さらに、特許文献1に記載の方法では、ポリアミド樹脂組成物の線膨張係数および耐熱性を十分に向上させることができないことがある。

また、特許文献2に記載の方法では、良好な色調を有するポリアミド樹脂組成物は得られるものの、黒点異物が混入することがあった。また、ポリアミド樹脂組成物の曲げ弾性率は向上するが、引張弾性率および線膨張係数を十分に向上させることができない。さらに、特許文献2に記載の方法では、ポリアミド樹脂組成物の耐熱性を十分に向上させることができないことがある。

[0011] また、特許文献1および2のいずれの方法でも、セルロース繊維の含有量が多量である場合（例えば、セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂100質量部に対して50質量部を越える場合）、黒点異物の量がより多くなる

ことがある。また、セルロースが分離してしまい、セルロース繊維を樹脂組成物中に含有させることが困難であったり、得られた樹脂組成物に着色が生じたりするといった問題がある。

[0012] また、特許文献1および2のいずれの方法でも、樹脂組成物の製造時に、ポリマーを熔融状態に保持しなければならず、重合の進行に伴い、熔融粘度が高くなって払出しが困難となり、結果的に収率が悪くなるという問題もある。

[0013] さらに、特許文献3～5の技術では、固相重合を行うため、このような技術に対して、特許文献6および7に記載のようなセルロース繊維の配合技術を適用しても、ポリアミド樹脂組成物の機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数）ならびに耐熱性を十分に向上させることができない。

[0014] 本発明は、かかる点に鑑み、外観特性が十分に向上しているポリアミド樹脂組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0015] 本発明はまた、外観特性；ならびに曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数の両方）が十分に向上しているポリアミド樹脂組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0016] 本発明はまた、外観特性；ならびに曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数の両方）が十分に向上しており、かつ良好な払出し性を有するポリアミド樹脂組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0017] 本発明はまた、外観特性；ならびに曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数の両方）が十分に向上しており、かつ良好な払出し性を有するとともに、セルロース繊維の含有量が比較的多量（例えば、ポリアミド樹脂100質量部に対して50質量部以上）であっても、セルロース繊維を均一に含有するポリアミド樹脂組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0018] 本発明はまた、外観特性；曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の

機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数の両方）；ならびに耐熱性が十分に向上しているポリアミド樹脂組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0019] 本発明はまた、外観特性；曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数の両方）；ならびに耐熱性が十分に向上しており、かつ良好な払出し性を有するポリアミド樹脂組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0020] 本発明はまた、外観特性；曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数の両方）；ならびに耐熱性が十分に向上しており、かつ良好な払出し性を有するとともに、セルロース繊維の含有量が比較的多量（例えば、ポリアミド樹脂 100 質量部に対して 50 質量部以上）であっても、セルロース繊維を均一に含有するポリアミド樹脂組成物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、本発明者らは、セルロース繊維を含有するポリアミド樹脂組成物を、ポリアミド樹脂組成物の融点未満の温度での重合により得ることで、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

[0022] 本発明の要旨は、以下の通りである。

<1> ポリアミド樹脂 100 質量部に対してセルロース繊維 0.01～200 質量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、

前記ポリアミド樹脂組成物に含まれる黒点異物の数が 0.2 個/cm²以下である、ポリアミド樹脂組成物。

<2> 前記ポリアミド樹脂が、該ポリアミド樹脂を得るための重合温度で液体状態のモノマーをモノマー成分として含む、<1>に記載のポリアミド樹脂組成物。

<3> ポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の引張弾性率が 3.0 GPa を超える、<1>または<2>に記載のポリアミド樹脂組成物。

<4> 前記ポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の線膨張係数が 40×10^{-6} ($1/^{\circ}\text{C}$) 以下である、<1>~<3>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<5> 前記成形体の線膨張係数が、熔融重合法により製造されたポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の線膨張係数を基準として、30%以上の低下率を示す、<4>に記載のポリアミド樹脂組成物。

<6> 前記セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂100質量部に対して4~100質量部である、<1>~<5>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<7> 前記セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂100質量部に対して1~100質量部であり、

前記ポリアミド樹脂がポリアミド6またはポリアミド12であり、

前記ポリアミド樹脂組成物に含まれる黒点異物の数が 0.02 個/ cm^2 以下である、<1>~<6>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<8> 前記セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂100質量部に対して8~100質量部であり、

前記ポリアミド樹脂が、該ポリアミド樹脂を得るための重合温度で液体状態のモノマーをモノマー成分として含む、<1>~<7>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<9> 前記セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂100質量部に対して22~100質量部であり、

前記ポリアミド樹脂が、該ポリアミド樹脂を得るための重合温度で液体状態のモノマーをモノマー成分として含むポリアミド6である、<1>~<8>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<10> 前記セルロース繊維(B)の平均繊維径が $10 \mu\text{m}$ 以下である、<1>~<9>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

<11> ポリアミド樹脂の融点未満の重合温度で重合反応を行う、ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、

<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、ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

<12> 前記ポリアミド樹脂が前記重合温度で液体状態のモノマーをモノマー成分として含む、<11>に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

<13> 水を用いて重合反応を行う、<11>または<12>に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

<14> 前記重合温度が、前記ポリアミド樹脂の融点－75（℃）以上、ポリアミド樹脂の融点未満である、<11>～<13>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

<15> <1>～<10>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物を含む成形体。

<16> <15>に記載の成形体を粉碎および／またはリペレット化した再生材。

<17> <1>～<10>のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物と、<16>に記載の再生材を含む混合物。

<18> <17>に記載の混合物を含む成形体。

発明の効果

[0023] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、黒点異物が少なく、良好な外観を有する成形体を得ることができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物はまた、曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数の両方）が十分に向上している。

本発明のポリアミド樹脂組成物はまた、良好な払出し性を有する。本発明のポリアミド樹脂組成物はさらに、セルロース繊維の含有量が比較的多量（例えば、ポリアミド樹脂100質量部に対して50質量部以上）であっても、セルロース繊維を比較的均一に含有する。その結果、曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数の両方）が十分に向上するものと考えられる

本発明のポリアミド樹脂組成物はまた、耐熱性が十分に向上している。

本発明のポリアミド樹脂組成物はまた、良好なリサイクル性を有する。

発明を実施するための形態

[0024] [ポリアミド樹脂組成物]

本発明のポリアミド樹脂組成物はポリアミド樹脂および当該ポリアミド樹脂中に分散されたセルロース繊維を含有する。

[0025] 本発明におけるポリアミド樹脂とは、アミノカルボン酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸とによって形成されるアミド結合を有する重合体をいう。

[0026] アミノカルボン酸としては、例えば、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が挙げられる。

[0027] ラクタムとしては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムが挙げられる。

[0028] ジアミンとしては、例えば、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、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-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)ピペラジンが挙げられる。

[0029] ジカルボン酸としては、例えば、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、ジグリコール酸が挙げられる。

[0030] ポリアミド樹脂の具体例として、例えば、ポリカプロアミド（ポリアミド6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド612）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ポリアミド116）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド11）、ポリドデカンアミド（ポリアミド12）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミドTMHT）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド6I）、ポリヘキサメチレンテレフタル／イソフタルアミド（ポリアミド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（ポリアミド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（ポリアミドジメチルPACM12）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ポリアミド9T）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド10T）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド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（ポリアミド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。なかでも、黒点異物のさらなる抑制、ならびに機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数）、耐熱性、払出し性およびセルロース繊維分散均一性のさらなる向上の観点から、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、またはこれらの共重合体や混合物が好ましい。上記と同様の観点から、ポリアミド6、ポリアミド66またはポリアミド12がより好ましく、ポリアミド6またはポリアミド12がさらに好ましく、ポリアミド6が特に好ましい。本明細書中、機械的特性は、曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数（特に引張弾性率および線膨張係数）を含む概念で用いるものとする。

[0031] 本発明におけるセルロース繊維としては、木材、稲、綿、ケナフ、バガス、アバカ、麻等に由来するものが挙げられる。その他に、バクテリアセルロース、バロニアセルロース、ホヤセルロース等の生物由来のものも挙げられる。また、再生セルロース、セルロース誘導体等も挙げられる。黒点異物のさらなる抑制、ならびに機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数）、耐熱性、払出し性およびセルロース繊維分散均一性のさらなる向上の観点から、セルロース繊維は、木材に由来するセルロース繊維であることが好ましい。

[0032] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、セルロース繊維を均一に含有することによって、機械的特性を向上することができる。機械的特性をより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、樹脂中により均一に分散させることが好ましい。セルロース繊維は、ポリアミド樹脂と接するセルロース繊維表面の水酸基が多いほど分散しやすいため、全体としての表面積が大きいことが好ましい。このため、セルロース繊維は、できるだけ微細化されたものが好ましい。なお、用いるセルロース繊維としては、最終的に樹脂組成物中に均一に分散できるものであれば、化学的に未変性のものでも、化学的に変性させたものでも、特に限定されない。

[0033] したがって、本発明の樹脂組成物におけるセルロース繊維は、黒点異物のさらなる抑制、ならびに機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数）、耐熱性、払出し性およびセルロース繊維分散均一性のさらなる向上の観点から、その平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 500nm 以下であることがより好ましく、 200nm 以下であることがさらに好ましく、 150nm 以下であることが特に好ましく、 120nm 以下であることが最も好ましい。一方、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 であることが好ましい。

[0034] 本発明の樹脂組成物におけるセルロース繊維のアスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）は、 10 以上であることが好ましく、 30 以上であることがより好ましく、 40 以上であることがさらに好ましく、 50 以上であること

が特に好ましく、100以上であることが最も好ましい。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より向上する。

[0035] 本発明においては、樹脂組成物におけるセルロース繊維の平均繊維径および平均繊維長はそれぞれ、当該樹脂組成物を用いて得られた成形体における平均繊維径および平均繊維長を指す。詳しくは、十分に乾燥した樹脂組成物を、射出成形機（日精樹脂工業社製 NEX110-12E）を用いて射出成形して得られた、ISO規格3167に記載のダンベル試験片における平均繊維径および平均繊維長を用いている。このときの詳しい成形条件は以下の通りである。ポリアミド樹脂がポリアミド6の場合、射出成形の条件は、樹脂温度250℃、金型温度70℃、射出時間12秒、冷却時間20秒とした。ポリアミド樹脂がポリアミド66の場合、射出成形の条件は、樹脂温度290℃、金型温度80℃、射出時間12秒、冷却時間20秒とした。ポリアミド樹脂がポリアミド12の場合、射出成形の条件は、樹脂温度200℃、金型温度80℃、射出時間12秒、冷却時間20秒とした。なお樹脂組成物におけるセルロース繊維の平均繊維径および平均繊維長は、当該樹脂組成物を用いて得られた成形体における平均繊維径および平均繊維長とほとんど変わらない。

[0036] セルロース繊維の平均繊維径を10μm以下とするためには、ポリアミド樹脂に配合する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好ましい。平均繊維径が10μm以下のセルロース繊維は、セルロース繊維を裂いてマイクロフィブリル化することによって得ることができる。マイ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、ミキサー等の、各種粉砕装置を挙げることができる。マイクロフィブリル化したセルロース繊維の水分散液の市販品としては、例えば、ダイセルファインケム社製の「セリッシュ」が挙げられる。

[0037] また、セルロース繊維として、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。

[0038] また、セルロース繊維として、バクテリアが産出するバクテリアセルロースを挙げることもできる。バクテリアセルロースとしては、例えば、アセトバクター属の酢酸菌を生産菌として産出されたものが挙げられる。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、非常に細いマイクロフィブリルが束になって形成されている。これに対し、酢酸菌に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する。バクテリアセルロースは、バクテリアが前記セルロースとともに酢酸を産出するため、酢酸と併存することがある。その場合は、溶媒を水に置換することが好ましい。

[0039] また、セルロース繊維として、微細化セルロースを挙げることもできる。微細化セルロースは、例えば、N-オキシル化合物と共酸化剤と臭化アルカリ金属とを含む水溶液中で、セルロース繊維を酸化させた後、水洗、解繊をおこなうことにより、製造することができる。N-オキシル化合物としては、2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl radical等が挙げられる。共酸化剤としては、次亜塩素酸ナトリウムや亜塩素酸ナトリウム等が挙げられる。

セルロース繊維の酸化反応は、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付近としてから、pHの変化が見られなくなるまでおこなう。反応温度は、常温が好ましい。反応後、系内に残存するN-オキシル化合物や共酸化剤や臭化アルカリ金属を除去することが好ましい。水洗方法としては、ろ過や遠心分離による方法が挙げられる。解繊方法としては、上記のマイクロフィブリル化する際の装置として例示された各種粉砕装置による方法が挙げられる。

[0040] また、セルロース繊維は、セルロース由来の水酸基がいかなる置換基によ

っても変性されていない未変性のセルロース繊維であってもよいし、またはセルロース由来の水酸基（特にその一部）が変性（または置換）された変性セルロース繊維であってもよい。セルロース由来の水酸基に導入される置換基としては特に限定されず、例えば、親水性の置換基、疎水性の置換基が挙げられる。変性セルロース繊維において、置換基により変性（または置換）される水酸基は、セルロース由来の水酸基のうちの一部であり、その置換度は、0.05～2.0であることが好ましく、0.1～1.0であることがより好ましく、0.1～0.8であることがさらに好ましい。なお、置換度とは、セルロースを構成する単位構造（グルコピラノース環）あたりの導入された置換基の個数を表す。すなわち、「導入された置換基のモル数を、グルコピラノース環の総モル数で割った値」として定義される。純粋なセルロースは単位構造（グルコピラノース環）あたり3個の置換可能な水酸基を有しているため、本発明のセルロース繊維の置換度の理論最大値は3、理論最小値は0である。親水性の置換基としては、例えば、カルボキシル基、カルボキシメチル基、リン酸エステル基等が挙げられる。疎水性の置換基としては、例えば、シリルエーテル基、アルキルエーテル基、アルキルエステル基等が挙げられる。

[0041] 本発明のポリアミド樹脂組成物におけるセルロース繊維の含有量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.01～200質量部であることが必要であり、黒点異物のさらなる抑制、ならびに機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数）、耐熱性、払出し性およびセルロース繊維分散均一性のさらなる向上の観点から、1～100質量部であることが好ましく、4～100質量部であることがより好ましく、8～100質量部であることがさらに好ましく、18～100質量部であることがさらに十分に好ましく、22～100質量部であることが特に好ましく、22～80質量部であることが最も好ましい。セルロース繊維の含有量は、本発明の効果を得つつ、製造コストを低減する観点から、ポリアミド樹脂100質量部に対して、80質量部以下、70質量部以下であってもよい。セルロース繊維の含有量がポリア

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、機械的特性および耐熱性を向上する効果がない。一方、セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂 100 質量部に対して 200 質量部を超える場合は、セルロース繊維を樹脂組成物中に含有させることが困難であったり、得られた樹脂組成物に着色が生じたりする場合がある。

[0042] 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方法で得ることにより、セルロース繊維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 質量部であっても、ポリアミド樹脂組成物は、機械的特性が向上し、特に引張弾性率と線膨張係数の両方に優れたものとなる。

[0043] また、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方法で得ることにより、セルロース繊維の含有量が多量であっても、セルロース繊維を分離させることなく、ポリアミド樹脂中に均一に分散させることができるので、さらなる機械的特性の向上効果が得られる。つまり、セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂 100 質量部に対して 22～100 質量部、好ましくは 30～100 質量部、より好ましくは 50～100 質量部、さらに好ましくは 50～80 質量部であっても、ポリアミド樹脂組成物の機械的特性および耐熱性は向上し、特に引張弾性率と線膨張係数に優れたものとなる。

[0044] 以上のようなポリアミド樹脂とセルロース繊維を含有する本発明のポリアミド樹脂組成物は、黒点異物のさらなる抑制、機械的特性および耐熱性のさらなる向上ならびに成形性の向上の観点から、ポリアミド樹脂の数平均分子量が 1 万～10 万であることが好ましい。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。

- [0045] 本発明のポリアミド樹脂組成物の分子量は、ポリアミドの末端基濃度を調整することでも制御できる。末端基濃度の調整方法としては、公知の末端封鎖剤を添加することが挙げられる。末端封鎖剤としては、モノアミン、モノカルボン酸などが挙げられる。モノアミンとしては、ステアシルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンなどが挙げられる。モノカルボン酸としては酢酸、安息香酸などが挙げられる。
- [0046] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、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、相溶化剤などの添加剤を含有していてもよい。
- [0047] また、本発明のポリアミド樹脂組成物は、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を含有していてもよい。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-ブタジエンスチレン）共重合体、液晶ポリマー、ポリアセタール、エラストマーなどが挙げられる。
- [0048] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、界面活性剤を含有しなくても、セルロース繊維の十分に均一な分散を達成する。このため、好ましい実施態様において、本発明のポリアミド樹脂組成物は界面活性剤を含有しない。本発明のポリアミド樹脂組成物における界面活性剤の含有量は、当該ポリアミド樹脂組成物 100 質量部に対して、1 質量部未満、特に 0.1 質量部未満であってもよい。本発明のポリアミド樹脂組成物における界面活性剤の含有量は、質量基準としてセルロース繊維 100 質量部を用いる場合、セルロース繊維 100 質量部に対して、1 質量部未満、特に 0.1 質量部未満であってもよい。界面活性剤の含有量は、本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれる全ての界面活性剤（例えば 1 種または 2 種以上の界面活性剤）の合計含有量であってもよい。
- [0049] 界面活性剤として、アニオン系およびノニオン系界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の具体例として、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、グリセ

リン、およびポリグリセリン誘導体等が挙げられる。

[0050] ステアリン酸として、具体的には、ステアリン酸、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸PEG、ステアリン酸PEG-グリセリル、ステアリン酸PG、ステアリン酸アスコルビル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸グリコール、ステアリン酸グリセリド、ステアリン酸グリセリル、ステアリン酸コレステリル、ステアリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ビニル、ステアリン酸スクロース、ステアリン酸ソルビタン、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸セチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ヘキシルデシル、ステアリン酸ステアリル、ジステアリン酸グリセロール、ステアリン酸イソヘキサデシル、モノステアリン酸グリセロール、1,2-ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸2-エチルヘキシル、モノイソステアリン酸グリセロール、N, N'-エチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸エステル等が挙げられる。

[0051] オレイン酸として、具体的には、オレイン酸、無水オレイン酸、オレイン酸エチル、オレイン酸ブチル、オレイン酸メチル、オレイン酸オレイル、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸グリシジル、オレイン酸銅(II)、オレイン酸コレステリル、ジオレイン酸グリセロール、モノオレイン酸グリセリル、オレイン酸エステル、オレイン酸ブチルエステル、オレイン酸プロピルエステル、オレイン酸ジブチルアンモニウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸エチルエステル、N, N'-ジエタノールオレイン酸アミド、N, N'-ジエタノールオレイン酸アミド、オレイン酸4-メチルウンベリフェリル、トリオレイン酸トリメチロールプロパン、スルホスクシンイミジルオレイン酸ナトリウム、N, N'-エチレンビスオレイン酸アミド、オレイン酸5-ブromo-4-クロロ-3-インドキシル等が挙げられる。

[0052] グリセリンとして、具体的には、グリセリン、ジグリセリン、PPG-9

ジグリセリル、PPG-14ポリグリセリル-2エーテル、ジグリセリンモノカプリレート、POP(9)ポリグリセリルエーテル、POP(14)ポリグリセリルエーテル、POP(24)ポリグリセリルエーテル、POE(13)ポリグリセリルエーテル、POE(20)ポリグリセリルエーテル、POE(30)ポリグリセリルエーテル、POE(40)ポリグリセリルエーテル、ポリグリセリン、グリセリン脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸ポリグリセリル、ジイソステアリン酸ポリグリセリル、モノラウリン酸ポリグリセリル、モノミリスチン酸デカグリセリル、モノオレイン酸ポリグリセリル、モノステアリン酸ポリグリセリル、ジステアリン酸ポリグリセリル、縮合リシノレイン酸ポリグリセリル、テトライソステアリン酸ジグリセリル、ペンタイソステアリン酸ポリグリセリル、アジピン酸、ジエチレングリコール、エチルヘキシルグリセリン、オクトキシグリセリン、オゾン化グリセリン、シクロヘキシルグリセリン、チオグリセリン、ビスジオレオイルグリセロホスホグリセリン2Na、ヘキシルグリセリン、ポリグリセリン-4、ポリグリセリン-6、ポリグリセリン-10、ポリグリセリン-20、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル、グリセリン脂肪酸エステル、モノグリセライド、アセチル化モノグリセライド、有機酸モノグリセライド、中鎖脂肪酸モノグリセライド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン酸脂肪酸エステル、プロピレングリコール酸脂肪酸エステル等が挙げられる。その他のグリセリンエステルとして、ラウリン酸エステル、ミリスチン酸エステル、カプリル酸エステル、ベヘン酸エステル、エルカ酸エステル、縮合リシノール酸エステル等が挙げられる。

[0053] ポリグリセリン誘導体として、具体的には、ポリグリセリンと縮合リシノール酸とから構成されるポリグリセリン縮合リシノール酸エステルが挙げられる。

[0054] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、後述のように重合反応を「ポリアミド樹脂の融点」未満の温度で行うことにより製造可能なため、金属塩を含有し

なくとも、セルロース繊維の劣化が十分に抑制される。このため好ましい実施態様において、本発明のポリアミド樹脂組成物は金属塩を含有しない。本発明のポリアミド樹脂組成物における金属塩の含有量は、当該ポリアミド樹脂組成物 100 質量部に対して、1 質量部未満、特に 0.1 質量部未満であってもよい。金属塩の含有量は、本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれる全ての金属塩（例えば 1 種または 2 種以上の金属塩）の合計含有量であってもよい。

[0055] 金属塩として、具体的には、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化銅、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、およびそれらの混合物等が挙げられる。

[0056] [ポリアミド樹脂組成物の製造方法]

本発明のポリアミド樹脂組成物は、例えば、ポリアミド樹脂の重合時にセルロース繊維を添加するとともに、重合反応を「ポリアミド樹脂の融点」未満の温度で行うことにより製造することができる。本発明のポリアミド樹脂組成物は、詳しくは、ポリアミド樹脂を構成するモノマーと、セルロース繊維の水分散液とを均一に混合した混合分散液を、「ポリアミド樹脂の融点」未満の温度に加熱して重合反応することにより、製造することができる。すなわち、本発明のポリアミド樹脂組成物は、モノマーと水を用いて製造され、詳しくはモノマーと水を用いて「ポリアミド樹脂の融点」未満の温度で重合反応することにより製造することができる。本発明において、水は通常、セルロース繊維の水分散液の媒体である。本発明においては、モノマーと水を用いて「ポリアミド樹脂の融点」未満の温度で重合反応することにより、セルロース繊維の劣化を十分に抑制しつつ、当該セルロース繊維を十分に均一に分散させることができる。それらの結果として、黒点異物の発生が十分に抑制され、曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数の両方）ならびに耐熱性が十分に向上する。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。また、重合反応は

静置しておこなってもよく、攪拌しながらおこなってもよいが、黒点異物のさらなる抑制、ならびに機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数）、耐熱性、払出し性およびセルロース繊維分散均一性のさらなる向上の観点から、静置しておこなうことが好ましい。ポリアミド樹脂の重合時とは、ポリアミド樹脂を構成するモノマーを用いた重合時だけでなく、ポリアミド樹脂を構成し得るモノマー塩またはプレポリマーを用いた重合時も包含する。従って、重合させるモノマーは、モノマー塩またはプレポリマーであってもよい。モノマー塩とは、ポリアミド樹脂を構成し得るジアミンとジカルボン酸との塩のことである。プレポリマーとは、モノマーがポリマー化する途中の中間生成物のことである。モノマーと水を用いた重合反応によりポリアミド樹脂を製造しない場合、すなわちセルロース繊維を水分散液の形態で使用することなくポリアミド樹脂を製造する場合、セルロース繊維を均一に分散させることができないため、黒点異物が発生したり、かつ／または機械的特性（例えば引張弾性率および／または線膨張係数）が低下したり、かつ／または耐熱性が低下したりする。

[0057] 本発明の製造方法において重合温度は「ポリアミド樹脂の融点」未満の温度である。「重合温度」とは、当該ポリアミド樹脂を得るための重合温度のことである。「ポリアミド樹脂の融点」とは「目的とするポリアミド樹脂の融点」のことであり、詳しくは本発明のポリアミド樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂のモノマー（モノマー塩またはプレポリマーであってもよい）のみを用いて溶融重合法により十分に重合を行って得られるポリアミド樹脂の融点である。溶融重合法とは、溶媒を用いることなく、加熱により重合を十分に行い、溶融状態でポリアミド樹脂を得る方法である。従って、当該溶融重合法における重合温度は、得られるポリアミド樹脂（すなわち、「目的とするポリアミド樹脂」）の融点よりも高い。このような溶融重合法における重合温度は、例えば、ポリアミド6の場合、230～250℃（特に240℃）であり、また例えば、ポリアミド66の場合、250～290℃（特に280℃）であり、また例えば、ポリアミド12の場合、220～240

℃（特に230℃）である。当該溶融重合法における重合時間は通常、0.5～2時間であってもよく、特に1時間である。重合温度が「ポリアミド樹脂の融点」以上の温度（特に「ポリアミド樹脂の融点」超の温度）であると、セルロース繊維の劣化が起こるため、黒点異物が発生したり、かつ／または機械的特性（例えば引張弾性率および／または線膨張係数）が低下したり、かつ／または耐熱性が低下したりする。

[0058] 従って、本発明のポリアミド樹脂組成物を製造するに際しては、まず、使用される原料としてのモノマー（モノマー塩またはプレポリマーであってもよい）のみを用いて上記した溶融重合法により十分に重合を行い、ポリアミド樹脂（詳しくは「目的とするポリアミド樹脂」）を得る。次いで、得られたポリアミド樹脂の融点を測定する。例えば、「目的とするポリアミド樹脂」がポリアミド6の場合、「目的とするポリアミド樹脂の融点」は通常、220℃である。また例えば、「目的とするポリアミド樹脂」がポリアミド66の場合、「目的とするポリアミド樹脂の融点」は通常、270℃である。また例えば、「目的とするポリアミド樹脂」がポリアミド12の場合、「目的とするポリアミド樹脂の融点」は通常、175℃である。融点の測定方法は特に限定されず、例えば、示差走査型熱量計により測定することができる。その後、モノマー（モノマー塩またはプレポリマーであってもよい）およびセルロース繊維水分散液を含む混合分散液を、当該「融点」未満の温度で重合反応に供することにより、本発明のポリアミド樹脂組成物を製造することができる。

[0059] 本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法においては、上記のように、従来の溶融重合法よりも低温にて重合を行うため、このような重合を「低温重合」と称することができる。低温重合により得られる本発明のポリアミド樹脂組成物は固形状態（または固相状態）で得られる。

[0060] セルロース繊維の水分散液は、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。水分散液中のセルロース繊維の含有量は0.01～50質量%、特に1～30質量%であることが好ましい。

[0061] 本発明のポリアミド樹脂組成物を得るための低温重合時において、必要に応じて重合触媒を添加してもよい。重合触媒としては、ポリアミドの溶融重合に通常用いられるものであれば特に限定されない。中でも、リン系化合物が好ましく、亜リン酸または次亜リン酸ナトリウムを用いることが好ましい。

[0062] 本発明のポリアミド樹脂組成物を得るための低温重合時において、重合温度は、詳しくは、「目的とするポリアミド樹脂の融点」を M_p (°C) としたとき、 $M_p - 75$ (°C) 以上、 M_p 未満であることが必要であり、 $M_p - 55$ (°C) 以上、 $M_p - 15$ (°C) 以下であることが好ましく、 $M_p - 45$ (°C) 以上、 $M_p - 15$ (°C) 以下であることがより好ましく、 $M_p - 45$ (°C) 以上、 $M_p - 25$ (°C) 以下であることがさらに好ましく、 $M_p - 35$ (°C) 以上、 $M_p - 25$ (°C) 以下であることが特に好ましい。重合温度が $M_p - 75$ (°C) 未満であると、反応速度が遅くなり、実用上必要な重合度に達するまでの時間が長くなる。一方、重合温度が M_p 以上では、生成したポリマーが溶融し、それに伴う粘度上昇によって操作性が低下したり、着色が生じたりする場合がある。さらには、セルロース繊維の熱劣化が起こるため、黒点異物が混入したり、かつ／または得られるポリアミド樹脂組成物の機械的特性が十分に向上しなかったりする。

[0063] 本発明のポリアミド樹脂組成物を得るための低温重合時において、重合時間は通常、ポリアミド樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂が「目的とするポリアミド樹脂の融点」を有するようになる時間であり、例えば、2時間以上（特に2～24時間）であり、好ましくは6～20時間、より好ましくは6～14時間である。

[0064] 低温重合は、不活性ガス流通下で行われてもよいし、不活性ガスを流通させることなく、空気雰囲気下で行われてもよいし、または加圧または減圧下で行われてもよいが、黒点異物のさらなる抑制、ならびに機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数）、耐熱性、払出し性およびセルロース繊維分散均一性のさらなる向上の観点から不活性ガス流通下で行われることが好ま

しい。ポリアミド樹脂を構成するモノマーが環状構造を有するため、重合が開始され難い場合には、低温重合に際し、一時的または継続的に系内を加圧することが好ましい。

[0065] 重合させるモノマーは、黒点異物のさらなる抑制、ならびに機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数）、耐熱性、払出し性およびセルロース繊維分散均一性のさらなる向上の観点から、重合温度で液体状態であるモノマーを含むことが好ましい。すなわち、本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれるポリアミド樹脂は重合温度で液体状態であるモノマーをモノマー成分として含むことが好ましい。重合温度で液体状態であるモノマーとは、重合温度において熔融状態であるモノマー（詳しくは重合温度以下の融点を有するモノマー）のことである。重合温度とは、本発明のポリアミド樹脂組成物を得るための低温重合時における重合温度のことである。モノマー成分とは、原料として使用される原料成分（すなわち、重合に使用される原料成分または化合物）のことである。従って、本発明においてポリアミド樹脂は重合温度で液体状態であるモノマーを原料成分として含む。本発明においては、低温重合を行うとともに、重合温度において液体状態であるモノマーを原料成分として用いることにより、セルロース繊維の劣化をより十分に抑制しつつ、当該セルロース繊維をより均一に分散させることができる。それらの結果として、黒点異物の発生が十分に抑制され、曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数の両方）ならびに耐熱性がより一層、十分に向上する。

[0066] 本発明においては、全てのモノマーが重合温度で液体状態であるモノマーでなければならないというわけではなく、使用される少なくとも1種類のモノマーが重合温度で液体状態であるモノマーであることが好ましい。詳しくは、本発明のポリアミド樹脂を構成するモノマーは、重合温度で液体状態であるモノマーを少なくとも1種類含むことが好ましい。本発明のポリアミド樹脂は、当該ポリアミド樹脂を構成する全モノマーに対して、重合温度で液体状態であるモノマーを好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質

量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上で含む。本発明のポリアミド樹脂を構成する全モノマーに対する、重合温度で液体状態であるモノマーの含有量は通常、100質量%以下であり、特に90質量%以下であってもよい。

[0067] 重合温度を α (°C) で表したとき、重合温度で液体状態であるモノマーの融点 β (°C) は、黒点異物のさらなる抑制、ならびに機械的特性（特に引張弾性率および線膨張係数）、耐熱性、払出し性およびセルロース繊維分散均一性のさらなる向上の観点から、以下の関係式 (x 1) を満たすことが好ましく、以下の関係式 (x 2) を満たすことがより好ましく、以下の関係式 (x 3) を満たすことがさらに好ましく、以下の関係式 (x 4) を満たすことがより一層好ましく、以下の関係式 (x 5) を満たすことが特に好ましく、以下の関係式 (x 6) を満たすことが最も好ましい：

[0068] [数1]

$$\begin{aligned} \alpha - 160 &\leq \beta \leq \alpha & (x 1) \\ \alpha - 150 &\leq \beta \leq \alpha - 2 & (x 2) \\ \alpha - 140 &\leq \beta \leq \alpha - 4 & (x 3) \\ \alpha - 130 &\leq \beta \leq \alpha - 6 & (x 4) \\ \alpha - 130 &\leq \beta \leq \alpha - 50 & (x 5) \\ \alpha - 130 &\leq \beta \leq \alpha - 100 & (x 6) \end{aligned}$$

[0069] 重合温度で液体状態であるモノマーは、重合温度（特に、得ようとするポリアミド樹脂の組成）に依存するため、一概に規定できない。

例えば、ポリアミド6の場合、重合温度で液体状態であり得るモノマーとして、 ϵ -カプロラクタム（融点約69°C）が挙げられる。

また例えば、ポリアミド66の場合、重合温度で液体状態であり得るモノマーとして、アジピン酸（融点約152°C）、ヘキサメチレンジアミン（融点約42°C）、ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸の等モル塩（融点約200°C）が挙げられる。なお、ポリアミド66の原料としてのヘキサメチレンジアミン-アジピン酸の等モル塩は融点が約200°Cであるため、重合温度で液体状態とならないことがある。

また例えば、ポリアミド 1 2 の場合、重合温度で液体状態であり得るモノマーとして、 ω -ラウロラクタム（融点約 1 5 3℃）が挙げられる。

[0070] 本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法によれば、 M_p 未満の温度で重合するため、生成したポリアミドは溶融せず、固相重合へと移行してもよい。なお、必要に応じて、生成したポリアミド樹脂組成物の破碎および／または精練をおこなった後に、固相重合によりさらに高分子量化してもよい。ここでいう生成したポリアミド樹脂組成物には、モノマーがポリマー化する途中の中間生成物、すなわちオリゴマーや低重合体も含む。

[0071] したがって、本発明の製造方法によれば、ポリマーを溶融状態に保持する必要がないため、溶融重合時に起こる溶融粘度の上昇、それに伴う払出し性の低下が改善される。

[0072] 低温重合の後に行われてもよい固相重合は、本発明の製造方法により得られたポリアミド樹脂組成物、または必要に応じて破碎および／または精練した後のポリアミド樹脂組成物を、不活性ガス流通下または減圧下で、「ポリアミド樹脂組成物の融点」未満の温度で 3 0 分以上加熱することにより行うことが好ましく、1 時間以上（例えば 1 ～ 1 0 時間）加熱することにより行うことが好ましい。

[0073] 「ポリアミド樹脂組成物の融点」は、ポリアミド樹脂組成物を用いること以外、上記した融点の測定方法と同様の方法により測定することができる。

「ポリアミド樹脂組成物の融点」は、上記した「ポリアミド樹脂の融点」と同様の温度であってもよい。

[0074] 固相重合時の加熱温度は通常、「ポリアミド樹脂組成物の融点」を M_p' (℃) としたとき、 $M_p' - 75$ (℃) 以上、 M_p' 未満であり、 $M_p' - 55$ (℃) 以上、 $M_p' - 15$ (℃) 以下であることが好ましく、 $M_p' - 45$ (℃) 以上、 $M_p' - 25$ (℃) 以下であることがさらに好ましく、 $M_p' - 35$ (℃) 以上、 $M_p' - 25$ (℃) 以下であることがさらに好ましい。当該加熱温度が、 $M_p' - 75$ (℃) 未満であると、反応速度が遅くなることがある。一方、加熱温度が M_p' 以上では、ポリアミド樹脂組成物を

構成するポリマー（すなわちポリアミド）が融着したり、着色が生じたりする場合がある。

[0075] 本発明の製造方法により得られたポリアミド樹脂組成物は、払出し時にそのままの形状で採取することができる。また、前記ポリアミド樹脂組成物を破碎することにより粉末形状（またはフレーク形状）にすることができる。また、前記ポリアミド樹脂組成物を押出機に供給し、ストランドカッターによりペレット状にすることもできる。ペレット状にする場合、ハンドリングの観点や下記の精練の際の効率の観点から、直径2～5 mm、長さ3～6 mmとすることが好ましい。

[0076] 本発明の製造方法により得られたポリアミド樹脂組成物は、必要に応じて分級してもよい。特にポリアミド樹脂組成物が粉末形状（またはフレーク形状）である場合、分級により所定のサイズのポリアミド樹脂組成物のみを採取することができる。

[0077] 本発明の製造方法により得られたポリアミド樹脂組成物は、未反応のモノマーやオリゴマーを除去するため、90～100℃の水に浸漬して、精練することが好ましい。

[0078] 本発明のポリアミド樹脂組成物が上記した添加剤および／または他の重合体を含有する場合、当該添加剤および他の重合体は、低温重合前において、混合分散液中に混合されてもよい。また、当該添加剤および他の重合体は、低温重合後のポリアミド樹脂組成物に溶融混練等で配合されてもよい。

[0079] 本発明のポリアミド樹脂組成物はマスターバッチとして得られてもよい。例えば、セルロース繊維の含有量が比較的多い本発明のポリアミド樹脂組成物をマスターバッチとして用いてもよい。本発明のポリアミド樹脂組成物（すなわちマスターバッチ）を、セルロース繊維を含まないポリアミド樹脂とともに、希釈を目的として溶融混練することで、所望のセルロース繊維含有量に調節することができる。また、セルロース繊維の含有量が異なる2種類以上の本発明のポリアミド樹脂組成物を相互に混合および溶融混練してもよい。

[0080] 本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法においては、上記のように低温重合を行うため、熱によるセルロースの変色や分解を十分に抑制することができる。そのため、黒点異物の混入を十分に抑制することができ良好な外観を有する成形体を得ることができる。

[0081] また、本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法においては、上記のように低温重合を行うため、セルロース繊維の熱劣化が十分に抑制される。このため、本発明のポリアミド樹脂組成物は、セルロース繊維がより均一に分散されているだけでなく、セルロース繊維の熱劣化がより十分に抑制されている。それらの結果として、本発明のポリアミド樹脂組成物はより高い機械的特性および耐熱性を有する。例えば、本発明のポリアミド樹脂組成物は、少なくともより高い引張弾性率を有する。より好ましい実施態様においては、本発明のポリアミド樹脂組成物は、より高い引張弾性率およびより低い線膨張係数を有する。

[0082] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、ペレット100個当たりの黒点異物が混入しているペレット（黒点異物含有ペレット）の個数が通常は、10個以下であり、5個以下であることが好ましく、1個以下であることがより好ましく、0個であることがさらに好ましい。黒点異物が11個以上であると、成形体の外観が損なわれる。さらには、機械的物性（曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数のうちの少なくとも1つの物性値）が低下したりすることがある。

[0083] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、当該ポリアミド樹脂組成物に含まれる黒点異物の数がより少ないため、外観特性に十分に優れている。外観特性は、ポリアミド樹脂組成物の成形体表面に現れる黒点異物の数がより少ない特性のことである。詳しくは、本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれる黒点異物の数は通常、0.2個/cm²以下であり、0.1個/cm²以下であることが好ましく、0.02個/cm²以下であることがより好ましく、0個/cm²であることがさらに好ましい。黒点異物の数が0.2個/cm²超であると、成形体の外観が損なわれる。さらには、機械的物性（曲げ弾性率、引

張弾性率および線膨張係数のうちの少なくとも1つの物性値)が低下したりすることがある。

- [0084] 本明細書中、本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれる黒点異物の数(個/cm²)は、本発明のポリアミド樹脂組成物から製造されたシートの表面に現れる黒点異物の数を用いている。詳しくは、本発明のポリアミド樹脂組成物から以下の方法により製造された縦50mm×横50mm×厚み1mm寸法を有するシートの第1面および第2面(通常はそれぞれ表面および裏面に相当)を目視にて観察し、黒点異物の数をカウントする。カウント数を、第1面および第2面の総面積で除することにより、黒点異物の数(個/cm²)を得ることができる。シート表面に現れる黒点異物の数(個/cm²)は通常、任意の10個のシートを用いて得られた平均値を用いている。なお、シートは上記厚みを有するため、第1面でカウントされた黒点異物が第2面でもカウントされることはない。

(シートの製造方法)

ポリアミド樹脂組成物の融点+30℃の温度で加熱されたプレス機を用いて樹脂組成物を0.9kg/cm²の圧力で約1分間プレスした。その後、常温のプレス機を用いて、9kg/cm²の圧力で約5分間冷却し、厚さ1mmのプレスシートを作製した。

- [0085] 黒点異物は、シートの第1面および第2面(いずれも黄褐色～茶褐色)を目視にて観察することにより、不純物として認識される黒色調の物質のことであり、通常は最大長100μm以上の寸法を有している。黒点異物は、例えば、熱によるセルロースの分解物、またはセルロース中のヘミセルロースおよびリグニン等のその他の成分の変色物もしくは分解物から構成されている。

- [0086] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、引張弾性率が3.0GPa超であることが必要であり、3.8GPa以上であることが好ましく、4.7GPa以上であることがより好ましい。引張弾性率の上限値は特に限定されず、通常は10GPa、特に8GPaである。

- [0087] 本発明のポリアミド樹脂組成物はまた、曲げ弾性率が4.0 GPa以上であることが好ましく、6.0 GPa以上であることがより好ましく、8.0 GPa以上であることがさらに好ましい。曲げ弾性率の上限値は特に限定されず、通常は20 GPa、特に12 GPaである。
- [0088] 本発明のポリアミド樹脂組成物はまた、線膨張係数が $40 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることがさらに好ましい。線膨張係数の下限値は特に限定されず、通常は $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、特に $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。
- [0089] 本発明のポリアミド樹脂組成物の引張弾性率、曲げ弾性率および線膨張係数はそれぞれ、当該樹脂組成物を用いて得られた成形体における引張弾性率、曲げ弾性率および線膨張係数を指す。なお、これらの特性値を測定するための成形体は上記した平均繊維径を測定するための成形体と同様の成形体である。
- [0090] 引張弾性率および曲げ弾性率はそれぞれ、ISO 527およびISO 178に準拠して測定された値を用いている。
- [0091] 線膨張係数は、成形体の製造時における射出方向（すなわち、射出成形時の樹脂の流動方向であり、MD方向とも称される）の線膨張係数であり、JIS K 7197に基づいて測定された、20～150℃の領域での平均値を用いている。
- [0092] 特に、本発明のポリアミド樹脂組成物の線膨張係数は、溶融重合法により製造されたポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の線膨張係数を基準として、30%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは65%以上の低下率を示す。低下率の上限値は特に限定されず、通常は90%、特に80%である。溶融重合法により製造されたポリアミド樹脂組成物は、溶融重合法を採用して製造されたこと以外、本発明のポリアミド樹脂組成物と同様のポリアミド樹脂組成物のことであり、例えば、本発明のポリアミド樹脂組成物と同様の組成および組成比を有する。従って、本発明のポリアミド樹脂組成物は、当該ポリアミド樹脂組成物と同様の組成および組成比を有する溶融重

合法によるポリアミド樹脂組成物と比較して、線膨張係数に関する有意な低減効果を有している。溶融重合法とは、上記した溶融重合法と同様の方法であり、溶媒を用いることなく、加熱により重合を十分に行い、溶融状態でポリアミド樹脂が得られる方法である。溶融重合法により、溶融状態のポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物が得られる。なお、溶融重合法において、セルロース繊維の水分散体の水は重合時において除去されるため、溶媒には分類されない。

[0093] 線膨張係数の低下率は、本発明のポリアミド樹脂組成物の線膨張係数および溶融重合法によるポリアミド樹脂組成物の線膨張係数をそれぞれ「X」および「Y」と表したとき、 $\{(Y - X) / Y\} \times 100 (\%)$ で表される割合である。

[0094] 線膨張係数の低下率は、本発明のポリアミド樹脂組成物と、セルロース繊維の含有量が同様であり、かつ溶融重合法によるポリアミド樹脂組成物との比較に基づく特性値であるので、セルロース繊維の均一分散性をよく示唆する1つの特性値である。当該低下率が大きいほど、セルロース繊維の均一分散性は優れている。本発明のポリアミド樹脂組成物における線膨張係数の低下率は、溶融重合法によるポリアミド樹脂組成物からの「改善率」と称することもできる。

[0095] 本発明のポリアミド樹脂組成物は耐熱性にも優れる。耐熱性を示す指標として熱変形温度がある。耐熱性はポリアミド樹脂組成物の荷重1.8MPa時の熱変形温度が後述の範囲内である特性および荷重0.45MPa時の熱変形温度が後述の範囲内である特性を包含する。

[0096] 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、60℃以上であることがより好ましく、70℃以上であることがさらに好ましく、130℃以上であることが特に好ましく、170℃以上であることが十分に好ましく、188℃以上であることが最も好ましい。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。

[0097] また、本発明のポリアミド樹脂組成物は、荷重 0.45 MPa 時の熱変形温度が 150℃以上であることが好ましく、170℃以上であることがより好ましく、180℃以上であることがさらに好ましく、200℃以上であることが特に好ましく、207℃以上であることが十分に好ましく、217℃以上であることが最も好ましい。荷重 0.45 MPa 時の熱変形温度が 150℃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。

[0098] 本発明のポリアミド樹脂組成物の熱変形温度は、当該樹脂組成物を用いて得られた成形体における熱変形温度を指す。なお、この特性値を測定するための成形体は上記した平均繊維径を測定するための成形体と同様の成形体である。

[0099] 熱変形温度は ISO 75 に準拠して測定された値を用いている。

[0100] 本発明のポリアミド樹脂組成物はリサイクル性にも優れる。リサイクル性とは、ポリアミド樹脂組成物を用いて得られた成形体の引張弾性率および曲げ弾性率等の物性について、粉碎および成形を繰り返して行っても、初期の値が十分に維持される特性のことである。このようなリサイクル性を示す指標としてリサイクル時の物性保持率（例えば、曲げ弾性率および引張弾性率の保持率）がある。本発明のポリアミド樹脂組成物は、リサイクル時の物性保持率が 85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。リサイクル時の物性保持率が 85%未満であると、リサイクルにより物性が低下するため、十分なリサイクル性を有しておらず、リサイクル使用（すなわち再利用）することが困難となる。

[0101] 本発明のポリアミド樹脂組成物におけるリサイクル時の物性保持率は、当該樹脂組成物を用いて得られた成形体における物性（例えば、曲げ弾性率および引張弾性率）について、3回のリサイクル（すなわち粉碎および成形）を繰り返した後での保持率を指す。なお、この特性値を測定するための成形体は上記した平均繊維径を測定するための成形体と同様の成形体である。粉

砕は、任意の100個の粉碎粒子の最大径の平均値が1～5mmになるまで行う粉碎である。曲げ弾性率および引張弾性率は上記した方法と同様の方法により測定され得る。

[0102] [成形体]

本発明のポリアミド樹脂組成物は、公知の成形方法により、成形体とすることができる。公知の成形方法としては、例えば、射出成形、ブロー成形、押出成形、インフレーション成形、シート加工後の真空成形、圧空成形、真空圧空成形が挙げられる。例えば、本発明のポリアミド樹脂組成物を用いて、押出成形してなるペレットや、射出成形してなる成形体、押出成形してなるフィルムまたはシート（以下、「フィルム等」という）およびこれらのフィルム等またはこれらを延伸したフィルム等から加工してなる成形体や、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や、溶融紡糸して得られるフィラメント（繊維）およびこれを延伸してなるフィラメントを3Dプリンターに介して得られる造形体や、ペレットまたは粉碎物を3Dプリンターに介して得られる造形体等を得ることができる。

[0103] 成形方法としては、上記記載の方法の中でも、射出成形が好ましい。射出成形に用いる射出成形機としては、特に限定されないが、例えばスクリーインライン式射出成形機、プランジャ式射出成形機が挙げられる。射出成形機のシリンダー内で加熱溶融されたポリアミド樹脂組成物は、ショットごとに計量され、金型内に溶融状態で射出され、所定の形状で冷却、固化され、その後に成形体として金型から取り出される。射出成形時の樹脂温度は、ポリアミド樹脂組成物の融点以上であることが好ましく、「融点+100℃」未満であることが好ましい。射出成形に供されるポリアミド樹脂組成物は、十分に乾燥していることが好ましい。水分率が高いポリアミド樹脂組成物では、射出成形機のシリンダー内で発泡し、最適な成形体を得ることが困難となることがある。このため、射出成形に供されるポリアミド樹脂組成物の水分率は、0.3質量%未満であることが好ましく、0.1質量%未満であることがより好ましい。

[0104] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、機械的特性に優れ、特に引張弾性率と線膨張係数の両方に優れる。このため、本発明のポリアミド樹脂組成物および当該ポリアミド樹脂組成物を含む成形体は、自動車用途、電気電子機器用途、農業・水産用途、医療用機器用途、雑貨等に好適に供することができる。

[0105] 本発明のポリアミド樹脂組成物から得られた成形体は、当該成形体を粉砕および／またはリペレット化することで、再生材とすることができる。すなわち、本発明のポリアミド樹脂組成物を射出成形などの成形加工に用いた場合に発生するスプルー、ランナーなどの端材、規格外成形体および使用済み成形体などの粉砕物、または当該粉砕物を押出機等によりリペレット化したものと、別のポリアミド樹脂組成物（例えば本発明のポリアミド樹脂組成物および／または当該ポリアミド樹脂組成物とは異なる他のポリアミド樹脂）を混合物とし、それを再び成形加工に用いることができる。リペレット化とは、成形体または端材を粉砕、溶融および混練して、再びペレットを得ることである。再生材と別のポリアミド樹脂組成物を混合し再び成形加工に用いる場合、再生材の混合割合は特に限定されないが、再生材の割合は好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上、特に好ましくは50質量%以上である。また、再生材のみを単独で再び成形加工に用いてもよい。本発明のポリアミド樹脂組成物は、黒点異物の発生が十分に抑制されているため、再生材として利用しても良好な外観を有する成形体を得ることができる。また、本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂とセルロース繊維の密着性が良好であるため、再生材として利用しても機械的物性および耐熱性の低下が抑制される。

[0106] 上記のように、本発明のポリアミド樹脂組成物を再生材とした後、再生材（もしくは再生材と別のポリアミド樹脂組成物の混合物）を再び成形加工に用いる工程は繰り返し行われてもよい。すなわち、再生材（もしくは再生材と別のポリアミド樹脂組成物の混合物）から得られた成形体は、当該成形体を粉砕および／またはリペレット化することで、再生材とすることができる。

。

[0107] 自動車用途としては、例えば、バンパー等のボディ、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、ランプリフレクター、ブラッシホルダー、フュエルポンプモジュール部品、デストリビューター、シートリードバルブ、ワイパーモーターギア、スピードメーターフレーム、ソレノイドイグニッションコイル、オルタネーター、スイッチ、センサー部品、タイロットエンドスタビライザー、ECUケーブル、排ガスコントロールバルブ、コネクター、排気ブレーキの電磁弁、エンジンバルブ、ラジエータファン、スタータ、インジェクタ、エンジン周りのパネル、エンジンカバー、モーターカバー、ドアガラスホルダー、サンルーフレール、軸受が挙げられる。

[0108] 電気電子機器用途としては、例えば、パソコン、携帯電話、音楽プレーヤー、カーナビゲーション、SMTコネクター、ICカードコネクター、光ファイバーコネクター、マイクロスイッチ、コンデンサー、チップキャリア、コイル封止、トランジスター封止、ICソケット、スイッチ、リレー部品、キャパシターハウジング、サーミスタ、各種コイルボビン、FDDメインシャーシ、テープコーダーヘッドマウント、ステッピングモーター、軸受、シェーバ刃台、液晶プロジェクションTVのランプハウジング、電子レンジ部品、電磁調理器のコイルベース、ドライヤーノズル、スチームドライヤー部品、スチームアイロン部品、DVDピックアップベース、整流子基台、回路基板、基板用マガジンラック、基板ホルダー、IC、液晶冶具、フードカッター、DATシリンダーベース、コピー機用ギア、プリンター定着ユニット部品、液晶パネル導光板、通信機器（アンテナ）、半導体用封止材料、パワーモジュール、ヒューズホルダー、ウォーターポンプインペラー、半導体製造装置のパイプ、ゲーム機用コネクター、エアコン用ドレインパン、生ごみ処理機内容器、掃除機モーターファンガイド、電子レンジ用ローラーステイ・リング、キャップスタンモーター軸受、街路灯、水中ポンプ、モーターインシュレータ、モーターブラッシホルダー、ブレーカー部品、掃除機筐体、

自走式電気掃除機筐体、パソコン筐体、携帯電話筐体、OA機器筐体部品、ガスメーターが挙げられる。

[0109] 農業、水産用途としては、例えば、コンテナ、栽培容器、浮きが挙げられる。

[0110] 医療用機器用途としては、例えば、注射器、点滴容器が挙げられる。

[0111] 雑貨としては、例えば、皿、コップ、スプーン、植木鉢、クーラーボックス、団扇、玩具、ボールペン、定規、クリップ、ドレーン材、フェンス、収納箱、工事用配電盤、給湯機器ポンプケーシング、インペラー、ジョイント、バルブ、水栓器具、ファスナー、ボタン、アクセサリなどの装飾具が挙げられる

[0112] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、Tダイ押出、インフレーション成形等の公知の製膜方法により、フィルムやシートに成形することができる。本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなるフィルムやシートは、例えば、フィルムコンデンサ、FPD用離形フィルム、車載モーター絶縁フィルムとして用いることができる。

[0113] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、化学発泡剤を用いた手法や、超臨界ガスや不活性ガスを用いた手法により、発泡体に成形することができる。本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなる発泡体は、電気・電子機器分野や、自動車分野に用いることができる。

[0114] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、熔融紡糸法、フラッシュ紡糸法、エレクトロスピニング法、メルトブロー法等の公知の紡糸方法により、各種繊維や各種不織布に成形することができる。本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなる繊維や不織布は、電気集塵用バグフィルター、モーター結束糸、被服用心材、乾式不織布、フェルト、3Dプリンターのフィラメントとして用いることができる。

実施例

[0115] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0116] ポリアミド樹脂組成物の評価は以下の方法によりおこなった。

(1) 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および平均繊維長

十分に乾燥した樹脂組成物を、射出成形機（日精樹脂工業社製：NEX 110-12E）を用いて射出成形し、ISO規格3167に記載のダンベル試験片（試験部80mm×10mm×4mm）を作製した。ポリアミド樹脂がポリアミド6の場合、射出成形の条件は、樹脂温度250℃、金型温度70℃、射出時間12秒、冷却時間20秒とした。ポリアミド樹脂がポリアミド66の場合、射出成形の条件は、樹脂温度290℃、金型温度80℃、射出時間12秒、冷却時間20秒とした。ポリアミド樹脂がポリアミド12の場合、射出成形の条件は、樹脂温度200℃、金型温度80℃、射出時間12秒、冷却時間20秒とした。

凍結ウルトラミクロトームを用いて射出成形片から厚さ100nmの切片を採取し、切片染色を実施後、透過型電子顕微鏡（日本電子社製JEM-1230）を用いて観察をおこなった。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および長手方向の長さを測定した。このとき、垂直方向の長さのうち最大のものを繊維径、長手方向の長さを繊維長とした。同様にして10本のセルロース繊維（単繊維）の繊維径および繊維長を測定し、10本の平均値を算出したものを平均繊維径および平均繊維長とした。

なお、セルロース繊維の上記平均繊維径の測定で繊維径が1μmを超える大きいものについては、ミクロトームにて厚さ10μmの切片を切り出したものを、実体顕微鏡（OLYMPUS社製SZ-40）を用いて観察をおこない、得られた画像から上記と同様に繊維径を測定し、平均繊維径を求めた。

[0117] (2) 黒点異物含有ペレットの個数

十分に乾燥した樹脂組成物を、二軸押出機（芝浦機械社製TEM26SS、スクリー径26m）の主ホッパーに供給した。260℃で十分に混練し

、ストランド状に払出し、切断して、直径 3 mm×長さ 3 mm のペレットを得た。ペレット 100 個を目視で観察し、黒点異物を含むペレットの数について以下の基準に従って評価した。

- ◎：0～1 個（最良）；
- ：2～5 個（良）；
- △：6～10 個（実用上問題なし）；
- ×：11 個以上（実用上問題あり）。

[0118] （3）単位面積あたりの黒点異物の数（外観特性）

ポリアミド樹脂組成物の融点 + 30℃ の温度で加熱されたプレス機を用いて樹脂組成物を 0.9 kg/cm² の圧力で 1 分間プレスした。その後、常温のプレス機を用いて、9 kg/cm² の圧力で 5 分間冷却し、厚さ 1 mm のプレスシートを作製した。プレスシートから、50 mm×横 50 mm×厚み 1 mm 寸法を有するシートを切り出し、当該シートの第 1 面および第 2 面を目視にて観察し、最大長 100 μm 以上の黒点異物の数をカウントした。カウント数を、第 1 面および第 2 面の総面積で除することにより、黒点異物の数（個/cm²）を得た。シート表面に現れる黒点異物の数（個/cm²）は、任意の 10 個のシートを用いて得られた平均値を用い、以下の基準に従って評価した。

- ◎：0 個/cm² ≤ 単位面積あたりの黒点異物の数 ≤ 0.02 個/cm²（最良）；
- ：0.02 個/cm² < 単位面積あたりの黒点異物の数 ≤ 0.1 個/cm²（良）；
- △：0.1 個/cm² < 単位面積あたりの黒点異物の数 ≤ 0.2 個/cm²（実用上問題なし）；
- ×：0.2 個/cm² < 単位面積あたりの黒点異物の数（実用上問題あり）。

[0119] （4）曲げ弾性率

（1）で得られた試験片の曲げ弾性率を、ISO 178 準拠の 3 点支持曲

げ法（支点間距離：64 mm、試験速度：2 mm/分、試験雰囲気：23℃、50%RH、絶乾状態）にて測定した。曲げ弾性率を以下の基準に従って評価した。

- ◎：8.0 GPa ≤ 曲げ弾性率（最良）；
- ：6.0 GPa ≤ 曲げ弾性率 < 8.0 GPa（良）；
- △：4.0 GPa ≤ 曲げ弾性率 < 6.0 GPa（実用上問題なし）；
- ×：曲げ弾性率 < 4.0 GPa（実用上問題あり）。

[0120] （５）引張弾性率

（１）で得られた試験片の引張弾性率を、ISO 527に基づいて測定した。測定条件＝支点間距離：115 mm、試験速度：5 mm/分、試験雰囲気：23℃、50%RH、絶乾状態。引張弾性率を以下の基準に従って評価した。

- ◎：4.7 GPa ≤ 引張弾性率（最良）；
- ：3.8 GPa ≤ 引張弾性率 < 4.7 GPa（良）；
- △：3.0 GPa < 引張弾性率 < 3.8 GPa（実用上問題なし）；
- ×：引張弾性率 ≤ 3.0 GPa（実用上問題あり）。

[0121] （６）線膨張係数

（１）で得られた試験片を射出成形時の樹脂の流動方向（MD方向）が長手方向になるように、10 mm × 4 mm × 4 mm t に切り出した。そのサンプルのMD方向の線膨張係数をJIS K 7197に基づいて測定し、20～150℃の領域での平均値を算出した。線膨張係数を以下の基準に従って評価した。

- ◎：線膨張係数 ≤ 7.0×10^{-6} (1/℃)（最良）；
- ： 7.0×10^{-6} (1/℃) < 線膨張係数 ≤ 15.0×10^{-6} (1/℃)（良）；
- △： 15.0×10^{-6} (1/℃) < 線膨張係数 ≤ 40.0×10^{-6} (1/℃)（実用上問題なし）；
- ×： 40.0×10^{-6} (1/℃) < 線膨張係数（実用上問題あり）。

[0122] 実施例 1～4、6～15 および 18 の線膨張係数 (X) をそれぞれ、比較例 5, 7, 9, 11, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33 および 33 の線膨張係数 (Y) からの低下率 $[= \{ (Y - X) / Y \} \times 100 (\%)]$ として評価した。なお、線膨張係数の低下率は、セルロース繊維の含有量が相互に同じであるポリアミド樹脂組成物を比較することが有意な特性値である。

◎ : $65\% \leq$ 低下率 (最良) ;

○ : $60\% \leq$ 低下率 $< 65\%$ (良) ;

△ : $30\% \leq$ 低下率 $< 60\%$ (実用上問題なし) 。

[0123] (7) 耐熱性 (熱変形温度)

(1) で得られた試験片の熱変形温度を ISO 75 に基づいて測定した。このとき、荷重は 1.8 MPa と 0.45 MPa で測定した。熱変形温度を以下の基準に従って評価した。

・ 熱変形温度 (荷重 1.8 MPa)

◎ : $188^{\circ}\text{C} \leq$ 熱変形温度 (最良) ;

○ : $170^{\circ}\text{C} \leq$ 熱変形温度 $< 188^{\circ}\text{C}$ (良) ;

△ : $130^{\circ}\text{C} \leq$ 熱変形温度 $< 170^{\circ}\text{C}$ (実用上問題なし) ;

× : 熱変形温度 $< 130^{\circ}\text{C}$ (実用上問題あり) 。

・ 熱変形温度 (荷重 0.45 MPa)

◎ : $217^{\circ}\text{C} \leq$ 熱変形温度 (最良) ;

○ : $207^{\circ}\text{C} \leq$ 熱変形温度 $< 217^{\circ}\text{C}$ (良) ;

△ : $200^{\circ}\text{C} \leq$ 熱変形温度 $< 207^{\circ}\text{C}$ (実用上問題なし) ;

× : 熱変形温度 $< 200^{\circ}\text{C}$ (実用上問題あり) 。

[0124] (8) 数平均分子量

ポリアミド 5 mg に 10 mM トリフルオロ酢酸ナトリウム含有ヘキサフルオロイソプロパノール 2 mL を加えて溶解させて得られた溶解液をフィルターで濾過し、試料溶液を調製した。この試料溶液を、示差屈折率検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフィ装置 (GPC、東ソー社製) で分析した。溶

離液として10mMトリフルオロ酢酸ナトリウム含有ヘキサフルオロイソプロパノールを用いた。分析条件は流速0.4mL/min、温度40℃とした。ポリメチルメタクリレートを標準試料として作成した検量線を用いて、数平均分子量を求めた。

[0125] (9) リサイクル時の物性保持率（曲げ弾性率および引張弾性率に関する保持率）

(1) で得られた試験片を粉砕した粉砕物を、射出成形機を用いて射出成形しダンベル試験片を得た。得られたダンベル試験片について、上記(4)および(5)の測定方法と同様にして、曲げ弾性率および引張弾性率を測定した（リサイクル1回目）。このリサイクル成形（試験片の粉砕、射出成形）をさらに2回繰り返して得られた試験片についても、上記(4)および(5)の測定方法と同様にして、曲げ弾性率および引張弾性率を測定した（リサイクル3回目）。

曲げ弾性率および引張弾性率について、初期の物性値（初期値）と3回リサイクル後の試験片の物性値（リサイクル値）を用い、次式により物性保持率を算出した。

$$\text{物性保持率 (\%)} = \{ (\text{リサイクル値}) / (\text{初期値}) \} \times 100$$

3回リサイクル後の物性保持率について以下の基準に従って評価した。

- ◎：95% ≤ 物性保持率（最良）；
- ：90% ≤ 物性保持率 < 95%（良）；
- △：85 ≤ 物性保持率 < 90%（実用上問題なし）；
- ×：物性保持率 < 85%（実用上問題あり）。

[0126] 原料

(1) ポリアミド樹脂モノマー成分

- ・ ε-カプロラクタム
- ・ 6-アミノカプロン酸
- ・ ポリアミド66塩（ポリアミド66を構成する原料モノマーの塩であり、詳しくはヘキサメチレンジアミン-アジピン酸の等モル塩）

- ・ ω - ラウロラクタム
- ・ 12-アミノドデカン酸

[0127] (2) セルロース繊維

- ・ A-1 : KY110N ダイセルファインケム社製 セリッシュKY110N、平均繊維径が125 nmのセルロース繊維が15質量%含有されたもの。(未変性)。
- ・ A-2 : KY100G ダイセルファインケム社製 セリッシュKY100G、平均繊維径が125 nmのセルロース繊維が10質量%含有されたもの。(未変性)。
- ・ A-3 : KY100S ダイセルファインケム社製 セリッシュKY100S、平均繊維径が140 nmのセルロース繊維が25質量%含有されたもの。(未変性)。

[0128] ・ A-4 : バクテリアセルロース繊維 (未変性) :

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50 mLを、200 mL容三角フラスコに分注し、オートクレーブで120℃、20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 *Glucanacetobacter 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繊維が生成した。

得られたバクテリアセルロース繊維をミキサーで破碎後、水で浸漬、洗浄を繰り返すことにより、水置換をおこない、平均繊維径が60 nmのバクテリアセルロース繊維が4.1質量%含有された水分散液を調製した。

[0129] ・ A-5 : 屑糸 (未変性) :

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120 nmの未変性のセルロース繊維が3質量%含有された水分散液を調製した。

[0130] ・ A-6 : TEMP O触媒酸化セルロース繊維 (セルロース由来の水酸基の

一部が親水性の置換基で変性されたセルロース繊維）：

漂白後の針葉樹由来の未叩解クラフトパルプ（白色度85%）500g（絶乾）を、TEMPO 780mgおよび臭化ナトリウム75.5gを溶解した水溶液500mLに添加し、パルプが均一に分散するまで攪拌した。そこに次亜塩素酸ナトリウム水溶液を6.0mmol/gになるように加えることで酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するため、3M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターにより濾過してパルプを分離し、十分に水洗することで酸化されたパルプを得た。上記の工程で得られた酸化パルプを水で1.0%（w/v）に調整し、超高压ホモジナイザー（20℃、150MPa）で3回処理して、平均繊維径が10nmのTEMPO触媒酸化セルロース繊維が1.0質量%含有された水分散液を調製した。

なお、TEMPO触媒酸化セルロース繊維を¹H-NMR、¹³C-NMR、FT-IR、中和滴定で分析したところ、セルロース由来の水酸基の一部がカルボキシル基で置換されていることを確認した。

[0131] ・A-7：エーテル変性セルロース繊維（セルロース由来の水酸基の一部が疎水性の置換基で変性されたセルロース繊維）：

針葉樹漂白クラフトパルプ（王子製紙社製、固形分25%）600gに水19.94kg添加し、固形分濃度が0.75質量%の水懸濁液を調製した。得られたスラリーの機械的解繊処理を、ビーズミル（アイメックス社製NVM-2）を用いておこない、セルロース繊維を得た（ジルコニアビーズ直径1mm、ビーズ充填量70%、回転数2000rpm、処理回数2回）。遠心分離管一本あたりに、得られたセルロース繊維水分散液100gを入れ、遠心分離（7000rpm、20分）をおこない、上澄み液を除去し、沈殿物を取り出した。遠心分離管一本あたりに、アセトン100gを加えて、よく攪拌し、アセトン中に分散させ、遠心分離をおこない、上澄み液を除去し、沈殿物を取り出した。上記の操作をさらに二回繰り返し、固形分5質

量%のセルロース繊維アセトンスラリーを得た。

攪拌羽根を備えた四つ口1 Lフラスコに、得られたセルロース繊維アセトンスラリーをセルロース繊維の固形分が5 gになるように投入した。N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を500 mL、トルエンを250 mL加え、攪拌しながらセルロース繊維をNMP／トルエン中に分散させた。冷却器を取り付け、窒素雰囲気下、分散液を150℃に加熱し、分散液中に含まれるアセトン、水分をトルエンとともに留去した。その後分散液を40℃まで冷却し、ピリジン15 mL、ヘキサメチルジシラザン（シリルエーテル化剤）25 gを添加して窒素雰囲気下90分反応させ、エーテル変性セルロース繊維のNMP分散液を調製した。

得られたエーテル変性セルロース繊維のNMP分散液を遠心分離機によりセルロース繊維を沈殿させ水置換した。これを3回繰り返し、水で調製し、平均繊維径が100 nmのエーテル変性セルロース繊維が1.0質量%含有された水分散液を調製した。

なお、エーテル変性セルロース繊維を¹H-NMR、¹³C-NMR、FT-IRで分析したところ、セルロース由来の水酸基の一部が疎水性のシリルエーテル基で置換されていることを確認した。

[0132] 実施例1（重合法A：低温重合）

セルロース繊維の水分散液として、セリッシュKY110N（ダイセルファインケム社製：平均繊維径が125 nmのセルロース繊維が15質量%含有されたもの）を用いた。このセルロース繊維の水分散液13.3質量部とε-カプロラクタム83質量部と6-アミノカプロン酸17質量部を、均一な分散液となるまでミキサーで攪拌、混合し、ペースト状の混合分散液を得た。この混合分散液を、窒素気流下において、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、190℃まで温度を上げ、190℃にて12時間静置することにより重合反応をおこなった（低温重合）。このとき攪拌は行わなかった。重合温度（すなわち190℃）において、ε-カプロラクタムは液体状態（すなわち熔融状態）であり、6-アミノカプロン酸は固体

状態であった。得られた重合反応物を粉砕し、フレーク状の樹脂組成物を得た。得られたフレーク状の樹脂組成物を 95℃の熱水で精練した後、乾燥させた。

[0133] 実施例 2 ～ 13（重合法 A：低温重合）

セルロース繊維の種類、セルロース繊維の含有量を表 1 に記載のとおりに変更する以外は、実施例 1 と同様にして、ポリアミド樹脂組成物を得た。

[0134] 実施例 14（重合法 A：低温重合）

セルロース繊維の水分散液として、セリッシュ K Y 110N（ダイセルファインケム社製：平均繊維径が 125 nm のセルロース繊維が 15 質量%含有されたもの）を用いた。このセルロース繊維の水分散液 167 質量部と ϵ -カプロラクタム 100 質量部を、均一な分散液となるまでミキサーで攪拌、混合し、ペースト状の混合分散液を得た。この混合分散液を反応容器に投入し、反応容器内を十分に窒素置換した後、攪拌しながら、190℃まで加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、0.7 MPa の圧力まで昇圧した。そののち大気圧まで放圧し、190℃で 8 時間重合をおこなった。重合温度（すなわち 190℃）で ϵ -カプロラクタムは液体状態（すなわち熔融状態）であった。得られた重合反応物を粉砕し、フレーク状の樹脂組成物を得た。得られたフレーク状の樹脂組成物を 95℃の熱水で精練した後、乾燥させた。

[0135] 実施例 15（重合法 A：低温重合）

実施例 1 と同様にして、セルロース繊維の水分散液 33 質量部とポリアミド 66 塩 100 質量部とを均一な分散液となるまでミキサーで攪拌、混合し、ペースト状の混合分散液を得た。この混合分散液を、窒素気流下において、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 12 時間静置することにより重合反応をおこなった（低温重合）。このとき攪拌は行わなかった。重合温度（すなわち 240℃）でポリアミド 66 塩は液体状態（すなわち熔融状態）であった。得られた重合反応物を粉砕し、フレーク状の樹脂組成物を得た。得られたフレーク状の樹脂組成物を 95℃の熱水で精練した後、乾燥させた。

[0136] 実施例 16、17（重合法 A：低温重合）

セルロース繊維の含有量および重合温度を表 1 に記載のとおりに変更する以外は、実施例 15 と同様にして、ポリアミド樹脂組成物を得た。

実施例 16 において、重合温度（すなわち 240℃）でポリアミド 66 塩は液体状態（すなわち熔融状態）であった。

実施例 17 において、重合温度（すなわち 195℃）でポリアミド 66 塩は固体状態であった。

[0137] 実施例 18（重合法 A：低温重合）

実施例 1 と同様にして、セルロース繊維の水分散液 33 質量部と ω -ラウロラクタム 83 質量部と 12-アミノドデカン酸 17 質量部を均一な分散液となるまでミキサーで攪拌、混合し、ペースト状の混合分散液を得た。この混合分散液を、窒素気流下において、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、160℃まで温度を上げ、160℃にて 12 時間静置することにより重合反応をおこなった（低温重合）。このとき攪拌は行わなかった。重合温度（すなわち 160℃）で ω -ラウロラクタムは液体状態（すなわち熔融状態）であり、12-アミノドデカン酸は固体状態であった。得られた重合反応物を粉碎し、フレーク状の樹脂組成物を得た。得られたフレーク状の樹脂組成物を 95℃の熱水で精練した後、乾燥させた。

[0138] 実施例 19（重合法 A：低温重合）

セルロース繊維の含有量を表 1 に記載のとおりに変更する以外は、実施例 18 と同様にして、ポリアミド樹脂組成物を得た。

[0139] 実施例 20

比較例 1 において重合時間を調整することで、ポリアミド 6 樹脂（数平均分子量 20100、分子量分布 2.8）を得た。このポリアミド 6 樹脂 50 質量部および実施例 6 で得られた樹脂組成物 50 質量部をドライブレンドし、二軸押出機（芝浦機械社製 TEM 26SS、スクリー径 26mm）の主ホッパーに供給した。260℃で十分に熔融混練し、ストランド状に払い出し、切断して、樹脂組成物のペレットを得た。

[0140] 実施例 2 1

比較例 1 において重合時間を調整することで、ポリアミド 6 樹脂（数平均分子量 2 1 0 0 0、分子量分布 3. 6）を得た。このポリアミド 6 樹脂 5 0 質量部および実施例 6 で得られた樹脂組成物 5 0 質量部をドライブレンドし、二軸押出機（実施例 2 0 と同様の二軸押出機）の主ホッパーに供給した。2 6 0℃で十分に熔融混練し、ストランド状に払い出し、切断して、樹脂組成物のペレットを得た。

[0141] 実施例 2 2

比較例 1 において重合時間を調整することで、ポリアミド 6 樹脂（数平均分子量 2 4 2 0 0、分子量分布 3. 7）を得た。このポリアミド 6 樹脂 5 0 質量部および実施例 6 で得られた樹脂組成物 5 0 質量部をドライブレンドし、二軸押出機（実施例 2 0 と同様の二軸押出機）の主ホッパーに供給した。2 6 0℃で十分に熔融混練し、ストランド状に払い出し、切断して、樹脂組成物のペレットを得た。

[0142] 実施例 2 3

実施例 4 で得られた樹脂組成物を、射出成形機（日精樹脂工業社製：N E X 1 1 0 - 1 2 E）を用いて射出成形し、I S O 規格 3 1 6 7 に記載のダンベル試験片（試験部 8 0 m m × 1 0 m m × 4 m m）を作製した。射出成形の条件は、樹脂温度 2 5 0℃、金型温度 7 0℃、射出時間 1 2 秒、冷却時間 2 0 秒とした。当該試験片を粉砕し、得られた粉砕物を再生材とした。

得られた再生材 1 0 質量部および実施例 4 で得られた樹脂組成物 9 0 質量部をドライブレンドし、二軸押出機（芝浦機械社製 T E M 2 6 S S、スクリー径 2 6 m m）の主ホッパーに供給した。2 6 0℃で十分に熔融混練し、ストランド状に払い出し、切断して、樹脂組成物のペレットを得た。

[0143] 実施例 2 4

実施例 4 で得られた樹脂組成物を、射出成形機（日精樹脂工業社製：N E X 1 1 0 - 1 2 E）を用いて射出成形し、I S O 規格 3 1 6 7 に記載のダンベル試験片（試験部 8 0 m m × 1 0 m m × 4 m m）を作製した。射出成形の

条件は、樹脂温度 250℃、金型温度 70℃、射出時間 12 秒、冷却時間 20 秒とした。当該試験片を粉碎し、二軸押出機（芝浦機械社製 TEM26SS、スクリー径 26 mm）によりリペレット化し、得られたペレットを再生材とした。

得られた再生材 10 質量部および実施例 4 で得られた樹脂組成物 90 質量部をドライブレンドし、二軸押出機（芝浦機械社製 TEM26SS、スクリー径 26 mm）の主ホッパーに供給した。260℃で十分に溶融混練し、ストランド状に払出し、切断して、樹脂組成物のペレットを得た。

[0144] 実施例 25、26

実施例 24 と同様の操作を行って得られた再生材の混合割合を表 5 に記載の通りに変更する以外は、実施例 24 と同様の操作を行って、樹脂組成物のペレットを得た。

[0145] 比較例 1（重合法 A：低温重合）

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。

[0146] 比較例 2（重合法 A：低温重合）

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 15 と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た。

[0147] 比較例 3（重合法 A：低温重合）

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 18 と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得た。

[0148] 比較例 4（重合法 B：溶融重合＋固相重合）

セルロース繊維の水分散液として、セリッシュ KY110N（ダイセルファインケム社製：平均繊維径が 125 nm のセルロース繊維が 15 質量％含有されたもの）を用いた。この水分散液に精製水を加えてミキサーで攪拌することで、セルロース繊維の含有量が 3 質量％の水分散液を調製した。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、均一な分散液となるまでさらにミキサーで攪拌、混合した。この混合分

散液を反応容器に投入し、反応容器内を十分に窒素置換した後、攪拌しながら、240℃まで加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、0.7 MPaの圧力まで昇圧した。そののち大気圧まで放圧し、240℃で1時間熔融重合をおこなった。払出し時に得られた樹脂組成物（ペレット）を95℃の熱水で精練した後、乾燥させた。乾燥したペレットを、窒素気流下において、170℃で15時間、固相重合に供した。

[0149] 比較例5（重合法C：熔融重合）

比較例4と同様に調製したセルロース繊維水分散液70質量部とε-カプロラクタム100質量部との混合分散液を反応容器に投入し、反応容器内を十分に窒素置換した後、攪拌しながら、240℃まで加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、0.7 MPaの圧力まで昇圧した。そののち大気圧まで放圧し、240℃で1時間熔融重合をおこなった。得られた樹脂組成物（ペレット）を95℃の熱水で精練した後、乾燥させた。

[0150] 比較例6、8、10、12、14、16、18、20、22、24、26、および28（重合法B：熔融重合＋固相重合）

セルロース繊維の種類、セルロース繊維の含有量、重合方法を表2または表3に記載のとおりに変更する以外は、比較例4と同様にして、ポリアミド樹脂組成物を得た。

[0151] 比較例7、9、11、13、15、17、19、21、23、25、27および29（重合法C：熔融重合）

セルロース繊維の種類、セルロース繊維の含有量、重合方法を表2または表3に記載のとおりに変更する以外は、比較例5と同様にして、ポリアミド樹脂組成物を得た。

[0152] 比較例30（重合法B：熔融重合＋固相重合）

比較例4と同様にして調製したセルロース繊維水分散液167質量部とポリアミド66塩100質量部とを、均一な分散液となるまでさらにミキサーで攪拌、混合した。この混合分散液を反応容器に投入し、反応容器内を十分に窒素置換した後、230℃で攪拌しながら、内圧が1.5 MPa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、1時間熔融重合をおこなった。払出し時に得られた樹脂組成物（ペレット）を95℃の熱水で精練した後、乾燥させた。乾燥したペレットを、窒素気流下において、220℃で15時間、固相重合に供した。

[0153] 比較例31（重合法C：熔融重合）

比較例4と同様に調製したセルロース繊維水分散液167質量部とポリアミド66塩100質量部とを、均一な分散液となるまでさらにミキサーで攪拌、混合した。この混合分散液を反応容器に投入し、反応容器内を十分に窒素置換した後、230℃で攪拌しながら、内圧が1.5MPa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、1時間熔融重合をおこなった。払出し時に得られた樹脂組成物（ペレット）を95℃の熱水で精練した後、乾燥させた。

[0154] 比較例32（重合法B：熔融重合+固相重合）

比較例4と同様に調製したセルロース繊維水分散液167質量部とω-ラウロラクタム83質量部と12-アミノドデカン酸17質量部とを、均一な分散液となるまでさらにミキサーで攪拌、混合した。この混合分散液を、窒素気流下において、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、重合反応をおこなった。払出し時に得られた樹脂組成物（ペレット）を95℃の熱水で精練した後、乾燥させた。乾燥したペレットを、窒素気流下において、150℃で15時間、固相重合に供した。

[0155] 比較例33（重合法C：熔融重合）

比較例4と同様に調製したセルロース繊維水分散液167質量部とω-ラウロラクタム83質量部と12-アミノドデカン酸17質量部とを、均一な分散液となるまでさらにミキサーで攪拌、混合した。この混合分散液を、窒素気流下において、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

ら、200℃まで温度を上げ、230℃にて1時間攪拌し、重合反応をおこなった。払出し時に得られた樹脂組成物（ペレット）を95℃の熱水で精練した後、乾燥させた。

[0156] 比較例34

セリッシュKY110N水分散液（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15質量%含有されたもの）に界面活性剤としてポリグリセリン縮合リシノール酸エステル（阪本薬品工業社製CRS-75）を、セルロース固形分100質量部に対して10質量部になるように添加し、十分に攪拌混合した。その後、80℃で4時間、攪拌しながら加熱乾燥させることで、水分を除去し、セルロース繊維乾燥体を得た。得られたセルロース繊維乾燥体に粉碎処理を施し、粉末状セルロースとして使用した。ナイロン6（ユニチカ社製A1030BRL）90質量部に対して得られた粉末状セルロース10質量部をブレンドし、二軸押出機（実施例20と同様の二軸押出機）の主ホッパーに供給した。260℃で十分に熔融混練し、ストランド状に払い出し、切断して、樹脂組成物のペレットを得た。

[0157] 参考例1（重合法C：溶融重合）

セルロース繊維の水分散液を加えなかった以外は比較例5と同様にしてポリアミド樹脂（PA6）を得た。この操作を10回行い、10種類のポリアミド樹脂（PA6）を得た。10種類のポリアミド樹脂（PA6）の融点を示差走査型熱量計により測定し、これらの測定値の平均値をポリアミド樹脂（PA6）の融点として用いた。ポリアミド樹脂（PA6）の融点は220℃であった。

[0158] 参考例2（重合法C：溶融重合）

セルロース繊維の水分散液を加えなかった以外は比較例31と同様にしてポリアミド樹脂（PA66）を得た。この操作を10回行い、10種類のポリアミド樹脂（PA66）を得た。10種類のポリアミド樹脂（PA66）の融点を示差走査型熱量計により測定し、これらの測定値の平均値をポリアミド樹脂（PA66）の融点として用いた。ポリアミド樹脂（PA66）の

融点は270℃であった。

[0159] 参考例3（重合法C：溶融重合）

セルロース繊維の水分散液を加えなかった以外は比較例33と同様にしてポリアミド樹脂（PA12）を得た。この操作を10回行い、10種類のポリアミド樹脂（PA12）を得た。10種類のポリアミド樹脂（PA12）の融点を示差走査型熱量計により測定し、これらの測定値の平均値をポリアミド樹脂（PA12）の融点として用いた。ポリアミド樹脂（PA12）の融点は175℃であった。

[0160] 参考例4

比較例1で得られたポリアミド樹脂100質量部を二軸押出機の主ホッパーに供給し、途中、サイドフィーダーよりガラス繊維43質量部を供給した。260℃で十分に溶融混練し、ストランド状に払い出し、切断して、樹脂組成物のペレットを得た。

[0161] 実施例1～26、比較例1～34および参考例1～4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～表5に示す。

[0162]

[表1]

ポリ(アミ)樹脂		セルローズ繊維			重合条件			黒点異物		機械的特性			耐熱性		分子量 (4)	リサイクル性					
種類	含有量 (質量部)	平均繊維径 (nm)	7スベクト比 (-)	含有量 (質量部)	重合温度 (℃)	重合法	LM含有量* (質量%)	(1) (個)	(2) (個/cm ²)	曲げ弾性率 (GPa)	引張弾性率 (GPa)	線膨張係数 (3) (低下率)	熱変形温度(℃) 荷重 1.8MPa 荷重 0.45MPa	曲げ弾性率 (GPa)		保持率 (%)	引張弾性率 (GPa)	保持率 (%)			
実施例	1	PA6	100	KY110N	51	69	2	190	A	83	0◎	0◎	4.2△	3.5△	38△(32△)	158△	203△	4.2	100◎	3.4	97◎
	2	PA6	100	KY110N	55	73	5	190	A	83	0◎	0◎	4.9△	3.7△	20△(60◎)	166△	206△	4.9	100◎	3.6	97◎
	3	PA6	100	KY110N	59	76	10	190	A	83	0◎	0◎	6.2◎	4.0◎	9◎(64◎)	182◎	216◎	6	97◎	3.9	98◎
	4	PA6	100	KY110N	75	60	25	190	A	83	0◎	0◎	8.3◎	4.7◎	7◎(67◎)	191◎	218◎	8.3	100◎	4.7	100◎
	5	PA6	100	KY110N	88	63	60	190	A	83	1◎	0.02◎	8.9◎	5.2◎	5◎(-)	198◎	220◎	8.8	99◎	5.2	100◎
	6	PA6	100	KY110N	72	69	40	190	A	83	1◎	0.02◎	8.6◎	4.9◎	6◎(73◎)	193◎	218◎	8.6	100◎	4.8	98◎
	7	PA6	100	KY110N	105	48	55	190	A	83	1◎	0.02◎	8.8◎	5.1◎	5◎(78◎)	195◎	219◎	8.6	98◎	5.1	100◎
	8	PA6	100	KY100G	76	39	20	190	A	83	0◎	0◎	8.1◎	4.4◎	8◎(69◎)	178◎	210◎	8.1	100◎	4.3	98◎
	9	PA6	100	KY100S	105	57	20	190	A	83	0◎	0◎	8.4◎	4.5◎	6◎(73◎)	182◎	210◎	8.4	100◎	4.3	96◎
10	PA6	100	ハクテリ/セルローズ	45	67	1.5	190	A	83	0◎	0◎	4.5△	3.6△	13◎(46△)	185◎	212◎	4.3	96◎	3.5	97◎	
11	PA6	100	層糸	43	81	2	190	A	83	0◎	0◎	4.0△	3.3△	33△(34△)	135△	205△	4	100◎	3.2	97◎	
12	PA6	100	TEMPO触媒酸化セルローズ	5	400	2	190	A	83	0◎	0◎	4.0△	3.3△	38△(32△)	130△	204△	3.9	98◎	3.3	100◎	
13	PA6	100	エーテル変性セルローズ	90	50	2	190	A	83	0◎	0◎	4.1△	3.3△	39△(35△)	133△	206△	3.9	95◎	3.2	97◎	
14	PA6	100	KY110N	70	62	25	190	A	100	0◎	0◎	8.2◎	4.7◎	7◎(67◎)	188◎	217◎	8	98◎	4.3	96◎	
15	PA66	100	KY110N	54	74	5	240	A	100	2◎	0.04◎	4.8△	3.4△	39△(38△)	155△	200△	4.7	98◎	3.3	97◎	
16	PA66	100	KY110N	70	68	40	240	A	100	4◎	0.08◎	7.2◎	4.1◎	13◎(-)	180◎	212◎	7.2	100◎	4	98◎	
17	PA66	100	KY110N	70	68	40	195	A	0	3◎	0.06◎	5.9△	3.7△	20△(-)	168△	205△	5.7	97◎	3.6	97◎	
18	PA12	100	KY100N	60	76	5	160	A	83	0◎	0◎	4.0△	3.2△	39△(64◎)	134△	201△	3.9	98◎	3.2	100◎	
19	PA12	100	KY100N	72	68	40	160	A	83	0◎	0◎	6.0◎	3.8◎	15◎(-)	170◎	207◎	4.4	96◎	3.3	97◎	

(1) 黒点異物含有ヘットの数。(2) 単位面積当たりの黒点異物の数。(3) $\times 10^{-4}$ /°C。(4) 平均分子量(PMMA換算)。* 重合温度で液体状態であるモノマーの全量ノーマーに対する含有量。

[0163] [表2]

比較例	ポリマー樹脂		セルロース繊維		重合条件			黒点異物		機械的特性			耐熱性		分子量 (4)	リサイクル性						
	種類	含有量 (質量部)	種類	平均繊維径 (nm)	7スヘクト比 (-)	含有量 (質量部)	重合温度 (°C)	重合法	LM含有量* (質量%)	(1) (個)	(2) (個/cm ²)	曲げ弾性率 (GPa)	引張弾性率 (GPa)	線膨張係数 (3)		荷重 1.8MPa	荷重 0.45MPa	熱変形温度(°C)	曲げ弾性率 (GPa)	保持率 (%)	引張弾性率 (GPa)	保持率 (%)
	1	PA6	100	-	-	-	190	A	83	0◎	0◎	3.0×	2.1×	80×	58×	181×	25400	2.9	97◎	2.1	100◎	
	2	PA66	100	-	-	-	240	A	100	0◎	0◎	3.1×	2.8×	95×	70×	175×	18300	3	97◎	2.7	96◎	
	3	PA12	100	-	-	-	160	A	83	0◎	0◎	1.5×	1.3×	132×	48×	142×	18000	1.5	100◎	1.3	100◎	
	4	PA6	100	KY110N	65	2	240	B	100	12×	0.24×	3.6×	2.4×	55×	80×	198×	22600	3.5	97◎	2.3	96◎	
	5	PA6	100	KY110N	52	67	2	240	C	100	12×	0.24×	3.5×	2.3×	56×	76×	193×	19300	3.5	100◎	2.2	96◎
	6	PA6	100	KY110N	53	75	5	240	B	100	13×	0.26×	3.8×	2.7×	48×	88×	196×	24000	3.8	100◎	2.6	96◎
	7	PA6	100	KY110N	56	71	5	240	C	100	13×	0.26×	3.7×	2.5×	50×	90×	195×	19000	3.6	97◎	2.5	100◎
	8	PA6	100	KY110N	68	66	10	240	B	100	15×	0.3×	5.2△	2.9×	23△	130△	200△	23200	5.1	98◎	2.8	97◎
	9	PA6	100	KY110N	63	71	10	240	C	100	15×	0.3×	4.9△	2.8×	25△	131△	202△	21500	4.8	98◎	2.7	96◎
	10	PA6	100	KY110N	77	58	25	240	B	100	22×	0.44×	5.8△	2.9×	20△	152△	203△	19600	5.8	100◎	2.8	97◎
	11	PA6	100	KY110N	75	60	25	240	C	100	22×	0.44×	5.6△	2.8×	21△	150△	205△	18000	5.4	96◎	2.8	100◎
	12	PA6	100	KY110N	84	65	60	240	B	100												
	13	PA6	100	KY110N	86	64	60	240	C	100												
	14	PA6	100	KY110N	70	71	40	240	B	100	33×	0.66×	5.8△	2.8×	23△	130△	193×	17500	5.7	98◎	2.8	100◎
	15	PA6	100	KY110N	70	71	40	240	C	100	33×	0.66×	5.8△	2.8×	23△	130△	195×	17000	5.8	100◎	2.8	100◎
	16	PA6	100	KY110N	102	49	55	240	B	100	40×	0.8×	5.9△	3.0×	24△	128×	188×	16500	5.8	98◎	3	100◎
	17	PA6	100	KY110N	105	48	55	240	C	100	40×	0.8×	5.9△	3.0×	23△	128×	190×	16000	5.7	97◎	2.9	97◎
	18	PA6	100	KY100G	73	41	20	240	B	100	23×	0.46×	5.6△	2.8×	24△	145△	200△	18600	5.6	100◎	2.7	96◎
	19	PA6	100	KY100G	70	43	20	240	C	100	23×	0.46×	5.4△	2.6×	26△	148△	202△	16200	5.3	98◎	2.5	96◎
	20	PA6	100	KY100S	101	59	20	240	B	100	25×	0.5×	5.8△	3.0×	20△	143△	198×	19200	5.8	100◎	2.9	97◎
	21	PA6	100	KY100S	102	59	20	240	C	100	25×	0.5×	5.6△	2.8×	22△	145△	200△	18000	5.6	100◎	2.8	100◎

(1) 黒点異物含有ヘクトの数。(2) 単位面積当たりの黒点異物の数。(3) × 10⁻⁶ / °C。(4) 平均分子量(PMMA換算)。* 重合温度で液体状態であるモノマーの全モノマーに対する含有量。

[0164] [表3]

	ポリマー樹脂 種類	含有 量 (質量 部)	セルローズ繊維			重合条件			黒点異物		機械的特性			耐熱性		分子重量			引張特性		
			種類	平均 繊維径 (nm)	7ス ヘリ 比(-)	含有 量 (質量 部)	重合 温度 (°C)	重合 法	LM含 有量* (質量%)	(1) (個)	(2) (個) /cm ²	曲げ 弾性率 (GPa)	引張 弾性率 (GPa)	線膨張 係数 (3)	荷重 1.8MPa	熱変形温度(°C) 荷重 0.45MPa	(4)	曲げ 弾性率 (GPa)	保持 率 (%)	引張 弾性 率 (GPa)	保持 率 (%)
比較 例	22	PA6	100																		
			ハゲリフ セルローズ	43	70	1.5	240	B	100	15×	0.3×	4.1△	2.9×	26△	180○	210○	17800	4	98○	2.8	97○
	23	PA6	100																		
			ハゲリフ セルローズ	46	65	1.5	240	C	100	15×	0.3×	3.9×	3.0×	24△	178○	212○	15900	3.9	100○	2.9	97○
	24	PA6	100																		
			屑系	40	88	2	240	B	100	14×	0.28×	3.8×	2.5×	52×	75×	198×	19600	3.7	97○	2.5	100○
	25	PA6	100																		
			屑系	45	78	2	240	C	100	14×	0.28×	3.6×	2.4×	50×	74×	200△	18400	3.6	100○	2.3	96○
	26	PA6	100																		
			TEMPO触媒 酸化セルローズ	5	400	2	240	B	100	18×	0.36×	3.3×	2.3×	55×	75×	202△	21000	3.2	97○	2.3	100○
参 考 例	27	PA6	100																		
			TEMPO触媒 酸化セルローズ	5	400	2	240	C	100	18×	0.36×	3.2×	2.2×	56×	73×	204△	20000	3.2	100○	2.2	100○
	28	PA6	100																		
			エーテル変性 セルローズ	80	50	2	240	B	100	14×	0.28×	3.1×	2.2×	58×	83×	198×	18000	3	97○	2.1	95○
	29	PA6	100																		
			エーテル変性 セルローズ	85	47	2	240	C	100	14×	0.28×	3.0×	2.3×	60×	80×	200△	17000	3	100○	2.2	96○
	30	PA66	100																		
			KY110N	53	75	5	280	B	100	25×	0.5×	3.4×	2.1×	64×	93×	199×	19000	3.3	97○	2	95○
	31	PA66	100																		
			KY110N	55	73	5	280	C	100	25×	0.5×	3.3×	2.1×	63×	92×	198×	18300	3.3	100○	2	95○
参 考 例	32	PA12	100																		
			KY110N	58	68	5	230	B	100	15×	0.3×	2.4×	1.8×	100×	78×	183×	22000	2.3	96○	1.8	100○
	33	PA12	100																		
			KY110N	60	60	5	230	C	100	15×	0.3×	2.1×	1.6×	107×	76×	180×	18000	2	95○	1.6	100○
	1	PA6	100																		
参 考 例			-	-	-	0	240	C	100	0○	0○	2.9×	2.1×	80×	58×	181×	20100	2.9	100○	2	95○
	2	PA66	100																		
			-	-	-	0	280	C	100	0○	0○	3.0×	2.8×	95×	70×	175×	18500	2.9	97○	2.7	96○
参 考 例	3	PA12	100																		
			-	-	-	0	230	C	100	0○	0○	1.5×	1.3×	132×	48×	142×	18000	1.4	93○	1.3	100○

(1) 黒点異物含有ヘレットの数。(2) 単位面積当たりの黒点異物の数。(3) $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。(4) 平均分子重量(PMMA換算)。* 重合温度で液体状態であるモノマーの全モノマーに対する含有量。

[0165] [表4]

	ポリアミド樹脂		セルローズ繊維				ガラス繊維		黒点異物		機械的特性				耐熱性			分子量 (4)	リサイクル性			
	種類	含有量 (質量部)	種類	平均 繊維径 (nm)	7ス ペクト 比 (%)	含有量 (質量部)	含有量 (質量部)	(1) (個) /cm ²	(2) (個) /cm ²	曲げ 弾性率 (GPa)	引張 弾性率 (GPa)	線膨張 係数 (3)	熱変形温度(℃)		曲げ 弾性率 (GPa)	保持率 (%)	引張 弾性率 (GPa)		保持率 (%)			
													荷重 1.8MPa	荷重 0.45MPa								
実施例	20	PA6	100	KY110N	72	67	17	-	1◎	0.02◎	6.9○	4.6○	9○	183○	215○	19800	6.8	99◎	4.4	96◎		
	21	PA6	100	KY110N	72	68	17	-	1◎	0.02◎	7.2○	4.7◎	10○	184○	213○	21000	7.2	100◎	4.6	98◎		
	22	PA6	100	KY110N	72	67	17	-	1◎	0.02◎	7.1○	4.7◎	8○	185○	214○	24500	7	99◎	4.7	100◎		
比較例	34	PA6	90	KY110N	1800	2	10	-	30×	0.6×	3.6×	2.5×	70×	81×	185×	17500	3.3	92○	2.3	92○		
参考例	4	PA6	100	-	-	-	-	43	0◎	0◎	8.6◎	5.9◎	9○	200◎	217◎	25400	7	81×	4.1	69×		

(1) 黒点異物含有ベクトルの数。(2) 単位面積当たりの黒点異物の数。(3) ×10⁻⁶/°C。(4) 平均分子量(PMMA換算)。

[0166]

[表5]

	ポリアミド樹脂		セルローズ繊維				再生材の混合割合		黒点異物		機械的特性				耐熱性			分子量 (4)	リサイクル性			
	種類	含有量 (質量部)	種類	平均 繊維径 (nm)	75 μm 比(-)	含有量 (質量部)	質量部	(1) (個)	(2) (個/cm ²)	曲げ 弾性率 (GPa)	引張 弾性率 (GPa)	線膨張 係数 (3)	熱変形温度(°C)		曲げ 弾性率 (GPa)	保持率 (%)	引張 弾性率 (GPa)		保持率 (%)			
													荷重 1.8MPa	荷重 0.45MPa								
実施例	23	PA6	100	KY110N	72	67	25	10	0◎	0◎	8.4◎	4.7◎	6◎	190◎	217◎	19000	8.4	100◎	4.7	100◎		
	24	PA6	100	KY110N	70	68	25	10	0◎	0◎	8.4◎	4.7◎	7◎	190◎	217◎	19000	8.4	100◎	4.7	100◎		
	25	PA6	100	KY110N	70	67	25	50	0◎	0◎	8.4◎	4.7◎	7◎	190◎	217◎	19000	8.3	99◎	4.6	98◎		
	26	PA6	100	KY110N	70	67	25	90	1◎	0.02◎	8.4◎	4.7◎	7◎	190◎	217◎	19000	8.3	99◎	4.6	98◎		

(1) 黒点異物含有ベレットの数。(2) 単位面積当たりの黒点異物の数。(3) × 10⁻⁶ / °C。(4) 平均分子量(PMMA 換算)。

[0167] 表 1 ～表 5 における特記事項は以下の通りである。

重合法 A：低温重合；

重合法 B：熔融重合＋その後の固相重合；

重合法 C：熔融重合。

重合法 B の重合温度は熔融重合時の温度とする。

特に（３）について、実施例 1～4、6～15 および 18 の線膨張係数の低下率はそれぞれ、比較例 5, 7, 9, 11, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 11, 31 および 33 の線膨張係数からの低下率を示す。

参考例 1 で得られたポリアミドの融点＝220℃。

参考例 2 で得られたポリアミドの融点＝270℃。

参考例 3 で得られたポリアミドの融点＝175℃。

[0168] 実施例 1～26 のポリアミド樹脂組成物は、いずれも、ペレット 100 個当たりの黒点異物含有ペレットの個数が 10 個以下であった。当該ペレットの個数と相関して、単位面積あたりの黒点異物の数は 0.2 個/cm² 以下であった。

[0169] 実施例 1～26 のポリアミド樹脂組成物は、いずれも、引張弾性率が 3.2 GPa 以上好ましくは 3.8 GPa 以上、より好ましくは 4.7 GPa 以上であって、MD 方向における線膨張係数が 40×10^{-6} (1/℃) 以下、好ましくは 15.0×10^{-6} (1/℃) 以下、より好ましくは 7.0×10^{-6} (1/℃) 以下であった。

[0170] 特に、低温重合法を採用した実施例（詳しくは実施例 1～4、6～15 および 18）の線膨張係数は、低温重合法の代わりに熔融重合法を採用したこと以外、各実施例と同様の比較例（それぞれ比較例 5, 7, 9, 11, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 11, 31 および 33）の線膨張係数を基準として、30% 以上の低下率を示した。

なお、熔融重合法と固相重合法とを組み合わせ採用した比較例（詳しくは比較例 4, 6, 8, 10, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 および 32）の線膨張係数は、熔融重合法のみを採用したこと以

外、各比較例と同様の比較例（それぞれ比較例 5、7、9、11、15、17、19、21、23、25、27、29、31 および 33）の線膨張係数と同程度の値であった。

[0171] 比較例 1～3 のポリアミド樹脂組成物は、セルロース繊維を用いなかったため、引張弾性率がより低く、線膨張係数がより高かった。

[0172] 比較例 4～11 および 14～33 のポリアミド樹脂組成物はいずれも、重合温度がポリアミド樹脂の融点以上であった。このため、ペレット 100 個当たりの黒点異物含有ペレットの個数が 11 個以上であり、単位面積あたりの黒点異物の数は 0.2 個/cm² 超であった。これらの結果として、機械的特性、特に引張弾性率が十分に向上しなかった。比較例 4～11 および 14～33 のポリアミド樹脂組成物はいずれも、十分に低い線膨張係数を有さなかった。

[0173] 比較例 12 および 13 はいずれも、溶融重合を行おうとしたが、セルロース繊維の含有量が多量であったため、セルロースが分離して、セルロースが含有した重合物を得ることができなかった。

[0174] 実施例 1～19 では、ポリアミド樹脂組成物の製造時に、得られるポリアミド樹脂組成物を溶融状態で保持する必要はないため、ポリアミド樹脂組成物の取り扱い（特に払出し）が極めて容易であり、収率は 99 質量%以上であった。実施例 1～19 における収率は、低温重合後、重合反応物を精練のために、反応容器から取り出したとき、反応容器に付着して回収困難な重合反応物の割合を 100 質量%から減じた値である。

比較例 4～33 では、ポリアミド樹脂組成物の製造時に、ポリアミド樹脂組成物を溶融状態で保持しなければならず、重合の進行に伴い、溶融粘度が高くなって払出しが困難となり、収率は 70 質量%以下であった。比較例 4～33 における収率は、溶融重合後、重合反応物を精練のために、反応容器から取り出したとき、反応容器に付着して回収困難な重合反応物の割合を 100 質量%から減じた値である。

[0175] 実施例 1～26 はいずれも、3 回リサイクル後の物性保持率（曲げ弾性率

および引張弾性率の保持率)が95%以上であった。一方、参考例4では、3回リサイクル後の物性保持率が低かった。参考例4では、樹脂材料の強化材として用いたガラス繊維がリサイクルにより折損したためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0176] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、外観特性；曲げ弾性率、引張弾性率および線膨張係数等の機械的特性；耐熱性；および払出し性に優れているため、これらの特性のうち少なくとも1つの特性が要求される用途に有用である。例えば、本発明のポリアミド樹脂組成物は、自動車用途、電気電子機器用途、農業・水産用途、医療用機器用途、および雑貨用途等で使用される成形品および部品の構成材料として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド樹脂100質量部に対してセルロース繊維0.01～200質量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、
 前記ポリアミド樹脂組成物に含まれる黒点異物の数が0.2個/cm²以下である、ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリアミド樹脂が、該ポリアミド樹脂を得るための重合温度で液体状態のモノマーをモノマー成分として含む、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項3] ポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の引張弾性率が3.0GPaを超える、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の線膨張係数が 40×10^{-6} (1/°C) 以下である、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記成形体の線膨張係数が、熔融重合法により製造されたポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の線膨張係数を基準として、30%以上の低下率を示す、請求項4に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項6] 前記セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂100質量部に対して4～100質量部である、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項7] 前記セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂100質量部に対して1～100質量部であり、
 前記ポリアミド樹脂がポリアミド6またはポリアミド12であり、
 前記ポリアミド樹脂組成物に含まれる黒点異物の数が0.02個/cm²以下である、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [請求項8] 前記セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂100質量部に対して8～100質量部であり、
 前記ポリアミド樹脂が、該ポリアミド樹脂を得るための重合温度で液体状態のモノマーをモノマー成分として含む、請求項1に記載のポ

リアミド樹脂組成物。

[請求項9] 前記セルロース繊維の含有量がポリアミド樹脂100質量部に対して22～100質量部であり、

前記ポリアミド樹脂が、該ポリアミド樹脂を得るための重合温度で液体状態のモノマーをモノマー成分として含むポリアミド6である、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項10] 前記セルロース繊維（B）の平均繊維径が10 μ m以下である、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

[請求項11] ポリアミド樹脂の融点未満の重合温度で重合反応を行う、ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、

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、ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[請求項12] 前記ポリアミド樹脂が前記重合温度で液体状態のモノマーをモノマー成分として含む、請求項11に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[請求項13] 水を用いて重合反応を行う、請求項11に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[請求項14] 前記重合温度が、前記ポリアミド樹脂の融点－75（℃）以上、ポリアミド樹脂の融点未満である、請求項11に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[請求項15] 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含む成形体。

[請求項16] 請求項15に記載の成形体を粉碎および／またはリペレット化した再生材。

[請求項17] 請求項1～10のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物と、請求項16に記載の再生材を含む混合物。

[請求項18] 請求項17に記載の混合物を含む成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 69/04*(2006.01)i; *C08K 7/02*(2006.01)i; *C08L 1/02*(2006.01)i; *C08L 77/00*(2006.01)i

FI: C08L77/00; C08L1/02; C08K7/02; C08G69/04

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)

C08G69/04; C08K7/02; C08L1/02; C08L77/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	JP 2013-79334 A (UNITIKA LTD) 02 May 2013 (2013-05-02) claim 1, examples 1-17, table 1	1, 2, 6-8, 10, 15-18
A		3-5, 9, 11-14
A	JP 2014-136745 A (UNITIKA LTD) 28 July 2014 (2014-07-28) claims, table 1	1-18
A	WO 2011/126038 A1 (UNITIKA LTD) 13 October 2011 (2011-10-13) claims, table 1	1-18
P, A	WO 2022/075249 A1 (UNITIKA LTD) 14 April 2022 (2022-04-14) claims	1-18

☐ 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

01 May 2023

Date of mailing of the international search report

16 May 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/011525

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-79334	A	02 May 2013	(Family: none)	
JP	2014-136745	A	28 July 2014	(Family: none)	
WO	2011/126038	A1	13 October 2011	US 2013/0030090	A1
				claims, table 1	
				EP 2557124	A1
				CN 102803385	A
				KR 10-2013-0024885	A
WO	2022/075249	A1	14 April 2022	JP 7236189	B2
				claims	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 69/04(2006.01)i; C08K 7/02(2006.01)i; C08L 1/02(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i FI: C08L77/00; C08L1/02; C08K7/02; C08G69/04										
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）） C08G69/04; C08K7/02; C08L1/02; C08L77/00										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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								
X	JP 2013-79334 A（ユニチカ株式会社）02.05.2013（2013 - 05 - 02） 請求項1, 実施例1-17, 表1	1, 2, 6-8, 10, 15-18								
A		3-5, 9, 11-14								
A	JP 2014-136745 A（ユニチカ株式会社）28.07.2014（2014 - 07 - 28） 特許請求の範囲, 表1	1-18								
A	WO 2011/126038 A1（ユニチカ株式会社）13.10.2011（2011 - 10 - 13） 請求の範囲, 表1	1-18								
P, A	WO 2022/075249 A1（ユニチカ株式会社）14.04.2022（2022 - 04 - 14） 請求の範囲	1-18								
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 01.05.2023		国際調査報告の発送日 16.05.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 蛭田 敦 4J 3237 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/011525

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2013-79334	A	02.05.2013	(ファミリーなし)			
JP	2014-136745	A	28.07.2014	(ファミリーなし)			
WO	2011/126038	A1	13.10.2011	US	2013/0030090	A1	
				CLAIMS, TABLE 1			
				EP	2557124	A1	
				CN	102803385	A	
				KR	10-2013-0024885	A	
WO	2022/075249	A1	14.04.2022	JP	7236189	B2	
				請求の範囲			