(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
2024年10月24日(24.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/219347 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 69/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/014944

(22) 国際出願日： 2024年4月15日(15.04.2024)

(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 2023-068057 2023年4月18日(18.04.2023) JP

(71) 出願人：ＵＢＥ株式会社(**UBE CORPORATION**) [JP/JP]；〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ Yamaguchi (JP).

(72) 発明者：古谷 敏男(**FURUYA Toshio**)；〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ ＵＢＥ株式会社内 Yamaguchi (JP). 入佐 勇摩(**IRISA Yuma**)；〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ ＵＢＥ株式会社内 Yamaguchi (JP). 薮 直靖(**YABU Naoyasu**)；〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ ＵＢＥ株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人：弁理士法人 津国，外 (**TSUKUNI & ASSOCIATES** et al.)；〒1020083 東京都千代田区麹町５－３－１ 麹町ビジネスセンター Tokyo (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, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** COPOLYAMIDE RESIN, AND COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, FILM AND MONOFILAMENT CONTAINING SAME

(54) 発明の名称： 共重合ポリアミド樹脂並びにそれを含む組成物、成形品、フィルム及びモノフィラメント

(57) **Abstract:** Provided are: a copolyamide resin which has a low enthalpy change ΔH when melted, exhibits excellent transparency due to having a low crystallinity, and which is obtained using a raw material derived from biomass; and a composition and a molded article such as a film or monofilament containing the copolyamide resin. The present invention can contribute to achieving Goal 12 and the like in Sustainable Development Goals (SDGs). The copolyamide resin contains: a constituent unit A derived from a product of a reaction between equimolar amounts of pentamethylenediamine and adipic acid; and a constituent unit B derived from a product of a reaction between equimolar amounts of pentamethylenediamine and sebacic acid. The constituent unit A/constituent unit B mass ratio is 85/15 to 15/85.

(57) 要約：融解に伴うエンタルピー変化ΔＨが低く、結晶化度が低いため透明性に優れ、さらにバイオマス由来の原料を使用した共重合ポリアミド樹脂並びにそれを含む組成物及びフィルム、モノフィラメント等の成形品を提供する。本発明はＳＤＧｓ（Ｓｕｓｔａｉｎａｂｌｅ Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ Ｇｏａｌｓ）のＧｏａｌ １２等の達成に貢献し得る。 ペンタメチレンジアミンとアジピン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位Ａ、及びペンタメチレンジアミンとセバシン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位Ｂを含み、構成単位Ａ／構成単位Ｂの質量比が８５／１５～１５／８５である、共重合ポリアミド樹脂。

WO 2024/219347 A1

明　細　書

発明の名称 ：

共重合ポリアミド樹脂並びにそれを含む組成物、成形品、フィルム及びモノフィラメント

技術分野

[0001] 本発明は、共重合ポリアミド樹脂、特に、バイオマス由来の原料を用いた共重合ポリアミド樹脂に関する。

背景技術

[0002] ポリアミドは、アミド結合を含む構成単位が集合してなるポリマーである。ポリアミドの構成単位は、一般的にアミノカルボン酸もしくはラクタム、又はジアミンとジカルボン酸に由来する。特にこれらの化合物のうち脂肪族の化学種に由来する脂肪族ポリアミド樹脂は、耐薬品性、強靭性、耐熱性、耐油性等、樹脂として多用で有益な特性を有している。そのため、脂肪族ポリアミド樹脂は様々な用途の成形品の原料として有用であり、例えば、耐ピンホール性、ガスバリア性等が要求される包装用フィルム、特に食品包装用分野を中心に、単層フィルム又はラミネートフィルムの基材として、また、他樹脂との共押出による多層フィルムの構成素材として使用されている。

[0003] 樹脂の有する利点の一つとして、モノマーの選択や複数種のモノマーを用いることによって、樹脂としての特性を様々に制御可能であることが挙げられる。２種類以上の構成単位の組合せにより、用途に適した特性を有する成形品を与える共重合ポリアミド樹脂が製造されている（特許文献１）。

[0004] ポリアミド樹脂は諸特性に優れた成形品を与えることから、種々の構成単位による単独重合体又は構成単位の組合せによる共重合体が製造されているが、ポリアミド樹脂の原料となるモノマーの多くは、工業的には化石原料が用いられている。例えばナイロン（登録商標）の原料として周知のε－カプロラクタムはナフサ由来のベンゼンから合成されている。二酸化炭素の排出抑制が求められている近年の環境意識の高まりに伴い、ポリアミド樹脂の原

料も化石原料からバイオマス由来の原料への転換が求められている。バイオマス由来でポリアミドの原料となりうる化合物として、でんぷんやサトウキビから酵素反応、酵母反応、発酵反応等によって得ることができる１，５－ペンタンジアミンが知られている。特許文献２では１，５－ペンタンジアミンを原料とし、バイオマス原料由来の不純物の少ないポリアミド樹脂の製造を試みている。特許文献３及び４では、１，５－ペンタンジアミンを原料とし、熱滞留安定性等を高めた大型成形品用のポリアミド樹脂の製造を試みている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０２２／０７１０１３号

特許文献2：国際公開第２０１５／０７６２３３号

特許文献3：特開２００６－３４８０５７号公報

特許文献4：特開２００７－３３２３５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来品からバイオマス原料由来の樹脂への置き換えは、持続可能な社会の構築のための世界的な取り組みの一つであり、我が国でもバイオベースのポリマー含有率に一定の基準を設ける等の法整備や、リサイクルプロセス構築、省CO_2化のための実証実験が進められている。一方で、樹脂原料の置き換えは樹脂の分子構造に変更を加えることがしばしばあるため、物性の変化は避けがたい問題である。樹脂の品質は価格とともに消費者が高い関心を示すものであり、置き換えられる樹脂と同等以上の品質を備えた樹脂に対する要求は多く存在する。

[0007] 特許文献１～４に記載されたポリアミド樹脂を用いた成形品は、一定の機械的特性（引張弾性率、引張伸び等）を示すものの、樹脂の融解に伴うエンタルピー変化ΔＨが高く、透明性に劣るという問題があった。

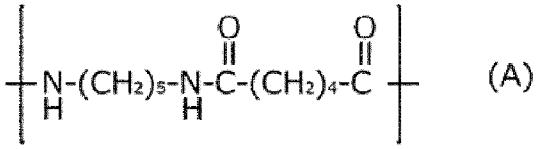
[0008] そこで、本発明は、融解に伴うエンタルピー変化ΔＨが低く、結晶化度が低いため透明性に優れ、さらにバイオマス由来の原料を使用した共重合ポリアミド樹脂並びにそれを含む組成物及びフィルム、モノフィラメント等の成形品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の［１］～［７］に関する。

［１］下記式（Ａ）で示されるペンタメチレンジアミンとアジピン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位Ａ、

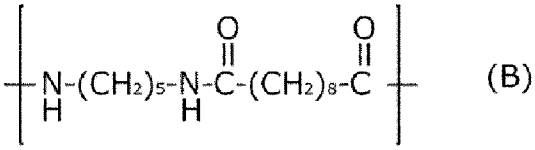
[化1]



(A)

及び、下記式（Ｂ）で示されるペンタメチレンジアミンとセバシン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位Ｂ

[化2]



(B)

を含み、構成単位Ａ／構成単位Ｂの質量比が８５／１５～１５／８５である、共重合ポリアミド樹脂。

［２］ＤＳＣ測定による前記共重合ポリアミド樹脂の融点が１７０～２４０℃である、［１］に記載の共重合ポリアミド樹脂。

［３］ＤＳＣ測定による前記共重合ポリアミド樹脂の結晶化温度が１１５～１９５℃である、［１］又は［２］に記載の共重合ポリアミド樹脂。

［４］［１］～［３］のいずれか１つに記載の共重合ポリアミド樹脂を含む、ポリアミド樹脂組成物。

［５］［１］～［３］のいずれか１つに記載の共重合ポリアミド樹脂を含む、成形品。

［６］［１］～［３］のいずれか１つに記載の共重合ポリアミド樹脂を含む、フィルム。

［７］［１］～［３］のいずれか１つに記載の共重合ポリアミド樹脂を含む、モノフィラメント。

発明の効果

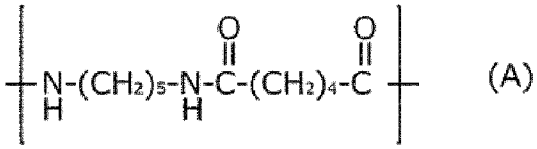
[0010] 本発明によれば、融解に伴うエンタルピー変化ΔＨが低く、結晶化度が低いため透明性に優れ、さらにバイオマス由来の原料を使用した共重合ポリアミド樹脂並びにそれを含む組成物及びフィルム、モノフィラメント等の成形品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明において、ポリアミド樹脂は、主鎖中に酸アミド結合（－ＣＯＮＨ－）を有し、ラクタム、アミノカルボン酸、又はジアミンとジカルボン酸とからなるナイロン塩を原料として、溶融重合、溶液重合や固相重合等の公知の方法で重合、又は共重合することにより得られる樹脂を意味する。本発明の効果を損なわない限り、ポリアミド樹脂に他の成分を配合してポリアミド樹脂組成物としてもよい。

[0012] 本発明の共重合ポリアミド樹脂は、下記式（Ａ）で示されるペンタメチレンジアミンとアジピン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位Ａ、

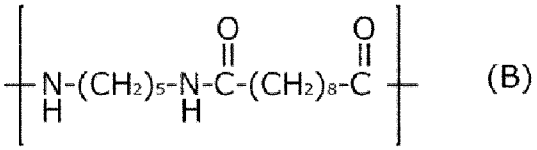
[化3]



(A)

及び、下記式（Ｂ）で示されるペンタメチレンジアミンとセバシン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位Ｂ

[化4]



(B)

を含み、構成単位Ａ／構成単位Ｂの質量比が８５／１５～１５／８５である。共重合ポリアミド樹脂は構成単位Ａ及びＢを上記の割合で含むことにより、バイオ比率を高めつつ、融解に伴うエンタルピー変化ΔＨを低くすることができ、結晶化度を低下させ透明性を向上させることが可能となる。

[0013] ［構成単位Ａ］

構成単位Ａは、上記式（Ａ）で示されるペンタメチレンジアミンとアジピン酸との等モル量の反応物に由来する単位である。構成単位Ａは、ペンタメチレンジアミン及びアジピン酸の等モル塩又は等モル混合物を重合して形成される。なお、当該単位を構成するペンタメチレンジアミン及びアジピン酸は直接縮合していても、他の単位又は他の単位を構成するジアミンもしくはジカルボン酸を介して縮合していてもよい。共重合ポリアミド樹脂は構成単位Ａを含むことにより、加熱成形時に固化までの時間を短くし、取扱い性及び作業効率を向上させつつ、バイオ比率を高めることができる。

[0014] ペンタメチレンジアミンとしては、例えば、１，５－ペンタメチレンジアミン、１，４－ペンタメチレンジアミン、１，３－ペンタメチレンジアミン等が挙げられるが、入手の容易さや得られるポリアミド樹脂の強度の観点から、１，５－ペンタメチレンジアミンが好ましい。ペンタメチレンジアミンは、１種単独でも、２種類以上を併用してもよい。

[0015] ペンタメチレンジアミンは、化石原料由来であっても、バイオマス由来の原料であってもよいが、共重合ポリアミド樹脂のバイオ比率を高める観点から、バイオマス由来の原料であることが好ましい。

バイオマス由来のペンタメチレンジアミンとしては、例えば、国際公開第２０１５／０７６２３３号、特開２００６－３４８０５７号公報、特開２００７－３３２３５３号公報、特開２００２－２２３７７１号公報、特開２００４－０００１１４号公報、特開２００４－２０８６４６号公報、特開２００４－２９００９１号公報、特開２００４－２９８０３４号公報、特開２００２－２２３７７０号公報、特開２００４－２２２５６９号公報、特開２００５－６６５０号公報、特開２０１９－１５４３１３号公報、特開２０１９

－２０５４２３号公報等に開示された製造方法により得られたものを使用することができる。

[0016] 具体的には、リジンを酵素反応により脱炭酸することで、１，５－ペンタメチレンジアミンを製造できることが知られており、例えば、リジン脱炭酸酵素、リジン脱炭酸酵素を産生する細胞、当該細胞の処理物、リジン脱炭酸酵素発現微生物等を使用して、リジンから１，５－ペンタメチレンジアミンを製造することができる。また、リジン溶液に、酵素的脱炭酸反応に適したｐＨが維持されるように、アジピン酸等の酸を加えながら、リジンの酵素的脱炭酸反応を行うこともできる。

[0017] アジピン酸は、化石原料由来であっても、バイオマス由来の原料であってもよい。入手容易性の観点から、アジピン酸は、化石原料由来であることが好ましい。

[0018] ［構成単位Ｂ］

構成単位Ｂは、上記式（Ｂ）で示されるペンタメチレンジアミンとセバシン酸との等モル量の反応物に由来する単位である。構成単位Ｂは、ペンタメチレンジアミン及びセバシン酸の等モル塩又は等モル混合物を重合して形成される。なお、当該単位を構成するペンタメチレンジアミン及びセバシン酸は直接縮合していても、他の単位又は他の単位を構成するジアミンもしくはジカルボン酸を介して縮合していてもよい。共重合ポリアミド樹脂が構成単位Ｂを含むことにより、成形品の吸水性を低減しつつ、バイオ比率を高めることができる。

[0019] ペンタメチレンジアミンとしては、構成単位Ａで例示したものと同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0020] セバシン酸は、化石原料由来であっても、バイオマス由来の原料であってもよいが、共重合ポリアミド樹脂のバイオ比率を高める観点から、バイオマス由来の原料であることが好ましい。

バイオマス由来のセバシン酸は、例えば、トウゴマの種子から得られるヒマシ油の主成分であるリシノール酸トリグリセリドから合成することができ

る。

[0021] ［構成単位Ａ及び構成単位Ｂの質量比］

共重合ポリアミド樹脂における構成単位Ａ／構成単位Ｂの質量比は、８５／１５～１５／８５であり、８０／２０～２０／８０であることが好ましく、７０／３０～２５／７５であることがより好ましく、６０／４０～３０／７０であることがさらに好ましく、５５／４５～３５／６５であることが特に好ましい。構成単位Ａ／構成単位Ｂの質量比を１５／８５以上とすることにより、加熱成形時に固化までの時間を短くし、取扱い性及び作業効率が向上するとともに成形品の透明性も向上し、該質量比を８５／１５以下とすることにより、成形品の吸水率が低減するとともに透明性が向上する。

[0022] 構成単位Ａ及び構成単位Ｂの合計量は、共重合ポリアミド樹脂１００質量％に対し、８０～１００質量％であることが好ましく、９０～１００質量％であることがより好ましく、９５～１００質量％であることがさらに好ましい。ある態様において、構成単位Ａ及び構成単位Ｂの合計量は、共重合ポリアミド樹脂１００質量％に対し、１００質量％である。

[0023] ［その他の構成単位］

共重合ポリアミド樹脂は、その特性を損なわない限り、構成単位Ａ及び構成単位Ｂ以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位としては、ペンタメチレンジアミンとアジピン酸及びセバシン酸以外のジカルボン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位；ペンタメチレンジアミン以外のジアミンとアジピン酸又はセバシン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位；ペンタメチレンジアミン以外のジアミンとアジピン酸及びセバシン酸以外のジカルボン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位；アミノカルボン酸及び／又はラクタムに由来する構成単位等が挙げられる。

[0024] ペンタメチレンジアミン以外のジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、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、トリデカンジアミン、テトラデカンジアミン、ペンタデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、ヘプタデカンジアミン、オクタデカンジアミン、ノナデカンジアミン、エイコサンジアミン、２－メチル－１，８－オクタンジアミン、２，２，４／２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン；１，３－／１，４－シクロヘキシルジアミン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（３－メチル－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）プロパン、１，３－／１，４－ビスアミノメチルシクロヘキサン、５－アミノ－２，２，４－トリメチル－１－シクロペンタンメチルアミン、５－アミノ－１，３，３－トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、ビス（アミノエチル）ピペラジン、ノルボルナンジメチレンジアミン等の脂環式ジアミン；等が挙げられる。

[0025] アジピン酸及びセバシン酸以外のジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、トリデカンジオン酸、テトラデカンジオン酸、ペンタデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、ヘプタデカンジオン酸、オクタデカンジオン酸、ノナデカンジオン酸、エイコサンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；１，３－／１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキサンメタン－４，４’－ジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；等が挙げられる。

[0026] アミノカルボン酸としては、６－アミノカプロン酸、７－アミノヘプタン酸、９－アミノノナン酸、１０－アミノデカン酸、１１－アミノウンデカン酸、１２－アミノドデカン酸等が挙げられる。ラクタムとしては、例えば、ε－カプロラクタム、エナントラクタム、デカラクタム、ウンデカラクタム、ドデカラクタム、α－ピロリドン、α－ピペリドン等が挙げられる。

[0027] なお、共重合ポリアミド樹脂の各構成単位の量は、共重合ポリアミド樹脂製造時の各成分の仕込み量に相当するが、得られた共重合ポリアミド樹脂を

そのまま、または加水分解した後、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフ／原子発光検出器（ＧＣ／ＡＥＤ）、ゲル浸透クロマトグラフィー等の測定により求めることもできる。本明細書及び特許請求の範囲に記載した共重合ポリアミド樹脂の各構成単位の量は、共重合ポリアミド樹脂の原料がすべて反応したと仮定し、原料の仕込み比（質量比）から算出する。

なお、実施例では、各構成単位の量は、重合により縮合水が抜けることを考慮して、１，５－ペンタメチレンジアミンの分子量１０２．１８中の寄与分＝１００．１８（＝１０２．１８－２．００）ｇ／ｍｏｌ、アジピン酸の分子量１４６．１４中の寄与分＝１１２．１４（＝１４６．１４－３４．００）ｇ／ｍｏｌ、セバシン酸の分子量２０２．２５中の寄与分＝１６８．２５（＝２０２．２５－３４．００）ｇ／ｍｏｌとして算出した。

[0028] ［共重合ポリアミド樹脂の物性］

成形加工性の観点から、示差走査熱量測定（ＤＳＣ測定）による共重合ポリアミド樹脂の融点は、１７０～２４０℃であることが好ましく、１７５～２３０℃であることがより好ましく、１８０～２２０℃であることがさらに好ましく、１８０～２１０℃であることが特に好ましい。ＤＳＣ測定による共重合ポリアミド樹脂の融点は、構成単位の比率、共重合ポリアミド樹脂の分子量等により、上昇又は低下させることができる。

また、成形品の透明性の観点から、前記融点に対応する融解熱（融解に伴うエンタルピー変化）ΔＨは、４０Ｊ／ｇ以下であることが好ましく、１～４０Ｊ／ｇであることがより好ましく、５～４０Ｊ／ｇであることがさらに好ましく、５～３０Ｊ／ｇであることがさらにより好ましく、５～２０Ｊ／ｇであることが特に好ましい。

本明細書において、ＤＳＣ測定による融点は、窒素ガス雰囲気下で、共重合ポリアミド樹脂を速度１０℃／分で３００℃まで加熱し、その温度で１分間保持した後、１０℃／分の速度で３０℃まで冷却し、次いで、再度１０℃／分の速度で３００℃まで加熱した場合の第２昇温過程のＤＳＣ曲線におけ

る吸熱ピークのトップ温度である。また、前記融点に対応する融解熱は、第２昇温過程のＤＳＣ曲線における吸熱ピークから算出される。

[0029] 成形加工性の観点から、示差走査熱量測定（ＤＳＣ測定）による共重合ポリアミド樹脂の結晶化温度は、１１５～１９５℃であることが好ましく、１１５～１７０℃であることがより好ましく、１１５～１６０℃であることがさらに好ましく、１１５～１５０℃であることが特に好ましい。ＤＳＣ測定による共重合ポリアミド樹脂の結晶化温度は、構成単位の比率、共重合ポリアミド樹脂の分子量等により、上昇又は低下させることができる。

本明細書において、ＤＳＣ測定による結晶化温度は、窒素ガス雰囲気下で、共重合ポリアミド樹脂を速度１０℃／分で３００℃まで加熱し、その温度で１分間保持した後、１０℃／分の速度で３０℃まで冷却した場合の降温過程のＤＳＣ曲線における発熱ピークのトップ温度である。

[0030] 共重合ポリアミド樹脂は、好ましい融点や結晶化温度を得る観点から、ランダム共重合体であることが好ましい。

ランダム共重合体とは、構成単位Ａ及びＢが無秩序に配列した共重合体のことである。各単位をモノマーの状態で混合して重合した共重合ポリアミド樹脂は、通常、ランダム共重合体となる。一方、例えば、構成単位Ａの原料であるモノマーを重合して得られたポリアミド樹脂Ａ、及び構成単位Ｂの原料であるモノマーを重合して得られたポリアミド樹脂Ｂを混合して、さらに重合した共重合ポリアミド樹脂は、通常、ランダム共重合体とならずブロック共重合体となる。ブロック共重合体とは、構成単位Ａ又は構成単位Ｂが一定数連続して配列したブロックがあり、それらが重合してできた共重合体である。

ランダム共重合体の確認は、核磁気共鳴装置により^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルから各構成単位の結合確率を調べることで確認することも可能である。

[0031] ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６に準拠して測定した共重合ポリアミド樹脂のバイオマス度は、４０％以上であることが好ましく、５０％以上であることがより好ましい。該バイオマス度は、共重合ポリアミド樹脂に含まれる放射性炭素

（^{14}Ｃ）含有量を測定することにより求めることができる。具体的には、共重合ポリアミド樹脂中の炭素が全て化石原料由来であるとバイオマス度は０％となり、全てバイオマス由来であるとバイオマス度は１００％となる。

[0032] 共重合ポリアミド樹脂中のバイオマス原料の割合（質量基準）は、４０％以上であることが好ましく、５０％以上であることがより好ましい。前記バイオマス原料の割合は、共重合ポリアミド樹脂の原料がすべて反応したと仮定した場合における、原料の全仕込み量１００質量％中のバイオマス由来の原料の仕込み量（質量）の割合である。バイオマス原料の割合の上限は１００％であり、例えば９０％以下とすることができる。

バイオマス原料が１，５－ペンタメチレンジアミン及びセバシン酸のみである場合、バイオマス原料の割合は、原料の全仕込み量１００質量％に占める前記１，５－ペンタメチレンジアミン及びセバシン酸の仕込み量の割合である。なお、実施例では、バイオマス原料の割合は、１，５－ペンタメチレンジアミンの分子量１０２．１８中の寄与分＝１００．１８（＝１０２．１８－２．００）ｇ／ｍｏｌ、アジピン酸の分子量１４６．１４中の寄与分＝１１２．１４（＝１４６．１４－３４．００）ｇ／ｍｏｌ、セバシン酸の分子量２０２．２５中の寄与分＝１６８．２５（＝２０２．２５－３４．００）ｇ／ｍｏｌとして算出した。

[0033] ［共重合ポリアミド樹脂の製造方法］

共重合ポリアミド樹脂の製造には、溶融重合、溶液重合、界面重合、固相重合、及びこれらを組み合わせた公知の重合方法を用いることができる。通常、得られる共重合ポリアミド樹脂の融点より高い温度で実施される溶融重合が好ましく用いられる。また、共重合ポリアミド樹脂の製造には、公知の重合装置が使用でき、バッチ式又は連続式等により、必要に応じて常圧、減圧、加圧等の操作を適宜、組み合わせることにより製造できる。例えば、構成単位Ａの原料であるモノマー及び構成単位Ｂの原料であるモノマーを一度に導入することができる。

[0034] また、特に限定されるものではないが、共重合ポリアミド樹脂は高粘度で

あるため、場合により、重合時の抜き出し困難性等を避ける観点から、例えば、溶融重合で低粘度の共重合ポリアミド樹脂を合成し、その後、固相重合で粘度を上昇させた共重合ポリアミド樹脂を得ることが可能である。

[0035] ［共重合ポリアミド樹脂の用途］

共重合ポリアミド樹脂は、バイオ比率を高めることが可能であるため、ＳＤＧｓ（Ｓｕｓｔａｉｎａｂｌｅ　Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ　Ｇｏａｌｓ）のＧｏａｌ　１２等の達成に貢献し得、成形品とした場合に、透明性に優れる。共重合ポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂組成物及びフィルム、モノフィラメント等の成形品に使用することができる。

[0036] ＜ポリアミド樹脂組成物＞

本発明の一態様は、共重合ポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物である。ポリアミド樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、共重合ポリアミド樹脂以外の他の成分を含んでもよい。

他の成分としては、共重合ポリアミド樹脂以外のポリアミド樹脂；ポリアミド樹脂以外の任意の樹脂、例えば、変性又は未変性のポリオレフィン樹脂；可塑剤、耐熱剤、発泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候剤、結晶核剤、結晶化促進剤、離型剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、難燃剤、難燃助剤、顔料、染料等の機能性付与剤等が挙げられる。これらの他の成分を含むポリアミド樹脂組成物をペレット、フィルム、モノフィラメント等の成形品の形態とすることができる。

[0037] ポリアミド樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、共重合ポリアミド樹脂と他の成分とを、単軸、ニ軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、及びミキシングロール等公知の溶融混練機を用いて混合することにより、製造することができる。

[0038] ＜成形品＞

本発明の一態様は、共重合ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物を含む成形品である。成形品の製造方法としては、特に限定されず、射出成形、プレス成形、ブロー成形、押出成形、回転成形等を例示することができる。

[0039]（成形品の用途）

共重合ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物を含む成形品は、その優れた特性を活かし、フィルムやモノフィラメントの他、電子部品、電気部品、家庭用品、事務用品、自動車・車両関連部品、建材、スポーツ用品等、様々な用途に使用される。

電子部品用途としては、例えば、コネクタ、コイル、センサー、ＬＥＤランプ、ソケット、抵抗器、リレーケース、小型スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップシャーシ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、ＦＤＤキャリッジ、ＦＤＤシャーシ、モーターブラッシュホルダー、トランス部材、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品等に好ましく使用される。

電気部品用途としては、例えば、発電機、電動機、変圧器、変流器、電圧調整器、整流器、インバーター、継電器、電力用接点、開閉器、遮断機、ナイフスイッチ、他極ロッド、電気部品、モーターケース、ノートパソコンハウジング及び内部部品、ＣＲＴディスプレーハウジング及び内部部品、プリンターハウジング及び内部部品；携帯電話、モバイルパソコン、ハンドヘルド型モバイル等の携帯端末ハウジング及び内部部品；各種ギヤー、各種ケース、キャビネット等に好ましく使用される。

家庭用品用途及び事務用品用途としては、例えば、ＶＴＲ部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品；音響部品、オーディオ、レーザーディスク（登録商標）、コンパクトディスク、ＤＶＤ等の音声・映像機器部品；照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサー部品、パソコンやノートパソコン等の電子機器筐体、オフィスコンピューター関連部品、電話器関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、モーター部品、ライター、タイプライター、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計等に好ましく使用される。

自動車・車両関連部品用途としては、例えば、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ＩＣレギュレーター、ライトディヤー用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブ等の各種バルブ、燃料関係・冷却系・ブレーキ系・ワイパー系・排気系・吸気系各種パイプ・ホース・チューブ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアーセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、電池周辺部品、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンベイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、トランスミッション用オイルパン、ウィンドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル；ワイヤーハーネスコネクタ、ＳＭＪコネクタ、ＰＣＢコネクタ、ドアグロメットコネクタ、ヒューズ用コネクタ等の各種コネクタ；ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルパン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターブレード、ウォッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、インストルメントパネル、エアバッグ周辺部品、ドアパッド、ピラー、コンソールボックス、各種モーターハウジング、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、ルーフパネル、フードパネル、トランクリッド、ドアミラーステー、スポイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプベゼル、ドアハンドル、ドアモール、リアフィニッ

シャー、ワイパー等に好ましく使用される。

建材用途としては、例えば、土木建築物の壁、屋根、天井材関連部品；窓材関連部品、断熱材関連部品、床材関連部品、免震・制振部材関連部品、ライフライン関連部品等に好ましく使用される。

スポーツ用品用途としては、例えば、ゴルフクラブやシャフト等のゴルフ関連用品；アメリカンフットボール、野球、ソフトボール等のマスク、ヘルメット、胸当て、肘当て、膝当て等のスポーツ用身体保護用品；スポーツシューズの底材等のシューズ関連用品；釣り竿、釣り糸等の釣り具関連用品；サーフィン等のサマースポーツ関連用品；スキー・スノーボード等のウィンタースポーツ関連用品；その他インドア及びアウトドアスポーツ関連用品等に好ましく使用される。

[0040] ＜フィルム＞

本発明の別の態様は、共重合ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物を含むフィルムである。フィルムは、共重合ポリアミド樹脂の層のみからなる単層フィルムであっても、共重合ポリアミド樹脂の層とその他の層を含む２層以上の積層フィルムであってもよい。その他の層としては、共重合ポリアミド樹脂以外の樹脂、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等を含む層、アルミニウム等の金属からなる層等を例示することができる。

共重合ポリアミド樹脂以外の樹脂としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、アイオノマー、エチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂；ポリプロピレン等のポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、共重合ポリアミド樹脂以外のポリアミド、ポリアミドエラストマー；ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリヒドロキシルアルカノエート（ＰＨＡ）等のバイオマスプラスチック等を例示することができる。

[0041] フィルムの厚みは、用途によって適宜選択することができる。例えば、単

層フィルムの場合、厚みは５～２００μｍであることが好ましく、１０～５０μｍであることがより好ましい。積層フィルムの場合、総厚は１０～１０００μｍであることが好ましく、２０～５００μｍであることがより好ましく；共重合ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物を含む層の厚みは、５～１００μｍであることが好ましく、１０～５０μｍであることがより好ましい。

[0042] フィルムは、未延伸フィルムであってもよく、前記未延伸フィルムを延伸して得られる延伸フィルムであってもよい。延伸方法は、特に限定されず、加熱ロールによる一軸延伸法、チューブラー法による同時二軸延伸法、加熱ロール又はテンターによる逐次二軸延伸法等が挙げられる。

[0043] （フィルムの製造方法）

フィルムを製造する方法としては特に限定されず、例えば、公知の製造方法を適用することができる。例えば、共重合ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物を、押出機を用いて溶融混練し、Ｔダイ成形法、空冷インフレーション成形法又は水冷インフレーション成形法、トリプルバブル成形法等の成形方法で単層フィルムを製造することができる。

積層フィルムは、共押出し、ラミネート等により直接積層してもよく、接着剤又は接着性樹脂層を介して積層してもよい。共押出しは生産性に優れるために好ましい。

積層フィルムを共押出法で製造する場合、例えば、共重合ポリアミド樹脂又はその組成物、熱可塑性樹脂又はその組成物等を別々の押出機で溶融したものを連続的にＴダイより押出し、キャスティングロールにて冷却しながらフィルム状に成形する共押出Ｔダイ成形法；環状のダイスより連続的に押出し、空気によって冷却する共押出空冷インフレーション成形法；同じく環状のダイスより連続的に押出し、水を接触させて冷却する共押出水冷インフレーション成形法等を用いて、実質的に無配向の未延伸フィルムとして製造される。

[0044] このうち、空冷インフレーション成形法及び水冷インフレーション成形法

（単に「インフレーション法」又は「インフレーション成形」ともいう）は、設備が簡単なうえ、ブローアップ比の調整だけでフィルムの幅替えが容易にできるので作業性が良く、生産性よくフィルムを製造できる。共重合ポリアミド樹脂は、空冷もしくは水冷のインフレーション成形又は共押出の空冷もしくは水冷のインフレーション成形法に使用される場合、フィルムのカール発生を抑制することができる。特に、共押出の空冷又は水冷のインフレーション成形法により、共重合ポリアミド樹脂を含む層及び低融点熱可塑性樹脂層を含む多層フィルムを製造する場合、フィルムの熱劣化及びカール発生を抑制することができ、好ましい。

[0045] インフレーション成形フィルムを成形する条件としては、特に限定されないが、樹脂温度は使用する原料樹脂の融点以上から３００℃未満であることが好ましい。本発明では、樹脂温度を例えば１６０℃～２５０℃、好ましくは１６０℃～２２０℃とすることができる。ブローアップ比（ブロー比ともいう）はダイスの径に対するバブル最大径の比をいう。ブローアップ比は、１．１～３．０であることが好ましく、１．２～２．５であることがより好ましい。引取り速度は、フィルムの厚み及び幅並びに押出量により決定され、製膜安定性を維持できる範囲で調整可能であるが、一般に、１～１５０ｍ／分であることが好ましく、５～１００ｍ／分であることがより好ましい。

[0046] さらに、フィルムは、印刷性、ラミネート性又は粘着剤付与性を高めるため、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理等の表面処理を行うことができる。また、必要に応じて、このような処理がなされた後、印刷、ラミネート、粘着剤塗布、ヒートシール等の二次加工工程を経てそれぞれの目的とする用途に使用することができる。

[0047]（フィルムの用途）

フィルムは、加熱成形時の取扱い性及び作業効率に優れ、かつ透明性に優れるため、食品包装用フィルムに使用することができる。また、フィルムは、インフレーション成形フィルム用途に好適である。さらに、フィルムは、

成形品の用途として例示した電子部品、電気部品、家庭用品、事務用品、自動車・車両関連部品、建材、スポーツ用品等、様々な用途に使用することができる。

[0048] ＜モノフィラメント＞

本発明のさらに別の態様は、共重合ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物を含むモノフィラメントである。モノフィラメントの直径は、特に限定されないが、０．５～２０ｍｍが好ましく、１～５ｍｍがより好ましい。モノフィラメントは、連続繊維であっても短繊維であってもよい。

[0049] （モノフィラメントの製造方法）

モノフィラメントは、共重合ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物を用いて、公知の製造方法により得られる。モノフィラメントの製造方法として、例えば、ポリアミド樹脂のペレットを押出機等によって溶融して紡糸ノズルから押出し、水、トリクロロエチレン等の冷媒浴中で冷却することにより未延伸糸を製造する方法が挙げられる。この場合、紡糸ノズルのフィラメント出口と冷媒液面までの距離は１０～３００ｍｍ程度に保つのが好ましい。

[0050] 未延伸糸は、さらに延伸及び熱固定を行ってもよい。ここで、延伸は、２段で行う２段延伸が好ましい。

２段延伸の第１段目の延伸は、水蒸気中又は熱水中で未延伸糸を２～５倍に延伸することが好ましく、３～４倍に延伸することがより好ましい。延伸倍率がこの範囲であれば、結節強度がより向上する傾向がある。

[0051] 水蒸気中で延伸する場合は、９５～１２０℃の温度範囲が好ましく、１００～１１０℃の温度範囲がより好ましい。水蒸気の温度がこの温度範囲である場合には、得られるモノフィラメントの結節強度及び透明性がより向上する傾向がある。

[0052] 熱水中で延伸する場合、熱水の温度は、５０～９５℃であることが好ましく、６０～９０℃であることがより好ましい。熱水の温度がこの範囲である場合には、得られるモノフィラメントの結節強度及び透明性がより向上する

傾向がある。

[0053] 第２段目の延伸は、気体雰囲気中で、１．１～２．５倍に延伸することが好ましく、１．２～２．５倍に延伸することがより好ましい。気体としては、特に限定されず、ヘリウム、窒素、アルゴン等の不活性ガス、空気等が挙げられる。第２段目の延伸における気体雰囲気の温度は、１２０～３００℃であることが好ましく、１８０～２５０℃であることがより好ましい。第２段目の延伸について、上記した温度範囲及び延伸倍率である場合、得られるモノフィラメントの結節強度及び透明性がより向上する傾向がある。

[0054] ２段延伸したモノフィラメントは、熱固定を行うことが好ましい。２段延伸したモノフィラメントは、０～１０％の弛緩（リラックス）処理を行いながら、好ましくは１６０～３５０℃、より好ましくは１６０～３２０℃の気体雰囲気中で熱固定を行うことができる。この温度範囲である場合、結節強度がより向上する傾向がある。

[0055] 上記２段延伸及び熱固定において、総合した延伸倍率は、好ましくは４．０～７．０倍、より好ましくは４．５～６．５倍、さらに好ましくは５．５～６．０倍の範囲である。

[0056]（モノフィラメントの用途）

モノフィラメントは、吸水率が低く、耐摩耗性に優れるため、漁業、工業用、衣料、医療等の用途のフィラメント、マルチフィラメント及びネット等の構造体として使用することができる。さらに、モノフィラメントは、成形品の用途として例示した電子部品、電気部品、家庭用品、事務用品、自動車・車両関連部品、建材、スポーツ用品等、様々な用途に使用することができる。

実施例

[0057] 以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0058]［物性測定］

（１）融点（Ｔｍ）及び融解熱（ΔＨ）

株式会社 日立ハイテクサイエンス製ＤＳＣ７０２０型を用い、窒素ガス雰囲気下に、実施例及び比較例のポリアミド樹脂を速度１０℃／分で３００℃まで加熱し、その温度で１分間保持した後、１０℃／分の速度で３０℃まで冷却し、次いで、再度１０℃／分の速度で３００℃まで加熱した場合の第２昇温過程のＤＳＣ曲線における吸熱ピークのトップ温度を融点（Ｔｍ）とし、対応する融解熱をΔＨ（単位：Ｊ／ｇ）とした。ΔＨは４０Ｊ／ｇ以下であれば成形品の結晶化度が低く、透明性に優れると判断した。

[0059] （２）結晶化温度（Ｔｃ）

株式会社 日立ハイテクサイエンス製ＤＳＣ７０２０型を用い、窒素ガス雰囲気下に、実施例及び比較例のポリアミド樹脂を速度１０℃／分で３００℃まで加熱し、その温度で１分間保持した後、１０℃／分の速度で３０℃まで冷却した場合の降温過程のＤＳＣ曲線における発熱ピークのトップ温度を結晶化温度（Ｔｃ）とした。

[0060] （３）各構成単位及びバイオマス原料の割合の算出

実施例及び比較例のポリアミド樹脂における各構成単位及びバイオマス原料の割合を、ポリアミド樹脂の原料がすべて反応したと仮定し、原料仕込み量から算出した。バイオマス原料の割合は、ポリアミド樹脂の原料がすべて反応したと仮定した場合における、原料の全仕込み量１００質量％中のバイオマス由来の原料の仕込み量（質量）の割合である。

具体的には、各構成単位及びバイオマス原料の割合は、重合により縮合水が抜けることを考慮して、１，５－ペンタメチレンジアミンの分子量１０２．１８中の寄与分＝１００．１８（＝１０２．１８－２．００）ｇ／ｍｏｌ、アジピン酸の分子量１４６．１４中の寄与分＝１１２．１４（＝１４６．１４－３４．００）ｇ／ｍｏｌ、セバシン酸の分子量２０２．２５中の寄与分＝１６８．２５（＝２０２．２５－３４．００）ｇ／ｍｏｌとして算出した。バイオマス原料の割合は、重合物中の全構成単位１００質量％に占めるバイオマス由来の１，５－ペンタメチレンジアミン及びセバシン酸由来の構成単位の割合とした。

[0061] （４）平衡吸水率

実施例及び比較例のポリアミド樹脂のペレットを使用し、株式会社神藤金属工業所製熱プレス機を用いて、融点＋３０℃の温度で３分間予熱後、５ＭＰａで１分間熱プレスしてから、３０℃、５ＭＰａで３分間冷却プレスして、２０ｍｍ×８０ｍｍ×２ｍｍの未延伸ポリアミドシートを作製した。得られたシートを８０℃で４８時間真空乾燥し、質量を測定した。その後、２３℃の水に８００時間浸漬し、取り出したシートについて、表面の水分を布で軽く吸い取った後、シートの質量を測定した。水に浸漬する前後のシートの質量から、以下の式により、平衡吸水率を算出した。

平衡吸水率 ＝［（水に浸漬後のシート質量 － 水に浸漬前のシート質量）／ 水に浸漬前のシートの質量 ］× １００

平衡吸水率は１４．５％以下であると、低吸水性であると判断した。

[0062] （５）摩耗量

実施例及び比較例のポリアミド樹脂のペレットを使用し、株式会社神藤金属工業所製熱プレス機を用いて、融点＋３０℃の温度で３分間予熱後、５ＭＰａで１分間熱プレスしてから、３０℃、５ＭＰａで３分間冷却プレスして、４５ｍｍ×４５ｍｍ×１ｍｍの未延伸ポリアミドシートを２枚作製し、得られたシートを８０℃で４８時間真空乾燥してアルミ袋に密封した。２枚のシートのうち１枚を摩耗試験用のサンプルとし、もう１枚を摩耗試験中のサンプル（乾燥シート）の吸水量を補正するための、吸水量測定用サンプルとした。

まず、アルミ袋を開封し、２枚のサンプルの質量を測定した。スガ試験機株式会社製往復運動平面摩耗試験機の摩耗輪に、長さ１５７ｍｍ、幅１２ｍｍに切ったＧ（ガーネット）－５０番の研磨紙を貼り付け、荷重３０００ｇ、ストローク３０ｍｍ、１２０往復の条件で摩耗試験用のサンプルの摩耗試験を実施した。試験後、摩耗により発生したサンプル上の樹脂粉を払い落としてからサンプルの質量を測定した。それとほぼ同時に吸水量測定用サンプルの質量を測定した。摩耗試験用サンプルの摩耗試験前後の質量差に、吸水

量測定用サンプルの質量増分（見掛けの吸水量）を加算した質量を摩耗量とした。

摩耗量は１１．６ｍｇ未満であると、耐摩耗性に優れると判断した。

[0063] ［使用原料］

（１）ジアミン

１，５－ペンタメチレンジアミン：ＣＪ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ社製（バイオマス由来、純度：９９．９０質量％）

（２）ジカルボン酸

アジピン酸：旭化成株式会社製（化石原料由来、純度：９９．８質量％）

セバシン酸：Ｃａｓｄａ　Ｂｉｏｍａｔｅｒｉａｌｓ社製（バイオマス由来、純度：９９．５質量％）

（３）有機溶媒

２－プロパノール：富士フイルム和光純薬株式会社製（純度：９９．７質量％）

[0064] ナイロン５６塩の合成

７００Ｌ反応容器にアジピン酸３２．４２ｋｇと２－プロパノール２７３ｋｇを入れ、４０℃に加熱してアジピン酸を溶解させたのち、１，５－ペンタメチレンジアミン２２．６７ｋｇを７１分掛けてゆっくりと添加した。中和熱と晶析熱が発生するが、添加中は溶液温度が４０℃～５０℃の範囲に収まるように調整した。１，５－ペンタメチレンジアミンの添加終了後、３５℃～４０℃を保ったまま３０分撹拌したのち、溶液を冷却して０℃～５℃を保ったまま２時間撹拌した。析出したナイロン５６塩をろ物として得たのち、６０℃で４８時間減圧乾燥してナイロン５６塩５４．８ｋｇを得た。

[0065] ナイロン５１０塩の合成

７００Ｌ反応容器にセバシン酸２４．２７ｋｇと２－プロパノール１８４ｋｇを入れ、４０℃に加熱してセバシン酸を溶解させたのち、１，５－ペンタメチレンジアミン１２．２７ｋｇを６５分掛けてゆっくりと添加した。中和熱と晶析熱が発生するが、添加中は溶液温度が４０℃～５０℃の範囲に収

まるように調整した。１，５－ペンタメチレンジアミンの添加終了後、３５℃～４０℃を保ったまま３０分撹拌したのち、溶液を冷却して０℃～５℃を保ったまま２時間撹拌した。析出したナイロン５１０塩をろ物として得たのち、６０℃で４８時間減圧乾燥してナイロン５１０塩３６．３ｋｇを得た。

[0066] 実施例１

１Ｌの重合槽にナイロン５６塩２００．０ｇ、ナイロン５１０塩５０．０ｇ、及び脱気したイオン交換水５０．０ｇを仕込み、重合槽内を窒素置換した後、密閉して２００℃まで昇温し、次いで撹拌しながら重合槽内を１．３ＭＰａに調圧し３時間重合した。重合槽内温度を２８０℃まで昇温しながら４０分掛けて大気圧まで放圧した。放圧後、２００ｍＬ／分の窒素気流下で２時間重合した後、撹拌機を止めて窒素を導入して１．０ＭＰａまで加圧した。加圧後、ストランドとして抜き出しペレット化した。このポリアミドペレットを９０℃で４８時間減圧乾燥して実施例１の共重合ポリアミド樹脂を得た。

実施例１の共重合ポリアミド樹脂のランダム性を^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにより確認したところ、ランダム共重合体であった。

[0067] 実施例２

１Ｌの重合槽にナイロン５６塩１７５．０ｇ、ナイロン５１０塩７５．０ｇ、及び脱気したイオン交換水５０．０ｇを仕込み、重合槽内を窒素置換した後、密閉して２００℃まで昇温し、次いで撹拌しながら重合槽内を１．３ＭＰａに調圧し３時間重合した。重合槽内温度を２５０℃まで昇温しながら４０分掛けて大気圧まで放圧した。放圧後、２００ｍＬ／分の窒素気流下で２時間重合した後、撹拌機を止めて窒素を導入して１．０ＭＰａまで加圧した。加圧後、ストランドとして抜き出しペレット化した。このポリアミドペレットを９０℃で４８時間減圧乾燥して実施例２の共重合ポリアミド樹脂を得た。

実施例２の共重合ポリアミド樹脂のランダム性を^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにより確認したところ、ランダム共重合体であった。

[0068] 実施例３

１Ｌの重合槽にナイロン５６塩１５０．０ｇ、ナイロン５１０塩１００．０ｇ、及び脱気したイオン交換水５０．０ｇを仕込み、実施例２と同様の方法で重合を実施し、ペレット化して実施例３の共重合ポリアミド樹脂を得た。

[0069] 実施例４

１Ｌの重合槽にナイロン５６塩１２５．０ｇ、ナイロン５１０塩１２５．０ｇ、及び脱気したイオン交換水５０．０ｇを仕込み、実施例２と同様の方法で重合を実施し、ペレット化して実施例４の共重合ポリアミド樹脂を得た。

[0070] 実施例５

１Ｌの重合槽にナイロン５６塩１００．０ｇ、ナイロン５１０塩１５０．０ｇ、及び脱気したイオン交換水５０．０ｇを仕込み、実施例２と同様の方法で重合を実施し、ペレット化して実施例５の共重合ポリアミド樹脂を得た。

[0071] 実施例６

１Ｌの重合槽にナイロン５６塩７５．０ｇ、ナイロン５１０塩１７５．０ｇ、及び脱気したイオン交換水５０．０ｇを仕込み、実施例２と同様の方法で重合を実施し、ペレット化して実施例６の共重合ポリアミド樹脂を得た。

[0072] 実施例７

１Ｌの重合槽にナイロン５６塩５０．０ｇ、ナイロン５１０塩２００．０ｇ、及び脱気したイオン交換水５０．０ｇを仕込み、実施例２と同様の方法で重合を実施し、ペレット化して実施例７の共重合ポリアミド樹脂を得た。

[0073] 比較例１

１Ｌの重合槽にナイロン５６塩２２５．０ｇ、ナイロン５１０塩２５．０ｇ、及び脱気したイオン交換水５０．０ｇを仕込み、実施例１と同様の方法で重合を実施し、ペレット化して比較例１の共重合ポリアミド樹脂を得た。

[0074] 比較例２

１Ｌの重合槽にナイロン５６塩２５．０ｇ、ナイロン５１０塩２２５．０ｇ、及び脱気したイオン交換水５０．０ｇを仕込み、実施例２と同様の方法で重合を実施し、ペレット化して比較例２の共重合ポリアミド樹脂を得た。

[0075] 表１に、実施例１～７並びに比較例１及び２の原料仕込み量から算出される各構成単位の質量比、各モノマー成分由来の構成単位比及びバイオマス原料の割合、並びにＤＳＣ測定データを示す。

[0076] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
構成単位56／質量%	80	69	59	49	39	29	20	90	10
構成単位510／質量%	20	31	41	51	61	71	80	10	90
1,5-ペンタメチレンジアミン由来構成単位／質量%	45	44	43	42	41	40	39	46	38
アジピン酸由来構成単位／質量%	42	37	31	26	21	16	10	47	5
セバシン酸由来構成単位／質量%	13	19	26	32	38	44	50	6	57
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
バイオマス原料の割合 %	58	63	69	74	79	84	90	53	95
融点(Tm) ℃	234	217	207	193	184	190	199	244	207
結晶化温度(Tc) ℃	180	163	148	127	116	136	147	197	154
融解熱(ΔH) J/g	36	30	18	10	6	24	39	42	43

[0077] 実施例２並びに比較例１及び比較例２の共重合ポリアミド樹脂について、平衡吸水率及び摩耗量のデータを表２に示す。

[0078] [表2]

	構成単位	平衡吸水率/23℃浸漬 (%)	摩耗量 (mg)
実施例２	PA56/510=69/31	13.2	11.5
比較例１	PA56/510=90/10	14.9	10.2
比較例２	PA56/510=10/90	6.7	11.6

[0079] 表１より、ペンタメチレンジアミンとアジピン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位Ａ及びペンタメチレンジアミンとセバシン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位Ｂを含み、構成単位Ａ／構成単位Ｂの質量比が８５／１５～１５／８５の範囲である実施例１～７は、比較例１及び２に比べ、融解熱、すなわち、融解に伴うエンタルピー変化ΔＨが小さく、結晶化度が低く、透明性に優れることがわかる。なかでも、構成単位Ａ／構成単位Ｂの質量比が４９／５１である実施例４、及び構成単位Ａ／構成単位Ｂの質量比が３９／６１である実施例５は、ΔＨが一段と小さく、透明性に特に優

れていた。

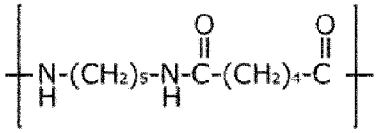
産業上の利用可能性

[0080] 本発明の共重合ポリアミド樹脂は、各種成形法による成形品、食品包装用フィルム等の用途に好適に使用することができる。共重合ポリアミド樹脂は、ＳＤＧｓ（Ｓｕｓｔａｉｎａｂｌｅ Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ Ｇｏａｌｓ）のＧｏａｌ １２等の達成に貢献し得る。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（Ａ）で示されるペンタメチレンジアミンとアジピン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位Ａ、

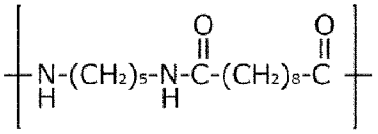
[化1]



(A)

及び、下記式（Ｂ）で示されるペンタメチレンジアミンとセバシン酸との等モル量の反応物に由来する構成単位Ｂ

[化2]



(B)

を含み、構成単位Ａ／構成単位Ｂの質量比が８５／１５～１５／８５である、共重合ポリアミド樹脂。

[請求項2] ＤＳＣ測定による前記共重合ポリアミド樹脂の融点が１７０～２４０℃である、請求項１に記載の共重合ポリアミド樹脂。

[請求項3] ＤＳＣ測定による前記共重合ポリアミド樹脂の結晶化温度が１１５～１９５℃である、請求項１に記載の共重合ポリアミド樹脂。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の共重合ポリアミド樹脂を含む、ポリアミド樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１～３のいずれか１項に記載の共重合ポリアミド樹脂を含む、成形品。

[請求項6] 請求項１～３のいずれか１項に記載の共重合ポリアミド樹脂を含む、フィルム。

[請求項7] 請求項１～３のいずれか１項に記載の共重合ポリアミド樹脂を含む、モノフィラメント。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/014944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/26(2006.01)i
FI: C08G69/26

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,C08L77

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2010/113736 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 October 2010 (2010-10-07) claims, paragraphs [0009], [0013], [0083], reference example 11	1-7
Y	WO 2015/076233 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 28 May 2015 (2015-05-28) claims, paragraph [0039], examples 5, 7	1-7
Y	JP 2016-069557 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 May 2016 (2016-05-09) claims, paragraph [0008], examples 11, 16	1-7
Y	JP 2003-506565 A (ALLIEDSIGNAL INC.) 18 February 2003 (2003-02-18) paragraph [0002]	1-7
Y	JP 2000-63512 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 29 February 2000 (2000-02-29) paragraph [0002]	1-7
Y	JP 2020-152858 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 24 September 2020 (2020-09-24) paragraph [0052]	1-7

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
17 June 2024	**09 July 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/014944

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-529494 A (ADVANSIX RESINS & CHEMICALS LLC) 08 October 2020 (2020-10-08) paragraph [0004]	1-7
Y	JP 2018-44103 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 22 March 2018 (2018-03-22) paragraph [0033]	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/014944

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2010/113736 A1	07 October 2010	US 2012/0016077 A1 claims, paragraphs [0010], [0015], [0086], reference example 11 WO 2010/113736 A1 EP 2415801 A1 CN 102449029 A	
WO 2015/076233 A1	28 May 2015	(Family: none)	
JP 2016-069557 A	09 May 2016	(Family: none)	
JP 2003-506565 A	18 February 2003	US 6022613 A column 1, lines 14-22 EP 1204704 A1 CA 2376664 A KR 10-2002-0013576 A	
JP 2000-63512 A	29 February 2000	(Family: none)	
JP 2020-152858 A	24 September 2020	(Family: none)	
JP 2020-529494 A	08 October 2020	US 2021/0155753 A1 paragraph [0004] WO 2019/027593 A1 EP 3661995 A1 CN 110914339 A KR 10-2020-0032188 A	
JP 2018-44103 A	22 March 2018	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/014944

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 69/26(2006.01)i
FI: C08G69/26

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,C08L77

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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	WO 2010/113736 A1（東レ株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 特許請求の範囲、[0009][0013][0083]、参考例１１	1-7
Y	WO 2015/076233 A1（東レ株式会社）28.05.2015（2015-05-28） 特許請求の範囲、[0039]、実施例５、７	1-7
Y	JP 2016-069557 A（東レ株式会社）09.05.2016（2016-05-09） 特許請求の範囲、[0008]、実施例１１、１６	1-7
Y	JP 2003-506565 A（アライドシグナル インコーポレイテッド）18.02.2003（2003-02-18） [0002]	1-7
Y	JP 2000-63512 A（宇部興産株式会社）29.02.2000（2000-02-29） [0002]	1-7
Y	JP 2020-152858 A（三井化学株式会社）24.09.2020（2020-09-24） [0052]	1-7

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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	国際調査報告の発送日
17.06.2024	09.07.2024

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）

渡辺　陽子 4J 9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
Y	JP 2020-529494 A（アドバンシックス・レジンズ・アンド・ケミカルズ・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー）08.10.2020（2020－10－08） [0004]	1-7
Y	JP 2018-44103 A（旭化成株式会社）22.03.2018（2018－03－22） [0033]	1-7

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/JP2024/014944

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2010/113736 A1	07.10.2010	US 2012/0016077 A1 特許請求の範囲、[0010] [0015][0086]、参考例１１ WO 2010/113736 A1 EP 2415801 A1 CN 102449029 A	
WO 2015/076233 A1	28.05.2015	（ファミリーなし）	
JP 2016-069557 A	09.05.2016	（ファミリーなし）	
JP 2003-506565 A	18.02.2003	US 6022613 A 第１欄１４－２２行 EP 1204704 A1 CA 2376664 A KR 10-2002-0013576 A	
JP 2000-63512 A	29.02.2000	（ファミリーなし）	
JP 2020-152858 A	24.09.2020	（ファミリーなし）	
JP 2020-529494 A	08.10.2020	US 2021/0155753 A1 [0004] WO 2019/027593 A1 EP 3661995 A1 CN 110914339 A KR 10-2020-0032188 A	
JP 2018-44103 A	22.03.2018	（ファミリーなし）	