

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7422985号  
(P7422985)

(45)発行日 令和6年1月29日(2024. 1. 29)

(24)登録日 令和6年1月19日(2024. 1. 19)

(51)Int. Cl.	F I
C 0 8 L 77/02 (2006. 01)	C 0 8 L 77/02
C 0 8 J 3/22 (2006. 01)	C 0 8 J 3/22 C F G
C 0 8 K 5/3412 (2006. 01)	C 0 8 K 5/3412
C 0 8 L 1/12 (2006. 01)	C 0 8 L 1/12

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21)出願番号	特願2020-62390(P2020-62390)	(73)特許権者	00000206
(22)出願日	令和2年3月31日(2020. 3. 31)		UBE株式会社
(65)公開番号	特開2021-36024(P2021-36024A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43)公開日	令和3年3月4日(2021. 3. 4)	(73)特許権者	504132272
審査請求日	令和4年11月18日(2022. 11. 18)		国立大学法人京都大学
(31)優先権主張番号	特願2019-151591(P2019-151591)		京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(32)優先日	令和1年8月21日(2019. 8. 21)	(73)特許権者	514168843
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		地方独立行政法人京都市産業技術研究所
			京都府京都市下京区中堂寺粟田町91番地
		(73)特許権者	000183484
			日本製紙株式会社
			東京都北区王子1丁目4番1号
		(73)特許権者	000122298
			王子ホールディングス株式会社
			東京都中央区銀座4丁目7番5号
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 繊維強化ポリアミド樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1A) アセチル化セルロース系繊維含有材料を解繊して、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)を得る工程と、  
 (1B) ポリアミド6(A)と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)とを、 - カプロラクタム、 - バレロラクタム、ウンデカンラクタム及びラウロラクタムからなる群より選択される1種以上のアミド化合物(C)及び水(D)の存在下で溶融混練して、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得る工程と  
 を含む、繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、  
前記ポリアミド6(A)の相対粘度が2.3以上であり、カルボキシ末端基濃度が7.0 x 10<sup>-5</sup> eq/g以下である、  
 繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】

(2A) 非修飾セルロース系繊維含有材料をアセチル化して、アセチル化セルロース系繊維含有材料を得る工程と、  
 (2B) ポリアミド6(A)と、アセチル化セルロース系繊維含有材料とを、 - カプロラクタム、 - バレロラクタム、ウンデカンラクタム及びラウロラクタムからなる群より選択される1種以上のアミド化合物(C)及び水(D)の存在下で溶融混練して、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得る工程と  
 を含む、繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、

前記ポリアミド6(A)の相対粘度が2.3以上であり、カルボキシ末端基濃度が $7.0 \times 10^{-5}$  eq/g以下である、

繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

(3A)ポリアミド6(A)と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)とを、-カプロラクタム、-バレロラクタム、ウンデカンラクタム及びラウロラクタムからなる群より選択される1種以上のアミド化合物(C)及び水(D)の存在下で溶融混練するか、ポリアミド6(A)と、アセチル化セルロース系繊維含有材料とを、-カプロラクタム、-バレロラクタム、ウンデカンラクタム及びラウロラクタムからなる群より選択される1種以上のアミド化合物(C)及び水(D)の存在下で溶融混練して、マスターバッチを得る工程と、

(3B)前記マスターバッチと異なる成分(A)とを溶融混練して繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得る工程と

を含む、繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、

前記ポリアミド6(A)の相対粘度が2.3以上であり、カルボキシ末端基濃度が $7.0 \times 10^{-5}$  eq/g以下である、

繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化ポリアミド樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

繊維強化樹脂組成物は、軽量である利点を有することから、金属材料に代えて自動車部品、航空機内部品、家庭用機器、建設材料等の分野で使用されている。また、繊維強化樹脂組成物から形成される構造体の軽量化の観点から、樹脂組成物を強化する繊維として、比重の小さな天然繊維を用いた天然繊維で強化した樹脂組成物が提案されている。

【0003】

特許文献1には、アセチル基で修飾されたマイクロフィブリル化セルロース繊維又はマイクロフィブリル化リグノセルロース繊維と、熱可塑性樹脂であるポリアミド樹脂とを含有する、繊維強化樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2016-176052号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らの知見によれば、特許文献1に開示された繊維強化樹脂組成物は、耐衝撃性に優れるものであるが、曲げ強さ及び曲げ弾性率の点で、改善の余地があった。

【0006】

したがって、本発明の目的は、衝撃強度を維持したまま、曲げ強さ及び曲げ弾性率が優れる、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、特定の相対粘度及びカルボキシ末端基濃度を有するポリアミド6を用いた繊維強化ポリアミド樹脂組成物が、衝撃強度を維持したまま、曲げ強さ及び曲げ弾性率が優れることを見出した。

【0008】

本発明は、以下の[1]～[9]に関する。

10

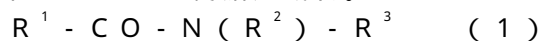
20

30

40

50

[ 1 ] ポリアミド 6 ( A ) と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) とを含むポリアミド樹脂組成物であり、前記ポリアミド 6 ( A ) の相対粘度が 2 . 3 以上であり、カルボキシ末端基濃度が  $7 . 0 \times 10^{-5}$  eq / g 以下であることを特徴とし、ポリアミド 6 ( A ) と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) と、下記一般式 ( 1 ) で示されるアミド化合物 ( C ) とを熔融混練して得られたものである、繊維強化ポリアミド樹脂組成物。



[ 式中、

$R^1$  及び  $R^3$  は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であるか、又は、

$R^1$  及び  $R^3$  は、一緒になって、炭素原子数 3 ~ 11 のアルキレン基であり、

$R^2$  は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、又は炭素原子数 2 ~ 4 のアシル基である]

[ 2 ] ポリアミド 6 ( A ) の含有量が 50 質量% ~ 95 質量% である、[ 1 ] の繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

[ 3 ] アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) の含有量が 1 質量% ~ 30 質量% である、[ 1 ] 又は [ 2 ] の繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

[ 4 ] アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) の繊維径の平均値が 4 ~ 200 nm である、[ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかの繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

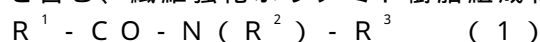
[ 5 ] アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) のアセチル化度が 0 . 4 ~ 2 . 55 である、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかの繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

[ 6 ] マスターバッチである、[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかの繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

[ 7 ] ( 1 A ) アセチル化セルロース系繊維含有材料を解繊して、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) を得る工程と、

( 1 B ) ポリアミド 6 ( A ) と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) とを、下記一般式 ( 1 ) で示されるアミド化合物 ( C ) の存在下で熔融混練して、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得る工程と

を含む、繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。



[ 式中、

$R^1$  及び  $R^3$  は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であるか、又は、

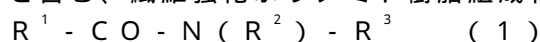
$R^1$  及び  $R^3$  は、一緒になって、炭素原子数 3 ~ 11 のアルキレン基であり、

$R^2$  は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、又は炭素原子数 2 ~ 4 のアシル基である]

[ 8 ] ( 2 A ) 非修飾セルロース系繊維含有材料をアセチル化して、アセチル化セルロース系繊維含有材料を得る工程と、

( 2 B ) ポリアミド 6 ( A ) と、アセチル化セルロース系繊維含有材料とを、下記一般式 ( 1 ) で示されるアミド化合物 ( C ) の存在下で熔融混練して、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得る工程と

を含む、繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。



[ 式中、

$R^1$  及び  $R^3$  は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であるか、又は、

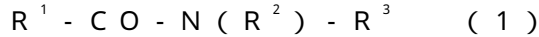
$R^1$  及び  $R^3$  は、一緒になって、炭素原子数 3 ~ 11 のアルキレン基であり、

$R^2$  は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、又は炭素原子数 2 ~ 4 のアシル基である]

[ 9 ] ( 3 A ) ポリアミド 6 ( A ) と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維

(B)とを、下記一般式(1)で示されるアミド化合物(C)の存在下で熔融混練するか、ポリアミド6(A)と、アセチル化セルロース系繊維含有材料とを、下記一般式(1)で示されるアミド化合物(C)の存在下で熔融混練して、マスターバッチを得る工程と、(3B)前記マスターバッチと更なる成分(A)とを熔融混練して繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得る工程と

を含む、繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。



[式中、

$R^1$ 及び $R^3$ は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素原子数1~4のアルキル基であるか、又は、

$R^1$ 及び $R^3$ は、一緒になって、炭素原子数3~11のアルキレン基であり、

$R^2$ は、水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基、又は炭素原子数2~4のアシル基である]

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、衝撃強度を維持したまま、曲げ強さ及び曲げ弾性率が優れる、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

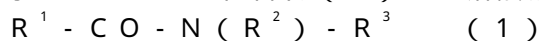
[用語の定義]

「ポリアミド6(A)」を、「成分(A)」ともいう。「アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)」等についても同様である。

【0011】

[繊維強化ポリアミド樹脂組成物]

繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド6(A)と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)とを含み、前記ポリアミド6(A)の相対粘度が2.3以上であり、カルボキシ末端基濃度が $7.0 \times 10^{-5}$  eq/g以下であり、ポリアミド6(A)と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)と、下記一般式(1)で示されるアミド化合物(C)とを熔融混練して得られたものである。



[式中、

$R^1$ 及び $R^3$ は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素原子数1~4のアルキル基であるか、又は、

$R^1$ 及び $R^3$ は、一緒になって、炭素原子数3~11のアルキレン基であり、

$R^2$ は、水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基、又は炭素原子数2~4のアシル基である]

【0012】

(ポリアミド6(A))

ポリアミド6(A)は、1種類のラクタム及び当該ラクタムの加水分解物であるアミノカルボン酸の少なくとも一方からなるものである。即ち、ポリアミド6は、カプロラクタム及びカプロラクタムの加水分解物である6-アミノカプロン酸の少なくとも一方からなる。

【0013】

<更なる単位>

ポリアミド6(A)は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、カルボキシ末端基濃度を調整するための成分に由来する単位を更に含んでもよい。このような成分として、ジカルボン酸、ジアミン等が挙げられる。

【0014】

ジカルボン酸としては、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、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、トリデ

10

20

30

40

50

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、オクタデカンジオン酸、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、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4- / 1,8- / 2,6- / 2,7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。

#### 【0015】

ジアミンとして、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、ペンタメチレンジアミン、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、トリデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、オクタデカメチレンジアミン、ノナデカメチレンジアミン、エイコサメチレンジアミン、2- / 3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、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-1,6-ヘキサジアミン、5-メチル-1,9-ノンジアミン等の脂肪族ジアミン；1,3- / 1,4-シクロヘキサジメチルアミン、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、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メチルアミン(イソホロンジアミン)、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ルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン；m- / p-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン；が挙げられる。

10

20

#### 【0016】

< ポリアミド6(A)の特性 >

<< 相対粘度 >>

ポリアミド6(A)の相対粘度は2.3以上である。ポリアミド6(A)の相対粘度が2.3未満であると、曲げ強さなどの物性が低下する。物性と成形性の両立の観点から、ポリアミド6(A)の相対粘度は2.3~3.2であることが好ましく、2.4~3.0であることが特に好ましい。このようなポリアミド6(A)の相対粘度であると、物性と成形性を両立できる。ポリアミド6(A)の相対粘度は、JIS K-6920に準じて、96重量%の硫酸中、ポリアミド濃度1重量%、温度25℃の条件下にて測定することができる。

30

#### 【0017】

ポリアミド6(A)が、相対粘度の異なる2種以上のポリアミド6を含む場合、ポリアミド6(A)における相対粘度は、前記方法で測定されてもよく、それぞれのポリアミド6の相対粘度とその混合比が判明している場合、それぞれの相対粘度にその混合比を乗じた値を合計して算出される平均値を、ポリアミド6(A)の相対粘度としてもよい。ポリアミド6(A)の相対粘度は、ポリアミド6(A)の製造において重合条件により調整することができる。

40

#### 【0018】

<< カルボキシ末端基濃度 >>

ポリアミド6(A)のカルボキシ末端基濃度は $7.0 \times 10^{-5}$  eq/g以下である。ポリアミド6(A)のカルボキシ末端基濃度が $7.0 \times 10^{-5}$  eq/gを超えると、曲げ強さなどの物性が低下する。物性向上の観点から、ポリアミド6(A)のカルボキシ末端基濃度は、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 7.0 \times 10^{-5}$  eq/gであることが好ましく、 $1.5 \times 10^{-5} \sim 6.5 \times 10^{-5}$  eq/gであることが特に好ましい。ポリアミド6(A)のカルボキシ末端基濃度は、ポリアミド6(A)をベンジルアルコールに溶解し、0.05Nの水酸化ナトリウム溶液で滴定して測定することができる。ポリアミド6(A)のカルボキシ末端基濃度は、ポリアミド6(A)の製造において、ジカルボン酸、ジアミン

50

を加えることにより、調整することができる。

【0019】

ポリアミド6(A)が、カルボキシ末端基濃度の異なる2種以上のポリアミド6を含む場合、ポリアミド6(A)におけるカルボキシ末端基濃度は、前記摘定で測定されてもよく、それぞれのポリアミド6のカルボキシ末端基濃度とその混合比が判明している場合、それぞれのカルボキシ末端基濃度にその混合比を乗じた値を合計して算出される平均値を、ポリアミド6(A)のカルボキシ末端基濃度としてもよい。

【0020】

(アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B))

アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)は、ポリアミド樹脂組成物を強化する繊維成分である。繊維強化ポリアミド樹脂組成物が、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)を含むことにより、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)同士が、水素結合によって凝集することを抑制できる。また、繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造において、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)がポリアミド6(A)中に均一に分散する。これにより、曲げ強さ及び曲げ弾性率に優れた繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得ることができる。

10

アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)は、1種又は2種以上の組み合わせであってもよい。

【0021】

「アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維」とは、非修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維を構成するセルロース系高分子中の多糖及びリグニンの少なくとも一部の水酸基がアセチル化された繊維である。

20

【0022】

<非修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維>

「非修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維」とは、セルロース系繊維を解繊したマイクロフィブリル化繊維である。ここで、「セルロース系繊維」とは、セルロース、ホロセルロース及びリグノセルロースからなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子(以下、「セルロース系高分子」ともいう。)からなる繊維である。また、「リグノセルロース」は、リグニン含有量の多少にかかわらず植物中に存在するリグニンとセルロースが結合した物質、及び/又は、リグニンとセルロースとの混合物を意味する。

30

【0023】

<マイクロフィブリル化>

「マイクロフィブリル化」とは、繊維がナノサイズレベルまで解きほぐされた(解繊された)状態をいう。好ましくは、繊維が後述する平均繊維径まで解繊された繊維をいう。

【0024】

<アセチル化>

「アセチル化」とは、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)を構成するセルロース系高分子中の多糖及びリグニンの少なくとも一部の水酸基がアセチル基で修飾された(即ち、水酸基の水素原子がアセチル基( $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$ )により置換されている)ことを意味する。

40

【0025】

<アセチル化度(DS(置換度))>

アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)において、セルロース、ホロセルロース及び/又はリグノセルロースを構成する多糖及びリグニン中の水酸基のアセチル化度(「DS」ともいう)は、特に限定されず、所望の特性に応じて適宜設定することができる。ここで、アセチル化度とは、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)中のセルロース、ホロセルロース及び/又はリグノセルロースを構成する多糖及びリグニン単位(繰り返し単位)に存在する水酸基がアセチル基で修飾された程度である。

【0026】

セルロース系高分子がセルロースである場合は、前記繰り返し単位はグルコピラノース

50

残基であり、この1単位あたりの水酸基数は3である。よって、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)を構成するセルロース系高分子がセルロースのみで構成されている場合は、アセチル化度の上限は3である。

【0027】

また、リグノセルロースは、セルロース、ヘミセルロース及びリグニンを含む。

セルロース系高分子がヘミセルロースである場合は、前記繰り返し単位はキシランにおけるキシロース残基又はアラビノガラクトンにおけるガラクトース残基であり、これらの1単位あたりの水酸基数は2である。

また、標準的なリグニンにおける、前記繰り返し単位は標準的なリグニン残基であり、この1単位当たりの水酸基数は2である。

よって、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)を構成するセルロース系高分子がリグノセルロースである場合は、アセチル化度の上限は3未満であり、リグノセルロースが含有するヘミセルロース及びリグニンの含有量に依存して、通常2.7~2.8である。

【0028】

また、ホロセルロースは、セルロース及びヘミセルロースを含む。セルロース及びヘミセルロースについて、前記繰り返し単位の1単位当たりの水酸基数は、それぞれ3及び2である。よって、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)を構成するセルロース系高分子がホロセルロースである場合は、アセチル化度の上限は3未満である。

【0029】

アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)において、アセチル化度は、0.4~2.55であることが好ましい。アセチル化度が0.4~2.55である場合、ポリアミド6(A)に対する分散性に優れるアセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)を得ることができる。アセチル化度は0.56~2.52であることがより好ましく、0.60~0.90であることが特に好ましい。

【0030】

アセチル化度(DS)は、元素分析、中和滴定法、FT-IR、二次元NMR(<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>C-NMR)等の各種分析方法等により分析することができる。アセチル化度は、アセチル化に用いられるアセチル化剤(即ち、酢酸の無水物又は酸塩化物等)の量、反応温度、反応時間等を調節することにより調整することができる。

【0031】

<アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)の平均繊維径>

アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)の繊維径の平均値(平均繊維径)は、特に限定されないが、4~200nmであることが好ましく、4~150nmであることがより好ましく、4~100nmであることが特に好ましい。アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)の繊維長の平均値(平均繊維長)は、特に限定されないが、5μm以上であることが好ましい。

【0032】

繊維径及び繊維長は、電子顕微鏡を用いて測定することができる。アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)の平均繊維径及び平均繊維長は、電子顕微鏡の視野内のアセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)の50本についての平均値である。

【0033】

なお、本発明の目的を達成する限り、解繊が不十分で、前記した繊維径よりも大きなアセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)を含んでいたとしても、そのような繊維強化ポリアミド樹脂組成物は本発明に包含される。

【0034】

<アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)の比表面積>

アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)の比表面積は、特に限定されないが、70~300m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、70~250m<sup>2</sup>/gであることが

10

20

30

40

50

より好ましく、 $100 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが特に好ましい。アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維（B）の比表面積を大きくすることで、ポリアミド6（A）（マトリックス）と組み合わせて組成物とした場合に、接触面積を大きくすることができ、樹脂成形材料の特性をより向上させることができる。また、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維（B）が樹脂組成物の樹脂中で凝集せず、得られる成形体の強度を向上させることができる。

【0035】

<アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維（B）の製造方法>

アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維（B）は、非修飾マイクロフィブリル化セルロース系繊維をアセチル化することによって得ることができる。また、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維（B）は、非修飾セルロース繊維含有材料をアセチル化してアセチル化セルロース繊維含有材料を得、これを解繊することで得ることができる。

10

【0036】

<<非修飾セルロース繊維含有材料>>

非修飾セルロース繊維含有材料は、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維（B）の原料である。非修飾セルロース繊維含有材料は、セルロース系パルプ（非修飾セルロース系繊維集合体）であることが好ましい。

【0037】

セルロース系パルプは、植物性の原料から分離した、セルロース系高分子からなる繊維集合体を意味する。植物として、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、綿、ビート、農産物残廃物等が挙げられる。木材としては、シトカスプルス、マツ（トドマツ、アカマツ等）、スギ、ヒノキ、ユーカリ、アカシア等の針葉樹又は広葉樹由来の木材が挙げられる。

20

【0038】

セルロース系パルプは、リグニンを含まないパルプ（セルロースからなるパルプ、ホロセルロースからなるパルプ等）及びリグニンを含むパルプ（リグノパルプ）を包含する。ここで、リグノパルプは、リグニンが検出される限り、リグニンの含有量が微量であるパルプを包含する。リグノパルプ中のリグニン量は、クラフソン法で定量することができる。リグノパルプにおけるリグニンの含有量は、特に限定されないが、 $0.1 \sim 40$ 質量%であることが好ましく、 $0.1 \sim 35$ 質量%であることがより好ましく、 $0.1 \sim 30$ 質量%であることが特に好ましい。

30

【0039】

セルロース系パルプは、木材から得られるパルプ（木材パルプ）であることが好ましい。セルロース系パルプは、リグノパルプであることが好ましい。

【0040】

セルロース系パルプは、前記した植物に由来する原料を、機械パルプ化法、化学パルプ化法、又は機械パルプ化法と化学パルプ化法との組み合わせにより処理して得ることができる。このようにして得られるパルプとしては、クラフトパルプ（KP）、機械パルプ（MP）等が挙げられる。クラフトパルプ（KP）としては、針葉樹未漂白クラフトパルプ（NUKP）、針葉樹酸素漂白クラフトパルプ（NOKP）、及び針葉樹漂白クラフトパルプ（NBKP）が挙げられる。機械パルプ（MP）としては、碎木パルプ（GP）、リファイナ－GP（RGP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）等が挙げられる。

40

【0041】

非修飾セルロース繊維含有材料は、1種又は2種以上の組み合わせであってもよい。

【0042】

セルロース繊維含有材料の平均繊維径は、特に限定されないが、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このような平均繊維径であれば、マイクロフィブリル化を効率的に行うことができる。

【0043】

50



<<アセチル化セルロース繊維含有材料>>

アセチル化セルロース繊維含有材料は、アセチル化セルロース系パルプ（アセチル化セルロース系繊維集合体）であることが好ましい。ここで、アセチル化セルロース繊維含有材料におけるアセチル化については、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維（B）において前記したとおりである。また、セルロース系パルプについては、非修飾セルロース繊維含有材料において前記したとおりである。

【0044】

<<平均繊維径>>

アセチル化又は非修飾セルロース繊維含有材料の平均繊維径は、特に限定されないが、10～500μmであることが好ましい。このような平均繊維径であれば、マイクロフィブリル化を効率的に行うことができる。

10

【0045】

<マイクロフィブリル化（解繊）の方法>

アセチル化又は非修飾セルロース繊維含有材料の解繊方法としては、パルプを解繊するための公知の解繊方法が挙げられる。前記解繊方法の具体例としては、アセチル化又は非修飾セルロース系パルプの水懸濁液又はスラリーを、リファイナー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、一軸混練機、多軸混練機（好ましくは二軸混練機）、ビーズミル等による機械的な摩砕又は叩解することによる解繊方法が挙げられる。これらの解繊方法は、組み合わせて用いてもよい。

【0046】

また、原料としてアセチル化セルロース繊維含有材料が用いられる場合、アセチル化セルロース繊維含有材料（アセチル化パルプ等）及びポリアミド6（A）と一緒に熔融混練することで、熔融混練中にアセチル化セルロース繊維含有材料が解繊されてナノフィブリル化して、ポリアミド6（A）中でアセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維（B）とすることができる。これにより、アセチル化セルロース系繊維のマイクロフィブリル化及び繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造を効率的に行うことができる。

20

【0047】

<アセチル化の方法>

アセチル化は、セルロース系高分子の水酸基をアセチル化するための公知の方法を用いることができる。

30

例えば、セルロース系高分子の水酸基の水素原子をアセチル基とするアセチル化反応としては、非修飾セルロース系繊維含有材料を膨潤させることのできる無水非プロトン性極性溶媒中に、前記非修飾セルロース繊維含有材料を懸濁させる工程と、塩基の存在下で、前記非修飾セルロース繊維含有材料をアセチル化剤と反応させる工程とを含む方法が挙げられる。ここで、アセチル化剤としては、酢酸の無水物又は酸塩化物等が挙げられる。また、非プロトン性極性溶媒としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。また、塩基としては、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。アシル化反応は、例えば、室温（例えば、25）～100で、原料成分を攪拌しながら行うことが好ましい。

40

【0048】

アセチル化剤の量、反応温度、反応時間等を調節することにより、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維（B）のアセチル化度を調整することができる。

【0049】

（その他の成分）

繊維強化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、その他の成分を含むことができる。このような成分として、相溶化剤、界面活性剤、多糖類（デンプン、アルギン酸等）、天然タンパク質（ゼラチン、ニカワ、カゼイン等）、無機化合物（タンニン、ゼオライト、セラミックス、金属等）、着色剤、可塑剤、香料、顔料、流動調整剤、レベリング剤、導電剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、紫外線分散剤、消臭剤等が挙げら

50

れる。

【 0 0 5 0 】

(各成分の含有量)

繊維強化ポリアミド樹脂組成物中の各成分の含有量は、繊維強化ポリアミド樹脂組成物中にアセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) が分散している程度の含有量であれば特に制限されないが、以下の含有量が好ましい。

【 0 0 5 1 】

繊維強化ポリアミド樹脂組成物中のポリアミド 6 ( A ) の含有量は、5 0 質量% ~ 9 5 質量%であることが好ましく、6 0 質量% ~ 9 0 質量%であることが特に好ましい。

【 0 0 5 2 】

繊維強化ポリアミド樹脂組成物中のアセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) の含有量は、1 質量% ~ 3 0 質量%であることが好ましく、5 質量% ~ 2 0 質量%であることが特に好ましい。

【 0 0 5 3 】

繊維強化ポリアミド樹脂組成物中のその他の成分の含有量は、0 . 1 質量% ~ 3 0 質量%であることが好ましく、1 質量% ~ 2 0 質量%であることが特に好ましい。

【 0 0 5 4 】

[ 繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法 ]

繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法は、所望の繊維強化ポリアミド樹脂組成物が得られる方法であれば特に限定されない。繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法としては、以下の繊維強化ポリアミド樹脂組成物の第 1 の製造方法 ~ 第 3 の製造方法が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

(製造方法 1)

繊維強化ポリアミド樹脂組成物の第 1 の製造方法 (製造方法 1) は、以下の工程：

( 1 A ) アセチル化セルロース系繊維含有材料を解繊して、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) を得る工程と、

( 1 B ) ポリアミド 6 ( A ) と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 ( B ) とを、一般式 ( 1 ) で示されるアミド化合物 ( C ) の存在下で熔融混練して、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得る工程と

を含む。

【 0 0 5 6 】

工程 ( 1 A ) における、アセチル化セルロース系繊維含有材料、マイクロフィブリル化の方法は、前記したとおりである。また、工程 ( 1 B ) における、熔融混練は、後述するとおりである。

【 0 0 5 7 】

(製造方法 2)

繊維強化ポリアミド樹脂組成物の第 2 の製造方法 (製造方法 2) は、以下の工程：

( 2 A ) 非修飾セルロース系繊維含有材料をアセチル化して、アセチル化セルロース系繊維含有材料を得る工程と、

( 2 B ) ポリアミド 6 ( A ) と、アセチル化セルロース系繊維含有材料とを、一般式 ( 1 ) で示されるアミド化合物 ( C ) の存在下で熔融混練して、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得る工程と

を含む。

【 0 0 5 8 】

製造方法 2 は、アセチル化セルロース系繊維含有材料及びポリアミド 6 ( A ) を一緒に熔融混練する方法である。製造方法 2 では、混練中のせん断応力によりアセチル化セルロース系繊維含有材料のマイクロフィブリル化が進行する。工程 ( 2 A ) における、アセチル化の方法は、前記したとおりである。また、工程 ( 2 B ) における、熔融混練は、後述するとおりである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 9 】

(製造方法3)

繊維強化ポリアミド樹脂組成物の第3の製造方法(製造方法3)は、以下の工程を含む。

(3A)ポリアミド6(A)と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)とを、一般式(1)で示されるアミド化合物(C)の存在下で熔融混練するか、ポリアミド6(A)と、アセチル化セルロース系繊維含有材料とを、一般式(1)で示されるアミド化合物(C)の存在下で熔融混練して、マスターバッチを得る工程(マスターバッチ混練工程)と、

(3B)前記マスターバッチと更なる成分(A)とを熔融混練して繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得る工程(希釈混練工程)とを含む。

10

## 【 0 0 6 0 】

製造方法3は、いわゆるマスターバッチ法である。即ち、製造方法1及び製造方法2において、繊維強化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。このようにして得られたマスターバッチを更なるポリアミド6(A)によって希釈するように熔融混練する工程(希釈混練工程)により、所望の繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得ることができる。

## 【 0 0 6 1 】

工程(3A)は、工程(1B)及び工程(2B)において、前記したとおりである。

20

## 【 0 0 6 2 】

(熔融混練)

製造方法1及び製造方法2における熔融混練、並びに製造方法3におけるマスターバッチを得る工程における熔融混練は、下記一般式(1)で示されるアミド化合物(C)の存在下で行い、下記一般式(1)で示されるアミド化合物(C)及び水(D)の存在下で行うことが特に好ましい。下記一般式(1)で示されるアミド化合物(C)が存在することで、アセチル化セルロース系繊維含有材料のマイクロフィブリル化がより進行するか、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)の凝集が抑えられることにより、ポリアミド6(A)中にアセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維(B)が良好に分散した、繊維強化ポリアミド樹脂組成物が容易に得られる。

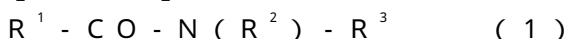
30

## 【 0 0 6 3 】

<一般式(1)で示されるアミド化合物(C)>

一般式(1)で示されるアミド化合物(C)(以下、単に「アミド化合物(C)」ともいう。)は、成分(B)の原料であるアセチル化セルロース系繊維集合体(アセチル化セルロース系パルプ)が、同一の構造式を有するアセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維にマイクロフィブリル化されることを促進する。よって、繊維強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法が、アミド化合物(C)の存在下で行われる場合、成分(B)の原料を効率的にマイクロフィブリル化繊維に解繊することができる。

## 【 0 0 6 4 】



40

[式中、

$R^1$ 及び $R^3$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基であるか、又は、 $R^1$ 及び $R^3$ は、一緒になって、炭素原子数3~11のアルキレン基であり、 $R^2$ は、水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基、又は炭素原子数2~4のアシル基である]

## 【 0 0 6 5 】

<< $R^1$ 及び $R^3$ >>

炭素原子数1~4のアルキル基は、直鎖状又は分岐状であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。炭素原子数1~4のアルキル基は、メチル基、エチル基及びn-プロピル基であることが好ま

50

しい。

【 0 0 6 6 】

炭素原子数 3 ~ 11 のアルキレン基は、直鎖状又は分岐状であり、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。炭素原子数 3 ~ 11 のアルキレン基は、炭素原子数 3 ~ 5 及び炭素原子数 9 ~ 11 のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数 3、5、10 又は 11 のアルキレン基であることが特に好ましい。

【 0 0 6 7 】

< < R<sup>2</sup> > >

炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基は、メチル基であることが好ましい。

10

【 0 0 6 8 】

炭素原子数 2 ~ 4 のアシル基としては、アセチル基及びプロピオニル基等が挙げられる。炭素原子数 2 ~ 4 のアシル基は、アセチル基であることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

< < 好ましい態様 > >

市場から容易に入手できる観点から、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> は、一緒になって、炭素原子数 3 ~ 11 のアルキレン基であり、R<sup>2</sup> は、水素原子である、一般式 ( 1 ) で示されるアミド化合物 ( C ) が好ましい。

20

【 0 0 7 0 】

アミド化合物の具体例として、 $\epsilon$ -カプロラクタム、N - メチル -  $\epsilon$ -カプロラクタム、N - アセチル -  $\epsilon$ -カプロラクタム、ラウロラクタム、 $\epsilon$ -バレロラクタム、N - メチル -  $\epsilon$ -バレロラクタム、ウンデカンラクタム、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、2 - ピロリドン及び N - メチル - 2 - ピロリドン等が挙げられる。アミド化合物は、 $\epsilon$ -カプロラクタム、N - メチル -  $\epsilon$ -カプロラクタム、N - アセチル -  $\epsilon$ -カプロラクタム及びラウロラクタムであることが好ましく、 $\epsilon$ -カプロラクタム及びラウロラクタムであることがより好ましく、 $\epsilon$ -カプロラクタムであることが特に好ましい。

アミド化合物は、1 種又は 2 種以上の混合物であってもよい。

30

【 0 0 7 1 】

( 水 ( D ) )

水 ( D ) は、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維の分散性をより高める成分である。

【 0 0 7 2 】

< 溶融混練の温度 >

溶融混練の温度は、成分 ( A ) に応じて適宜設定することができるが、225 ~ 240 であることが好ましい。溶融混練時の温度が前記範囲であることにより、成分 ( A ) 及び成分 ( B ) を均一に混合することができる。

【 0 0 7 3 】

( 希釈混練 )

工程 ( 3 B ) は、希釈混練工程である。希釈混練における条件は、溶融混練において前記したとおりである。希釈混練は、アミド化合物 ( C ) 及び / 又は水 ( D ) を用いて行ってもよく、用いないで行ってもよい。

40

【 0 0 7 4 】

< 使用量 >

溶融混練における成分 ( A ) 及び成分 ( B ) の使用量は、繊維強化ポリアミド樹脂組成物における各成分の含有量となるような量が挙げられる。

また、製造方法 3 において、マスターバッチを得る場合、成分 ( B ) の使用量は、成分 ( A ) と成分 ( B ) との合計 100 質量部に対して、10 ~ 40 質量部であることが好ま

50

しい。

溶融混練における成分（C）の使用量は、成分（B）の原料が解繊されるか、成分（B）のマイクロフィブリル化が維持される程度であれば特に限定されないが、成分（A）と成分（B）との合計100質量部に対して、10～40質量部であることが好ましい。

溶融混練における成分（D）の使用量は、特に限定されないが、成分（A）と成分（B）との合計100質量部に対して、10～40質量部であることが好ましい。

#### 【0075】

（製造方法により得られる繊維強化ポリアミド樹脂組成物）

製造方法1～製造方法3により、繊維強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド6（A）と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維（B）と、アミド化合物（C）を溶融混練して得られたものであることが好ましい。

10

#### 【0076】

なお、アミド化合物（C）及び水（D）は、溶融混練の温度が高いために、溶融混練において、系外に排出される。具体的には、水（D）は、溶融混練時に水蒸気として溶融混練物から除かれる。また、アミド化合物（C）は、溶融混練時にポリアミド樹脂に組み込まれるか、蒸気として溶融混練物から除かれる。したがって、成分（C）及び成分（D）の存在下で成分（A）及び成分（B）を溶融混練して得られる繊維強化ポリアミド樹脂組成物と、成分（C）及び成分（D）を用いないで成分（A）及び成分（B）を溶融混練して得られる繊維強化ポリアミド樹脂組成物との違いに係る構造又は特性を特定することは非現実的である。

20

#### 【0077】

〔用途〕

繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、成形体に用いることができる。成形体の形状としては、フィルム状、シート状、板状、ペレット状、棒状、粉末状、中空状等が挙げられる。

#### 【0078】

繊維強化ポリアミド樹脂組成物を用いた成形体（繊維強化ポリアミド樹脂組成物からなる成形体）は、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形等の各種公知の成形方法で成形することにより製造することができる。

#### 【0079】

繊維強化ポリアミド樹脂組成物を用いた成形体は、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維のみを含有する繊維強化樹脂組成物を用いた成形体と比べて、軽量で、かつ強度特性に優れる。

30

#### 【0080】

成形体は、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機の内装材、外装材、構造材等；パソコン、テレビ、電話等の電化製品等の筐体、構造材、内部部品等；建築材；等に使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0081】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

#### 【0082】

<評価>

1) 相対粘度：JIS K-6920に準拠し、ポリアミド6（A）1gを96%濃硫酸100mlに溶解させて、25℃にて、相対粘度を測定した。

2) カルボキシ末端基濃度：ポリアミド6（A）をベンジルアルコールに溶解させ、0.05N（規定）の水酸化ナトリウム溶液で滴定して、カルボキシ末端基濃度を測定した。

3) 曲げ強さ及び曲げ弾性率：ISO178に従い、常温下、厚み4mmの試験片を用いて曲げ速度2m/minで試験を行った。5個の試験片（n=5）についての平均値を求めた。

50

4) シャルピー衝撃強度(ノッチ有り): ISO 179 に従い、常温下、ノッチが入った厚み 4 mm の試験片を用いて試験を行った。10 個の試験片 ( $n = 10$ ) についての平均値を求めた。

【0083】

< 使用成分 >

以下の成分を用いた。

ポリアミド 6 (A):

PA 6 - 1 (相対粘度 2.21、カルボキシ末端濃度  $7.50 \times 10^{-5}$  eq/g): ポリアミド 6、製品名「P1011F」宇部興産社製

PA 6 - 2 (相対粘度 2.47、カルボキシ末端濃度  $2.50 \times 10^{-5}$  eq/g): ポリアミド 6、製品名「1013A」宇部興産社製

PA 6 - 3 (相対粘度 2.47、カルボキシ末端濃度  $6.50 \times 10^{-5}$  eq/g): ポリアミド 6、製品名「1013B」宇部興産社製

PA 6 - 4 (相対粘度 2.64、カルボキシ末端濃度  $5.90 \times 10^{-5}$  eq/g): ポリアミド 6、製品名「1015B」宇部興産社製

PA 6 - 5 (相対粘度 2.98、カルボキシ末端濃度  $5.20 \times 10^{-5}$  eq/g): ポリアミド 6、製品名「SF1018A」宇部興産社製

アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 (B):

平均繊維径 35  $\mu$ m のセルロース系繊維を用いて特開 2016 - 176052 に記載の方法に準じて製造した。

DS 0.86 品: アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 (アセチル化度 0.86)

DS 0.66 品: アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 (アセチル化度 0.66)

DS 0.75 品: アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 (アセチル化度 0.75)

アミド化合物 (C): - カプロラクタム

水 (D): イオン交換水

【0084】

< 実施例 1 >

(1) マスターバッチ混練 (MB 混練)

ポリアミド 6 (A) 36.4 質量部と、アセチル化マイクロフィブリル化セルロース系繊維 (B) 18.2 質量部と、アミド化合物 (C) 36.4 質量部と、水 (D) 9.0 質量部とを 90 でブレンドして、混合物 (1) を得た。混合物 (1) を、ZSK 32 Mc 二軸混練機で、230 で熔融混練し、ダイスからストランド状にした後、水冷により冷却固化し、ペレタイザーでカットすることで、繊維強化ポリアミド樹脂組成物用マスターバッチ (MB 1) のペレットを作製した。

(2) 希釈混練

次に、得られた MB 1 のペレット 56.7 質量部とポリアミド 6 (A) 43.3 質量部とをブレンドして混合物 (2) を得た。混合物 (2) を、ZSK 32 Mc 二軸混練機で、230 で熔融混練し、ダイスからストランド状にした後、水冷により冷却固化し、ペレタイザーでカットすることで、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得た。

【0085】

実施例 2 ~ 実施例 8、比較例 1 ~ 比較例 2

表に示す使用量に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得た。

【0086】

結果を表 1 に示す。表 1 において、「ベースナイロンの相対粘度」は、マスターバッチ混練に用いたポリアミド 6 (A) の相対粘度と希釈混練の際に用いたポリアミド 6 (A) の相対粘度との重量に基づく平均値である。また「ベースナイロンのカルボキシ末端濃度

10

20

30

40

50

」は、マスターバッチ混練に用いたポリアミド6（A）のカルボキシ末端濃度と希釈混練の際に用いたポリアミド6（A）のカルボキシ末端濃度との重量に基づく平均値である。  
【0087】

【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	実施例8	比較例1	比較例2	
MB混練	マスターバッチ (MB) 番号	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6	MB7	MB8	MB9	MB10	
	ポリアミド6(A)	PA6-1(相対粘度2.21)					36.4			18.2	66.6	26.7
		PA6-2(相対粘度2.47)	36.4									
		PA6-3(相対粘度2.47)		36.4								
		PA6-4(相対粘度2.64)			36.4							
		PA6-5(相対粘度2.98)				36.4			36.4	18.2		
	アセチル化 マイクロファイブリル化 セルロース系繊維 (B)	DS 0.86	18.2	18.2	18.2	18.2						
		DS 0.66										13.3
		DS 0.75										
		アミド化合物(C)		36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	0.0
水(D)			9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	0.0	33.3
希釈混練	ポリアミド6(A)	PA6-1(相対粘度2.21)								43.33	43.33	
		PA6-2(相対粘度2.47)	43.33				43.33	21.665				
		PA6-3(相対粘度2.47)		43.33								
		PA6-4(相対粘度2.64)			43.33							
		PA6-5(相対粘度2.98)				43.33	43.33		21.665	43.33		
	MB	MB1	56.67									
		MB2		56.67								
		MB3			56.67							
		MB4				56.67						
		MB5					56.67					
MB6						56.67						
MB7							56.67					
MB8								56.67				
MB9									56.67			
MB10										56.67		
ポリアミド 樹脂組成物	ベースナイロンの相対粘度	2.47	2.47	2.64	2.98	2.62	2.56	2.84	2.80	2.21	2.21	
	ベースナイロンの カルボキシル末端濃度	2.50	6.50	5.90	5.20	6.27	6.42	4.47	5.72	7.50	7.50	
	曲げ強さ	155	145	145	154	145	146	141	144	128	132	
	曲げ弾性率	4.8	4.8	4.7	5.0	4.6	4.7	4.6	4.6	4.6	3.9	
物性	シャルピ一衝撃強度	2.3	1.9	2.4	2.3	2.2	2.9	2.9	2.4	1.9	2.3	



表 1 より、実施例のポリアミド樹脂組成物は、耐衝撃性を維持したまま、曲げ強さ及び曲げ弾性率に優れていた。

実施例 1 と実施例 2 との比較によると、ポリアミド 6 ( A ) のカルボキシ末端基濃度が  $3.0 \times 10^{-5}$  eq / g 以下であると、衝撃強度がより高くなり、曲げ強さがより高くなった。

実施例 3 と実施例 4 との比較によると、ポリアミド 6 ( A ) の相対粘度が高くなると、曲げ強さがより高くなった。

比較例 1 は、ポリアミド 6 ( A ) の相対粘度が 2 . 3 未満であるため、曲げ強さ及び曲げ弾性率が劣っていた。

比較例 2 は、アミド化合物及び水の存在下でマスターバッチ混練を行っているが、ポリアミド 6 ( A ) の相対粘度が 2 . 3 未満であるため、曲げ強さ及び曲げ弾性率が劣っていた。

## フロントページの続き

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、委託期間:平成25年9月6日から令和2年2月29日まで、開発項目「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発/研究開発項目2 木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発/高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願)

(73)特許権者 000109635

星光PMC株式会社  
東京都中央区日本橋本町3丁目3番6号

(74)代理人 110001508

弁理士法人 津国

(72)発明者 大石 康介

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

(72)発明者 荒川 誠一

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

(72)発明者 隣 雅也

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

(72)発明者 中川 知之

千葉県市原市五井南海岸8番地1 宇部興産株式会社内

(72)発明者 矢野 浩之

京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内

(72)発明者 仙波 健

京都府京都市下京区中堂寺粟田町91番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内

(72)発明者 北川 和男

京都府京都市下京区中堂寺粟田町91番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内

審査官 堀内 建吾

(56)参考文献 特開2019-006997(JP, A)

特開2017-171944(JP, A)

特開2018-009095(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 77/02

C08J 3/22

C08K 5/3412

C08L 1/12