

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5093834号  
(P5093834)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F 1

C08J 3/12	(2006.01)	C08J 3/12	C F D A
C08L 67/04	(2006.01)	C08L 67/04	Z B P
A61K 8/85	(2006.01)	A61K 8/85	
A61Q 19/00	(2006.01)	A61Q 19/00	
A61Q 5/02	(2006.01)	A61Q 5/02	

請求項の数 12 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2006-19003 (P2006-19003)

(22) 出願日

平成18年1月27日 (2006.1.27)

(65) 公開番号

特開2007-197602 (P2007-197602A)

(43) 公開日

平成19年8月9日 (2007.8.9)

審査請求日

平成21年1月22日 (2009.1.22)

(73) 特許権者 303046314

旭化成ケミカルズ株式会社

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(74) 代理人 100133905

弁理士 石井 良夫

(74) 代理人 100113837

弁理士 吉見 京子

(74) 代理人 100127421

弁理士 後藤 さなえ

(74) 代理人 100090941

弁理士 藤野 清也

(72) 発明者 藤本 克宏

東京都千代田区有楽町1-1-2日比谷三井ビル 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】生分解性樹脂粉体及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

全体の50～100重量%が、結晶化度が30%以上60%以下であるポリ乳酸からなる粉体。

## 【請求項 2】

120～160の温度で熱処理する工程を経て得られることを特徴とする請求項1に記載の粉体。

## 【請求項 3】

ポリ乳酸の50～100重量%がL体である請求項1又は2に記載の粉体。

## 【請求項 4】

ポリ乳酸の重量平均分子量が1万～100万である請求項1～3いずれかに記載の粉体。

## 【請求項 5】

重量平均分子量1000以下の低分子量有機化合物が0～0.5重量%である請求項1～4いずれかに記載の粉体。

## 【請求項 6】

平均粒径が1～1000μmである請求項1～5いずれかに記載の粉体。

## 【請求項 7】

120～160の温度にて1分以上熱処理した樹脂組成物を-40～100の温度にて機械粉碎する請求項1～6いずれかに記載の粉体の製造方法。

**【請求項 8】**

請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の粉体からなるスクラブ剤。

**【請求項 9】**

スクラブ剤を含む身体及び / 又は頭髪清浄用化粧料であって、平均粒径が 50 ~ 300  $\mu\text{m}$  である請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の粉体が該スクラブ剤の 10 ~ 100 重量 % である化粧料。

**【請求項 10】**

請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の粉体を 10 ~ 100 重量 % 含む研磨剤。

**【請求項 11】**

請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の粉体を 1 ~ 99 重量 % 含む塗料。

10

**【請求項 12】**

請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の粉体を 1 ~ 99 重量 % 含むトナー。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は生分解性を有した樹脂粉体及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、生分解性を有し、工業的に生産性良く製造することができ、硬度が高いので、身体や頭髪洗浄用化粧料向けのスクラブ剤を始めとした各種の研磨剤、各種塗料、トナー、薬剤担体向け微粒子などに適した微細な粉体およびその製造法に関する。

**【背景技術】**

20

**【0002】**

樹脂製粉体は身体や頭髪洗浄用化粧料向けのスクラブ剤を始めとした各種の研磨剤、各種塗料、トナー、薬剤担体向け微粒子など様々な分野に用いられている。

**【0003】**

従来、これらの分野には用途・目的に合わせてポリエチレン系、ポリプロピレン系、アクリル系、ウレタン系、ポリエステル系などの樹脂が使用されている。しかしながら、これらの樹脂の大部分は熱や水、光に対して非常に安定である反面、自然界において半永久的に残り続けて生態系に大きな影響を及ぼす恐れがあるため、様々な面で環境破壊を引き起こすことが懸念されている。特に研磨剤は、使用後に水とともに排水として自然界に排出されることが多い為、特にその影響が懸念される。このような背景から、従来の樹脂製粉体と同様に使用でき、しかも使用後は自然界の微生物によって分解され、最終的には水と二酸化炭素になることができる生分解性の樹脂粉体が強く望まれている。

30

**【0004】**

一方、これらの用途に用いるためには、粉体の粒径が大きく異ならず、常温にて適度な硬度を有し、且つ、脆すぎない粉体であり、且つ、工業的に安定して製造できる粉体である必要がある。また、様々な特徴を発現させるために粉体中に無機粒子を始めとした各種の添加剤を入れられることも強く望まれている。しかしながら、セルロールを始めとした一般的な生分解性を有した樹脂は、熱可塑性でないために特殊な化合物を除いて添加剤を入れることが非常に困難である。また、熱可塑性を有した生分解性の樹脂は、柔らかすぎたり、粘り強すぎたりするために一般的な機械粉碎にて粉体を製造しようとした場合、微細な粉体にすることが困難であったり、脆すぎる為に得られる粉体は大粒径のものから微小な粒径のものまでが混在してしまったり、使用中に更に微粉化してしまうために研磨効果などが持続しなかったりしてしまう。

40

**【0005】**

このような問題を解決して生分解性樹脂からなる粉体を得る提案としては、熱可塑性樹脂であるポリ乳酸を有機溶媒に溶解した後、該溶液を水などの貧溶媒に滴下したり、中和・塩化したりすることで微粒子状に析出させて得る提案がある。（例えば、特許文献 1、2 参照）しかしながら、該提案では溶解や析出、乾燥といった多段階の工程を要するためには生産性が悪いだけではなく、不純物を含んだ廃溶媒が多量に発生し、排出すると環境に悪影響を与える可能性が高く、また、再利用するための不純物を取り除く処理には

50

多大な労力が必要になるとともに、この際にも環境に悪影響を与える恐れのある物質が生成してしまう可能性が高い。また、得られる粉体中にはかならず微量の溶媒が残ってしまい、この残留溶媒が最終製品の品質に悪影響を及ぼすおそれもある。

#### 【0006】

有機溶媒を用いない方法としては、溶媒ポリ乳酸系樹脂からなるチップもしくは塊状物を - 50 ~ - 180 の低温に冷却しながら機械粉碎・分級して微細な粉体を得る技術も提案されている（例えば、特許文献3参照）。該技術を用いることにより粉体を製造することは可能になるものの、微細な粉体を製造することは依然として困難である。また、冷却のために液体窒素などを用いるための複雑な設備が必要になったり、工程が追加されるために生産に要する時間が大幅に長くなったりしてしまい、生産性が極度に悪化してしまう。

10

#### 【0007】

このように、これまでの技術では、工業的に生産性良く製造でき、優れた研磨性等の特徴を有し、熱可塑性であり、生分解性を有した微細な樹脂粉体を得ることはできない。

【特許文献1】2000-7789号公報 東邦化学 ポリ乳酸湿式粉碎

【特許文献2】2005-2302号公報 東邦化学 ポリ乳酸湿式粉碎

【特許文献3】2001-288273号公報 東邦化学 ポリ乳酸湿式粉碎

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

20

本発明は、環境に悪影響を与える恐れが少なく、研磨能力や洗浄効果が高く、工業的に生産性良く製造することができる、微細な粉体、及び、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】

#### 【0009】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究した結果、前記課題を達成できることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりのものである。

(1) 全体の50~100重量%が、結晶化度が20%以上60%以下であるポリ乳酸からなる粉体。

30

(2) 100 ~ 160 の温度で熱処理する工程を経て得られることを特徴とする(1)に記載の粉体。

(3) ポリ乳酸の50~100重量%がL体である(1)又は(2)に記載の粉体。

(4) ポリ乳酸の重量平均分子量が1万~100万である(1)~(3)いずれかに記載の粉体。

(5) 重量平均分子量1000以下の低分子量有機化合物が0~0.5重量%である(1)~(4)いずれかに記載の粉体。

(6) 平均粒径が1~1000 μmである(1)~(5)いずれかに記載の粉体。

(7) -40~100 の温度にて機械粉碎する(1)~(6)いずれかに記載の粉体の製造方法。

40

(8) (1)~(6)いずれかに記載の粉体からなるスクラブ剤。

(9) スクラブ剤を含む身体及び/又は頭髪清浄用化粧料であって、平均粒径が50~300 μmである(1)~(5)いずれかに記載の粉体が該スクラブ剤の10~100重量%である化粧料。

(10) (1)~(6)いずれかに記載の粉体を10~100重量%含む研磨剤。

(11) (1)~(6)いずれかに記載の粉体を1~99重量%含む塗料。

(12) (1)~(6)いずれかに記載の粉体を1~99重量%含むトナー。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明の粉体は生分解性を有しているので自然界に排出されても環境に悪影響を与える

50

恐れが少なく、結晶化して硬度が高いので研磨能力や洗浄能力に優れ、生産生良好く工業的に製造可能なので、身体や頭髪を洗浄するための化粧料や、塗料、トナー、薬剤用担体など様々な用途へ有用である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0011】

本発明について、以下具体的に説明していく。

本発明の粉体は、全体の50～100重量%が、結晶化度が30%以上60%以下であるポリ乳酸からなる必要がある。

生分解性を有することで、自然界に排出されても環境に悪影響を与える恐れが少なくなる。ここで生分解性を有した樹脂とは、土壤中の微生物等によって経時に分解することを特徴とする樹脂のことを示す。また、熱可塑性であることより、溶融混練などによって、各種の添加剤を添加することが容易になる。ここで熱可塑性とは、加熱することにより溶融して液体状になることを示す。更に結晶化することで、適度な硬度と粘り強さを兼ね備えさせることができが可能となり、研磨性、耐久性といった品質と、優れた生産性とを両立することが容易になる。10

##### 【0012】

本発明の粉体は、結晶化している熱可塑性の生分解性樹脂以外に各種の有機物質、無機物質を含んでいる場合も含む。この場合も該樹脂の割合が50重量%以上である必要があり、60重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上が更に好ましい。なお、ここでの生分解性樹脂の割合は、溶媒として重水素化THF（テトラヒドロフラン）やHFIP（ヒキサフルオロイソプロパノール）、重水素化クロロホルム等を用いた<sup>1</sup>Hの核磁気共鳴スペクトル（以下「NMR」と略す）による分析により求めることができる。この際、各種の生分解性樹脂オリゴマーは生分解性樹脂の割合の中に含めて計算する。20

##### 【0013】

このような生分解性樹脂の具体的な例としてはポリエステルカーボネート、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネット、ポリブチレンサクシネット、ポリブチレンサクシネットアジピン酸、ポリグリコール酸、及びこれらの共重合体等が挙げられ、このうち、ポリ乳酸を50～100重量%含んでいることが好ましい。ポリ乳酸は生分解性が良好なだけでなく、植物由来原料を用いて製造できるので環境に対する配慮が最も高く、更に、結晶化させた際に適度な硬度と粘り強さを兼ね備えているので、研磨性、耐久性、及び優れた生産性を兼ね備えることが容易になる。ポリ乳酸の割合は70～100重量%であることがより好ましく、80～100重量%であることが更に好ましく、90～100重量%であることが特に好ましい。また、ポリ乳酸はD体とL体の2種類の光学異性体を有するが、このうちL体の割合が50～100重量%であることが好ましい。このような割合とすることで結晶化させることが容易になる。L体の割合は60～100重量%であることがより好ましく、70～100重量%であることが更に好ましく、80～100重量%であることが特に好ましい。30

##### 【0014】

なお、生分解性樹脂には本発明の効果を損なわない範囲で0～50重量%の他の成分を共重合する場合も含む。そのような共重合成分としては、L-乳酸、D-乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、エチレングリコール、1,2-ブロパンジオール、1,3-ブロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペニタメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等のエステル形成性モノマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ40

テトラメチレングリコール及びこれらの共重合体などが挙げられる。他の共重合成分は粉体の生産性や粉体の結晶化特性、熱・機械特性より考えて、30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましく、10重量%以下が更に好ましい。

#### 【0015】

生分解性樹脂は重量平均分子量が1万～100万の範囲であることが好ましい。ここで重量平均分子量はT H F (テトラヒドロフラン) 溶液にてG P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフ) 法にて、標準ポリスチレンに換算して算出した値である。

重量平均分子量を1万以上とすることで樹脂の粘り強さが高まって、耐久性の良好な粉体とすることができます。一方、100万以下とすることで、粉碎性を高めて粒径の小さい粉体を得ることが容易になる。重量平均分子量は3万～80万の範囲がより好ましく、5万～50万の範囲が更に好ましく、10万～30万の範囲が特に好ましい。

#### 【0016】

本発明の粉体に含まれる、生分解性樹脂以外の有機物質としては、環状や線状の生分解性樹脂オリゴマー、生分解性樹脂を構成する成分のモノマー、生分解性樹脂以外の樹脂、及び、各種添加剤が挙げられる。生分解性樹脂以外の樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの熱可塑性ポリエステル、熱硬化性のポリエステル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などの熱可塑性ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリウレタン、シリコン系ポリマー、エボキシ樹脂、アクリル樹脂、セルロース樹脂など、及び、これらの共重合樹脂などが挙げられる。このような樹脂が、一度、繊維やフィルム、ボトルなどに成形された物を回収して得たものであることも、好ましい一つの例である。

#### 【0017】

生分解性樹脂以外の無機物質としては、研磨性を向上したりするためのガラス繊維、カーボン繊維、タルク、マイカ、ワラストナイト、カオリンクレー、炭酸カルシウム、二酸化チタンなどの無機充填剤、二酸化シリカを始めとした光沢や平滑性を制御するための表面調整剤、重合触媒残渣などが挙げられる。また、その他の添加剤としては、有機や無機の染料や顔料、艶消し剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤、整色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、増白剤、不純物の捕捉剤、表面調整材などが挙げられる。

#### 【0018】

本発明の粉体は重量平均分子量1000以下の低分子量有機化合物が0.5重量%以下であることが好ましい。このようにすることにより、スクラップ剤等の人体と接触する用途に用いた際に、皮膚などに悪影響を与える恐れを少なくすることができます。化粧液や塗料に添加した際に、これらの薬液を劣化させたりする恐れが少なくなったりする。このような低分子量有機化合物は0.2重量%以下であることがより好ましく、0.1重量%以下であることが更に好ましく、0.05重量%以下であることが特に好ましく、少なければ少ないほど良い。

#### 【0019】

本発明の粉体は含まれる生分解性樹脂が結晶化している必要がある。ここで結晶化しているとは、広角X線回折によって結晶に由来するピークが観察されることを示す。結晶化していることで、硬度を高くでき、研磨能力、洗浄能力に優れた粒子となりうる。また、結晶化することで粉碎が容易になり、高価で複雑な設備を用いずに生産性良く、低コストにて製造することが容易になる。

#### 【0020】

結晶化の度合いは結晶化度が5%以上であること好ましく、10%以上がより好ましく、20%以上が更に好ましく、30%以上が特に好ましい。結晶化度は高ければ高い程良いが、通常60%程度以下となる。

#### 【0021】

本発明の粉体は、平均粒径が1～1000μmであることが好ましい。平均粒径を1μm以上とすることで、粉体の移送などの取り扱いが容易になったり、スクラップ剤として用

10

20

30

40

50

いた際に優れた研磨効果を発揮し易くなったりする。また、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることでスクラブ剤とした際に皮膚を傷つけることが少なくなったり、優れた研磨効果や洗浄効果を発揮しやすくなったり、塗料などに添加した際に平滑で美しい塗膜を得ることが容易になったりする。平均粒径は $5\sim500\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $10\sim400\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましく、 $50\sim300\text{ }\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。また、塗料などにして美しい塗膜を得るためや、良好な取り扱い性とするためには、粒径が $1\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ の粒子が粉体に含まれる粒子全体の95重量%以上であることが好ましい。

#### 【0022】

粉体の形状は、製造設備の配管等で凝集し難く、容易に移送でき、スクラブ剤としたときに優れた研磨効果や洗浄効果を発揮したり、塗料などに添加したときに均一に塗布しやすくしたりするために、球あるいは立方体に近い形状で、ヒゲ、フィルム状の突起が少ないものが好ましい。10

#### 【0023】

また、取り扱いの容易さという観点からは粉体の安息角が50度以下であることが好ましく、42度以下がより好ましく、40度以下が更に好ましく、38度以下が特に好ましい。このような安息角とすることによりホッパーや容器より抜き出すことが容易になる。

#### 【0024】

次に本発明の粉体の製造方法について説明する。

本発明の粉体は、重合して得た生分解性樹脂組成物、又は重合して得た生分解性樹脂組成物に各種の添加剤を添加した生分解性樹脂組成物を、ストランド状で水中に押出して冷却固化・カットしたペレット状等の固形物とした後、粉碎して得ることができる。20

#### 【0025】

生分解性樹脂組成物は、従来公知の重合方法により得ることができる。例えば、ポリ乳酸樹脂の場合、L-乳酸やD-乳酸等から直接脱水重縮合で製造する方法、乳酸の環状二量体であるLL-ラクチド、DD-ラクチド、LD-ラクチドより開環重合で得る方法、その他エステル交換反応で得る方法などが挙げられる。

#### 【0026】

粉体に必要な添加物は、重合時に添加する方法、重合後に溶融混練などをして添加する方法、或いは、これらを組み合わせる方法などによって添加することができ、添加物の種類や量、要求される性能等により適宜選択することができる。添加剤としては、生分解性樹脂以外の樹脂を始めとした熱により溶融する成分や、高融点あるいは溶融しない樹脂、無機や有機の充填材などの熱により溶融しない成分、顔料、熱安定剤などが挙げられる。溶融混練して各種の添加剤を添加する場合は、重合して得た生分解性樹脂組成物を冷却固化した後、或いは、溶融状態のまま一軸、あるいは二軸の押出機等に各種添加剤とともに投入して行うことができる。30

#### 【0027】

このようにして得られた生分解性樹脂組成物は、ストランド状やシート状で水中に押出して冷却固化・カットした固形物、特にペレット状とすることが、輸送、保管などの組成物の取り扱いや、粉碎を容易にするために好ましい。ペレット状にする場合は一粒当たりの平均重量が $1\sim1000\text{ mg}$ とすることが輸送、保管、粉碎等の取り扱い性が良好となるので好ましい。40

#### 【0028】

生分解性樹脂組成物を粉碎する方法としては、特別な溶剤や設備が不要で、生産性が良好なことより、常温付近の温度にて機械粉碎する方法が好ましいここで常温付近とは、粉碎機の温度を制御する設備を有さない場合、及び、 $-40\sim20$  の冷風や冷媒を用いて設備や固形物を冷却する場合を意味するが、固形物を冷媒などに浸漬する、いわゆる冷凍粉碎のような場合は含まない。このような機械粉碎では摩擦熱により粉碎機の温度が上昇するが、 $150$  以下とすることが好ましく、 $120$  以下とすることがより好ましく、 $100$  以下とすることが更に好ましい。最初にも述べたが、一般的に用いられるP E Tやナイロンと異なって、上記したような常温の機械粉碎にて生産性良く粉碎できるのは生50

分解性樹脂を用いたためであり、本発明の特徴の一つである。

#### 【0029】

粉碎を行う設備としては、公知の粉碎機を用いることができる。例えば、ホソカワミクロン(株)製のACMパルペライザーやターボ工業(株)製のターボミル、日清エンジニアリング(株)製のブレードミルなどの衝撃式微粉碎機やセイシン企業(株)製 ジェットミルなどの気流式微粉碎機などが挙げられるが、本発明においては生分解性樹脂の特性よりせん断力にて粉碎を行う衝撃式微粉碎機が生産性を高くできるので好ましい。

#### 【0030】

ペレットなどの固形物を機械粉碎する際は、結晶化度を10%以上にすることが好ましく、より好ましくは20%以上、更に好ましくは30%以上、特に好ましくは40%以上にしておくことが良い。このようにすることにより微細な粉体を高収率にて得ることが容易となるとともに、粉体粒子のヒゲを少なくすることも容易になる。このような結晶化度は固形物を熱処理することで達成できる。また、このような熱処理は粉体に含まれる低分子量有機化合物の含有量を下げるのにも有効である。

#### 【0031】

固形物の熱処理は、80~160 の温度にて1分以上行うことが好ましい。熱処理の温度は固形物が融着する温度以下であることが望ましく、時間は長くてもかまわないが、生産性を考慮した場合600分以下であることが好ましい。熱処理の温度は100~160 とすることがより好ましく、120~160 とすることが更に好ましい。

#### 【0032】

熱処理時間は5~300分がより好ましく、10~100分が更に好ましい。ただし、樹脂組成物からなる固形物中に数平均分子量1000以下の低分子量有機化合物が多量に含まれている場合は、熱処理時間を長くして該化合物を揮発させることが望ましい。熱処理をする際は、酸素による着色や劣化を抑制するために、窒素、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行うことがより好ましい。

#### 【0033】

粉碎を行った固形物は、続いて分級やろ過を行って粗大な粒子や微細な粒子を取り除き、前記したような平均粒径とすることが好ましい。このような分級やろ過は振動ふるいや空気分級機を用いて行うことができる。

このようにして得られた粉体には、更にヘンシェルミキサー等を用いて他の粉体を混ぜることもできる。混ぜる粉体としては、異なった添加剤の入った生分解性樹脂粉体や、生分解性樹脂以外の樹脂や有機物、無機物からなる粉体が挙げられる。この工程で粉体を混ぜる際には、比重差や量に応じて粉体の大きさを適宜調整することが好ましい。

#### 【0034】

本発明の生分解性樹脂組成物からなる微細な粉体は、身体や頭髪清浄用化粧料向けのスクラブ粒子を始めとして、塗料、トナー、薬剤担体向け微粒子、滑剤など様々な用途へ有用である。

身体及び/又は頭髪清浄用化粧料として界面活性剤を用いることは従来行なわれてきているが、更に強固な汚れを取り除き、しかも皮膚のあれをとどめるために界面活性剤とスクラブ粒子を含有する化粧料が用いられている。本発明の粉体は適度な硬度を有し、且つ、生分解性を有しているので、このような用途に好適である。

#### 【0035】

スクラブ粒子としては、好ましくは平均粒径が10~500 μm、更に好ましくは50~300 μm、より好ましくは100~200 μmの粉体を、好ましくは1~50重量%、より好ましくは5~30重量部、更に好ましくは10~20重量部添加することが好ましい。形状は球あるいは立方体に近い形状で、ヒゲ、フィルム状の突起が少ないものが好ましい。

#### 【0036】

また、このような化粧料に用いる界面活性剤としては陽イオン性界面活性剤や陰イオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤が挙げられるが、このうち

10

20

30

40

50

、ポリオキシプロピレンを親水基として有し、ポリオキシプロピレン又は炭素数15以上の飽和又は不飽和炭素鎖を疎水基として有する非イオン性界面活性剤が環境中での分解しやすさ、使用者に与えるさっぱり感などの観点より最も好ましい。

#### 【0037】

本発明の粉体は研磨材及びその原料としても有用である。

研磨材としては、粉体をそのまま用いる乾式や、水などの液体と共にスラリー状にして用いる湿式、樹脂で固めたり纖維に付着させたりして用いる固体式などのいずれにも用いることができる。

乾式では粉体を圧縮エアーで投射する方法（エアーブラスト法）やモーターの動力で高速回転する翼によって高速で加工物に噴射する方法（ショットブラスト法）にて、素材表面の下地処理、梨地加工、ピーニング、バリ取り、クリーニング、彫刻などに用いる。研磨材としてはさまざまな種類があり、加工物によって最適な研磨材を選定するが、本発明の粉体は上記した特徴を生かして、樹脂成形品、金属ダイカスト品のバリ取り、金属・樹脂成形体の洗浄、汚れ落としを始めとした様々な用途に用いることができる。10

湿式では、水や各種有機溶剤、界面活性剤などと混ぜてスラリー状にして用いることが多いが、本発明の粉体は耐薬品性が高く、且つ、吸湿性及び吸湿による特性変化が少ないので、様々な物質と混ぜて使用することができる。

このような研磨材及びその原料として用いる場合は、本発明の粉体単独、あるいは有機や無機の充填剤を添加したり、他の粉体と混ぜたりすることで、目的に合った研磨力、耐久性などを有した研磨材とすることができます。20

#### 【0038】

粉体の粒径も目的に応じて適宜選択するが、取り扱いの容易さより平均粒径は1～500μmが好ましく、10～250μmがより好ましく、30～150μmが更に好ましい。形状は球あるいは立方体に近い形状で、ヒゲ、フィルム状の突起が少ないものが好ましい。

#### 【0039】

本発明の粉体は、溶剤塗料や熱硬化性粉体塗料、トナーの基材や、柔軟性や艶消し状の外観等を付与する目的の添加剤などとして用いることができる。この場合は平均粒径を好ましくは1～50μm、より好ましくは2～30μm、更に好ましくは5～20μmとすることが良い。このようにすることにより塗膜表面を平滑にして美粧性に優れた塗料を得ることが容易になる。もちろん、表面に凸凹形状を付けるための添加剤として用いることもでき、この場合は要求に応じて適宜平均粒径を選択する必要がある。30

#### 【実施例】

##### 【0040】

本発明を実施例に基づいて説明する。

なお、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した

###### (1) 生分解性樹脂含有率

溶媒として重水素化THFを用いて、<sup>1</sup>H-NMR測定により求めた。測定機はFT-NMR-DPX-400(Bruker社製)を用いた。また、濾過して取り除いた不溶成分は真空乾燥後重量を測定し、生分解性樹脂含有率を求める際に用いた。40

###### (2) 重量平均分子量、低分子量有機物含有量

THF(テトラヒドロフラン)を溶媒としたGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ)法を用いて求めた。測定機にはHLC-8120(東ソー(株)製)を用い、分子量の換算には標準ポリスチレンを用いた。

###### (3) 粒径(平均粒径、粒径分布)

水中に分散させた粉体の粒径(平均粒径、粒径分布)を、レーザー光回折/散乱法を用いた日機装(株)社製マイクロトラックFRA粒度分析計を用いて測定した。

###### (4) 形状

光学顕微鏡にて粉体粒子の形状を観察した。

###### (5) 安息角

10

20

30

40

50

J I S R 9 3 0 1 に準じて測定を行った。

#### (6) 結晶化度

以下の条件にて広角X線回折を行い、得られた回折ピークを定法に従ってピーク分離して結晶と非晶の回折に分離して結晶化度を求めた。

測定装置 : ロータフレックス RU - 200 理学社製

測定方法 : 反射法

X線強度 : 40 kV, 120 mA

X線源 : Cu K 線

スリット間隔 : DS = 0.6, RS = 0.3, SS = 1

【0041】

10

#### [参考例1]

数平均分子量が15万、L体とD体の比率が90:10のポリ乳酸からなる一粒の平均重量が25mg、最長部の長さが3mmの円柱状ペレットを箱型の熱風乾燥機中にて100で80分熱処理を行って結晶化度が20%の熱処理ペレットを得た。

得られた熱処理ペレットを、ターボ工業(株)社製の機械式粉碎機である「ターボミル」と100メッシュの振動ふるいを組み合わせて、粉碎・分級して粉体を得た。粉碎機では粉碎したペレットを100メッシュの振動ふるいによって分級し、ふるいを通過したものは製品とし、通過しなかったものは粉碎機に戻して再度粉碎するようにした。粉碎の際は15の冷風を用いて粉体の温度が100以下となるように冷却した。

主な製造条件及び粉体特性を表1に示す。なお、ペレットと粉体の結晶化度は同じであったので粉体に関してのみ記載することとする。他の実施例、比較例についても同様とする。

得られた粉体は低分子量有機化合物含有率が0.05%以下、生分解性樹脂であるポリ乳酸含有率が99%以上であり、1時間当たりの粉碎量が10kgと多いことから分かるように粉碎性が良く、平均粒径は150μm、且つ、多少のヒゲしか無く、安息角も41度と流動性が良い、優れた粉体であった。また、低分子量化合物の含有率も低い粉体であった。

スクラブ剤として得られた粉体10重量部と、ポリオキシエチレンラウリルエーテル15重量部、ミリスチルジメチルアミンオキシド3重量部、プロピレングリコール5重量部、ラノリン0.5重量部、カルボキシビニルポリマー0.2重量部、トリエタノールアミン0.1重量部、水66重量部を混合して手指洗浄用化粧料を作成した。得られた化粧料は皮膚の荒れが少なく、優れた洗浄性、優れた使用触感を有した、優れたものであった。

【0042】

30

#### [参考例2、実施例3、参考例4]

表1に記載した条件を変えた以外は参考例1と同様にして粉体を得た。主な製造条件及び粉体特性を表1に示す。

参考例2では50メッシュのふるいを用いたところ、粒径が大きくなつたものの、1時間当たりの粉碎量が上がり、また安息角が低いことからわかるように流動性粉碎性の良い粉体が得られた。

実施例3では140にて80分熱処理を行つて得た、結晶化度が40%の熱処理ペレットを用いたところ、粉碎性に優れ、平均粒径が小さく、且つ、流動性に優れた、良好な粉体が得られた。

参考例4では重量平均分子量が30万と重合度の高いポリ乳酸からなるペレットを粉碎に用いたところ、平均粒径がやや大きくなり、粉碎性、流動性がやや低くなつたものの実用上問題無い、良好な粉体が得られた。また、低分子量化合物の含有率も低い粉体であった。

参考例2で得られた粉体を単独で用いて、エポキシ樹脂にてモールドされた半導体素子のリードフレームに付着したバリ取りに用いた。この際、粉体の投射は圧縮空気を用いるエアープラスト方式にて行った。この結果、樹脂でモールドされた半導体素子自体は傷つけずに、リードフレームに付着していたバリのみをきれいに除去することができた。また

40

50

、粉塵がほとんど発生せず素子をほとんど汚すことがなかった。使用した粉体を5回繰り返し使用したが、バリ取り性能、素子の汚染状況に変化はほとんど見られず、優れた耐久性を示した。

#### 【0043】

##### [実施例5]

粉碎機として日清エンジニアリング(株)製のブレードミルを用いた以外は実施例3と同様にして粉体を得た。主な製造条件及び粉体特性を表1に示す。

得られた粉体は平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ と非常に細かく、且つ、ヒゲが無い粉体であった。また、低分子量化合物の含有率も低い粉体であった。

得られた粉体を塗料用シンナーで希釈されたアクリル系塗料に、塗料成分に対して5重量%となるように添加したところ、大きな凸凹が無く均一な艶消し塗装のできる塗料が得られた。

#### 【0044】

##### [参考例6]

参考例1と同じポリ乳酸70重量部と大成化光(株)社製の加工チタンI-131E 30重量部とを2軸押出機(東芝機械(株)製:TEM58)に投入して、スクリュー回転数300 rpm、シリンダー温度240、押出速度150 Kg/h (滞留時間1分)、減圧度0.04 MPaにて溶融混練を行った。混練したポリマーはストランド状にして水中に押出した後に冷却固化、カッティングを行い、一粒の平均重量が30mg、最長部の長さが3mmの円柱状ペレットを得た。

得られたペレットを参考例1と同様にして熱処理、粉碎して粉体を得た。主な製造条件及び粉体特性を表1に示す。

得られた粉体は粉碎性に優れ、平均粒径が小さく、且つ、流動性に優れた、良好な粉体であった。また、低分子量化合物の含有率も低い粉体であった。

#### 【0045】

##### [実施例7]

参考例1で用いたポリ乳酸80重量部と重量平均分子量10万のポリトリメチレンテレフタレート20重量部をそれぞれ用いて、表1に示した条件以外は、参考例1と同様にして粉体を得た。主な製造条件及び粉体特性を表1に示す。

得られた粉体はいずれの場合も、粒径が細かく、且つ、ヒゲが少なく、流動性の悪くない粉体であった。また、低分子量化合物の含有率も低い粉体であった。

#### 【0046】

##### [実施例8、9]

実施例8では数平均分子量が0.5万、L体とD体の比率が90:10のポリ乳酸を、実施例9では数平均分子量が90万、L体とD体の比率が90:10のポリ乳酸を用いた以外は実施例3と同様にして粉体を得た。主な製造条件及び粉体特性を表1に示す。

実施例8では分子量が小さいために、微細な粉が多く発生するものの、粉碎は容易であった。得られた粉体は、低分子量有機化合物含有率が5%であり、また微細な粉体のために流動性が多少悪化し洗浄性も多少劣ると思われるが、用途を限定すれば使用可能なレベルと考えられる。

実施例9は分子量が大きいために樹脂が粘り強くなって、粉碎性が落ち、ヒゲが観察されるようになるものの、用途を限定すれば使用可能なレベルであった。

##### [比較例1]

樹脂組成物の熱処理を行わなかった以外は参考例1と同様にして粉体を得ようとした。しかしながら、粉碎開始後、10~30分程度で振動ふるいの目がつまってしまい連続して粉体を製造することができなかった。目がつまるまでに得られた粉体を調べたところ、ヒゲ状の突起だらけの粉体で流動性が無いものであった。

#### 【0047】

【表1】

	主原料	樹脂組成物			熱処理		粉碎・分級		粉碎能力			粉体特性	
		Mw	L-Mw	含有率	温度℃	時間分	粉碎機種類	ふるいメッシュ	粉碎量kg/h	平均粒径μm	結晶化度%	ヒゲの有無	安息角
参考例1	PLA	≤0.05	≥99	100	80	TM	100	20	150	20	△	41	
参考例2	PLA	≤0.05	≥99	100	80	TM	50	40	240	20	△	38	
実施例3	PLA	≤0.05	≥99	140	80	TM	100	30	120	40	○	36	
参考例4	PLA	≤0.05	≥99	110	20	TM	100	15	150	25	△	41	
実施例5	PLA	≤0.05	≥99	140	80	BM	-	5	20	40	○	45	
参考例6	PLA/MF	≤0.05	70	100	80	TM	100	40	100	20	○	38	
実施例7	PLA/PTT	≤0.05	80	140	80	TM	100	40	120	40	○	37	
実施例8	PLA	0.5万	5	≥99	140	80	TM	100	100	50	40	○	47
実施例9	PLA	90万	≤0.05	≥99	140	80	TM	100	5	120	40	△	43
比較例1	PLA	15万	≤0.05	≥99	-	-	TM	100	-	-	0	×	-

PLA : ポリ乳酸 MF : 加工チタンI-131E PTT : ポリトリメチレンテレフタレート

Mw : 主原料の数平均分子量

L-Mw : 分子量1000以下の低分子量有機化合物含有率

含有率 : 生分解性樹脂の含有率

粉碎機 : TM:ターボミル、BM:ブレードミル

ヒゲの有無 : ○ : ヒゲがほとんど観察されない、△ : ヒゲが所々観察された、× : ヒゲが多量に観察された

表1中で実施例1、2、4、6及び参考例3、5は欠番である。

**【産業上の利用可能性】****【0048】**

本発明は生分解性樹脂組成物からなる微細な粉体に関するものであり、更に詳しくは、工業的に製造することができ、粒径が小さく、研磨材や粉体塗料を初めとした各種塗料、及びこれらの添加剤に適した生分解性樹脂組成物からなる微細な粉体およびその製造法を提供するものである。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12
G 0 3 G 9/08 (2006.01)	G 0 3 G 9/08
C 0 8 L 101/16 (2006.01)	C 0 8 L 101/16

(72)発明者 小林 明生  
東京都千代田区有楽町1 - 1 - 2日比谷三井ビル 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開2004-026788(JP,A)  
特開2001-288273(JP,A)  
特開平07-120975(JP,A)  
特許第2961902(JP,B2)  
特開2003-039428(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J	3 / 1 2 - 3 / 1 6
A 6 1 K	8 / 8 5
A 6 1 Q	5 / 0 2
A 6 1 Q	1 9 / 0 0
C 0 8 L	6 7 / 0 4
C 0 9 D	7 / 1 2
C 0 9 D	2 0 1 / 0 0
G 0 3 G	9 / 0 8
C 0 8 L	1 0 1 / 1 6