(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119948084 A
(43)申请公布日 2025.05.06

(21)申请号 202380066506.X
(22)申请日 2023.09.08
(30)优先权数据
2022-152921 2022.09.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/032780 2023.09.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/070577 JA 2024.04.04
(71)申请人 株式会社钟化
地址 日本大阪府
(72)发明人 安成龙辉
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 沈雪
(51)Int.Cl.
C08J 3/12(2006.01)
B29B 9/08(2006.01)
B29K 67/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

造粒体及其制造方法

(57)摘要

提供一种堆积密度高、流动性高且包含脂肪族聚酯的造粒体。通过下述包含脂肪族聚酯的造粒体的制造方法来解决上述问题，该方法包括：对包含脂肪族聚酯、并且堆积密度为0.30g/cm^3~0.50g/cm^{3}的粉体进行压缩造粒的工序。

CN 119948084 A

1.一种造粒体的制造方法,所述造粒体包含脂肪族聚酯,该方法包括:

对包含脂肪族聚酯、且堆积密度为0.30g/cm^3~0.50g/cm^3的粉体进行压缩造粒的工序。

2.根据权利要求1所述的造粒体的制造方法,其中,

所述压缩造粒工序在50℃以下进行。

3.根据权利要求1所述的造粒体的制造方法,其中,

所述压缩造粒工序使用对辊挤压型造粒机而实施。

4.根据权利要求1所述的造粒体的制造方法,其中,

在所述压缩造粒工序中,压缩时的压力为10kN~60kN。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的造粒体的制造方法,其中,

所述脂肪族聚酯为聚(3-羟基烷酸酯)。

6.根据权利要求5所述的造粒体的制造方法,其中,

所述脂肪族聚酯为选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基丙酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯)以及聚(3-羟基丁酸酯-共聚-4-羟基丁酸酯)中的1种以上。

7.一种造粒体,其包含脂肪族聚酯,所述造粒体的堆积密度超过0.50g/cm^3且为0.70g/cm^3以下,并且脂肪族聚酯的含量为90重量%以上。

8.根据权利要求7所述的造粒体,其中,

所述脂肪族聚酯为聚(3-羟基烷酸酯)。

9.根据权利要求8所述的造粒体,其中,

所述脂肪族聚酯为选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基丙酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯)以及聚(3-羟基丁酸酯-共聚-4-羟基丁酸酯)中的1种以上。

10.根据权利要求7~9中任一项所述的造粒体,其中值粒径为0.5mm~4.0mm。

11.根据权利要求7~9中任一项所述的造粒体,其硬度为5kgf~35kgf。

12.根据权利要求7~9中任一项所述的造粒体,其含水率为5%以下。

造粒体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及造粒体及其制造方法。

背景技术

[0002] 聚羟基烷酸(PHA)等生物降解性树脂具有生物降解性,因此正在被利用于各种用途。例如,PHA在使用时作为干燥的粉体等而供于运输、加工。以往已经开发了通过对PHA悬浮液进行喷雾干燥而制造PHA粉体的方法(例如,专利文献1)。

[0003] 然而,已知一种用于制备塑料组合物的方法,所述塑料组合物包含至少1种聚酯、具有聚酯分解活性的生物学实体和至少1种耐酸填料,其中,以塑料组合物的总重量为基准,生物学实体占不足11%(重量计),作为混合工序,在聚酯部分或整体处于熔融状态的温度、和/或在挤出机、优选为双螺杆挤出机、更优选为同向旋转式双螺杆挤出机中进行(例如,专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2018/070492号说明书

[0007] 专利文献2:日本特开2021-119240号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 但是,专利文献1所述的通过喷雾干燥而得到的PHA粉体的堆积密度低,存在流动性变差的情况,因此存在改善的余地。

[0010] 另外,专利文献2所述的技术是使用挤出机而进行混合的技术,因此存在脂肪族聚酯的分子量下降等问题。

[0011] 本发明的一个方式的目的在于:提供一种堆积密度高、流动性高且包含脂肪族聚酯的造粒体。

[0012] 解决问题的方法

[0013] 为了解决上述问题,本发明人等进行了潜心研究。结果首次发现:通过包含下述工序,可以制造堆积密度和流动性高的脂肪族聚酯,从而完成了本发明,所述工序为对包含脂肪族聚酯且堆积密度在特定范围内的粉体进行压缩造粒的工序。

[0014] 因此,本发明的一个方式包含对堆积密度为0.30g/cm^3~0.50g/cm^3且包含脂肪族聚酯的粉体进行压缩造粒的工序,包含脂肪族聚酯的造粒体的制造方法(以下,将“本发明的一个实施方式的包含脂肪族聚酯的造粒体的制造方法”称为“本制造方法”。)。

[0015] 另外,本发明的另一个方式为一种造粒体,其堆积密度超过0.50g/cm^3且为0.70g/cm^3以下,并且脂肪族聚酯的含量为90重量%以上(以下称为“本造粒体”。)。

[0016] 发明的效果

[0017] 根据本发明的一个方式,可以提供一种造粒体,该造粒体包含堆积密度高、流动性

高的脂肪族聚酯。

具体实施方式

[0018] 关于本发明的实施的一个方式,以下进行详细地说明。需要说明的是,在本说明书中只要没有特殊记载,表示数值范围的“A~B”意味着“A以上且B以下”。另外,本说明书中记载的全部文献,都在本说明书中作为参考文献而援用。

[0019] 〔1.本发明的概要〕

[0020] 通过如专利文献1所记载的喷雾干燥等而得到的PHA粉体通过后述复合工序等而进行造粒。通过对PHA粉体进行造粒,在供给于成型机时操作性提高,由于表观堆积密度的增高,运输性提高。然而,本发明人等发现:在专利文献1所记载的以往的方法中,所得到的PHA粉体的堆积密度低,因此PHA粉体的流动性降低,产生在上述复合工序等中生产效率下降这一问题。另外,当PHA粉体的流动性降低时,也会产生粉体的运输性变差的问题。

[0021] 另外,本发明人等发现:就专利文献2所记载的使用挤出机的技术而言,在使用了流动性差的脂肪族聚酯的情况下,难以放入挤出机内,产生生产速度下降这一问题。此外,还发现:为了提高生产速度而使挤出机的螺杆转速增加时,由于温度过量升高,因此脂肪族聚酯发生热分解,产生分子量降低这一问题。特别是,由于上述PHA的熔点和分解温度接近,因此在为了提高流动性而加热时,分子量容易降低。

[0022] 因此,本发明人等为了解决上述问题,进行了潜心研究,结果成功得到了以下见解。

[0023] ·通过对包含脂肪族聚酯的堆积密度低的粉体进行压缩造粒,可以得到高堆积密度、流动性优异的造粒体。

[0024] ·根据本制造方法所得到的造粒体的堆积密度高,因此运输性也优异。

[0025] ·根据本制造方法,可以不使用粘合剂而制造包含脂肪族聚酯的造粒体。

[0026] ·根据本制造方法,不需要在压缩造粒时使用增塑剂等,因此杂质变少,可以得到脂肪族聚酯的含量高的造粒体。

[0027] 特别地,对包含堆积密度低的脂肪族聚酯的粉体进行压缩造粒,从而得到堆积密度高的造粒体的技术思想是前所未有的,本发明非常优异。根据本制造方法而得到的本造粒体的堆积密度高、流动性也优异,可以有利地作为包含脂肪族聚酯的造粒体原料而使用。

[0028] 在本说明书中,“粉体”意味着中值粒径低于0.5mm,“造粒体”是指对粉体进行造粒而成的粒子,特别是意味着中值粒径为0.5mm~10.0mm。

[0029] 根据如上所述的方案,可以高效地制造塑料制品,由此,可以对例如目标12“确保可持续消费和生产模式”、目标14“保护和可持续利用海洋及海洋资源以促进可持续发展”等可持续发展目标(SDGs)的实现有所贡献。以下,对本制造方法的方案进行详细说明。

[0030] 〔2.脂肪族聚酯造粒体的制造方法〕

[0031] 本制造方法包括:对堆积密度为0.30g/cm^3~0.50g/cm^{3}且包含脂肪族聚酯的粉体进行压缩造粒的工序。通过具有上述构成,本制造方法可以得到堆积密度高、流动性优异的脂肪族聚酯造粒体。

[0032] (2-1.包含脂肪族聚酯的粉体)

[0033] 在本制造方法中的包含脂肪族聚酯的粉体的堆积密度为0.30g/cm^3~0.50g/cm^3。上

述粉体的堆积密度优选为0.32g/cm^3~0.48g/cm^3、更优选为0.34g/cm^3~0.46g/cm^3、进一步优选为0.36g/cm^3~0.44g/cm^3。就本制造方法而言,通过使用包含堆积密度为上述范围的脂肪族聚酯的粉体,可以得到堆积密度高、流动性优异的脂肪族聚酯造粒体。在本说明书中,上述堆积密度为通过后述的实施例中所记载的方法而测定的值。

[0034] 上述粉体包含脂肪族聚酯。作为脂肪族聚酯,没有特别限定,例如,可以举出:聚(3-羟基烷酸酯)(以下也简称"P3HA"。)、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚己二酸丁二酸丁二醇酯、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯、聚丁二酸对苯二甲酸丁二醇酯、聚己内酯等。其中,从工业上的生产性的观点考虑,脂肪族聚酯优选为P3HA。上述粉体可以包含1种上述脂肪族聚酯,也可以包含2种以上。

[0035] 在该脂肪族聚酯100重量%中,上述粉体中所含的脂肪族聚酯优选包含 P3HA50重量%以上、更优选包含60重量%以上、更优选包含70重量%以上、更优选包含80重量%以上、进一步优选包含90重量%以上、更进一步优选包含95重量%以上。在该脂肪族聚酯100重量%中,上述粉体中所含的脂肪族聚酯特别优选包含P3HA 100重量%。

[0036] 上述粉体的中值粒径优选为60~200μm、更优选为80~180μm、进一步优选为100~170μm。上述粉体的黄度(YI)优选为40以下、更优选为35以下、进一步优选为30以下。需要说明的是,YI越低黄度越低,下限值没有特别限定,例如可以为5以上。上述粉体的热稳定性优选为70~100%、更优选为75~95%、进一步优选为77~85%。这些中值粒径、YI、热稳定性可以通过后述的实施例中记载的方法而进行测定。

[0037] 本制造方法中的包含脂肪族聚酯的粉体优选包含脂肪族聚酯90重量%以上、更优选包含95重量%以上、进一步优选包含97重量%以上、最优选包含99重量%以上。上述粉体中的脂肪族聚酯的含量的上限没有特别限定,例如,可以为100重量%以下、也可以为100重量%。

[0038] 上述粉体中所含的脂肪族聚酯的熔点优选为50~200℃、更优选为60~180℃、进一步优选为70~170℃、特别优选为80~160℃。当脂肪族聚酯的熔点在上述范围内时,可以在压缩造粒时使粉体熔融粘接而无需加热,因此可以减少后述的粘合剂的使用量。

[0039] 在本发明的一个实施方式中,包含脂肪族聚酯的粉体不包含粘合剂。本制造方法通过包含对含有脂肪族聚酯的粉体进行压缩造粒的工序,可以不使用粘合剂而制造包含脂肪族聚酯的造粒体。在本说明书中,"粘合剂"是指使增塑剂、纤维素、水等脂肪族聚酯彼此粘接、或者促进其粘接的物质。另外,在本说明书中,包含脂肪族聚酯的粉体"不包含粘合剂"意味着包含脂肪族聚酯的粉体完全不包含粘合剂,也意味着实质上不包含粘合剂的情况。包含脂肪族聚酯的粉体"实质上不包含粘合剂"意味着,相对于包含脂肪族聚酯的粉体100重量%,例如,包含粘合剂1重量%以下、更优选包含0.1重量%以下、进一步优选包含0.01重量%。粘合剂的含量越少,越能够降低制造成本。

[0040] 以下,举出聚(3-羟基烷酸酯)作为脂肪族聚酯的一例,对本制造方法的一个方式进行详细地说明,包括制造包含脂肪族聚酯的粉末的方法。

[0041] <P3HA>

[0042] 本制造方法的P3HA是具有以3-羟基烷酸酯单元作为结构单元(单体单元)的聚合物。在本说明书中,有时也将"3-羟基烷酸酯"简称为"3HA"。作为P3HA,具体而言,优选包含下述通式(1)所示的重复单元的聚合物:

[0043] [-CHR-CH_2-CO-O-]···(1)。

[0044] 在通式(1)中,R表示C_nH_{2n+1}所示的烷基,n表示1~15的整数。作为R,可以举出:例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基等直链或支链状的烷基。作为n优选为1~10、更优选为1~8。

[0045] 更详细而言,作为PHA,可以举出:例如聚(3-羟基丁酸酯)(P3HB)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基丙酸酯)(P3HB3HP)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)(P3HB3HH)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯)(P3HB3HV)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-4-羟基丁酸酯)(P3HB4HB)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基辛酸酯)(P3HB3HO)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基十八烷酸酯)(P3HB3HOD)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基癸酸酯)(P3HB3HD)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)(P3HB3HV3HH)等。其中,从工业上容易生产的角度考虑,优选为P3HB、P3HB3HH、P3HB3HV、P3HB4HB、P3HB3HP。

[0046] 另外,通过改变重复单元的组成比,使熔点、结晶度变化,作为结果,可以使杨氏模量、耐热性等物性发生变化,并且,可以赋予聚丙烯和聚乙烯之间的物性、以及为容易如上述那样以工业规模生产的、物性上有用的塑料,从上述观点考虑,更优选作为3-羟基丁酸和3-羟基己酸的共聚物的P3HB3HH。

[0047] 更具体而言,P3HA是具有3-羟基丁酸酯单元和共聚单体单元的共聚物,共聚物的全部重复单元100摩尔%中3HB单元和共聚单体单元的比率(3HB单元/共聚单体单元)优选为70/30(mol%/mol%)~99/1(mol%/mol%)、更优选为75/25(mol%/mol%)~97/3(mol%/mol%)、进一步优选为80/20(mol%/mol%)~95/5(mol%/mol%)。

[0048] 具有这样的各单体单元的比率的P3HA可以按照本领域技术人员公知的方法、例如国际公开第2009/145164号所记载的方法而制作。P3HA中各单体单元的比率(即,上述(3HB单元/共聚单体单元))可以通过实施例中记载的方法而求出。

[0049] <包含P3HA的粉末的制造方法>

[0050] 在本发明的一个实施方式中,包含P3HA的粉末(以下,有时简称"P3HA粉末"。)的制造方法没有特别限定,可以为基于化学合成的制造方法、也可以为基于微生物的制造方法。其中,优选基于微生物的制造方法。关于P3HA粉末的基于微生物的制造方法,可以使用公知的方法,优选包含培养工序、纯化工序、干燥工序。

[0051] 在培养工序中培养生产P3HA的微生物的方法没有特别限定,例如,可以使用记载于国际公开第2019/142717号的方法。

[0052] 生产P3HA的微生物只要是在细胞内可以生成PHA的微生物即可,没有特别限定。例如,可以使用从天然分离的微生物及保藏于菌株的保藏机构(例如,IFO、ATCC等)的微生物、或者能够由它们制备的突变体及转化体等。例如,作为生成PHA的一例的P3HB的菌体,最早为1925年发现的Bacillus megaterium,其他还可以举出:钩虫贪铜菌(Cupriavidus necator)(旧分类:Alcaligenes eutrophus、Ralstonia eutropha)、Alcaligenes latus等天然微生物。已知PHA在这些微生物的菌体内积蓄。

[0053] 另外,作为PHA的一例的生成羟基丁酸酯和其他的羟基烷酸酯的共聚物的菌体,可以举出:作为P3HB3HV和P3HB3HH生产菌的豚鼠气单孢菌(Aeromonas caviae)、P3HB4HB生产菌的真养产碱杆菌(Alcaligenes eutrophus)等。特别是,关于P3HB3HH,为了提高P3HB3HH的生产性,更优选导入了PHA合成酶组的基因的真养产碱杆菌AC32株, FERM BP-6038

(Alcaligenes eutrophus AC32, FERM BP-6038) (T.Fukui, Y.Doi, J.Bateriol., 179, p4821-4830(1997))等。另外,除了上述以外,根据所希望生产的PHA,也可以使用导入了各种PHA合成相关基因的基因重组微生物。

[0054] 在纯化工序中对通过微生物培养而得到的P3HA进行纯化的方法没有特别限定,可以应用公知的物理处理、和/或化学处理、和/或生物处理,例如,优选应用国际公开第2010/067543号所记载的纯化方法。

[0055] 在干燥工序中对通过微生物培养、纯化而得到的P3HA进行干燥的方法没有特别限定,可以应用喷雾干燥、流化床干燥、气流干燥、旋转干燥、振动干燥、带式干燥、板式干燥等,例如,优选可以应用国际公开2018/070492号所记载的干燥方法。

[0056] 作为喷雾干燥的方法,例如,可以举出将包含P3HA的水性悬浮液(以下也简称“P3HA水性悬浮液”。)以微小液滴的状态供给于干燥机内,在该干燥机内与热风接触的同时进行干燥的方法。将P3HA水性悬浮液以微小液滴的状态供给于干燥机内的方法(雾化器)没有特别限定,可以举出使用旋转盘的方法、使用喷嘴的方法等公知的方法。在干燥机内的液滴和热风的接触方式没有特别限定,可以举出:并流式、逆流式、将它们组合使用的方式等。

[0057] 上述喷雾干燥时的干燥温度只要是能够从P3HA水性悬浮液的液滴中除去大部分水性介质的温度即可,可以以如下条件进行适当设定:能够使其干燥至目标含水率,并且尽量避免品质变差(分子量降低、色调降低)、熔融的条件。另外,关于干燥机内的热风的风量,例如可以根据干燥机的大小等而进行适当地设定。

[0058] P3HA粉末的制造方法也可以包含在上述喷雾干燥后使所得到的P3HA进一步干燥的工序。另外,P3HA的制造方法中也可以包含其他工序(例如,向P3HA水性悬浮液中添加各种添加物的工序等)。

[0059] (2-2. 压缩造粒工序)

[0060] 本制造方法包含对上述包含脂肪族聚酯的粉体进行压缩造粒的工序(以下也记载为“压缩造粒工序”)。通过对上述粉体进行压缩造粒,可以得到堆积密度高、流动性优异的包含脂肪族聚酯的造粒体。由于所述造粒体的流动性提高,不易发生供给于装置的原料(在本制造方法中为包含脂肪族聚酯的粉体)被已经供给的原料推回去、即被称为“进料堵塞(feed neck)”的现象,制品的制造效率提高。另外,通过压缩造粒工序,即使在上述粉体不包含上述粘合剂的情况下也可以进行造粒,因此可以减少制造成本。

[0061] 作为通过压缩造粒工序而得到堆积密度高的包含脂肪族聚酯的造粒体的理由,本发明人等推断是因上述压缩造粒工序中产生的热(摩擦热)而导致脂肪族聚酯彼此熔融粘接从而固态化。像这样,根据本制造方法,可以不加热而使粉体固态化,因此不需要使用上述粘合剂。由此,具有可以减少制造成本的优点。

[0062] 上述压缩造粒工序中,压缩时的压力优选为10kN~60kN、更优选为15kN~50kN、进一步优选为17kN~47kN。当压力为10kN以上时,可以使上述粉体充分地熔融粘接。另外,当压力为60kN以下时,造粒机不易发生扭矩超限,并且可以防止原料完全熔融。

[0063] 就本制造方法而言,在上述压缩造粒工序中可以不进行加热而制造堆积密度高的造粒体。因此,就本发明的一个实施方式而言,上述压缩造粒工序优选在50℃以下进行、更优选在40℃以下、进一步优选在30℃以下进行。另外,温度下限没有特别限定,可以为例如0℃以上。通过在上述温度范围内进行上述压缩造粒工序,脂肪族聚酯不易发生热分解,因此

可以抑制脂肪族聚酯的分子量下降。

[0064] 压缩造粒工序中的原料的温度没有特别限定。原料的温度可以为例如0~100℃。另外,原料可以是加热的、也可以是非加热的。即,本制造方法中无论原料的温度如何都可以进行粉体的造粒。从难以发生脂肪族聚酯的热分解的观点考虑,优选不加热原料。

[0065] 就本制造方法而言,压缩造粒的方法没有特别限定,可以使用例如公知的压缩造粒装置而进行。压缩造粒装置的种类没有特别限定,可以举出:例如板状型、片料型、对辊挤压型(ブリケット型)、紧压型(コンパクティング型)、螺杆挤出型、辊足挤压型(a roll foot extrusion type)、桨叶挤出型、移动模型、活塞挤出型等。其中,从兼顾包含脂肪族聚酯的造粒体的品质和生产性的观点考虑,优选对辊挤压型造粒机。作为对辊挤压型造粒机,可以使用对辊挤压机(Briquette Machine,HOSOKAWA MICRON公司制)、Briketta(注册商标)BSS型(新东工业制)、BM-2型(京阪)等。

[0066] 向上述压缩造粒装置中供给作为原料的上述粉体的方法没有特别限定,例如可以将上述粉体储存在料斗中,并通过料斗附带的输送带直接供给于造粒装置;或者通过带式运输机、斗式运输机等从料斗输送带供给于压缩造粒装置。

[0067] 在对辊挤压型的压缩造粒装置中,通过螺杆对供给的上述粉体进行纵向挤压,并通过使用一对辊从左右压缩压入的粉体来制造造粒体。作为辊的种类,可以举出例如:环形辊(Ring Roll)、分段辊(Segment Roll)、压实型辊(Compact Roll)等。

[0068] 当使用上述对辊挤压型的压缩造粒装置时,辊转速优选为5rpm~20rpm、更优选为7rpm~15rpm、进一步优选为10rpm~14rpm。压缩力优选为10kN~60kN、更优选为15kN~50kN、进一步优选为17kN~47kN。辊支持压优选为3MPa~15MPa、更优选为4MPa~10MPa、进一步优选为4.5MPa~9MPa。

[0069] 上述压缩造粒工序可以分别进行压缩工序、和破碎(造粒)工序。即,可以在将上述粉体压缩后,通过破碎而进行造粒。具体而言,例如可以通过将上述粉体压缩而制造包含脂肪族聚酯的压缩片之后,将该压缩片破碎。

[0070] 就本发明的一个实施方式而言,上述压缩造粒工序可以包含以下工序:

[0071] (a)将堆积密度为0.30g/cm^3~0.50g/cm^{3}的包含脂肪族聚酯的粉体压缩而得到片状脂肪族聚酯的工序;以及

[0072] (b)将通过上述(a)所得到的片状脂肪族聚酯破碎的工序。

[0073] 上述破碎工序的方法只要可以将得到的压缩造粒物破碎即可,没有特别限定,可以通过公知的破碎机而进行。作为可以使用于破碎工序的装置,优选使用例如颚式破碎机、辊式破碎机、转子式破碎机(flake crusher)等各种破碎机;辊磨机、剪磨机、削磨机等各种磨机、以及添加了破碎介质的振动筛等。另外,也可以将这些破碎机组合使用。作为上述转子式破碎机,可以使用例如Feather mill(HOSOKAWA MICRON公司制)、ROTOPLEX(HOSOKAWA MICRON公司制)等。

[0074] 本制造方法可以根据需要进一步包含将得到的造粒体整粒以及分级的工序。使用了整粒机的整粒工序、以及使用了分级机的分级工序可以通过公知的方法而进行。

[0075] 各工序的上述粉体和上述造粒体的运输方法没有限定,可以使用自然落下、传送带运输、空气输送等。例如,将原料通过传送带运输至造粒机后,优选以自然落下的方式向破碎机/整粒机/分级机输送的方法。

[0076] 〔3. 包含脂肪族聚酯的造粒体〕

[0077] 本造粒体的堆积密度超过0.50g/cm^{3}且为0.70g/cm^{3}以下、并且脂肪族聚酯的含量为90重量%以上。本造粒体通过具有上述构成,流动性、运输性等提高。需要说明的是,关于“脂肪族聚酯”,可以适当地援用〔2. 脂肪族聚酯造粒体的制造方法〕中记载的事项。

[0078] 本造粒体的堆积密度超过0.50g/cm^{3}且为0.70g/cm^{3}以下、优选为0.51g/cm^3~0.65g/cm^3、更优选为0.52g/cm^3~0.60g/cm^3、进一步优选为0.53g/cm^3~0.57g/cm^3。当本造粒体的堆积密度在上述范围内时,本造粒体的流动性和运输性优异。

[0079] 本造粒体中的脂肪族聚酯的含量为90重量%以上、优选为95重量%以上、更优选为97重量%以上、进一步优选为99重量%以上。当本造粒体中的脂肪族聚酯的含量在上述范围内时,加工性优异。本造粒体中的脂肪族聚酯的含量的上限没有特别限定,例如可以为100%。

[0080] 本造粒体的中值粒径优选为0.5mm~4.0mm、更优选为0.7mm~3.8mm、进一步优选为1.0mm~3.5mm、特别优选为1.3mm~3.2mm。当本造粒体的中值粒径为0.5mm以上时,本造粒体的流动性增高。另外,当本造粒体的中值粒径为4.0mm以下时,可以抑制配管等中的堵塞,并且在加工时更容易被挤出机等的螺杆咬合,从而可以提高生产性。造粒体的中值粒径可以通过后述的实施例中所记载的方法进行测定。

[0081] 本造粒体的硬度优选为5kgf~35kgf、更优选为7kgf~30kgf、进一步优选为10kgf~25kgf。当本造粒体的硬度为5kgf以上时,可以抑制运输中的破损,因此运输性和流动性增高。另外,当为35kgf以下时,通过螺杆等的破碎变得更加容易,因此加工性优异。造粒体的硬度可以通过后述的实施例中所记载的方法进行测定。

[0082] 本造粒体的含水率优选为5%以下、更优选为1%以下、进一步优选为0.5%以下、特别优选为0.3%以下。含水率越低越好,例如,也可以为0%。当本造粒体的含水率在上述范围内时,得到的造粒体的硬度和流动性增高。

[0083] 本造粒体的黄度(YI)例如优选为40以下、更优选为35以下、进一步优选为30以下。需要说明的是,YI越低黄度越低,下限值没有特别限定,例如,可以为5以上。当本造粒体的YI在上述范围内时,可以得到杂质的混入被抑制在一定量以下的评价,从而可以保证一定的品质。YI可以通过后述实施例所记载的方法而进行测定。

[0084] 本造粒体的热稳定性例如为70%以上、优选为73%以上、更优选为75%以上。当热稳定性在上述范围内时,可以作为热稳定性优异的造粒体原料而使用。热稳定性越高越好,例如可以为100%。

[0085] 在本发明的一个实施方式中,本造粒体通过本制造方法而制造。

[0086] 本造粒体可以利用于纸、膜、片、管、板、棒、容器(例如,瓶容器等)、袋、构件等各种用途。

[0087] 本发明并不限定于上述各实施方式,在权利要求所示的范围内可以进行各种变更,将不同实施方式中分别公开的技术手段进行适当地组合而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围内。

[0088] 即,本发明的一个实施方式如下所述。

[0089] <1>一种造粒体的制造方法,所述造粒体包含脂肪族聚酯,该方法包括:

[0090] 对包含脂肪族聚酯、且堆积密度为0.30g/cm^3~0.50g/cm^{3}的粉体进行压缩造粒的工

序。

[0091] <2>根据<1>所述的造粒体的制造方法,其中,

[0092] 所述压缩造粒工序在50℃以下进行。

[0093] <3>根据<1>或<2>所述的造粒体的制造方法,其中,

[0094] 所述压缩造粒工序使用对辊挤压型造粒机而实施。

[0095] <4>根据<1>~<3>所述的造粒体的制造方法,其中,

[0096] 在所述压缩造粒工序中,压缩时的压力为10kN~60kN。

[0097] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的造粒体的制造方法,其中,

[0098] 所述脂肪族聚酯为聚(3-羟基烷酸酯)。

[0099] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的造粒体的制造方法,其中,

[0100] 所述脂肪族聚酯为选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基丙酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯)以及聚(3-羟基丁酸酯-共聚-4-羟基丁酸酯)中的1种以上。

[0101] <7>一种造粒体,其包含脂肪族聚酯,所述造粒体的堆积密度超过0.50g/cm^3且为0.70g/cm^3以下,并且脂肪族聚酯的含量为90重量%以上。

[0102] <8>根据<7>所述的造粒体,其中,

[0103] 所述脂肪族聚酯为聚(3-羟基烷酸酯)。

[0104] <9>根据<7>或<8>所述的造粒体,其中,

[0105] 所述脂肪族聚酯为选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基丙酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯)以及聚(3-羟基丁酸酯-共聚-4-羟基丁酸酯)中的1种以上。

[0106] <10>根据<7>~<9>中任一项所述的造粒体,其中值粒径为0.5mm~4.0mm。

[0107] <11>根据<7>~<10>中任一项所述的造粒体,其硬度为5kgf~35kgf。

[0108] <12>根据<7>~<11>中任一项所述的造粒体,其含水率为5%以下。

[0109] 实施例

[0110] 以下,基于实施例对本发明进行更详细地说明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0111] 〔测定方法〕

[0112] (含水率)

[0113] 使用加热干燥式水分测定仪(商品名:MS-70,A&D公司制)对脂肪族聚酯粉体和造粒体的含水率进行测定。

[0114] 〔组成比率〕

[0115] 如下所述计算出了脂肪族聚酯粉体中的脂肪族聚酯(共聚物)的3HB单元和共聚单体单元的组成比率(上述(3HB单元/共聚单体单元))。向用于生产脂肪族聚酯粉体而培养的干燥菌体约20mg中添加1ml的硫酸-甲醇混合液(15:85)和1ml的氯仿,并密闭,在100℃下加热140分钟,得到了PHA分解物的甲酯。冷却后,向其中添加0.5ml的去离子水并充分混合后,放置至水层和有机层分离。其后,利用毛细管气相色谱对分离的有机层中的PHA分解物的单体单元组成进行了分析。气相色谱仪使用岛津制作所GC-17A,毛细管柱使用GL Science公司制NEUTRA BOND-1(柱长25m、柱内径0.25mm、液膜厚0.4μm)。使用He作为载气,柱入口压设为100kPa,注入了样品1μl。温度条件为以8℃/分钟的速度升温至初始温度50~200℃,再以

30℃/分钟的速度升温至200~290℃。

[0116] (黄度)

[0117] 依据JIS K 7373,使用色彩色差计(商品名:CM-5,KONICA MINOLTA公司制)对脂肪族聚酯粉体和造粒体的黄度(YI)进行了测定。

[0118] (分子量)

[0119] 脂肪族聚酯粉体和造粒体中的脂肪族聚酯的重均分子量通过以下方法求出:基于凝胶渗透色谱法(GPC)(昭和电工制“Shodex GPC-101”),在柱中使用聚苯乙烯凝胶(昭和电工制“Shodex K-804”),以氯仿为流动相,作为以聚苯乙烯换算时的重均分子量而求出。

[0120] (堆积密度)

[0121] 依据JIS K 7365:1999,使用堆积密度测试仪(商品名:标准型容积比重测定仪,藏特科学器械制)对脂肪族聚酯粉体和造粒体的堆积密度进行了测定。

[0122] (硬度)

[0123] 使用硬度计(商品名:木屋式硬度计,藤原制作所制)对脂肪族聚酯造粒体的硬度进行了测定。

[0124] (脂肪族聚酯粉体的中值粒径)

[0125] 使用激光衍射/散射式粒径分布测定装置LA-950(HORIBA公司制)对脂肪族聚酯粉体的中值粒径进行了测定。向离子交换水20mL中,添加十二烷基硫酸钠0.05g作为表面活性剂,得到了表面活性剂水溶液。接着,在上述表面活性剂水溶液中,添加脂肪族聚酯粉体0.2g作为测定对象,将上述脂肪族聚酯粉体分散于上述表面活性剂水溶液中,得到了测定用的分散液。将制备的分散液导入上述激光衍射/散射式粒径分布测定装置中,进行了测定。

[0126] (造粒体的中值粒径)

[0127] 依据JIS Z 8801-1:2000,使用金属制网筛对脂肪族聚酯造粒体的中值粒径进行了测定。

[0128] (热稳定性)

[0129] 使用小型热压机(商品名:H300-01,AS ONE公司制)对脂肪族聚酯粉体和造粒体的热稳定性进行了测定。在160℃、13MPa下进行20分钟加压,将在加热前后分子量变化的比例作为热稳定性。

[0130] (流动性)

[0131] 用挤出机TEM26SS(东芝机械制)对脂肪族聚酯粉体和造粒体的流动性进行了测定。将一定量的粉体或者造粒体供给于挤出机,测定螺杆的转速直至出现进料堵塞,进一步计算转速所对应的处理量,并进行比较而评价流动性。

[0132] 〔实施例1〕

[0133] (压缩造粒)

[0134] 通过国际公开第2021/085534号的实施例1所记载的方法,得到了具有表1所记载的3HH比率的P3HB3HH粉体(干燥粉体)。将得到的粉体供给于作为具有纵螺杆和2个旋转辊的对辊挤压型造粒机的对辊挤压机(HOSOKAWA MICRON公司制)而进行压缩,得到了压缩片。利用具备纵螺杆和旋转辊的Feather mill(HOSOKAWA MICRON公司制)将得到的压缩片破碎而进行造粒,得到了造粒体。将压缩造粒机的辊转速设为14rpm、压缩力设为40kN、辊支持压

设为9MPa。另外,造粒体的制造在室温(23℃)下进行,原料温度为22℃。造粒体的含水率为0.21%、分子量为42万、堆积密度为0.57、中值粒径为1.8mm、YI为14、硬度为10kgf、热稳定性为85%、P3HB3HH含量为99重量%。

[0135] 〔实施例2〕

[0136] 通过国际公开第2022/091685号的实施例1所记载的方法,得到了具有表1所记载的3HH(共聚单体单元)比率的P3HB3HH粉体(干燥粉体)。将得到的粉体供给于上述对辊挤压机(HOSOKAWA MICRON公司制),得到了压缩片。利用上述Feather mill(HOSOKAWA MICRON公司制)将得到的片破碎,得到了造粒体。将压缩造粒机的辊转速设为10rpm、压缩力设为17kN、辊支持压设为4.5MPa。另外,造粒体的制造在室温(23℃)下进行,原料温度为22℃。造粒体的含水率为0.09%、分子量为65万、堆积密度为0.53、中值粒径为3.2mm、YI为26、硬度为18kgf、热稳定性为77%、P3HB3HH含量为99重量%。

[0137] 〔实施例3〕

[0138] 将菌体的培养方法变更为国际公开第2019/142845号的实施例2所记载的方法,除此之外,通过与实施例1相同的方法,得到了具有表1所记载的3HH比率的P3HB3HH粉体(干燥粉体)。将得到的粉体供给于上述对辊挤压机(HOSOKAWA MICRON公司制),得到了片。利用具备纵螺杆和旋转辊的Feather mill(HOSOKAWA MICRON公司制)将得到的片破碎,得到了造粒体。将压缩造粒机的辊转速设为14rpm、压缩力设为45kN、辊支持压设为9MPa。另外,造粒体的制造在室温(23℃)下进行,原料温度为22℃。造粒体的含水率为0.20%、分子量为65万、堆积密度为0.53、中值粒径为3.2mm、硬度为14kgf、热稳定性为55%、P3HB3HH含量为99重量%。

[0139] 〔实施例4〕

[0140] 将菌体的培养方法变更为国际公开第2019/142845号的实施例2所记载的方法,除此以外,通过与实施例1相同的方法,得到了具有表1所记载的3HH比率的P3HB3HH粉体(干燥粉体)。将得到的粉体供给于上述对辊挤压机(HOSOKAWA MICRON公司制),得到了片。利用具有固定刀片和旋转刀片的ROTOPLEX(HOSOKAWA MICRON公司制)将得到的片破碎,得到了造粒体。将压缩造粒机的辊转速设为10.7rpm、压缩力设为25kN、辊支持压设为4.5MPa。另外,造粒体的制造在室温(27℃)下进行,原料温度为26℃。造粒体的含水率为0.09%、分子量为65万、堆积密度为0.54、中值粒径为2.8mm、YI为26、硬度为20kgf、热稳定性为80%、P3HB3HH含量为99重量%。

[0141] 〔实施例5〕

[0142] 通过与国际公开第2022/091685号的实施例1的(清洗2)相同的方法,而得到了分散浆料。使用滤布将其脱水,使用板式干燥机(Andritz公司制)进行干燥,得到了具有表1所记载的3HH比率的P3HB3HH粉体(干燥粉体)。将得到的粉体供给于上述对辊挤压机(HOSOKAWA MICRON公司制),从而得到了片。利用具有固定刀片和旋转刀片的ROTOPLEX(HOSOKAWA MICRON公司制)将得到的片破碎,得到了造粒体。将压缩造粒机的辊转速设为11.5rpm、压缩力设为36kN、辊支持压设为9MPa。另外,造粒体的制造在室温(28℃)下进行,原料温度为28℃。造粒体的含水率为0.17%、分子量为45万、堆积密度为0.57、中值粒径为2.5mm、YI为14、硬度为14kgf、热稳定性为83%、P3HB3HH含量为99重量%。

[0143] 〔实施例6〕

[0144] 通过与国际公开第2022/091685号的实施例1的(清洗2)相同的方法,而得到了分散浆料。使用滤布将其脱水,使用板式干燥机(Andritz公司制)进行干燥,得到了具有表1所记载的3HH比率的P3HB3HH粉体(干燥粉体)。将得到的粉体供给于上述对辊挤压机(HOSOKAWA MICRON公司制),得到了片。利用具有固定刀片和旋转刀片的ROTOPLEX(HOSOKAWA MICRON公司制)将得到的片破碎,得到了造粒体。将压缩造粒机的辊转速设为14.4rpm、压缩力设为13kN、辊支持压设为4.1MPa。另外,造粒体的制造在室温(11℃)下进行,原料温度为60℃。造粒体的含水率为0.28%、分子量为70万、堆积密度为0.52、中值粒径为2.5mm、YI为23、硬度为24kgf、热稳定性为83%、P3HB3HH含量为99重量%。

[0145] 〔比较例1〕

[0146] 将实施例1的粉体(干燥粉体)作为比较例1。比较例1的粉体包含3HH作为共聚单体,含水率为0.21%、(3HB单元/3HH单元)为94.8/5.2(mol%/mol%)、重均分子量为42万、堆积密度为0.42、中值粒径为163μm、YI为14、热稳定性为84%。

[0147] 〔比较例2〕

[0148] 将实施例2的粉体(干燥粉体)作为比较例2。比较例2的粉体包含3HH作为共聚单体,含水率为0.09%、(3HB单元/3HH单元)为82/18(mol%/mol%)、重均分子量为65万、堆积密度为0.44、中值粒径为163μm、YI为26、热稳定性为77%。

[0149] 〔比较例3〕

[0150] 将实施例3的粉体(干燥粉体)作为比较例3。比较例3的粉体包含3HH作为共聚单体、含水率为0.20%、(3HB单元/3HH单元)为96.3/3.7(mol%/mol%)、重均分子量为33万、堆积密度为0.36、中值粒径为113μm、热稳定性为55%。

[0151] 〔比较例4〕

[0152] 将实施例4的粉体(干燥粉体)作为比较例4。比较例4的粉体包含3HH作为共聚单体、含水率为0.09%、(3HB单元/3HH单元)为82/18(mol%/mol%)、重均分子量为65万、堆积密度为0.44、中值粒径为163μm、YI为26、热稳定性为77%。

[0153] 〔比较例5〕

[0154] 将实施例5的粉体(干燥粉体)作为比较例5。比较例5的粉体包含3HH作为共聚单体,含水率为0.17%、(3HB单元/3HH单元)为94.9/5.1(mol%/mol%)、重均分子量为45万、堆积密度为0.32、中值粒径为2.9μm、YI为14、热稳定性为83%。

[0155] 〔比较例6〕

[0156] 将实施例6的粉体(干燥粉体)作为比较例6。比较例6的粉体包含3HH作为共聚单体,含水率为0.28%、(3HB单元/3HH单元)为87.5/12.5(mol%/mol%)、重均分子量为70万、堆积密度为0.35、中值粒径为26.1μm、YI为23、热稳定性为83%。

[0157] 将实施例1~6的造粒体、以及比较例1~6的粉体的物性示于表1。需要说明的是,比较例1~6的粉体软到用手按压就能压碎,因此没有进行硬度的测定。

[0158]

[表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
含水率(%)	0.21	0.09	0.20	0.09	0.17	0.28	0.21	0.09	0.20	0.20	0.17	0.28
3HH单元(mol%)	5.2	18	3.7	18	5.1	12.5	5.2	18	3.7	3.7	5.1	12.5
分子量	42万	65万	33万	65万	45万	70万	42万	65万	33万	33万	45万	70万
堆积密度(g/cm^3)	0.57	0.53	0.55	0.54	0.57	0.52	0.42	0.44	0.36	0.36	0.32	0.35
中值粒径	1.8mm	3.2mm	1.3mm	2.8mm	2.5mm	2.8mm	163μm	163μm	113μm	113μm	2.9μm	26.1μm
YI	14.5	27.5	—	26	14	23	14.4	27.6	—	—	14	23
硬度(kgf)	10	18	23	20	14	24	—	—	—	—	—	—
热稳定性(%)	85	77	55	80	83	83	84	77	55	55	83	83

[0159] 将实施例1、3和比较例1、3的流动性测试的结果示于表2。在表2中，“FN”是指进料堵塞。

[0160] [表2]

	实施例1	实施例3	比较例1	比较例3
送料器供给量[kg/hr]	10±0.02	10±0.02	10±0.02	10±2(不稳定)
FN发生最大转速[rpm]	63	63	83	100
处理量Q/N [kg/rev]	0.15	0.15	0.12	0.09

[0161] 〔结果〕

[0162] 由表1可知,实施例1~6中任一个造粒体的堆积密度都超过0.50g/cm^3,具有高于比较例1~6的粉体的堆积密度。另外,由表2可知,相比于比较例1、3的粉体,实施例1和3的造粒体发生FN的螺杆的转速低,处理量增大,因此具有优异的流动性。另外,在实施例和比较例之间,热稳定性、以及YI没有大的变化。因此,相比于通过喷雾干燥而制造的干燥粉体,通过压缩造粒而制造的本发明的造粒体在品质方面没有示出差异。由以上结果显示,根据本发明的一个实施方式的制造方法,可以制造高堆积密度、高流动性并且包含脂肪族聚酯的造粒体。

[0163] 工业实用性

[0164] 根据本发明的制造方法而得到的造粒体可以适当地用于农业、渔业、林业、园艺、医学、卫生用品、衣料、非衣料、包装、汽车、建筑材料、其他领域。