



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118922477 A

(43) 申请公布日 2024.11.08

(21) 申请号 202380029876.6

(22) 申请日 2023.03.24

(30) 优先权数据

2022-053572 2022.03.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011870 2023.03.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190183 JA 2023.10.05

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72) 发明人 园山亚里纱

(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)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

交联树脂粒子及其制造方法

(57) 摘要

提供一种交联树脂粒子,其含有聚羟基烷酸酯类树脂,且凝胶分率为50%以上、体积平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。上述聚羟基烷酸酯类树脂可以为聚(3-羟基烷酸酯)类树脂。上述交联树脂粒子可如下地制造:在聚羟基烷酸酯类树脂粒子的水分散液中,于过氧化物存在下,使上述聚羟基烷酸酯类树脂交联。

1. 一种交联树脂粒子,其包含聚羟基烷酸酯类树脂,所述交联树脂粒子的凝胶分率为50%以上,体积平均粒径为0.1 $\mu\text{m}$ 以上且10 $\mu\text{m}$ 以下。
2. 根据权利要求1所述的交联树脂粒子,其中,所述聚羟基烷酸酯类树脂为聚(3-羟基烷酸酯)类树脂。
3. 根据权利要求1或2所述的交联树脂粒子,其中,所述交联树脂粒子是使用过氧化物交联而成的。
4. 根据权利要求3所述的交联树脂粒子,其中,所述交联树脂粒子是进一步在多官能性化合物的存在下交联而成的。
5. 根据权利要求1或2所述的交联树脂粒子,其中,所述交联树脂粒子未发泡。
6. 根据权利要求1或2所述的交联树脂粒子,其中,所述交联树脂粒子中的所述聚羟基烷酸酯类树脂的比例为80重量%以上。
7. 根据权利要求1或2所述的交联树脂粒子,其中,所述凝胶分率为70~100%。
8. 一种水性分散液,其在水性介质中分散有权利要求1或2所述的交联树脂粒子。
9. 一种制造方法,其是制造权利要求1或2所述的交联树脂粒子的方法,该方法包括:  
在聚羟基烷酸酯类树脂粒子的水分散液中,在过氧化物的存在下使所述聚羟基烷酸酯类树脂交联的工序。

## 交联树脂粒子及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及交联树脂粒子及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 以往已知,通过向树脂中导入交联结构,能够改善树脂的硬度、耐热性、耐溶剂性等。由具有这样的交联结构的树脂构成的小粒径的树脂粒子已用于热塑性树脂的改性剂、间隔件、防粘连剂、消光剂等各种用途。

[0003] 作为构成这样的交联树脂粒子的树脂材料,已知有丙烯酸类树脂、丙烯酸有机硅类树脂、聚苯乙烯等(例如,参照专利文献1及2)。

[0004] 另一方面,塑料废弃物已成为对生态系统造成影响、燃烧时产生有害气体、大量燃烧热量导致地球变暖等对地球环境造成负担的原因,作为能够解决该问题的材料,正在积极地开发生物降解性塑料。

[0005] 专利文献3中记载了通过在有机过氧化物的存在下将作为生物降解性塑料的1种的聚(3-羟基烷酸酯)进行熔融混炼而使该树脂交联。但是,记载了将通过这样进行熔融混炼而制造的交联树脂用于构成膜、片,完全没有记载制造小粒径的交联树脂粒子。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2009-56770号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2003-82191号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2019/022008号

### 发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 目前为止,尚不知晓由生物降解性塑料构成、且显示出生物降解性的小粒径的交联树脂粒子。

[0013] 鉴于上述现状,本发明的目的在于提供具有生物降解性的新的交联树脂粒子。

[0014] 解决课题的方法

[0015] 本发明人等进行了深入研究,结果成功地使用作为具有生物降解性的树脂的聚羟基烷酸酯类树脂制造新的交联树脂粒子,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明涉及一种交联树脂粒子,其包含聚羟基烷酸酯类树脂,凝胶分率为50%以上,体积平均粒径为0.1 $\mu\text{m}$ 以上且10 $\mu\text{m}$ 以下。

[0017] 另外,本发明也涉及一种水性分散液,其在水性介质中分散有上述交联树脂粒子。

[0018] 此外,本发明还涉及一种制造方法,其是制造上述交联树脂粒子的方法,该方法包括:在聚羟基烷酸酯类树脂粒子的水分散液中,在过氧化物的存在下使上述聚羟基烷酸酯类树脂交联的工序。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,能够提供具有生物降解性的新的交联树脂粒子。

### 具体实施方式

[0021] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限于以下的实施方式。

[0022] <交联树脂粒子>

[0023] 本实施方式的交联树脂粒子是以聚羟基烷酸酯类树脂作为主要树脂成分而构成的粒子。以下,有时将聚羟基烷酸酯类树脂简称为“PHA”。

[0024] <PHA>

[0025] “PHA”是以羟基烷酸作为单体单元的聚合物的总称,通常具有生物降解性。PHA为脂肪族聚酯,优选为不含芳香环的聚酯。

[0026] 作为PHA,没有特别限定,可以列举例如:聚乙醇酸、聚(3-羟基烷酸酯)类树脂、聚(4-羟基烷酸酯)类树脂等。作为PHA,可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。其中,优选为聚(3-羟基烷酸酯)类树脂。以下,有时将聚(3-羟基烷酸酯)类树脂简称为“P3HA”。

[0027] 上述P3HA是包含化学式: $[-CHR-CH_2-CO-O-]$ 表示的3-羟基烷酸重复单元(式中,R为以 $C_nH_{2n+1}$ 表示的烷基,n为1以上且15以下的整数)作为必须的重复单元的聚羟基烷酸酯。上述P3HA优选在全部单体重复单元(100摩尔%)中包含50摩尔%以上的上述3-羟基烷酸重复单元,更优选包含70摩尔%以上。

[0028] 作为P3HA,没有特别限定,可以列举例如:聚(3-羟基丁酸酯)(简称:P3HB)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)(简称:P3HB3HH)等。作为P3HA,可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0029] P3HA可通过微生物而生产。这样的微生物生产P3HA通常为仅由D体(R体)的羟基烷酸重复单元构成的P3HA。在微生物生产P3HA中,从工业生产容易的观点出发,优选为P3HB、P3HB3HH,更优选为P3HB3HH。

[0030] 在P3HA包含3-羟基丁酸(3HB)重复单元的情况下,从柔软性和强度的平衡的观点考虑,在全部单体重复单元(100摩尔%)中,3HB重复单元的组成比优选为60~99摩尔%、更优选为65~97摩尔%、进一步优选为67~95摩尔%。通过使3HB重复单元的组成比为60摩尔%以上,交联树脂粒子的刚性可进一步提高。另一方面,通过使3HB重复单元的组成比为99摩尔%以下,具有交联树脂粒子的柔软性进一步提高的倾向。需要说明的是,P3HA的单体组成比可以通过气相色谱等测定(例如,参照国际公开第2014/020838号)。作为P3HA,可以将3HB重复单元的组成比互不相同的2种以上组合使用。

[0031] 作为生产P3HA的微生物,只要是具有P3HA生产能力的微生物即可,没有特别限定。例如,作为P3HB生产菌,最早为1925年发现的巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*),其它可以列举:杀虫贪铜菌(*Cupriavidus necator*)(旧分类:真养产碱杆菌(*Alcaligenes eutrophus*))、富养罗尔斯通氏菌(*Ralstonia eutropha*)、广泛产碱菌(*Alcaligenes latus*)等天然微生物。在这些微生物中,已知P3HB蓄积在菌体内。

[0032] 另外,作为3HB与其它羟基烷酸酯的共聚物的生产菌,已知有作为P3HB3HH生产菌的豚鼠气单胞菌(*Aeromonas caviae*)。特别是为了提高P3HB3HH的生产性,优选为导入了P3HA合成酶组的基因的真养产碱杆菌AC32株(*Alcaligenes eutrophus* AC32, FERM BP-6038)(T.Fukui, Y.Do, J.Bacteriol., 179, p4821-4830(1997))。可以使用在适当的条件下

培养这些微生物而使P3HA蓄积于菌体内的微生物菌体。另外,除上述以外,可以使用根据想要生产的P3HA而导入了各种P3HA合成相关基因的基因重组微生物,也可以进行包含底物种类的培养条件的最优化。

[0033] PHA的分子量没有特别限定,重均分子量优选为50000~3000000、优选为100000~2000000、更优选为150000~1500000。通过使重均分子量为50000以上,能够避免交联树脂粒子的强度降低的倾向,或者能够避免由于低分子量成分而发粘的倾向。另一方面,重均分子量超过3000000的PHA有时其本身难以制作或以本发明的目的难以处理。该重均分子量的数值是在进行PHA的交联处理之前测定的值。

[0034] 上述重均分子量的测定方法可以使用凝胶渗透色谱(GPC)(株式会社岛津制作所制“高效液相色谱20A系统”),柱使用聚苯乙烯凝胶(昭和电工株式会社制“K-G 4A”、“K-806M”等),以氯仿作为流动相,以进行了聚苯乙烯换算时的分子量的形式求出。此时,校准曲线可以使用重均分子量31400、197000、668000、1920000的聚苯乙烯制作。作为该GPC中的柱,可以使用适合测定上述分子量的柱。

[0035] <凝胶分率>

[0036] 本实施方式的交联树脂粒子具有PHA的分子链彼此键合而成的交联结构。由于具有一定量以上的这样的交联结构,因此,本实施方式的交联树脂粒子显示出高凝胶分率,具体显示出50%以上的凝胶分率。通过这样地显示出高凝胶分率,包含PHA的树脂粒子的硬度、耐热性、耐溶剂性等得到改善。

[0037] 上述凝胶分率的值优选为60%以上、更优选为70%以上、进一步优选为75%以上、特别优选为80%以上。另外,可以为85%以上,也可以为90%以上。上述凝胶分率的上限没有特别限定,只要为100%以下即可,从交联树脂粒子的生产效率的观点考虑,优选为99.5%以下、更优选为99%以下。另外,可以为98%以下,也可以为97%以下,还可以为96%以下。

[0038] 上述凝胶分率为如下所述测定的值。将交联树脂粒子的干燥物以0.7重量%的浓度添加于氯仿,在60℃下溶解30分钟,得到氯仿溶液。然后,在室温下静置3小时后,用孔径0.45μm的膜过滤器对上述氯仿溶液进行过滤。使在过滤器上的凝胶干燥,与过滤器一起测定重量,通过下述式计算出凝胶分率。

[0039] 式:凝胶分率=(包含干燥凝胶的过滤器的重量-仅过滤器的重量)/测定所使用的交联树脂粒子的重量×100(%)

[0040] <平均粒径>

[0041] 本实施方式的交联树脂粒子的体积平均粒径为0.1μm以上且10μm以下的范围内。通过具有这样的粒径,能够用于后述的各种用途。从实用的使用机会的观点考虑,上述粒径的下限值优选为0.1μm以上、更优选为0.3μm以上、进一步优选为0.5μm以上。另外,从生产性的观点(PHA的生产、交联处理等)出发,上述粒径的上限值优选为8μm以下、更优选为5μm以下。

[0042] 上述体积平均粒径是在交联树脂粒子分散于水性溶剂的状态下测得的值。作为测定装置,可以使用通用的测定装置,作为这样的装置的一例,可以举出日机装株式会社制的MicrotracMT3300EXII。

[0043] <过氧化物>

[0044] 本实施方式的交联树脂粒子中的交联形式没有特别限定,优选使用过氧化物进行交联。使用过氧化物时,通过过氧化物的分解而产生的自由基作用于PHA的分子,PHA的分子链彼此直接键合,从而可以形成上述交联结构。

[0045] 上述过氧化物可以为有机过氧化物,也可以为无机过氧化物。为了能够更加效率良好地提高凝胶分率,优选为有机过氧化物。

[0046] 作为上述有机过氧化物,考虑到交联处理时的加热温度、时间等,优选为选自二酰基过氧化物、过氧化烷基酯、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧化缩酮、过氧化碳酸酯及过氧化二碳酸酯中的至少一种。

[0047] 作为这样的有机过氧化物,具体可以列举:过氧化新十二烷酸丁酯、过氧化辛酰、过氧化二月桂酰、过氧化琥珀酰、过氧化甲基苯甲酰与过氧化苯甲酰的混合物、过氧化苯甲酰、双(丁基过氧化)三甲基环己烷、过氧化月桂酸丁酯、二甲基二(苯甲酰过氧化)己烷、双(丁基过氧化)甲基环己烷、双(丁基过氧化)环己烷、过氧化苯甲酸丁酯、双(丁基过氧化)戊酸丁酯、过氧化二异丙苯、过氧化二叔己基、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、叔丁基过氧化甲基单碳酸酯、叔戊基过氧化甲基单碳酸酯、叔己基过氧化甲基单碳酸酯、叔庚基过氧化甲基单碳酸酯、叔辛基过氧化甲基单碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化甲基单碳酸酯、叔丁基过氧化乙基单碳酸酯、叔戊基过氧化乙基单碳酸酯、叔己基过氧化乙基单碳酸酯、叔庚基过氧化乙基单碳酸酯、叔辛基过氧化乙基单碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化乙基单碳酸酯、叔丁基过氧化正丙基单碳酸酯、叔戊基过氧化正丙基单碳酸酯、叔己基过氧化正丙基单碳酸酯、叔庚基过氧化正丙基单碳酸酯、叔辛基过氧化正丙基单碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化正丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔戊基过氧化异丙基单碳酸酯、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔庚基过氧化异丙基单碳酸酯、叔辛基过氧化异丙基单碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化正丁基单碳酸酯、叔戊基过氧化正丁基单碳酸酯、叔己基过氧化正丁基单碳酸酯、叔庚基过氧化正丁基单碳酸酯、叔辛基过氧化正丁基单碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化正丁基单碳酸酯、叔丁基过氧化异丁基单碳酸酯、叔戊基过氧化异丁基单碳酸酯、叔己基过氧化异丁基单碳酸酯、叔庚基过氧化异丁基单碳酸酯、叔辛基过氧化异丁基单碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化异丁基单碳酸酯、叔丁基过氧化仲丁基单碳酸酯、叔戊基过氧化仲丁基单碳酸酯、叔己基过氧化仲丁基单碳酸酯、叔庚基过氧化仲丁基单碳酸酯、叔辛基过氧化仲丁基单碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化仲丁基单碳酸酯、叔丁基过氧化叔丁基单碳酸酯、叔戊基过氧化叔丁基单碳酸酯、叔己基过氧化叔丁基单碳酸酯、叔庚基过氧化叔丁基单碳酸酯、叔辛基过氧化叔丁基单碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化叔丁基单碳酸酯、叔丁基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、叔戊基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、叔己基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、叔庚基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、叔辛基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、过氧化二异丁基、过氧化新癸酸异丙苯酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸双(2-乙基己基)酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新庚酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新戊酸叔丁酯、二(3,5,5-三甲基己酰)过氧化物、过氧化二月桂酰、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、过氧化二琥珀酸、2,5-

二甲基-2,5-双(2-乙基己酰过氧化)己烷、叔己基过氧化-2-乙基己酸酯、二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物、过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧化2-乙基己基碳酸酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、1,6-双(叔丁基过氧化羰氧基)己烷、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、叔戊基过氧化3,5,5-三甲基己酸酯、2,2-双(4,4-二叔丁基过氧化环己基)丙烷、2,2-二叔丁基过氧化丁烷等。有机过氧化物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0048] 其中,叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔戊基过氧化异丙基单碳酸酯、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、叔戊基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、叔己基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、叔戊基过氧化异丙基单碳酸酯、过氧化二叔己基、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化2-乙基己酸叔己酯、过氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔己酯、以及过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯能够效率良好地进行PHA的交联,因此是优选的有机过氧化物。

[0049] 上述过氧化物能够将交联处理时的加热温度设定得较低,因此,优选为1小时半衰期温度显示出200℃以下的化合物,更优选为170℃以下,进一步优选为140℃以下。下限可以为50℃以上,可以为60℃以上,可以为70℃以上。

[0050] 作为显示出这样的1小时半衰期温度的有机过氧化物,特别优选为叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化2-乙基己基单碳酸酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化2-乙基己酸叔己酯、过氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔己酯、以及过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯。

[0051] 在上述过氧化物为无机过氧化物的情况下,作为该无机过氧化物,考虑到交联处理时的加热温度、时间,可以列举例如:过氧化氢、过氧化钾、过氧化钙、过氧化钠、过氧化镁、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等。其中,从操作容易程度、具有适合交联处理时的加热温度的分解温度的观点出发,优选为过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸钠及过硫酸铵。无机过氧化物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。另外,也可以将有机过氧化物和无机过氧化物组合使用。

[0052] <多官能性化合物>

[0053] 本实施方式的交联树脂粒子中的交联结构可以仅使用过氧化物而导入,也可以使用过氧化物和多官能性化合物这两者而导入。后者能够通过很少的过氧化物量来提高交联树脂粒子的凝胶分率。

[0054] 上述多官能性化合物是指1分子中具有2个以上能够使PHA交联的官能团的化合物。虽然没有特别限定,但优选为与由过氧化物产生的自由基具有反应性的化合物,特别优选为1分子中具有2个以上自由基反应性基团的化合物。作为自由基反应性基团,优选为选自乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、或甲基丙烯酰基中的至少一种。

[0055] 作为这样的多官能性化合物,没有特别限定,可以列举例如:(甲基)丙烯酸烯丙酯;(甲基)丙烯酸烯丙基烷基酯类;(甲基)丙烯酸烯丙氧基烷基酯类;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(甲基)丙烯酸

酯等具有2个以上(甲基)丙烯酸基的多官能(甲基)丙烯酸酯类;二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、二乙烯基苯等。优选为甲基丙烯酸烯丙酯、三烯丙基异氰脲酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯,特别优选为甲基丙烯酸烯丙酯、三烯丙基异氰脲酸酯。

[0056] 在多官能性化合物的存在下形成了交联结构的情况下,得到的交联树脂粒子中通常可以包含来自于该多官能性化合物的结构。在该情况下,PHA的分子链彼此经由来自于该多官能性化合物的结构而键合。

[0057] 本实施方式的交联树脂粒子可以仅由具有交联结构的PHA构成,也可以进一步含有具有交联结构的PHA以外的成分。作为具有交联结构的PHA以外的成分,可以列举例如:除PHA以外的树脂、抗氧化剂、水解抑制剂、防粘连剂、结晶成核剂、紫外线吸收剂等。

[0058] 本实施方式的交联树脂粒子中的PHA的比例没有特别限定可以为50重量%以上、优选为70重量%以上、更优选为80重量%以上、更进一步优选为90重量%以上、特别优选为95重量%以上。可以为99重量%以上。上限没有特别限定,可以为100重量%以下。

[0059] 作为除PHA以外的树脂,可以列举例如:由脂肪族二醇及脂肪族二羧酸缩聚而成的结构形成的脂肪族聚酯、以脂肪族化合物和芳香族化合物这两者作为单体的脂肪族芳香族聚酯等。作为前者的例子,可以列举:聚丁二酸乙二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚丁二酸己二醇酯、聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸己二醇酯、聚丁二酸己二酸丁二醇酯(PBSA)、聚癸二酸乙二醇酯、聚癸二酸丁二醇酯等。作为后者的例子,可以列举:聚(己二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)(PBAT)、聚(癸二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(壬二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(丁二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)(PBST)等。上述其它树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0060] 优选本实施方式的交联树脂粒子与国际公开第2007/049694号及国际公开第2019/146555号中公开的发泡树脂粒子不同,是未发泡的,即,在粒子内部实质上不含气泡。

[0061] 在未发泡的情况下,本实施方式的交联树脂粒子的表观密度显示出较大的值,优选大于 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选为 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。交联树脂粒子的表观密度可以通过JIS K0061(化学产品的密度及比重测定方法)或JIS Z8807(固体的密度及比重的测定方法)中记载的方法来确定。

[0062] 本实施方式的交联树脂粒子的每1粒的平均重量没有特别限定,但由于交联树脂粒子的体积平均粒径小至 $10\mu\text{m}$ 以下,因此为远远低于 $0.1\text{mg}$ 的值。

[0063] 本实施方式的交联树脂粒子可以进行了干燥。干燥后的形状根据干燥方法而可以具有粉末状、颗粒状、碎屑状、片状等形状。

[0064] <水性分散液>

[0065] 本实施方式的一个方式可以为上述交联树脂粒子分散在水性介质中的水性分散液。

[0066] 上述水性分散液所包含的水性介质可以仅为水,也可以为水和与水具有相容性的有机溶剂的混合溶剂。在该混合溶剂中,与水具有相容性的有机溶剂的浓度只要为使用的有机溶剂在水中的溶解度以下即可,没有特别限定。

[0067] 作为上述有机溶剂,没有特别限定,可以列举例如:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-

丁醇、2-丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、庚醇等醇类；丙酮、甲乙酮等酮类；四氢呋喃、二噁烷等醚类；乙腈、丙腈等腈类；二甲基甲酰胺、乙酰胺等酰胺类；二甲基亚砷、吡啶、哌啶等。其中，从易于去除的观点出发，优选为甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃、二噁烷、乙腈、丙腈等。另外，从易于获得的观点出发，更优选为甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、丙酮等。此外，特别优选为甲醇、乙醇、丙酮。

[0068] 构成上述水性分散液的水性介质总体中的水的含量优选为5~100重量%、优选为10重量%以上、更优选为30重量%以上、进一步优选为50重量%以上、特别优选为70重量%以上。可以为90重量%以上，也可以为95重量%以上。

[0069] 上述水性分散液中的上述交联树脂粒子的浓度没有特别限定，例如可以为1~60重量%左右。另外，该水性分散液可以含有后述的分散剂。

[0070] <交联树脂粒子的制造方法>

[0071] 对制造本实施方式的交联树脂粒子的方法的一例具体地进行说明。本实施方式的交联树脂粒子可以通过在包含交联处理前的PHA粒子的水分散液中于过氧化物的存在下使PHA进行交联而制造。为了效率良好地使PHA进行交联，优选将包含过氧化物的PHA粒子的水分散液加热至适于过氧化物的分解的温度。

[0072] 更具体而言，交联树脂粒子的制造方法优选包括：准备交联处理前的PHA粒子分散于水中的PHA粒子的水分散液的工序(1)、在该PHA粒子的水分散液中添加过氧化物并使过氧化物含浸于PHA粒子的工序(2)、以及将含浸有过氧化物的PHA粒子的水分散液加热至加热温度而使PHA交联的工序(3)。更优选进一步包括：在添加了全部过氧化物之后保持上述加热温度的工序(4)。

[0073] 在工序(1)中，PHA粒子的水分散液可以为下述水分散液：培养PHA生产微生物使PHA蓄积于菌体内之后将培养液中的该菌体破坏并将菌体成分分离去除而得到的水分散液；或者将该水分散液浓缩或稀释而得到的水分散液。根据这样的方法，能够在PHA生产微生物的培养时进行从制作PHA粒子后至交联处理为止的期间而不将PHA粒子从水中分离。

[0074] 另外，PHA粒子的水分散液也可以通过使干燥后的PHA粒子分散于水中而制作。该水分散液除水以外还可以包含上述具有与水的相容性的有机溶剂。

[0075] 在上述水分散液中，PHA粒子的体积平均粒径优选为与上述的交联树脂粒子的体积平均粒径相同的范围内。在PHA生产微生物所生产的PHA粒子的情况下，其体积平均粒径通常可以为上述范围内，因此，即使不实施用于调节粒径的特别工序，也能够得到具有期望的体积平均粒径的PHA粒子的水分散液。

[0076] 水分散液中的PHA粒子的浓度没有特别限定，可以适当设定，例如可以为1~70重量%左右，优选为5~50重量%左右。

[0077] 为了提高PHA粒子的分散性而使交联反应均匀地进行，优选PHA粒子的水分散液包含分散剂。作为分散剂，可以列举例如：磺基琥珀酸钠二辛酯、十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠、油酸钠等阴离子型表面活性剂；十二烷基三甲基氯化铵等阳离子型表面活性剂；甘油脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇等非离子性表面活性剂；聚乙烯醇、乙烯改性聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、甲基纤维素、乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸钾、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸钠等水溶性高分子等。这些分散剂可以仅使用1种，也可

以组合使用2种以上。

[0078] 在使用分散剂的情况下,其添加量没有特别限定,相对于PHA粒子100重量份,例如可以为0.1~10重量份,优选为0.5~5重量份,特别优选为0.5~3重量份。

[0079] 在工序(2)中,向工序(1)中得到的PHA粒子的水分散液添加过氧化物,使过氧化物含浸于PHA粒子。作为过氧化物,可以使用上述的过氧化物。过氧化物可以添加固体状、液体状等各种形态的过氧化物。另外,也可以添加用稀释剂等稀释后的液体状的过氧化物。过氧化物可以一次性添加,也可以连续地或分割添加。

[0080] 在组合使用过氧化物和上述多官能性化合物的情况下,在该工序(2)中,优选将多官能性化合物也添加于PHA粒子的水分散液。作为多官能性化合物,可以使用上述的多官能性化合物。多官能性化合物可以添加固体状、液体状等各种形态的多官能性化合物。另外,也可以添加用稀释剂等稀释后的液体状的多官能性化合物。多官能性化合物可以一次性添加,也可以连续地或分割添加。

[0081] 为了使过氧化物及任意的多官能性化合物含浸于PHA粒子,可以在将这些化合物添加于PHA粒子的水分散液之后,或者一边添加一边将水分散液的温度设定为例如0℃以上且低于适合下一工序(3)中采用的过氧化物的分解的温度,对水分散液进行搅拌,并将该温度保持例如1分钟~5小时左右。含浸时的水分散液的温度具体可以为10~60℃左右。

[0082] 过氧化物的用量可以考虑交联树脂粒子的凝胶分率而适当设定,例如,相对于PHA粒子100重量份,优选为0.01~10重量份、更优选为0.1~8重量份、进一步优选为0.3~5重量份、特别优选为0.5~3重量份。

[0083] 根据使用过氧化物使PHA粒子在水分散液中交联的制造方法,在保持了交联前的粒径(体积)的状态下使其交联,容易得到交联树脂粒子。另一方面,在过氧化物的存在下进行熔融混炼而使树脂交联的方法有时难以实现该效果。

[0084] 另外,根据使用过氧化物使PHA粒子在水分散液中交联的制造方法,容易控制交联反应中产生的热所引起的温度上升,在安全且效率良好地得到具有稳定的交联结构(品质)的交联树脂粒子方面是有利的。

[0085] 另外,多官能性化合物的用量也可以考虑交联树脂粒子的凝胶分率而适当设定,例如,相对于PHA粒子100重量份,优选为0.01~20重量份、更优选为0.05~15重量份、进一步优选为0.1~10重量份、更进一步优选为0.2~5重量份、特别优选为0.3~3重量份。

[0086] 在工序(3)中,将含浸有过氧化物的PHA粒子的水分散液加热至适于过氧化物的分解的温度。对于该加热温度而言,以上述的过氧化物所示的1小时半衰期温度作为基准,优选为上下25℃左右的范围内。具体而言,该加热温度优选为30~140℃、更优选为50~135℃、进一步优选为60~130℃。根据本方法,可以以低于PHA的熔融温度的温度使PHA交联,因此能够避免由于交联处理时的加热所导致的PHA的劣化。

[0087] 接着,在工序(4)中,优选保持上述加热温度。由此,能够充分进行使用了过氧化物的交联反应。保持上述加热温度的时间没有特别限定,优选为1分钟~15小时,更优选为1小时~10小时。

[0088] 在交联反应结束后,从水分散液中分离交联树脂粒子并去除水,由此能够得到干燥后的交联树脂粒子。分离交联树脂粒子的方法没有特别限定,例如,可以使用过滤、离心分离、加热干燥、冷冻干燥、喷雾干燥等。例如使用喷雾干燥时,能够从水分散液直接获得干

燥后的交联树脂粒子。另外,通过在从水分散液中分离之后将交联树脂粒子单独挤出,也能够将在残留水分完全去除的同时以颗粒形状获得交联树脂粒子。另外,也可以实施利用凝固剂、pH调整的凝聚工序。

[0089] 但是,交联反应结束后的水分散液本身、或者将交联反应结束后的水分散液浓缩而提高了交联树脂粒子的浓度的水分散液、或者在交联反应结束后的水分散液中添加水性介质而进行了稀释的水分散液也构成本发明的一个方式。

[0090] <交联树脂粒子的用途>

[0091] 本实施方式的交联树脂粒子的用途没有特别限定,可以在使用现有公知的交联树脂粒子的用途中使用。具体可以列举:树脂改性剂、涂料或粘接剂的流变调整剂、涂料颜料、纸涂敷剂、消光剂、防粘连剂、化妆品用添加剂、调色剂用添加剂、液晶用间隔件、涂层剂、粘接带用填充剂、纤维加工剂、医疗诊断用检查粒子、填料等,但并不限于此。

[0092] 本实施方式的交联树脂粒子由具有生物降解性的PHA构成,因此,可期待作为应对塑料废弃物的问题、对地球环境友好的交联树脂粒子的有用性。

[0093] 在以下的各项目中,列举了本公开的优选的方式,但本发明并不限于以下的项目。

[0094] [项目1]

[0095] 一种交联树脂粒子,其包含聚羟基烷酸酯类树脂,

[0096] 上述交联树脂粒子的凝胶分率为50%以上,体积平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0097] [项目2]

[0098] 根据项目1所述的交联树脂粒子,其中,上述聚羟基烷酸酯类树脂为聚(3-羟基烷酸酯)类树脂。

[0099] [项目3]

[0100] 根据项目1或2所述的交联树脂粒子,其中,上述交联树脂粒子是使用过氧化物交联而成的。

[0101] [项目4]

[0102] 根据项目1~3中任一项所述的交联树脂粒子,其中,上述交联树脂粒子是进一步在多官能性化合物的存在下交联而成的。

[0103] [项目5]

[0104] 根据项目1~4中任一项所述的交联树脂粒子,其中,上述交联树脂粒子未发泡。

[0105] [项目6]

[0106] 根据项目1~5中任一项所述的交联树脂粒子,其中,上述交联树脂粒子中的上述聚羟基烷酸酯类树脂的比例为80重量%以上。

[0107] [项目7]

[0108] 根据项目1~6中任一项所述的交联树脂粒子,其中,上述凝胶分率为70~100%。

[0109] [项目8]

[0110] 一种水性分散液,其在水性介质中分散有项目1~7中任一项所述的交联树脂粒子。

[0111] [项目9]

[0112] 一种制造方法,其是制造项目1~7中任一项所述的交联树脂粒子的方法,该方法包括:

[0113] 在聚羟基烷酸酯类树脂粒子的水分散液中,在过氧化物的存在下使上述聚羟基烷酸酯类树脂交联的工序。

[0114] 实施例

[0115] 以下,示出实施例对本发明更具体地进行说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0116] [1]测定条件

[0117] 1-1.重均分子量

[0118] 使测定对象的树脂溶解于氯仿,在60℃的温水槽中加热30分钟,用PTFE制0.45μm孔径一次性过滤器将可溶成分过滤后,使用其滤液,在以下的条件下进行GPC测定,从而进行测定,求出了重均分子量。

[0119] GPC测定装置:株式会社岛津制作所制高效液相色谱20A系统

[0120] 柱:昭和电工株式会社制K-G 4A(1根)、K-806M(2根)

[0121] 试样浓度:1mg/ml

[0122] 洗脱液:氯仿溶液

[0123] 洗脱液流量:1.0ml/分

[0124] 试样注入量:100μL

[0125] 分析时间:30分钟

[0126] 标准试样:标准聚苯乙烯

[0127] 1-2.体积平均粒径

[0128] 以树脂粒子胶乳的状态测定了交联树脂粒子或基础树脂粒子的体积平均粒径。作为测定装置,使用了日机装株式会社制的MicrotracMT3300EXII。

[0129] 1-3.凝胶分率

[0130] 添加交联树脂粒子或基础树脂粒子的干燥物,使其相对于氯仿为0.7重量%的浓度,在60℃下溶解30分钟,得到了氯仿溶液。然后,在室温下静置3小时后,用孔径0.45μm的膜过滤器对上述氯仿溶液进行过滤。在容器内部、过滤器上数次加入氯仿进行充分清洗并过滤,由此防止损失。使过滤器上残存的凝胶干燥,与过滤器一起测定重量,通过下述式计算出凝胶分率。

[0131] 式:凝胶分率=(包含干燥凝胶的过滤器的重量-仅过滤器的重量)/测定所使用的交联树脂粒子或基础树脂粒子的重量×100(%)

[0132] 1-4.(生化需氧量(BOD)试验)

[0133] 将冷冻粉碎的样品25mg加入以氯化铵0.05g/L、磷酸二氢钾0.1g/L的浓度进行了添加的海水250ml中,保持30℃、稳定搅拌的条件91天之后,测定了BOD值。

[0134] 使用能够利用压力传感器测定恒定温度条件下的密闭容器内的气相的压力降低的Oxitop(Xylem公司制),测定由于因微生物的呼吸产生的CO<sub>2</sub>被KOH片剂吸收所引起的压力损失,由此进行了BOD值的测定。

[0135] 通过用得到的BOD值除以理论耗氧量(完全分解成水和二氧化碳所需要的氧量),计算出海水中的生物降解度(%)。

- [0136] [2]交联树脂粒子的原料
- [0137] 2-1.基础树脂粒子
- [0138] PHA-1:聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、(3-羟基丁酸酯)/(3-羟基己酸酯)=72/28(mol/mol)、重均分子量Mw:70~150万
- [0139] PHA-2:聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、(3-羟基丁酸酯)/(3-羟基己酸酯)=89/11(mol/mol)、重均分子量Mw:50万
- [0140] PHA-3:聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯):(3-羟基丁酸酯)/(3-羟基己酸酯)=68/32(mol/mol)、重均分子量Mw:70~150万
- [0141] PHA-4:聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯):(3-羟基丁酸酯)/(3-羟基己酸酯)=75/25(mol/mol)、重均分子量Mw:60~150万
- [0142] 2-2.过氧化物
- [0143] P0-1:过氧化新戊酸叔丁酯(ARKEMA Yoshitomi公司制“LUPEROX 11”、1小时半衰期温度:76℃)
- [0144] P0-2:过氧化2-乙基己酸叔丁酯(ARKEMA Yoshitomi公司制“LUPEROX 26”、1小时半衰期温度:95℃)
- [0145] P0-3:叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯(日本油脂株式会社制“Perbutyl E”、1小时半衰期温度:119℃)
- [0146] P0-4:过氧化二碳酸二仲丁酯(ARKEMA Yoshitomi公司制“LUPEROX 225”、1小时半衰期温度:69℃)
- [0147] 2-3.多官能性化合物
- [0148] CA-1:甲基丙烯酸烯丙酯
- [0149] CA-2:三烯丙基异氰脲酸酯
- [0150] [3]交联树脂粒子的制造方法
- [0151] 以表中记载的量使用表中记载的种类的原料,按照以下记载的步骤制造了实施例1~29的交联树脂粒子。
- [0152] 在具备搅拌机、折流板、氮吹入/排出口、以及温度计的高压釜中添加水中分散有基础树脂粒子的水分散液(以固体成分计为100重量份)、去离子水200重量份、给定量的过氧化物、磺基琥珀酸钠二辛酯2重量份、给定量的多官能性化合物,在室温下开始搅拌,并且同时对高压釜内进行氮置换。
- [0153] 然后,以表中记载的含浸条件的温度及时间搅拌高压釜中的内容物,使过氧化物和多官能性化合物含浸于基础树脂粒子内部之后,升温至表中记载的交联条件的反应温度。在到达该反应温度之后,以该反应温度用表中记载的交联条件的反应时间进行反应,由此得到了水中分散有交联树脂粒子的水分散液。
- [0154] 调整水分散液的pH后,用烘箱进行干燥,由此获得了固体化的交联树脂粒子。
- [0155] 通过上述的方法测定各实施例中得到的交联树脂粒子的体积平均粒径及凝胶分率,将其结果示于表中。
- [0156] 在比较例1中,对于实施上述交联反应之前的基础树脂粒子,通过上述的方法测定了体积平均粒径及凝胶分率。
- [0157] 另外,对于实施例20及22中得到的交联树脂粒子、以及通常可获得的纤维素(微结

晶纤维素、Merck公司制) (参考例), 通过上述的方法测定了海水中的生物降解度。将其结果示于表3。

[0158] 表

		比较例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例
		1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
原料	基础树脂		PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1
	过氧化物	种类	-	PO-1	PO-1	PO-1	PO-1	PO-1	PO-1	PO-1	PO-1	PO-2
		用量(重量份)	-	2	2	2	2	2	3.5	2	2	2
	多官能性化合物	种类	-	CA-1	CA-1	CA-1	CA-1	CA-2	CA-2	CA-2	CA-2	CA-2
用量(重量份)		-	1	1	5	10	5	1	5	1	1	
制造条件	含浸条件	温度(°C)	-	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温	50	50
		时间(h)	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	交联条件	反应温度(°C)	-	76	94	94	94	94	119	76	119	94
		反应时间(h)	-	3	1	1	1	1	0.17	5	1	3
交联树脂粒子的体积平均粒径(μm)		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	
交联树脂粒子的凝胶分率(%)		0%	77%	82%	75%	78%	83%	93%	84%	97%	93%	

[0159] [表2]

		实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
原料	基础树脂		PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-2
	过氧化物	种类	PO-2	PO-3	PO-3	PO-3	PO-3	PO-3	PO-3	PO-3	PO-3	PO-3
		用量(重量份)	2	2	2	5	5	5	5	2	2	2
	多官能性化合物	种类	CA-2	-	CA-1	CA-2	CA-2	CA-2	CA-2	CA-2	CA-2	-
用量(重量份)		5	-	5	10	5	2.5	1	1	0.5	-	
制造条件	含浸条件	温度(°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		时间(h)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	交联条件	反应温度(°C)	94	119	119	119	119	119	119	119	119	119
		反应时间(h)	4	3	5	3	3	3	3	3	3	3
交联树脂粒子的体积平均粒径(μm)		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	2.4	
交联树脂粒子的凝胶分率(%)		98%	70%	77%	99%	98%	97%	97%	97%	98%	79%	

[0161] [表3]

		实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	参考例
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
原料	基础树脂		PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-1	PHA-3	PHA-1	PHA-1	PHA-4	PHA-4	纤维素
	过氧化物	种类	PO-4	PO-4	PO-4	PO-4	PO-4	PO-4	PO-4	PO-4	PO-4	
		用量(重量份)	2	2	2	1	0.5	2	2	2	2	
	多官能性化合物	种类	-	CA-2	CA-2	CA-2	CA-2	CA-2	CA-1	CA-1	-	
用量(重量份)		-	1	0.5	0.5	0.5	1	1	5	-	0.5	
制造条件	含浸条件	温度(°C)	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温	
		时间(h)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	交联条件	反应温度(°C)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	
		反应时间(h)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
交联树脂粒子的体积平均粒径(μm)		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0.7	1.7	1.7	1.1	1.1	
交联树脂粒子的凝胶分率(%)		85%	95%	95%	89%	80%	94%	89%	94%	90%	96%	-
第91天的生物降解度 (BOD试验结果)		84%	--	97%	--	--	--	--	--	--	--	79%

[0163] 根据表1~3可知, 在实施例1~29中, 得到了包含聚羟基烷酸酯类树脂、凝胶分率

为50%以上、体积平均粒径为0.1~10 $\mu\text{m}$ 的交联树脂粒子。另一方面,在未实施交联反应的比较例1中,树脂粒子的凝胶分率极低,为0%。

[0164] 另外,根据表3可知,实施例20及22中得到的交联树脂粒子在海水中、约3个月的生物降解度高于作为生物降解性材料的纤维素(参考例),显示出良好的生物降解性。