(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
2025年4月10日(10.04.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/075122 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 67/04 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/035550

(22) 国際出願日： 2024年10月4日(04.10.2024)

(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 2023-172675 2023年10月4日(04.10.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目３番１８号 (JP).

(72) 発明者: 園山 亜里紗 (**SONOYAMA, Arisa**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５－１－１ 株式会社カネカ内 (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ＨＡＲＡＫＥＮＺＯ ＷＯＲＬＤ ＰＡＴＥＮＴ ＆ ＴＲＡＤＥＭＡＲＫ (**HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK**); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋２丁目北２番６号 大和南森町ビル (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)）

WO 2025/075122 A1

(54) **Title:** CROSSLINKED RESIN PARTICLES AND THERMOPLASTIC RESIN MODIFIER

(54) 発明の名称： 架橋樹脂粒子及び熱可塑性樹脂用改質剤

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing novel biodegradable crosslinked resin particles. Specifically provided are crosslinked resin particles that have a gel fraction of 50% or higher and contain a biodegradable resin having a glass transition temperature lower than 0°C.

(57) 要約：生分解性を有する新規の架橋樹脂粒子を提供することを課題とする。ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂を含み、ゲル分率が５０％以上である、架橋樹脂粒子を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 架橋樹脂粒子及び熱可塑性樹脂用改質剤

技術分野

[0001]　本発明は、架橋樹脂粒子及び熱可塑性樹脂用改質剤に関する。

背景技術

[0002]　従来、熱可塑性樹脂における衝撃強度等の機械強度を改善させるため、熱可塑性樹脂に各種の改質剤（例えば、架橋粒子）を添加する技術が知られている。

[0003]　架橋樹脂粒子としては、例えば、アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、ポリスチレンなどの樹脂から構成される、架橋樹脂粒子が知られている（例えば、特許文献１及び２など）。

[0004]　一方、近年、樹脂製品の廃棄時及び廃棄後の環境に対する配慮の観点から、生分解性を有する樹脂（以下、「生分解性樹脂」と称される場合もある。）の開発が盛んになっている。例えば、特許文献３では、生分解性樹脂の１種であるポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）を、有機過酸化物の存在下で溶融混練することにより、当該樹脂を架橋させることが記載されている。しかし、このように溶融混練によって製造された架橋樹脂はフィルム及び／又はシートを構成するために使用されると記載されており、小粒径の架橋樹脂粒子を製造することについてはまったく記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開２００９－５６７７０号公報

特許文献2：日本国特開２００３－８２１９１号公報

特許文献3：国際公開第２０１９／０２２００８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006]　これまで、生分解性を有する架橋樹脂粒子は知られていない。

[0007] 本発明の一実施形態は、前記現状に鑑みなされたものであり、その目的は、生分解性を有する新規の架橋樹脂粒子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、生分解性を有する様々な樹脂を用いて新規の架橋樹脂粒子を製造することに成功し、本発明の一実施形態を完成するに至った。

[0009] 本発明の一実施形態に係る架橋樹脂粒子は、ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）を含み、ゲル分率が５０％以上である。

[0010] 本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂用改質剤は、架橋樹脂粒子を含み、前記架橋樹脂粒子は、ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）を含み、ゲル分率が５０％以上である。

発明の効果

[0011] 本発明の一実施形態によれば、生分解性を有する新規の架橋樹脂粒子を提供することができるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能である。また、異なる実施形態又は実施例にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせて得られる実施形態又は実施例についても、本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。なお、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「Ａ～Ｂ」は、「Ａ以上（Ａを含みかつＡより大きい）Ｂ以下（Ｂを含みかつＢより小さい）」を意図する。

[0013] 〔１．架橋樹脂粒子〕

本発明の一実施形態に係る架橋樹脂粒子は、ガラス転移温度が０℃未満で

ある生分解性樹脂（Ａ）を含み、ゲル分率が５０％以上である。

[0014] 本明細書において、「ガラス転移温度」を、「Ｔｇ」と称する場合があり、「本発明の一実施形態に係る架橋樹脂粒子」を「本架橋樹脂粒子」と称する場合がある。

[0015] 本架橋樹脂粒子は、生分解性樹脂（Ａ）を含むため、生分解性を有するという利点を有する。そのため、プラスチック廃棄物の問題に対処し、地球環境に優しい架橋樹脂粒子としての有用性が期待される。また、本架橋樹脂粒子は、生分解性を有するため、当該架橋樹脂粒子を含む樹脂組成物及び成形体は、廃棄による土壌汚染を抑制することができる。これにより、例えば、目標１２「持続可能な消費生産形態を確保する」等の持続可能な開発目標（ＳＤＧｓ）の達成に貢献できる。さらに、生分解性樹脂（Ａ）が土壌分解性に加えて海洋分解性も有する場合、本架橋樹脂粒子を含む樹脂組成物及び成形体は、廃棄による土壌汚染の抑制に加えて、海洋汚染を抑制することができる。

[0016] 本発明の好ましい一実施形態において、本架橋樹脂粒子と熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物を成形してなる成形体は、引張破断伸びに優れるという利点も有する。本発明のさらに好ましい一実施形態において、本架橋樹脂粒子と熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物を成形してなる成形体は、引張衝撃強度に優れるという利点も有する。

[0017] ＜生分解性樹脂（Ａ）＞

生分解性樹脂（Ａ）は、０℃未満のＴｇを有し、かつ生分解性を有する樹脂である限り、特に限定されない。

[0018] 生分解性樹脂（Ｔｇが０℃未満の生分解性樹脂及びＴｇが０℃以上の生分解性樹脂の両方を含む）としては、例えば、脂肪族ポリエステル及び脂肪族芳香族ポリエステルなどが挙げられる。

[0019] 前記脂肪族ポリエステルとしては、（ｉ）ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂（以下、「ＰＨＡ」と称する場合もある。）、（ｉｉ）ポリ乳酸（以下、「ＰＬＡ」と称する場合もある。）、（ｉｉｉ）ポリカプロラクトン（

以下、「ＰＣＬ」と称する場合もある。）、並びに（ｉｖ）ＰＨＡ、ＰＬＡ及びＰＣＬ以外の脂肪族ポリエステルが挙げられる。

[0020] 「ＰＨＡ」は、ヒドロキシアルカン酸をモノマーユニット（モノマー繰り返し単位）として含む重合体の総称であり、一般的に生分解性を有する。ＰＨＡは、脂肪族ポリエステルであって、好ましくは芳香環を含まないポリエステルである。本明細書において「ＰＨＡ」とは、ヒドロキシアルカン酸の繰り返し単位を、全モノマー繰り返し単位（１００モル％）のうち５０モル％以上含むものを意図する。ＰＨＡは、ヒドロキシアルカン酸繰り返し単位を、全モノマー繰り返し単位（１００モル％）のうち６０モル％以上含むことが好ましく、７０モル％以上含むことがより好ましい。

[0021] ＰＨＡとしては特に限定されない。ＰＨＡとしては、例えば、ポリグリコール酸、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（以下、「Ｐ３ＨＡ」と称する場合もある。）、ポリ（４－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂等が挙げられる。ＰＨＡとしては、１種類のみを単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。ＰＨＡは、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂を含むことが好ましく、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂である（換言すれば、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂のみから構成される）ことがより好ましい。

[0022] 本明細書において、「ポリグリコール酸」は、全モノマー繰り返し単位（１００モル％）のうち［－CH_2－ＣＯ－Ｏ－］で示される繰り返し単位を５０モル％以上含む樹脂を意図する。ポリグリコール酸は、［－CH_2－ＣＯ－Ｏ－］で示される繰り返し単位を、全モノマー繰り返し単位（１００モル％）のうち６０モル％以上含んでいてもよく、７０モル％以上含んでいてもよく、８０モル％以上含んでいてもよく、９０モル％以上含んでいてもよい。

[0023] ポリグリコール酸は、グリコール酸の単独重合体であってもよく、グリコール酸とグリコール酸以外の単量体との共重合体（例えば、グリコール酸と乳酸との共重合体及びグリコール酸とカプロラクトンとの共重合体など）であってもよい。

[0024] ポリグリコール酸は、グリコール酸の縮合重合及びグリコリドの開環重合など、公知の方法により得ることができる。

[0025] 前記Ｐ３ＨＡは、式：［－ＣＨＲ－ＣＨ$_2$－ＣＯ－Ｏ－］で示される３－ヒドロキシアルカン酸繰り返し単位（式中、ＲはＣ$_n$Ｈ$_{2n+1}$で表されるアルキル基で、ｎは１以上１５以下の整数である。）を必須の繰り返し単位として含むポリヒドロキシアルカノエートである。本明細書において、「Ｐ３ＨＡ」は、前記３－ヒドロキシアルカン酸繰り返し単位を、全モノマー繰り返し単位（１００モル％）のうち５０モル％以上含む樹脂を意図する。前記Ｐ３ＨＡは、前記３－ヒドロキシアルカン酸繰り返し単位を、全モノマー繰り返し単位（１００モル％）のうち６０モル％以上含むことが好ましく、７０モル％以上含むことがより好ましい。

[0026] Ｐ３ＨＡとしては特に限定されず、前述の繰り返し単位を含む単独重合体であっても、前述の繰り返し単位を含む共重合体であってもよい。前記共重合体としては、例えば、３－ヒドロキシブタン酸（以下、「３ＨＢ」と称する場合もある。）と、３－ヒドロキシプロピオン酸、３－ヒドロキシペンタン酸、３－ヒドロキシヘキサン酸、３－ヒドロキシヘプタン酸、３－ヒドロキシオクタン酸、３－ヒドロキシノナン酸、３－ヒドロキシデカン酸、３－ヒドロキシウンデカン酸、３－ヒドロキシドデカン酸、３－ヒドロキシトリデカン酸、３－ヒドロキシテトラデカン酸、３－ヒドロキシヘキサデカン酸及び３－ヒドロキシオクタデカン酸からなる群から選択される１種以上のモノマーと、の共重合体を挙げることができる。或いは、前記共重合体の他の例としては、例えば、３ＨＢと、４－ヒドロキシブタン酸、４－ヒドロキシペンタン酸、４－ヒドロキシヘキサン酸、４－ヒドロキシヘプタン酸、４－ヒドロキシオクタン酸、４－ヒドロキシノナン酸、４－ヒドロキシデカン酸、４－ヒドロキシウンデカン酸、４－ヒドロキシドデカン酸、４－ヒドロキシトリデカン酸、４－ヒドロキシテトラデカン酸、４－ヒドロキシヘキサデカン酸及び４－ヒドロキシオクタデカン酸からなる群から選択される１種以上のモノマーと、の共重合体を挙げることができる。

[0027] ＰＨＡとしては、例えば、３ＨＢの単独重合体であるポリ（３－ヒドロキシブチレート）（以下、「Ｐ３ＨＢ」と称する場合もある。）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）（以下、「Ｐ３ＨＢ３ＨＨ」と称する場合もある。）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート－コ－３－ヒドロキシオクタノエート）（以下、「Ｐ３ＨＢ３ＨＨ３ＨＯ」と称する場合もある。）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－４－ヒドロキシブチレート）（以下、「Ｐ３ＨＢ４ＨＢ」と称する場合もある。）等が挙げられる。ＰＨＡとしては、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。本明細書において「ポリ（Ｘ－コ－Ｙ）」とは、Ｘ繰り返し単位及びＹ繰り返し単位を含む共重合体であり、Ｘ繰り返し単位の由来となるモノマーと、Ｙ繰り返し単位の由来となるモノマーとを共重合してなる共重合体を意図する。また微生物によるＰＨＡの生産中に、微量(１モル％以下程度)のモノマーが共重合される場合があるが、得られたＰＨＡの物性に大きな影響を与えない場合は、そのモノマーは共重合されていないものとみなし、そのモノマーを含まない名称で呼ぶこととする。

[0028] ＰＨＡは微生物によって産生され得る。このような微生物産生ＰＨＡは、通常、Ｄ体（Ｒ体）の３－ヒドロキシアルカン酸繰り返し単位のみから構成されるＰＨＡである。微生物産生ＰＨＡの中でも、工業的生産が容易である点から、Ｐ３ＨＢ、Ｐ３ＨＢ３ＨＨ、Ｐ３ＨＢ３ＨＨ３ＨＯ及びＰ３ＨＢ４ＨＢが好ましく、Ｐ３ＨＢ３ＨＨ、Ｐ３ＨＢ３ＨＨ３ＨＯ及びＰ３ＨＢ４ＨＢがより好ましい。

[0029] ＰＨＡが、３－ヒドロキシブタン酸（３ＨＢ）繰り返し単位を含むものであることも好ましい。ＰＨＡが３ＨＢ繰り返し単位を含む場合、柔軟性と強度とのバランスの観点から、全モノマー繰り返し単位（１００モル％）中、３ＨＢ繰り返し単位の組成比が６０モル％～９９モル％であることが好ましく、６１モル％～９７モル％がより好ましく、６２モル％～９５モル％が更に好ましい。ＰＨＡ中の３ＨＢ繰り返し単位の組成比が６０モル％以

上である場合、架橋樹脂粒子の剛性がより向上し得るという利点を有する。一方、Ｐ３ＨＡ中の３ＨＢ繰り返し単位の組成比が９９モル％以下である場合、架橋樹脂粒子の柔軟性がより向上する傾向があるという利点を有する。なお、Ｐ３ＨＡのモノマー組成比は、ガスクロマトグラフィー等によって測定することができる（例えば、国際公開第２０１４／０２０８３８号参照）。Ｐ３ＨＡとしては、３ＨＢ繰り返し単位の組成比が互いに異なる２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0030] Ｐ３ＨＡを生産する微生物としては、Ｐ３ＨＡの生産能を有する微生物であれば特に限定されない。例えば、Ｐ３ＨＢ生産菌としては、１９２５年に発見されたＢａｃｉｌｌｕｓ ｍｅｇａｔｅｒｉｕｍが最初で、他にもカプリアビダス・ネケイター（Ｃｕｐｒｉａｖｉｄｕｓ ｎｅｃａｔｏｒ）（旧分類：アルカリゲネス・ユートロファス（Ａｌｃａｌｉｇｅｎｅｓ ｅｕｔｒｏｐｈｕｓ）、ラルストニア・ユートロファ（Ｒａｌｓｔｏｎｉａ ｅｕｔｒｏｐｈａ））、アルカリゲネス・ラタス（Ａｌｃａｌｉｇｅｎｅｓ ｌａｔｕｓ）などの天然微生物が知られている。これらの微生物ではＰ３ＨＢが菌体内に蓄積される。

[0031] また、３ＨＢとその他のヒドロキシアルカン酸との共重合体の生産菌としては、Ｐ３ＨＢ３ＨＨ生産菌であるアエロモナス・キャビエ（Ａｅｒｏｍｏｎａｓ ｃａｖｉａｅ）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－４－ヒドロキシブチレート）生産菌であるアルカリゲネス・ユートロファス（Ａｌｃａｌｉｇｅｎｅｓ ｅｕｔｒｏｐｈｕｓ）などが知られている。特に、Ｐ３ＨＢ３ＨＨの生産性を上げるために、Ｐ３ＨＡ合成酵素群の遺伝子を導入したアルカリゲネス・ユートロファス ＡＣ３２株（Ａｌｃａｌｉｇｅｎｅｓ ｅｕｔｒｏｐｈｕｓ ＡＣ３２，ＦＥＲＭ ＢＰ－６０３８）（Ｔ．Ｆｕｋｕｉ，Ｙ．Ｄｏｉ，Ｊ．Ｂａｃｔｅｒｉｏｌ．，１７９，ｐ４８２１－４８３０（１９９７））が好ましい。このような微生物を適切な条件で培養して菌体内にＰ３ＨＡを蓄積させた微生物菌体が用いられる。また上記以外にも、生産したいＰ３ＨＡに合わせて、各種Ｐ３ＨＡ合成関連遺伝子を導入

した遺伝子組換え微生物を用いても良いし、基質の種類を含む培養条件の最適化をすればよい。

[0032] ＰＨＡの重量平均分子量は特に限定されない。ＰＨＡの重量平均分子量は、５０，０００～３，０００，０００であることが好ましく、１００，０００～２，０００，０００が好ましく、１５０，０００～１，５００，０００がより好ましい。ＰＨＡの重量平均分子量が５０，０００以上である場合、架橋樹脂粒子の強度が低くなる傾向を低減できるか、若しくは避けることができるという利点を有する。また／あるいは、ＰＨＡの重量平均分子量が５０，０００以上である場合、低分子量成分によりべとつく傾向を低減できるか、若しくは避けることができるという利点を有する。一方、重量平均分子量が３，０００，０００以下であるＰＨＡは、ＰＨＡの製造が容易であるという利点、及び／又は、本発明の一実施形態の目的を達成するためにＰＨＡを取り扱うことが容易であるという利点を有し得る。ＰＨＡの重量平均分子量の数値は、架橋処理を行う前のＰＨＡを用いて測定して得られた値である。

[0033] 前記重量平均分子量の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）（島津製作所製「高速液体クロマトグラフ２０Ａシステム」）を用い、カラムにポリスチレンゲル（昭和電工社製「Ｋ－Ｇ　４Ａ」、「Ｋ－８０６Ｍ」など）を用い、クロロホルムを移動相として用いて、行うことができる。前記重量平均分子量は、同じ測定方法によって分子量既知のポリスチレンを測定して得られた検量線を用いて、ポリスチレン換算した場合の分子量として求めることができる。この際、検量線は重量平均分子量３１，４００、１９７，０００、６６８，０００、１，９２０，０００のポリスチレンを使用して作成することができる。当該ＧＰＣにおけるカラムとしては、前記分子量を測定するのに適切なカラムを使用すればよい。

[0034] 本明細書において、「ポリ乳酸」は、全モノマー繰り返し単位（１００モル％）のうち［－ＣＨＣＨ$_3$－ＣＯ－Ｏ－］で示される繰り返し単位を５０モル％以上含む樹脂を意図する。ポリ乳酸は、［－ＣＨＣＨ$_3$－ＣＯ－Ｏ－］で

示される繰り返し単位を、全モノマー繰り返し単位（１００モル％）のうち６０モル％以上含んでいてもよく、７０モル％以上含んでいてもよく、８０モル％以上含んでいてもよく、９０モル％以上含んでいてもよい。

[0035] ポリ乳酸としては、従来公知のポリ乳酸を使用することができる。当該ポリ乳酸としては、結晶性ポリ乳酸であってもよく、非晶性ポリ乳酸であってもよく、結晶性ポリ乳酸と非晶性ポリ乳酸との混合物であってもよい。

[0036] ポリ乳酸は、乳酸の単独重合体であってもよいし、乳酸と他のモノマーとの共重合体であってもよい。また、乳酸の単独重合体と、乳酸と他のモノマーとの共重合体と、のブレンド物であってもよい。

[0037] 前記他のモノマーとしては、乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコール、脂肪族多価カルボン酸、多官能多糖類及びカプロラクトンなどが挙げられる。

[0038] ポリ乳酸を製造するための乳酸原料としても特に限定されず、Ｌ－乳酸、Ｄ－乳酸、ＤＬ－乳酸、又はこれらの混合物や、Ｌ－ラクチド、Ｄ－ラクチド、ｍｅｓｏ－ラクチド、又はそれらの混合物等を使用することができる。デンプンなど植物由来の再生可能原料から微生物発酵によって得た乳酸を好適に利用することができる。

[0039] ポリ乳酸を製造する方法としては、脱水縮重合法及び開環重合法など公知の方法を適用することができ、特に限定されない。

[0040] ポリ乳酸の重量平均分子量は特に限定されないが、５０，０００～１，０００，０００であることが好ましく、７０，０００～７００，０００がより好ましく、１００，０００～４００，０００がさらに好ましい。ポリ乳酸の重量平均分子量が５０，０００以上である場合、架橋樹脂粒子、並びに当該架橋樹脂粒子を含む樹脂組成物及びその成形体が、十分な剛性及び／又は強度を得ることができる。一方、重量平均分子量が１，０００，０００以下であるポリ乳酸は、ポリ乳酸の製造が容易であるという利点、及び／又は、本発明の一実施形態の目的を達成するためにポリ乳酸を取り扱うことが容易であるという利点を有し得る。

[0041] 「ポリカプロラクトン」としては、ε－カプロラクトンの開環重合により得られる高分子が挙げられるが、これに限定されない。本発明の一実施形態において、他の製造方法により得られたＰＣＬを用いることもできる。ＰＣＬの重合を促進するために、有機金属触媒を使用することもできる。本明細書において「ＰＣＬ」には、ε－カプロラクトンと、ε－カプロラクトン以外の単量体（例えば、ラクチド及びグリコール酸など）との共重合体も包含される。

[0042] ＰＣＬは、通常、５０℃～６５℃の融点、１０℃～３０℃の結晶化温度、及び－５０℃～－６０℃のガラス転移点を有する。

[0043] ＰＣＬの重量平均分子量は、３万～５０万のものが好ましく、１０万～４０万がより好ましい。ＰＣＬの重量平均分子量が３万以上である場合、本架橋樹脂粒子、並びに当該架橋樹脂粒子を含む樹脂組成物及びその成形体が、十分な剛性及び／又は強度を得ることができる。ＰＣＬの重量平均分子量が５０万以下である場合、本架橋樹脂粒子の加工が容易となる利点を有する。

[0044] ＰＣＬの市販品としては、例えば、Ｉｎｇｅｖｉｔｙ社製「Ｃａｐａ６５０６」（粉末状、Ｍｗ＝１３万）、「Ｃａｐａ６５００」（ペレット状、Ｍｗ＝１３万）、「Ｃａｐａ６８０６」（粉末状、Ｍｗ＝２３万）、「Ｃａｐａ６８００」（ペレット状、Ｍｗ＝２３万）、及び「ＦＢ１００」（ペレット状、Ｍｗ＝３０万、ＰＣＬ架橋物含有）等が挙げられる。

[0045] 前記ＰＨＡ以外の脂肪族ポリエステルとしては、（ｉ）ポリカプロラクトン（ＰＣＬ）、（ｉｉ）ポリ乳酸（ＰＬＡ）、及び（ｉｉｉ）脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が重縮合した構造からなる脂肪族ポリエステルが挙げられる。前記脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が重縮合した構造からなる脂肪族ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート（以下、「ＰＢＳ」と称する場合もある。）、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンサクシネートアジペート（以下、「ＰＢＳＡ」と称する場合もある。）、ポリエチレンセバ

ケート、ポリブチレンセバケート等が挙げられる。

[0046] 本明細書において、「ＰＢＳ」とは、１，４－ブタンジオールを主成分とする脂肪族ジオール成分と、コハク酸及び／又はその誘導体等のコハク酸成分を主成分とする脂肪族ジカルボン酸成分と、のエステル化反応及び／又はエステル交換反応、並びに縮重合反応により合成される脂肪族ポリエステル共重合体を意味する。

[0047] ＰＢＳは、例えば、［－ＣＯ－（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｏ－（CH_2）$_4$－Ｏ－］で示されるコハク酸ブチレン繰り返し単位を含む。

[0048] ＰＢＳは、石油を原料として製造することもでき、非石油系材料（例えば植物）を原料として製造することもできる。

[0049] 本明細書における「ＰＢＳ」には、上述したＰＢＳと、１，４－ブタンジオール及びコハク酸以外の単量体（例えば、Ｌ－乳酸及び／又はカプロラクトンなど）との共重合体である「ＰＢＳ系樹脂」も包含される。

[0050] ＰＢＳとして、市販品を用いることもできる。ＰＢＳの市販品としては、例えば、三菱ケミカル社製「ＢｉｏＰＢＳ　ＦＺ７１」、「ＢｉｏＰＢＳ　ＦＺ９１」等が挙げられる。

[0051] 本明細書において、「ＰＢＳＡ」は、１，４－ブタンジオールを主成分とする脂肪族ジオール成分と、コハク酸及び／又はその誘導体等のコハク酸成分を主成分とする脂肪族ジカルボン酸成分と、アジピン酸とのエステル化反応、ならびに縮重合反応により合成される脂肪族ポリエステル共重合体を意味する。

[0052] ＰＢＳＡは、本発明の一実施形態に係る効果を奏する限り、ブタンジオール繰り返し単位、コハク酸繰り返し単位及びアジピン酸繰り返し単位に加えて、ブタンジオール以外の任意のジオール繰り返し単位、コハク酸及びアジピン酸以外の任意のジカルボン酸繰り返し単位、及び／又はヒドロキシアルカン酸繰り返し単位を有していてもよい。前記任意のジオールとしては、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－

ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。また、前記任意のジカルボン酸としては、例えば、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、無水コハク酸、無水アジピン酸等が挙げられる。

[0053] 本明細書における「ＰＢＳＡ」には、上述したＰＢＳＡと、生分解性を損なわない範囲で、１，４－ブタンジオール、コハク酸及びアジピン酸以外の単量体（例えば、乳酸、テレフタル酸、リンゴ酸、セバシン酸及びアゼライン酸など）との共重合体である「ＰＢＳＡ系樹脂」も包含される。

[0054] ＰＢＳＡとして、市販品を用いることもできる。ＰＢＳＡの市販品としては、例えば、三菱ケミカル社製「ＢｉｏＰＢＳ　ＦＤ７２」、「ＢｉｏＰＢＳ　ＦＤ９２」等が挙げられる。

[0055] 脂肪族ポリエステルとしては、上述した各種樹脂の１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。また、上述した各種樹脂において、上述した各樹脂の１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0056] 前記脂肪族芳香族ポリエステルとしては、脂肪族化合物と芳香族化合物との両方をモノマーとして使用し、それらモノマーを共重合して得られる（脂肪族化合物と芳香族化合物との両方をモノマーとする）脂肪族芳香族ポリエステルが挙げられる。

[0057] 前記脂肪族芳香族ポリエステルとしては、例えば、ポリブチレンアジペートテレフタレート（以下、「ＰＢＡＴ」と称する場合もある。）、ポリブチレンセバケートテレフタレート（以下、「ＰＢＳｅＴ」と称する場合もある。）、ポリブチレンアゼレートテレフタレート（以下、「ＰＢＡｚＴ」と称する場合もある。）、ポリブチレンサクシネートテレフタレート（以下、「ＰＢＳＴ」と称する場合もある。）、ポリブチレンサクシネートアジペートテレフタレート（以下、「ＰＢＳＡＴ」と称する場合もある。）等が挙げられる。

[0058] 本明細書において、「ＰＢＡＴ」は、１，４－ブタンジオールと、アジピ

ン酸及びテレフタル酸とのランダム共重合体を意図する。

[0059] ＰＢＡＴとしては特に限定されないが、日本国特表平１０－５０８６４０号公報等に記載されているような、（ａ）主としてアジピン酸もしくはそのエステル形成性誘導体又はこれらの混合物３５～９５モル％、テレフタル酸もしくはそのエステル形成性誘導体又はこれらの混合物５～６５モル％（個々のモル％の合計は１００モル％である）からなる混合物と、（ｂ）ブタンジオールが含まれている混合物（ただし（ａ）と（ｂ）とのモル比が０．４：１～１．５：１）と、の反応により得られるＰＢＡＴが好ましい。

[0060] 本発明の一実施形態において、ＰＢＡＴの製造における上記１，４－ブタンジオールの代わりに、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘプタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ノナンジオ－ル、デカンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノ－ル、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノ－ルＡ、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のグリコール化合物を用いてもよい。また、本発明の一実施形態において、ＰＢＡＴの製造における上記アジピン酸の代わりに、シュウ酸、コハク酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス（ｐ－カルボキシフェニル）メタン、アントラセンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルエーテルジカルボン酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、５－テトラブチルホスホニウムイソフタル酸等のジカルボン酸を用いてもよい。

[0061] ＰＢＡＴとして、市販品を用いることもできる。ＰＢＡＴの市販品としては、例えば、ＢＡＳＦ社製「Ｅｃｏｆｌｅｘ　Ｃ１２００」等が挙げられる。

[0062] 本明細書において、「ＰＢＳｅＴ」とは、１，４－ブタンジオールと、セバシン酸及びテレフタル酸とのランダム共重合体を意図する。ＰＢＳｅＴに関する各態様については、上記ＰＢＡＴに関する態様において「アジピン酸

」及び「アジピン酸もしくはそのエステル形成性誘導体」の部分を、それぞれ、「セバシン酸」及び「セバシン酸もしくはそのエステル形成性誘導体」に置換されてなる態様を適宜援用できる。

[0063] ＰＢＳｅＴとして、市販品を用いることもできる。ＰＢＳｅＴの市販品としては、例えば、ＢＡＳＦ社製「Ｅｃｏｆｌｅｘ　ＦＳ　ｂｌｅｎｄ　Ｃ２２００」（登録商標）等が挙げられる。

[0064] 本明細書において、「ＰＢＡｚＴ」とは、１，４－ブタンジオールと、アゼライン酸及びテレフタル酸とのランダム共重合体を意図する。ＰＢＡｚＴに関する各態様については、上記ＰＢＡＴに関する態様において「アジピン酸」及び「アジピン酸もしくはそのエステル形成性誘導体」の部分を、それぞれ、「アゼライン酸」及び「アゼライン酸もしくはそのエステル形成性誘導体」に置換されてなる態様を適宜援用できる。

[0065] 本明細書において、「ＰＢＳＴ」とは、上述したＰＢＳにテレフタレート単位を導入して得られる重合体を意図する。より具体的に、「ＰＢＳＴ」とは、コハク酸及び／又はその誘導体等のコハク酸成分を主成分とする脂肪族ジカルボン酸成分と、テレフタル酸とのエステル化反応、ならびに縮重合反応により合成される脂肪族芳香族ポリエステル共重合体を意味する。

[0066] 本明細書において、「ＰＢＳＡＴ」とは、脂肪族ジカルボン酸残基のうち、コハク酸：アジピン酸：フタル酸の残基を、好ましくは、７０～９０：５～１５：５～１５モル％の割合で含む共重合体を意味する。したがって、ＰＢＳＡＴを製造するためには、例えば、上記割合でコハク酸、アジピン酸及びフタル酸を含むジカルボン酸混合物と、脂肪族グリコールである１，４－ブタンジオールと、を１：１．２～２．０のモル比で用いてエステル化反応させた後、縮重合反応させる方法が挙げられる。反応に用いられる反応基及び反応条件は、ＰＢＳ等の既存の生分解性の樹脂で使用されるものを適宜採用することができる。

[0067] 脂肪族芳香族ポリエステルとしては、上述した各種樹脂の１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。また、上述した各種

樹脂において、上述した各樹脂の１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0068] 本架橋樹脂粒子は、生分解性樹脂として、少なくとも、ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）を含む。本架橋樹脂粒子は、ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）に加えて、ガラス転移温度が０℃以上である生分解性樹脂をさらに含んでいてもよい。樹脂のガラス転移温度は、後の〔実施例〕の項の（ガラス転移温度（Ｔｇ））の項に記載の方法で容易に測定することができる。換言すれば、本架橋樹脂粒子は、後述する測定方法で決定されるガラス転移温度が、０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）を含む。

[0069] 一般的に、ポリグリコール酸以外のＰＨＡ、ＰＣＬ、ＰＢＳ、ＰＢＳＡ、ＰＢＡＴ、ＰＢＳｅＴ、ＰＢＡｚＴ、ＰＢＳＴ及びＰＢＳＡＴは、Ｔｇが０℃未満である。ＰＣＬは、一般的に、－５０℃～－６０℃のＴｇを有する。ＰＢＳは、一般的に、－３０℃～－４０℃のＴｇを有する。ＰＢＳＡは、一般的に、－４０℃～－５０℃のＴｇを有する。ＰＢＡＴは、一般的に、－３０℃～－４０℃のＴｇを有する。ＰＢＳｅＴは、一般的に、－２０℃～－４０℃のＴｇを有する。ＰＢＡｚＴは、一般的に、－２０℃～－４０℃のＴｇを有する。ＰＢＳＴは、一般的に、－２０℃～－４０℃のＴｇを有する。ＰＢＳＡＴは、一般的に、－２０℃～－４０℃のＴｇを有する。

[0070] 一般的に、ポリグリコール酸及びＰＬＡは、Ｔｇが０℃以上である。ポリグリコール酸は、一般的に、３５℃～４０℃のＴｇを有する。ＰＬＡは、一般的に、５５℃～６５℃のＴｇを有する。

[0071] 一方、樹脂のガラス転移温度は、当該樹脂を構成する構成単位に依存する。それゆえ、例えば、グリコール酸とカプロラクトンとの共重合体であるポリグリコール酸は、カプロラクトンの含有比率によっては０℃未満のＴｇを有する場合もある。また、乳酸とカプロラクトンとの共重合体であるポリ乳酸は、カプロラクトンの含有比率によっては０℃未満のＴｇを有する場合もある。そのようなガラス転移温度が０℃未満であるポリグリコール酸、及び

ガラス転移温度が０℃未満であるポリ乳酸も、生分解性樹脂（Ａ）と見做すことができる。

[0072] 例えば、Ｐ３ＨＡのうち、３ＨＢと３ＨＢ以外の単量体との共重合体のＴｇは、共重合体中の３ＨＢ以外の単量体の種類及び当該単量体の含有比率に依存し得る。例えば、Ｐ３ＨＢ３ＨＨの全繰り返し単位１００モル％中、３ＨＨ繰り返し単位が１０モル％以上であるＰ３ＨＢ３ＨＨは、Ｔｇが０℃未満である。例えば、Ｐ３ＨＢ４ＨＢの全繰り返し単位１００モル％中、４ＨＢ繰り返し単位が６モル％以上であるＰ３ＨＢ４ＨＢは、Ｔｇが０℃未満である。

[0073] 生分解性樹脂（Ａ）としては、上述した各種樹脂の１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。また、上述した各種樹脂において、上述した各樹脂の１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。関連すれば、生分解性樹脂（Ａ）は、（ｉ）１種以上の脂肪族ポリエステルのみから構成されていてもよく、（ｉｉ）１種以上の脂肪族芳香族ポリエステルのみから構成されていてもよく、（ｉｉｉ）１種以上の脂肪族ポリエステルと１種以上の脂肪族芳香族ポリエステルとの混合物のみから構成されていてもよく、（ｉｖ）１種以上の脂肪族ポリエステルと１種以上の脂肪族芳香族ポリエステルと、脂肪族ポリエステル及び脂肪族芳香族ポリエステル以外の樹脂１種以上と、の混合物から構成されていてもよい。

[0074] 生分解性樹脂（Ａ）は、（ｉ）ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－４－ヒドロキシブチレート）、（ｉｉ）ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート－コ－３－ヒドロキシオクタノエート）、（ｉｉｉ）ポリカプロラクトン、（ｉｖ）脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が重縮合した構造からなる脂肪族ポリエステル並びに（ｖ）脂肪族芳香族ポリエステルからなる群より選択される１種以上を含むことが好ましく、当該群より選択される１種以上である（当該群より選択される１種以上のみから構成される）ことがより好ましい。

[0075] 本架橋樹脂粒子は、当該架橋樹脂粒子の樹脂成分１００重量％中、生分解性樹脂を、６０重量％以上含むことが好ましく、７０重量％以上含むことがより好ましく、８０重量％以上含むことがさらに好ましく、９０重量％以上含むことが特に好ましい。本架橋樹脂粒子は、当該架橋樹脂粒子の樹脂成分１００重量％中、生分解性樹脂を、１００重量％含んでいてもよい。換言すれば、本架橋樹脂粒子の樹脂成分は、生分解性樹脂のみから構成されていてもよい。

[0076] 本架橋樹脂粒子は、当該架橋樹脂粒子の樹脂成分１００重量％中、ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）を、６０重量％以上含むことが好ましく、７０重量％以上含むことがより好ましく、８０重量％以上含むことがさらに好ましく、９０重量％以上含むことが特に好ましい。本架橋樹脂粒子は、当該架橋樹脂粒子の樹脂成分１００重量％中、生分解性樹脂（Ａ）を、１００重量％含んでいてもよい。換言すれば、本架橋樹脂粒子の樹脂成分は、生分解性樹脂（Ａ）のみから構成されていてもよい。

[0077] 本発明の一実施形態は、生分解性樹脂（Ａ）として、Ｐ３ＨＢ３ＨＨを５０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、６０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、７０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、８０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、９０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよい。本発明の一実施形態における架橋樹脂粒子は、Ｐ３ＨＢ３ＨＨを含まなくてもよく、換言すれば、本発明の一実施形態は、Ｐ３ＨＢ３ＨＨを含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよい。

[0078] 本発明の一実施形態は、生分解性樹脂（Ａ）として、Ｐ３ＨＡを５０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、６０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、７０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、８０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、９０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよい。本発明の一実施形態における架橋樹脂粒子は、Ｐ３ＨＡを含まなくてもよく

、換言すれば、本発明の一実施形態は、Ｐ３ＨＡを含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよい。

[0079] 本発明の一実施形態は、生分解性樹脂（Ａ）として、ＰＨＡを５０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、６０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、７０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、８０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよく、９０重量％以上含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよい。本発明の一実施形態における架橋樹脂粒子は、ＰＨＡを含まなくてもよく、換言すれば、本発明の一実施形態は、ＰＨＡを含む架橋樹脂粒子を除く構成であってもよい。

[0080] （ゲル分率）

本明細書において「架橋樹脂粒子」とは、樹脂粒子を構成している樹脂の分子鎖同士が分子内及び／又は分子間で結合した架橋構造を有することを意図する。すなわち、本架橋樹脂粒子は、生分解性樹脂（Ａ）の分子鎖同士が結合した架橋構造を有し得る。架橋樹脂粒子中の架橋構造の量は架橋樹脂粒子のゲル分率に影響を与え、具体的に、架橋構造が多いほどゲル分率が高くなる。本架橋樹脂粒子は、架橋構造を一定量以上有するため、高いゲル分率を示し、具体的には５０％以上のゲル分率を示す。本架橋樹脂粒子のゲル分率が５０％以上であることにより、当該架橋樹脂粒子は、優れた硬度、耐熱性及び耐溶剤性を有する。

[0081] 前記ゲル分率の値は、６０％以上であることが好ましく、７０％以上がより好ましく、７５％以上がさらに好ましく、８０％以上が特に好ましい。また、８５％以上であってもよいし、９０％以上であってもよい。前記ゲル分率の上限は特に限定されず、１００％以下であればよい。架橋樹脂粒子の生産効率の観点から、前記ゲル分率の上限は９９．５％以下であることが好ましく、９９％以下がより好ましい。また、前記ゲル分率の上限は９８％以下であってもよいし、９７％以下であってもよいし、９６％以下であってもよい。

[0082] 前記ゲル分率は以下のようにして測定される値である：

（１）架橋樹脂粒子の乾燥物を、クロロホルムに対し０．７重量％の濃度になるように添加し、得られた混合物を３０分間６０℃で保持してクロロホルム溶液を得る；

（２）その後、クロロホルム溶液を室温にて３時間静置した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで前記クロロホルム溶液をろ過する；

（３）フィルター上に残ったゲルを乾燥させて、フィルターと共に乾燥ゲルの重量を測定し、下記式にてゲル分率を算出する。

式：ゲル分率（％）＝｛（乾燥ゲルを含むフィルターの重量－フィルターのみの重量）／測定に用いた架橋樹脂粒子の乾燥物の重量｝×１００。

[0083] （メジアン径（Ｄ５０））

本架橋樹脂粒子のメジアン径は、０．１０μｍ～１０．００μｍであることが好ましい。当該構成によると、架橋樹脂粒子を後述するような各種用途に好適に使用することが可能となる。前記メジアン径の下限は、実用的な使用機会の観点から、０．１５μｍ以上がより好ましく、０．２０μｍ以上がさらに好ましい。また、前記メジアン径の上限は、生産性の観点（生分解性樹脂（Ａ）の生産及び／又は架橋処理など）から、８．００μｍ以下がより好ましく、５．００μｍ以下がさらに好ましい。

[0084] 前記メジアン径は、架橋樹脂粒子が水系溶媒に分散した分散液を用いて測定して得られた値である。測定装置としては、汎用の測定装置を使用することができ、そのような装置の一例として、日機装株式会社製のＭｉｃｒｏｔｒａｃＭＴ３３００ＥＸIIが挙げられる。より具体的に、測定により得られた粒子径の積算分布にて、大きい側と小さい側が等量（５０％）となるところの粒子径を、「メジアン径（Ｄ５０）」とした。

[0085] ＜過酸化物＞

本架橋樹脂粒子における架橋構造は、特に限定されないが、過酸化物を用いて架橋されたものであることが好ましい。すなわち、本架橋樹脂粒子は、過酸化物を用いて架橋されたものであることが好ましい。過酸化物を用いる

と、過酸化物の分解によって発生したラジカルが樹脂粒子を構成する樹脂（例えば、生分解性樹脂（Ａ））の分子に作用する。これにより、樹脂粒子を構成する樹脂の分子鎖同士が直接結合することによって、架橋構造が形成され得る。

[0086] 架橋樹脂粒子が過酸化物を用いて架橋されたものである場合、架橋樹脂粒子を含む水分散液が、架橋構造の導入に使用した過酸化物に由来する物質（過酸化物の分解物及び未反応の過酸化物等）を含む場合がある。あるいは、架橋樹脂粒子が過酸化物を用いて架橋されたものである場合、得られた架橋樹脂粒子の表面などに、架橋構造の導入に使用した過酸化物に由来する物質（過酸化物の分解物及び未反応の過酸化物等）が付着している場合がある。すなわち、架橋樹脂粒子が過酸化物を用いて架橋されたものである場合、架橋樹脂粒子は過酸化物に由来する物質（過酸化物の分解物及び未反応の過酸化物等）を含み得る。架橋樹脂粒子が過酸化物に由来する物質を含んでいる場合、当該架橋樹脂粒子を解析することにより、架橋樹脂粒子が過酸化物を用いて架橋されたものであることが分かる。

[0087] 前記過酸化物は、有機過酸化物であってもよいし、無機過酸化物であってもよい。より効率よくゲル分率を高めることができるため、過酸化物は、有機過酸化物が好ましい。

[0088] 前記有機過酸化物としては、架橋処理時の加熱温度及び／又は時間などを考慮して、ジアシルパーオキサイド、アルキルパーオキシエステル、ジアルキルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシカーボネート及びパーオキシジカーボネートからなる群より選択される少なくとも１つを使用することが好ましい。

[0089] このような有機過酸化物として、具体的には、ブチルパーオキシネオドデカノエート、オクタノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、サクシニックパーオキサイド、トルオイルパーオキサイドとベンゾイルパーオキサイドとの混合物、ベンゾイルパーオキサイド、ビス（ブチルパーオキシ）トリメチルシクロヘキサン、ブチルパーオキシラウレート、ジメチルジ

（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ビス（ブチルパーオキシ）メチルシクロヘキサン、ビス（ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、ブチルパーオキシベンゾエート、ブチルビス（ブチルパーオキシ）バレレート、ジクミルパーオキサイド、ジｔ－ヘキシルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシメチルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシメチルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシメチルモノカーボネート、ｔ－ヘプチルパーオキシメチルモノカーボネート、ｔ－オクチルパーオキシメチルモノカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシメチルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシエチルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシエチルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシエチルモノカーボネート、ｔ－ヘプチルパーオキシエチルモノカーボネート、ｔ－オクチルパーオキシエチルモノカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシエチルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシｎ－プロピルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシｎ－プロピルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシｎ－プロピルモノカーボネート、ｔ－ヘプチルパーオキシｎ－プロピルモノカーボネート、ｔ－オクチルパーオキシｎ－プロピルモノカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシｎ－プロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ヘプチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－オクチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシｎ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシｎ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシｎ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ヘプチルパーオキシｎ－ブチルモノカーボネート、ｔ－オクチルパーオキシｎ－ブチルモノカーボネート、１，１

，３，３－テトラメチルブチルパーオキシｎ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシイソブチルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシイソブチルモノカーボネート、ｔ－ヘプチルパーオキシイソブチルモノカーボネート、ｔ－オクチルパーオキシイソブチルモノカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシイソブチルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシｓｅｃ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシｓｅｃ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシｓｅｃ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ヘプチルパーオキシｓｅｃ－ブチルモノカーボネート、ｔ－オクチルパーオキシｓｅｃ－ブチルモノカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシｓｅｃ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシｔ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシｔ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシｔ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ヘプチルパーオキシｔ－ブチルモノカーボネート、ｔ－オクチルパーオキシｔ－ブチルモノカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシｔ－ブチルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ヘプチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－オクチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ジイソブチルパーオキサイド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ビス（２－エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオヘプタノエート、ｔ－

ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジ（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）パーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジコハク酸パーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ（４－メチルベンゾイル）パーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキシルカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、１，６－ビス（ｔ－ブチルパーオキシカルボニロキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－アミルパーオキシ，３，５，５－トリメチルヘキサノエート、２，２－ビス（４，４－ジ－ｔ－ブチルパーオキシシクロヘキシ）プロパン、２，２－ジ－ｔ－ブチルパーオキシブタン等が挙げられる。有機過酸化物は、１種類を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0090] これらの中でも、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ペンチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ヘキシルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－アミルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ジｔ－ヘキシルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ヘキシルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、及び１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエートは、樹脂粒子を構成する樹脂の架橋を効率よく進めること

ができるため、好ましい有機過酸化物である。

[0091] 前記過酸化物は、架橋処理時の加熱温度を低く設定できるため、１時間半減期温度が２００℃以下を示す化合物であることが好ましく、１７０℃以下を示す化合物であることがより好ましく、１４０℃以下を示す化合物であることがさらに好ましい。過酸化物の１時間半減期温度の下限は、５０℃以上であってよく、６０℃以上であってもよく、７０℃以上であってもよい。

[0092] このような１時間半減期温度を示す有機過酸化物として、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ヘキシルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、及び１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエートが特に好ましい。

[0093] 前記過酸化物が無機過酸化物である場合について説明する。当該無機過酸化物としては、架橋処理時の加熱温度及び／又は時間を考慮して、例えば、過酸化水素、過酸化カリウム、過酸化カルシウム、過酸化ナトリウム、過酸化マグネシウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。中でも、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが、取り扱い易さや、架橋処理時の加熱温度に適した分解温度を有する点で好ましい。無機過酸化物は、１種類を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、有機過酸化物と無機過酸化物とを組み合わせて用いてもよい。

[0094] ＜多官能性化合物＞

本架橋樹脂粒子における架橋構造は、過酸化物のみを用いて導入されたものであってもよいが、過酸化物と多官能性化合物との双方を用いて導入され

たものであってもよい。すなわち、本架橋樹脂粒子は、過酸化物と多官能性化合物との存在下で架橋されたものであってもよい。過酸化物と多官能性化合物との双方を用いる場合、過酸化物のみを使用する場合と比較して、架橋樹脂粒子のゲル分率を、より少ない過酸化物量で高めることが可能になる。

[0095] 前記多官能性化合物は、樹脂粒子を構成する樹脂（例えば、生分解性樹脂（Ａ））を架橋できる官能基（例えば、ラジカル反応性基）を１分子中に２個以上有する化合物を指す。多官能性化合物としては、特に限定されないが、過酸化物から発生したラジカルとの反応性を有する化合物が好ましく、ラジカル反応性基を１分子中に２個以上有する化合物が特に好ましい。ラジカル反応性基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。

[0096] このような多官能性化合物としては特に限定されないが、例えば、アリル（メタ）アクリレート；アリルアルキル（メタ）アクリレート類；アリルオキシアルキル（メタ）アクリレート類；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート等の、（メタ）アクリル基を２個以上有する多官能（メタ）アクリレート類；ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。好ましくはアリルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート及びジビニルベンゼンからなる群から選択される１種以上であり、特に好ましくはアリルメタクリレート及びトリアリルイソシアヌレートからなる群から選択される１種以上である。

[0097] 多官能性化合物の存在下で架橋構造を形成した場合、得られた架橋樹脂粒子には、通常、当該多官能性化合物に由来する構造が含まれ得る。この場合、樹脂粒子を構成する樹脂の分子鎖同士が、当該多官能性化合物に由来する

構造を介して結合することになる。

[0098] 本架橋樹脂粒子は、架橋構造を有する生分解性樹脂（Ａ）のみから構成されるものであってもよいし、架橋構造を有する生分解性樹脂（Ａ）以外の成分をさらに含有するものであってもよい。架橋構造を有する生分解性樹脂（Ａ）以外の成分としては、例えば、上述したガラス転移温度が０℃以上の生分解性樹脂、生分解性樹脂以外の樹脂、酸化防止剤、加水分解抑制剤、ブロッキング防止剤、結晶核剤、滑剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

[0099] 本架橋樹脂粒子は、国際公開第２００７／０４９６９４号及び国際公開第２０１９／１４６５５５号に開示されているような発泡樹脂粒子とは相違するものであって、発泡していないものであることが好ましい。換言すれば、本架橋樹脂粒子は、粒子内部に気泡を実質的に含まないものであることが好ましい。「粒子内部に気泡を実質的に含まない」とは、架橋樹脂粒子の体積１００％中、気泡（空間）の体積が１０％以下であることを意図する。

[0100] 本架橋樹脂粒子が発泡していない場合、当該架橋樹脂粒子の見掛け密度は比較的大きい値を示す。本架橋樹脂粒子の見掛け密度は、０．６ｇ／ｃｍ^{3}を超えることが好ましく、０．７ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましく、０．９ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがさらに好ましい。架橋樹脂粒子の見掛け密度は、ＪＩＳ　Ｋ００６１（化学製品の密度及び比重測定方法）、又は、ＪＩＳ　Ｚ８８０７（固体の密度及び比重の測定方法）に記載の方法で決定できる。

[0101] 本架橋樹脂粒子の１粒あたりの平均重量は特に限定されない。例えば、架橋樹脂粒子のメジアン径が１０．００μｍ以下である場合、架橋樹脂粒子の１粒あたりの平均重量は０．１ｍｇを遥かに下回る値であり得る。

[0102] 本架橋樹脂粒子は、乾燥したものであってよい。乾燥後の形状は、乾燥方法によって、粉末状、ペレット状、クラム状、フィルム状、シート状などの形状を有するものになり得る。

[0103] ＜水分散液＞

本発明の一実施形態では、本架橋樹脂粒子が水性媒体中に分散している水

分散液を提供する。

[0104] 前記水分散液に含まれる水性媒体は、水のみであってもよいし、水と、水に相溶性のある有機溶媒との混合溶媒であってもよい。当該混合溶媒において、水に相溶性のある有機溶媒の濃度は、使用する有機溶媒の水への溶解度以下であれば特に限定されない。

[0105] 前記有機溶媒としては特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、アセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド；ピリジン；ピペリジン；等が挙げられる。中でも、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が、除去しやすい点から好ましい。また、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ブタノール、アセトン等が、入手容易であることからより好ましい。さらに、メタノール、エタノール、アセトンが、特に好ましい。

[0106] 前記水分散液を構成する水性媒体全体（１００重量％）中の水の含有量は、５重量％～１００重量％が好ましい。水性媒体１００重量％中の水の含有量は、１０重量％以上がより好ましく、３０重量％以上がより好ましく、５０重量％以上がさらに好ましく、７０重量％以上が特に好ましい。水性媒体１００重量％中の水の含有量は、９０重量％以上であってもよく、９５重量％以上であってもよい。

[0107] 前記水分散液中の前記架橋樹脂粒子の濃度は特に限定されないが、例えば、１重量％～６０重量％であってよい。また、当該水分散液は、後述する分散剤を含有してもよい。

[0108] ＜架橋樹脂粒子の製造方法＞

本架橋樹脂粒子を製造する方法の一例を具体的に説明する。本架橋樹脂粒子は、架橋処理前の樹脂粒子を含む水分散液中、過酸化物の存在下で、樹脂の分子鎖同士を架橋させることにより製造できる。なお、「樹脂粒子」とは、架橋樹脂粒子を実質的に構成している樹脂成分から構成された粒子、を意図する。樹脂成分がＰＨＡのみから構成される場合、樹脂粒子はＰＨＡ粒子ともいえる。樹脂の分子鎖同士を効率良く架橋させるには、過酸化物を含む樹脂粒子の水分散液を、過酸化物の分解に適した温度に加熱することが好ましい。

[0109] より具体的に、本架橋樹脂粒子の製造方法は、架橋処理前の樹脂粒子（例えば、ＰＨＡ粒子）が水に分散している樹脂粒子の水分散液を準備する工程（１）、該樹脂粒子の水分散液に過酸化物を添加して過酸化物を樹脂粒子に含浸させる工程（２）、及び、過酸化物が含浸した樹脂粒子の水分散液を加熱温度に加熱して樹脂の分子鎖同士（例えば、ＰＨＡの分子鎖同士）を架橋させる工程（３）を含むことが好ましい。更に、過酸化物をすべて添加した後に前記加熱温度を維持する工程（４）を含むことがより好ましい。

[0110] 工程（１）において、例えばＰＨＡ粒子の水分散液は、ＰＨＡ産生微生物を培養してＰＨＡを菌体内に蓄積させた後、培養液中の該菌体を破壊して菌体成分を分離除去して得られた水分散液、あるいは、当該水分散液を濃縮又は希釈して得られた水分散液であってよい。このような方法によると、ＰＨＡ産生微生物の培養でＰＨＡ粒子を作製してから架橋処理までの間を、ＰＨＡ粒子を水から分離することなく実施することができる。

[0111] また、樹脂粒子（例えば、ＰＨＡ粒子）の水分散液は、乾燥した樹脂粒子（例えば、ＰＨＡ粒子）を水に分散させることによっても作製できる。

[0112] 前記水分散液に含まれる水性媒体は、水のみであってもよいし、水と、水に相溶性のある有機溶媒との混合溶媒であってもよい。当該混合溶媒において、水に相溶性のある有機溶媒の濃度は、使用する有機溶媒の水への溶解度以下であれば特に限定されない。

[0113] 前記有機溶媒としては特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、アセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド；ピリジン；ピペリジン；等が挙げられる。中でも、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が、除去しやすい点から好ましい。また、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ブタノール、アセトン等が、入手容易であることからより好ましい。さらに、メタノール、エタノール、アセトンが、特に好ましい。

[0114] 前記水分散液を構成する水性媒体全体（１００重量％）中の水の含有量は、５重量％～１００重量％が好ましい。水性媒体１００重量％中の水の含有量は、１０重量％以上がより好ましく、３０重量％以上がより好ましく、５０重量％以上がさらに好ましく、７０重量％以上が特に好ましい。水性媒体１００重量％中の水の含有量は、９０重量％以上であってもよく、９５重量％以上であってもよい。

[0115] 前記水分散液において、樹脂粒子のメジアン径は、上述した架橋樹脂粒子のメジアン径と同じ範囲内にあることが好ましい。ＰＨＡ産生微生物が産生したＰＨＡ粒子の場合、そのメジアン径は通常、前記範囲内にあり得るので、粒径を調節するための特別な工程を実施しなくても、望ましいメジアン径を有するＰＨＡ粒子の水分散液を得ることができる。

[0116] 水分散液中の樹脂粒子の濃度は特に限定されず、適宜設定することができるが、例えば、１～７０重量％程度であってよく、５～５０重量％程度が好ましい。

[0117] 樹脂粒子の水分散液は、樹脂粒子の分散性を高めて架橋反応を均一に進行させるため、分散剤を含むことが好ましい。分散剤としては、例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ソーダ、オレイン酸ソーダ等のアニオン性界面活性剤；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤；グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等の非イオン性界面活性剤；ポリビニルアルコール、エチレン変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子等が挙げられる。これら分散剤は１種類のみを使用してもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0118] 分散剤を使用する場合、水分散液中の分散剤の含有量（添加量）は特に限定されない。水分散液中の分散剤の含有量は、樹脂粒子１００重量部に対し、例えば、０．１重量部～１０重量部であってよく、０．５重量部～５重量部であることが好ましく、０．５重量部～３重量部が特に好ましい。

[0119] 工程（２）では、工程（１）で得られた樹脂粒子の水分散液に過酸化物を添加して過酸化物を樹脂粒子に含浸させる。過酸化物としては上述したものを使用することができる。過酸化物は、固体状や液体状など様々な形態のものを添加することができる。また、希釈剤等によって希釈された液体状のものを添加してもよい。過酸化物は一括して添加してもよく、連続的に又は分割して添加してもよい。

[0120] 過酸化物と前記多官能性化合物を併用する場合には、この工程（２）において、多官能性化合物も樹脂粒子の水分散液に添加することが好ましい。多官能性化合物としては上述したものを使用することができる。多官能性化合物は、固体状や液体状など様々な形態のものを添加することができる。また

、希釈剤等によって希釈された液体状のものを添加してもよい。多官能性化合物は一括して添加してもよく、連続的に又は分割して添加してもよい。

[0121] 工程（２）において、過酸化物及び任意の多官能性化合物を樹脂粒子に含浸させる方法としては、これら化合物を樹脂粒子の水分散液に添加した後、又は添加しながら、水分散液の温度を、例えば０℃以上、次の工程（３）で採用する過酸化物の分解に適した温度未満に設定し、水分散液を撹拌しつつ、当該温度を、例えば１分間～５時間程度保持する方法が挙げられる。含浸時の水分散液の温度は、具体的には、０℃～８０℃程度、または１０℃～６０℃程度であってよい。

[0122] 過酸化物の使用量は、架橋樹脂粒子のゲル分率を考慮して適宜設定することができる。過酸化物の使用量は、例えば、樹脂粒子１００重量部に対して０．０１重量部～１０重量部であることが好ましく、０．１重量部～８重量部がより好ましく、０．３重量部～５重量部がさらに好ましく、０．５重量部～３重量部が特に好ましい。

[0123] 過酸化物を用いて樹脂粒子を水分散液中で架橋させる製造方法によると、架橋前の粒子径（体積）を維持したままで架橋を進行させ、架橋樹脂粒子を得ることが容易である。一方、過酸化物の存在下で溶融混練して樹脂を架橋させる方法では、これを達成することが難しい場合がある。

[0124] また、過酸化物を用いて樹脂粒子を水分散液中で架橋させる製造方法によると、架橋反応中に生ずる熱による温度上昇を制御しやすく、安全かつ安定した架橋構造（品質）を有する架橋樹脂粒子を効率よく得ることができるという利点を有する。

[0125] また、多官能性化合物の使用量も、架橋樹脂粒子のゲル分率を考慮して適宜設定すればよい。多官能性化合物の使用量は、例えば、樹脂粒子１００重量部に対して０．０１重量部～２０重量部であることが好ましく、０．０５重量部～１５重量部がより好ましく、０．１重量部～１０重量部がさらに好ましく、０．２重量部～５重量部がより更に好ましく、０．３重量部～３重量部が特に好ましい。

[0126] 工程（３）では、過酸化物が含浸した樹脂粒子の水分散液を、過酸化物の分解に適した温度まで加熱する。該加熱温度は、前述した過酸化物が示す１時間半減期温度を基準とし、上下２５℃程度の範囲内（１時間半減期温度－２５℃～１時間半減期温度＋２５℃）であることが好ましい。具体的には、該加熱温度は、３０℃～１４０℃であることが好ましく、５０℃～１３５℃がより好ましく、６０℃～１３０℃がさらに好ましい。本方法によると、樹脂（例えば、ＰＨＡ）の溶融温度よりも低い温度で樹脂を架橋させることが可能であるので、架橋処理時の加熱による樹脂の劣化を回避することができる。なお、ＰＨＡの溶融温度は、例えば、５０℃～２１０℃である。

[0127] 続く工程（４）では、前記加熱温度を維持することが好ましい。これにより、過酸化物を用いた架橋反応を十分に進めることができる。前記加熱温度を維持する時間は特に限定されないが、１分間～１５時間が好ましく、１時間～１０時間がより好ましい。

[0128] 架橋反応の終了後、水分散液から架橋樹脂粒子を分離し、分離された架橋樹脂粒子から水を除去することによって、乾燥した架橋樹脂粒子を得ることができる。水分散液から架橋樹脂粒子を分離する方法は特に限定されず、例えば、濾過、遠心分離、加熱乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥等を用いることができる。例えば噴霧乾燥を用いると、水分散液から直接、乾燥した架橋樹脂粒子を取得することができる。また、水分散液から分離した後に架橋樹脂粒子を単独で押出することで、残存水分を完全に除去しつつ、ペレット形状で架橋樹脂粒子を取得することもできる。また、凝固剤の使用及び／又はｐＨ調整による凝集工程を実施しても良い。

[0129] 架橋反応終了後の水分散液そのもの、あるいは、架橋反応終了後の水分散液を濃縮して架橋樹脂粒子の濃度を高めた水分散液、あるいは、架橋反応終了後の水分散液に水性媒体を添加して希釈した水分散液も、本発明の一態様を構成する。また、（ｉ）ｐＨを調整した水分散液、及び／又は（ｉｉ）分散剤、酸化防止剤、加水分解抑制剤、ブロッキング防止剤、結晶核剤、紫外線吸収剤等のその他の添加物を添加した水分散液も、本発明の一態様を構成

する。

[0130] ＜架橋樹脂粒子の用途＞

本発明の一実施形態に係る架橋樹脂粒子の用途は特に限定されず、従来公知の架橋樹脂粒子が使用される用途において使用することができる。具体的には、樹脂改質剤、塗料又は接着剤のレオロジー調整剤、塗料顔料、紙塗工剤、艶消し剤、アンチブロッキング剤、化粧品用添加剤、トナー用添加剤、液晶用スペーサー、コーティング剤、接着テープ用充填剤、繊維加工剤、医療診断用検査粒子、フィラー、水性コーティング皮膜、塗工紙、樹脂チューブ、発泡粒子、包装材料、容器、化粧料用容器、防汚性樹脂組成物、ヒートシール紙、ハンドル成形体、フォーク、フィルム、ツイスト包装材用樹脂フィルム、袋、手袋、結束材、多層フィルム、延伸フィルム、繊維、マルチフィラメント、メルトブローン不織布、マスク、パイル布帛、コーヒー用フィルター、インフレーション成形体、ブロー成形体、カレンダーシート成形体、射出成形体、積層体、フィルム、シート等が挙げられる。本架橋樹脂粒子の用途は、これらに限定されない。

[0131] 〔２．樹脂組成物〕

本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂、及び、前記〔１．架橋樹脂粒子〕の項で説明した架橋樹脂粒子を含む。

[0132] 本明細書において、「本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂組成物」を「本樹脂組成物」と称する場合がある。

[0133] 本樹脂組成物は、前記構成を有するため、架橋樹脂粒子による衝撃強度等の機械強度の改善効果を十分に享受できる。その結果、熱可塑性樹脂組成物の成形体が、耐衝撃性に優れるという利点を有する。

[0134] 熱可塑性樹脂組成物を公知の方法で成形することにより、成形体を得ることができる。

[0135] 本樹脂組成物における、架橋樹脂粒子の含有量は、特に限定されない。本樹脂組成物における、架橋樹脂粒子の含有量は、熱可塑性樹脂及び架橋樹脂粒子の合計１００重量部中、０．１重量部以上であってもよく、０．３重量

部以上であってもよく、０．５重量部以上であってもよく、１重量部以上であってもよく、５重量部以上であってもよく、７重量部以上であってもよく、１０重量部以上であってもよく、２０重量部以上であってもよく、２５重量部以上であってもよく、３０重量部以上であってもよい。本樹脂組成物における、架橋樹脂粒子の含有量は、熱可塑性樹脂及び架橋樹脂粒子の合計１００重量部中、６０重量部以下が好ましく、５５重量部以下がより好ましく、５３重量部以下がさらに好ましく、５０重量部以下が特に好ましい。本樹脂組成物における、架橋樹脂粒子の含有量は、熱可塑性樹脂及び架橋樹脂粒子の合計１００重量部中、４５重量部以下であってもよく、４０重量部以下であってもよく、３０重量部以下であってもよく、２０重量部以下であってもよく、１５重量部以下であってもよく、１２重量部以下であってもよく、１０重量部以下であってもよい。

[0136] ＜熱可塑性樹脂＞

本樹脂組成物において、熱可塑性樹脂はマトリクス樹脂ともいえる。熱可塑性樹脂としては、加熱により溶融し、その後冷却固化させることで所望の形状に成形可能な樹脂であれば特に限定されない。熱可塑性樹脂として、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメチルメタクリル酸等のアクリル系樹脂、ＡＳ樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリエステル系樹脂、環状ポリオレフィン等が挙げられる。これら熱可塑性樹脂は１種類のみを使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。熱可塑性樹脂は、ゲル分率が５０％未満であることが好ましい。熱可塑性樹脂は、架橋されていないことが好ましい。

[0137] 熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂が特に好ましい。当該ポリエステル系樹脂としては、例えば、脂肪族ポリエステル（例えば、ＰＨＡ、ＰＬＡ、ＰＣＬ、並びに、肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が重縮合した構造からなる脂肪族ポリエステルなど）及び脂肪族芳香族ポリエステルなど

が挙げられる。

[0138] 脂肪族ポリエステル及び脂肪族芳香族ポリエステルの各具体的態様については、前記＜生分解性樹脂（Ａ）＞の項で説明したものと同じであるため、当該記載を援用し、ここでは説明を省略する。

[0139] 架橋樹脂粒子が生分解性を有する生分解性樹脂（Ａ）を含むため、熱可塑性樹脂も生分解性を有する樹脂、すなわち生分解性樹脂を含むことが好ましい。熱可塑性樹脂に含まれる生分解性樹脂を、便宜上、「生分解性樹脂（Ｂ）」と称する場合もある。換言すれば、熱可塑性樹脂は、生分解性樹脂（Ｂ）を含むことが好ましい。当該構成によると、熱可塑性樹脂組成物全体及び熱可塑性樹脂組成物の成形体全体としての生分解性を高めることができるという利点を有する。

[0140] 熱可塑性樹脂に含まれる生分解性樹脂（Ｂ）としては、ガラス転移温度が０℃未満の生分解性樹脂であってもよく、ガラス転移温度が０℃以上の生分解性樹脂であってもよく、ガラス転移温度が０℃未満の生分解性樹脂とガラス転移温度が０℃以上の生分解性樹脂との混合物であってもよい。架橋樹脂粒子の配合による効果（例えば、耐衝撃性の改良効果）をより多く享受できることから、熱可塑性樹脂に含まれる生分解性樹脂（Ｂ）は、ガラス転移温度が０℃以上の生分解性樹脂を含むことが好ましい。熱可塑性樹脂に含まれる生分解性樹脂（Ｂ）は、当該生分解性樹脂（Ｂ）１００重量％中、ガラス転移温度が０℃以上の生分解性樹脂を５０重量％以上含むことが好ましく、６０重量％以上含むことがより好ましく、７０重量％以上含むことがさらに好ましく、８０重量％以上含むことが特に好ましい。生分解性樹脂（Ｂ）は、ガラス転移温度が０℃以上の生分解性樹脂のみから構成されていてもよい。

[0141] また、架橋樹脂粒子が植物由来の原料から製造される樹脂を含む場合、資源循環の観点から、熱可塑性樹脂も植物由来の原料から製造される樹脂を含むことが好ましく、植物由来の原料から製造される樹脂のみから構成されることがより好ましい。

[0142] 熱可塑性樹脂が生分解性樹脂（Ｂ）を含有する場合について説明する。熱可塑性樹脂は、当該熱可塑性樹脂１００重量％中、生分解性樹脂（Ｂ）を１０重量％～１００重量％含むことが好ましい。熱可塑性樹脂は、当該熱可塑性樹脂１００重量％中、生分解性樹脂（Ｂ）を３０重量％以上含むことがより好ましく、５０重量％以上含むことがさらに好ましく、７０重量％以上含むことがより更に好ましく、９０重量％以上含むことが特に好ましい。熱可塑性樹脂は、生分解性樹脂（Ｂ）のみから構成されていてもよい。

[0143] 熱可塑性樹脂組成物及びその成形体が架橋樹脂粒子による耐衝撃性改善効果を多く享受できることから、生分解性樹脂（Ｂ）は、ポリエステル系樹脂を含むことが好ましく、脂肪族ポリエステルを含むことがより好ましく、ＰＨＡ及び／又はポリ乳酸を含むことが特に好ましい。尚、熱可塑性樹脂として使用されるＰＨＡは、ゲル分率が５０％未満であることが好ましい。また、熱可塑性樹脂として使用されるＰＨＡは、架橋構造を有しないものであることが好ましい。

[0144] 熱可塑性樹脂が生分解性樹脂（Ｂ）としてＰＨＡ及び／又はポリ乳酸を含有する場合について説明する。熱可塑性樹脂は、当該熱可塑性樹脂１００重量％中、ＰＨＡ及びポリ乳酸を合計で、１０重量％～１００重量％含むことが好ましく、３０重量％以上含むことがより好ましく、５０重量％以上含むことがさらに好ましく、７０重量％以上含むことがより更に好ましく、９０重量％以上含むことが特に好ましい。

[0145] 熱可塑性樹脂として使用可能なＰＨＡは特に限定されず、例えば、ポリグリコール酸、Ｐ３ＨＡ、ポリ（４－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂等が挙げられる。ＰＨＡとしては、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。熱可塑性樹脂として用いるＰＨＡとしては、Ｐ３ＨＡが特に好ましい。

[0146] 架橋樹脂粒子がＰ３ＨＡを含み、かつ熱可塑性樹脂がＰ３ＨＡを含む場合について説明する。熱可塑性樹脂として使用可能なＰ３ＨＡは、架橋樹脂粒子に関わるＰ３ＨＡと同様であり、上述した各種Ｐ３ＨＡを使用することが

できる。熱可塑性樹脂に含まれるＰ３ＨＡは、架橋樹脂粒子に含まれるＰ３ＨＡと同一組成の樹脂であってもよく、異なる組成及び／又は物性の樹脂であってもよい。熱可塑性樹脂に含まれるＰ３ＨＡは、架橋樹脂粒子に含まれるＰ３ＨＡと異なる組成及び／又は物性の樹脂であることが好ましく、架橋樹脂粒子に含まれるＰ３ＨＡよりも硬質な樹脂であることがより好ましい。

[0147] 熱可塑性樹脂として使用するＰ３ＨＡが３－ヒドロキシブタン酸（３ＨＢ）繰り返し単位を含むものである場合について説明する。この場合、柔軟性と強度のバランスの観点から、Ｐ３ＨＡの全モノマー繰り返し単位（１００モル％）中、３ＨＢ繰り返し単位の組成比が８０モル％～９９モル％であることが好ましく、８２モル％～９７モル％がより好ましい。Ｐ３ＨＡにおける３ＨＢ繰り返し単位の組成比が８０モル％以上であることにより、Ｐ３ＨＡの剛性がより向上し得る。一方、Ｐ３ＨＡにおける３ＨＢ繰り返し単位の組成比が９９モル％以下であることにより、Ｐ３ＨＡの柔軟性がより向上する傾向がある。Ｐ３ＨＡとしては、３ＨＢ繰り返し単位の組成比が互いに異なる２種類以上を併用してもよい。

[0148] 熱可塑性樹脂として使用するＰＨＡの重量平均分子量は特に限定されないが、５０，０００～３，０００，０００であることが好ましく、１００，０００～２，０００，０００がより好ましく、１５０，０００～１，５００，０００がさらに好ましい。ＰＨＡの重量平均分子量が５０，０００以上である場合、本樹脂組成物及びその成形体において十分な剛性及び／又は強度を得ることができる。一方、重量平均分子量が３，０００，０００以下であるＰＨＡは、ＰＨＡの製造が容易であるという利点、及び／又は、本発明の一実施形態の目的を達成するために取り扱うことが容易であるという利点を有し得る。

[0149] 熱可塑性樹脂として使用するＰＨＡ及びポリ乳酸に関して、上述した以外の態様については、前記＜生分解性樹脂（Ａ）＞の項で説明したものと同じであるため、当該記載を援用し、ここでは説明を省略する。

[0150] 本樹脂組成物における熱可塑性樹脂の含有量は、特に限定されない。本樹

脂組成物における熱可塑性樹脂の含有量は、熱可塑性樹脂及び架橋樹脂粒子の合計１００重量部中、４０重量部～９９．９重量部であることが好ましく、４０重量部～９９．７重量部であることがより好ましく、４０重量部～９９．５重量部であることがより好ましく、４０重量部～９９重量部であることがより好ましく、４０重量部～９５重量部であることがさらに好ましい。当該構成によると、熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性に優れる成形体を提供することができる。本樹脂組成物における熱可塑性樹脂の含有量は、熱可塑性樹脂及び架橋樹脂粒子の合計１００重量部中、４５重量部～９３重量部であってもよく、４７重量部～９０重量部であってもよく、５０重量部～８０重量部であってもよく、５０重量部～７５重量部であってもよく、５０重量部～７０重量部であってもよい。本樹脂組成物における熱可塑性樹脂の含有量は、熱可塑性樹脂及び架橋樹脂粒子の合計１００重量部中、５５重量部以上であってもよく、６０重量部以上であってもよく、７０重量部以上であってもよく、８０重量部以上であってもよく、８５重量部以上であってもよく、８８重量部以上であってもよく、９０重量部以上であってもよい。

[0151] ＜結晶核剤＞

本樹脂組成物は、結晶核剤をさらに含有するものであってもよい。前記熱可塑性樹脂組成物が結晶核剤を含有することにより、熱可塑性樹脂が結晶性の樹脂の場合、成形加工する際の結晶化が促進され、成形加工性、生産性等が向上し得る。本樹脂組成物が結晶核剤を含有する場合、耐熱性又は機械物性に優れた熱可塑性樹脂組成物及びその成形体を得ることができるという利点も有する。

[0152] 前記結晶核剤としては特に限定されず、従来公知のものを使用することができる。前記結晶核剤としては、例えば、タルク、カオリナイト、モンモリナイト、マイカ、合成マイカ、クレイ、ゼオライト、シリカ、カーボンブラック、グラファイト、窒化ホウ素、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウム、硫酸バリウム、塩化ナトリウム、金属リン酸塩等の無機物；エリスリトール、ペ

ンタエリスリトール、ガラクチトール、マンニトール、アラビトール等の天然物由来の糖アルコール化合物；キチン、キトサン等の多糖類；脂肪族アルコール（ポリオール）、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド等のポリオール類；安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、テレフタル酸リチウム、テレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸カリウム、シュウ酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸カルシウム、オクタコサン酸ナトリウム、オクタコサン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、トルイル酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸亜鉛、アルミニウムジベンゾエート、カリウムジベンゾエート、リチウムジベンゾエート、ナトリウムβ－ナフタレート、ナトリウムシクロヘキサンカルボキシレートなどの有機カルボン酸金属塩；ｐ－トルエンスルホン酸ナトリウム、スルホイソフタル酸ナトリウムなどの有機スルホン酸塩；エチレンスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、パルチミン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、トリメシン酸トリス（ｔ－ブチルアミド）などのカルボン酸アミド、ラウリン酸エステル、パルミチン酸エステル、オレイン酸エステル、ステアリン酸エステル、エルカ酸エステル、Ｎ－オレイルパルミチン酸エステル、Ｎ－オレイルオレイン酸エステル、Ｎ－オレイルステアリン酸エステル、Ｎ－ステアリルオレイン酸エステル、Ｎ－ステアリルステアリン酸エステル、Ｎ－ステアリルエルカ酸エステル、メチレンビスステアリン酸エステル、エチレンビスラウリン酸エステル、エチレンビスカプリン酸エステル、エチレンビスオレイン酸エステル、エチレンビスステアリン酸エステル、エチレンビスエルカ酸エステル、エチレンビスイソステアリン酸エステル、ブチレンビスステアリン酸エステル、ｐ－キシリレンビスステアリン酸エステル

等のカルボン酸エステル；ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルセバケート等のジカルボン酸誘導体；インジゴ、キナクリドン、キナクリドンマゼンタ等の官能基Ｃ＝Ｏと、ＮＨ、Ｓ及びＯからなる群から選ばれる１つ以上の官能基と、を分子内に有する環状化合物；ビスベンジリデンソルビトール、ビス（ｐ－メチルベンジリデン）ソルビトール等のソルビトール系誘導体；ピリジン、トリアジン、イミダゾール等の窒素含有ヘテロ芳香族核を含む化合物；リン酸エステル化合物、高級脂肪酸のビスアミド及び高級脂肪酸の金属塩；分岐状ポリ乳酸；低分子量ポリ３－ヒドロキシブチレート等が挙げられる。これらの結晶核剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0153] 前記結晶核剤の含有量は、熱可塑性樹脂の結晶化を促進できれば特に限定されない。前記結晶核剤の含有量は、熱可塑性樹脂１００重量部に対して０．０５重量部～１２．００重量部であることが好ましく、０．１０重量部～１０．００重量部がより好ましく、０．５０重量部～８．００重量部がさらに好ましい。結晶核剤の含有量が前記範囲内にあると、成形加工時の粘度や成形体の物性の低下を抑制しつつ、結晶核剤としての効果を得ることができる。

[0154] ＜滑剤＞

本樹脂組成物は、滑剤をさらに含有するものであってもよい。前記熱可塑性樹脂組成物が滑剤を含有することにより、得られる成形体の表面平滑性が向上し得る。前記滑剤としては、特に限定されない。前記滑剤としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩；ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド；ポリエチレンワックス、酸化ポリエステルワックス、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンモノラウレート等のグリセリンモノ脂肪酸エステル；コハク酸飽和脂肪酸モノグリセライド等の有機酸モノグリセライド；ソルビタンベヘネート、ソルビタンステア

レート、ソルビタンラウレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ジグリセリンステアレート、ジグリセリンラウレート、テトラグリセリンステアレート、テトラグリセリンラウレート、デカグリセリンステアレート、デカグリセリンラウレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル；ステアリルステアレート等の高級アルコール脂肪酸エステル、等が挙げられるが、これらに限定されない。滑剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0155] 前記滑剤の含有量（滑剤を複数使用する場合は、その合計含有量）は、成形体に滑性を付与できれば特に限定はない。前記滑剤の含有量は、熱可塑性樹脂１００重量部に対して０．０１重量部～２０．００重量部であることが好ましく、０．０５重量部～１０．００重量部がより好ましく、０．１０重量部～１０．００重量部がさらに好ましく、０．２０重量部～５．００重量部がより更に好ましく、０．３０重量部～４．００重量部が特に好ましい。滑剤の含有量が前記範囲内にあると、成形体表面への滑剤のブリードアウトを回避しつつ、滑剤としての効果を得ることができる。

[0156] ＜その他の成分＞

本樹脂組成物は、得られる成形体の機能を損なわない範囲で、可塑剤；有機充填材；無機充填剤；酸化防止剤；加水分解抑制剤；紫外線吸収剤；染料、顔料等の着色剤；帯電防止剤、等のその他の成分を含有することができる。

[0157] 前記可塑剤としては特に限定されない。前記可塑剤としては、例えば、ポリプロピレングリコールセバシン酸エステル等のポリエステル系可塑剤；アジピン酸ジ－１－ブチル、セバシン酸ジ－ｎ－ブチル及びアゼライン酸ジ－２－エチルヘキシル等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノデカノエート等のグリセリン系可塑剤；アセチルクエン酸トリ－２－エチルヘキシルやアセチルクエン酸トリブチル等の多価カルボン酸エステル系可塑剤；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

（エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド）ブロック及び／又はランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール系可塑剤；リン酸ジフェニル－２－エチルヘキシルやリン酸ジフェニルオクチル等のリン酸エステル系可塑剤；エポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油脂肪酸ブチルエステル等のエポキシ系可塑剤；ヒマシ油脂肪酸エステル、メチルリシノレート、エチルリシノレート、イソプロピルリシノレート、ブチルリシノレート、エチレングリコールモノリシレート、プロピレングリコールモノリシレート、トリメチロールプロパンモノリシレート、ソルビタンモノリシレート、ヒマシ油脂肪酸ポリエチレングリコールエステル、ヒマシ油エチレンオキシド付加物、ヒマシ油系ポリオール、ヒマシ油系トルオール又はヒマシ油系ジオール等のヒマシ油系可塑剤等を挙げることができる。これら可塑剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0158] 前記有機充填材としては特に限定されない。前記有機充填材としては、例えば、木質系材料（例えば、木屑、木粉、オガ屑など）、米殻、米粉、澱粉、コーンスターチ、稲わら、麦わら、天然ゴム等の天然由来の材料から構成される充填材；植物性天然繊維、動物性天然繊維、合成繊維等の有機繊維；ポリエステル、ポリアクリル、ポリアミド、ナイロン、ポリエチレン、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリアセタール、アラミド、ＰＢＯ（ポリ－ｐ－フェニレンベンゾビスオキサゾール）、ポリフェニレンスルフィド、アセチルセルロース、ポリベンザゾール、ポリアリレート、ポリビニルアセテート、合成ゴム等の合成樹脂の材料から構成される充填材が挙げられる。

[0159] 前記植物性天然繊維としては、特に限定されない。前記植物性天然繊維としては、例えば、ケナフ繊維、アバカ繊維、竹繊維、ジュート繊維、麻繊維、リネン繊維、ヘネケン（サイザル麻）、ラミー繊維、ヘンプ、綿、バナナ繊維、ココナッツ繊維、ヤシ、パーム、コウゾ、ミツマタ、バガス等が挙げられる。また、植物繊維から加工されたパルプ、セルロース繊維、レーヨン

等の再生繊維も挙げられる。動物性天然繊維としては、羊毛、絹、カシミア、モヘヤ等が挙げられる。

[0160] 前記無機充填剤としては特に限定されない。前記無機充填剤としては、例えば、シリカ系無機フィラー（例えば、石英、ヒュームドシリカ、無水ケイ酸、溶融シリカ、結晶性シリカ、アモルファスシリカ、アルコキシシランを縮合してなるフィラー、超微粉無定型シリカ等）、アルミナ、ジルコン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、ガラス、シリコーンゴム、シリコーンレジン、酸化チタン、炭素繊維、マイカ、黒鉛、カーボンブラック、フェライト、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マンガン、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、銀粉等が挙げられる。これら無機充填剤は、樹脂組成物中での分散性を上げるために表面処理されたものであってもよい。また、これら無機充填剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0161] 前記酸化防止剤としては特に限定されない。前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられる。これら酸化防止剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0162] 前記加水分解抑制剤としては特に限定されない。前記加水分解抑制剤としては、例えば、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。これら加水分解抑制剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0163] 前記紫外線吸収剤としては特に限定されない。前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物類、ベンゾトリアゾール系化合物類、トリアジン系化合物類、サリチル酸系化合物類、シアノアクリレート系化合物類、ニッケル錯塩系化合物類等が挙げられる。これら紫外線吸収剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0164] 前記顔料、染料等の着色剤としては特に限定されない。着色剤としては、

例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化クロム、亜酸化銅、珪酸カルシウム、酸化鉄、カーボンブラック、グラファイト、チタンイエロー、コバルトブルー等の無機系着色剤；レーキレッド、リソールレッド、ブリリアントカーミン等の溶性アゾ顔料；ジニトリアンオレンジ、ファストイエロー等の不溶性アゾ顔料；モノクロロフタロシアニンブルー、ポリクロロフタロシアニンブルー、ポリブロモフタロシアニングリーン等のフタロシアニン顔料；インジゴブルー、ペリレンレッド、イソインドリノンイエロー、キナクリドンレッド等の縮合多環系顔料；オラセットイエロー等の染料、等が挙げられる。これら着色剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0165] 前記帯電防止剤としては特に限定されない。前記帯電防止剤としては、例えば、脂肪酸エステル化合物、脂肪族エタノールアミン化合物、脂肪族エタノールアミド化合物、等の低分子型帯電防止剤や、高分子型帯電防止剤等を挙げることができる。これら帯電防止剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0166] また、本樹脂組成物は、触媒失活剤（ヒンダードフェノール系化合物、チオエーテル系化合物、ビタミン系化合物、トリアゾール系化合物、多価アミン系化合物、ヒドラジン誘導体系化合物、リン系化合物など）、離型剤（モンタン酸及びその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド及びポリエチレンワックスなど）、着色防止剤（亜リン酸塩、次亜リン酸塩など）、シランカップリング剤（エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、（メタ）アクリルシランカップリング剤、イソシアネートシランカップリング剤など）、難燃剤（赤燐、燐酸エステル、ブロム化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、メラミン及びシアヌール酸又はその塩、シリコン化合物など）、導電剤（カーボンブラックなど）、摺動性改良剤（グラファイト、フッ素樹脂など）、エポキシ化合物（グリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、グリシジ

ル化合物をグラフト又は共重合した高分子化合物など）、酸無水物化合物（無水マレイン酸、無水コハク酸、酸無水物をグラフト又は共重合した高分子化合物など）、カルボジイミド化合物（Ｎ，Ｎ’－ジ－２，６－ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、２，６，２’，６’－テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド、ポリカルボジイミドなど）等を含有することもできる。

[0167] 以上説明したその他の成分それぞれの含有量は、本発明の一実施形態の効果を奏する限り特に限定されず、当業者により適宜設定され得る。

[0168] ＜熱可塑性樹脂組成物の製造方法＞

本樹脂組成物は、公知の方法により製造することができる。具体的には、熱可塑性樹脂、架橋樹脂粒子、並びに、任意成分として結晶核剤、滑剤、及びその他の成分を、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、混練ロール等を用いて溶融混練する方法が挙げられる。溶融混練する場合、熱分解による分子量低下に注意して混合することが好ましい。また、可溶溶媒中に全ての原料（成分）を溶解した後に、溶媒を除去することにより、前記熱可塑性樹脂組成物を製造することもできる。

[0169] 溶融混練によって熱可塑性樹脂組成物を製造する場合、各成分をそれぞれ個別に押出機などに投入してもよいし、各成分を予め混合して得られた混合物を押出機などに投入してもよい。例えば、熱可塑性樹脂の水分散液と、架橋樹脂粒子の水分散液とを混合した後、得られた混合液を乾燥機にて乾燥させて混合粉末を得、当該混合粉末を押出機などに投入してもよい。

[0170] 押出機により溶融混練した場合、得られた熱可塑性樹脂組成物を、押出機からストランド状に押し出した後にカットすることで、熱可塑性樹脂組成物をバー状、円柱状、楕円柱状、球状、立方体状、直方体状等の粒子形状に加工してもよい。

[0171] 溶融混練時の樹脂温度は、使用する樹脂の融点及び溶融粘度等によるため一概には規定できない。前記樹脂温度は、熱可塑性樹脂の熱分解を回避しつつ架橋樹脂粒子を熱可塑性樹脂中に均一に分散させる観点から、１４０℃～

２５０℃であることが好ましく、１５０℃～２３０℃がより好ましく、１６０℃～２１０℃がさらに好ましい。

[0172] ＜成形体の製造方法＞

本発明の一実施形態において、本樹脂組成物を成形してなる、成形体を提供する。熱可塑性樹脂組成物の成形方法は特に限定されず、一般的に用いられている成形方法を適用できる。成形方法として、具体的には、インフレーションフィルム成形、押出ブロー成形、インジェクションブロー成形、押出成形、カレンダー成形、真空成形、射出成形などが挙げられる。熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形体は、熱可塑性樹脂組成物を含む成形体、ともいえる。

[0173] 本樹脂組成物を用いて上述した成形方法を実施することにより、良好な生産性にて、耐衝撃性に優れる成形体、具体的には、フィルム成形体、シート成形体、ブロー成形体、押出成形体、真空成形体、又は、射出成形体を製造することができる。なお、本明細書において、「フィルム成形体」は、JIS20108:2012に準拠するものであり、具体的には、厚さが０．２５ｍｍ未満の薄膜状のものを意図する。本明細書において、「シート成形体」は、JIS20108:2012に準拠するものであり、具体的には、厚さが０．２５ｍｍ以上の薄い板状のものを意図する。

[0174] 本樹脂組成物を含む成形体は、農業、漁業、林業、園芸、医学、衛生品、食品産業、衣料、非衣料、包装、自動車、建材、その他の分野に好適に用いることができる。

[0175] 〔３．熱可塑性樹脂用改質剤〕

本発明の一実施形態は、架橋樹脂粒子を含み、前記架橋樹脂粒子は、ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）を含み、ゲル分率が５０％以上である、熱可塑性樹脂用改質剤、を提供する。本発明の一実施形態に係る熱可塑性樹脂用改質剤は、熱可塑性樹脂に配合することにより、耐衝撃性に優れる成形体を提供し得る樹脂組成物を提供することができる。

[0176] 熱可塑性樹脂用改質剤に関する各態様については、適宜、前記〔１．架橋

樹脂粒子〕の項の記載を援用する。

[0177] 本発明の一実施形態は、以下のような構成であってもよい。

[0178] 〔１〕ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）を含み、ゲル分率が５０％以上である、架橋樹脂粒子。

[0179] 〔２〕前記架橋樹脂粒子は、前記生分解性樹脂（Ａ）として、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）を９０重量％以上含むものは除く、〔１〕に記載の架橋樹脂粒子。

[0180] 〔３〕前記生分解性樹脂（Ａ）は、（ｉ）ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－４－ヒドロキシブチレート）、（ｉｉ）ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート－コ－３－ヒドロキシオクタノエート）、（ｉｉｉ）ポリカプロラクトン、（ｉｖ）脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が重縮合した構造からなる脂肪族ポリエステル及び（ｖ）脂肪族芳香族ポリエステルからなる群より選択される１種以上である、〔１〕又は〔２〕に記載の架橋樹脂粒子。

[0181] 〔４〕前記架橋樹脂粒子のメジアン径は、０．１０μｍ～１０．００μｍである、〔１〕～〔３〕の何れか１つに記載の架橋樹脂粒子。

[0182] 〔５〕前記架橋樹脂粒子は、過酸化物を用いて架橋されたものである、〔１〕～〔４〕の何れか１つに記載の架橋樹脂粒子。

[0183] 〔６〕前記架橋樹脂粒子は、前記過酸化物と多官能性化合物との存在下で架橋されたものである、〔５〕に記載の架橋樹脂粒子。

[0184] 〔７〕前記架橋樹脂粒子は、発泡していないものである、〔１〕～〔６〕の何れか１つに記載の架橋樹脂粒子。

[0185] 〔８〕熱可塑性樹脂、及び、〔１〕～〔７〕の何れか１つに記載の架橋樹脂粒子を含む、熱可塑性樹脂組成物。

[0186] 〔９〕前記熱可塑性樹脂は、生分解性樹脂（Ｂ）を含む、〔８〕に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0187] 〔１０〕前記生分解性樹脂（Ｂ）は、ポリエステル系樹脂を含む、〔９〕に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0188] 〔１１〕結晶核剤及び／又は滑剤をさらに含む、〔８〕～〔１０〕の何れか１つに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[0189] 〔１２〕〔８〕～〔１１〕の何れか１つに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形体。

[0190] 〔１３〕前記成形体は、フィルム成形体、シート成形体、ブロー成形体、押出成形体、真空成形体、又は、射出成形体である、〔１２〕に記載の成形体。

[0191] 〔１４〕架橋樹脂粒子を含み、前記架橋樹脂粒子は、ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）を含み、ゲル分率が５０％以上である、熱可塑性樹脂用改質剤。

[0192] 〔１５〕前記架橋樹脂粒子は、前記生分解性樹脂（Ａ）として、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）を９０重量％以上含むものは除く、〔１４〕に記載の熱可塑性樹脂用改質剤。

実施例

[0193] 以下に実施例を示し、本発明の一実施形態をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0194] ［測定条件］

（メジアン径（Ｄ５０））

架橋樹脂粒子のメジアン径は、架橋樹脂粒子の水分散液を試料として測定した。測定装置として、日機装株式会社製のＭｉｃｒｏｔｒａｃＭＴ３３００ＥＸＩＩを使用した。より具体的に、測定により得られた粒子径の積算分布にて、大きい側と小さい側が等量（５０％）となるところの粒子径を、「メジアン径（Ｄ５０）」とした。

[0195] （ゲル分率）

架橋樹脂粒子の乾燥物を、クロロホルムに対し０．７重量％の濃度になるように添加し、３０分間６０℃で保持してクロロホルム溶液を得た。その後、室温にて３時間静置した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで前記クロロホルム溶液をろ過した。容器内部やフィルター上にクロロホルム

を複数回かけて十分洗浄しながらろ過することで、ロスを防いだ。フィルター上に残ったゲルを乾燥させて、フィルターと共に重量を測定し、下記式にてゲル分率を算出した。

式：ゲル分率＝｛（乾燥ゲルを含むフィルターの重量－フィルターのみの重量）／測定に用いた架橋樹脂粒子の重量｝×１００（％）。

[0196] （クロロホルムへの溶解度）

架橋樹脂粒子の乾燥物を、クロロホルムに対し０．７重量％の濃度になるように添加し、溶解度を目視で確認した。乾燥物が溶解せずに、クロロホルムによって膨潤し、浮遊している様子が確認できた場合、不溶と判定し、ゲル化が完了した指標とした。

[0197] （ガラス転移温度（Ｔｇ））

以下の方法（示差走査熱量分析法（ＤＳＣ法））で測定して決定される温度を、樹脂（未架橋樹脂粒子）のガラス転移温度とした：（１）樹脂２ｍｇ～３ｍｇをアルミパンに充填した；（２）当該アルミパンを示差走査熱量分析器に供し、窒素気流下、－８０℃から１８０℃まで１０℃／分の速度で分析器の温度を昇温して樹脂を完全融解させた；（３）その後、１８０℃から－８０℃まで１０℃／分の速度で分析器の温度を降温させた；（４）再度、－８０℃から１８０℃まで１０℃／分の速度で分析器の温度を昇温させた；（５）前記（４）の際に得られるＤＳＣ曲線について、ベースラインからのシフト（変化）が開始した温度と終了した温度との中間の温度を、樹脂（未架橋樹脂粒子）のガラス転移温度（Ｔｇ）とした。

[0198] （引張破断伸び）

後述した方法で作製した厚さ２００μｍの成形体（フィルム成形体）を試料とした。試料を２３℃５０％ＲＨの条件下で７日間養生した。その後、試料について、引張試験機（島津製作所製：ＥＺ－ＬＸ　１ｋＮ）にてＪＩＳＫ　７１２７に準拠する方法によって、テストスピード１００ｍｍ／分にて、２３℃での引張破断伸びを測定した。

[0199] （引張衝撃強度）

後述した方法で作製した厚さ５００μｍの成形体（シート成形体）を、２３℃５０％ＲＨの条件下で７日間養生した後、ＪＩＳ　Ｋ　７１６０３形の形に打ち抜き、試験片とした。試験片について、ＪＩＳ　Ｋ　７１６０　Ａ法に準拠する方法によって、引張衝撃試験を行った。

[0200] ［架橋樹脂粒子の製造］

（架橋樹脂粒子の原料）

＜未架橋樹脂粒子＞

以下の生分解性樹脂の樹脂粒子を、未架橋樹脂粒子として使用した。各生分解性樹脂のＴｇを表１に示した。

・ＰＨＡ－１：（ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）、繰り返し単位の組成；（３－ヒドロキシブチレート）／（３－ヒドロキシヘキサノエート）＝７２／２８（ｍｏｌ／ｍｏｌ）、重量平均分子量Ｍｗ；５０万～１５０万）

・ＰＨＡ－２：（ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－４－ヒドロキシブチレート）、繰り返し単位の組成；（３－ヒドロキシブチレート）／（４－ヒドロキシブチレート）＝６５／３５（ｍｏｌ／ｍｏｌ）、重量平均分子量Ｍｗ；４０万～１５０万）

・ＰＨＡ－３：（ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート－コ－３－ヒドロキシオクタノエート）、重量平均分子量Ｍｗ；５０万～１５０万）

・ＰＨＡ－４：（ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート－コ－３－ヒドロキシオクタノエート）、重量平均分子量Ｍｗ；５０万～１５０万）

・ＰＢＡＴ：ＢＡＳＦ社製、エコフレックス（登録商標）　Ｆ　ｂｌｅｎｄ　Ｃ１２００・ＰＢＳＡ：三菱ケミカル株式会社製、ＦＤ９２

・ＰＣＬ：Ｉｎｇｅｖｉｔｙ社製、Ｃａｐａ６８００

・ＰＨＡ／ＰＣＬ：前記ＰＨＡ－１の５０重量％と前記ＰＣＬの５０重量％（合計１００重量％）との混合物

・ＰＢＳ：昭和電工社製、「ビオノーレ（登録商標）」。

[0201] ＜過酸化物＞

・ジ（セカンダリーブチル）パーオキシジカーボネート：アルケマ吉富株式会社製「ルペロックス（登録商標）２２５」、１時間半減期温度；６９℃

＜多官能性化合物＞

・トリアリルイソシアヌレート。

[0202] （架橋樹脂粒子の製造方法）

（実施例１～７）

以下に記載する手順で、実施例１～７の架橋樹脂粒子を製造した。

[0203] 表１に記載の樹脂をそれぞれクロロホルムに１０％の濃度となるように完全溶解させ、原料１を得た。サーファクチン（カネカ社製）とグリセリンとを６／９４重量％比率で混合し、５分～１０分間攪拌して混ぜ合わせることで原料２を得た。原料１と原料２とを８６／１４重量％比率となるように計量した。原料２を攪拌させながら、原料１をゆっくり原料２に滴下していき、原料１の全量滴下後にさらに３０分間、得られた混合物の攪拌を続けた。次いで、得られた混合物に、原料１と原料２との合計１００重量％に対し、１００重量％の脱イオン水を添加することで、樹脂粒子の分散液を得た。その後、６５℃で３０分間程度、分散液を攪拌しながら、分散液中に残存しているクロロホルムを分散液から除去することで、未架橋樹脂粒子の水分散液を得た。

[0204] 攪拌機、バッフル、窒素吹込口、窒素放出口、及び温度計を備えたガラス容器に、未架橋樹脂粒子が水中に分散している水分散液（固形分で１００重量部）、脱イオン水２００重量部、表１に記載の量の過酸化物、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム２重量部、表１に記載の量の多官能性化合物を添加し、水分散液を調製した。次いで、得られた水分散液を室温にて攪拌を開始すると同時にガラス容器内を窒素置換した。

[0205] その後、ガラス容器内容物（水分散液）を室温で１時間攪拌した。かかる操作により、過酸化物及び多官能性化合物を未架橋樹脂粒子の内部に含浸さ

せた。その後、表１の架橋条件の温度の欄に記載の温度まで水分散液を加熱した。当該温度に到達後、水分散液を当該温度で表１の架橋条件の時間の欄に記載の時間、維持した。かかる操作により、架橋剤を反応させ、架橋樹脂粒子が水中に分散した水分散液を得た。

[0206] 水分散液のｐＨを調整後、水分散液をオーブンで乾燥させた。得られた固形物を、イオン水で複数回洗浄することで、架橋樹脂粒子の固形物中に残存したグリセリンを洗い流した。洗浄後の架橋樹脂粒子を再度オーブン乾燥させることで、固形化した架橋樹脂粒子を取得した。得られた架橋樹脂粒子は、熱可塑性樹脂用改質剤ともいえる。

[0207] （実施例１４及び１５）

以下に記載する手順で、実施例１４及び１５の架橋樹脂粒子を製造した。撹拌機、バッフル、窒素吹込口、窒素放出口、及び温度計を備えたガラス容器に、未架橋樹脂粒子が水中に分散している水分散液（固形分で１００重量部）、脱イオン水２００重量部、表１に記載の量の過酸化物、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム１重量部、表１に記載の量の多官能性化合物を添加し、水分散液を調製した。次いで、得られた水分散液を室温（２５±５℃）にて撹拌を開始すると同時にガラス容器内を窒素置換した。

[0208] その後、ガラス容器内容物（水分散液）を室温で１時間攪拌した。かかる操作により、過酸化物及び多官能性化合物を未架橋樹脂粒子の内部に含浸させた。その後、表１の架橋条件の温度の欄に記載の温度まで水分散液を加熱した。当該温度に到達後、水分散液を当該温度で表１の架橋条件の時間の欄に記載の時間、維持した。かかる操作により、架橋剤を反応させ、架橋樹脂粒子が水中に分散した水分散液を得た。

[0209] 水分散液のｐＨを調整後、水分散液をオーブンで乾燥させることで、固形化した架橋樹脂粒子を取得した。得られた架橋樹脂粒子は、熱可塑性樹脂用改質剤ともいえる。

[0210] 各実施例で得られた架橋樹脂粒子について、メジアン径、ゲル分率及びクロロホルムへの溶解度を上述の方法によって測定した。それらの結果を表１

に示す。

[0211] ［熱可塑性樹脂組成物の製造］

（熱可塑性樹脂組成物の原料）

＜熱可塑性樹脂＞

・Ｐ３ＨＢ３ＨＨ（ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート））：カネカ社製、カネカ生分解性ポリマーＰＨＢＨ（登録商標）、繰り返し単位の組成；（３－ヒドロキシブチレート）／（３－ヒドロキシヘキサノエート）＝９４．４／５．６（ｍｏｌ／ｍｏｌ）、重量平均分子量Ｍｗ；５３万、Ｔｇ；３℃

＜架橋樹脂粒子＞

・実施例１～５、７、１４及び１５で作製した架橋樹脂粒子

＜結晶核剤＞

・ペンタエリスリトール：日本合成化学社製ノイライザーＰ

＜滑剤＞

・ベヘン酸アミド：日本精化社製ＢＮＴ２２Ｈ。

[0212] （熱可塑性樹脂組成物の製造方法）

各実施例について、表２に記載の熱可塑性樹脂、架橋樹脂粒子、結晶核剤及び滑剤を、表２の量で混合し、混合物を得た。得られた混合物を、バレル温度を１７５度に加熱した二軸小型混練機（ＤＳＭ社製Ｘｐｌｏｒｅ　ＭＣ５）にてスクリュー回転数１００ｒｐｍの条件で１８０秒間溶融混練し、溶融混練物を得た。得られた溶融混練物を乾燥機にて８０℃で４時間乾燥し、十分水分量を減らすことにより、比較例１、実施例８～１３、１６及び１７の熱可塑性樹脂組成物を得た。比較例１及び各実施例の熱可塑性樹脂組成物を、１６５℃にて所定の厚さにプレス成形し、成形体（フィルム成形体及びシート成形体）を作製した。

[0213] 比較例１及び各実施例の成形体について引張破断伸びを上述の方法によって測定した。また、比較例１、実施例１１、１３、１６及び１７の成形体について引張衝撃強度を上述の方法によって測定した。それらの結果を表２に

示す。

[0214] 表２から、架橋樹脂粒子を添加した実施例の成形体では、架橋樹脂粒子を添加していない比較例の成形体と比較して、良好な引張伸び、及び引張衝撃強度を示すことが確認される。

[表1]

(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14	実施例15
配合	未架橋樹脂粒子（生分解性樹脂（A））	種類	-	PHA-1	PBAT	PBSA	PCL	PHA-1／PCL	PBS	PHA-2	PHA-3	PHA-4
		Tg	℃	-7	-33	-45	-61	-7／-61	-30	-16	-10	-18
	過酸化物	ジ（セカンダリーブチル）パーオキシジカーボネート	重量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	多官能性化合物	トリアリルイソシアヌレート	重量%	1	1	1	1	1	1	1	1	1
架橋条件		温度	℃	75	75	75	75	75	75	75	75	75
		時間	時間	4	4	4	4	4	4	4	5.5	5.5
分析結果	メジアン径		μm	1.3	1.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.9	1.1	1.4
	ゲル分率		%	90	80以上	80以上	80.2	85.1	80以上	90	95	95
	クロロホルムへの溶解テスト		-	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶

[表2]

（表2）

				比較例1	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例16	実施例17
配合	熱可塑性樹脂	P3HB3HH	重量部	100	90	90	93.8	90	90	90	70	70
	架橋樹脂粒子	実施例1	重量部		10							
		実施例2	重量部			10						
		実施例3	重量部				6.2					
		実施例4	重量部					10				
		実施例5	重量部						10			
		実施例7	重量部							10		
		実施例14	重量部								30	
		実施例15	重量部									30
	結晶核剤	ペンタエリスリトール	重量部	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	滑剤	ベヘン酸アミド	重量部	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
物性	引張破断伸び		%	1.5	8.2	2.3	2.6	2.2	3.9	32.0	102	160
	引張衝撃強度		KJ／m^2	39	−	−	−	82	−	68	410	627

産業上の利用可能性

[0215] 本発明の一実施形態によれば、生分解性を有し、かつ耐衝撃性及び引張特

性に優れた架橋樹脂粒子を提供できる。そのため、本発明の一実施形態は、熱可塑性樹脂用改質剤、スペーサー、ブロッキング防止剤、艶消し剤などに好適に利用できる。

請求の範囲

[請求項1] ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）を含み、

ゲル分率が５０％以上である、架橋樹脂粒子。

[請求項2] 前記架橋樹脂粒子は、前記生分解性樹脂（Ａ）として、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）を９０重量％以上含むものは除く、請求項１に記載の架橋樹脂粒子。

[請求項3] 前記生分解性樹脂（Ａ）は、（ｉ）ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－４－ヒドロキシブチレート）、（ｉｉ）ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート－コ－３－ヒドロキシオクタノエート）、（ｉｉｉ）ポリカプロラクトン、（ｉｖ）脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が重縮合した構造からなる脂肪族ポリエステル及び（ｖ）脂肪族芳香族ポリエステルからなる群より選択される１種以上である、請求項１に記載の架橋樹脂粒子。

[請求項4] 前記架橋樹脂粒子のメジアン径は、０．１０μｍ～１０．００μｍである、請求項１に記載の架橋樹脂粒子。

[請求項5] 前記架橋樹脂粒子は、過酸化物を用いて架橋されたものである、請求項１に記載の架橋樹脂粒子。

[請求項6] 前記架橋樹脂粒子は、前記過酸化物と多官能性化合物との存在下で架橋されたものである、請求項５に記載の架橋樹脂粒子。

[請求項7] 前記架橋樹脂粒子は、発泡していないものである、請求項１に記載の架橋樹脂粒子。

[請求項8] 熱可塑性樹脂、及び、

請求項１～７の何れか１項に記載の架橋樹脂粒子を含む、熱可塑性樹脂組成物。

[請求項9] 前記熱可塑性樹脂は、生分解性樹脂（Ｂ）を含む、請求項８に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項10] 前記生分解性樹脂（Ｂ）は、ポリエステル系樹脂を含む、請求項９に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項11] 結晶核剤及び／又は滑剤をさらに含む、請求項８に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項８に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形体。

[請求項13] 前記成形体は、フィルム成形体、シート成形体、ブロー成形体、押出成形体、真空成形体、又は、射出成形体である、請求項１２に記載の成形体。

[請求項14] 架橋樹脂粒子を含み、

前記架橋樹脂粒子は、ガラス転移温度が０℃未満である生分解性樹脂（Ａ）を含み、ゲル分率が５０％以上である、熱可塑性樹脂用改質剤。

[請求項15] 前記架橋樹脂粒子は、前記生分解性樹脂（Ａ）として、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）を９０重量％以上含むものは除く、請求項１４に記載の熱可塑性樹脂用改質剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/035550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/04(2006.01)i; ***C08J 3/24***(2006.01)i; ***C08J 5/00***(2006.01)i; ***C08L 101/00***(2006.01)i
FI: C08L67/04; C08J3/24 Z CFD; C08J5/00; C08L101/00

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)

C08L67/04; C08J3/24; C08J5/00; C08L101/00

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	US 2021/0139696 A1 (QUEEN'S UNIVERSITY AT KINGSTON) 13 May 2021 (2021-05-13) claims, paragraphs [0011], [0018], [0080], examples 1, 11	1-15
X	JP 2019-500403 A (LE DÉVÉDEC, Frantz) 10 January 2019 (2019-01-10) claims, paragraphs [0083], [0102], example 3	1-7
X	WO 2022/014408 A1 (KANEKA CORP.) 20 January 2022 (2022-01-20) claims, paragraph [0074], example 1	8-13
P, X	WO 2023/190185 A1 (KANEKA CORP.) 05 October 2023 (2023-10-05) claims, examples 1-21	1-15
P, X	WO 2023/190184 A1 (KANEKA CORP.) 05 October 2023 (2023-10-05) claims, examples 1-4	1-13
P, X	WO 2023/190183 A1 (KANEKA CORP.) 05 October 2023 (2023-10-05) claims, examples 1-29	1-15

☐ 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
27 November 2024	**17 December 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/035550

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2021/0139696 A1	13 May 2021	US 2023/0193022 A1	
		WO 2019/010574 A1	
		EP 3652251 A1	
		CA 3069346 A1	
JP 2019-500403 A	10 January 2019	US 2017/0100343 A1 claims, paragraphs [0250], [0266], example 3	
		JP 2021-102622 A	
		JP 2022-130727 A	
		US 2019/0262274 A1	
		US 2023/0190664 A1	
		WO 2017/062871 A1	
		EP 3359591 A1	
		EP 4019575 A1	
		CA 3001329 A1	
		AU 2016335866 A1	
		CN 109843996 A	
		AU 2021202965 A1	
		ES 2906596 T3	
		ES 2973475 T3	
WO 2022/014408 A1	20 January 2022	US 2023/0323114 A1 claims, paragraph [0087], example 1	
		EP 4183828 A1	
		CN 115803381 A	
WO 2023/190185 A1	05 October 2023	(Family: none)	
WO 2023/190184 A1	05 October 2023	(Family: none)	
WO 2023/190183 A1	05 October 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/035550

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 67/04(2006.01)i; C08J 3/24(2006.01)i; C08J 5/00(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i
FI: C08L67/04; C08J3/24 Z CFD; C08J5/00; C08L101/00

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））

C08L67/04; C08J3/24; C08J5/00; C08L101/00

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	US 2021/0139696 A1 (QUEEN'S UNIVERSITY AT KINGSTON) 13.05.2021 (2021-05-13) 請求の範囲、段落0011,0018,0080、実施例1,11	1-15
X	JP 2019-500403 A (レ　デベデック　フランツ) 10.01.2019 (2019-01-10) 特許請求の範囲、段落0083,0102、実施例3	1-7
X	WO 2022/014408 A1 (株式会社カネカ) 20.01.2022 (2022-01-20) 請求の範囲、段落0074、実施例1	8-13
P, X	WO 2023/190185 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023-10-05) 請求の範囲、実施例1-21	1-15
P, X	WO 2023/190184 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023-10-05) 請求の範囲、実施例1-4	1-13
P, X	WO 2023/190183 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023-10-05) 請求の範囲、実施例1-29	1-15

☐ 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
27.11.2024	17.12.2024

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）
久保　道弘 4W 2365

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2024/035550

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2021/0139696 A1	13.05.2021	US 2023/0193022 A1	
		WO 2019/010574 A1	
		EP 3652251 A1	
		CA 3069346 A1	
JP 2019-500403 A	10.01.2019	US 2017/0100343 A1 請求の範囲、段落0250, 0266、実施例3	
		JP 2021-102622 A	
		JP 2022-130727 A	
		US 2019/0262274 A1	
		US 2023/0190664 A1	
		WO 2017/062871 A1	
		EP 3359591 A1	
		EP 4019575 A1	
		CA 3001329 A1	
		AU 2016335866 A1	
		CN 109843996 A	
		AU 2021202965 A1	
		ES 2906596 T3	
		ES 2973475 T3	
WO 2022/014408 A1	20.01.2022	US 2023/0323114 A1 請求の範囲、段落0087、実施例1	
		EP 4183828 A1	
		CN 115803381 A	
WO 2023/190185 A1	05.10.2023	（ファミリーなし）	
WO 2023/190184 A1	05.10.2023	（ファミリーなし）	
WO 2023/190183 A1	05.10.2023	（ファミリーなし）	