

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203745 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011088
- (22) 国際出願日: 2024年3月21日(21.03.2024)
- (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 2023-047987 2023年3月24日(24.03.2023) 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 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 園山 亜里紗(SONUYAMA, Arisa).
- (74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通7丁目1番1号 日本生命三宮駅前ビル5階 Hyogo (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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂粉体およびその製造方法

(57) Abstract: This resin powder having a median diameter of 20-1,000 μm contains a thermoplastic resin (A) and crosslinked resin particles (B). The crosslinked resin particles (B) contain a polyhydroxyalkanoate resin and have a gel fraction of 50% or more and a volume average particle diameter of 0.1-10 μm inclusive. The resin powder can be produced by spray-drying an aqueous dispersion containing the thermoplastic resin (A) and the crosslinked resin particles (B).

(57) 要約: メジアン径が20~1000 μm である樹脂粉体は、熱可塑性樹脂(A)、及び、架橋樹脂粒子(B)を含有する。架橋樹脂粒子(B)が、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含み、ゲル分率は50%以上、体積平均粒子径は0.1 μm 以上10 μm 以下である。前記樹脂粉体は、熱可塑性樹脂(A)および架橋樹脂粒子(B)を含む水性分散液を噴霧乾燥することで製造できる。



WO 2024/203745 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂粉体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、架橋樹脂粒子を含む樹脂粉体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、樹脂に架橋構造を導入することで、樹脂の硬度や、耐熱性、耐溶剤性などを改善できることが知られている。そのような架橋構造を有する樹脂から構成される小粒径の樹脂粒子は、熱可塑性樹脂の改質剤や、スペーサー、ブロッキング防止剤、艶消し剤など様々な用途で使用されている。

[0003] このような架橋樹脂粒子を構成する樹脂材料としては、アクリル系樹脂や、アクリルシリコン系樹脂、ポリスチレンなどが知られている（例えば、特許文献1及び2を参照）。

[0004] 一方、プラスチック廃棄物が、生態系への影響、燃焼時の有害ガス発生、大量の燃焼熱量による地球温暖化等、地球環境に負荷を与える原因となっており、この問題を解決できる材料として、生分解性プラスチックの開発が盛んになっている。

[0005] 特許文献3では、生分解性プラスチックの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熔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、このように熔融混練によって製造された架橋樹脂はフィルムや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

[0006] 特許文献1：特開2009-56770号公報

特許文献2：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

[0007] これまで、生分解性プラスチックから構成され、生分解性を示す小粒径の架橋樹脂粒子は知られていない。

本発明者らは、生分解性を有する樹脂であるポリヒドロキシアルカノエート系樹脂から構成される架橋樹脂粒子を、水性分散液中で製造することに成功した。当該架橋樹脂粒子は、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。

しかし、水性分散液から架橋樹脂粒子を分離しようとする、水の蒸発に伴って架橋樹脂粒子が互いに固着してゴム状のシートや塊状の固形物となってしまう、ハンドリングが容易な形態での分離が困難となっていた。

[0008] 本発明は、上記現状に鑑み、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂から構成される架橋樹脂粒子を、ハンドリング性が良好な形態で提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂から構成される架橋樹脂粒子と共に熱可塑性樹脂を分散させた水性分散液を準備し、該水性分散液を噴霧乾燥することによって、ハンドリング性が良好な、架橋樹脂粒子を含む樹脂粉体を取得できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明は、メジアン径が20～1000 μm である樹脂粉体であって、前記樹脂粉体が、熱可塑性樹脂(A)、及び、架橋樹脂粒子(B)を含有し、架橋樹脂粒子(B)が、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含み、ゲル分率は50%以上、体積平均粒子径は0.1 μm 以上10 μm 以下である、樹脂粉体に関する。

また本発明は、前記樹脂粉体を製造する方法であって、熱可塑性樹脂(A)および架橋樹脂粒子(B)を含む水性分散液を準備する工程、及び、前記水性分散液を噴霧乾燥する工程、を含む、製造方法にも関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂から構成される架橋樹脂粒子を、ハンドリング性が良好な形態で提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0013] 本実施形態に係る樹脂粉体は、少なくとも、熱可塑性樹脂（A）、及び、架橋樹脂粒子（B）を含有する。該樹脂粉体は、特定範囲の粒径を有する形態であるため、ハンドリング性が良好である。

まず、架橋樹脂粒子（B）について説明する。

[0014] <架橋樹脂粒子（B）>

架橋樹脂粒子（B）は、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を主要樹脂成分として構成される粒子である。以下では、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を「PHA」と略する場合がある。

[0015] <PHA>

「PHA」は、ヒドロキシアルカン酸をモノマーユニットとする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。

[0016] PHAとしては特に限定されないが、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、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種類以上を併用してもよい。このうち、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂が好ましい。以下では、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂を「P3HA」と略する場合がある。

[0017] 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_nH_{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。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50モル%以上含むものが好ましく、70モル%以上含むものがより好ましい。

[0018] 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よいし、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、の共重合体が挙げられる。前記共重合体の他の例としては、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、の共重合体が挙げられる。

[0019] 前記単独重合体または前記共重合体の具体例としては限定されないが、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）（略称：P3HB）、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）（略称：P3HB3HH）、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）（略称：P3HB4HB）等が挙げられる。

P3HA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。

[0020] 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指す。

[0021] また、P3HAの生産中に、微量（1モル%未満程度）のモノマーが共重合される場合があるが、得られたP3HA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。

[0022] P3HAは微生物によって産生され得る。このような微生物産生P3HAは、通常、D体（R体）の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P3HAである。微生物産生P3HAの中でも、工業的生産が容易である点から、P3HB、P3HB3HH、P3HB4HBが好ましく、P3HB3HH、P3HB4HBがより好ましい。

[0023] 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、柔軟性と強度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60～99モル%であることが好ましく、61～97モル%がより好ましく、62～95モル%が更に好ましい。3HB繰り返し単位の組成比が60モル%以上であることにより、架橋樹脂粒子（B）又は架橋処理前の樹脂粒子の取り扱いが容易になる。一方、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、架橋樹脂粒子（B）の柔軟性が確保しやすい傾向がある。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種類以上を併用してもよい。

[0024] 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 P 3 H B が菌体内に蓄積される。

[0025] また、3 H B とその他のヒドロキシアルカノエートとの共重合体の生産菌としては、P 3 H B 3 H H 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- α -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、P 3 H B 3 H H の生産性を上げるために、P 3 H A 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 AC 3 2 株 (*Alcaligenes eutrophus* AC 3 2, 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 P 3 H A を蓄積させた微生物菌体を用いられる。また上記以外にも、生産したい P 3 H A に合わせて、各種 P 3 H A 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。

[0026] P H A の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が 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。重量平均分子量を 50,000 以上とすることにより、架橋樹脂粒子 (B) の強度が低くなる傾向を避ける、又は低分子量成分によりべとつく傾向を避けることができる。一方、重量平均分子量が 3,000,000 以下であることにより、P H A の作製や取り扱いが容易となり得る。当該重量平均分子量の数値は、P H A の架橋処理を行う前に測定される値である。

[0027] 前記重量平均分子量の測定方法は、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、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。

[0028] <ゲル分率>

架橋樹脂粒子(B)は、PHAの分子鎖同士が結合した架橋構造を有するものである。このような架橋構造を一定量以上有するため、架橋樹脂粒子(B)は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。このように高いゲル分率を示すことで、PHAを含む樹脂粒子の硬度や、耐熱性、耐溶剤性などが改善され得る。

[0029] 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%以上であってもよく、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%以下であればよいが、架橋樹脂粒子(B)の生産効率の観点から、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、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。

[0030] 前記ゲル分率は以下のようにして測定される値である。架橋樹脂粒子(B)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、60℃で30分間溶解させてクロロホルム溶液を得る。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する。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－フィルターのみ重量)／測定に用いた架橋樹脂粒子の重量×100(%)

[0031] <平均粒子径>

架橋樹脂粒子（B）は、その体積平均粒子径が0.1 μm 以上10 μm 以下の範囲内にある。このような粒径を有することによって、本実施形態に係る特定範囲の粒径を有する樹脂粉体を構成することができ、また、後述するような各種用途に使用することができる。前記粒子径の下限値は、実用的な使用機会の観点から、0.1 μm 以上であることが好ましく、0.3 μm 以上がより好ましく、0.5 μm 以上がさらに好ましい。また、前記粒子径の上限値は、生産性の観点（PHAの生産や架橋処理など）から、8 μm 以下であることが好ましく、5 μm 以下がより好ましい。

[0032] 前記体積平均粒子径は、架橋樹脂粒子（B）が水系溶媒に分散した状態で測定した値である。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Microtrac MT3300EXIIが挙げられる。

[0033] <過酸化物>

架橋樹脂粒子（B）における架橋形式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。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PHAの分子に作用してPHAの分子鎖同士が直接結合することによって、前記架橋構造が形成され得る。

[0034] 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、有機過酸化物が好ましい。

[0035] 前記有機過酸化物としては、架橋処理時の加熱温度や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。

[0036] 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

ー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シ iso 、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用いてもよい。

[0037] 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、PHA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。

[0038] 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℃以下であることがより好ましく、140℃以下であることがさらに好ましい。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。

[0039] 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。

[0040] 前記過酸化物が無機過酸化物である場合、当該無機過酸化物としては、架橋処理時の加熱温度や時間を考慮して、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用いてもよい。また、有機過酸化物と無機過酸化物を組み合わせ用いてもよい。

[0041] <多官能性化合物>

架橋樹脂粒子（B）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の双方を用いて導入されたものであってもよい。後者の方が、架橋樹脂粒子（B）のゲル分率を、少ない過酸化物量で高めることが可能になる。

[0042] 前記多官能性化合物は、PHAを架橋できる官能基を1分子中に2個以上有する化合物を指す。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、又は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。

[0043] 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、ジビニルベンゼンであり、特に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である。

[0044] 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（B）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、PHA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。

- [0045] 架橋樹脂粒子（B）は、架橋構造を有するPHA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PHA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PHA以外の成分としては、例えば、PHA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、紫外線吸収剤等が挙げられる。
- [0046] 架橋樹脂粒子（B）中のPHAの割合は、特に限定されないが、50重量%以上であって良く、70重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がより更に好ましく、95重量%以上が特に好ましい。99重量%以上であってよい。上限は特に限定されず、100重量%以下であればよい。
- [0047] PHA以外の樹脂としては、例えば、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリ乳酸（PLA）、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や、脂肪族化合物と芳香族化合物の両方をモノマーとする脂肪族芳香族ポリエステル等が挙げられる。前記脂肪族ポリエステルの例としては、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート（PBS）、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（PBSA）、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。前記脂肪族芳香族ポリエステルの例としては、ポリ（ブチレンアジペート-*c o*-ブチレンテレフタレート）（PBAT）、ポリ（ブチレンセバケート-*c o*-ブチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンアゼレート-*c o*-ブチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンサクシネート-*c o*-ブチレンテレフタレート）（PBST）等が挙げられる。前記他の樹脂は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。
- [0048] 架橋樹脂粒子（B）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しており、発泡していないものであって、即ち、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。

[0049] 発泡していない場合、架橋樹脂粒子（B）の見掛け密度は比較的大きい値を示し、 0.6 g/cm^3 を超えることが好ましく、 0.7 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 0.9 g/cm^3 以上であることがさらに好ましい。架橋樹脂粒子（B）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。

[0050] 架橋樹脂粒子（B）の1粒あたりの平均重量は特に限定されないが、架橋樹脂粒子（B）は体積平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下と粒径が小さいものであるため、 0.1 mg を遥かに下回る値である。

[0051] <架橋樹脂粒子（B）の製造方法>

架橋樹脂粒子（B）を製造する方法の一例を具体的に説明する。架橋樹脂粒子（B）は、架橋処理前のPHA粒子を含む水性分散液中、過酸化物の存在下で、PHAを架橋させることにより製造できる。PHAを効率良く架橋させるには、過酸化物を含むPHA粒子の水性分散液を、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。

[0052] より具体的には、架橋樹脂粒子（B）の製造方法は、架橋処理前のPHA粒子が水に分散しているPHA粒子の水性分散液を準備する工程（1）、該PHA粒子の水性分散液に過酸化物を添加して過酸化物をPHA粒子に含浸させる工程（2）、及び、過酸化物が含浸したPHA粒子の水性分散液を加熱温度に加熱してPHA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。

[0053] 工程（1）において、PHA粒子の水性分散液は、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性分散液、あるいは、当該水性分散液を濃縮又は希釈して得られた水性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、P

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。

[0054] また、PHA粒子の水性分散液は、乾燥したPHA粒子を水に分散させることによって作製できる。該水性分散液は、水に加えて、後述するような水に相溶性のある有機溶媒を含むものであってもよい。

[0055] 前記水性分散液において、PHA粒子の体積平均粒子径は、上述した架橋樹脂粒子(B)の体積平均粒子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、その体積平均粒子径は通常、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、望ましい体積平均粒子径を有するPHA粒子の水性分散液を得ることができる。

[0056] 水性分散液中のPHA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。

[0057] PHA粒子の水性分散液は、PHA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。

[0058] 分散剤を使用する場合、その添加量は特に限定されないが、PHA粒子1

00重量部に対し、例えば、0.1～10重量部であってよく、0.5～5重量部であることが好ましく、0.5～3重量部が特に好ましい。

[0059] 工程(2)では、工程(1)で得られたPHA粒子の水性分散液に過酸化物を添加して過酸化物をPHA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。

[0060] 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PHA粒子の水性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。

[0061] 過酸化物及び任意の多官能性化合物をPHA粒子に含浸させるには、これら化合物をPHA粒子の水性分散液に添加した後、又は添加しながら、水性分散液の温度を、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、水性分散液を攪拌しつつ、当該温度を、例えば1分間～5時間程度保持すればよい。含浸時の水性分散液の温度は、具体的には、10～60℃程度であってよい。

[0062] 過酸化物の使用量は、架橋樹脂粒子(B)のゲル分率を考慮して適宜設定することができるが、例えば、PHA粒子100重量部に対して0.01～10重量部であることが好ましく、0.1～8重量部がより好ましく、0.3～5重量部がさらに好ましく、0.5～3重量部が特に好ましい。

[0063] 過酸化物を用いてPHA粒子を水性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熔融混練して樹脂を

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。

また、過酸化物を用いてPHA粒子を水性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上で有利である。

[0064] また、多官能性化合物の使用量も、架橋樹脂粒子（B）のゲル分率を考慮して適宜設定すればよく、例えば、PHA粒子100重量部に対して0.01～20重量部であることが好ましく、0.05～15重量部がより好ましく、0.1～10重量部がさらに好ましく、0.2～5重量部がより更に好ましく、0.3～3重量部が特に好ましい。

[0065] 工程（3）では、過酸化物が含浸したPHA粒子の水性分散液を、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、PHAの溶融温度よりも低い温度でPHA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PHAの劣化を回避することができる。

[0066] 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。

[0067] 以上の工程（1）～（4）を実施することによって、架橋樹脂粒子（B）の水性分散液を得ることができる。この水性分散液を用いて、本実施形態に係る樹脂粉体を製造することができる。詳細は後述する。

[0068] <熱可塑性樹脂（A）>

本実施形態に係る樹脂粉体は、架橋樹脂粒子（B）に加えて、熱可塑性樹脂（A）を含有する。熱可塑性樹脂（A）を含有することによって、架橋樹

脂粒子（B）を含有するにも関わらずハンドリング性が良好な樹脂粉体を構成することができる。

[0069] 熱可塑性樹脂（A）としては、架橋樹脂粒子（B）と共に樹脂粉体を構成できる熱可塑性樹脂であれば特に限定されない。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種類以上を併用してもよい。

[0070] 熱可塑性樹脂（A）としては、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂から構成される架橋樹脂粒子（B）との相溶性が良好であることから、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、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、ポリ（4-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂等のPHA；ポリ乳酸；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ポリエステル等の脂肪族ポリエステルや、脂肪族化合物と芳香族化合物の両方をモノマーとする脂肪族芳香族ポリエステル等が挙げられる。PHA以外の脂肪族ポリエステルの例としては、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート（PBS）、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（PBSA）、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。脂肪族芳香族ポリエステルの例としては、ポリ（ブチレンアジペート-*c o*-ブチレンテレフタレート）（PBAT）、ポリ（ブチレンセバケート-*c o*-ブチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンアゼレート-*c o*-ブチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンサクシネート-*c o*-ブチレンテレフタレート）（PBST）、ポリエチレンフラノエート等が挙げられる。これらポリエステル系樹脂は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。

- [0071] 架橋樹脂粒子（B）が生分解性を示すPHAから構成されるものであるため、熱可塑性樹脂（A）も生分解性を示す樹脂を含むことが好ましい。この場合、樹脂粉体全体としての生分解性を高めることができる。
- [0072] また、架橋樹脂粒子（B）が植物由来の原料から製造されるものである場合、資源循環の観点から、熱可塑性樹脂（A）も植物由来の原料から製造される樹脂であることが好ましい。
- [0073] 熱可塑性樹脂（A）が生分解性樹脂を含有する場合、その含有割合は、熱可塑性樹脂（A）全体のうち、10～100重量%であることが好ましく、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%以上がより更に好ましく、90重量%以上が特に好ましい。
- [0074] 熱可塑性樹脂（A）として使用する生分解性樹脂は、架橋樹脂粒子（B）との相溶性が良く、ハンドリング性が良好な樹脂粉体を製造しやすいことから、前述した脂肪族ポリエステルを含むことが好ましく、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（A）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。
- [0075] 熱可塑性樹脂（A）がPHA及び／又はポリ乳酸を含有する場合、その含有割合は、熱可塑性樹脂（A）全体のうち、10～100重量%であることが好ましく、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%以上がより更に好ましく、90重量%以上が特に好ましい。
- [0076] 熱可塑性樹脂（A）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種類以上を併用してもよい。このうち、P3HAが特に好ましい。
- [0077] 熱可塑性樹脂（A）として使用可能なP3HAは、架橋樹脂粒子（B）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（A）として使用するP3HAは、架橋樹脂粒子（B）に

関して使用するP3HAと異なるものであることが好ましく、架橋樹脂粒子(B)に関して使用するP3HAよりも硬質な樹脂であることがより好ましい。

[0078] 熱可塑性樹脂(A)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、柔軟性と強度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80~99モル%であることが好ましく、82~97モル%がより好ましい。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、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。

[0079] 熱可塑性樹脂(A)として使用するPHAの分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が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。重量平均分子量を50,000以上とすることにより、本実施形態に係る樹脂粉体が良好な剛性や強度を達成することができる。一方、重量平均分子量が3,000,000以下であることにより、PHAの作製や取り扱いが容易となり得る。

[0080] 熱可塑性樹脂(A)として使用可能なポリ乳酸としては、従来公知のポリ乳酸を使用することができ、結晶性、非晶性いずれであってもよい。

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、これらのブレンド物であってもよい。

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、多官能多糖類などが挙げられる。

[0081] 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、m e s o-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。

ポリ乳酸を製造する方法としては、脱水縮重合法や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。

[0082] 熱可塑性樹脂（A）として使用するポリ乳酸の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が50,000～1,000,000であることが好ましく、70,000～700,000が好ましく、100,000～400,000がより好ましい。重量平均分子量を50,000以上とすることにより、本実施形態に係る樹脂粉体が良好な剛性や強度を達成することができる。一方、重量平均分子量が1,000,000以下であることにより、ポリ乳酸の作製や取り扱いが容易となり得る。

[0083] <樹脂粉体>

本実施形態に係る樹脂粉体は、上述の通り、熱可塑性樹脂（A）と、架橋樹脂粒子（B）を含有する。

該樹脂粉体において、熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）の合計のうち架橋樹脂粒子（B）の含有割合は、架橋樹脂粒子（B）による効果を実現しやすいことから、10重量%以上であることが好ましく、20重量%以上がより好ましく、30重量%以上がさらに好ましい。40重量%以上であってもよい。また、架橋樹脂粒子（B）の含有割合の上限は、樹脂粉体のハンドリング性がより改善され得るため、90重量%以下であることが好ましく、80重量%以下がより好ましく、70重量%以下がさらに好ましい。60重量%以下であってもよい。

[0084] 本実施形態に係る樹脂粉体は、実質的に、熱可塑性樹脂（A）と、架橋樹脂粒子（B）のみから構成されるものであってよいが、発明の効果を阻害しない範囲で、分散剤又は乳化剤、pH調整剤、無機充填剤、顔料、染料などの着色剤、活性炭、ゼオライト等の臭気吸収剤、バニリン、デキストリン等の香料、可塑剤、酸化防止剤、抗酸化剤、耐候性改良剤、紫外線吸収剤、結

晶核剤、滑剤、離型剤、撥水剤、抗菌剤、摺動性改良剤等が1種または2種以上含まれてもよい。

また、本実施形態に係る樹脂粉体は、発明の効果を阻害しない範囲で、製造方法の過程に起因する種々の成分を含有してもよい。

[0085] 本実施形態に係る樹脂粉体では、熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）が主要構成成分である。具体的には、樹脂粉体全体に占める熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）の合計割合は、通常、60～100重量%であってよく、80～100重量%であってよく、90～100重量%であってよく、95～100重量%であってよく、99～100重量%であってよい。また、上限は、99.9重量%以下であってよいし、99重量%以下であってよい。

[0086] 本実施形態に係る樹脂粉体は、樹脂粉体のハンドリング性を良好にする観点から、メジアン径が20 μm 以上1000 μm 以下の範囲内にあり得る。下限は30 μm 以上であってよい。上限は、500 μm 以下であってよいし、300 μm 以下であってよいし、200 μm 以下であってよいし、100 μm 以下であってよい。

樹脂粉体のメジアン径は、例えば株式会社セイシン企業製のLMS-3000を使用し、レーザー回折・散乱法にて、乾式、または湿式で測定した値である。湿式で測定する場合には、界面活性剤を分散剤として少量添加した水溶液に樹脂粉体を添加し、樹脂粉体が凝集していない状態で測定することが好ましい。

[0087] 本実施形態に係る樹脂粉体は含水率が低いことが好ましく、具体的には、含水率が5重量%以下であることが好ましく、3重量%以下がより好ましく、1重量%以下がさらに好ましい。

[0088] <樹脂粉体の製造方法>

本実施形態に係る樹脂粉体を製造する方法は特に限定されない。しかし、熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）とを含む水性分散液を準備し、該水性分散液を噴霧乾燥することによって好適に製造できる。

- [0089] 熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）とを含む水性分散液は、架橋樹脂粒子（B）の水性分散液に、熱可塑性樹脂（A）を添加することで調製できる。架橋樹脂粒子（B）の水性分散液は、上述のようにして製造可能である。
- [0090] 架橋樹脂粒子（B）の水性分散液に添加する熱可塑性樹脂（A）は、粉末状であってもよいし、熱可塑性樹脂（A）の水性分散液であってもよい。
- [0091] 前記水性分散液中の熱可塑性樹脂（A）の体積平均粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内にあることが好ましい。このような粒径を有する熱可塑性樹脂（A）を用いることによって、本実施形態に係る特定範囲の粒径を有する樹脂粉体を好適に製造することができる。前記粒子径の下限値は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、前記粒子径の上限値は、 $8\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。
- [0092] また、粉末状の熱可塑性樹脂（A）を架橋樹脂粒子（B）の水性分散液に添加する場合、添加した後の熱可塑性樹脂（A）の体積平均粒子径が、上記と同様、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内にあることが好ましい。
- [0093] 前述した熱可塑性樹脂（A）の水性分散液はエマルジョンであってもよい。その製造方法は特に限定されず、例えば、樹脂を溶媒に加熱溶解後晶析させ、さらに硝子ビーズと共に高速攪拌して粉碎して製造してもよいし（例えば、特開平9-78494号公報の段落番号[0008]を参照）、熔融状態の樹脂と界面活性剤の水溶液を混合混練して製造してもよいし（例えば、特開平11-92712号公報の段落番号[0006]や、特開2001-354841号公報の段落番号[0006]）を参照）、樹脂を冷凍粉碎した後水に分散させて製造してもよい。
- [0094] また、熱可塑性樹脂（A）がPHAである場合、熱可塑性樹脂（A）の水性分散液は、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もよい。

[0095] 熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）とを含む水性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。

[0096] 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。

[0097] 熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）とを含む水性分散液に含まれる水性媒体全体中の水の含有割合は、5重量%以上であることが好ましく、10重量%以上が好ましく、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。90重量%以上であってもよく、95重量%以上であってもよい。上限は特に限定されず、100重量%以下であってよい。

[0098] 熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）とを含む水性分散液における熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）との合計濃度は特に限定されないが、例えば、乾燥ユーティリティーの面から経済的に有利であり、生産性が向

上するため、20重量%以上であることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、40重量%以上がさらに好ましい。また、前記合計濃度の上限は、水性分散液の流動性を確保するため、65重量%以下であることが好ましく、60重量%以下がより好ましい。前記合計濃度を調整する方法は特に限定されず、水性媒体を添加する、および、水性媒体の一部を除去する（例えば、遠心分離した後、上清を取り除く等による）等の方法が挙げられる。

[0099] 熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）とを含む水性分散液のpHは、例えば、噴霧乾燥時および乾燥後の加工工程にて樹脂成分の分子量低下を抑制するため、必要に応じて、8以下に調整することが好ましく、7以下が好ましく、6以下がより好ましい。また、前記pHの下限は、容器の耐酸性の観点より、1以上であることが好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましい。pHの調整方法は特に限定されず、例えば、酸を添加する方法等が挙げられる。酸は、特に限定されず、有機酸、無機酸のいずれでもよい。より具体的には、酸としては、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、酢酸等が使用できる。

[0100] 熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）とを含む水性分散液は、発明の効果を阻害しない範囲で、分散剤又は乳化剤、pH調整剤、無機充填剤、顔料、染料などの着色剤、活性炭、ゼオライト等の臭気吸収剤、バニリン、デキストリン等の香料、可塑剤、酸化防止剤、抗酸化剤、耐候性改良剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、滑剤、離型剤、撥水剤、抗菌剤、摺動性改良剤等が1種または2種以上含まれてもよい。

また、熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）とを含む水性分散液は、発明の効果を阻害しない範囲で、製造方法の過程に起因する種々の成分を含有してもよい。

[0101] 熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）とを含む水性分散液では、熱可塑性樹脂（A）、架橋樹脂粒子（B）、及び水性媒体が主要構成成分である。具体的には、前記水性分散液の全固形分に占める熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）の合計割合は、通常、60～100重量%であってよく、

80～100重量%であってもよく、90～100重量%であってもよく、95～100重量%であってもよく、99～100重量%であってもよい。また、上限は、99重量%以下であってもよいし、95重量%以下であってもよい。

[0102] 以上で述べた熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）とを含む水性分散液を噴霧乾燥することで、本実施形態に係る樹脂粉体を好適に製造することができる。

噴霧乾燥の方法としては、例えば、水性分散液を微細な液滴の状態として乾燥機内に供給し、当該乾燥機内で熱風と接触させながら乾燥する方法等が挙げられる。水性分散液を微細な液滴の状態乾燥機内に供給する方法（アトマイザー）は、特に限定されず、回転ディスクを用いる方法、ノズルを用いる方法等の公知の方法が挙げられる。乾燥機内における液滴と熱風の接触方式は、特に限定されず、並流式、向流式、これらを併用する方式等が挙げられる。

[0103] 噴霧乾燥の際の乾燥温度は、水性分散液の液滴から水性媒体の大半を除去できる温度であればよい。目的とする含水率まで乾燥させることができ、かつ、品質悪化（分子量低下、色調低下等）、熔融等を極力生じさせないような条件で、適宜設定できる。例えば、噴霧乾燥機に吹き込む熱風の温度は、40～300℃の範囲で、適宜選択できる。また、乾燥機内の熱風の風量についても、例えば、乾燥機のサイズ等に応じて、適宜設定できる。

[0104] <樹脂粉体の用途>

本実施形態に係る樹脂粉体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、フィラー等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0105] 本実施形態に係る樹脂粉体は、当該粉体以外の物品に加工してもよい。そ

のような物品としては特に限定されないが、例えば、粒体や、後述する成形体等が挙げられる。従って、本開示の一態様は、熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）を含有する樹脂組成物であって、架橋樹脂粒子（B）が、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含み、ゲル分率は50%以上である、樹脂組成物にも及ぶ。熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）の詳細や、両成分の含有割合は、上述の記載に従い得る。

[0106] 本開示に係る樹脂組成物が加工された粒体の形状としては特に限定されず、例えば、略球状、扁平状、キューブ状（立方体状）、紡錘状、針状などであり得る。当該粒体のメジアン径としては特に限定されないが、例えば、1mm～10mm程度であってよい。当該粒体は、ペレットであってよい。

[0107] 本実施形態に係る樹脂粉体が粒体に加工された場合、後述するその他の熱可塑性樹脂がペレット状である時にこれと混合する際の分級を防いだり、混練機の中でのスクリーへのまとわりつきを防止したりする利点がある。本実施形態に係る樹脂粉体を粒体に加工するための製造方法としては、例えば、押出機を使用して樹脂粉体を熔融させて押し出し、刃物でカットする方法などが挙げられるが、これに限定されない。

[0108] また、本実施形態に係る樹脂粉体から成形体を製造することもできる。該成形体は、架橋樹脂粒子（B）を含有することによって耐衝撃性などの機械物性の向上を期待することができる。本実施形態に係る樹脂粉体単独で成形体を製造してもよいし、任意の添加剤及び／又はその他の熱可塑性樹脂と混合した後に成形体を製造してもよい。任意の添加剤やその他の熱可塑性樹脂と混合する際は、熔融混練工程により熱可塑性樹脂組成物を得た後、成形体を製造することが好ましい。

[0109] 前記熱可塑性樹脂組成物は、公知の方法により製造することができる。具体的には、本実施形態に係る樹脂粉体、並びに、任意の添加剤及び／又はその他の熱可塑性樹脂を、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熔融混練する方法が挙げられる。熔融混練する場合、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、可溶溶媒中に各

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。

[0110] 前記他の熱可塑性樹脂としては、熱可塑性樹脂（A）について例示した樹脂を使用することができる。熱可塑性樹脂（A）と同じ樹脂を使用してもよいし、異なる樹脂を使用してもよい。また、前記任意の添加剤としては、本実施形態に係る樹脂粉体が含んでいてもよいし、添加剤として上述したものをすることもできる。

[0111] 熔融混練によって製造する場合、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から押出機などに投入してもよい。

[0112] 押出機により熔融混練した場合、得られた熱可塑性樹脂組成物を、ストランド状に押し出した後にカットすることで、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。

[0113] 熔融混練時の樹脂温度は、使用する樹脂の融点や熔融粘度等によるため一概には規定できないが、熱可塑性樹脂（A）及び前記他の熱可塑性樹脂の熱分解を回避しつつ架橋樹脂粒子（B）を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、160～220℃がさらに好ましい。

[0114] 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が、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。これらの成形方法により、例えば、シート、フィルム、ブロー成形品、押出成形品、真空成形品、射出成形品を製造することができる。

[0115] 本実施形態に係る樹脂粉体から形成される成形体は、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。

[0116] 以下の各項目では、本開示における好ましい態様を列挙するが、本発明は以下の項目に限定されるものではない。

[項目 1]

メジアン径が20～1000 μm である樹脂粉体であって、
前記樹脂粉体が、熱可塑性樹脂（A）、及び、架橋樹脂粒子（B）を含有し、
架橋樹脂粒子（B）が、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含み、ゲル分率は50%以上、体積平均粒子径は0.1 μm 以上10 μm 以下である、
樹脂粉体。

[項目 2]

熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）の合計のうち、架橋樹脂粒子（B）の含有割合が10～90重量%である、項目1に記載の樹脂粉体。

[項目 3]

前記ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂が、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂である、項目1又は2に記載の樹脂粉体。

[項目 4]

前記架橋樹脂粒子（B）が、過酸化物を用いて架橋されたものである、項目1～3のいずれかに記載の樹脂粉体。

[項目 5]

前記架橋樹脂粒子（B）が、更に多官能性化合物の存在下で架橋されたものである、項目4に記載の樹脂粉体。

[項目 6]

前記架橋樹脂粒子（B）中の前記ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂の割合が、80重量%以上である、項目1～5のいずれかに記載の樹脂粉体。

[項目 7]

前記熱可塑性樹脂（A）が生分解性樹脂を含む、項目1～6のいずれかに記載の樹脂粉体。

[項目 8]

前記生分解性樹脂が、ポリエステル系樹脂である、項目7に記載の樹脂粉

体。

[項目9]

項目1～8のいずれかに記載の樹脂粉体を製造する方法であって、
熱可塑性樹脂(A)および架橋樹脂粒子(B)を含む水性分散液を準備する工程、及び
前記水性分散液を噴霧乾燥する工程、を含む、製造方法。

実施例

[0117] 以下に実施例を示し、本発明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。

[0118] [1] 測定条件

1-1. 重量平均分子量

測定対象の樹脂をクロロホルムに溶解させて60℃の温水槽中で30分間加温し、可溶分をPTFE製0.45μm孔径ディスパーザブルフィルターにてろ過した後、そのろ液を用いて、以下の条件でGPC測定を行うことにより測定し、重量平均分子量を求めた。

GPC測定装置：島津製作所製高速液体クロマトグラフ20Aシステム

カラム：昭和電工社製K-G 4A(1本)、K-806M(2本)

試料濃度：1mg/ml

遊離液：クロロホルム溶液

遊離液流量：1.0ml/分

試料注入量：100μL

分析時間：30分

標準試料：標準ポリスチレン

[0119] 1-2. 体積平均粒子径

架橋樹脂粒子又は未架橋樹脂粒子の体積平均粒子径は、樹脂粒子ラテックスの状態で測定した。測定装置として、日機装株式会社製のMicrotrac MT3300EXIIを使用した。

[0120] 1-3. 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、60℃で30分間溶解させ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0.45 μm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－フィルターのみ重量）／測定に用いた架橋樹脂粒子の重量×100（%）

[0121] [2] 架橋樹脂粒子の原料

2-1. 未架橋樹脂粒子

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）：
（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：50～150万、体積平均粒子径：1.7 μm

2-2. 過酸化物

ジーsec-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225」、1時間半減期温度：69℃）

2-3. 多官能性化合物

トリアリルイソシアヌレート

[0122] [3] 架橋樹脂粒子（B）の水分散液の作製方法

攪拌機、バッフル、窒素吹込／放出口、及び温度計を備えたオートクレーブに、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、過酸化物2重量部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム2重量部、多官能性化合物0.5重量部を添加し、室温にて攪拌を開始すると同時にオートクレーブ内を窒素置換した。

その後、室温で1時間、オートクレーブ中の内容物を攪拌して、過酸化物と多官能性化合物を未架橋樹脂粒子の内部に含浸させた後、反応温度である

75℃まで昇温した。当該反応温度に到達後、当該反応温度で3.5時間反応させることにより、架橋樹脂粒子(B)が水中に分散した水分散液を得た。

水分散液中の架橋樹脂粒子(B)の体積平均粒子径を上述の方法によって測定したところ、1.7μmであった。

また、水分散液のpHを調整後、オープンで乾燥させることで、固化化した架橋樹脂粒子(B)を取得し、該粒子のゲル分率を上述の方法によって測定したところ、95%であった。

[0123] [4] 乾燥用水分散液の調製方法

(a) 熱可塑性樹脂(A)の水分散液(固形分濃度50%)

熱可塑性樹脂(A): 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))、(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、体積平均粒子径:2.2μm

エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合体非イオン性分散剤(ポリエチレンオキサイドの分子量8000、ポリプロピレンオキサイドの分子量2000、日油社製プロノン208)が、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して1重量部添加された水分散液

(b) 前述した架橋樹脂粒子(B)の水分散液(固形分濃度25%)

[0124] 水分散液(a)と水分散液(b)を表1に記載の割合(固形分重量基準)で混合し、50~55℃程度まで昇温した後、pHを3.8に安定するまで調整し、混合水分散液を得た。

[0125] [5] 噴霧乾燥方法

前述のようにして得られた混合水分散液を、大川原化工機株式会社製L-8型のスプレードライヤにて、表1に記載の条件で噴霧乾燥を実施し、熱可塑性樹脂(A)と架橋樹脂粒子(B)を含む樹脂粉体を得た。

[0126] 噴霧乾燥で得られた樹脂粉体のメジアン径は、株式会社セイシン企業製の

LMS-3000を使用し、レーザー回析・散乱法にて、乾式で測定した。結果を表1に示す。

[0127] (オープン乾燥方法)

前述のようにして得られた混合水分散液を、55℃のオープンに24時間以上入れて十分に水分を飛ばしたところ、ハンドリング性が悪いゴム状のシートが得られた。

[0128] [表1]

		参考例	実施例1	実施例2	実施例3
水分散液	熱可塑性樹脂(A)	100%	70%	50%	30%
	架橋樹脂粒子(B)	-	30%	50%	70%
噴霧乾燥条件	送液量(L/h)	1.5	1.2	1	0.5
	熱風温度(°C)	150	130	90	40
	排風温度(°C)	104	92	65	30
	ディスク回転数(rpm)	25,000	25,000	25,000	25,000
樹脂粉体	含水率(%)	0.16	0.24	0.25	0.61
	メジアン径(μm)	70	40	40	40

[0129] 表1の実施例1～3より、熱可塑性樹脂(A)と架橋樹脂粒子(B)を含む水分散液を噴霧乾燥することによって、熱可塑性樹脂(A)と架橋樹脂粒子(B)を含む樹脂粉体を得られたことが分かる。各実施例で得た樹脂粉体はハンドリング性が良好なものであった。

[0130] 比較例1(表には掲載せず)では、架橋樹脂粒子(B)のみを含む水分散液の噴霧乾燥を試みたが、樹脂粒子がスプレードライヤ内部の壁面に凝集しながら付着して回収困難となり、各実施例で得られたような樹脂粉体を得ることは不可能であった。このことから、架橋樹脂粒子(B)は付着凝集性が極めて高く、単独の粉体としては回収困難であることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] メジアン径が20～1000 μm である樹脂粉体であって、
前記樹脂粉体が、熱可塑性樹脂（A）、及び、架橋樹脂粒子（B）
を含有し、
架橋樹脂粒子（B）が、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂を含
み、ゲル分率は50%以上、体積平均粒子径は0.1 μm 以上10 μm
以下である、
樹脂粉体。
- [請求項2] 熱可塑性樹脂（A）と架橋樹脂粒子（B）の合計のうち、架橋樹脂
粒子（B）の含有割合が10～90重量%である、請求項1に記載の
樹脂粉体。
- [請求項3] 前記ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂が、ポリ（3-ヒドロキ
シアルカノエート）系樹脂である、請求項1又は2に記載の樹脂粉体
。
- [請求項4] 前記架橋樹脂粒子（B）が、過酸化物を用いて架橋されたものであ
る、請求項1又は2に記載の樹脂粉体。
- [請求項5] 前記架橋樹脂粒子（B）が、更に多官能性化合物の存在下で架橋さ
れたものである、請求項4に記載の樹脂粉体。
- [請求項6] 前記架橋樹脂粒子（B）中の前記ポリヒドロキシアルカノエート系
樹脂の割合が、80重量%以上である、請求項1又は2に記載の樹脂
粉体。
- [請求項7] 前記熱可塑性樹脂（A）が生分解性樹脂を含む、請求項1又は2に
記載の樹脂粉体。
- [請求項8] 前記生分解性樹脂が、ポリエステル系樹脂である、請求項7に記載
の樹脂粉体。
- [請求項9] 請求項1又は2に記載の樹脂粉体を製造する方法であって、
熱可塑性樹脂（A）および架橋樹脂粒子（B）を含む水性分散液を
準備する工程、及び

前記水性分散液を噴霧乾燥する工程、を含む、製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 3/12</i> (2006.01) FI: C08J3/12 101; C08J3/12 CFD 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) B01J2/00; C08J3/00-3/28; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14		
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.
A	WO 2022/014408 A1 (KANEKA CORP.) 20 January 2022 (2022-01-20) entire text	1-9
A	JP 2021-88662 A (KANEKA CORP.) 10 June 2021 (2021-06-10) entire text	1-9
A	JP 2021-195470 A (KANEKA CORP.) 27 December 2021 (2021-12-27) entire text	1-9
A	JP 2003-175092 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 24 June 2003 (2003-06-24) entire text	1-9
A	JP 2015-1590 A (KONICA MINOLTA, INC.) 05 January 2015 (2015-01-05) entire text	1-9
A	CN 101870805 A (SHENZHEN ECOMANN BIOTECHNOLOGY CO., LTD.) 27 October 2010 (2010-10-27) entire text	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 June 2024		Date of mailing of the international search report 18 June 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

International application No.

PCT/JP2024/011088

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2023/190185 A1 (KANEKA CORP.) 05 October 2023 (2023-10-05) entire text	1-9
E, A	WO 2024/090484 A1 (KANEKA CORP.) 02 May 2024 (2024-05-02) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/011088

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/014408	A1	20 January 2022	US 2023/0323114 A1 entire text	
				EP 4183828 A1	
				CN 115803381 A	
JP	2021-88662	A	10 June 2021	(Family: none)	
JP	2021-195470	A	27 December 2021	(Family: none)	
JP	2003-175092	A	24 June 2003	US 2003/0194443 A1 entire text	
				EP 1275378 A2	
				KR 10-2003-0007089 A	
				CN 1431041 A	
JP	2015-1590	A	05 January 2015	(Family: none)	
CN	101870805	A	27 October 2010	(Family: none)	
WO	2023/190185	A1	05 October 2023	(Family: none)	
WO	2024/090484	A1	02 May 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/12(2006.01)i FI: C08J3/12 101; C08J3/12 CFD		
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）） B01J2/00; C08J3/00-3/28; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14 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
A	WO 2022/014408 A1 (株式会社カネカ) 20.01.2022 (2022-01-20) 全文	1-9
A	JP 2021-88662 A (株式会社カネカ) 10.06.2021 (2021-06-10) 全文	1-9
A	JP 2021-195470 A (株式会社カネカ) 27.12.2021 (2021-12-27) 全文	1-9
A	JP 2003-175092 A (キヤノン株式会社) 24.06.2003 (2003-06-24) 全文	1-9
A	JP 2015-1590 A (コニカミノルタ株式会社) 05.01.2015 (2015-01-05) 全文	1-9
A	CN 101870805 A (SHENZHEN ECOMANN BIOTECHNOLOGY CO., LTD.) 27.10.2010 (2010-10-27) 全文	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 10.06.2024	国際調査報告の発送日 18.06.2024	
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） 川井 美佳 4F 4805 電話番号 03-3581-1101 内線 3472	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
P, A	WO 2023/190185 A1 (株式会社カネカ) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 全文	1-9
E, A	WO 2024/090484 A1 (株式会社カネカ) 02.05.2024 (2024 - 05 - 02) 全文	1-9

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/JP2024/011088

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/014408	A1	20.01.2022	US	2023/0323114	A1	
				全文			
				EP	4183828	A1	
				CN	115803381	A	

JP	2021-88662	A	10.06.2021	(ファミリーなし)			

JP	2021-195470	A	27.12.2021	(ファミリーなし)			

JP	2003-175092	A	24.06.2003	US	2003/0194443	A1	
				全文			
				EP	1275378	A2	
				KR	10-2003-0007089	A	
				CN	1431041	A	

JP	2015-1590	A	05.01.2015	(ファミリーなし)			

CN	101870805	A	27.10.2010	(ファミリーなし)			

WO	2023/190185	A1	05.10.2023	(ファミリーなし)			

WO	2024/090484	A1	02.05.2024	(ファミリーなし)			
