

(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
2015 年 12 月 3 日(03.12.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/182789 A1

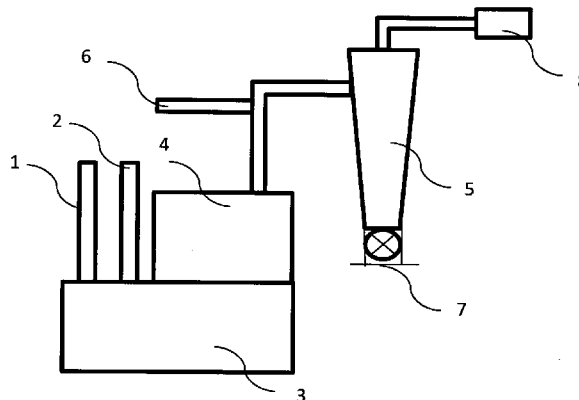
- (51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065959
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 27 日(27.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-112758 2014 年 5 月 30 日(30.05.2014) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 野々川 竜司 (NONOKAWA, Ryuji); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番 7 号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 庄司 信一郎 (SHOJI, Shinichiro); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番 7 号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 大橋 賢司 (OHASHI, Kenji); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番 7 号 帝人株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 為山 太郎 (TAMEYAMA, Taro); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 帝人株式会社内 Tokyo (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POWDER

(54) 発明の名称: 粉体の製造方法

図 1



(57) Abstract: In the present invention, a resin composition that functions effectively as a fluidity control material is provided in the form of a powder by: using a crusher comprising a crushing section (i) which is equipped with a resin composition solid (C) feed port and a transport medium supply port and which makes the resin composition solid (C) that is fed therein into a powder, a flow section (ii) which is directly linked to an upper section of the crushing section and in which a transport medium is used to cause the powder obtained by the crushing section (i) to flow, and a discharge port (iii) at an upper section of the flow section for discharging the powder having a target particle size or smaller and the transport medium; and controlling the internal temperature of the crushing section (i) and the supply amount of the transport medium.

(57) 要約: 樹脂組成物固形物 (C) 投入口と搬送媒体供給口とを具備し、投入された樹脂組成物固形物 (C) を粉体にする粉砕部 (i)、粉砕部の上部に直結する、粉砕部 (i) で得られた粉体を搬送媒体によって流動させる流動部 (ii)、流動部の上部に目的粒度以下の粉体と搬送媒体との排出口 (iii)、を有する粉砕機を用いて、粉砕部 (i) 内温度、搬送媒体供給量とを制御することで、流動性制御材として有効に機能する樹脂組成物を粉体として提供する。



WO 2015/182789 A1

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))

明 細 書

発明の名称

粉体の製造方法

5

技術分野

本発明は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）と分解調整剤（B成分）とからなり、B成分が組み込まれたA成分及び／またはB成分を交換剤としてA成分同士が交換反応した樹脂成分を含有する水分解性樹脂組成物固形物（C）の粉体の製造方法に関する。

10

背景技術

近年、地球環境保護の目的から、自然環境下で容易に分解される樹脂が注目され、世界中で研究されている。自然環境下で容易に分解される樹脂としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）、ポリカプロラクトンなどの脂肪族ポリエステルに代表される生分解性ポリマーが知られている。

15

とりわけ、ポリ乳酸は、植物由来の原料から得られる乳酸あるいはその誘導体を原料とするため生体安全性が高く、環境にやさしい高分子材料である。そのため汎用ポリマーとしての利用が検討され、フィルム、繊維、射出成形品などとしての利用が検討されている。

しかしながら、ポリ乳酸は、バイオプラスチックの中で、結晶性およびガラス転移点が高く、水や酵素による分解性が低いことから、比較的に自然環境中の分解速度が低いという問題がある。分解速度が低いことは、長寿命を必要とする用途には好適であるが、用途によっては早く分解することが必要である。例えば、石油やガスの掘削用途が挙げられる。

20

石油およびガスをはじめとする炭化水素を地中から回収するために、油井やガス井の坑井が掘削される。その際、堅坑中に泥水を還流しながらドリルにより掘削する工程及びその後追加して破碎流体（フラクチャリング流体）を地層中に注入し亀裂を生じさせてより生産量を拡大する作業（フラクチャリング）が行われる。

25

本来、油井周辺の地層は透液性が高いことが、地層を通過しての石油の油井への流入促進の観点からは望ましいのであるが、掘削作業及びフラクチャリングにおいては、作業効率の

観点から地層中への流体の透液を一時的に抑制するケースがある。これは、例えば、泥水等の作業水の既成の油井壁を通しての逸出の防止のために必要である。

透液性の抑制は、作業水等に混入される、砂利、炭酸カルシウム等の無機粒子あるいはグアーガム等のゲル状有機質などの目止め材（剤）により主として達成され、抑制された透液性の回復は、酸等による無機質目止め剤の溶解あるいはゲル状有機質の分解剤の使用により達成される。これらの材料は、一般に流動性制御材と総称されている。これに対し、近年になって、その自然分解性を活かして、ポリグリコール酸、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルを流動性制御材（および／またはゲル分解剤）として用いることがいくつか提案されている（特許文献1～3等参照）。

しかしながら、これらの脂肪族ポリエステルは、80℃以上の水中においては比較的速やかな加水分解性が得られるが、高分子量のポリマーの場合、40～80℃では十分な分解性が得られていないことが課題であった。

特に、汎用的に使用可能なポリ乳酸を本用途に適用しようとした場合には、40～80℃での難分解性が大きな障害であった。また、分子量が200～4000（特許文献1）あるいは200～600（特許文献2）等のオリゴマー領域のポリグリコール酸樹脂は、40～80℃の低温領域においても満足な加水分解速度を有する場合があるが、そうした樹脂を流動性制御材として使用する場合、短期間しか性状を維持できないため、効果が限定的であり、保管の観点からも使用が難しいといった課題があった。

このような生分解性脂肪族ポリエステルであるポリ乳酸やポリグリコール酸は、上記用途においては、粉体、粉体の分散液または溶液の形態で使用される。生分解性脂肪族ポリエステルの製造方法は、種々提案されており、一般的には、熔融固形物を切断、粉碎することが知られている。特許文献4には、ポリ乳酸系樹脂ペレット等を-50～-180℃の極低温に冷却して、粉碎する方法が開示されている。このような技術を用いれば、粉体を製造することは可能であるが、冷却のための液体窒素などを多量に用いるため、複雑な設備が必要であり、生産性が大幅に悪化してしまう。

一方、特許文献5では、生分解性脂肪族ポリエステルの有機溶媒に溶解した後、貧溶媒である水などに滴下し、微粒子状に析出させる方法が開示されている。溶解、析出、乾燥といった多段階の工程が必要なため、生産性が悪いだけでなく、不純物を多く含んだ廃溶媒が

多量に発生するだけでなく、製品にも溶媒が残留してしまうため、品質に悪影響を及ぼす恐れもある。

- このように、生分解性脂肪族ポリエステルの粉体の製造は、非常に難しい技術であり、簡便に、かつ安価に工業的に得ることが困難であるため、安定、簡便、低コストで工業的製造
- 5 する方法が求められている。

先行技術文献

特許文献

- 特許文献1：米国特許第4715967号明細書
- 10 特許文献2：米国特許第4986353号明細書
- 特許文献3：国際公開第2012/050187号パンフレット
- 特許文献4：特開2001-288273号公報
- 特許文献5：特開2000-7789号公報

15 発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、上記従来の問題を解決し、流動性制御材として有効に機能し、40～80℃の低温においても、十分な易分解性をもつポリ乳酸樹脂固形物の粉体の製造方法を提供することにある。

20

課題を解決するための手段

本発明者らは、流動性制御材として有効に機能し、40～80℃の低温においても、十分な易分解性をもつ樹脂組成物固形物の粉体の製造方法について鋭意検討した。

- その結果、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）とA成分の
- 25 交換剤として機能する分解促進剤（B成分）を配合し、高分子量を維持しつつ、B成分が組み込まれたA成分及び／またはB成分を交換剤としてA成分同士が交換反応した樹脂成分を含有する樹脂組成物に対して、粉碎の条件を特定の範囲とした際には、目的とする粉体を効率よく製造することを見い出し、更に鋭意検討を重ねた結果本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、

1. 水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）とA成分の交換剤として機能する分解調整剤（B成分）とからなり、B成分が組み込まれたA成分及び／またはB成分を交換剤としてA成分同士が交換反応した樹脂成分を含有する樹脂組成物であって、
5 60℃の水中において、120時間後の重量が95%以下かつ240時間後の重量が75%以下となる樹脂組成物固形物（C）を、
樹脂組成物固形物（C）投入口と搬送媒体供給口とを具備し、投入された樹脂組成物固形物（C）を粉体にする粉砕部（i）、
10 粉砕部の上部に直結する、粉砕部（i）で得られた粉体を搬送媒体によって流動させる流動部（ii）、
流動部の上部に目的粒度以下の粉体と搬送媒体との排出口（iii）、
を有する粉砕機を用いて、
粉砕部（i）内温度を搬送媒体を供給することで、-20℃から樹脂組成物固形物（C）の
15 Tg-5℃の範囲に制御しつつ、樹脂組成物固形物（C）を粉砕部（i）に投入し、搬送媒体供給量は、粉砕部（i）で粉体が流動を開始する流量以上かつ流動部（ii）で目的粒度を超える粉体は、粉砕部（i）に戻され、目的粒度以下の粉体は、搬送媒体とともに排出口（iii）から排出される流量とする、粉体の製造方法によって達成される。
20 また、上記には以下も包含される。

2. 搬送媒体が気体である上記1記載の粉体の製造方法。

さらに、以下の手法でも達成可能である。

25

3. 水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）とA成分の交換剤として機能する分解調整剤（B成分）とからなり、B成分が組み込まれたA成分及び／またはB成分を交換剤としてA成分同士が交換反応した樹脂成分を含有する樹脂組成物であって、

60℃の水中において、120時間後の重量が95%以下かつ240時間後の重量が75%以下となる樹脂組成物固形物（C）を、

樹脂組成物固形物（C）投入口と搬送媒体供給口とを具備し、投入された樹脂組成物固形物（C）を粉体にしつつ、得られた粉体が搬送媒体によって流動される粉碎流動部（iv）、

5 粉碎流動部の下部に目的粒度以下の粉体と搬送媒体との排出口（iii）、
を有する粉碎機を用いて、

粉碎流動部（iv）内温度を搬送媒体を供給することで、-20℃から樹脂組成物固形物

（C）の $T_g - 5^\circ\text{C}$ の範囲に制御しつつ、樹脂組成物固形物（C）を粉碎流動部（iv）に投入し、搬送媒体供給量は、粉碎流動部（iv）で粉体が流動を開始する流量である粉体の製造

10 方法。

また、以下も包含される。

4. 粉碎流動部（iv）から排出された粉体と搬送媒体とを分離する工程、分離された粉体
15 を乾燥する工程を有する上記3記載の粉体の製造方法。

5. 搬送媒体が液体である上記3または4記載の粉体の製造方法。

6. A成分がポリ乳酸またはポリグリコール酸である上記1～5のいずれか記載の粉体の
20 製造方法。

7. B成分がアミン化合物及び／または有機酸金属塩である上記1～6のいずれか記載の粉体の製造方法。

25 8. B成分の含有量が、A成分とB成分との合計100重量部に対して、0.01～30重量部である上記1～7のいずれか記載の粉体の製造方法。

発明の効果

本発明によれば、流動性制御材として有効に機能し、40～80℃の低温においても、十分な易分解性を有することができる粉体の製造方法を提供することができ、えられた粉体は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂を使用するため、低温の水中で分解後は効率的に溶解し、酸などを用いた後処理を必要としない。また、A成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）を配合し、B成分が組み込まれたA成分及び／またはB成分を交換剤としてA成分同士が交換反応した樹脂成分を含有することにより、低温の水中での易分解性を付与することができ、水への溶解性も向上することができる。B成分の添加量によって、分解のタイミングをコントロールすることができる。そのため、本発明の製造方法によって得られた粉体はオイルフィールドの掘削技術において所望の性能を発揮し、好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る搬送媒体が気体である場合の粉砕装置の全体構成を示した模式図である。

図2は、本発明に係る搬送媒体が液体である場合の粉砕装置の全体構成を示した模式図である。

発明を実施するための形態

以下、本発明について詳細に説明する。

20 <水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）>

本発明において水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）は、分解して生じたモノマーが水溶性を示し、また、分解によって生じた酸性基が自触媒作用を有する樹脂である。樹脂は1つでもよく、2つ以上の混合物でもよい。

ここで、水溶性とは25℃における水への溶解度が0.1g/L以上であることとする。

水溶性モノマーの水への溶解度は、使用する樹脂組成物が分解後に水中に残らないという観点から、1g/L以上であることが好ましく、3g/L以上であることがより好ましく、5g/L以上であることがさらに好ましい。

また、主成分となる水溶性モノマーは、構成成分の90モル%以上であることが好ましい。90%未満であると、非水溶性モノマーが水中に残り、流動性制御材としての性能が低下す

る場合がある。そうした観点から、主成分となる水溶性モノマーは、構成成分の95～100モル%であることがより好ましく、98～100モル%であることがさらに好ましい。

A成分として、ポリエステル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリエステルアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。好ましくは
5 ポリエステルが例示される。

ポリエステルとしては、例えば、ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とジオールあるいはそのエステル形成性誘導体、ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体、ラクトンから選択された1種以上を重縮合してなるポリマーまたはコポリマーが例示される。好ましくはヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体からなる
10 ポリエステルが例示される。より好ましくはヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体からなる脂肪族ポリエステルが例示される。

かかる熱可塑性ポリエステルは、成形性などのため、ラジカル生成源、例えばエネルギー活性線、酸化剤などにより処理されてなる架橋構造を含有していてもよい。

ジカルボン酸あるいはエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-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-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。またシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。また、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸が挙げられる。またこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

また、ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体としては、炭素数2～20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、ダイマージオールなどが挙げられる。

また、分子量200～100,000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ1,3-プロピレングリコール、ポリ1,2-プロピレングリコール、ポリテトラ

メチレングリコールなどが挙げられる。また、芳香族ジオキシ化合物すなわち、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどが挙げられる。またこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

- 5 また、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。ラクトンとしてはカプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1, 5-オキセパン-2-オンなどが挙げられる。

- 10 脂肪族ポリエステルとしては、脂肪族ヒドロキシカルボン酸を主たる構成成分とするポリマー、脂肪族多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族多価アルコールを主成分として重縮合してなるポリマーやそれらのコポリマーが例示される。

- 脂肪族ヒドロキシカルボン酸を主たる構成成分とするポリマーとしては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン
15 酸などの重縮合体、もしくはコポリマーなどを例示することができる。なかでもポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリ3-ヒドロキシカルボン酪酸、ポリ4-ポリヒドロキシ酪酸、ポリ3-ヒドロキシヘキサン酸またはポリカプロラクトン、ならびにこれらのコポリマーなどが挙げられる。特にポリL-乳酸、ポリD-乳酸およびステレオコンプレックスポリ乳酸、ラセミポリ乳酸が挙げられる。

- 20 また脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アルコールを主たる構成成分とするポリマーが挙げられる。多価カルボン酸として、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸単位およびそのエステル誘導体が挙げられる。また、ジオール成分として炭素
25 数2~20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、1, 3-プロパングリオール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサングリオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサングリオール、ダイマージオールなどが挙げられる。また分子量200~1000, 000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ1, 3-ブ

ロピレングリコール、ポリ 1, 2-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールが挙げられる。具体的には、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペートまたはポリブチレンサクシネートならびにこれらのコポリマーなどが挙げられる。

- 5 ポリエステルは周知の方法（例えば、飽和ポリエステル樹脂ハンドブック（湯木和男著、日刊工業新聞社（1989年12月22日発行）などに記載）により製造することができる。

さらにポリエステルとしては、前記ポリエステルに加え、不飽和多価カルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体を共重合してなる不飽和ポリエステル樹脂、低融点ポリマーセグメントを含むポリエステルエラストマーが例示される。

- 10 不飽和多価カルボン酸としては、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水マレイン酸、フマル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水マレイン酸などが例示される。かかる不飽和ポリエステルには、硬化特性を制御するため、各種モノマー類が添加され、熱キュア、ラジカルキュア、光、電子線などの活性エネルギー線によるキュア処理により硬化、成形される。

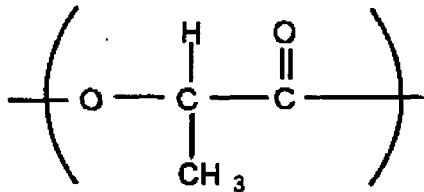
- さらに本発明においてポリエステルは、柔軟成分を共重合してなるポリエステルエラストマーでもよい。ポリエステルエラストマーは公知文献、例えば特開平11-92636号公報などに記載のごとく高融点ポリエステルセグメントと分子量400～6,000の低融点ポリマーセグメントとからなるブロックコポリマーである。高融点ポリエステルセグメントだけでポリマーを形成した場合の融点が150℃以上であり、好適に使用できる。
- 15

- 本発明において、ポリエステルは、ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体からなるポリエステルが好ましい。また、ヒドロキシカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体からなる脂肪族ポリエステルがより好ましい。さらに、脂肪族ポリエステルがポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ラセミポリ乳酸、ポリグリコール酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが特に好ましい。
- 20

- さらに、低温の水中での分解性をコントロールするという観点から、これらの脂肪族ポリエステルを2つ以上組合せて使用することができる。その場合、ポリ乳酸が主成分であることが好ましく、組合せとしてはポリ乳酸とポリグリコール酸の2つが好ましい。
- 25

主成分となるポリ乳酸はA成分の重量の50%以上であることが好ましく、分解性のコントロールのし易さから、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。

ここで、ポリ乳酸は、主鎖が下記式（１）で表される乳酸単位からなる。乳酸モノマーは、好ましくはポリ乳酸を構成するモノマーの９０～１００モル％、より好ましくは９５～１００モル％、さらに好ましくは９８～１００モル％の割合である。



（１）

5

式（１）で表される乳酸単位には、互いに光学異性体であるＬ－乳酸単位とＤ－乳酸単位がある。ポリ乳酸の主鎖は主として、Ｌ－乳酸単位、Ｄ－乳酸単位またはこれらの組み合わせであることが好ましい。低温での分解性の観点から、ポリ乳酸の主鎖は主としてＬ－乳酸単位とＤ－乳酸単位の組合せであることが特に好ましい。その場合、主となる乳酸単位に対し、もう一方の乳酸単位が１～２０モル％であることが好ましい。１モル％よりも少ないと低温の水中での分解性が低い場合がある。また、２０モル％よりも多いとガラス転移温度が低下し、低温の水中において樹脂組成物が溶融あるいは軟化してしまい、流動性制御材としての効果が発現しない場合がある。そうした観点から、主となる乳酸単位に対し、もう一方の乳酸単位が３～１５モル％であることがより好ましく、５～１５モル％であることがさらに好ましい。

A成分として、これらの脂肪族ポリエステルを２つ以上組合せて使用する場合、組合せとしてはポリ乳酸とポリグリコール酸の２つが好ましい。ポリグリコール酸は一般にポリ乳酸よりも低温の水中での分解性に優れる。しかし、その易分解性のため、単体で用いると流動性制御材として長期間性状を維持できない場合がある。また、保管の観点からも問題になる場合がある。そのため、ポリ乳酸とポリグリコール酸を組合せることが好ましい。ポリ乳酸とポリグリコール酸をA成分として本発明に適用した場合、ポリ乳酸単独よりもさらに低温での分解性を早めることができる。ポリグリコール酸の量は、易分解性や保管性の観点から、ポリ乳酸とポリグリコール酸の合計重量に対して、５０％未満が好ましく、３０％未満がより好ましく、２０％未満がさらに好ましい。

25

ポリ乳酸あるいはポリ乳酸とポリグリコール酸の組合せを用いる場合、主鎖を構成する他の単位の割合は、好ましくは0～10モル%、より好ましくは0～5モル%、さらに好ましくは0～2モル%の範囲である。主鎖を構成する他の単位としては、ジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等由来の単位が例示される。

- 5 ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコール類あるいはビスフェノールにエチレンオキシドが付加させたものなどの芳香族多価アルコール等が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸として、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸等が挙げられる。ラクトンとしては、グリコリド、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 δ -ブチロラクトン、 β -または γ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。
- 10 使用するポリ乳酸の重量平均分子量は、成形品の機械物性および成形性を両立させるため、好ましくは3万～50万、より好ましくは5万～35万、さらに好ましくは10～25万の範囲である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定、標準ポリスチレンに換算した値である。また、ポリ乳酸の主鎖は、ポリL-乳酸単位とポリD-乳酸単位とにより形成されたステレオコンプレックス相を含むステレオコンプレックスポリ乳酸であってもよい。
- 15 20

ポリ乳酸は、従来公知の方法で製造することができる。例えば、L-ラクチドまたはD-ラクチドまたはそれらの混合物を金属含有触媒の存在下、開環重合することにより製造することができる。また金属含有触媒を含有する低分子量のポリ乳酸を、所望により結晶化させた後、あるいは結晶化させることなく、減圧下または常圧から加圧下、不活性ガス気流の存在下、あるいは非存在下、固相重合させ製造することもできる。さらに有機溶媒の存在または非存在下、乳酸を脱水縮合させる直接重合法により製造することができる。

重合反応は、従来公知の反応容器で実施可能であり、例えば開環重合あるいは直接重合法においてはヘリカルリボン翼等、高粘度用攪拌翼を備えた縦型反応器あるいは横型反応器を

単独、または並列して使用することができる。また、回分式あるいは連続式あるいは半回分式のいずれでも良いし、これらを組み合わせてもよい。

重合開始剤としてアルコールを用いてもよい。かかるアルコールとしては、ポリ乳酸の重合を阻害せず不揮発性であることが好ましく、例えばデカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどを好適に用いることができる。固相重合法で使用するポリ乳酸プレポリマーは、予め結晶化させることが、樹脂ペレット融着防止の面から好ましい実施形態と言える。プレポリマーは固定された縦型或いは横型反応容器、またはタンブラーやキルンの様に容器自身が回転する反応容器（ロータリーキルン等）中、プレポリマーのガラス転移温度から融点未満の温度範囲で、固体状態で重合される。

金属含有触媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、遷移金属類、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、チタン等の脂肪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、アルコラート等が例示される。なかでもスズ、アルミニウム、亜鉛、カルシウム、チタン、ゲルマニウム、マンガン、マグネシウムおよび希土類元素より選択される少なくとも一種の金属を含有する脂肪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、アルコラートが好ましい。

触媒活性、副反応の少なさからスズ化合物、具体的には塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ、硫酸第一スズ、酸化第二スズ、ミリスチン酸スズ、オクチル酸スズ、ステアリン酸スズ、テトラフェニルスズ等のスズ含有化合物が好ましい触媒として例示でされる。なかでも、スズ（II）化合物、具体的にはジエトキシスズ、ジノニルオキシスズ、ミリスチン酸スズ（II）、オクチル酸スズ（II）、ステアリン酸スズ（II）、塩化スズ（II）などが好適に例示される。

触媒の使用量は、ラクチド1Kg当たり $0.42 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4}$ （モル）でありさらに反応性、得られるポリラクチド類の色調、安定性を考慮すると $1.68 \times 10^{-4} \sim 42.1 \times 10^{-4}$ （モル）、特に好ましくは $2.53 \times 10^{-4} \sim 16.8 \times 10^{-4}$ （モル）使用される。

ポリ乳酸の重合に使用された金属含有触媒は、ポリ乳酸使用に先立ち、従来公知の失活剤で不活性化しておくのが好ましい。かかる失活剤として、イミノ基を有し且つ重合金属触媒に配位し得るキレート配位子の群からなる有機リガンドが挙げられる。

またジヒドリドオキシリン (I) 酸、ジヒドリドテトラオキシニリン (I I, I I) 酸、ヒドリドトリオキシリン (I I I) 酸、ジヒドリドペンタオキシニリン (I I I) 酸、ヒドリドペンタオキシニ (I I, I V) 酸、ドデカオキシ六リン (I I I) 酸、ヒドリドオクタオキシ三リン (I I I, I V, I V) 酸、オクタオキシ三リン (I V, I I I, I V) 酸、
 5 ヒドリドヘキサオキシニリン (I I I, V) 酸、ヘキサオキシニリン (I V) 酸、デカオキシ四リン (I V) 酸、ヘンデカオキシ四リン (I V) 酸、エネアオキシ三リン (V, I V, I V) 酸等の酸価数5以下の低酸化数リン酸が挙げられる。

また式 $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ で表され、 $x/y = 3$ のオルトリン酸が挙げられる。また $2 > x/y > 1$ であり、縮合度よりニリン酸、三リン酸、四リン酸、五リン酸等と称せられるポリリン酸およびこれらの混合物が挙げられる。また $x/y = 1$ で表されるメタリン酸、なか
 10 てもトリメタリン酸、テトラメタリン酸が挙げられる。また $1 > x/y > 0$ で表され、五酸化リン構造の一部をのこした網目構造を有するウルトラリン酸（これらを総称してメタリン酸系化合物と呼ぶことがある。）が挙げられる。またこれらの酸の酸性塩が挙げられる。またこれらの酸の一価、多価のアルコール類、あるいはポリアルキレングリコール類の部分エ
 15 ステル、完全エステルが挙げられる。またこれらの酸のホスホノ置換低級脂肪族カルボン酸誘導体などが例示される。

触媒失活能から、式 $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ で表され、 $x/y = 3$ のオルトリン酸が好ましい。また $2 > x/y > 1$ であり、縮合度よりニリン酸、三リン酸、四リン酸、五リン酸等と称せられるポリリン酸およびこれらの混合物が好ましい。また $x/y = 1$ で表されるメタリン酸、
 20 なかでもトリメタリン酸、テトラメタリン酸が好ましい。また $1 > x/y > 0$ で表され、五酸化リン構造の一部を残した網目構造を有するウルトラリン酸（これらを総称してメタリン酸系化合物と呼ぶことがある。）が好ましい。またこれらの酸の酸性塩が好ましい。またこれらの酸の一価、多価のアルコール類、あるいはポリアルキレングリコール類の部分エステルが好ましい。

25 本発明で使用するメタリン酸系化合物は、3～200程度のリン酸単位が縮合した環状のメタリン酸あるいは立体網目状構造を有するウルトラ領域メタリン酸あるいはそれらの（アルカル金属塩、アルカリ土類金属塩、オニウム塩）を包含する。なかでも環状メタリン酸ナトリウムやウルトラ領域メタリン酸ナトリウム、ホスホノ置換低級脂肪族カルボン酸誘導体

のジヘキシルホスホノエチルアセテート（以下DHPAと略称することがある）などが好適に使用される。

ポリ乳酸は、含有ラクチド量が5,000ppm以下のものが好ましい。ポリ乳酸中に含有するラクチドは溶融加工時、樹脂を劣化させ、色調を悪化させ、場合によっては製品として使用不可能にする場合がある。

溶融開環重合された直後のポリ乳酸は通常1～5重量%のラクチドを含有するが、ポリ乳酸重合終了の時点からポリ乳酸成形までの間の任意の段階において、従来公知のラクチド減量法により、即ち一軸あるいは多軸押出機での真空脱揮法、あるいは重合装置内での高真空処理等を単独であるいは組み合わせて実施することにラクチドを好適な範囲に低減することができる。

ラクチド含有量は少ないほど、樹脂の溶融安定性、耐湿熱安定性は向上するが、樹脂溶融粘度を低下させる利点もあり、所望の目的に合致した含有量にするのが合理的、経済的である。即ち、実用的な溶融安定性が達成される1,000ppm以下に設定するのが合理的である。さらに好ましくは700ppm以下、より好ましくは500ppm以下、特に好ましくは100ppm以下の範囲が選択される。ポリ乳酸成分がかかる範囲のラクチド含有量を有することにより、本発明成形品の溶融成形時の樹脂の安定性を向上せしめ、成形品の製造を効率よく実施できる利点および成形品の耐湿熱安定性、低ガス性を高めることが出来る。

ステレオコンプレックスポリ乳酸は、ポリL-乳酸とポリD-乳酸とを重量比で10/90～90/10の範囲で接触させることにより、好ましくは溶融接触させることにより、より好ましくは溶融混練させることにより得ることができる。接触温度はポリ乳酸の溶融時の安定性およびステレオコンプレックス結晶化度の向上の観点より、好ましくは220～290℃、より好ましくは220～280℃、さらに好ましくは225～275℃の範囲である。

溶融混練の方法は特に限定されるものではないが、従来公知のバッチ式或いは連続式の溶融混合装置が好適に使用される。たとえば、溶融攪拌槽、一軸、二軸の押し出し機、ニーダー、無軸籠型攪拌槽、住友重機械工業（株）製「バイボラック（登録商標）」、三菱重工業（株）製N-SCR、（株）日立製作所製めがね翼、格子翼あるいはケニックス式攪拌機、あるいはズルツァー式SMLXタイプスタチックミキサー具備管型重合装置などを使用できるが、生産性、ポリ乳酸の品質とりわけ色調の点でセルフクリーニング式の重合装置である無軸籠型攪拌槽、N-SCR、2軸押し出しルーダーなどが好適に使用される。

また、ポリ乳酸は購入できるものを使用することができる。例えば、ネイチャーワークスLCC製ポリ乳酸「Ingeo™」、浙江海正生物材料製ポリ乳酸「REVODE（登録商標）」などが挙げられる。易分解性と性状のバランスから、Ingeo™4060Dが好適に使用できる。

- 5 使用するポリグリコール酸の重量平均分子量は、成形品の機械物性および成形性を両立させるため、好ましくは1万～50万、より好ましくは3万～35万、さらに好ましくは5～25万の範囲である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定、標準ポリスチレンに換算した値である。

- 10 ポリグリコール酸は、従来公知の方法で製造することができる。例えば、グリコリドを金属含有触媒の存在下、開環重合することにより製造することができる。さらに有機溶媒の存在または非存在下、グリコール酸を脱水縮合させる直接重合法により製造することができる。

また、ポリグリコール酸は購入できるものを使用することができる。例えば、株式会社クレハ製ポリグリコール酸「Kuredux（登録商標）」、Sigma-Aldrich製ポリグリコール酸などが挙げられる。

15

< A成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分） >

- 本発明においてA成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）は、A成分の主鎖あるいは末端に作用してA成分に組み込まれることで加水分解を促進する剤、及び／またはA成分同士の交換反応を引き起こすことで加水分解を間接的に促進する剤である。すなわち、
20 A成分の水との親和性を向上する、及び／またはA成分の一部に主成分より加水分解しやすい骨格を導入して分解の起点にする効果を有する剤である。

- また、それ自体が存在することによって、塩基触媒的にA成分の加水分解を促進する剤も含まれるが、あくまで補助的な作用となるよう、弱塩基性の剤が好適に使用される。B成分の塩基性が強いと、樹脂組成物の保管性が悪くなる場合や、低温における分解が速くなり流動性制御材として長期的に機能しなくなる場合がある。そのため、B成分に塩基性化合物を用いる場合、B成分の共役酸のpKaは15以下が好ましく、12以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。
- 25

A成分の主鎖あるいは末端に作用してA成分に組み込まれることで、A成分の水との親和性を向上し加水分解を促進する剤としては、A成分の主鎖あるいは末端に求核反応する剤や

末端を封止する剤が挙げられる。A成分の水との親和性を向上させる結合は、B成分中に含まれていてもよいし、反応時に生成する結合であってもよい。

親水性の結合としてはアミド結合、エーテル結合、エステル結合などが挙げられる。末端封止によって導入される結合も同様である。さらに、末端封止の場合、その封止剤に含まれる親水性基もA成分の水との親和性を向上することに寄与できる。好ましい親水性基として

5 求核反応する剤としては具体的に、アミン系化合物、アミド系化合物、アルコール系化合物、アルコキシド系化合物などが挙げられる。本発明の樹脂組成物においては、樹脂組成物の保管性が比較的良好であり、A成分との反応時に効率的にA成分に組み込まれ易分解性に
10 効果を発揮するという観点からアミン系化合物が好適に使用できる。

アミン系化合物としては、一般に公知なものを使用することができ、モノアミン系化合物、ジアミン以上の多価アミン系化合物、それらの組合せを用いることができる。モノアミン系化合物としては、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、n-ペンチルア
15 ミン、n-ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、N-メチルエチルアミン、N-メチル-n-プロ
20 ピルアミン、N-メチル-イソプロピルアミン、N-メチル-n-ブチルアミン、N-メチル-イソブチルアミン、N-メチル-t-ブチルアミン、N-メチル-n-ペンチルアミン、N-メチル-n-ヘキシルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-メチル-n-ヘ
25 プチルアミン、N-メチル-n-オクチルアミン、N-メチル-2-エチルヘキシルアミン、N-メチル-n-ノニルアミン、N-メチル-n-デシルアミン、N-メチル-n-ウンデシルアミン、N-メチル-n-ドデシルアミン、N-メチル-n-トリデシルアミン、
N-メチル-n-テトラデシルアミン、N-メチル-n-ペンタデシルアミン、N-メチル-n-ヘキサデシルアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピロリジン、
ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペ
ラジン、ホモピペラジン、アニリン、o-フルオロアニリン、m-フルオロアニリン、p-
フルオロアニリン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、o-トルイジン、

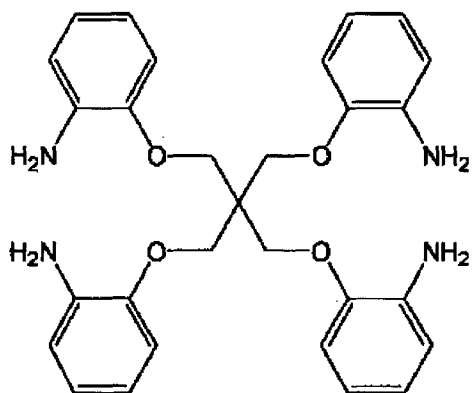
m-トルイジン、p-トルイジン、2-ナフチルアミン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニルなどが例示される。

また、ジアミン以上の多価アミン系化合物としては、具体的には、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸、1, 5-ナフタレンジアミン、
5 2, 6-ナフタレンジアミン、9, 10-アントラセンジアミン、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3-カルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3-スルホン酸-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルヒド、
10 4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4-アミノ安息香酸4-アミノフェニルエステル、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、
20 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メチレン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)ビフェニル、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2'-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-ア

ミノー4-ヒドロキシフェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス [N-(3-ア
 ミノベンゾイル) -3-アミノ4-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2'-ビス [N
 -(4-アミノベンゾイル) -3-アミノ4-ヒドロキシフェニル] プロパン、ビス [N
 -(3-アミノベンゾイル) -3-アミノ4-ヒドロキシフェニル] スルホン、ビス [N
 5 -(4-アミノベンゾイル) -3-アミノ4-ヒドロキシフェニル] スルホン、9, 9-
 ビス [N-(3-アミノベンゾイル) -3-アミノ4-ヒドロキシフェニル] フルオレン、
 9, 9-ビス [N-(4-アミノベンゾイル) -3-アミノ4-ヒドロキシフェニル] フ
 ルオレン、N, N'-ビス (3-アミノベンゾイル) -2, 5-ジアミノ-1, 4-ジヒド
 ロキシベンゼン、N, N'-ビス (4-アミノベンゾイル) -2, 5-ジアミノ-1, 4-
 10 ジヒドロキシベンゼン、N, N'-ビス (3-アミノベンゾイル) -4, 4'-ジアミノ-
 3, 3-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス (4-アミノベンゾイル) -4, 4'-
 ジアミノ-3, 3-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス (3-アミノベンゾイル) -
 3, 3'-ジアミノ-4, 4-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス (4-アミノベン
 ズイル) -3, 3'-ジアミノ-4, 4-ジヒドロキシビフェニル、2-(4-アミノフェ
 15 ニル) -5-アミノベンゾオキサゾール、2-(3-アミノフェニル) -5-アミノベンゾ
 オキサゾール、2-(4-アミノフェニル) -6-アミノベンゾオキサゾール、2-(3-
 アミノフェニル) -6-アミノベンゾオキサゾール、1, 4-ビス (5-アミノ-2-ベン
 ズオキサゾリル) ベンゼン、1, 4-ビス (6-アミノ-2-ベンゾオキサゾリル) ベンゼ
 ン、1, 3-ビス (5-アミノ-2-ベンゾオキサゾリル) ベンゼン、1, 3-ビス (6-
 20 アミノ-2-ベンゾオキサゾリル) ベンゼン、2, 6-ビス (4-アミノフェニル) ベンゾ
 ビスオキサゾール、2, 6-ビス (3-アミノフェニル) ベンゾビスオキサゾール、2,
 2'-ビス [(3-アミノフェニル) -5-ベンゾオキサゾリル] ヘキサフルオロプロパン、
 2, 2'-ビス [(4-アミノフェニル) -5-ベンゾオキサゾリル] ヘキサフルオロプロ
 パン、ビス [(3-アミノフェニル) -5-ベンゾオキサゾリル]、ビス [(4-アミノフ
 25 エニル) -5-ベンゾオキサゾリル]、ビス [(3-アミノフェニル) -6-ベンゾオキサ
 ズリル]、ビス [(4-アミノフェニル) -6-ベンゾオキサゾリル]、1, 3, 5-トリ
 アミノベンゼン、トリス (3-アミノフェニル) メタン、トリス (4-アミノフェニル) メ
 タン、トリス (3-アミノフェニル) アミン、トリス (4-アミノフェニル) アミン、トリ
 ス (3-アミノフェニル) ベンゼン、トリス (4-アミノフェニル) ベンゼン、1, 3, 5

ートリス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3, 5-ートリス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3, 5-ートリス (4-アミノフェノキシ) トリアジン、メラミン、2, 4, 6-ートリアミノピリミジン、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、
 5 3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルフィド、2, 3, 6, 7-テトラアミノナフタレン、1, 2, 5, 6-テトラアミノナフタレン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブタンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサンジアミン、オクタンジアミン、ノナンジアミン、デカンジアミン、ウンデカンジアミン、ドデカンジアミン、テトラメチルヘキササンジアミン、1, 12-(4, 9-ジオキサ) ドデカンジアミン、1, 8-(3, 6-ジオキサ) オクタンジアミン、シクロヘキササンジアミン、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン)、イソホロンジアミンなど；ジェファーマミン (商品名、Huntsman Corporation 製) として知られるポリオキシエチレンアミン、ポリオキシプロピレンアミン、およびそれらの共重合化合物などを挙げるができる。さらに、下記式
 (2) で表される多価アミンも好適に使用することができる。

15



(2)

上記式 (2) は、例えば、国際公開WO2010/071211号パンフレットに記載された化合物の中間体に相当するので、当該パンフレットの記載を参照して製造すればよく、
 20 例えば、o-ニトロフェノールとペンタエリトリチルテトラブロミド、炭酸カリウム、N, N-ジメチルホルムアミドを窒素雰囲気下に仕込み、反応させた後でN, N-ジメチルホルムアミドを除去して得られるニトロ化合物を、パラジウムカーボン触媒の存在下、水素還元することで得ることができる。

A成分同士の交換反応を引き起こすことで、A成分の一部に主成分より加水分解しやすい骨格を導入して分解の起点となり、加水分解を間接的に促進する剤としては、エステル交換触媒やA成分の主鎖あるいは末端に求核反応する基を2つ以上有する剤が挙げられる。

5 エステル交換触媒としては、一般に公知なものが使用できる。例えば、金属、金属塩、硫酸、含窒素塩基性化合物が挙げられる。

金属の例としては、マンガン、マグネシウム、チタン、亜鉛、鉄、アルミニウム、セリウム、カルシウム、バリウム、コバルト、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、鉛、ストロンチウム、スズ、アンチモン、ゲルマニウム、イットリウム、ランタン、インジウム、ジルコニウム等が挙げられる。

10 金属塩としては、上記の金属と、カルボン酸、硫酸、炭酸、フェノール等の有機酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、リン酸エステル等から成る塩を挙げることができる。また金属塩としては、上記金属のハロゲン化物（ハロゲン化した金属塩）、上記金属の水酸化物（水酸化した金属塩）等も挙げられる。

15 硫酸の例としては、硫酸、スルホン酸化合物、スルフィン酸化合物、スルフェン酸化合物が挙げられる。

含窒素塩基性化合物としては、四級アミン塩類、三級アミン類、二級アミン類、一級アミン類、ピリジン類、イミダゾール類、アンモニア等を挙げることができる。

本発明において、適度な交換活性と添加後の樹脂の安定性からリン酸エステル金属塩が好適に使用できる。リン酸エステル金属塩として、(株) ADEKA製の商品名、「アデカスタブ（登録商標）」NA-11、「アデカスタブ（登録商標）」NA-71、アルミニウム
20 ビス（2，2'-メチレンビス-4，6-ジ-tert-ブチルフェニルホスフェート）等が例示される。

A成分の主鎖あるいは末端に求核反応する基を2つ以上有する剤としては、前述した求核反応する剤と同様、アミン系化合物、アミド系化合物、アルコール系化合物、アルコキシド
25 系化合物などが挙げられる。本発明の樹脂組成物においては、樹脂組成物の保管性が比較的良好であり、A成分との反応時に効率的にA成分に組み込まれ易分解性に効果を発揮するという観点からアミン系化合物が好適に使用できる。

アミン系化合物としては、前述したジアミン以上の多価アミン系化合物と同様のものが挙げられる。

本発明においてA成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）は、A成分の主鎖あるいは末端に作用してA成分に組み込まれることで加水分解を促進する剤、及び／またはA成分同士の交換反応を引き起こすことで加水分解を間接的に促進する剤であるが、両方に効果的に機能する剤として、アミン系化合物が好適に使用することができる。とくに、ジアミン以上の多価アミン系化合物を用いた場合、A成分への求核反応により、A成分に組み込まれ親水性の結合を形成し、さらに2つ以上のアミンが異なるA成分に作用することで、A成分同士の交換反応を引き起こすため、低温の熱水中での易分解性が効果的に発現する。アミン系化合物以外でも、同様の機構でA成分に作用する剤はB成分として好適に使用できる。

10 <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、60℃の水中において、120時間後の重量が95%以下かつ240時間後の重量が75%以下となる。

重量とは、水中に溶解せずに固体として残存しているものの総重量をいう。

ここで、樹脂組成物の重量とは、例えば、下記のような評価によって与えられる値である。

- 15 樹脂組成物200mgおよび蒸留水10mlをバイアル瓶に仕込み、恒温恒湿機にて所定の時間処理する。その後、取り出して25℃まで冷却し、ろ紙（JIS P3801:1995、5種A規格）を用いてろ過を行い、ろ紙上に残る樹脂組成物を60℃、133.3Pa以下の真空にて3時間乾燥後、その重量を測定し、下記式（i）から重量を求める。

20
$$\text{重量 (\%)} = [\text{処理後の樹脂組成物の重量} / \text{初期の樹脂組成物の重量}] \times 100 \quad (i)$$

なお、この評価では、樹脂組成物のサイズは、例えば、ペレット状であれば各辺が1mm～5mmの立方体あるいは直方体に近いものを通常使用することができる。樹脂組成物の重量は、この他、同等の評価によって与えてもよい。

- 25 本発明において、掘削等の流動性制御材として好適に使用されるという観点から、40～80℃の低温の水中での易分解性をコントロールすることが重要である。すなわち、この温度領域で、ある程度の時間、樹脂組成物の重量を保持した後に速やかに分解する樹脂組成物が好ましい。

ここで、ある程度の時間とは、用途によって異なるが、所望の性能を発揮するという観点から、10分間以上であることが好ましく、30分間以上がより好ましく、1時間以上がさらに好ましい。

樹脂組成物の重量を保持するとは、用途によって異なるが、所望の性能を発揮するという
5 観点から、50%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。低温の熱水中ですぐに溶解して重量を保持しないものは、流動性制御材として使用する際、所望の性能を発揮することができない場合がある。

本発明の樹脂組成物は、40℃未満では、本発明の組成物は分解が遅く、易分解性を有さない場合がある。また、80℃よりも高温では、分解が速く、流動性制御材として所望の性
10 能を発揮しない場合がある。

本発明の樹脂組成物は、低温の水中で速やかに分解し、60℃の水中において、120時間後の重量が95%以下かつ240時間後の重量が75%以下となることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）とA成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）を配合し、高分子量を維持しつつ、B成分が組み込まれたA成分及び／またはB成分を交換剤としてA成分同士が交換反応
15 した樹脂成分を含有するため、低温の水中において加水分解の速度は指数関数的に上昇する。そのため、分解が進行して重量減が始まると、その後の減少が速まることが特徴である。流動性制御材として使用する場合、透液性を抑制するため、目止め材として機能し、その後、透液性を回復するために速やかに消失する材が好ましく、本発明の樹脂組成物の特徴が重要
20 となる。したがって、樹脂組成物は、60℃の水中において、120時間後の重量は95%以下が好ましく、流動性制御材の性能の観点から、90%以下がより好ましく、85%以下がさらに好ましく、80%以下がとくに好ましい。同様に、樹脂組成物は、60℃の水中において、240時間後の重量は75%以下が好ましく、流動性制御材の性能の観点から、70%以下がより好ましく、65%以下がさらに好ましく、60%以下がとくに好ましい。

また、使用後の水中の処理や流動性制御材の性能を発揮するという観点から、非水溶分は
25 少ないほどよく、60℃の水中において、1000時間後の重量は40%以下が好ましく、35%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましい。

本発明の樹脂組成物の熱変形温度は40℃～300℃であることが好ましい。ここで、熱変形温度とは、樹脂組成物の融点あるいは軟化点を指す。樹脂組成物の使用が40～80℃

の水中を想定したものであるから、樹脂組成物の熱変形温度が40℃より高いほど、広範な温度領域で使用することができる。一方、300℃以下だと本発明の樹脂組成物の成型が比較的容易である。そのため、かかる樹脂組成物の熱変形温度は60℃～300℃であることがより好ましく、80℃～280℃であることがさらに好ましい。

- 5 本発明の樹脂組成物において、B成分の添加量は、A成分とB成分の合計100重量部に対して、0.1～30重量部である。0.1重量部よりも少ないと、40～80℃の低温の水中では、十分な易分解性が発揮されない場合がある。また、30重量部よりも多いと、樹脂組成物からのB成分のブリードアウト、分子量低下による成型性や保管性の悪化、基質の特性が変性、などをする場合がある。かかる観点より、B成分の添加量は、A成分とB成分
- 10 の合計100重量部に対して、0.25～20重量部が好ましく、0.35～15重量部がより好ましく、0.5～10重量部がさらに好ましい。

- また、本発明の樹脂組成物のA成分としては、ポリ乳酸が好適に使用できるが、ポリ乳酸の主鎖がL-乳酸単位とD-乳酸単位の組合せである場合、その主となる乳酸単位に対し、もう一方の乳酸単位が1～20モル%であることが好ましい。さらに、このモル数の違いに
- 15 よってB成分の添加量を調整することが、流動性制御材として、所望の低温水中での易分解性を達成する上で重要である。すなわち、ポリ乳酸はその主となる乳酸単位に対する、もう一方の乳酸単位の量によって分解性が異なるため、それに適したB成分を配合することが重要となる。主となる乳酸単位に対し、もう一方の乳酸単位が1～5モル%の時、低温水中での易分解性の観点から、A成分とB成分の合計100重量部に対して、B成分は5～30重
- 20 量部が好ましく、10～20重量部がより好ましい。また、主となる乳酸単位に対し、もう一方の乳酸単位が5～15モル%の時、低温水中での易分解性の観点から、A成分とB成分の合計100重量部に対して、B成分は0.1～20重量部が好ましく、0.5～10重量部がより好ましい。さらに、主となる乳酸単位に対し、もう一方の乳酸単位が15～20モル%の時、低温水中での易分解性の観点から、A成分とB成分の合計100重量部に対して、
- 25 B成分は0.1～10重量部が好ましく、0.2～5重量部がより好ましい。

樹脂組成物のA成分にポリ乳酸とポリグリコール酸の2つの成分を使用する場合、B成分は効果的に機能する。B成分によって、ポリ乳酸同士あるいはポリグリコール酸同士以外に、ポリ乳酸とポリグリコール酸の間で交換反応が進行し、ポリ乳酸の主鎖あるいは末端にポリ

グリコール酸骨格が導入され、分解の起点が生じる。このことにより、低温の水中での分解促進が期待できる。

A成分の60℃95%RHにおける分解速度 V_1 と樹脂組成物の60℃95%RHにおける分解速度 V_2 の関係が、下記式 (i i i) を満たすことが好ましい。

5

$$0.3 \cdot V_1 \leq V_2 \leq 3.0 \cdot V_1 \quad (\text{i i i})$$

本発明の樹脂組成物は、低温の水中における易分解性が特徴であるが、保管や輸送時の安定性がないと、実際に使用する際に問題になる場合がある。そのため、樹脂組成物の分解がある程度抑制されていることが好ましい。また、水への親和性がよい樹脂組成物は分解が遅くても低温の水中で重量減する場合があるが、分解が遅すぎると、水中で他の成分との作用により析出したり、作業水を回収する際の障害になる場合がある。そのため、樹脂組成物の分解速度 V_2 は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）の分解速度 V_1 に近いことが好ましく、下記式 (i v) を満たすことがより好ましい。

15

$$0.5 \cdot V_1 \leq V_2 \leq 2.0 \cdot V_1 \quad (\text{i v})$$

ここで、60℃95%RHにおける分解速度 V_2 は、樹脂組成物の重量平均分子量 M をスタートに60℃95%RHで処理して重量平均分子量が $0.5 \cdot M$ になる時間 t から、下記式 (v) で求まる値である。

20

$$V_2 = (0.5 \cdot M) / t \quad (\text{v})$$

60℃95%RHにおける分解速度 V_1 は、A成分が樹脂組成物と同じ重量平均分子量 M になったところをスタートに、60℃95%RHで処理して重量平均分子量が $0.5 \cdot M$ になる時間 T から、下記式 (v i) で求まる値である。

25

$$V_1 = (0.5 \cdot M) / T \quad (\text{v i})$$

<樹脂組成物固形物 (C)>

本発明の樹脂組成物は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂 (A成分) とA成分の交換剤として機能する分解促進剤 (B成分) を溶融混練して製造することができる。

- 5 水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂 (A成分) として、ポリ乳酸とポリグリコール酸を採用した場合には、2つの成分を同時にA成分の交換剤として機能する分解促進剤 (B成分) と混合して、本発明の樹脂組成物を製造することができる。また、本発明の樹脂組成物は、ポリ乳酸とポリグリコール酸のどちらか一方のA成分とA成分の交換剤として機能する分解促進剤 (B成分) と混合した後、もう一方のA成分を混合して製造することもできる。

- 10 水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂 (A成分) としてポリ乳酸を採用した場合には、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂 (A成分) のポリL-乳酸、ポリD-乳酸、およびA成分の交換剤として機能する分解促進剤 (B成分) を混合し、ステレオコンプレックスポリ乳酸を形成されると共に、本発明の樹脂組成物を製造することができる。また、本発明の樹脂組成物は、ポリL-乳酸とポリD-乳酸とを混合しステレオコンプレックスポリ乳酸を形成させた後、A成分の交換剤として機能する分解促進剤 (B成分) を混合して製造することもできる。

- 15 A成分の交換剤として機能する分解促進剤 (B成分) を、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂 (A成分) に添加、混合する方法は特に限定なく、従来公知の方法により、溶液、融液あるいは適用する水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂 (A成分) のマスターバッチとして添加する方法、あるいはA成分の交換剤として機能する分解促進剤 (B成分) が溶解、分散または溶融している液体に水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂 (A成分) の固体を接触させA成分の交換剤として機能する分解促進剤 (B成分) を浸透させる方法などをとることができる。

- 25 溶液、融液あるいは適用する水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂 (A成分) のマスターバッチとして添加する方法をとる場合には、従来公知の混練装置を使用して添加する方法をとることができる。混練に際しては、溶液状態での混練法あるいは溶融状態での混練法が、均一混練性の観点より好ましい。混練装置としては、とくに限定なく、従来公知の縦型の反応容器、混合槽、混練槽あるいは一軸または多軸の横型混練装置、例えば

一軸あるいは多軸のルーダー、ニーダーなどが例示される。混合時間は特に指定はなく、混合装置、混合温度にもよるが、0.1分間から2時間、好ましくは0.2分間から60分間、より好ましくは0.2分間から30分間が選択される。

- 5 溶媒としては、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）およびA成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）に対し、不活性であるものを用いることができる。特に、両者に親和性を有し、両者を少なくとも部分的に溶解する溶媒が好ましい。

溶媒としてはたとえば、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、アミド系溶媒などを用いることができる。

- 10 炭化水素系溶媒として、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘプタン、デカンなどが挙げられる。ケトン系溶媒として、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどが挙げられる。

- エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸メチル、コハク酸エチル、炭酸メチル、安息香酸エチル、ジエチレングリコールジアセテートなどが挙げられる。エーテル系溶媒として
15 は、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、ジフェニルエーテルなどが挙げられる。ハロゲン系溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、1, 1', 2, 2'-テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどを挙げるることができる。アミド系溶媒としては、ホルムアミド、
20 N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられる。これらの溶媒は単一であるいは所望により混合溶媒として使用することができる。

- 本発明において、溶媒は、樹脂組成物100重量部あたり1～1,000重量部の範囲で適用される。1重量部より少ないと、溶媒適用に意義がない。また、溶媒使用量の上限値は、
25 特にないが、操作性、反応効率の観点より1,000重量部程度である。

A成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）が溶解、分散または溶融している液体に水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）の固体を接触させA成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）を浸透させる方法をとる場合には、上記のごとき溶剤に溶解したA成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）に固体の水溶

性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）を接触させる方法や、A成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）のエマルジョン液に固体の水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）を接触させる方法などをとることができる。接触させる方法としては、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）を浸漬する方法や、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）に塗布する方法、散布する方法などを好適にとることができる。

A成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）による水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）の求核反応や交換反応は、室温（25℃）～300℃程度の温度で可能であるが、反応効率の観点より50～280℃の範囲が好ましく、100～280℃の範囲がより好ましい。水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）は、溶融している温度において反応が進行しやすいが、A成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）の揮散、A成分の過度の分解などを抑制するため、300℃より低い温度で反応させることが好ましい。また、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）の溶融温度を低下、攪拌効率を上げるためにも、溶媒を適用することは効果がある。25℃よりも低い温度では、所望の反応が十分に起こらない場合がある。

また、本発明ではA成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）を2種以上組合せて使用してもよく、例えば、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）の末端に主に作用するB成分と、主鎖の骨格に主に作用するB成分について別々のものを使用してもよい。

本発明の樹脂組成物は、発明の効果を失わない範囲で、公知のあらゆる添加剤、フィラーを添加して用いることができる。例えば、安定剤、結晶化促進剤、充填剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、耐衝撃改良剤などが挙げられる。

なお、添加剤については、発明の効果を失わないという観点から、A成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）を失活してしまう成分や、効果を抑制するような成分を用いないことが好ましい。

樹脂組成物の分解性や保管性をコントロールするという観点から、末端封止剤として機能する成分などを使用する場合がある。末端封止剤としては、一般に公知なものが使用できるが、例えば、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。

本発明の樹脂組成物固形物は、必要に応じて、種々の添加物を配合して溶融押出機により、製造したペレットを出発原料とすることが出来る。

<粉体の製造方法>

- 5 本発明における第1の方法としては、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）とA成分の交換剤として機能する分解調整剤（B成分）とからなり、B成分が組み込まれたA成分及び／またはB成分を交換剤としてA成分同士が交換反応した樹脂成分を含有する樹脂組成物であって、60℃の水中において、120時間後の重量が95%以下かつ240時間後の重量が75%以下となる樹脂組成物固形物（C）を、樹脂組成物固形物（C）投入口と搬送媒体供給口とを具備し、投入された樹脂組成物固形物（C）を粉体に
- 10 する粉砕部（i）、
- 粉砕部の上部に直結する、粉砕部（i）で得られた粉体を搬送媒体によって流動させる流動部（ii）、
- 流動部の上部に目的粒度以下の粉体と搬送媒体との排出口（iii）、
- 15 を有する粉砕機を用いて、
- 粉砕部（i）内温度を搬送媒体を供給することで、-20℃から樹脂組成物固形物（C）のT_g-5℃の範囲に制御しつつ、樹脂組成物固形物（C）を粉砕部（i）に投入し、搬送媒体供給量は、粉砕部（i）で粉体が流動を開始する流量以上かつ流動部（ii）で目的粒度を超える粉体は、粉砕部（i）に戻され、目的粒度以下の粉体は、搬送媒体とともに排出口
- 20 （iii）から排出される流量とする。

粉砕機は、上記の（i）～（iii）を備える公知の粉砕機を用いることが出来る。機械的に高せん断、高衝撃を加えて粉砕（衝撃式粉砕）や刃物で材料を剪断する粉砕方式を有する粉砕機が好ましい。例えば、パルペライザー、ターボミル、ブレードミル、ピンミル、カッターミルなどが好適に用いられる。ロールミルでは、粉砕されないが、前処理することで、粉

25 砕効率が上がることが知られているので、併用することは可能である。

粉砕温度は、樹脂組成物固形物のガラス転移点（T_g）未満であれば、粉砕することが出来るがガラス転移点以上では、粉体同士が固着、融着を発生し、粉体を得ることが出来ないだけでなく、装置内での溶着固化も発生する可能性があるため、当該温度は重要である。一

方で、 -20°C 未満とすると、樹脂組成物固形物が結露し、装置内で、温度が上がった場合には、固着融着の原因になる。

本発明の製造方法では、粉碎温度の制御には搬送媒体を用いることを特徴とする。搬送媒体の温度を $-20^{\circ}\text{C} \sim (T_g - 5)^{\circ}\text{C}$ に制御することで、流動部 (ii) によって、粉体を冷却しつつ、粉碎することが可能である。また搬送媒体流量は、粉碎部 (i) の粉体が流動を開始する流量以上である必要がある。

流動を開始する流量以下であると、粉碎部 (i) に樹脂組成物が滞留し、冷却できなくなるため、装置内で、固化するトラブルが発生する。

さらに、この搬送媒体流量は、流動部 (ii) で目的粒度以上のものは粉碎部 (i) に戻され、目的粒度以下のものは、目的の粉体として排出口 (iii) へ搬送される流量である必要がある。目的粒度以下のものが搬送される流量にない場合は、装置内に、粉体が滞留し、製品が取り出せないだけでなく、粉碎発熱により、装置内での固化の可能性があるため、好ましくない。また、流動部 (ii) 上部に、分級機を併用して、目的粒度以下のものを選別して、外部に排出し、残りの粉碎物を粉碎部 (i) へ戻して、再粉碎しても構わない。搬送媒体は、
15 気体であることが好ましく、特に、空気、窒素などの不活性ガスとすることが、好ましい。

また、本発明における第2の方法としては、

水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂 (A成分) とA成分の交換剤として機能する分解調整剤 (B成分) とからなり、B成分が組み込まれたA成分及び／またはB成分を交換剤としてA成分同士が交換反応した樹脂成分を含有する樹脂組成物であって、
20 0°C の水中において、120時間後の重量が95%以下かつ240時間後の重量が75%以下となる樹脂組成物固形物 (C) を、

樹脂組成物固形物 (C) 投入口と搬送媒体供給口とを具備し、投入された樹脂組成物固形物 (C) を粉体にしつつ、得られた粉体が搬送媒体によって流動される粉碎流動部 (iv)、粉碎流動部の下部に目的粒度以下の粉体と搬送媒体との排出口 (iii)、
25 を有する粉碎機を用いて、

粉碎流動部 (iv) 内温度を搬送媒体を供給することで、 -20°C から樹脂組成物固形物 (C) の $T_g - 5^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御しつつ、樹脂組成物固形物 (C) を粉碎流動部 (iv) に投入し、搬送媒体供給量は、粉碎流動部 (iv) で粉体が流動を開始する流量とする。

粉砕機は、上記の (iii)、(iv) を備える公知の粉砕機を用いることができる。機械的に高せん断、高衝撃を加えて粉砕（衝撃式粉砕）や刃物で材料を剪断する粉砕方式を有する粉砕機が好ましい。例えば、スクリーンのついたターボミル、ブレードミル、ピンミル、カッターミルなどが好適に用いられる。

- 5 搬送媒体としては液体が好ましく、樹脂組成物固形物（C）を溶解しない溶媒であれば特に限定されるものではなく、水、低級アルコール、液体窒素等を用いることができる。

特に、水は、潜熱が大きいので、粉砕機内部での発熱を抑えることが可能であるので好ましい。低級アルコールと水との混合溶媒等を用いてもよい。液体窒素等はコスト、安全性の観点で水に劣る。

- 10 粉砕流動部 (iv) から排出された粉体と搬送媒体とを分離する工程、分離された粉体を乾燥する工程を有することが取扱いの観点から好ましい。

- 粉体の形状は、比較的、球形に近いものや立方体に近いものが好ましい。一部、ひげ状（ゴム状態から熔融状態付近で引き伸ばされた形状）が観察されるが、流動特性を損なわない範囲で存在しても構わない。ひげ状粉体は顕微鏡観察において、全粉体数の50%以下が
15 好ましく、さらに好ましいのは、20%以下である。ひげ状粉体が50%以上であると、凝集しやすく、そのために、流動性が悪化するため、配管内で詰まり移送しにくくなる。また、溶媒への分散性が低下するため、均一に塗布したりすることができなく、好ましくない。

- また、取り扱いの容易さという観点から、得られる粉体が、安息角（当該粉体を山形状に積み上げた際に、山形状が安定を保つときの、山の斜面と水平面との角度）が55度以下と
20 なるようにすることが好ましい。さらに好ましくは、安息角は45度以下である。このような安息角にすることで、流動性を損なわず、使用することが出来る。安息角を小さくするためには、例えば、ひげ状粉体の含有割合を少なくする、粒度を許容できる範囲で大きくする等の手法を挙げることができる。

25 <安定剤>

本発明の樹脂組成物には、安定剤を含有することができる。安定剤としては通常熱可塑性樹脂の安定剤に使用されるものを用いることができる。例えば酸化防止剤、光安定剤等を挙げることができる。これらの剤を配合することで機械的特性、成形性、耐熱性および耐久性に優れた成形品を得ることができる。

酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物等を挙げることができる。

ヒンダードフェノール系化合物としては、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-テトラデシル-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1, 4-ブタンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、
 2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-*tert*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-{3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等が挙げられる。

ヒンダードアミン系化合物として、*N, N'*-ビス-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、*N, N'*-テトラメチレン-ビス[3-(3'-メチル-5'-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ジアミン、*N, N'*-ビス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニル]ヒドラジン、*N*-サリチロイル-*N'*-サリチリデンヒドラジン、3-(*N*-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、*N, N'*-ビス[2-{3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]オキシアミド等を挙げることができる。好ましくは、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、およびテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等が挙げられる。

ホスファイト系化合物としては、少なくとも1つのP-O結合が芳香族基に結合しているものが好ましく、具体的には、トリス(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンホス

ファイト、ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリト
 ール-ジ-ホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニ
 ル) オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス (3-メチル-6-tert-ブ
 チルフェニル-ジ-トリデシル) ホスファイト、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ジ
 5 トリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、トリス (ミックスドモ
 ノおよびジ-ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、4,
 4'-イソプロピリデンビス (フェニル-ジアルキルホスファイト)、2, 4, 8, 10-
 テトラ-tert-ブチル-6-[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフ
 ェニル) プロポキシ] ジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピン「スマライ
 10 ザー (登録商標) GP」等が挙げられる。

チオエーテル系化合物の具体例として、ジラウリルチオジプロピオネート、ジトリデシル
 チオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオ
 ネート、ペンタエリスリトール-テトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート)、ペンタ
 エリスリトール-テトラキス (3-ドデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール
 15 -テトラキス (3-オクタデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール-テトラキス
 (3-ミリスチルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトール-テトラキス (3-ステア
 リルチオプロピオネート) 等が挙げられる。

光安定剤としては、具体的には例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系
 化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、蔞酸アニリド系化合物、シアノアクリレート系化合
 20 物およびヒンダードアミン系化合物等を挙げることができる。

ベンゾフェノン系化合物としては、ベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノ
 ン、2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベン
 ゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4,
 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5-
 25 スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ
 -4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2
 -ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベ
 ンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メ

トキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メチル-アクリロキシイソプロポキシ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベン
 5 ゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾ
 トリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-メチル-2'-ヒドロキ
 シフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシ
 フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(5-tert-ブチル-2-ヒドロキ
 シフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -
 10 ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-
 -ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(4'-
 -オクトキシ-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-
 -オクチルフェニルサリシレート等のアルキルフェニルサリシレート類が挙げられる。蔞酸
 15 アニリド系化合物としては、2-エトキシ-2'-エチルオキサリクアシッドビスアニリ
 ド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキサリクアシッドビスアニリ
 ド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキサリクアシッドビスアニリド等が挙げられる。

シアノアクリレート系化合物としては、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアク
 リレート、2-エチルヘキシル-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート等が挙げられ
 20 る。

ヒンダードアミン系化合物としては、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピ
 ペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アク
 リロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)
 -2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テ
 25 ترامチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-オ
 クタデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ
 -2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テト
 ラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-
 (エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロ

ヘキシルカルバモイルオキシ) - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4- (フェニルカルバモイルオキシ) - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) カーボネート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) オキサレート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
 5 ル) マロネート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アジペート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) テレフタレート、1, 2-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
 10 ル) オキシ) - エタン、 α , α' -ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
 ル) オキシ) - p-キシレン、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
 ル) - トリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
 ル) - ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
 ル) - ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
 ル) - ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート、1-「2- {3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェ
 15 ニル) プロピオニルオキシ} - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン] ジメタノールとの縮合物等を挙げることができる。

本発明において安定剤成分は1種類で使用してもよいし2種以上を組み合わせて使用してもよい。また安定剤成分として、ヒンダードフェノール系化合物および／またはベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。

安定剤の含有量は水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂 (A成分) 100重量部当たり、好ましくは0.01~3重量部、より好ましくは0.03~2重量部である。

25

<結晶化促進剤>

本発明の樹脂組成物は、有機若しくは無機の結晶化促進剤を含有することができる。結晶化促進剤を含有することで、機械的特性、耐熱性、および成形性に優れた成形品を得ることができる。

即ち、結晶化促進剤の適用により、成形性、結晶性が向上し、通常の射出成形においても十分に結晶化し耐熱性、耐湿熱安定性に優れた成形品を得ることができる。加えて、成形品を製造する製造時間を大幅に短縮でき、その経済的効果は大きい。

本発明で使用する結晶化促進剤は一般に結晶性樹脂の結晶化核剤として用いられるものを
5 用いることができ、無機系の結晶化核剤および有機系の結晶化核剤のいずれをも使用することができる。

無機系の結晶化核剤として、タルク、カオリン、シリカ、合成マイカ、クレイ、ゼオライト、グラファイト、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫化カルシウム、窒化ホウ素、モンモリロナイト、酸化ネオジム、酸化アルミニウム、フェニルフォスフォネート金属塩等が挙げられる。
10 これらの無機系の結晶化核剤は組成物中での分散性およびその効果を高めるために、各種分散助剤で処理され、一次粒子径が0.01~0.5 μm 程度の高度に分散状態にあるものが好ましい。

有機系の結晶化核剤としては、安息香酸カルシウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カリウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、蔞酸カルシウム、テレフタル酸ジナトリウム、テレフタル酸ジリチウム、テレフタル酸ジカリウム、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、ミリスチン酸バリウム、オクタコ酸ナトリウム、オクタコ酸カルシウム、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、 β -ナフトエ酸ナトリウム、 β -ナフトエ酸カリウム、シクロヘキサンカルボン酸ナトリウム等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等の有機スルホン酸金属塩が
25 挙げられる。

また、ステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、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 (tert-ブチルアミド) 等の有機カルボン酸アミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリイソプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリビニ

ルシクロアルカン、ポリビニルトリアルキシルシラン、分岐型ポリ乳酸、エチレン-アクリル酸コポリマーのナトリウム塩、スチレン-無水マレイン酸コポリマーのナトリウム塩（いわゆるアイオノマー）、ベンジリデンソルビトールおよびその誘導体、例えばジベンジリデンソルビトール等が挙げられる。

- 5 これらのなかでタルク、および有機カルボン酸金属塩から選択された少なくとも1種が好ましく使用される。本発明で使用する結晶化促進剤は1種のみでもよく、2種以上を併用しても良い。

結晶化促進剤の含有量は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）100重量部当たり、好ましくは0.01～30重量部、より好ましくは0.05～20重量部である。

10 0重量部である。

<充填剤>

本発明の樹脂組成物は、有機若しくは無機の充填剤を含有することができる。充填剤成分を含有することで、機械的特性、耐熱性、および金型成形性に優れた成形品を得ることができ

15 きる。

有機充填剤として、粃殻、木材チップ、おから、古紙粉碎材、衣料粉碎材等のチップ状のもの、綿繊維、麻繊維、竹繊維、木材繊維、ケナフ繊維、ジュート繊維、バナナ繊維、ココナツ繊維等の植物繊維もしくはこれらの植物繊維から加工されたパルプやセルロース繊維および絹、羊毛、アンゴラ、カシミア、ラクダ等の動物繊維等の繊維状のもの、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維等の合成繊維、紙粉、木粉、セルロース粉末、粃殻粉末、果実殻粉末、キチン粉末、キトサン粉末、タンパク質、澱粉等の粉末状のものが挙げられる。成形性の観点から紙粉、木粉、竹粉、セルロース粉末、ケナフ粉末、粃殻粉末、果実殻粉末、キチン粉末、キトサン粉末、タンパク質粉末、澱粉等の粉末状のものが好ましく、紙粉、木粉、竹粉、セルロース粉末、ケナフ粉末が好ましい。紙粉、木粉がより好ましい。

20 特に紙粉が好ましい。

25 特に紙粉が好ましい。

これら有機充填剤は天然物から直接採取したものを使用してもよいが、古紙、廃材木および古衣等の廃材をリサイクルしたものを使用してもよい。

また木材として、松、杉、檜、もみ等の針葉樹材、ブナ、シイ、ユーカリ等の広葉樹材等が好ましい。

紙粉は成形性の観点から接着剤、とりわけ、紙を加工する際に通常使用される酢酸ビニル樹脂系エマルジョンやアクリル樹脂系エマルジョン等のエマルジョン系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤、ポリアミド系接着剤等のホットメルト接着剤等を含むものが好ましく例示される。

- 5 本発明において有機充填剤の配合量は特に限定されるものではないが、成形性および耐熱性の観点から、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）100重量部当たり、好ましくは1～300重量部、より好ましくは5～200重量部、さらに好ましくは10～150重量部、特に好ましくは15～100重量部である。有機充填剤の配合量が1重量部未満であると、組成物の成形性向上効果が小さく、300重量部を超える場合
10 には充填剤の均一分散が困難になり、あるいは成形性、耐熱性以外にも材料としての強度、外観が低下する可能性があるため好ましくない。

- 本発明の組成物は、無機充填剤を含有することが好ましい。無機充填剤含有により、機械特性、耐熱性、成形性の優れた組成物を得ることができる。本発明で使用する無機充填剤としては、通常の熱可塑性樹脂の強化に用いられる繊維状、板状、粉末状のものをを用いること
15 ができる。

- 具体的には例えば、カーボンナノチューブ、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、マグネシウム系ウイスカー、珪素系ウイスカー、ワラストナイト、イモゴライト、セピオライト、アスベスト、スラグ繊維、ゾノライト、石膏繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化珪素繊維およびホウ素繊維等の繊維状無機充填
20 剤、層状珪酸塩、有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩、ガラスフレーク、非膨潤性雲母、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、タルク、クレイ、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、粉末珪酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、珪酸アルミニウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ド
25 ーソナイトおよび白土フラーレンなどのカーボンナノ粒子等の板状や粒子状の無機充填剤が挙げられる。

層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハ

- ロサイト、カネマイト、ケニヤイト等の各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Li型四珪素フッ素雲母、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母等が挙げられる。これらは天然のものであっても合成のものであっても良い。これらのなかでモンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物やLi型フッ素テニオライト、
- 5 Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母が好ましい。

- これらの無機充填剤のなかでは繊維状もしくは板状の無機充填剤が好ましく、特にガラス繊維、ワラステナイト、ホウ酸アルミニウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、マイカ、およびカオリン、陽イオン交換された層状珪酸塩が好ましい。また繊維状充填剤のアスペクト比は5以上であることが好ましく、10以上であることがさらに好ましく、20以上であることがさらに好ましい。
- 10

かかる充填剤はエチレン/酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂で被覆または収束処理されていてもよく、またアミノシランやエポキシシラン等のカップリング剤で処理されていても良い。

- 無機充填剤の配合量は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）100重量部当たり、好ましくは0.1～200重量部、より好ましくは0.5～100重量部、さらに好ましくは1～50重量部、特に好ましくは1～30重量部、最も好ましくは1～20重量部である。
- 15

<離型剤>

- 20 本発明の樹脂組成物は、離型剤を含有することができる。本発明において使用する離型剤は通常熱可塑性樹脂に用いられるものを使用することができる。

- 離型剤として具体的には、脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、パラフィン、低分子量のポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸部分酸化エステル、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸
- 25 ポリグリコールエステル、変性シリコン等を挙げることができる。これらを配合することで機械特性、成形性、耐熱性に優れたポリ乳酸成形品を得ることができる。

脂肪酸としては炭素数6～40のものが好ましく、具体的には、オレイン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、アラキドン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、パルミチン酸、モンタン酸およびこれらの混合物等が挙げられる。脂

肪酸金属塩としては炭素数6～40の脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が好ましく、具体的にはステアリン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、等が挙げられる。

オキシ脂肪酸としては1, 2-オキシステアリン酸、等が挙げられる。パラフィンとして
5 は炭素数18以上のものが好ましく、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等が挙げられる。

低分子量のポリオレフィンとしては例えば分子量5,000以下のものが好ましく、具体的にはポリエチレンワックス、マレイン酸変性ポリエチレンワックス、酸化タイプポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。脂
10 肪酸アミドとしては炭素数6以上のものが好ましく、具体的にはオレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド等が挙げられる。

アルキレンビス脂肪酸アミドとしては炭素数6以上のものが好ましく、具体的には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、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ステアリン酸アミド等が挙げられる。脂肪族ケトンとしては炭素数6以上のもの
15 が好ましく、高級脂肪族ケトン等が挙げられる。

脂肪酸部分鹸化エステルとしてはモンタン酸部分鹸化エステル等が挙げられる。脂肪酸低級アルコールエステルとしてはステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステル、アジピン酸エステル、ベヘン酸エステル、アラキドン酸エステル、モンタン酸エステル、イソステアリン酸エステル等が挙げられる。

脂肪酸多価アルコールエステルとしては、グリセロールトリステアレート、グリセロールジステアレート、グリセロールモノステアレート、ペンタエリストルテトラステアレート、ペンタエリストルトリステアレート、ペンタエリストルジステアレート、ペンタエリストルモノステアレート、ペンタエリストルアジペートステアレート、ソルビタンモノベヘネート等が挙げられる。脂肪酸ポリグリコールエステルとしてはポリエチレ
25 ングリコール脂肪酸エステルやポリプロピレングリコール脂肪酸エステル等が挙げられる。

変性シリコーンとしてはポリエーテル変性シリコーン、高級脂肪酸アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸含有シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン、メタクリル変性シリコーン、フッ素変性シリコーン等が挙げられる。

そのうち脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸部分鹼化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、が好ましく、脂肪酸部分鹼化エステル、アルキレンビス脂肪酸アミドがより好ましい。なかでもモンタン酸エステル、モンタン酸部分鹼化エステル、ポリエチレンワックス、酸価ポ
5 リエチレンワックス、ソルピタン脂肪酸エステル、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドが好ましく、特にモンタン酸部分鹼化エステル、エチレンビスステアリン酸アミドが好ましい。

離型剤は、1種類で用いても良いし2種以上を組み合わせ用いても良い。離型剤の含有量は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）100重量部に対
10 し、好ましくは0.01～3重量部、より好ましくは0.03～2重量部である。

<帯電防止剤>

本発明の樹脂組成物は、帯電防止剤を含有することができる。帯電防止剤として、（β-ラウラミドプロピオニル）トリメチルアンモニウムスルフェート、ドデシルベンゼンスルホン
15 酸ナトリウムなどの第4級アンモニウム塩系、スルホン酸塩系化合物、アルキルホスフェート系化合物等が挙げられる。

本発明において帯電防止剤は1種類で用いても良いし2種以上を組み合わせ用いても良い。帯電防止剤の含有量は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）100重量部に対し、好ましくは0.05～5重量部、より好ましくは0.1～5重量
20 部である。

<可塑剤>

本発明の樹脂組成物は、可塑剤を含有することができる。可塑剤としては一般に公知のものを使用することができる。例えば、ポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カル
25 ルボン酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤、およびエポキシ系可塑剤、等が挙げられる。

ポリエステル系可塑剤として、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の酸成分とエチレングリコール、プロ
ピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタン

ジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール等のジオール成分からなるポリエステルやポリカプロラク톤等のヒドロキシカルボン酸からなるポリエステル等が挙げられる。これらのポリエステルは単官能カルボン酸または単官能アルコールで末端封止されていても良い。

- 5 グリセリン系可塑剤として、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレート、グリセリンモノアセトモノモンタネート等が挙げられる。

- 多価カルボン酸系可塑剤として、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシル等のトリメリット酸エステル、アジピン酸イソデシル、アジピン酸-n-デシル-n-オクチル等のアジピン酸エステル、アセチルクエン酸トリブチル等のクエン酸エステル、アゼライン酸ビス(2-エチルヘキシル)等のアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ビス(2-エチルヘキシル)等のセバシン酸エステルが挙げられる。
- 10

- 15 リン酸エステル系可塑剤として、リン酸トリブチル、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

- ポリアルキレングリコール系可塑剤として、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、ポリ(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)ブロックおよびまたはランダム共重合体、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体等のポリアルキレングリコールあるいはその末端エポキシ変性化合物、末端エステル変性化合物および末端エーテル変性化合物等の末端封止剤化合物等が挙げられる。
- 20

- エポキシ系可塑剤として、エポキシステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリド、およびビスフェノールAとエピクロルヒドリンを原料とするエポキシ樹脂が挙げられる。
- 25

その他の可塑剤の具体的な例としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコール-ビス(2-エチルブチレート)等の脂肪族ポリオールの安息香酸エステル、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、オレイ

ン酸ブチル等の脂肪酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル等のオキシ酸エステル、ペンタエリスリトール類、ペンタエリスリトール類の脂肪酸エステル、各種ソルビトール、ポリアクリル酸エステル、シリコーンオイル、およびパラフィン類等が挙げられる。

- 5 可塑剤として、特にポリエステル系可塑剤、ポリアルキレン系可塑剤、グリセリン系可塑剤、ペンタエリスリトール類、ペンタエリスリトール類の脂肪酸エステルから選択された少なくとも1種よりなるものが好ましく使用でき、1種のみでも良くまた2種以上を併用することもできる。

- 可塑剤の含有量は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）100重量部当たり、好ましくは0.01～30重量部、より好ましくは0.05～20重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部である。本発明においては結晶化核剤と可塑剤を各々単独で使用してもよいし、両者を併用して使用することがさらに好ましい。

<耐衝撃改良剤>

- 15 本発明の樹脂組成物は、耐衝撃改良剤を含有することができる。耐衝撃改良剤とは熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良に用いることができるものであり、特に制限はない。例えば以下の耐衝撃改良剤の中から選択される少なくとも1種を用いることができる。

- 耐衝撃改良剤の具体例としては、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体、エチレンーブテンー1共重合体、各種アクリルゴム、エチレンー20 アクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩（いわゆるアイオノマー）、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体（例えばエチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体）、変性エチレンープロピレン共重合体、ジエンゴム（例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレン）、ジエンとビニル共重合体（例えばスチレンーブタジエンランダム共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、25 スチレンーイソプレンランダム共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーイソブレンースチレンブロック共重合体、ポリブタジエンにスチレンをグラフト共重合させたもの、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体）、ポリイソブチレン、イソブチレン

とブタジエンまたはイソプレンとの共重合体、天然ゴム、チオコールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴム等が挙げられる。

- さらに各種架橋度を有するものや各種マイクロ構造、例えばシス構造、トランス構造等を有するものやコア層とそれを覆う1以上のシェル層とから構成され、また隣接する層が異種重合体から構成されるいわゆるコアシェル型と呼ばれる多層構造重合体等も使用することができる。

さらに上記具体例に挙げた各種の（共）重合体はランダム共重合体、ブロック共重合体およびブロック共重合体等のいずれであっても、本発明の耐衝撃改良剤として用いることができる。

- 10 耐衝撃改良剤の含有量は、水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）100重量部に対して、好ましくは1～30重量部、より好ましくは5～20重量部、さらに好ましくは10～20重量部である。

<その他>

- 15 本発明の樹脂組成物は、本発明の趣旨に反しない範囲において、フェノール樹脂、メラミン樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含有させても良い。

また、本発明の樹脂組成物は、本発明の趣旨に反しない範囲において、臭素系、リン系、シリコーン系、アンチモン化合物等の難燃剤を含有させても良い。

- 20 また、有機、無機系の染料、顔料を含む着色剤、例えば、二酸化チタン等の酸化物、アルミナホワイト等の水酸化物、硫化亜鉛等の硫化物、紺青等のフェロシアン化物、ジニクロメート等のクロム酸塩、硫酸バリウム等の硫酸塩、炭酸カルシウム等の炭酸塩、群青等の珪酸塩、マンガンバイオレット等のリン酸塩、カーボンブラック等の炭素、ブロンズ粉やアルミニウム粉等の金属着色剤等を含有させても良い。

- 25 また、ナフトールグリーンB等のニトロソ系、ナフトールイエローS等のニトロ系、ナフトールレッド、クロモフタルイエロー等のアゾ系、フタロシアニンブルーやファストスカイブルー等のフタロシアニン系、インダントロンブルー等の縮合多環系着色剤等、グラファイト、フッ素樹脂等の摺動性改良剤等の添加剤を含有させても良い。これらの添加剤は単独であるいは2種以上を併用することもできる。

実施例

以下、以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが本発明はこれにより何ら限定を受けるものではない。各物性は以下の方法により測定した。

5

(1) 重量平均分子量 (Mw) :

ポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定、標準ポリスチレンに換算した。

GPC測定は、以下の検出器およびカラムを使用し、クロロホルムを溶離液とし温度4
10 0℃、流速1.0 ml/minにて、濃度1 mg/ml (1%ヘキサフルオロイソプロパノールを含むクロロホルム) の試料を10 μ l 注入し測定した。

検出器 ; 示差屈折計 ((株) 島津製作所製) RID-6A。

カラム ; 東ソー (株) TSK gel G3000HXL、TSK gel G4000HXL、TSK gel G5000HXLとTSK guard column HXL-Lを直列に接続した
15 もの、あるいは東ソー (株) TSK gel G2000HXL、TSK gel G3000HXLとTSK guard column HXL-Lを直列に接続したもの。

(2) カルボキシル基濃度 :

ポリマーのカルボキシル基濃度は、試料を精製o-クレゾールに溶解、窒素気流下溶解、
20 ブロモクレゾールブルーを指示薬とし、0.05規定水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定した。

(3) アミン系化合物のNMRによる同定 :

合成したアミン系化合物は¹H-NMRによって確認した。NMRは日本電子 (株) 製J
25 NR-EX270を使用した。溶媒は重クロロホルムを用いた。

(4) 低溫水中での分解評価 :

樹脂組成物200 mgおよび蒸留水10 mlをバイアル瓶に仕込み、恒温恒湿機 (ナガノサイエンス社製LH21-11M) にて60℃で120時間または240時間処理する。そ

の後、取り出して25℃まで冷却し、ろ紙（JIS P3801：1995、5種A規格）を用いてろ過を行い、ろ紙上に残る樹脂組成物を60℃、133.3Pa以下の真空にて3時間乾燥後、その重量を測定し、下記式（i）から重量を求めた。

$$5 \quad \text{重量 (\%)} = [\text{処理後の樹脂組成物の重量} / \text{初期の樹脂組成物の重量}] \times 100 \quad (i)$$

なお、この評価では、各辺が1～1.5mmのペレット状の樹脂組成物を用いた。

（5）粒度分布測定：

- 10 ロータップ型ふるい振とう機を用いて、100gの粉体を通し、各篩下重量を測定し、累積の重量分率が50%のところを平均粒径とした。

（6）融点、ガラス転移点：

- 15 試料5mgを融点は、示差走査熱量計（DSC）を用いて、融点を求めた。液体窒素で急冷し、再昇温し、ガラス転移点を求めた。

（7）粉砕能力：

粉砕終了後、粉砕機を開放し、目視にて、融着や固着したものを観察し、粉砕能力を確認した。

- 20 ◎：粉砕運転は、問題なくでき、粉砕機を開放したとき、融着固着物がない状態
 ○：粉砕運転は可能であるが、粉砕機を開放したとき、一部、融着固着物が発生している状態
 ×：わずかに粉砕は可能であるが、融着固着物の発生に伴い、粉砕機が停止し、粉砕機を解放したときも粉砕機周りに多数発生している状態。

25

（8）ひげ状粉体有無：

ひげの有無は、顕微鏡観察において、特定面積において100個の粉体をランダムに抽出し、ひげ状粉体、球状粉体（立方体状粉体）の確認をし、個数をカウントした。

◎：ひげ状粉体が総粉体の20%以下

○：ひげ状粉体が総粉体の50%以下

×：ひげ状粉体が総粉体の50%以上

以下、本実施例で使用する化合物を説明する。

5 <水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）>

水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）として、以下のポリ乳酸およびポリグリコール酸を使用した。

A1：ネイチャーワークス製ポリ乳酸「Ingeo™ 4060D」（Mwは20万、カルボキシル基濃度は18.1当量／ton）

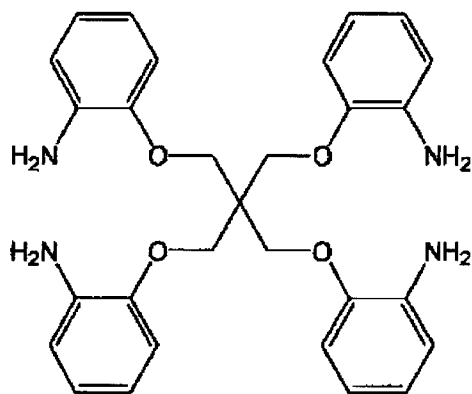
10 A2：ポリグリコール酸（Sigma-Aldrich社製、固有粘度は1.4～1.8 dL／g（カタログ値）、融点は220～230℃（カタログ値））

A3：浙江海正生物製ポリ乳酸「REVODE 190」（Mwは18万、カルボキシル基濃度は8当量／ton）

15 <A成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）>

A成分の交換剤として機能する分解促進剤（B成分）として、以下の添加剤を合成、使用した。

<合成例>アミン系化合物：B1



(2)

20

o-ニトロフェノール（0.11mol）とペンタエリトリチルテトラブロミド（0.025mol）、炭酸カリウム（0.33mol）、N,N-ジメチルホルムアミド200mlを攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置にN₂雰囲気下仕込み、130℃で12時

間反応後、N，N-ジメチルホルムアミドを減圧により除去し、得られた固形物をジクロロメタン200mlに溶かし、水100mlで3回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム5gで脱水し、ジクロロメタンを減圧により除去し、ニトロ系化合物を得た。

次にニトロ系化合物(0.1mol)と5%パラジウムカーボン(Pd/C)(1.25g)、N，N-ジメチルホルムアミド500mlを、攪拌装置を設置した反応装置に仕込み、水素置換を5回行い、25℃で水素を常に供給した状態で反応させ、水素の減少がなくなったら反応を終了する。Pd/Cをろ過回収し、ろ液を3Lの水に入れると固体が析出する。この固体を回収し乾燥することで、上記式(2)で示す、アミン系化合物(B1)が得られた。B1の構造はNMRにより確認した。

10 B2: 2, 2'-エチレンジアニリン(東京化成工業株式会社製)

B3: 1, 8-ジアミノオクタン(東京化成工業株式会社製)

B4: 「アデカスタブ(登録商標)」NA-11(株式会社ADEKA社製)

[実施例1]

A1とB1とを表1に記載の重量割合にて、神戸製鋼所製二軸押出機を使用して、200
15 度で熔融混練した後、水中に押出し、カットすることで、3mm角の円柱状ペレットを作成した。得られたペレットを100℃にて、結晶化、乾燥を行い、樹脂組成物固形物を得た。この樹脂組成物固形物を図1に示す構成の刃物で材料を剪断する粉砕方式のカッターミルにて、粉砕を行った。搬送媒体は空気を使用し、温度は20℃であった。搬送媒体流量は粉砕機内の流動性を確認し、目的粒度の粉体が排出口から排出されるように、流量調整を行った。
20 粉砕時の粉砕機内部温度は40℃であり、粉砕機内部は融着や固着物は見られず、5時間以上の連続運転が可能であった。また、得られた粉体の安息角は55度以下であった。

[実施例2～7]

実施例2～7は表1に示す条件にて、実施例1記載の方法と同様にして粉体を得た。い
25 ずれの粉体も安息角は55度以下であった。

[実施例8]

A1とB1とを表1に記載の重量割合にて、神戸製鋼所製二軸押出機を使用して、200度で熔融混練した後、水中に押出し、カットすることで、3mm角の円柱状ペレットを作成した。得られたペレットを100℃にて、結晶化、乾燥を行い、樹脂組成物固形物を得た。

この樹脂組成物固形物を図2に示す構成のピンミルにて、粉碎を行った。搬送媒体は水を使用し、温度は15℃であった。搬送媒体流量は粉碎機内の流動性を確認し、目的粒度の粉体が排出口から排出されるように、流量調整を行った。粉碎時の粉碎機内部温度は35℃であり、粉碎機内部は融着や固着物は見られず、5時間以上の連続運転が可能であった。得られた固形物は、ろ過し、100℃にて乾燥させ、粉体を得た。得られた粉体の安息角は55度以下であった。

10

[実施例9]

搬送媒体を水/エチレングリコール(90/10)、搬送媒体温度を-5℃に変更した以外は、実施例8と同様な方法で行った。結果を表1に示す。得られた粉体の安息角は55度以下であった。

15

[比較例1]

粉碎機には流動部がないターボミル(スクリーンメッシュ付)にて、粉碎を実施したところ、瞬時に、粉碎機内部温度は上昇し、70℃以上であった。粉碎機内部は、樹脂組成物固形物が融着・固着し、すぐに粉碎機が停止したため、効率的に粉体を得ることはできなかった。

20

[比較例2]

B成分かつ搬送媒体を用いないこと以外は実施例8に従い粉碎を行った。瞬時に、粉碎機内部温度は上昇し、70℃以上であった。粉碎機内部は、樹脂組成物固形物が融着・固着し、すぐに粉碎機が停止したため、粉体を効率的に得ることはできなかった。

25

[比較例3]

実施例 8 の搬送媒体を液体窒素、搬送媒体温度を -140°C とした以外は、実施例 8 に従い、行った。粉碎は可能であるが、液体窒素を多量に用いる必要があるため、生産コストが非常にかかり、安定に工業生産できるものではなかった。

[表1]

	組成							粉砕機	搬送媒体	搬送媒体 温度 ℃	粉砕機内 温度 ℃	平均粒径 D50 μm	粉砕能力	ひげ状粉体 有無	樹脂組成物の重量	
	A成分			B成分											熱水処理 120h	熱水処理 240h
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4									
実施例1	95	-	-	5	-	-	-	カッターミル	空気	20	40	357	◎	◎	○	○
実施例2	97	-	-	-	-	3	-	カッターミル	空気	10	35	289	◎	◎	○	○
実施例2	97	-	-	-	-	3	-	パルペライザー	空気	15	30	46	◎	◎	○	○
実施例3	96	-	-	-	4	-	-	ターボミル	空気	10	50	132	○	○	○	○
実施例4	85	15	-	-	-	-	0.1	ブレードミル	空気	5	45	86	○	○	○	○
実施例5	80	15	-	5	-	-	-	カッターミル	空気	20	40	324	◎	◎	○	○
実施例6	-	-	97	-	-	3	-	パルペライザー	窒素	15	30	57	◎	◎	○	○
実施例7	-	-	95	5	-	-	-	カッターミル	窒素	20	40	324	◎	◎	○	○
実施例8	-	-	95	5	-	-	-	ピンミル	水	15	35	267	◎	○	○	○
実施例9	-	-	95	5	-	-	-	ピンミル	水/エチレングリコール (90/10)	-5	25	121	◎	○	○	○
比較例1	95	-	-	5	-	-	-	ターボミル	なし	-	>70	-	x	x	○	○
比較例2	-	-	100	-	-	-	-	ピンミル	なし	-	>70	-	x	x	x	x
比較例3	-	-	97	-	-	3	-	ピンミル	液体窒素	-140	-20	50	○	○	○	○

熱水評価 120h:○:95%以下の重量保持、x:95%以上の重量保持

熱水評価 120h:○:75%以下の重量保持、x:75%以上の重量保持

産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物はオイルフィールドの掘削技術とくに流動性制御材として所望の性能を発揮し、この用途の粉体として好適に用いることができる。

5 符号の説明

- 1 樹脂組成物固形物投入口
- 2 搬送媒体投入口
- 3 粉碎部
- 10 4 流動部
- 5 バグフィルタ
- 6 搬送媒体流量調節口
- 7 粉体排出口
- 8 ブロワー
- 15 9 粉碎部兼流動部
- 10 ろ過部
- 11 搬送媒体排出口
- 12 乾燥機

請 求 の 範 囲

1. 水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）とA成分の交換剤として機能する分解調整剤（B成分）とからなり、B成分が組み込まれたA成分及び／またはB成分を交換剤としてA成分同士が交換反応した樹脂成分を含有する樹脂組成物であって、
5 60℃の水中において、120時間後の重量が95%以下かつ240時間後の重量が75%以下となる樹脂組成物固形物（C）を、
樹脂組成物固形物（C）投入口と搬送媒体供給口とを具備し、投入された樹脂組成物固形物（C）を粉体にする粉砕部（i）、
10 粉砕部の上部に直結する、粉砕部（i）で得られた粉体を搬送媒体によって流動させる流動部（ii）、
流動部の上部に目的粒度以下の粉体と搬送媒体との排出口（iii）、
を有する粉砕機を用いて、
粉砕部（i）内温度を搬送媒体を供給することで、-20℃から樹脂組成物固形物（C）の
15 T_g-5℃の範囲に制御しつつ、樹脂組成物固形物（C）を粉砕部（i）に投入し、搬送媒体供給量は、粉砕部（i）で粉体が流動を開始する流量以上かつ流動部（ii）で目的粒度を超える粉体は、粉砕部（i）に戻され、目的粒度以下の粉体は、搬送媒体とともに排出口（iii）から排出される流量とする、粉体の製造方法。
- 20 2. 搬送媒体が気体である請求項1記載の粉体の製造方法。
3. 水溶性モノマーを主成分とする自触媒作用を有する樹脂（A成分）とA成分の交換剤として機能する分解調整剤（B成分）とからなり、B成分が組み込まれたA成分及び／またはB成分を交換剤としてA成分同士が交換反応した樹脂成分を含有する樹脂組成物であって、
25 60℃の水中において、120時間後の重量が95%以下かつ240時間後の重量が75%以下となる樹脂組成物固形物（C）を、
樹脂組成物固形物（C）投入口と搬送媒体供給口とを具備し、投入された樹脂組成物固形物（C）を粉体にしつつ、得られた粉体が搬送媒体によって流動される粉砕流動部（iv）、
粉砕流動部の下部に目的粒度以下の粉体と搬送媒体との排出口（iii）、

を有する粉砕機を用いて、

粉砕流動部 (iv) 内温度を搬送媒体を供給することで、 -20°C から樹脂組成物固形物

(C) の $T_g - 5^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御しつつ、樹脂組成物固形物 (C) を粉砕流動部 (iv) に投入し、搬送媒体供給量は、粉砕流動部 (iv) で粉体が流動を開始する流量である粉体の製造方法。

4. 粉砕流動部 (iv) から排出された粉体と搬送媒体とを分離する工程、分離された粉体を乾燥する工程を有する請求項 3 記載の粉体の製造方法。
5. 搬送媒体が液体である請求項 3 または 4 記載の粉体の製造方法。
6. A 成分がポリ乳酸またはポリグリコール酸である請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の粉体の製造方法。
7. B 成分がアミン化合物及び／または有機酸金属塩である請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の粉体の製造方法。
8. B 成分の含有量が、A 成分と B 成分との合計 100 重量部に対して、 $0.01 \sim 30$ 重量部である請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の粉体の製造方法。

図 1

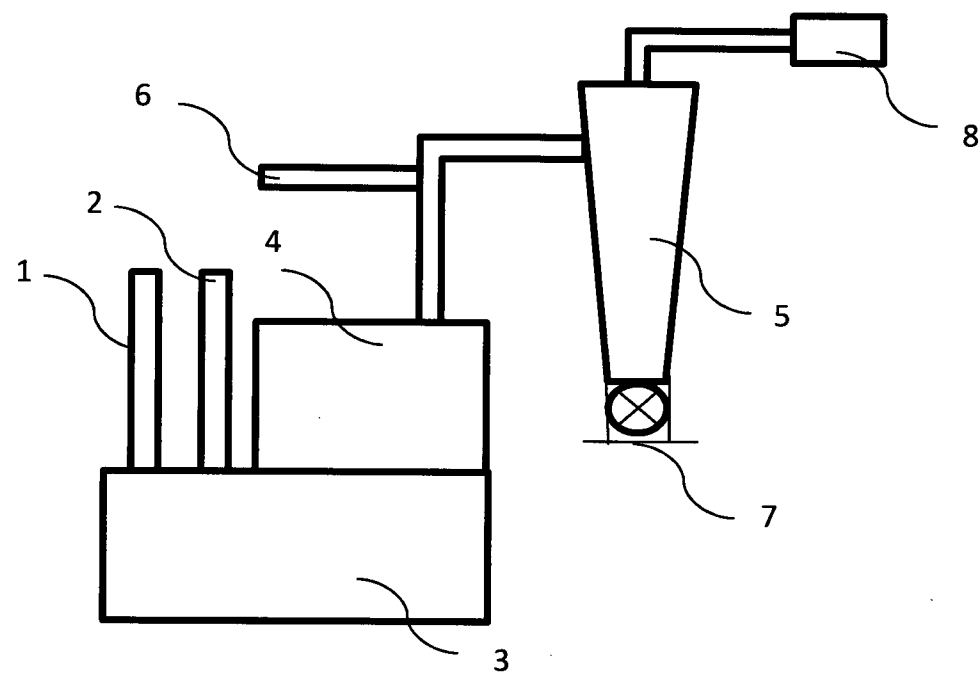
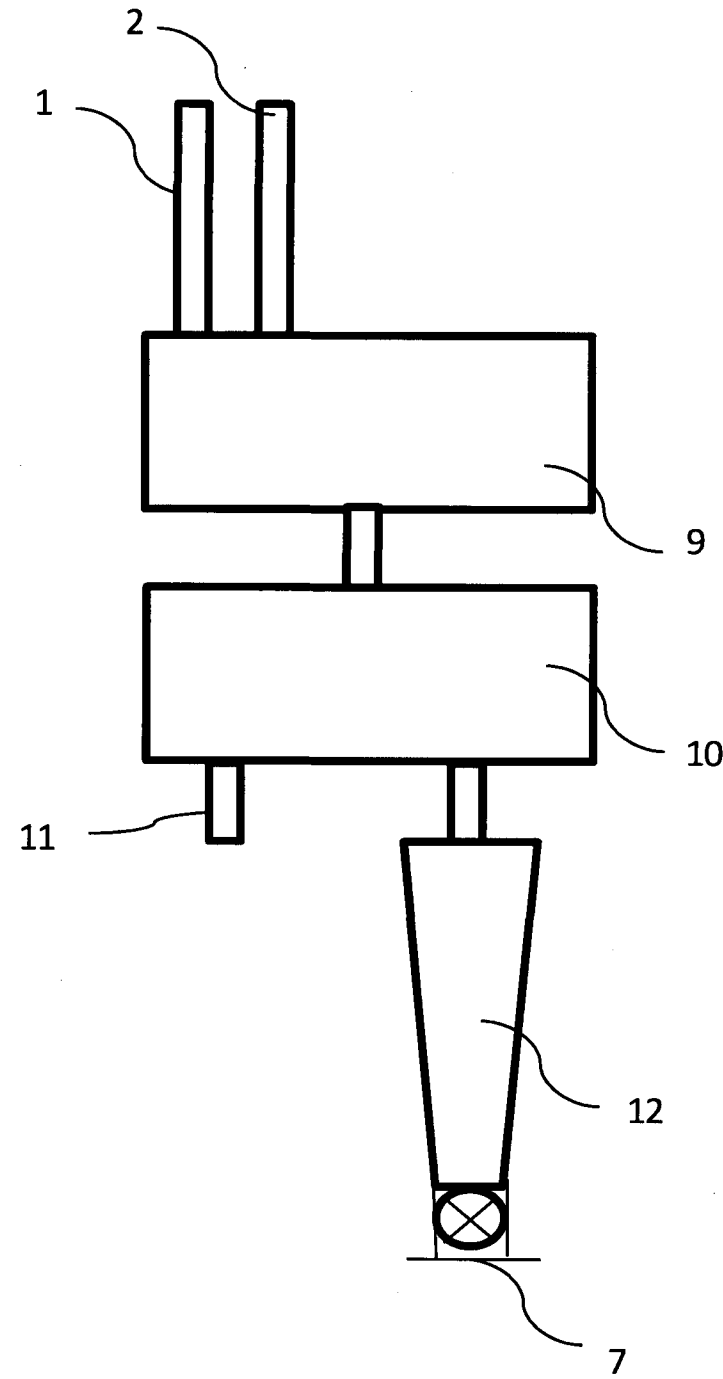


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/12(2006.01)i

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)

C08J3/00-28, C08L, C08K, B29B9/00-16, B29B13/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2006-15497 A (Hosokawa Micron Corp.), 19 January 2006 (19.01.2006), claims; paragraphs [0007] to [0011], [0021] to [0023]; examples; fig. 1, 2 (Family: none)	1, 2, 6-8
Y	JP 2005-520901 A (The Procter & Gamble Co.), 14 July 2005 (14.07.2005), claims; paragraphs [0016], [0018], [0019]; examples & US 2003/0176633 A1 & WO 2003/080715 A1 & EP 1485426 A & CA 2478819 A & BR 308574 A & CN 1643038 A & KR 10-2004-0096631 A & AU 2003213597 A	3-8

☒ 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

"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
12 August 2015 (12.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-36652 A (Shimadzu Corp.), 10 February 1998 (10.02.1998), claims; paragraphs [0001], [0003], [0012]; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2012-77245 A (Kureha Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims; paragraphs [0001] to [0006], [0011], [0015]; examples & US 2013/0184415 A1 & WO 2012/046709 A1 & EP 2626386 A1 & CA 2813660 A & CN 103210043 A	1-6, 8
A	JP 2002-542313 A (Programable Life Inc.), 10 December 2002 (10.12.2002), entire text & US 2001/0027225 A1 & WO 2000/059996 A1 & EP 1196492 A1 & AU 4062800 A & CA 2364620 A & CN 1352665 A	1-8
A	WO 2007/034805 A1 (Kureha Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), entire text & US 2009/0118462 A1 & WO 2007/034805 A1 & EP 1970399 A1 & CN 101268123 A	1-8
A	JP 2001-226571 A (CI Kasei Co., Ltd.), 21 August 2001 (21.08.2001), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2005-89537 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2014-510826 A (Ustav Polymerov SAV), 01 May 2014 (01.05.2014), entire text & US 2014/0039096 A1 & WO 2012/141660 A1 & EP 2710076 A1 & CA 2833131 A & CN 103459498 A & KR 10-2014-0047598 A	1-8
P, A	WO 2014/112479 A1 (Kureha Corp.), 24 July 2014 (24.07.2014), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/12(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08J3/00-28, C08L, C08K, B29B9/00-16, B29B13/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	JP 2006-15497 A（ホソカワミクロン株式会社）2006.01.19, 特許請求の範囲、【0007】～【0011】、【0021】～【0023】、実施例、 図1、2（ファミリーなし）	1, 2, 6-8
Y	JP 2005-520901 A（ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー） 2005.07.14, 特許請求の範囲、【0016】、【0018】、【0019】、実施例 & US 2003/0176633 A1 & WO 2003/080715 A1 & EP 1485426 A & CA 2478819 A & BR 308574 A & CN 1643038 A & KR 10-2004-0096631 A & AU 2003213597 A	3-8

☒ 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
「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矛盾するものではなく、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

1 2 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

芦原 ゆりか

4 F

9 1 6 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 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
Y	JP 10-36652 A (株式会社島津製作所) 1998. 02. 10, 特許請求の範囲、 【0001】、【0003】、【0012】、実施例 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2012-77245 A (株式会社クレハ) 2012. 04. 19, 特許請求の範囲、 【0001】 ~ 【0006】、【0011】、【0015】、実施例 & US 2013/0184415 A1 & WO 2012/046709 A1 & EP 2626386 A1 & CA 2813660 A & CN 103210043 A	1-6, 8
A	JP 2002-542313 A (プログラマブル ライフ インコーポレイテッド) 2002. 12. 10, 全文 & US 2001/0027225 A1 & WO 2000/059996 A1 & EP 1196492 A1 & AU 4062800 A & CA 2364620 A & CN 1352665 A	1-8
A	WO 2007/034805 A1 (株式会社クレハ) 2007. 03. 29, 全文 & US 2009/0118462 A1 & WO 2007/034805 A1 & EP 1970399 A1 & CN 101268123 A	1-8
A	JP 2001-226571 A (シーアイ化成株式会社) 2001. 08. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2005-89537 A (ダイセル化学工業株式会社) 2005. 04. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-510826 A (ウスタブ ポリマーロ エスエーヴィ) 2014. 05. 01, 全文 & US 2014/0039096 A1 & WO 2012/141660 A1 & EP 2710076 A1 & CA 2833131 A & CN 103459498 A & KR 10-2014-0047598 A	1-8
P, A	WO 2014/112479 A1 (株式会社クレハ) 2014. 07. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-8