

(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
2021年5月6日(06.05.2021)



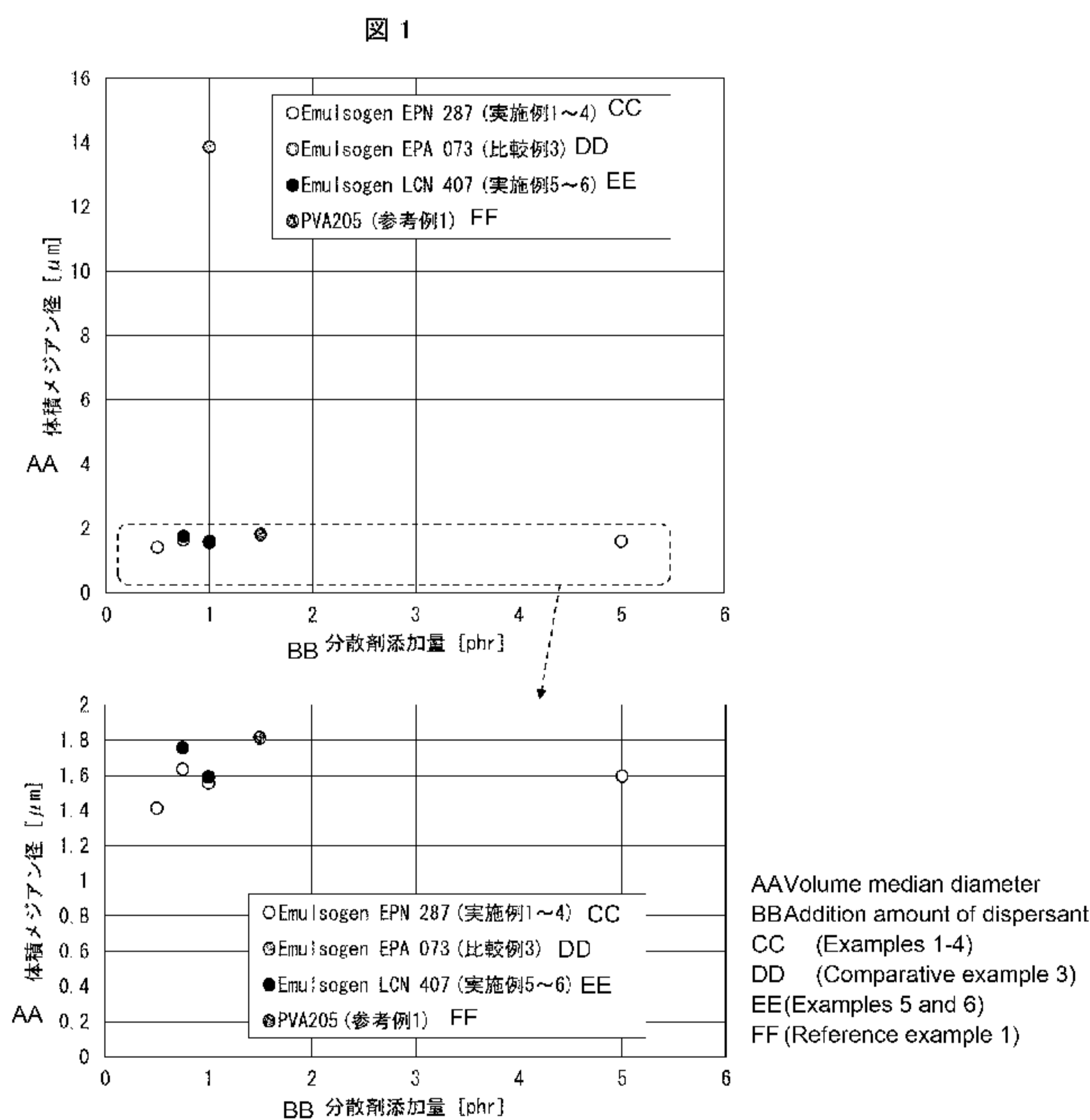
(10) 国際公開番号

WO 2021/085120 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01) *C12P 7/62* (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP2020/038635
- (22) 国際出願日 : 2020年10月13日(13.10.2020)
- (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 2019-199011 2019年10月31日(31.10.2019) 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: 福本 明日香 (FUKUMOTO, Asuka); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 平野 優 (HIRANO, Masaru); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLY(HYDROXYALKANOIC ACID) AND USE OF SAID POLY(HYDROXYALKANOIC ACID)

(54) 発明の名称 : ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法およびその利用



(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide a production method by which a poly(hydroxyalkanoic acid) (PHA) (e.g., a PHA powder) can be obtained at high efficiency. This PHA production method comprises (a) the step of producing an aqueous suspension containing a PHA and a dispersant and having a pH of 7 or less and (b) the step of spray-drying the aqueous suspension produced in the step (a), wherein the dispersant is composed of a poly(ethylene oxide) (PEO) block and a hydrophobic group, the PEO block in the dispersant being made up of 20 or more repeating

WO 2021/085120 A1

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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, 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), 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))

ethylene oxide (EO) units.

(57) 要約: 本発明の目的は、高い生産性でPHA (例えば、PHA粉体) を得ることができる製造方法を提供することである。(a) ポリヒドロキシアルカン酸および分散剤を含み、かつ、pHが7以下である水性懸濁液を調製する工程、および(b) 前記工程(a)で調製した水性懸濁液を噴霧乾燥する工程、を含み、前記分散剤が、ポリ(エチレンオキサイド)(PEO)のブロックと、疎水性基とから構成され、前記分散剤中のPEOブロックは、エチレンオキサイド(EO)の繰り返し数が20以上である、ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法を提供することにより、上記課題を解決する。

明 細 書

発明の名称：

ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法およびその利用

技術分野

[0001] 本発明は、ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法およびその利用に関する。

背景技術

[0002] ポリヒドロキシアルカン酸（以後、「PHA」と称する場合がある。）は、生分解性を有することが知られている。

[0003] 微生物が生成するPHAは、微生物の菌体内に蓄積されるため、PHAをプラスチックとして利用するためには、微生物の菌体内からPHAを分離・精製する工程が必要となる。PHAを分離・精製する工程では、PHA含有微生物の菌体を破砕もしくはPHA以外の生物由来成分を可溶化した後、得られた水性懸濁液からPHAを取り出す。このとき、例えば、遠心分離、ろ過、乾燥等の分離操作を行う。乾燥操作には、スプレードライヤー、流動層乾燥機、ドラムドライヤー等が用いられるが、操作が簡便であることから、好ましくはスプレードライヤーが用いられる。

[0004] これまで、本発明者は、pH7以下の水性懸濁液中でのPHAの凝集を防止するために、水性懸濁液のpHを7以下に調整する前にポリビニルアルコール（PVA）を分散剤として添加し、その後、得られたpH7以下の水性懸濁液を噴霧乾燥する技術を開発している（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2018/070492号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述した特許文献1の技術は優れたものであるが、さらなる改善の余地も

ある。

[0007] そこで、本発明の目的は、高い生産性でP H A（例えば、P H A粉体）を得ることができる製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の分散剤を用いることにより、水性懸濁液のp Hを7以下に調整する際に、P H Aの凝集を防ぐことができ、かつ、粉体加工の際の押出機の軸への付着も抑制できるとの新規知見を見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] したがって、本発明の一態様は、（a）ポリヒドロキシアルカン酸および分散剤を含み、かつ、p Hが7以下である水性懸濁液を調製する工程、および（b）前記工程（a）で調製した水性懸濁液を噴霧乾燥する工程、を含み、前記分散剤が、ポリ（エチレンオキサイド）（P E O）のブロックと、疎水性基とから構成され、前記分散剤中のP E Oブロックは、エチレンオキサイド（E O）の繰り返し数が20以上である、ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法に関する。

[0010] また、本発明の一態様は、ポリヒドロキシアルカン酸および分散剤を含み、かつ、p Hが7以下である水性懸濁液であり、前記分散剤が、ポリ（エチレンオキサイド）（P E O）のブロックと、疎水性基とから構成される水性懸濁液に関する。

[0011] また、本発明の一態様は、ポリヒドロキシアルカン酸、およびポリ（エチレンオキサイド）（P E O）のブロックと疎水性基とから構成される分散剤を含み、かつ、嵩密度が0.30～0.70kg/Lであり、メジアン粒子径が80～200μmであるポリヒドロキシアルカン酸粉体に関する。

発明の効果

[0012] 本発明の一態様によれば、高い生産性でP H A（例えば、P H A粉体）を得ることができる製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例、比較例および参考例における、分散剤添加量と体積メジアン径

との関連を示す図である。

[図2]実施例および比較例における、分散剤中のEO量とPHA粉体の熱安定性との関連を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の実施の一形態について、以下に詳細に説明する。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。また、本明細書中に記載された文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。

[0015] [1. 本発明の概要]

本発明の一実施形態に係るポリヒドロキシアルカン酸の製造方法（以下、「本製造方法」と称する。）は、（a）ポリヒドロキシアルカン酸および分散剤を含み、かつ、pHが7以下である水性懸濁液を調製する工程、および（b）前記工程（a）で調製した水性懸濁液を噴霧乾燥する工程、を含み、前記分散剤が、ポリ（エチレンオキサイド）（PEO）のブロックと、疎水性基とから構成され、前記分散剤中のPEOブロックは、エチレンオキサイド（EO）の繰り返し数が20以上である。

[0016] 本発明者は、PHAの製造についてさらに研究を進めるうちに、上述した特許文献1の方法では、得られたPHA粉体を加工する際にPHA粉体が押し出し機内の軸に付着するという新たな問題が生じることを見出した。本発明者は、この原因について解析を進めたところ、分散剤であるPVAに由来するものであると考えられた。

[0017] そこで、本発明者は、pH7以下の水性懸濁液中でのPHAの凝集を防ぐとともに、乾燥後の粉体加工の際には押し出し機の軸に付着することがない分散剤を鋭意検討した。その結果、特定の分散剤（具体的には、ポリ（エチレンオキサイド）（PEO）のブロックと疎水性基とから構成される分散剤）を使用することにより、水性懸濁液のpHを7以下に調整する際に、PHAの凝集を防ぐことができ、かつ、粉体加工の際の押し出し機の軸への付着も抑制できることを見出した。

[0018] さらに、本発明者は、上記検討の過程で、驚くべきことに、(i) 分散剤中のEOの繰り返し単位数と造粒後のPHA粉体の熱安定性が相関していること、(ii) 一定以上のEOを含む分散剤を用いることにより、乾燥後のPHA粉体の熱安定性が優れること、および(iii) 一定以上のEOを含む分散剤を用いることにより、pH7以下の水性懸濁液中でのPHAの凝集を抑制できること、を初めて見出した。

[0019] したがって、特定の分散剤を用いる本製造方法によれば、高い生産性でPHA（例えば、PHA粉体）を得ることができるとの効果を奏する。以下、本製造方法の構成について詳説する。

[0020] [2. PHAの製造方法]

本製造方法は、下記の工程(a)および工程(b)を必須の工程として含む方法である。

・工程(a)：PHAおよび分散剤を含み、かつ、pHが7以下である水性懸濁液を調製する工程（ここで、分散剤は、ポリ（エチレンオキサイド）（PEO）のブロックと、疎水性基とから構成され、前記分散剤中のPEOブロックは、エチレンオキサイド（EO）の繰り返し数が20以上である。）

・工程(b)：前記工程(a)で調製した水性懸濁液を噴霧乾燥する工程（工程(a)）

本製造方法における工程(a)では、PHAおよび特定の分散剤を含み、かつ、pHが7以下である水性懸濁液を調製する。当該水性懸濁液において、PHAは水性媒体中に分散した状態で存在しており、分散剤は水性媒体に溶解している。以下では、少なくともPHAを含む水性懸濁液を、「PHA水性懸濁液」と略して表記する場合がある。

[0021] <PHA>

本明細書において、「PHA」とは、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る。PHAを構成するヒドロキシアルカン酸としては、特に限定されないが、例えば、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、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等が挙げられる。これらの重合体は、単独重合体でも、2種以上のモノマーユニットを含む共重合体でもよい。

[0022] より詳しくは、PHAとしては、例えば、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)(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)(P3HB3HH)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバリレート)(P3HB3HV)、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)(P3HB4HB)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシオクタノエート)(P3HB3HO)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシオクタデカノエート)(P3HB3HOD)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシデカノエート)(P3HB3HD)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバリレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)(P3HB3HV3HH)等が挙げられる。中でも、工業的に生産が容易であることから、P3HB、P3HB3HH、P3HB3HV、P3HB4HBが好ましい。

[0023] また、繰り返し単位の組成比を変えることで、融点、結晶化度を変化させ、結果として、ヤング率、耐熱性等の物性を変化させることができ、かつ、ポリプロピレンとポリエチレンとの間の物性を付与することが可能であること、および上記したように工業的に生産が容易であり、物性的に有用なプラスチックであるという観点から、3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシヘキサン酸の共重合体であるP3HB3HHがより好ましい。

[0024] 本発明の一実施形態において、P3HB3HHの繰り返し単位の組成比は、柔軟性および強度のバランスの観点から、3-ヒドロキシブチレート単位/3-ヒドロキシヘキサノエート単位の組成比が、80/20~99/1(mol/mol)であることが好ましく、85/15~97/3(mol/mol)であることがより好ましい。3-ヒドロキシブチレート単位/3-ヒドロキシヘキサノエート単位の組成比が、99/1(mol/mol)以

下であると、十分な柔軟性が得られ、80/20 (mol/mol) 以上であると、十分な硬度が得られる。

[0025] 工程 (a) は、下記の工程 (a1) および工程 (a2) を含むことが好ましい。

・工程 (a1) : PHA水性懸濁液に分散剤を添加する工程 (ここで、分散剤は、ポリ (エチレンオキサイド) (PEO) のブロックと、疎水性基とから構成され、前記分散剤中のPEOブロックは、エチレンオキサイド (EO) の繰り返し数が20以上である。)

・工程 (a2) : PHA水性懸濁液のpHを7以下に調整する工程

工程 (a1) と工程 (a2) とを実施する順番は、特に限定されないが、工程 (a2) におけるPHAの凝集が抑制され、よりPHAの分散安定性に優れた水性懸濁液が得られる観点で、工程 (a1) の後に工程 (a2) を実施することが好ましい。

[0026] 工程 (a) において、出発原料として用いるPHA水性懸濁液 (分散剤が添加されていないPHA水性懸濁液) は、特に限定されないが、例えば、細胞内にPHAを生成する能力を有する微生物を培養する培養工程、および当該培養工程の後、PHA以外の物質を分解および/または除去する精製工程、を含む方法により得ることができる。

[0027] 本製造方法は、工程 (a) の前に、PHA水性懸濁液 (分散剤が添加されていないPHA水性懸濁液) を得る工程 (例えば、上述の培養工程および精製工程を含む工程) を含んでいてもよい。当該工程において用いられる微生物は、細胞内にPHAを生成し得る微生物である限り、特に限定されない。例えば、天然から単離された微生物や菌株の寄託機関 (例えば、IFO、ATCC等) に寄託されている微生物、またはそれらから調製し得る変異体や形質転換体等を使用できる。より詳しくは、例えば、カプリアビダス (*Cupriavidus*) 属、アルカリゲネス (*Alcaligenes*) 属、ラルストニア (*Ralstonia*) 属、シュウドモナス (*Pseudomonas*) 属、バチルス (*Bacillus*) 属、アゾトバクター (*Azo*

t o b a c t e r) 属、ノカルディア (N o c a r d i a) 属、アエロモナス (A e r o m o n a s) 属の菌等が挙げられる。中でも、アエロモナス属、アルカリゲネス属、ラルストニア属、またはカプリアビダス属に属する微生物が好ましい。特に、アルカリゲネス・リポリティカ (A. l i p o l y t i c a)、アルカリゲネス・ラトゥス (A. l a t u s)、アエロモナス・キャビエ (A. c a v i a e)、アエロモナス・ハイドロフィラ (A. h y d r o p h i l a)、カプリアビダス・ネケータ (C. n e c a t o r) 等の菌株がより好ましく、カプリアビダス・ネケータが最も好ましい。

[0028] また、微生物が、本来 P H A の生産能力を有しないものである場合、または P H A の生産量が低いものである場合には、当該微生物に目的とする P H A の合成酵素遺伝子および／またはその変異体を導入して得られる形質転換体を用いることもできる。このような形質転換体の作製に用いる P H A の合成酵素遺伝子としては特に限定されないが、アエロモナス・キャビエ由来の P H A 合成酵素の遺伝子が好ましい。これらの微生物を適切な条件で培養することで、菌体内に P H A を蓄積した微生物菌体を得ることができる。当該微生物菌体の培養方法は特に限定されないが、例えば、特開平 0 5 - 9 3 0 4 9 号公報等に記載された方法が用いられる。

[0029] 上記の微生物を培養することにより作製された P H A 含有微生物には、不純物である菌体由来成分が多量に含まれているため、通常、P H A 以外の不純物を分解および／または除去するための精製工程を実施され得る。この精製工程においては、特に限定されず、当業者が考え得る物理学的処理、化学的処理、生物学的処理等を適用することができ、例えば、国際公開第 2 0 1 0 / 0 6 7 5 4 3 号に記載の精製方法が好ましく適用できる。

[0030] 上記の精製工程により、最終製品に残留する不純物量が概ね決定されるため、これらの不純物は、できる限り低減させた方が好ましい。当然に、用途によっては、最終製品の物性を損なわない限り不純物が混入しても構わないが、医療用用途等、高純度の P H A が必要とされる場合は、できる限り不純物を低減させることが好ましい。その際の精製度の指標としては、例えば、

PHA水性懸濁液中のタンパク質量が挙げられる。当該タンパク質量は、好ましくは、PHA重量当たり30000ppm以下、より好ましくは、15000ppm以下、さらに好ましくは、10000ppm以下、最も好ましくは、7500ppm以下である。精製手段は、特に限定されず、例えば、上記した公知の方法を適用可能である。

[0031] なお、本製造方法におけるPHA水性懸濁液を構成する溶媒（「溶媒」は、「水性媒体」とも称する。）は、水、または水と有機溶媒との混合溶媒であってもよい。また、当該混合溶媒において、水と相溶性のある有機溶媒の濃度としては、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。また、水と相溶性のある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、i s o-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、i s o-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。なお、PHA水性懸濁液を構成する水性媒体は、本発明の本質を損なわない限り、他の溶媒、菌体由来の成分、精製時に発生する化合物等を含んでいても構わない。

[0032] 本製造方法におけるPHA水性懸濁液を構成する水性媒体には、水が含まれていることが好ましい。水性媒体中の水の含有量は、5重量%以上が好ましく、より好ましくは、10重量%以上であり、さらに好ましくは、30重

量%以上であり、特に好ましくは、50重量%以上である。

[0033] <分散剤>

本製造方法の工程(a)における分散剤は、ポリ(エチレンオキサイド)(PEO)のブロックと、疎水性基とから構成され、前記分散剤中のPEOブロックは、エチレンオキサイド(EO)の繰り返し数が20以上である。

[0034] 本製造方法の工程(a)における分散剤は、上記のような特徴的な構造を有することにより、PHA水性懸濁液のpHを7以下に調整する際に、PHAの凝集を防ぐことができ、かつ、粉体加工の際の押出機の軸への付着も抑制する効果を奏する。

[0035] 本明細書において、「ポリ(エチレンオキサイド)(PEO)のブロック」とは、分散剤の構造中、エチレンオキサイド(EO)が重合して形成された重合体部分を意味する。

[0036] 本明細書において、「疎水性基」とは、分散剤の構造中、上記ポリ(エチレンオキサイド)(PEO)のブロック以外の疎水性の性質を示す置換基を意味する。

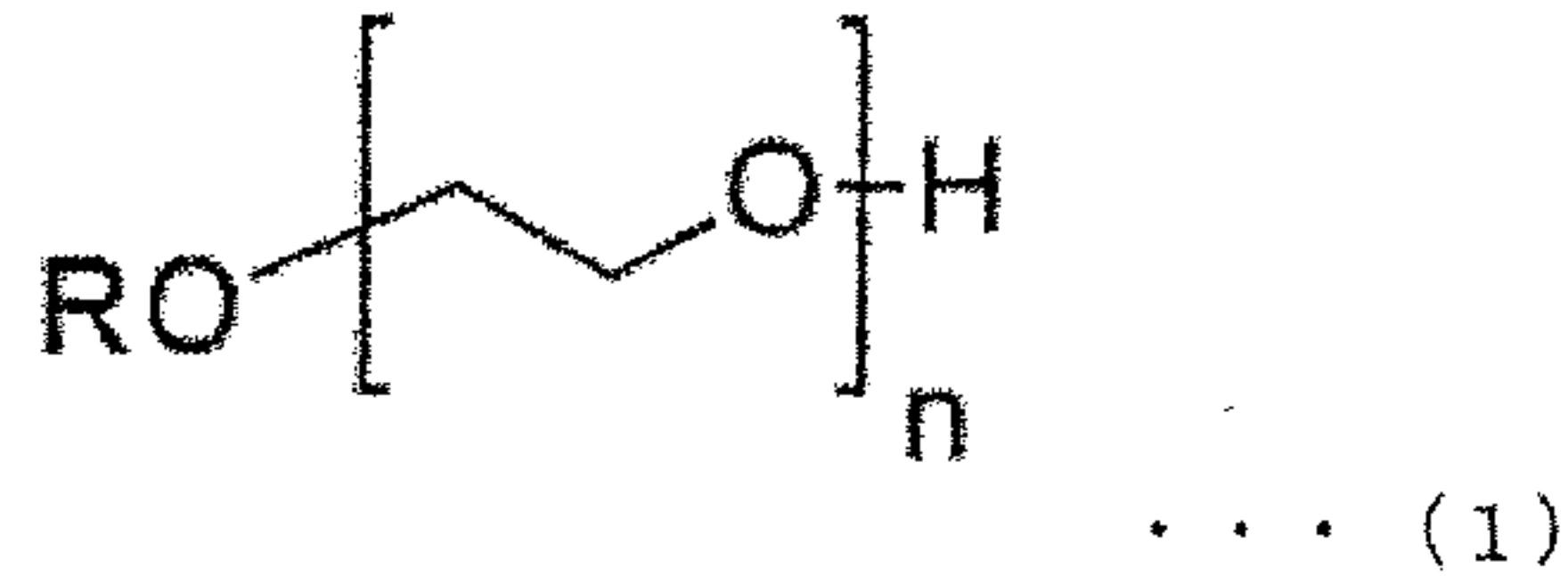
[0037] 本製造方法の工程(a)における分散剤は、上記定義に含まれるものであれば、特に限定されない。

[0038] 本発明の一実施形態において、分散剤中のPEOブロックにおけるエチレンオキサイド(EO)の繰り返し数は、20以上であればよく、好ましくは、22以上であり、より好ましくは、24以上である。また、本発明の一実施形態において、分散剤中のPEOブロックにおけるエチレンオキサイド(EO)の繰り返し数の上限値は、例えば、60以下であり、好ましくは、55以下であり、より好ましくは、50以下である。エチレンオキサイド(EO)の繰り返し数が上記の範囲内であれば、PHA水性懸濁液を加熱した際にPHA分子量を保持する効果を奏する。

[0039] 本発明の一実施形態において、分散剤は、下記の式(1)で示される化合物であることが好ましい。

[0040]

[化1]



上記の式（１）において、Rは、例えば、炭素数が１～２０の炭化水素基であり、好ましくは、炭素数が２～２０の炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数が５～２０の炭化水素基である。炭素数が、２０以下であると、PHAが水中に分散しやすくなり、炭素数が、１で以上あると、分散剤が疎水性を有する。炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの形態であってもよく、好ましくは、直鎖状であり、より好ましくは、直鎖状のアルキル基である。

[0041] 上記の式（１）において、nは、例えば、２０～６０であり、好ましくは、２２～６０であり、より好ましくは、２５～６０である。nが、６０以下であると、分散剤の融点が低くなるため利用しやすく、nが、２０以上であると、PHA水性懸濁液を加熱した際にPHA分子量を保持する効果が高い。

[0042] 本製造方法の工程（a）（特に、工程（a1））において使用される分散剤は、特に限定されず、例えば、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、Emulsogen EPN 287（CLARIANT製）、Emulsogen LCN 407（CLARIANT製）、ノイゲンTDS（第一工業製薬製）、DKS NL（第一工業製薬製）、ノイゲンSD（第一工業製薬製）等が使用され得る。

[0043] 本製造方法の工程（a）（特に、工程（a1））におけるPHA水性懸濁液に対する分散剤の添加量は、特に限定されないが、水性懸濁液に含まれるPHA100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、0.5～10重量部がより好ましく、0.75～5重量部がさらに好ましい。分散剤の添加量を上記の範囲とすることにより、PHA水性懸濁液におけるPHAの分散安定性がより向上し、一層噴霧乾燥を効率的に実施できる傾向がある。

[0044] <その他>

本製造方法の工程（a）に付される前のPHA水性懸濁液（分散剤が添加される前のPHA水性懸濁液）は、通常、上記の精製工程を経ることにより、7を超えるpHを有する。そこで、本製造方法の工程（a）（特に、工程（a2））により、上記PHA水性懸濁液のpHを7以下に調整する。その調整方法は、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く、揮発性の有無は問わない。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。

[0045] 上記調整工程において調整するPHA水性懸濁液のpHの上限については、PHAを加熱溶融した時の着色を低減したり、加熱時および／または乾燥時の分子量の安定性を確保する観点から、7以下であり、好ましくは、5以下であり、より好ましくは、4以下である。また、pHの下限については、容器の耐酸性の観点より、好ましくは、1以上であり、より好ましくは、2以上であり、さらに好ましくは、3以上である。PHA水性懸濁液のpHを7以下とすることによって、加熱溶融時の着色が低減され、加熱時および／または乾燥時の分子量低下が抑制されたPHAが得られる。

[0046] 本発明の一実施形態において、ポリヒドロキシアルカン酸および分散剤を含み、かつ、pHが7以下である水性懸濁液であり、前記分散剤が、ポリ（エチレンオキサイド）（PEO）のブロックと、疎水性基とから構成される水性懸濁液を提供する。

[0047] 本製造方法の工程（a）により得られるPHA水性懸濁液におけるPHAの濃度は、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、30重量%以上が好ましく、40重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。また、PHAの濃度の上限は、最密充填となり、十分な流動性が確保できない可能性があるため、65重量%以下が好ましく、60重量%以下がより好ましい。PHAの濃度を調整する方法は、特に限定されず、水性媒体を添加したり、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。PHAの濃度の調整は、工程(a)のいずれの段階で実施してもよいし、工程(a)の前の段階で実施してもよい。

[0048] 本発明の一実施形態において、本製造方法は、工程(a)で調製する水性懸濁液におけるポリヒドロキシアルカン酸の濃度が、30重量%以上65重量%以下である。

[0049] 本製造方法の工程(a)により得られるPHA水性懸濁液におけるPHAの体積メジアン径(以下、単に「PHAの体積メジアン径」と称する。)は、当該PHAの一次粒子の体積メジアン径(以下、「一次粒子径」と称する。)の50倍以下が好ましく、20倍以下がより好ましく、10倍以下がさらに好ましい。PHAの体積メジアン径が一次粒子径の50倍以下であることにより、PHA水性懸濁液がより優れた流動性を示すため、その後の工程(b)を高効率で実施することができ、PHAの生産性が一層向上する傾向がある。

[0050] 本発明の一実施形態において、PHAの体積メジアン径は、例えば、優れた流動性が達成されるという観点から、0.5~5 μ mが好ましく、1~4.5 μ mがより好ましく、1~4 μ mがさらに好ましい。PHAの体積メジアン径は、実施例に記載の方法により測定される。

[0051] なお、上記のPHAの体積メジアン径は、PHA水性懸濁液におけるPHAの分散状態の指標とすることができる。上記のPHAの体積メジアン径を調整する方法は、特に限定されず、公知の手段(攪拌等)を適用できる。例えば、酸性条件下に曝される等して分散状態が崩れてしまったPHA水性懸濁液(例えば、工程(a1)の前に工程(a2)を実施する場合等)に対して、当業者が考え得る物理的処理、化学的処理、生物学的処理等を施し、PHA水性懸濁液におけるPHAを再度分散状態(例えば、上記のPHAの体積メジアン径を有する状態)に復帰させることもできる。

[0052] (工程(b))

本製造方法における工程(b)では、工程(a)で調製したPHA水性懸

濁液を噴霧乾燥する。噴霧乾燥の方法としては、例えば、P H A水性懸濁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。P H A水性懸濁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。

[0053] 工程（b）における噴霧乾燥の際の乾燥温度は、P H A水性懸濁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く、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、100～300℃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。

[0054] 本製造方法は、工程（b）の後に、得られたP H A（P H A粉体等）をさらに乾燥させる工程（例えば、減圧乾燥に付す工程等）を含んでいてもよい。また、本製造方法は、その他の工程（例えば、P H A水性懸濁液に各種添加物を添加する工程等）を含んでいてもよい。

[0055] 本製造方法によると、高い生産性で、熱安定性に優れた乾燥状態のP H Aを得ることができる。また、本製造方法によると、特に、乾燥工程のコスト（設備費、ユーティリティ等）を下げるのが可能となる。さらに、本製造方法によると、粉体の状態でP H Aを取得することが可能であるため、ハンドリング性に優れたP H Aを高い効率で得ることができる。

[0056] [3. ポリヒドロキシアルカン酸粉体]

本発明の一実施形態に係るポリヒドロキシアルカン酸粉体（以下、「本P H A粉体」と称する。）は、ポリヒドロキシアルカン酸、およびポリ（エチレンオキサイド）（P E O）のブロックと疎水性基とから構成される分散剤を含み、かつ、嵩密度が0.3～0.5 kg/Lであり、メジアン粒子径が

80～200 μmである。

[0057] 本PHA粉体は、本製造方法により製造されるため、熱安定性に優れるという利点を有する。

[0058] 本実施形態において、「ポリヒドロキシアルカン酸」および「分散剤」については、上記したものが援用される。

[0059] 本PHA粉体の嵩密度は、特に限定されないが、優れた流動性が達成されるという観点から、0.30～0.70 kg/Lが好ましく、0.35～0.60 kg/Lがより好ましく、0.40～0.55 kg/Lがさらに好ましい。本PHA粉体の嵩密度は、実施例に記載の方法により測定される。

[0060] 本PHA粉体のメジアン粒子径は、特に限定されないが、優れた流動性が達成されるという観点から、80～200 μmが好ましく、100～180 μmがより好ましく、120～170 μmがより好ましい。本PHA粉体のメジアン粒子径は、実施例に記載の方法により測定される。

[0061] 本PHA粉体は、上記の分散剤を含んでいてもよい。PHA粉体中の分散剤の含有量は、特に限定されないが、PHA粉体を構成するPHA100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、0.5～10重量部がより好ましく、0.75～5重量部がさらに好ましい。分散剤の添加量を上記範囲とすることにより、PHA粉体の生産性がより一層向上する傾向がある。

[0062] また、本PHA粉体は、本発明の効果を奏する限り、本製造方法の過程で生じた、または除去されなかった種々の成分を含んでいてもよい。

[0063] 本PHA粉体は、紙、フィルム、シート、チューブ、板、棒、容器（例えば、ボトル容器等）、袋、部品等、種々の用途に利用できる。

[0064] 本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0065] すなわち、本発明の一実施形態は、以下の発明を包含する。

<1> (a) ポリヒドロキシアルカン酸および分散剤を含み、かつ、pHが

7以下である水性懸濁液を調製する工程、および

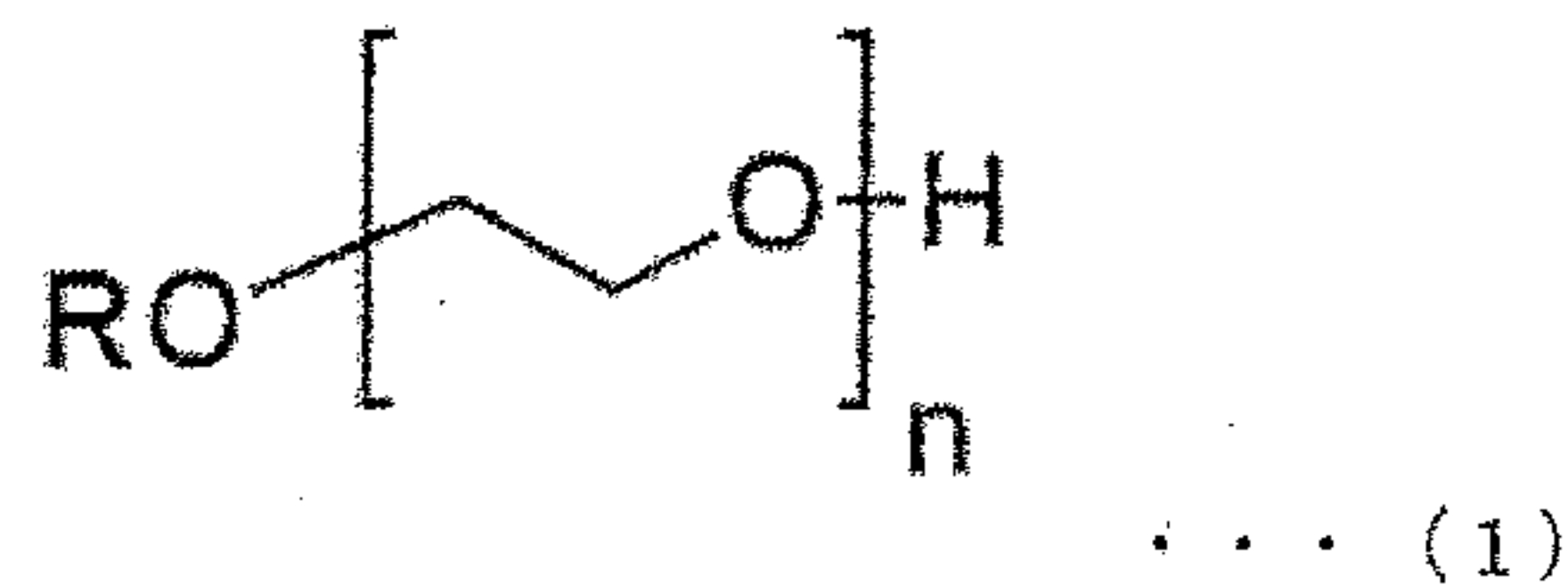
(b) 前記工程 (a) で調製した水性懸濁液を噴霧乾燥する工程、を含み

、
前記分散剤が、ポリ (エチレンオキサイド) (PEO) のブロックと、疎水性基とから構成され、

前記分散剤中のPEOブロックは、エチレンオキサイド (EO) の繰り返し数が20以上である、ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

<2>前記分散剤が、下記の式 (1) で示される化合物である、<1>に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

[0066] [化2]



(式中、Rは、炭素数が1~20の炭化水素基であり、nは、20~60である。)

<3>前記工程 (a) で調製する水性懸濁液におけるポリヒドロキシアルカン酸の濃度が、30重量%以上65重量%以下である、<1>または<2>に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

<4>ポリヒドロキシアルカン酸および分散剤を含み、かつ、pHが7以下である水性懸濁液であり、前記分散剤が、ポリ (エチレンオキサイド) (PEO) のブロックと、疎水性基とから構成される水性懸濁液。

<5>ポリヒドロキシアルカン酸、およびポリ (エチレンオキサイド) (PEO) のブロックと疎水性基とから構成される分散剤を含み、かつ、嵩密度が0.30~0.70kg/Lであり、メジアン粒子径が80~200μmであるポリヒドロキシアルカン酸粉体。

実施例

[0067] 以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0068] 〔測定および評価方法〕

実施例および比較例における測定および評価を、以下の方法で行った。

[0069] (熱安定性)

評価用サンプルとして、下記の実施例および比較例で得られたPHA粉体を用いた。このPHA粉体に対して160℃で7分間余熱し、その後20分間熱をかけて、PHAシートを作製した。このPHAシート10mgを、クロロホルム10mlに溶解させた後、不溶物を濾過により除いた。この溶液(濾液)を、「Shodex K805L (300×8mm、2本連結)」(昭和電工社製)を装着した島津製作所製GPCシステムを用い、クロロホルムを移動相として分子量測定に付した。分子量標準サンプルには、市販の標準ポリスチレンを用いた。PHA粉体の分子量についても、PHAシートの作製を行わなかったこと以外は上記と同様の手順で測定した。

[0070] 熱安定性の評価は、上述の160℃、20分間の熱をかけることによる分子量保持率(PHAシートの重量平均分子量÷PHA粉体の重量平均分子量×100)を指標として実施し、分子量保持率が70%以上であれば、熱安定性が良好であると判断した。分子量保持率が70%未満であれば、熱安定性が不良であると判断した。

[0071] (体積メジアン径)

PHA水性懸濁液中の粒子径は、HORIBA製レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-950を用いて測定した。

[0072] (メジアン粒子径)

本製造方法により得られる噴霧乾燥後のPHA粉体の平均粒径は、以下の方法により測定した。

[0073] 平均粒径は、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-950(HORIBA社)を用いて測定した。具体的な測定方法としては、イオン交換水20mlに、分散剤として界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム0.05gを加えて、界面活性剤水溶液を得た。その後、上記界面活性剤水溶液に、測定対象の樹脂粒子群0.2gを加え、上記樹脂粒子群を上記界面活性剤

水溶液中に分散させ、測定用の分散液を得た。調製した分散液を、上記レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置に導入し、測定を行った。

[0074] (嵩密度)

PHA粉体の嵩密度は、以下の方法により測定した。すなわち、JISのK-7365に記載の方法で、体積 $100\text{ ml} \pm 0.5\text{ ml}$ 、内径 $45\text{ mm} \pm 5\text{ mm}$ の内面を滑らかに仕上げた金属シリンダー（受器）の上部に、下部開口部が $20\text{ mm} \sim 30\text{ mm}$ の漏斗にダンパー（例えば、金属製の板）を付けたものがセッティングされた装置を用いて測定を行った。はかりには、 0.1 g の桁まで計ることのできるものを使用した。具体的な測定方法としては、まず、漏斗とシリンダーの軸が一致するように、垂直に保持した。測定に先立ってPHA粉体をよく混合した。次に、漏斗の下部開口部のダンパーを閉じ、その中にPHA粉体を $110\text{ ml} \sim 120\text{ ml}$ 投入した。その後、速やかにダンパーを引き抜き、PHA粉体を受器の中に流下させた。受器が一杯になったら、受器から盛り上がったPHA粉体を直線状の板ですり落とした。はかりを用いて、受器の内容物の質量を 0.1 g の桁まで計った。測定するPHA粉体について、2回の測定を行った。測定したPHA粉体の見掛け嵩密度（単位： kg/L ）は、次の式で計算した。

$$m/V$$

ここで、 m は、受器の内容物の質量（ g ）を表し、 V は、受器の体積（ ml ）（すなわち、今回の測定では 100 ）を表す。2回の測定結果の算術平均値を結果とした。

[0075] [実施例1]

(菌体培養液の調製)

国際公開第2008/010296号の段落〔0049〕に記載のラルストニア・ユートロファKNK-005株を、同文献の段落〔0050〕～〔0053〕に記載の方法で培養し、PHAを含有する菌体を含む菌体培養液を得た。なお、ラルストニア・ユートロファは、現在では、カプリアビダス・ネケータに分類されている。

[0076] (滅菌処理)

上記で得られた菌体培養液を内温60～80℃で20分間加熱・攪拌処理し、滅菌処理を行った。

[0077] (高圧破碎処理)

上記で得られた滅菌済みの菌体培養液に、0.2重量%のドデシル硫酸ナトリウムを添加した。さらに、pHが11.0になるように水酸化ナトリウム水溶液を添加した後、50℃で1時間保温した。その後、高圧破碎機（ニロソアビ社製高圧ホモジナイザーモデルPA2K型）を用いて、450～550 kgf/cm²の圧力で高圧破碎を行った。

[0078] (精製処理)

上記で得られた高圧破碎後の破碎液に等量の蒸留水を添加した。これを遠心分離した後、上清を除去して2倍濃縮した。この濃縮したPHAの水性懸濁液に、除去した上清と同量の水酸化ナトリウム水溶液（pH11.0）を添加して遠心分離した。次いで、上清を除去してから再度水を添加して懸濁させ、0.2重量%のドデシル硫酸ナトリウムと、PHAの1/100重量のプロテアーゼ（ノボザイム社製、エスペラーゼ）とを添加し、pH10.0で50℃に保持したまま、2時間攪拌した。その後、遠心分離により上清を除去して4倍濃縮した。さらに水を添加することで、PHA濃度が48重量%になるように調整した。

[0079] 上記で得られたPHA水性懸濁液（固形分濃度48%）に、表1に示す分散剤（商品名Emulsogen EPN 287、CLARIANT製）を1phr（水性懸濁液中に存在するPHA100重量部に対して1重量部）添加し、その後、固形分濃度を46%に調整した。この液を30分間攪拌した後、硫酸を添加してpHが3.3に安定するまで調整した。こうして得られたPHA水性懸濁液を、大川原社製のODT-70型噴霧乾燥機を使用し、噴霧乾燥を実施した（熱風温度：125℃、排風温度：80℃）。上記水性懸濁液中におけるPHAの体積メジアン径、ならびにPHA粉体の熱安定性、メジアン粒子径および嵩密度を、上記の方法で測定および／または評

価した。結果を表2に示す。

[0080] 〔実施例2〕

精製処理までは実施例1と同じ操作により、固形分濃度が52%のPHA水性懸濁液を調製した。次いで、PHA水性懸濁液（固形分濃度52%）に、表1に示す分散剤（商品名Emulsogen EPN 287、CLARIANT製）を0.5phr添加し、その後、固形分濃度を50%に調整した。この液を30分間攪拌した後、硫酸を添加してpHが4に安定するまで調整した。こうして得られたPHA水性懸濁液を、実施例1と同じ操作により、噴霧乾燥を実施した。上記水性懸濁液中におけるPHAの体積メジアン径、ならびにPHA粉体の熱安定性、メジアン粒子径および嵩密度を、上記の方法で測定および／または評価した。結果を表2に示す。

[0081] 〔実施例3〕

精製処理までは実施例1と同じ操作により、固形分濃度が52%のPHA水性懸濁液を調製した。次いで、PHA水性懸濁液（固形分濃度52%）に、表1に示す分散剤（商品名Emulsogen EPN 287、CLARIANT製）を0.75phr添加し、その後、固形分濃度を50%に調整した。この液を30分間攪拌した後、硫酸を添加してpHが4に安定するまで調整した。こうして得られたPHA水性懸濁液を、実施例1と同じ操作により、噴霧乾燥を実施した。上記水性懸濁液中におけるPHAの体積メジアン径、ならびにPHA粉体の熱安定性、メジアン粒子径および嵩密度を、上記の方法で測定および／または評価した。結果を表2に示す。

[0082] 〔実施例4〕

精製処理までは実施例1と同じ操作により、固形分濃度が46%のPHA水性懸濁液を調製した。次いで、PHA水性懸濁液（固形分濃度46%）に、表1に示す分散剤（商品名Emulsogen EPN 287、CLARIANT製）を5phr添加し、その後、固形分濃度を44%に調整した。この液を30分間攪拌した後、硫酸を添加してpHが3.3に安定するまで調整した。こうして得られたPHA水性懸濁液を、実施例1と同じ操作に

より、噴霧乾燥を実施した。上記水性懸濁液中におけるPHAの体積メジアン径、ならびにPHA粉体の熱安定性、メジアン粒子径および嵩密度を、上記の方法で測定および／または評価した。結果を表2に示す。

[0083] 〔実施例5〕

精製処理までは実施例1と同じ操作により、固形分濃度が52%のPHA水性懸濁液を調製した。次いで、PHA水性懸濁液（固形分濃度52%）に、表1に示す分散剤（商品名Emulsogen LCN 407、CLARIANT製）を1phr添加し、その後、固形分濃度を50%に調整した。この液を30分間攪拌した後、硫酸を添加してpHが4に安定するまで調整した。こうして得られたPHA水性懸濁液を、実施例1と同じ操作により、噴霧乾燥を実施した。上記水性懸濁液中におけるPHAの体積メジアン径、ならびにPHA粉体の熱安定性、メジアン粒子径および嵩密度を、上記の方法で測定および／または評価した。結果を表2に示す。

[0084] 〔実施例6〕

精製処理までは実施例1と同じ操作により、固形分濃度が52%のPHA水性懸濁液を調製した。次いで、PHA水性懸濁液（固形分濃度52%）に、表1に示す分散剤（商品名Emulsogen LCN 407、CLARIANT製）を0.75phr添加し、その後、固形分濃度を50%に調整した。この液を30分間攪拌した後、硫酸を添加してpHが4に安定するまで調整した。こうして得られたPHA水性懸濁液を、実施例1と同じ操作により、噴霧乾燥を実施した。上記水性懸濁液中におけるPHAの体積メジアン径、ならびにPHA粉体の熱安定性、メジアン粒子径および嵩密度を、上記の方法で測定および／または評価した。結果を表2に示す。

[0085] 〔比較例1〕

精製処理までは実施例1と同じ操作により、固形分濃度が52%のPHA水性懸濁液を調製した。次いで、PHA水性懸濁液（固形分濃度52%）に、表1に示す分散剤（商品名Emulsogen EPA 073、CLARIANT製）を0.42phr添加し、その後、固形分濃度を50%に調

整した。この液を30分間攪拌した後、硫酸を添加してpHが4に安定するまで調整した。上記水性懸濁液中におけるPHAの体積メジアン径およびPHA粉体の熱安定性を、上記の方法で測定および／または評価した。結果を表2に示す。なお、上記水性懸濁液中におけるPHAの体積メジアン径は、水性懸濁液の粘性が高くなりすぎたために測定できなかった。

[0086] 〔比較例2〕

精製処理までは実施例1と同じ操作により、固形分濃度が52%のPHA水性懸濁液を調製した。次いで、PHA水性懸濁液（固形分濃度52%）に、表1に示す分散剤（商品名Emulsogen EPA 073、CLARIANT製）を1.5phr添加し、その後、固形分濃度を50%に調整した。この液を30分間攪拌した後、硫酸を添加してpHが4に安定するまで調整した。上記水性懸濁液中におけるPHA粉体の熱安定性を、上記の方法で測定および／または評価した。結果を表2に示す。

[0087] 〔比較例3〕

精製処理までは実施例1と同じ操作により、固形分濃度が52%のPHA水性懸濁液を調製した。次いで、PHA水性懸濁液（固形分濃度52%）に、表1に示す分散剤（商品名Emulsogen EPA 073、CLARIANT製）を1phr添加し、その後、固形分濃度を50%に調整した。この液を30分間攪拌した後、硫酸を添加してpHが4に安定するまで調整した。上記水性懸濁液中におけるPHAの体積メジアン径およびPHA粉体の熱安定性を、上記の方法で測定および／または評価した。結果を表2に示す。

[0088] 〔参考例1〕

精製処理までは実施例1と同じ操作により、固形分濃度が52%のPHA水性懸濁液を調製した。次いで、PHA水性懸濁液（固形分濃度52%）に、表1に示す分散剤（ポリビニルアルコール（PVA）、クラレ製）を1.5phr添加し、その後、固形分濃度を50%に調整した。この液を30分間攪拌した後、硫酸を添加してpHが4に安定するまで調整した。上記水性

懸濁液中における P H A の体積メジアン径および P H A 粉体の熱安定性を、上記の方法で測定および／または評価した。結果を表 2 に示す。

[表1]

(表 1)

	PHA 水性懸濁液 固形分濃度 [%]	構造式	品名	添加量 [phr]	EO [mol]	分子量	pH
実施例 1	48	Oxalcohol polyethylene glycol ether with 28 mole ethylene oxide	Emulsogen EPN 287	1	28	1404	3.3
実施例 2	52	Oxalcohol polyethylene glycol ether with 28 mole ethylene oxide	Emulsogen EPN 287	0.5	28	1404	4
実施例 3	52	Oxalcohol polyethylene glycol ether with 28 mole ethylene oxide	Emulsogen EPN 287	0.75	28	1404	4
実施例 4	46	Oxalcohol polyethylene glycol ether with 28 mole ethylene oxide	Emulsogen EPN 287	5	28	1404	3.3
実施例 5	52	Alkyl polyethylene glycol ether with 40 mole ethylene oxide	Emulsogen LCN 407	1	40	1932	4
実施例 6	52	Alkyl polyethylene glycol ether with 40 mole ethylene oxide	Emulsogen LCN 407	0.75	40	1932	4
比較例 1	52	Alkyl polyethylene glycol ether sulphate with 7 mole ethylene oxide, sodium salt	Emulsogen EPA 073	0.42	7	577	4
比較例 2	52	Alkyl polyethylene glycol ether sulphate with 7 mole ethylene oxide, sodium salt	Emulsogen EPA 073	1.5	7	577	4
比較例 3	52	Alkyl polyethylene glycol ether sulphate with 7 mole ethylene oxide, sodium salt	Emulsogen EPA 073	1	7	577	4
参考例 1	52	PVA	PVA205	1.5	-	-	4

[0089] [表2]

(表 2)

	PHA粉体 熱安定性			PHA水性懸濁液 体積 メジアン径 [μm]	PHA粉体 メジアン粒子 径 [μm]	PHA粉体 嵩密度 [kg/L]
	PHA 粉体の 重量平均分子量	PHA シートの 重量平均分子量	分子量保持 率 [%]			
実施例1	622630	442485	71	1.55	148	0.45
実施例2	676499	535640	79	1.41	132	0.44
実施例3	676499	524569	78	1.63	156	0.47
実施例4	654102	506331	77	1.59	153	0.46
実施例5	676499	506742	75	1.59	151	0.46
実施例6	676499	592341	88	1.75	162	0.50
比較例1	689745	303138	44	—	—	—
比較例2	664166	231281	35	—	—	—
比較例3	664166	208513	31	13.85	—	—
参考例1	676462	485513	72	1.81	—	—

〔結果〕

表 2 および図 1 より、実施例では、比較例に比して、水性懸濁液中での P H A の凝集が抑制されることが示された。また、実施例では、ポリビニルアルコール (P V A) を用いた場合 (参考例) よりも、より少ない添加量で P H A の凝集が抑制されることが分かった。

[0090] また、表 2 および図 2 より、実施例では、比較例に比して、 P H A 粉体の熱安定性が優れることが示された。

[0091] 以上より、本製造方法によると、高い生産性で P H A (例えば、 P H A 粉体) を製造することができることが分かった。

産業上の利用可能性

[0092] 本製造方法は、高い生産性で P H A (例えば、 P H A 粉体) を製造することができることから、 P H A の製造において有利に使用できる。また、本製造方法により得られた P H A 粉体等は、農業、漁業、林業、園芸、医学、衛生品、衣料、非衣料、包装、自動車、建材、その他の分野に好適に利用する

ことができる。

請求の範囲

[請求項1] (a) ポリヒドロキシアルカン酸および分散剤を含み、かつ、pHが7以下である水性懸濁液を調製する工程、および

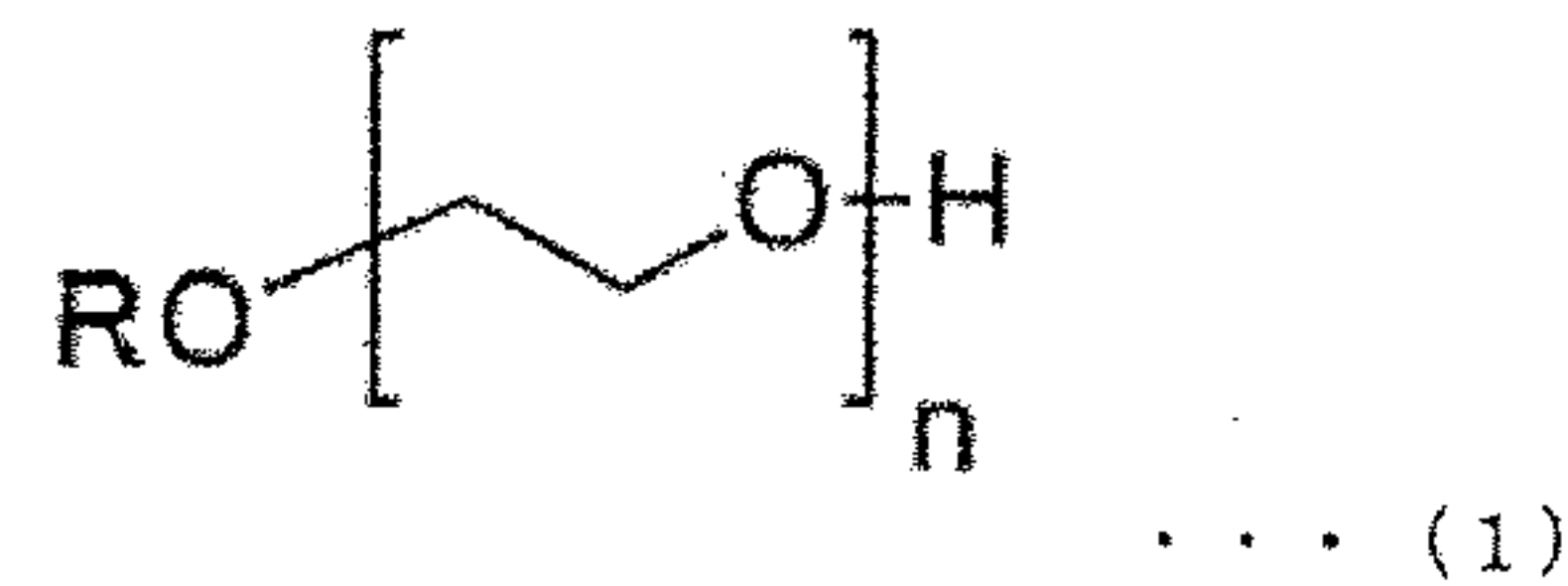
(b) 前記工程(a)で調製した水性懸濁液を噴霧乾燥する工程、を含み、

前記分散剤が、ポリ(エチレンオキサイド)(PEO)のブロックと、疎水性基とから構成され、

前記分散剤中のPEOブロックは、エチレンオキサイド(EO)の繰り返し数が20以上である、ポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

[請求項2] 前記分散剤が、下記の式(1)で示される化合物である、請求項1に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

[化1]



(式中、Rは、炭素数が1～20の炭化水素基であり、nは、20～60である。)

[請求項3] 前記工程(a)で調製する水性懸濁液におけるポリヒドロキシアルカン酸の濃度が、30重量%以上65重量%以下である、請求項1または2に記載のポリヒドロキシアルカン酸の製造方法。

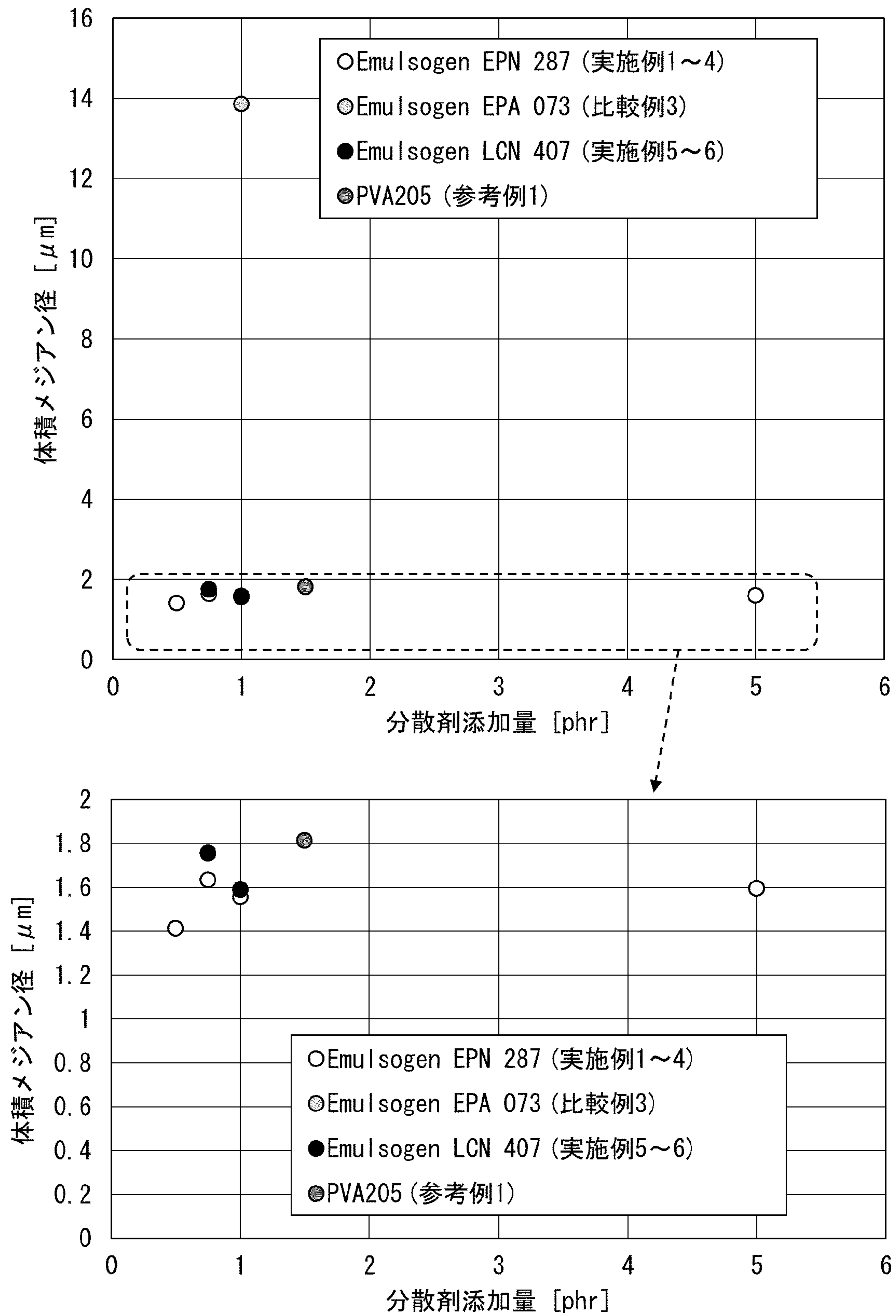
[請求項4] ポリヒドロキシアルカン酸および分散剤を含み、かつ、pHが7以下である水性懸濁液であり、前記分散剤が、ポリ(エチレンオキサイド)(PEO)のブロックと、疎水性基とから構成される水性懸濁液。

[請求項5] ポリヒドロキシアルカン酸、およびポリ(エチレンオキサイド)(PEO)のブロックと疎水性基とから構成される分散剤を含み、かつ、嵩密度が0.30～0.70kg/Lであり、メジアン粒子径が8

0～200 μm であるポリヒドロキシアルカン酸粉体。

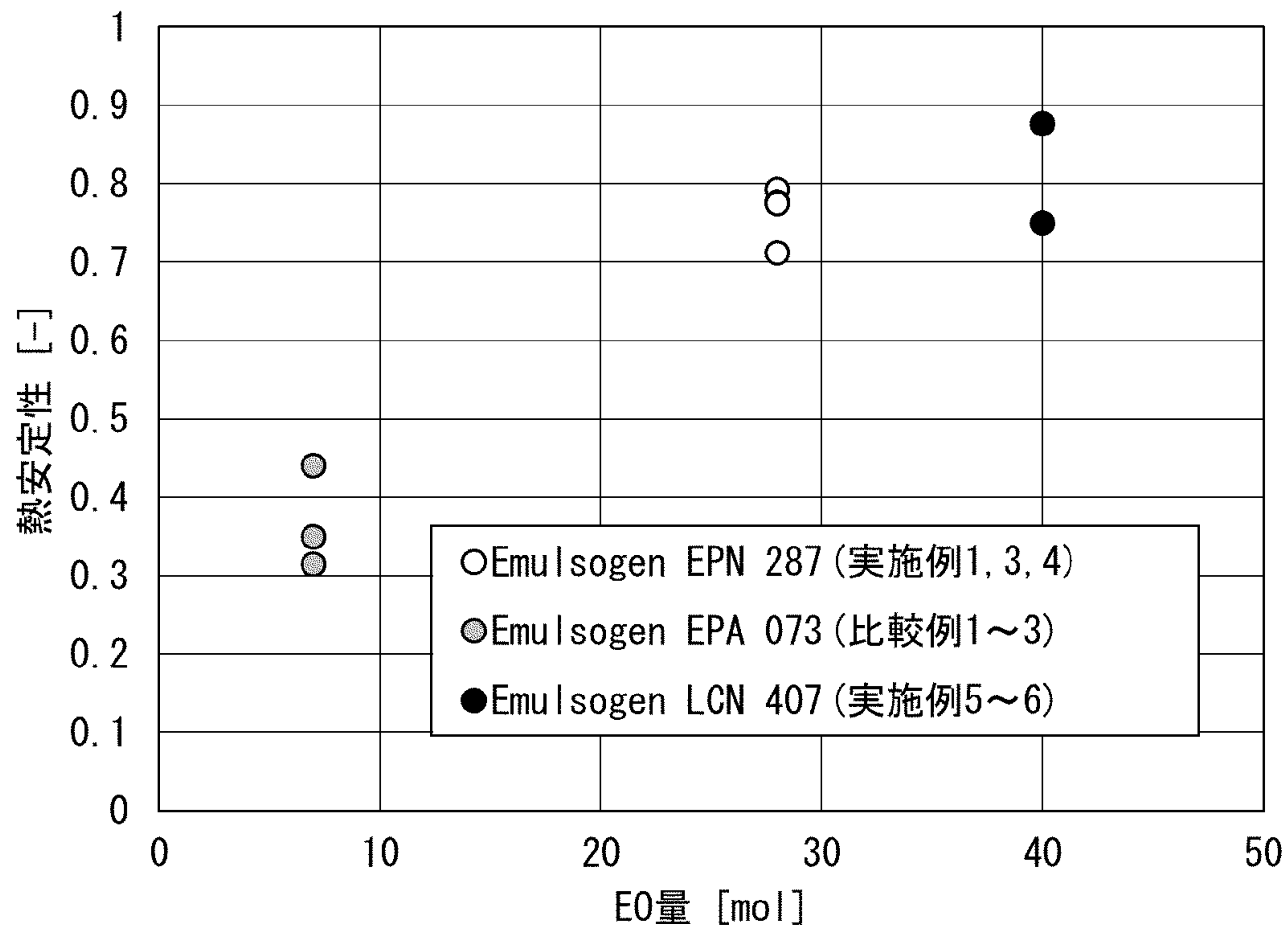
[図1]

図 1



[図2]

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/038635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/12(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C12P 7/62(2006.01)i
 FI: C08J3/12 101; C08L71/02; C12P7/62; C08L101/16; C08J3/12 CFD;
 C08L67/04 ZBP

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)
 C08J3/12; C08L67/04; C08L101/16; C08L71/02; C12P7/62

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	JP 2019-97518 A (KANEKA CORP.) 24 June 2019 (2019-06-24) entire text	1-15
A	WO 2018/117168 A1 (KANEKA CORP.) 28 June 2018 (2018-06-28) entire text	1-15
A	JP 2003-319792 A (CANON INC.) 11 November 2003 (2003-11-11) entire text	1-15
A	JP 2004-512419 A (METABOLIX, INC.) 22 April 2004 (2004-04-22) entire text	1-15
A	JP 2003-175092 A (CANON INC.) 24 June 2003 (2003-06-24) entire text	1-15
A	JP 2017-530232 A (LG HAUSYS, LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) entire text	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 December 2020 (16.12.2020)	Date of mailing of the international search report 28 December 2020 (28.12.2020)
--	---

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/JP2020/038635

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-268797 A (METABOLIX, INC.) 02 December 2010 (2010-12-02) entire text	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2020/038635
--

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-97518 A WO 2018/117168 A1	24 Jun. 2019 28 Jun. 2018	(Family: none) US 2020/0109423 A1 entire text EP 3561065 A1 CN 110062807 A	
JP 2003-319792 A	11 Nov. 2003	US 2003/0208028 A1 entire text EP 1340776 A1 CN 1440992 A KR 10-0543993 B1	
JP 2004-512419 A	22 Apr. 2004	US 2002/0068810 A1 entire text US 2006/0247390 A1 EP 1330503 A2	
JP 2003-175092 A	24 Jun. 2003	US 2003/0194443 A1 entire text EP 1275378 A2 KR 10-2003-0007089 A CN 1431041 A	
JP 2017-530232 A	12 Oct. 2017	US 2017/0291986 A1 entire text EP 3202824 A1 KR 10-2016-0038801 A CN 106715583 A KR 10-2019-0058414 A	
JP 2010-268797 A	02 Dec. 2010	US 2004/0106176 A1 entire text EP 1581619 A2 EP 2365088 A2 JP 2006-507811 A	

<p>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; C08L 67/04(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C12P 7/62(2006.01)i FI: C08J3/12 101; C08L71/02; C12P7/62; C08L101/16; C08J3/12 CFD; C08L67/04 ZBP</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J3/12; C08L67/04; C08L101/16; C08L71/02; C12P7/62</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	JP 2019-97518 A（株式会社カネカ） 24.06.2019（2019 - 06 - 24） 全文	1-5								
A	WO 2018/117168 A1（株式会社カネカ） 28.06.2018（2018 - 06 - 28） 全文	1-5								
A	JP 2003-319792 A（キヤノン株式会社） 11.11.2003（2003 - 11 - 11） 全文	1-5								
A	JP 2004-512419 A（メタボリックス・インコーポレーテッド） 22.04.2004（2004 - 04 - 22） 全文	1-5								
A	JP 2003-175092 A（キヤノン株式会社） 24.06.2003（2003 - 06 - 24） 全文	1-5								
A	JP 2017-530232 A（エルジー・ハウシス・リミテッド） 12.10.2017（2017 - 10 - 12） 全文	1-5								
<p><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。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16. 12. 2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28. 12. 2020</p>									
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>福井 弘子 4F 5814</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p>									

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	JP 2010-268797 A (メタボリックス, インコーポレイテッド) 02.12.2010 (2010 - 12 - 02) 全文	1-5

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/JP2020/038635

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-97518 A	24.06.2019	(ファミリーなし)	
WO 2018/117168 A1	28.06.2018	US 2020/0109423 A1 全文 EP 3561065 A1 CN 110062807 A	
JP 2003-319792 A	11.11.2003	US 2003/0208028 A1 全文 EP 1340776 A1 CN 1440992 A KR 10-0543993 B1	
JP 2004-512419 A	22.04.2004	US 2002/0068810 A1 全文 US 2006/0247390 A1 EP 1330503 A2	
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 2017-530232 A	12.10.2017	US 2017/0291986 A1 全文 EP 3202824 A1 KR 10-2016-0038801 A CN 106715583 A KR 10-2019-0058414 A	
JP 2010-268797 A	02.12.2010	US 2004/0106176 A1 全文 EP 1581619 A2 EP 2365088 A2 JP 2006-507811 A	