



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117242127 A

(43) 申请公布日 2023.12.15

(21) 申请号 202280030718.8

(22) 申请日 2022.04.21

(30) 优先权数据

2021-076760 2021.04.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/018379 2022.04.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/230746 JA 2022.11.03

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72) 发明人 南彻也

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 沈雪

(51) Int.Cl.

C08J 9/16 (2006.01)

权利要求书1页 说明书26页

(54) 发明名称

聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子及聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体

(57) 摘要

本发明的课题在于提供通过1次发泡处理得到的发泡倍率高的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子、以及聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体。本发明提供由包含非离子性水溶性高分子的聚(3-羟基烷酸酯)组合物形成的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子及发泡成型体。

1. 一种聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其包含聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)及非离子性的水溶性高分子(B),

相对于所述聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A) 100重量份,所述非离子性的水溶性高分子(B)的含量为0.10重量份~5.00重量份,

所述聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的闭孔率为90%以上。

2. 根据权利要求1所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,所述非离子性的水溶性高分子(B)具有疏水基团。

3. 根据权利要求1或2所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,所述非离子性的水溶性高分子(B)为生物降解性的非离子性的水溶性高分子。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,所述非离子性的水溶性高分子(B)为选自聚环氧烷、聚乙烯醇、及纤维素衍生物中的至少1种。

5. 根据权利要求4所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,

相对于所述聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A) 100重量份,所述非离子性的水溶性高分子(B)的含量为0.10重量份~1.00重量份。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,

所述聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)为选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、以及聚(3-羟基丁酸酯-共聚-4-羟基丁酸酯)中的至少1种。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,

所述聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)为具有3-羟基丁酸酯单元和共聚单体单元的共聚物,

所述共聚物中全部重复单元100摩尔%中的3HB单元与共聚单体单元的比率(3HB单元/共聚单体单元)为99/1(mol%/mol%)~85/15(mol%/mol%)。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其表观密度为20g/L~67g/L。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其高温侧热量为0.1J/g~20.0J/g。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其泡孔直径为50 $\mu$ m~500 $\mu$ m。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其凝胶分数为30重量%以上。

12. 一种聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体,其由权利要求1~11中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子形成。

13. 根据权利要求12所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体,其发泡倍率为25倍以上。

## 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子及聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体

### 技术领域

[0001] 本发明的一个实施方式涉及聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子及聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体。

### 背景技术

[0002] 来自石油的塑料每年被大量废弃,由这些大量废弃物导致的填埋处理场的不足及环境污染被作为严重的问题而提出来。另外,近年来,在海洋环境中微塑料成为很大的问题。因此,(a)在海洋、土壤等环境中、以及(b)在填埋处理场及堆肥中,通过微生物的作用而分解的生物降解性塑料备受关注。

[0003] 对于生物降解性塑料而言,以广泛应用于(a)在环境中被利用的农林水产业用材料、以及(b)使用后难以回收及再利用的食品容器、包装材料、卫生用品、垃圾袋等作为目标,正在进行开发。此外,由生物降解性塑料形成的发泡体可以期待在包装用缓冲材料、农产品箱、鱼箱、汽车部件、建筑材料、土木材料等的应用。

[0004] 在上述生物降解性塑料当中,从优异的生物降解性及碳中和的观点考虑,作为来自植物原料的塑料,聚(3-羟基烷酸酯)(以下有时称为“P3HA”)备受关注。

[0005] 一直以来,正在积极地进行与生物降解性塑料相关的技术的开发。例如,专利文献1中公开了一种树脂组合物,其是在由微生物生产的脂肪族聚酯类共聚物中以特定的比例混合聚环氧烷而成的。更具体而言,专利文献1中公开了可以通过在由微生物生产的脂肪族聚酯类共聚物中以特定的比例混合聚环氧烷而得到玻璃化转变温度低、低温下的韧性高的生物降解性树脂。

[0006] 专利文献2中公开了将由以具有生物降解性的聚(3-羟基烷酸酯)类树脂为主成分的树脂组合物形成的粒子进行发泡而成的无交联的预发泡粒子、以及使用了该预发泡粒子的模内发泡成型体。更具体而言,专利文献2中公开了通过在特定的条件下使由包含聚(3-羟基烷酸酯)类树脂和特定的甘油三酯的树脂组合物形成的粒子进行发泡而得到发泡倍率及闭孔率高的无交联的聚(3-羟基烷酸酯)类预发泡粒子及模内发泡成型体。

[0007] 专利文献3中公开了具有均匀的空孔结构的脂肪族聚酯发泡体及脂肪族聚酯多孔粒子、以及它们的制造方法。更具体而言,专利文献3中公开了通过在多元醇的存在下使脂肪族聚酯发泡,从而得到具有期望的发泡倍率、且孔隙率高、孔径的偏差小的具有生物降解性的脂肪族聚酯发泡体或脂肪族聚酯多孔粒子。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本公开专利公报日本特开2010-229407号公报

[0011] 专利文献2:日本公开专利公报日本特开2012-241166号公报

[0012] 专利文献3:国际公开第2014/136746号

## 发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 然而,上述这样的现有技术通过1次发泡处理而得到的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的发泡倍率并不足够高,从发泡倍率的观点考虑,仍有改进的余地。

[0015] 鉴于以上的情况,本发明的一个实施方式的目的提供通过1次发泡处理得到的发泡倍率高的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子、以及聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体。

[0016] 解决课题的方法

[0017] 即,本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子包含聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)及非离子性的水溶性高分子(B),

[0018] 相对于上述聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)100重量份,上述非离子性的水溶性高分子(B)的含量为0.10重量份~5.00重量份,

[0019] 上述聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的闭孔率为90%以上。

[0020] 发明的效果

[0021] 根据本发明的一个方式,能够提供通过1次发泡处理得到的发泡倍率高的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子、以及聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体。

## 具体实施方式

[0022] 以下,对本发明的一个实施方式进行说明,但本发明并不限于此。本发明并不限于以下说明的各构成,可以在权利要求书所示的范围进行各种变更。另外,将不同的实施方式或实施例中分别公开的技术手段组合而得到的实施方式或实施例也包含于本发明的技术范围。此外,通过将各实施方式中分别公开的技术手段进行组合,可以形成新的技术特征。需要说明的是,本说明书中记载的学术文献及专利文献全部作为参考文献而援引至本说明书中。另外,在本说明书中,只要没有特别说明,表示数值范围的“A~B”是指“A以上(包含A及大于A)且B以下(包含B及小于B)”。

[0023] (1. 本发明的一个实施方式的技术思想)

[0024] 专利文献1中没有记载在将脂肪族聚酯类共聚物中混合有聚环氧烷的树脂组合物制成发泡粒子时聚环氧烷对于发泡粒子的发泡倍率的效果。需要说明的是,在专利文献1所记载的技术中,公开了相对于脂肪族聚酯类共聚物100重量份使用了5.26重量份以上的聚环氧烷的实施例。但是,优选尽量减少除树脂以外的副成分,从这一点考虑,仍有改进的余地。

[0025] 专利文献2所记载的技术是与无交联的发泡粒子相关的技术。专利文献2公开了通过大量使用特定的甘油三酯、使用MFR高的聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)共聚物(PHBH)和少量的甘油三酯,从而提高发泡倍率。但是,优选尽量减少除树脂以外的副成分,从这一点考虑,仍有改进的余地。另外,使用MFR高的PHBH时,成型性差,工艺窗口变得狭窄,从这一点考虑,仍有改进的余地。另外,在专利文献2所记载的技术中使用增塑剂,在该情况下,发泡成型体的强度降低,从这一点考虑也有改进的余地。

[0026] 本发明人独立发现,在专利文献3所记载的技术中,得到的脂肪族聚酯发泡体或多孔粒子的闭孔率低,无法将它们应用于模内发泡成型等二次加工。

[0027] 本发明人等深入研究的结果发现,如果是包含特定量的非离子性的水溶性高分子

的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,则通过1次发泡处理,发泡倍率增高,因此不需要第2次发泡处理,从而完成了本发明。需要说明的是,如果不需要第2次发泡处理,则具有不仅能够简化发泡粒子的制造工序,而且能够减少发泡粒子的制造成本这样的很大的优点。

[0028] (2. 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子)

[0029] 在本说明书中,有时将“聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子”称为“发泡粒子”,有时将“本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子”称为“本发泡粒子”,有时将“聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体”称为“发泡成型体”,有时将“本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体”称为“本发泡成型体”。

[0030] 本发泡粒子是将由聚(3-羟基烷酸酯)类树脂组合物形成的聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子发泡而得到的发泡粒子。在本说明书中,有时将“聚(3-羟基烷酸酯)类树脂组合物”称为“树脂组合物”,有时将“聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子”称为“树脂粒子”。

[0031] 在本说明书中,有时将来自于X单体的重复单元称为“X单元”。重复单元也可称为结构单元。

[0032] 本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子包含聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)及非离子性的水溶性高分子(B)。相对于上述聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)100重量份,上述非离子性的水溶性高分子(B)的含量为0.10重量份~5.00重量份,聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的闭孔率为90%以上。

[0033] 本发泡粒子由于具有上述构成,因此具有能够实现高发泡倍率的优点。本发泡成型体可以通过利用公知的方法将本发泡粒子成型而制造。

[0034] (2-1. 聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A))

[0035] 本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子包含聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)作为成分。在本说明书中,有时将“聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)”称为“聚(3-羟基烷酸酯)”或“P3HA”。以下,对该成分进行说明。

[0036] P3HA是具有3-羟基烷酸酯单元作为必须的结构单元(单体单元)的聚合物。在本说明书中,有时也将“3-羟基烷酸酯”称为“3HA”。作为P3HA,具体优选为包含下述通式(1)表示的重复单元的聚合物:

[0037]  $[-CHR-CH_2-CO-O-] \cdots (1)$ 。

[0038] 通式(1)中,R表示以 $C_nH_{2n+1}$ 表示的烷基,n表示1~15的整数。作为R,可以列举例如:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基等直链或支链状的烷基。作为n,优选为1~10、更优选为1~8。

[0039] 作为P3HA,特别优选为由微生物产生的P3HA。由微生物产生的P3HA是3HA单元全部为(R)-3HA的聚[(R)-3HA]。

[0040] 对于P3HA而言,在P3HA的全部重复单元100摩尔%中,优选包含50摩尔%以上的3HA单元(特别是通式(1)的重复单元),更优选包含70摩尔%以上、进一步优选包含80摩尔%以上。另外,作为重复单元(单体单元),可以仅为3HA单元,也可以除3HA单元以外还包含来自3HA以外的单体的重复单元(例如,4-羟基烷酸酯单元等)。

[0041] 作为3HA单元的具体例,可以列举3-羟基丁酸酯单元、3-羟基戊酸酯单元及3-羟基己酸酯单元等。3-羟基丁酸酯的熔点及拉伸强度接近丙烯。因此,本发明的一个实施方式的P3HA优选包含3-羟基丁酸酯单元。在本说明书中,有时将“3-羟基丁酸酯”称为“3HB”。

[0042] 在P3HA包含2种以上重复单元的情况下,将成为除含量最多的重复单元以外的重复单元的来源的单体称为共聚单体。在本说明书中,有时也将“来自于共聚单体的重复单元”称为“共聚单体单元”。

[0043] 作为共聚单体,没有特别限定,优选为3-羟基己酸酯(以下有时称为3HH)或4-羟基丁酸酯(以下有时称为4HB)等。

[0044] P3HA优选为选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、以及聚(3-羟基丁酸酯-共聚-4-羟基丁酸酯)中的1种以上。从加工性及发泡成型体的物性等的观点考虑,其中,更优选为聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)及聚(3-羟基丁酸酯-共聚-4-羟基丁酸酯)。

[0045] 优选P3HA具有3HB单元作为必须的重复单元(结构单元)、且具有共聚单体单元。即,优选P3HA为具有3HB单元和共聚单体单元的共聚物。

[0046] 更具体而言,优选P3HA为具有3-羟基丁酸酯单元和共聚单体单元的共聚物、且共聚物中的全部重复单元100摩尔%中3HB单元与共聚单体单元的比率(3HB单元/共聚单体单元)为99/1(mol%/mol%)~85/15(mol%/mol%)。从进一步提高发泡倍率的观点考虑,共聚物中的全部重复单元100摩尔%中3HB单元与共聚单体单元的比率(3HB单元/共聚单体单元)更优选为97/3(mol%/mol%)~87/13(mol%/mol%)、进一步优选为95/5(mol%/mol%)~89/11(mol%/mol%)。

[0047] 具有这样的各单体单元的比率的P3HA可以依据本领域技术人员公知的方法、例如国际公开W02009/145164号中记载的方法而制作。P3HA中的各单体单元的比率可以通过本领域技术人员公知的方法、例如国际公开2013/147139号中记载的方法而求出。

[0048] 在本发明的一个实施方式中,P3HA的制造方法没有特别限定,可以是基于化学合成的制造方法,也可以是基于微生物的制造方法。其中,优选为基于微生物的制造方法。对于基于微生物的P3HA的制造方法,可以应用公知的方法,优选包括培养工序、纯化工序、干燥工序。

[0049] 通过培养工序培养生产P3HA的微生物的方法没有特别限定,可以使用例如国际公开第W02019/142717号中记载的方法。

[0050] 作为3HB与其它羟基烷酸酯的共聚物生产菌,具体可以列举:作为P3HB3HV及P3HB3HH生产菌的豚鼠气单胞菌(*Aeromonas caviae*)、作为P3HB4HB生产菌的真养产碱杆菌(*Alcaligenes eutrophus*)等。特别是关于P3HB3HH,更优选为通过导入P3HA合成酶组的基因而提高了P3HB3HH的生产性的真养产碱杆菌AC32株(*Alcaligenes eutrophus* AC32, FERM BP-6038)(T.Fukui, Y.Do, J.Bacteriol., 179, p4821-4830 (1997))等。在P3HA的制造方法中,可以优选使用在适当的条件下培养真养产碱杆菌AC32株等微生物并使P3HB3HH蓄积于菌体内的微生物菌体。另外,关于共聚物生产菌,除了上述以外,也可以根据想要生产的P3HA而使用导入了各种P3HA合成相关基因的基因重组微生物。另外,对于微生物(菌)的培养条件,只要根据想要生产的P3HA将包括底物的种类在内的各种培养条件最优化即可。

[0051] 通过纯化工序将利用微生物培养而得到的P3HA进行纯化的方法没有特别限定,可以应用公知的物理处理、和/或化学处理、和/或生物处理。可以优选应用例如国际公开第2010/067543号中记载的纯化方法。

[0052] 通过干燥工序将利用微生物培养、纯化而得到的P3HA进行干燥的方法没有特别限定,可以应用喷雾干燥、流化床干燥、气流干燥、旋转干燥、振动干燥、带式干燥,优选应用例如国际公开2018/070492号中记载的干燥方法。

[0053] 干燥工序可以包括:

[0054] (a) 制备包含P3HA 100重量份及后述的非离子性的水溶性高分子0.10重量份~5.00重量份的水性悬浮液A的工序、以及

[0055] (b) 将工序(a)中制备的水性悬浮液A进行喷雾干燥的工序。

[0056] 通过包括工序(a)及工序(b),可以得到相对于P3HA 100重量份包含非离子性的水溶性高分子0.10重量份~5.00重量份的P3HA。

[0057] 在本发明的P3HA的制造方法中的工序(b)中,将工序(a)中制备的水性悬浮液A进行喷雾干燥。作为喷雾干燥的方法,可以举出例如将水性悬浮液A以微细的液滴的状态供给至干燥机内,在该干燥机内使其与热风接触并进行干燥的方法。将水性悬浮液A以微细的液滴的状态供给至干燥机内的方法(雾化器)没有特别限定,可以列举使用旋转盘的方法、使用喷嘴的方法等公知的方法。干燥机内的液滴与热风的接触方式没有特别限定,可以列举并流式、逆流式、将它们组合使用的方式等。

[0058] 工序(b)中的喷雾干燥时的干燥温度只要是能够从水性悬浮液A的液滴中去除水性介质的大半的温度即可,可以干燥至目标的含水率,而且能够在尽量不发生品质变差(分子量降低、色调降低)、熔融的条件下适当设定。另外,对于干燥机内的热风的风量,也可以根据例如干燥机的尺寸等而适当设定。

[0059] 本发明的一个实施方式的P3HA制造方法可以在工序(b)之后包括使得到的P3HA进一步干燥的工序。另外,本发明的一个实施方式的P3HA制造方法可以包括其它工序(例如,向水性悬浮液A中添加各种添加物的工序等)。

[0060] 根据本发明的一个实施方式的P3HA制造方法,可以得到生产性高且热稳定性优异的干燥状态的P3HA。根据本发明的一个实施方式的P3HA制造方法,特别是能够降低干燥工序的成本(设备费用、效用)。另外,根据本发明的一个实施方式的P3HA制造方法,能够以粉体(P3HA粉体)的状态获得P3HA,因此,可以高效率地得到操作性优异的P3HA。

[0061] (2-2. 非离子性的水溶性高分子(B))

[0062] 本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子包含非离子性的水溶性高分子(B)作为成分。以下,对该成分进行说明。

[0063] 本发明中的非离子性的水溶性高分子(B)是指在溶于水时不电离而成为离子的高分子。

[0064] 本发泡粒子中的非离子性的水溶性高分子(B)的含量相对于上述的P3HA 100重量份为0.10重量份~5.00重量份、优选为0.10重量份~4.00重量份、更优选为0.10重量份~3.00重量份、更优选为0.10重量份~2.00重量份、更优选为0.10重量份~1.50重量份。需要说明的是,在这些全部数值范围内,下限值并不限定于0.10,可以为0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90或1.00。根据该构成,能够提高通过1次发泡处理得到的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的发泡倍率。另外,根据该构成,能够减少聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子中包含的非离子性的水溶性高分子(B)的含量,其结果是能够防止非离子性的水溶性高分子(B)对聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子造成的各种影响。

[0065] 对发泡粒子中的非离子性的水溶性高分子(B)含量进行定量的方法没有特别限定。发泡粒子中的非离子性的水溶性高分子(B)含量可以利用分析仪器等进行分析。发泡粒子中的非离子性的水溶性高分子(B)含量可以通过例如以下的(1)~(4)的方法而测定:(1)使发泡粒子20mg溶解在重氯仿0.8ml中;(2)向上述(1)中制备的重氯仿溶液中进一步加入作为内标的1,1,2,2-四氯乙烷20mg;(3)对于(a)使任意的量(例如10mg)的非离子性的水溶性高分子(B)(标准品)和1,1,2,2-四氯乙烷20mg溶解于重氯仿0.8ml而制备的重氯仿溶液、以及(b)上述(2)中制备的重氯仿溶液,分别通过<sup>1</sup>H-NMR测定来自于这些重氯仿溶液中包含的非离子性的水溶性高分子(B)的NMR图谱;(4)参照包含非离子性的水溶性高分子(B)(标准品)的重氯仿溶液的测定结果,并且基于根据得到的两个NMR图谱计算出的来自于非离子性的水溶性高分子(B)的信号强度比,对发泡粒子中的非离子性的水溶性高分子(B)量进行定量。有时也将该方法称为分液法。

[0066] 需要说明的是,使用交联剂得到的发泡粒子(一部分可以具有交联的结构发泡粒子)有时不会完全溶解于有机溶剂。也将使用交联剂得到的发泡粒子称为“发泡粒子X”。对于发泡粒子X中的非离子性的水溶性高分子(B)含量,将除了未使用交联剂以外在与发泡粒子X的制造方法完全相同的条件下得到的发泡粒子(以下有时也称为“发泡粒子Y”)作为试样,将通过上述的分液法进行测定而得到的发泡粒子Y中的非离子性的水溶性高分子(B)含量视为发泡粒子X中的非离子性的水溶性高分子(B)含量。

[0067] 非离子性的水溶性高分子(B)具有亲水基团。非离子性的水溶性高分子(B)优选进一步具有疏水基团。非离子性的水溶性高分子(B)由于具有亲水基团,因此,根据该非离子性的水溶性高分子(B),具有能够提高发泡倍率的优点。另一方面,如果是具有疏水基团的非离子性的水溶性高分子(B),则具有能够抑制从树脂粒子、发泡粒子渗出的优点。根据该构成,从发泡倍率的提高、与P3HA的相容性的观点考虑是优选的。

[0068] 作为上述亲水基团,没有限定,可以列举:氧乙烷基、羟基、羧基、醚基等。从容易取得亲水性与疏水性的平衡的观点考虑,其中,优选为氧乙烷基、羟基。作为上述疏水基团,没有限定,可以列举:直链烷基、支链烷基、氧丙烷基、氟烷基、烷基硅氧烷基等。从容易取得亲水性与疏水性的平衡的观点考虑,其中,优选为直链烷基、支链烷基、氧丙烷基。

[0069] 非离子性的水溶性高分子(B)可以列举:亲水性嵌段与疏水性嵌段的组合、亲水性的主链与疏水性的侧链的组合、疏水性的主链与亲水性的侧链的组合。

[0070] 非离子性的水溶性高分子(B)优选为生物降解性的物质。根据该构成,由于得到的P3HA类发泡粒子及P3HA类发泡成型体具有生物降解性,因此是优选的。需要说明的是,具有生物降解性的物质是指依据OECD TG301具有生物降解性的物质。

[0071] 作为上述生物降解性的非离子性的水溶性高分子(B),没有限定,可以列举:天然高分子、半合成高分子、合成高分子。具体而言,作为天然高分子,可以列举:淀粉、瓜尔豆胶、卡拉胶黄原胶等。作为半合成高分子,可以列举:纤维素衍生物、淀粉衍生物等。作为合成高分子,可以列举:聚环氧烷、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、聚N-乙烯基乙酰胺等。从容易取得亲水性与疏水性的平衡的观点考虑,其中,优选为淀粉衍生物、纤维素衍生物、聚乙烯醇、聚环氧烷。

[0072] 非离子性的水溶性高分子(B)优选为选自聚环氧烷、聚乙烯醇及纤维素衍生物中的至少1种。此时,非离子性的水溶性高分子(B)的含量相对于P3HA 100重量份优选为0.10

重量份~1.00重量份。需要说明的是,在该数值范围内,下限值并不限定于0.10,可以为0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80或0.90。根据该构成,可以进一步提高通过1次发泡处理得到的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的发泡倍率。另外,根据该构成,可以进一步减少聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子中包含的非离子性的水溶性高分子(B)的含量,其结果是能够进一步防止非离子性的水溶性高分子(B)对聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子造成各种影响。

[0073] 作为上述聚环氧烷,没有特别限定,例如,可以使用市售品。作为市售品,可以列举例如:Pluronic 10400(BASF公司制)、Pluronic 10500(BASF公司制)、Genapol PF80(Clariant公司制)、UNILUBE DP60-600B(日油株式会社制)、UNILUBE DP60-950B(日油株式会社制)、PLONON 208(日油株式会社制)、EPAN U105(第一工业制药株式会社制)、EPAN U108(第一工业制药株式会社制)、EPAN 750(第一工业制药株式会社制)、Emulsogen EPN 287(CLARIANT公司制)、Emulsogen LCN 407(CLARIANT公司制)、NOIGEN TDS(第一工业制药株式会社制)、DKS NL(第一工业制药株式会社制)、NO IGEN SD(第一工业制药株式会社制)等。

[0074] 作为上述聚乙烯醇,没有特别限定,例如,可以使用市售品。作为市售品,可以列举例如:Kuraray Poval PVA-205(可乐丽株式会社制)、Kuraray Poval PVA-217(可乐丽株式会社制)、Kuraray Poval PVA-224(可乐丽株式会社制)、EXCEVAL RS-1713(可乐丽株式会社制)、EXCEVAL RS-1717(可乐丽株式会社制)、GOHSENOL GH-22(三菱化学株式会社制)、GOHSENOL GH-20R(三菱化学株式会社制)、GOHSENOL GH-17R(三菱化学株式会社制)、GOHSENOL GM-14R(三菱化学株式会社制)、GOHSENOL GL-05(三菱化学株式会社制)、GOHSENOL GL-03(三菱化学株式会社制)、GOHSENOL KH-20(三菱化学株式会社制)、GOHSENOL KH-17(三菱化学株式会社制)、GO HSENOL KL-05(三菱化学株式会社制)、GOHSENOL KL-03(三菱化学株式会社制)、GOHSENOL NK-05R(三菱化学株式会社制)等。

[0075] 作为上述纤维素衍生物,没有特别限定,例如,可以使用市售品。作为市售品,可以列举例如:METOLOSE MCE-100(信越化学工业株式会社制)、METOLOSE MCE-400(信越化学工业株式会社制)、METOLOSE MCE-4000(信越化学工业株式会社制)、METOLOSE SFE-400(信越化学工业株式会社制)、METOLOSE SFE-4000(信越化学工业株式会社制)、METOLOSE SE-50(信越化学工业株式会社制)、METOLOSE NE-100(信越化学工业株式会社制)等。

[0076] (2-3. 添加剂)

[0077] 本发泡粒子可以进一步包含除聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)及非离子性的水溶性高分子(B)以外的添加剂(其它添加剂)。作为其它添加剂,可以根据目的而使用例如结晶成核剂、气泡调整剂、润滑剂、增塑剂、防静电剂、阻燃剂、导电剂、绝热剂、交联剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、着色剂、无机填充剂、有机填充剂、水解抑制剂等。作为其它添加剂,特别优选为具有生物降解性的添加剂。

[0078] 作为结晶成核剂,可以列举例如:季戊四醇、乳酸、阿斯巴甜、氰尿酸、甘氨酸、苯基磷酸锌、氮化硼等。可以单独使用1种这些结晶成核剂,也可以混合使用2种以上。另外,在混合使用2种以上结晶成核剂的情况下,可以根据目的而适当调整混合比率。

[0079] 发泡粒子中的结晶成核剂的含量没有特别限定。结晶成核剂的含量相对于聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)100重量份优选为例如5.0重量份以下、更优选为3.0重量份以下、进

一步优选为1.5重量份以下。聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)中的结晶成核剂的含量的下限没有特别限定,例如,相对于聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)100重量份,可以为0.1重量份以上。

[0080] 作为气泡调整剂,可以列举例如:滑石、二氧化硅、硅酸钙、碳酸钙、氧化铝、氧化钛、硅藻土、粘土、碳酸氢钠、氧化铝、硫酸钡、氧化铝、膨润土等。在这些气泡调整剂中,从在P3HA中的分散性特别优异的观点考虑,优选为滑石。另外,可以单独使用1种这些气泡调整剂,也可以混合使用2种以上。另外,在混合使用2种以上气泡调整剂的情况下,可以根据目的而适当调整混合比率。

[0081] 本发泡粒子中的气泡调整剂的含量没有特别限定,相对于聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)100重量份,优选为0.01重量份~1.00重量份、更优选为0.03重量份~0.50重量份、进一步优选为0.05重量份~0.30重量份。

[0082] 作为增塑剂,可以列举例如:甘油二乙酰单月桂酸酯等甘油酯类化合物、乙酰柠檬酸三丁酯等柠檬酸酯类化合物、癸二酸二丁酯等癸二酸酯类化合物、己二酸酯类化合物、聚酯酯类化合物、苯甲酸酯类化合物、邻苯二甲酸酯类化合物、异山梨醇酯类化合物、聚己内酯类化合物、己二酸苄基甲基二乙二醇酯等二元酸酯类化合物等。其中,从对P3HA的增塑效果优异的观点考虑,优选为甘油酯类化合物、柠檬酸酯类化合物、癸二酸酯类化合物及二元酸酯类化合物。可以单独使用1种这些增塑剂,也可以混合使用2种以上。另外,在混合使用2种以上增塑剂的情况下,可以根据目的而适当调整混合比率。

[0083] 本发泡粒子中的增塑剂的含量没有特别限定,相对于聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)100重量份,优选为1重量份~20重量份、更优选为2重量份~15重量份、进一步优选为3重量份~10重量份。

[0084] 本发泡粒子可以包含具有异氰酸酯基的化合物(以下有时称为异氰酸酯化合物)。但是,异氰酸酯化合物有时具有毒性。另外,在发泡粒子包含异氰酸酯化合物的情况下,有时得到的发泡粒子及发泡成型体会变成黄色。

[0085] 因此,作为本发泡粒子中的异氰酸酯化合物的含量,相对于聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)100重量份,优选为小于3.0重量份、更优选为小于1.0重量份、进一步优选为小于0.1重量份。最优选本发泡粒子不含异氰酸酯化合物。

[0086] 作为异氰酸酯化合物,例如,可以使用1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物。作为异氰酸酯化合物的具体种类,可以列举:芳香族类异氰酸酯化合物、脂环族类异氰酸酯化合物、脂肪族类异氰酸酯化合物等。例如,作为(a)芳香族异氰酸酯化合物,可以列举以甲苯、二苯基甲烷、萘、联甲苯胺、二甲苯和/或三苯基甲烷作为骨架的异氰酸酯化合物。作为(b)脂环族异氰酸酯化合物,可以举出以异佛尔酮和/或氢化二苯基甲烷作为骨架的异氰酸酯化合物。作为(c)脂肪族异氰酸酯化合物,可以举出以六亚甲基和/或赖氨酸作为骨架的异氰酸酯化合物等。此外,也可以使用将2种以上这些异氰酸酯化合物组合而得到的混合物。在使用异氰酸酯化合物的情况下,从通用性、处理性、耐候性等方面出发,优选使用以甲苯和/或二苯基甲烷作为骨架的异氰酸酯化合物,特别优选使用以二苯基甲烷作为骨架的异氰酸酯化合物(多异氰酸酯)。

[0087] 作为润滑剂,可以列举例如:山嵛酸酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸酰胺、棕榈酸酰胺、N-硬脂基山嵛酸酰胺、N-硬脂基芥酸酰胺、乙撑双硬脂酸酰胺、乙撑双油酸酰胺、乙撑双芥酸酰胺、乙撑双月桂酸酰胺、乙撑双癸酸酰胺、对苯撑双硬脂酸酰胺、乙二胺、硬脂酸

及癸二酸的缩聚物等。其中,从对P3HA的润滑剂效果特别优异的观点考虑,优选为山嵛酸酰胺和芥酸酰胺。润滑剂的用量没有特别限定,相对于P3HA 100重量份,优选为0.01重量份~5.00重量份、更优选为0.05重量份~3.00重量份、进一步优选为0.10重量份~1.50重量份。另外,润滑剂不仅为1种,可以混合2种以上,可以根据目的而适宜调整混合比率。

[0088] 作为防静电剂,可以举出例如椰子油脂肪酸二乙醇酰胺等。本发泡粒子中的防静电剂的含量没有特别限定。

[0089] (2-4. 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的物性)

[0090] (表观密度)

[0091] 本发泡粒子的表观密度没有限定,优选为20g/L~67g/L、更优选为25g/L~65g/L、进一步优选为30g/L~63g/L。根据该构成,可以得到取得了机械强度与轻质性的平衡的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体。需要说明的是,表观密度的测定只要按照后述的实施例中记载的测定方法进行即可。

[0092] (发泡倍率)

[0093] 本发泡粒子的发泡倍率没有限定,优选为18倍以上、更优选为19倍以上、进一步优选为20倍以上、更进一步优选为21倍以上、更优选为22倍以上、进一步优选为23倍以上。本发泡粒子的发泡倍率的上限值没有限定,可以为例如50倍、40倍、30倍、25倍或23倍。根据该构成,可以得到取得了机械强度与轻质性的平衡的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体。需要说明的是,发泡倍率的测定只要按照后述的实施例中记载的测定方法进行即可。

[0094] (高温侧热量)

[0095] 本发泡粒子的高温侧热量没有限定,优选为0.1J/g~20.0J/g、更优选为0.3J/g~18.0J/g、进一步优选为0.5J/g~15.0J/g。根据该构成,能够在发泡工序中得到的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子不彼此粘附的情况下制成模内发泡成型性优异的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子。需要说明的是,高温侧热量的测定只要按照后述的实施例中记载的测定方法进行即可。

[0096] (泡孔直径)

[0097] 本发泡粒子的泡孔直径没有限定,优选为50 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ 、更优选为100 $\mu\text{m}$ ~450 $\mu\text{m}$ 、更优选为150 $\mu\text{m}$ ~400 $\mu\text{m}$ 、更优选为200 $\mu\text{m}$ ~350 $\mu\text{m}$ 、更优选为220 $\mu\text{m}$ ~300 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为240 $\mu\text{m}$ ~280 $\mu\text{m}$ 、特别优选为245 $\mu\text{m}$ ~270 $\mu\text{m}$ 。根据该构成,能够制成模内发泡成型性优异的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子。需要说明的是,泡孔直径的测定只要按照后述的实施例中记载的测定方法进行即可。

[0098] (凝胶分数)

[0099] 本发泡粒子的凝胶分数没有限定,优选为30重量%以上、更优选为40重量%以上、进一步优选为50重量%以上。本发泡粒子的凝胶分数的上限值没有限定,可以为例如90重量%、80重量%或75重量%。根据该构成,在进行模内发泡成型时,具有能够提供良好的发泡成型体的工艺窗口扩大的优点。需要说明的是,凝胶分数的测定只要按照后述的实施例中记载的测定方法进行即可。

[0100] (闭孔率)

[0101] 本发泡粒子的闭孔率为90%以上,更优选为91%以上、更优选为92%以上、更优选为93%以上、更优选为94%以上、更优选为95%以上、更优选为96%以上、更优选为97%以

上、进一步优选为98%以上。本发泡粒子的闭孔率的上限值没有限定,可以为例如100%、99%、98%或97%。根据该构成,能够制成模内发泡成型性优异的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子。需要说明的是,闭孔率的测定只要按照后述的实施例中记载的测定方法进行即可。

[0102] (3. 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的制造方法)

[0103] 作为聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的制造方法,没有特别限定,可以使用公知的方法(例如,国际公开编号2019/146555号中记载的方法)。在本说明书中,有时将“聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的制造方法”称为“制造方法”,有时将“本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的制造方法”称为“本制造方法”。

[0104] 作为本制造方法的具体方式,可以举出例如依次包括对于树脂粒子进行调整的树脂粒子制备工序和使该树脂粒子发泡的发泡工序的制造方法,但并不限定于这样的制造方法。

[0105] (3-1. 树脂粒子制备工序)

[0106] 本制造方法优选在发泡工序之前包括树脂粒子制备工序,所述树脂粒子制备工序制备(a)包含P3HA 100重量份和非离子性的水溶性高分子0.10重量份~5.00重量份的树脂粒子、或者(b)由P3HA 100重量份和非离子性的水溶性高分子0.10重量份~5.00重量份构成的树脂粒子。树脂粒子制备工序可以认为是将树脂成型为容易用于发泡的形状的工序。作为树脂粒子制备工序的方式,只要能够得到树脂粒子即可,没有特别限定。

[0107] 树脂粒子制备工序优选包括:

[0108] (a) 将包含P3HA 100重量份和非离子性的水溶性高分子0.10重量份~5.00重量份的树脂组合物进行熔融混炼的熔融混炼工序;以及

[0109] (b) 将经熔融混炼后的树脂组合物成型为容易用于发泡的形状的粒子成型工序。

[0110] 作为熔融混炼工序的方式,只要能够得到经熔融混炼后的树脂组合物即可,没有特别限定。作为熔融混炼工序的具体例,可以举出例如以下(a1)及(a2)的方法:

[0111] (a1) 将P3HA 100重量份、非离子性的水溶性高分子0.10重量份~5.00重量份、以及根据需要加入的其它添加剂用混合装置等进行混合或共混,制备树脂组合物。然后,将该树脂组合物供给至熔融混炼装置,进行熔融混炼的方法;

[0112] (a2) 将P3HA 100重量份、非离子性的水溶性高分子0.10重量份~5.00重量份、以及根据需要加入的其它添加剂供给至熔融混炼装置,在熔融混炼装置内制备(完成)树脂组合物,并且对该树脂组合物进行熔融混炼的方法。

[0113] 在上述(a1)的方法中,将P3HA 100重量份、非离子性的水溶性高分子0.10重量份~5.00重量份、以及根据需要加入的其它添加剂进行混合或共混(干式共混)的顺序没有特别限定。在上述(a2)的方法中,将P3HA 100重量份、非离子性的水溶性高分子0.10重量份~5.00重量份、以及根据需要加入的其它添加剂供给至熔融混炼装置的顺序没有特别限定。

[0114] 在上述(a1)的方法中,作为混合装置,没有特别限定,可以列举:带式搅拌机、快速搅拌机、转鼓搅拌机、超级搅拌机等。

[0115] 在上述(a1)及(a2)的方法中,作为熔融混炼装置,没有特别限定,可以列举:挤出机、捏合机、班伯里密炼机及辊筒等。从生产性和便利性优异的方面出发,作为熔融混炼装置,优选为挤出机,进一步优选为双螺杆挤出机。

[0116] 在上述(a1)的方法中,用于混合或共混的非离子性的水溶性高分子及其它添加剂

的用量为得到的树脂粒子中的非离子性的水溶性高分子及其它添加剂的含量。另外,在上述(a2)的方法中,被供给至熔融混炼装置的非离子性的水溶性高分子及其它添加剂的供给量为得到的树脂粒子中的非离子性的水溶性高分子及其它添加剂的含量。因此,对于非离子性的水溶性高分子及其它添加剂的上述用量及上述供给量,援引上述的(非离子性的水溶性高分子)一项及(其它添加剂)一项的记载。需要说明的是,在本发明的一个实施方式的熔融混炼工序中,所使用的P3HA可以已经包含非离子性的水溶性高分子。在所使用的P3HA已经包含非离子性的水溶性高分子的情况下,可以在熔融混炼工序中不使用非离子性的水溶性高分子。另外,P3HA所包含的非离子性的高分子的含量与熔融混炼工序中的非离子性的水溶性高分子的用量的合计量为得到的树脂粒子中的非离子性的水溶性高分子的含量。另外,不需要在树脂粒子制备工序中使用本制造方法所使用的全部其它添加剂。换言之,可以在树脂粒子制备工序中使用本制造方法所使用的全部其它添加剂或一部分(例如交联剂及增塑剂等)、即可以不使其包含于树脂粒子,而在后述的分散工序中添加于分散液中。

[0117] 在熔融混炼工序中,由于将树脂组合物熔融混炼时的温度取决于P3HA的物性(熔点、重均分子量等)及使用的添加剂的种类等,因此无法一概而论地限定。关于将树脂组合物熔融混炼时的温度,例如,优选将从模头的喷嘴喷出的经熔融混炼后的树脂组合物的温度(以下有时称为组合物温度)设为 $150^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选设为 $160^{\circ}\text{C} \sim 195^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选设为 $170^{\circ}\text{C} \sim 190^{\circ}\text{C}$ 。在组合物温度为 $150^{\circ}\text{C}$ 以上的情况下,没有树脂组合物熔融混炼不足的隐患。另一方面,在组合物温度为 $200^{\circ}\text{C}$ 以下的情况下,没有P3HA发生热分解的隐患。

[0118] 作为粒子成型工序的方式,只要能够将经熔融混炼后的树脂组合物成型为期望的形状即可,没有特别限定。通过使用具备模头及切断装置的熔融混炼装置作为上述熔融混炼装置,在粒子成型工序中,可以将经熔融混炼后的树脂组合物容易地成型为期望的形状。具体而言,将经熔融混炼后的树脂组合物从熔融混炼装置所具备的模头的喷嘴喷出,并在喷出的同时或喷出后利用切断装置将树脂组合物切断,从而能够成型为期望的形状。作为得到的树脂粒子的形状,没有特别限定,从容易用于发泡的方面出发,优选为圆柱状、椭圆柱状、球状、立方体状、长方体状等。

[0119] 在粒子成型工序中,可以将从模头的喷嘴喷出的树脂组合物冷却。在将从模头的喷嘴喷出的树脂组合物冷却的情况下,只要在树脂组合物的冷却的同时或冷却后利用切断装置将树脂组合物切断即可。

[0120] 在粒子成型工序中,将从模头的喷嘴喷出的树脂组合物冷却时,被冷却的树脂组合物所显示的温度(以下有时称为冷却温度)没有特别限定。冷却温度优选为 $20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $30^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选为 $40^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。根据该构成,经熔融混炼后的树脂组合物的结晶化足够快,因此具有树脂粒子的生产性变得良好的优点。

[0121] 树脂粒子的熔体流动速率(MFR)没有特别限定,优选为 $1\text{g}/10\text{min} \sim 20\text{g}/\text{min}$ 、更优选为 $1\text{g}/10\text{min} \sim 17\text{g}/\text{min}$ 、进一步优选为 $1\text{g}/\text{min} \sim 15\text{g}/\text{min}$ 。根据该构成,能够得到发泡倍率高、且闭孔率高的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子。需要说明的是,树脂粒子的熔体流动速率的测定只要按照后述的实施例中记载的测定方法进行即可。

[0122] (3-2.发泡工序)

[0123] 作为本制造方法中的发泡工序的方式,只要能够使树脂粒子发泡即可,没有特别限定。在本发明的一个实施方式中,发泡工序可以包括将树脂粒子分散在水性分散介质中

的分散工序。分散工序的具体方式没有特别限定,分散工序例如为使树脂粒子、水性分散介质、交联剂、发泡剂、根据需要加入的分散剂、交联助剂、分散助剂和/或增塑剂分散于容器中的工序。发泡工序优选在分散工序之后包括如下工序作为分散工序以外的工序:

[0124] (a) 将容器内温度升温至一定温度、且将容器内压力升压至一定压力的升温-升压工序;

[0125] (b) 以一定温度且一定压力保持容器内温度及压力的保持工序;以及

[0126] (c) 释放容器的一端,将容器内的分散液放出至比发泡压力(即,容器内压力)低压的区域(空间)的放出工序。

[0127] (分散工序)

[0128] 分散工序可以认为是例如制备在水性分散介质中分散有树脂粒子、交联剂、发泡剂、以及根据需要加入的分散剂、交联助剂、分散助剂、增塑剂的分散液的工序。需要说明的是,在分散液中,(a) 交联剂及交联助剂通过与树脂粒子中的P3HA的反应而被消耗,可以不存在,(b) 发泡剂及增塑剂被含浸于树脂粒子中,可以不以分散的状态存在。

[0129] 作为容器,没有特别限定,优选为能够耐受后述的发泡温度及发泡压力的容器,例如优选为耐压容器。

[0130] 作为水性分散介质,只要能够将树脂粒子、交联剂、发泡剂等均匀地分散即可,没有特别限定。作为水性分散介质,也可以使用例如自来水和/或工业用水。从能够稳定地生产发泡粒子的观点考虑,作为水性分散介质,优选使用RO水(通过反渗透膜法纯化后的水)、蒸馏水、去离子水(通过离子交换树脂纯化后的水)等纯水及超纯水等。

[0131] 水性分散介质的用量没有特别限定,相对于树脂粒子100重量份,优选为100重量份~1000重量份。

[0132] 在本制造方法中,优选使用交联剂。通过使用交联剂,得到的发泡粒子中的P3HA成为具有交联结构的P3HA。由于在发泡工序中树脂粒子中的P3HA的交联反应也进行,因此发泡工序也可称为交联工序。

[0133] 作为交联剂,只要能够使P3HA交联即可,没有特别限定。作为交联剂,优选为有机过氧化物。换言之,聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子优选通过有机过氧化物进行了交联而成。有机过氧化物(a)可以在树脂粒子制备工序中使用,(b)可以在分散工序中使用,(c)可以在树脂粒子制备工序及分散工序中使用。更具体而言,为了使有机过氧化物与P3HA进行反应,(a)可以在树脂粒子制备工序中将有机过氧化物与P3HA进行熔融混炼,(b)可以在分散工序中使树脂粒子和有机过氧化物分散于水性分散介质中,(c)可以将有机过氧化物和P3HA进行熔融混炼,并且进一步使树脂粒子和有机过氧化物分散于水性分散介质中。在分散工序中,通过使树脂粒子制备工序中制造的树脂粒子和有机过氧化物分散于水性分散介质中,能够使有机过氧化物含浸于该树脂粒子并进行反应。从这样的理由出发,在本发泡粒子的制造方法中,作为交联剂,优选为有机过氧化物。需要说明的是,在使用有机过氧化物作为交联剂的情况下,通过P3HA的分子链彼此直接(不经由来自于交联剂的结构)键合而形成交联结构。

[0134] 虽然取决于使用的P3HA的种类等,但作为用作交联剂的有机过氧化物,优选为1小时半衰期温度为90℃~160℃的有机过氧化物,更优选为1小时半衰期温度为115℃~125℃的有机过氧化物。作为这样的有机过氧化物,具体可以列举:过氧化苯甲酰(1小时半衰期温

度:92℃)、过氧化2-乙基己基碳酸叔丁酯(1小时半衰期温度:121℃)、过氧化异丙基碳酸叔丁酯(1小时半衰期温度:118℃)、过氧化2-乙基己基碳酸叔戊酯(1小时半衰期温度:117℃)、过氧化异丙基碳酸叔戊酯(1小时半衰期温度:115℃)、过氧化异丁酸叔丁酯(1小时半衰期温度:93℃)、过氧化2-乙基己酸叔丁酯(1小时半衰期温度:95℃)、过氧化异壬酸叔丁酯(1小时半衰期温度:123℃)、过氧化乙酸叔丁酯(1小时半衰期温度:123℃)、过氧化二苯甲酸叔丁酯(1小时半衰期温度:125℃)、过氧化异丁酸叔戊酯(1小时半衰期温度:93℃)、过氧化2-乙基己基己酸叔戊酯(1小时半衰期温度:92℃)、过氧化异壬酸叔戊酯(1小时半衰期温度:114℃)、过氧化乙酸叔戊酯(1小时半衰期温度:120℃)、过氧化苯甲酸叔戊酯(1小时半衰期温度:122℃)、过氧化二异丙苯(1小时半衰期温度:137℃)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷(1小时半衰期温度:140℃)、过氧化二叔丁基(1小时半衰期温度:149℃)等。在使用1小时半衰期温度为90℃以上的有机过氧化物的情况下,具有存在可得到期望的凝胶分数的发泡粒子的倾向这样的优点。另一方面,在使用1小时半衰期温度为160℃以下的有机过氧化物的情况下,具有不存在未反应的交联剂残留在最终产物中的隐患这样的优点。

[0135] 交联剂的用量没有特别限定,相对于树脂粒子100重量份,优选为0.1重量份~5.0重量份、更优选为0.3重量份~3.0重量份、进一步优选为0.5重量份~2.5重量份。在交联剂的用量相对于树脂粒子100重量份为0.1重量份以上的情况下,(a)能够使得到的发泡粒子充分交联,并且(b)得到的发泡粒子的闭孔率增高,可以得到良好的发泡成型体。另一方面,在交联剂的用量相对于树脂粒子100重量份为5.0重量份以下的情况下,可以获得与交联剂的添加量相应的效果,因此没有在经济上产生浪费的隐患。交联剂的用量与发泡粒子的凝胶分数具有正相关关系,对发泡粒子的凝胶分数的值影响很大。因此,优选考虑得到的发泡粒子的凝胶分数而严格的设定交联剂的用量。在本发明的一个实施方式的分散工序中,有时使用的树脂粒子已经包含交联剂。在该情况下,树脂粒子在分散工序前已经包含的交联剂的量与分散工序中使用的交联剂的量的合计量优选满足上述的范围。

[0136] 作为发泡剂,可以列举:氮、二氧化碳、空气等无机气体;丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷等碳原子数3~5的饱和烃;二甲醚、二乙醚及甲乙醚等醚;一氯甲烷、二氯甲烷、二氯二氟乙烷等卤代烃;水等。作为发泡剂,可以使用选自上述的无机气体、碳原子数3~5的饱和烃、醚、卤代烃及水中的至少1种以上。其中,从环境负担、发泡能力的观点考虑,作为发泡剂,优选使用氮或二氧化碳。可以单独使用1种这些发泡剂,也可以混合使用2种以上。另外,在混合使用2种以上发泡剂的情况下,可以根据目的而适当调整混合比率。

[0137] 发泡剂的用量没有特别限定,相对于树脂粒子100重量份,优选为2重量份~10000重量份、更优选为5重量份~5000重量份、进一步优选为10重量份~1000重量份。在发泡剂的用量相对于树脂粒子100重量份为2重量份以上的情况下,能够得到发泡倍率高的发泡粒子。另一方面,在发泡剂的用量相对于树脂粒子100重量份为10000重量份以下的情况下,可以获得与发泡剂的用量相应的效果,因此不会产生经济上的浪费。

[0138] 在本制造方法中,优选使用分散剂。通过使用分散剂,能够抑制树脂粒子彼此的相互粘附(有时称为粘连),具有可以稳定地制造发泡粒子的优点。作为分散剂,可以列举例如:磷酸三钙、三碱式磷酸镁、碱式碳酸镁、碳酸钙、硫酸钡、高岭土、滑石、粘土、氧化铝、氧化钛、氢氧化铝等无机物。可以单独使用1种这些分散剂,也可以混合使用2种以上。另外,在

混合使用2种以上分散剂的情况下,可以根据目的而适当调整混合比率。

[0139] 分散剂的用量没有特别限定,相对于树脂粒子100重量份,优选为0.1重量份~3.0重量份、更优选为0.5重量份~1.5重量份。

[0140] 在本制造方法中,为了提高P3HA的交联效率,可以使用交联助剂。作为交联助剂,可以举出例如在分子内具有至少1个不饱和键的化合物。作为交联助剂,在该化合物中,特别优选为烯丙基酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、二乙烯基化合物等。可以单独使用1种这些交联助剂,也可以混合使用2种以上。另外,在混合使用2种以上交联助剂的情况下,可以根据目的而适当调整混合比率。

[0141] 交联助剂的用量没有特别限定,相对于树脂粒子100重量份,优选为0.01重量份~3.00重量份、更优选为0.03重量份~1.50重量份、进一步优选为0.05重量份~1.00重量份。在交联助剂的用量相对于树脂粒子100重量份为0.01重量份以上时,作为交联助剂可发挥充分的效果。

[0142] 在分散工序中,使交联剂和根据需要加入的交联助剂含浸于树脂粒子并使其反应时,为了提高P3HA的交联效率,优选降低容器内的氧浓度及分散液中的溶解氧量。作为降低容器内的氧浓度及分散液中的溶解氧量的方法,可以列举:用二氧化碳及氮等无机气体置换容器内的气体及分散液中溶解的气体、以及将容器内的气体抽真空。

[0143] 在本制造方法中,为了提高树脂粒子彼此的相互粘附抑制效果,可以使用分散助剂。作为分散助剂,可以列举例如:烷烃磺酸钠、烷基苯磺酸钠、 $\alpha$ -烯基磺酸钠等阴离子表面活性剂。可以单独使用1种这些分散助剂,也可以混合使用2种以上。另外,在混合使用2种以上分散助剂的情况下,可以根据目的而适当调整混合比率。

[0144] 分散助剂的用量没有特别限定,相对于树脂粒子100重量份,优选为0.001重量份~0.500重量份、更优选为0.010重量份~0.200重量份。为了进一步提高树脂粒子彼此的相互粘附抑制效果,优选组合使用上述分散剂和该分散助剂。

[0145] 在本制造方法中,可以使用增塑剂。通过使用增塑剂,能够得到发泡倍率高、具有柔软性的发泡粒子。

[0146] 作为本制造方法中使用的增塑剂、或优选使用的增塑剂,可以举出上述(2.聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子)的(添加剂)一项中记载的增塑剂。

[0147] 增塑剂的用量没有特别限定,相对于树脂粒子100重量份,优选为大于0重量份且20重量份以下、更优选为1重量份~15重量份、进一步优选为1重量份~10重量份。在本发明的一个实施方式的分散工序中,使用的树脂粒子可以已经包含增塑剂。在使用的树脂粒子已经包含增塑剂的情况下,树脂粒子中的增塑剂的含量与分散工序中的增塑剂的用量的合计量优选满足上述的范围。

[0148] (升温-升压工序及保持工序)

[0149] 升温-升压工序优选在分散工序后实施,保持工序优选在升温-升压工序后实施。在本说明书中,有时将升温-升压工序及保持工序中的(a)一定温度称为发泡温度,有时将(b)一定压力称为发泡压力。

[0150] 发泡温度根据P3HA的种类、发泡剂的种类、期望的发泡粒子的发泡倍率等不同,因此不能一概而论地限定。发泡温度例如优选为100.0℃~140.0℃、更优选为110.0℃~135.0℃、进一步优选为115.0℃~133.0℃。在发泡温度为100℃以上的情况下,具有可得到

发泡倍率高的发泡粒子的倾向。另一方面,在发泡温度为140℃以下的情况下,没有在容器内发生树脂粒子的水解的隐患。

[0151] 在升温-升压工序中,作为升温至期望的发泡温度时的速度(以下有时称为升温速度),优选为1.0℃/分~3.0℃/分、更优选为1.5℃/分~3.0℃/分。在升温速度为1.0℃/分以上时,生产性优异。另一方面,如果升温速度为3.0℃/分以下,则在升温时没有发泡剂在树脂粒子中的含浸及交联剂与P3HA的反应不充分的隐患。

[0152] 发泡压力优选为1.0MPa~10.0MPa(表压)、更优选为2.0MPa~5.0MPa(表压)、进一步优选为2.5MPa~4.0MPa。发泡压力为1.0MPa(表压)以上时,能够得到发泡倍率高的发泡粒子。

[0153] (放出工序)

[0154] 放出工序优选在升温-升压工程后或保持工程后实施。通过放出工序,能够使树脂粒子发泡,结果是可得到发泡粒子。

[0155] 在放出工序中,“比发泡压力低压的区域”是指“比发泡压力更低的压力下的区域”或“比发泡压力更低的压力下的空间”,也可称为“比发泡压力低压的气体氛围中”。比发泡压力低压的区域只要是比发泡压力低的压力即可,没有特别限定,例如,可以为大气压下的区域。

[0156] 在放出工序中,将分散液放出至比发泡压力低压的区域时,为了调整分散液的流量、减少得到的发泡粒子的发泡倍率的偏差等目的,也可以通过直径1mm~5mm的开口喷嘴孔而将分散液放出。另外,在使用熔点较高的树脂粒子的情况下,为了提高发泡性的目的,也可以用饱和水蒸气充满上述低压的区域(空间)。

[0157] 在放出工序中,可以在使树脂粒子发泡后使用清洗剂。作为清洗剂,可以举出例如:温水、六偏磷酸钠等。通过使用清洗剂,可以调整附着于发泡粒子表面的分散剂。

[0158] 在放出工序中,可以在使树脂粒子发泡后使用防静电剂。作为防静电剂,可以举出例如椰子油脂肪酸二乙醇酰胺等。通过使用防静电剂,能够抑制发泡粒子的静电,提高操作性。

[0159] 作为本发泡粒子的制造方法,最优选为上述的本制造方法,但并不限于此。例如,以下(r1)~(r3)所记载的制造方法也可以得到本发泡粒子:

[0160] (r1)将通过上述(树脂粒子调整工序)得到的树脂粒子放入耐压容器,将发泡剂压入该耐压容器而不使用水性分散介质。通过根据需要将上述耐压容器升温并保持,得到包含发泡剂的树脂粒子。接着,将上述耐压容器减压而恢复至大气压后,将包含发泡剂的树脂粒子在上述耐压容器内、或转移至其它耐压容器后,用水蒸气等加热方式进行加热,使含浸有上述发泡剂的树脂粒子发泡,得到发泡粒子的方法;

[0161] (r2)在上述(树脂粒子调整工序)中的上述(熔融混炼工序)中,将树脂组合物熔融混炼时,将交联剂和发泡剂压入熔融混炼装置,制备包含交联剂和发泡剂的树脂组合物。接着,将该树脂组合物从熔融混炼装置所具备的模头的喷嘴喷出,在喷出的同时冷却,并且利用切断装置将树脂组合物切断,从而得到包含发泡剂的树脂粒子。将该树脂粒子转移至耐压容器,用水蒸气等加热方式进行加热,使上述树脂粒子发泡而得到发泡粒子的方法;

[0162] (r3)在上述(树脂粒子调整工序)中的上述(熔融混炼工序)中,将树脂组合物熔融混炼时,将交联剂和发泡剂压入熔融混炼装置,制备包含交联剂和发泡剂的树脂组合物。接

着,将该树脂组合物从熔融混炼装置所具备的模头的喷嘴喷出,在喷出的同时使该树脂组合物发泡,并且利用切断装置切断,从而得到发泡粒子的方法。

[0163] 在上述(r1)中,将发泡剂压入耐压容器内时的压力优选为0.01MPa(表压)~10.00MPa(表压)、更优选为0.03MPa(表压)~5.00MPa(表压)。

[0164] 在上述(r1)及(r2)中,作为利用水蒸气等将包含发泡剂的树脂粒子加热时的耐压容器内的温度,优选为100℃~150℃、更优选为105℃~145℃。

[0165] 在上述(r2)及(r3)中,将交联剂和发泡剂压入熔融混炼装置时的压力优选为3MPa(表压)~30MPa(表压)、更优选为5MPa(表压)~15MPa(表压)。

[0166] (二级发泡工序)

[0167] 在上述的发泡粒子的制造方法中,有时仅通过发泡工序无法得到期望的表观密度的发泡粒子。在该情况下,发泡粒子的制造方法可以进一步包括使发泡工序中得到的发泡粒子进一步膨胀的二级发泡工序。作为二级发泡工序,只要通过使发泡工序中得到的发泡粒子进一步膨胀,可得到比发泡工序中得到的发泡粒子的表观密度更小的表观密度的发泡粒子即可,没有特别限定。作为二级发泡工序,可以举出例如以下的方式:(s1)将通过发泡工序得到的发泡粒子供给至容器内;(s2)向容器内供给空气或二氧化碳等无机气体,将容器内压力升压;(s3)通过上述(s2)使该无机气体含浸于发泡粒子,使发泡粒子内的压力高于常压;(s4)然后,将该发泡粒子用水蒸气等加热,使其进一步膨胀,得到期望的表观密度的发泡粒子。有时将通过二级发泡工序得到的发泡粒子称为二级发泡粒子。另外,在进行二级发泡工序的情况下,有时将上述发泡工序称为一级发泡工序,将通过一级发泡工序得到的发泡粒子称为一级发泡粒子。

[0168] 二级发泡工序中的发泡粒子内压优选为0.15MPa~0.60MPa(绝对压力)、更优选为0.20MPa~0.50MPa(绝对压力)。

[0169] 在二级发泡工序中(在上述s2及s3中),作为使该无机气体含浸于发泡粒子时的容器内温度,优选为10℃~90℃、更优选为20℃~90℃、更优选为30℃~90℃、进一步优选为40℃~90℃。

[0170] 在二级发泡工序中(在上述s4中),加热发泡粒子的水蒸气等的压力(以下有时称为“二级发泡压力”)根据使用的发泡粒子的特性及期望的表观密度而不同,不能一概而论地限定。二级发泡压力优选为0.01MPa~0.17MPa(表压)、更优选为0.03MPa~0.11MPa(表压)。

[0171] 作为二级发泡粒子的凝胶分数,优选为与发泡粒子的凝胶分数相同的方式。即,作为二级发泡粒子的凝胶分数,可以适当援引上述的(凝胶分数)一项的记载。

[0172] (4.聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体)

[0173] 本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体由本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子形成。本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体可以将本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子成型而得到。本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体可以包含本发明的一个实施方式的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子。根据该构成,能够提供发泡倍率高的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体。

[0174] 本发泡成型体的制造方法(即发泡粒子的成型方法)没有特别限定,可以应用公知

的方法。可以举出例如以下的(A)~(D)的模内发泡成型的方法等,但没有特别限定:

[0175] (A) 将本发泡粒子在容器内用无机气体进行加压处理,使无机气体含浸于该发泡粒子内,在赋予了给定的发泡粒子内压后,将该发泡粒子填充于模具,利用水蒸气进行加热的方法;

[0176] (B) 将本发泡粒子填充于模具后,进行压缩,使得该模具内的体积减少10%~75%,利用水蒸气进行加热的方法;

[0177] (C) 通过气体压力压缩本发泡粒子并填充于模具,利用该发泡粒子的回复力,利用水蒸气进行加热的方法;

[0178] (D) 没有特别进行前处理,将本发泡粒子填充于模具,利用水蒸气进行加热的方法。

[0179] 在本发泡成型体的制造中,加热本发泡粒子的水蒸气的压力(以下有时称为成型压力)根据使用的发泡粒子的特性等而不同,不能一概而论地限定。该成型压力优选为0.05MPa~0.30MPa(表压)、更优选为0.08MPa~0.25MPa(表压)、进一步优选为0.10MPa~0.20MPa(表压)。

[0180] 在本发泡成型体的制造方法中,作为上述(A)法中的无机气体,可以使用选自空气、氮、氧、二氧化碳、氦、氖、氩等中的至少1种。在这些无机气体中,优选为空气和/或二氧化碳。

[0181] 在本发泡成型体的制造方法中,作为使(A)法中的无机气体含浸于发泡粒子时的容器内的温度,优选为10°C~90°C、更优选为20°C~90°C、更优选为30°C~90°C、进一步优选为40°C~90°C。

[0182] 在本发泡成型体的制造方法中,上述(A)法中的发泡粒子的内压优选为0.10MPa~0.30MPa(绝对压力)、更优选为0.11MPa~0.25MPa(绝对压力)、进一步优选为0.12MPa~0.20MPa(绝对压力)。发泡粒子的内压的测定只要按照后述的实施例中记载的测定方法进行即可。

[0183] 本发泡成型体的发泡倍率没有限定,优选为25倍以上、更优选为27倍以上、更优选为30倍以上、进一步优选为35倍以上。本发泡成型体的发泡倍率的上限值没有限定,可以为例如50倍、40倍或35倍。根据该构成,可以提供取得了机械强度与轻质性的平衡的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体。

[0184] 本发明的一个实施方式可以为以下的构成。

[0185] (1)一种聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其包含聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)及非离子性的水溶性高分子(B),相对于上述聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)100重量份,上述非离子性的水溶性高分子(B)的含量为0.10重量份~5.00重量份,上述聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的闭孔率为90%以上。

[0186] (2)根据(1)所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,上述非离子性的水溶性高分子(B)具有疏水基团。

[0187] (3)根据(1)或(2)所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,上述非离子性的水溶性高分子(B)为生物降解性的水溶性高分子。

[0188] (4)根据(1)~(3)中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,上述非离子性的水溶性高分子(B)为选自聚环氧烷、聚乙烯醇、及纤维素衍生物中的至少1种。

[0189] (5)根据(4)所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,相对于上述聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)100重量份,上述非离子性的水溶性高分子(B)的含量为0.10重量份~1.00重量份。

[0190] (6)根据(1)~(5)中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,上述聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)为选自聚(3-羟基丁酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)、以及聚(3-羟基丁酸酯-共聚-4-羟基丁酸酯)中的至少1种。

[0191] (7)根据(1)~(6)中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其中,上述聚(3-羟基烷酸酯)类树脂(A)为具有3-羟基丁酸酯单元和共聚单体单元的共聚物,

[0192] 上述共聚物中全部重复单元100摩尔%中的3HB单元与共聚单体单元的比率(3HB单元/共聚单体单元)为99/1(mol%/mol%)~85/15(mol%/mol%)。

[0193] (8)根据(1)~(7)中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其表观密度为20g/L~67g/L。

[0194] (9)根据(1)~(8)中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其高温侧热量为0.1J/g~20.0J/g。

[0195] (10)根据(1)~(9)中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其泡孔直径为50 $\mu$ m~500 $\mu$ m。

[0196] (11)根据(1)~(10)中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,其凝胶分数为30重量%以上。

[0197] (12)一种聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体,其由(1)~(11)中任一项所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子形成。

[0198] (13)根据(12)所述的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体,其发泡倍率为25倍以上。

[0199] 实施例

[0200] 以下,通过实施例对本发明具体进行说明,但本发明并不被这些实施例而限定其技术范围。

[0201] (材料)

[0202] 将实施例及比较例中使用的物质示于以下。

[0203] (水溶性高分子)

[0204] 水溶性高分子-1:非离子性的聚乙烯醇(可乐丽株式会社制Kuraray Pov al PVA-205、皂化度87.0mol%~89.0mol%、聚合度500、疏水基团为乙酰基)

[0205] 水溶性高分子-2:非离子性的聚环氧烷(日油株式会社制PLONON#208、环氧乙烷80重量%、平均分子量10000、疏水基团为氧丙烯基)

[0206] 水溶性高分子-3:非离子性的纤维素衍生物(信越化学工业株式会社制METULOSE MCE-4000、甲氧基25.0%~33.0%、疏水基团为甲氧基)

[0207] 水溶性高分子-4:非离子性的聚环氧烷(CLARIANT公司制Emulsogen EPN 287、环氧乙烷28mol%、分子量1404、疏水基团为氧丙烯基)

[0208] 水溶性高分子-5:离子性的聚环氧烷(CLARIANT公司制Emulsogen EP A 073、环氧乙烷7mol%、分子量577、疏水基团为氧丙烯基)

[0209] 上述的5种水溶性高分子全部具有亲水基团及疏水基团,且为生物降解性。

- [0210] (气泡调整剂)
- [0211] 气泡调整剂:滑石(林化成株式会社制Talcum Powder PK-S)。
- [0212] (结晶成核剂)
- [0213] 结晶成核剂:季戊四醇(三菱化学株式会社制Neulizer P)。
- [0214] (润滑剂)
- [0215] 润滑剂-1:山嵛酸酰胺(CRODA公司制Crodamide BR)、
- [0216] 润滑剂-2:芥酸酰胺(CRODA公司制Crodamide ER)。
- [0217] (分散剂)
- [0218] 分散剂:磷酸三钙(太平化学产业株式会社制)。
- [0219] (分散助剂)
- [0220] 分散助剂:烷基磺酸钠(花王株式会社制LATEMUL PS)。
- [0221] (交联剂)
- [0222] 交联剂:过氧化2-乙基己基碳酸叔丁酯(含量97%)(日油株式会社制PE RBUTYLE)。
- [0223] (清洗剂)
- [0224] 清洗剂:六偏磷酸钠(WUXI LOTUS ESSENCE公司制)。
- [0225] (防静电剂)
- [0226] 防静电剂:椰子油脂肪酸二乙醇酰胺(三洋化成株式会社制PROFAN 128EXTRA)。
- [0227] (测定方法)
- [0228] 以下,关于实施例及比较例中实施的评价方法进行说明。
- [0229] (聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子的熔点的测定)
- [0230] 使用差示扫描量热仪(Hitachi High-Tech公司制DSC7020),量取聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子约5mg。接着,将该聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子以10℃/分的升温速度从10℃升温至190℃,在此时得到的DSC曲线中,将最高温的熔融峰的温度作为熔点。
- [0231] (聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子的MFR的测定)
- [0232] 使用熔体流动指数测试仪(安田精机制作所株式会社制),依据JIS K7210,在下述条件下进行了测定:负载5kg,测定温度为从上述的(聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子的熔点的测定)中得到的DSC曲线读取到的熔融结束温度+5℃~熔融结束温度+10℃。
- [0233] (聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子的比重的测定)
- [0234] 使用自动比重计(东洋精机制作所株式会社制DSG-1),依据JIS K7112通过水中置换法测定了聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子的比重(g/cm<sup>3</sup>)。
- [0235] (聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的表观密度的测定)
- [0236] 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的表观密度的测定方法如以下的(1)~(3)所述:  
(1)准备装有乙醇的量筒,在该乙醇中沉淀重量Wd(g)的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子;(2)将由乙醇的水位上升部分(浸水法)读取的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的容积设为Vd(cm<sup>3</sup>);(3)通过下式计算出聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的表观密度pd;
- [0237] 表观密度pd(g/cm<sup>3</sup>)=Wd/Vd。
- [0238] (聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的发泡倍率的测定)
- [0239] 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的发泡倍率基于下式计算:

[0240] 发泡倍率(倍) = 聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子的比重/聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的表观密度 $\rho_d$ 。

[0241] (聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的凝胶分数的测定)

[0242] 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的凝胶分数的测定方法如以下的(a1)~(a5)所述:

(a1)在100ml的烧瓶中加入0.5g的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子和50ml的氯仿;(a2)在大气压下、62℃下将烧瓶内的混合物加热回流8小时;(a3)使用具备100目的金属网的抽滤装置对得到的加热处理物进行过滤处理;(a4)将金属网上的过滤处理物在80℃的烘箱中于真空条件下干燥8小时,测定了干燥物重量 $W_g$ (g);(a5)通过下式计算出凝胶分数:

[0243] 凝胶分数(重量%) =  $W_g/0.5 \times 100$ 。

[0244] (聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的高温侧热量的测定)

[0245] 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的高温侧热量使用差示扫描量热仪(Hitachi High-Tech公司制DSC7020)进行测定。具体的操作步骤如以下的(1)~(5)所述:(1)量取聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子约5mg;(2)将聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的温度以10℃/分的升温速度从10℃升温至190℃,使聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子熔融;(3)在上述(2)的过程中得到的DSC曲线中,用直线连接表示熔融开始前的温度的点和表示熔融结束后的温度的点,制成基线;(4)沿着相对于X轴的垂直方向绘制通过高温侧的熔融峰或最高温的熔融峰与相邻的熔融峰之间的极大点的直线;(5)将由通过基线与极大点的直线和DSC曲线所包围的高温侧的区域计算出的热量作为高温侧热量。

[0246] (聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的平均泡孔直径的测定)

[0247] 发泡粒子的平均泡孔直径的测定方法如以下的(1)~(5)所述:(1)使用剃刀(FEATHER公司制Hi-STAINLESS双刃),以通过发泡粒子的中心的方式将该发泡粒子切断;(2)使用光学显微镜(Keyence公司制VHX-100)以倍率50倍观察得到的发泡粒子的切断面;(3)在通过观察得到的图像中,绘制通过该发泡粒子的切断面的中心或大致中心的直线;(4)(4-1)测定该直线上存在的气泡数 $n$ , (4-2)测定由该直线与该发泡粒子表面的交点从该直线切下的线段的长度,设为发泡粒径 $L$ ;(5)通过下式计算出发泡粒子的平均泡孔直径:

[0248] 平均泡孔直径( $\mu\text{m}$ ) =  $L/n$ 。

[0249] (聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的闭孔率的测定)

[0250] 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的闭孔率的测定依据ASTMD2856-87的步骤C(PROSEDURE C)中记载的方法进行。首先,使用空气比较式比重计[To kyo-Science公司制、型号1000]测定了体积 $V_c$ ( $\text{cm}^3$ )。接着,将测定了 $V_c$ 后的该发泡粒子的全部量沉淀在装有乙醇的量筒中,根据量筒的水位上升部分(浸水法)求出了该发泡粒子的表观的体积 $V_a$ ( $\text{cm}^3$ )。该发泡粒子的闭孔率通过 $100 - (V_a - V_c) \times 100/V_a$ (%)求出。

[0251] (聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的内压的测定)

[0252] 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的内压的测定方法如以下的(1)~(5)所述:(1)测定了加压工序后的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的重量 $W_1$ (g);(2)将该发泡粒子在150℃下加热30分钟,使该发泡粒子内的无机气体散失;(3)对于使无机气体散失后的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,再次测定了该发泡粒子的重量 $W_2$ (g);(4)根据使无机气体散失前后的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的重量差( $W_1 - W_2$ )计算出无机气体的重量( $\Delta W$ );(5)通过理想气体的状态方程(具体为下式)计算出聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的内压 $P$ (MPa):

[0253] 内压P(MPa) =  $(1 + \Delta W/M \times 0.082 \times (273+T) \times (\rho d \times 1000/W2)) / 9.87$ ;

[0254] 在上式中,M为平均摩尔分子量,T为测定加压工序后的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的重量时的温度(室温)(°C)。Pd为加压工序后的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子(重量W1的发泡粒子)的表观密度(g/cm<sup>3</sup>)。

[0255] (聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体的发泡倍率的测定)

[0256] 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体的倍率的测定方法如以下的(1)~(4)所述:(1)使用数字卡尺(MITUTOYO公司制)测定得到的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体的纵向(mm)、横向(mm)及厚度方向的长度(mm),计算出聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体的体积V(cm<sup>3</sup>);(2)测定该发泡成型体的重量W(g);(3)基于下式计算出聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体的密度ρ:密度ρ(g/cm<sup>3</sup>) = W/V;(4)基于下式计算出发泡成型体的发泡倍率:发泡倍率(倍) = 树脂粒子的比重/发泡成型体的密度ρ。

[0257] 聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的原料(P3HA-1~P3HA-7)通过以下的方法制作。

[0258] (制造例1)P3HA-1的制作

[0259] 通过国际公开号2018/070492号中记载的方法制作了P3HA-1。此时,相对于P3HA 100重量份,使用了水溶性高分子-1(可乐丽株式会社制Kuraray Poval PVA-205)1.00重量份。得到的P3HA-1包含(a)单体比率为3HB/3HH=95/5(摩尔%/摩尔%)且重均分子量为60万的P3HB3HH、和(b)相对于该P3HB3HH 100重量份为1.00重量份的水溶性高分子-1。

[0260] (制造例2)P3HA-2的制作

[0261] 通过国际公开号2018/070492号中记载的方法制作了P3HA-2。此时,相对于P3HA 100重量份,使用了水溶性高分子-2(日油株式会社制PLONO N#208)1.00重量份来代替水溶性高分子-1。得到的P3HA-2包含(a)单体比率为3HB/3HH=95/5(摩尔%/摩尔%)且重均分子量为60万的P3HB3HH、和(b)相对于该P3HB3HH 100重量份为1.00重量份的水溶性高分子-2。

[0262] (制造例3)P3HA-3的制作

[0263] 通过国际公开号2018/070492号中记载的方法制作了P3HA-3。此时,相对于P3HA 100重量份,使用了水溶性高分子-2(日油株式会社制PLONO N#208)1.00重量份和水溶性高分子-3(信越化学工业株式会社制METOLO SE MCE-4000)0.50重量份来代替水溶性高分子-1。得到的P3HA-3包含(a)单体比率为3HB/3HH=95/5(摩尔%/摩尔%)且重均分子量为60万的P3HB3HH、以及(b)相对于该P3HB3HH 100重量份为1.00重量份的水溶性高分子-2和0.50重量份的水溶性高分子-3。

[0264] (制造例4)P3HA-4的制作

[0265] 通过国际公开号2018/070492号中记载的方法制作了P3HA-4。此时,相对于P3HA 100重量份,使用了水溶性高分子-4(CLARIANT公司制Emul sogen EPN 287)1.00重量份来代替水溶性高分子-1。得到的P3HA-4包含(a)单体比率为3HB/3HH=95/5(摩尔%/摩尔%)且重均分子量为60万的P3HB3HH、和(b)相对于该P3HB3HH 100重量份为1.00重量份的水溶性高分子-4。

[0266] (制造例5)P3HA-5的制作

[0267] 通过国际公开号2018/070492号中记载的方法制作了P3HA-5。此时,相对于P3HA 100重量份,使用了水溶性高分子-5(CLARIANT公司制Emul sogen EPA 073)1.00重量份来

代替水溶性高分子-1。得到的P3HA-5包含(a)单体比率为3HB/3HH=95/5(摩尔%/摩尔%)且重均分子量为60万的P3HB3HH、和(b)相对于该P3HB3HH 100重量份为1.00重量份的水溶性高分子-5。

[0268] (制造例6)P3HA-6的制作

[0269] 通过国际公开号2018/070492号中记载的方法制作了P3HA-6。此时,相对于P3HA 100重量份,使用了水溶性高分子-1(可乐丽株式会社制Kuraray Poval PVA-205)0.05重量份。得到的P3HA-6包含(a)单体比率为3HB/3HH=95/5(摩尔%/摩尔%)且重均分子量为60万的P3HB3HH、和(b)相对于该P3HB3HH 100重量份为0.05重量份的水溶性高分子-1。

[0270] (制造例7)P3HA-7的制作

[0271] 代替国际公开编号2018/070492号中记载的喷雾干燥,通过流化床干燥制作了P3HA-7。此时,未使用水溶性高分子。得到的P3HA-7为单体比率3HB/3HH=95/5(摩尔%/摩尔%)的P3HB3HH,重均分子量为60万。得到的P3HA-7包含(a)单体比率为3HB/3HH=95/5(摩尔%/摩尔%)且重均分子量为60万的P3HB3HH。

[0272] (制造例8)P3HA-8的制作

[0273] 通过国际公开号2018/070492号中记载的方法制作了P3HA-8。此时,相对于P3HA 100重量份,使用了水溶性高分子-4(CLARIANT公司制Emulsoygen EPN 287)0.50重量份来代替水溶性高分子-1。得到的P3HA-8包含(a)单体比率为3HB/3HH=89/11(摩尔%/摩尔%)且重均分子量为58万的P3HB3HH、和(b)相对于该P3HB3HH 100重量份为0.50重量份的水溶性高分子-4。

[0274] 将各制造例中使用的P3HA和水溶性高分子的种类及量汇总记载于表1。

[0275] (实施例1)

[0276] (聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子的制造)

[0277] 使用P3HA-1,计量P3HA-1为100.0重量份、气泡调整剂为0.10重量份、结晶成核剂为1.0重量份、润滑剂-1为0.10重量份、润滑剂-2为0.10重量份,使用超级搅拌机(KAWATA公司制SMV(G)-100)制成了混合物。使用双螺杆挤出机(东芝机械株式会社制TEM-26SX)以滚筒设定温度130℃~160℃对该混合物进行熔融混炼,从安装于挤出机的前端的模头的喷嘴喷出。将从喷嘴喷出的180℃的熔融的P3HA类组合物在43℃下水冷后,在该P3HA类组合物(100重量份)的线料表面微量涂布经水稀释后的防静电剂,然后,将该线料切断。得到的聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子的平均每1粒的重量为2.0mg,长度/直径为1.5,Tmp为145℃,熔融结束温度为152℃。另外,树脂粒子在测定温度160℃且负载5kgf下测得的MFR为2.2g/10min。

[0278] (聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的制造)

[0279] 将得到的聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子100重量份、纯水200重量份、分散剂1.0重量份、分散助剂0.1重量份、以及交联剂2.0重量份在搅拌下投入耐压容器内。然后,用二氧化碳充分进行通气,去除了耐压容器内的氧。接着,向耐压容器内导入作为发泡剂的二氧化碳。然后,将耐压容器内的分散液升温至129.5℃的发泡温度。然后,追加导入二氧化碳,加压至3.3MPa(表压)的发泡压力,在该发泡温度附近、该发泡压力附近保持60分钟。然后,打开耐压容器下部的阀门,通过直径3.6mm的开口喷嘴孔将耐压容器内的分散液放出至大气压下,得到了聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子。用经水稀释后的清洗剂和温水将附着于该发

泡粒子的表面的分散剂一定程度去除,在80℃下干燥。此时,为了抑制聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的静电,微量喷吹了经水稀释后的防静电剂。得到的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的发泡倍率为21倍,凝胶分数为69重量%,平均每1粒的重量为2.0mg,长度/直径为0.9,泡孔直径为260 $\mu\text{m}$ ,闭孔率为94%。将聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的特性汇总于表2及表3。

[0280] (聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体的制造)

[0281] 将得到的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子投入加热至80℃的耐压容器内,在空气中进行加压处理,从而使聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的内压达到0.15MPa(绝对压力)。将该发泡粒子填充于成型机(DAISEN公司制EP-900L-M5)的纵370mm $\times$ 横320mm $\times$ 厚度60mm的模具内。接着,利用压力0.15MPa(表压)的水蒸气将聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子加热5秒钟~10秒钟,得到了聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体后,将该发泡成型体在75℃下进行干燥。将关于聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体的评价结果汇总于表2及表3。

[0282] (实施例2~5、比较例1~3)

[0283] 将使用的聚(3-羟基烷酸酯)类树脂及水性高分子变更为表2及表3所示,除此以外,与实施例1同样地制作了聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子、聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子、以及聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体,实施了与实施例1相同的评价。将评价结果汇总于表2及表3。

[0284]

[表1]

P3HA		P3HA-1	P3HA-2	P3HA-3	P3HA-4	P3HA-5	P3HA-6	P3HA-7	P3HA-8
水溶性高分子	类型	非离子性	非离子性	非离子性	非离子性	离子性	非离子性	-	非离子性
	水溶性高分子-1	1.00					0.05		-
	水溶性高分子-2		1.00	1.00					-
	水溶性高分子-3			0.50					-
	水溶性高分子-4				1.00				0.50
水溶性高分子-5						1.00			-

[0285]

[表2]

P3HA	种类	实施例1					实施例2					实施例3					实施例4					实施例5									
		—					P3HA-1					P3HA-2					P3HA-3					P3HA-4					P3HA-8				
树脂粒子	MFR	g/10min					2.2					2.2					2.3					2.2					2.5				
	发泡温度	°C					129.5					129.5					129.5					129.5					114.5				
发泡条件	发泡压力	MPa					3.3					3.3					3.3					3.3					3.3				
	表观密度	g/L					57.1					60					57.1					63.2					67				
发泡粒子	发泡倍率	倍					21					20					21					19					18				
	高温侧热量	J/g					4.8					5.0					4.5					4.9					5.3				
	泡孔直径	μm					260					252					262					245					221				
	凝胶分数	重量%					69					68					71					70					68				
	闭孔率	%					94					95					94					97					97				
成型条件	粒子内压	MPa					0.15					0.15					0.15					0.15					0.15				
	成型压力	MPa					0.12					0.12					0.12					0.12					0.12				
成型体	发泡倍率	倍					32					30					32					28					26				

[0286]

[表3]

			比较例1	比较例2	比较例3
P3HA	种类	—	P3HA-5	P3HA-6	P3HA-7
树脂粒子	MFR	g/10min	39.0	2.2	2.2
发泡条件	发泡温度	°C	130.5	129.5	129.5
	发泡压力	MPa	3.3	3.3	3.3
发泡粒子	表观密度	g/L	50	70.6	70.6
	发泡倍率	倍	24	17	17
	高温侧热量	J/g	7.2	5.0	5.0
	泡孔直径	μm	151	183	183
	凝胶分数	重量%	18	67	67
	闭孔率	%	84	99	99
成型条件	粒子内压	MPa	0.15	0.15	0.15
	成型压力	MPa	0.12	0.12	0.12
成型体	发泡倍率	倍	无法得到	24	24

[0287] (考察)

[0288] 通过表1~表3可知以下结论:

[0289] (1) 根据实施例1~5可知,使用聚(3-羟基烷酸酯)类树脂和少量的非离子性的水溶性高分子制作聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子时,可通过一次发泡处理而得到发泡倍率高的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子;

[0290] (2) 在比较例1中,虽然使用聚(3-羟基烷酸酯)类树脂和少量的离子性的水溶性高分子制作了聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,但在该情况下,在制作聚(3-羟基烷酸酯)类树脂粒子时的熔融混炼时,热分解受到促进,该树脂粒子的MFR变得非常高。其结果是,在比较例1中,虽然能够提高聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的发泡倍率,但由于闭孔率低,因此无法得到良好的聚(3-羟基烷酸酯)类发泡成型体;

[0291] (3) 在比较例2中,虽然使用聚(3-羟基烷酸酯)类树脂和非常少量(0.05重量)的离子性的水溶性高分子制作了聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,但在该情况下,无法提高聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的发泡倍率;

[0292] (4) 在比较例3中,未使用水溶性高分子而制作了聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子,但在该情况下,无法提高聚(3-羟基烷酸酯)类发泡粒子的发泡倍率。

[0293] 工业实用性

[0294] 本发明可以在包装用缓冲材料(例如,冰箱、冷柜、空调主机及其室外机、洗衣机、空气净化器、加湿器、电饭锅、微波炉、烤箱、烤箱、电风扇、蓄电池用单元等的家电包装用缓冲材料、变速箱、顶盖、发动机罩、门、电池、发动机等的汽车物品包装用缓冲材料等)、汽车部件(例如,保险杠芯材、头枕、行李箱、工具箱、地板间隔件(フロアスペーサー)、座椅芯材、儿童座椅芯材、遮阳板芯材、膝垫等)、绝热材料(例如,恒温保管用容器、恒温送输用容器等)、铸造模型用途、农产品箱、鱼箱、建筑材料及土木材料等领域适宜地使用。