(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3639304号
(P3639304)
(45)発行日　平成17年4月20日(2005.4.20)　(24)登録日　平成17年1月21日(2005.1.21)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C08L 67/02	C08L	67/02	
A47J 27/00	A47J	27/00	107
C08G 63/91	C08G	63/91	
C08J 9/04	C08J	9/04	CFD
C08K 5/09	C08K	5/09	

請求項の数 6　(全 23 頁)

(21)出願番号　特願平6-517347
(86)(22)出願日　平成6年1月28日(1994.1.28)
(65)公表番号　特表平7-505675
(43)公表日　平成7年6月22日(1995.6.22)
(86)国際出願番号　PCT/US1994/001017
(87)国際公開番号　WO1994/017131
(87)国際公開日　平成6年8月4日(1994.8.4)
審査請求日　平成13年1月12日(2001.1.12)
審判番号　不服2002-18953(P2002-18953/J1)
審判請求日　平成14年9月30日(2002.9.30)
(31)優先権主張番号　010,767
(32)優先日　平成5年1月29日(1993.1.29)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　503259381
ビーピー・コーポレーション・ノース・アメリカ・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国イリノイ州６０５５５，ワレンヴィル，ウィンフィールド・ロード　４１０１，メイル・コード　５　イースト
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100071124
弁理士　今井　庄亮
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075236
弁理士　栗田　忠彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステルの発泡および他の溶融加工における処理量の増大

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

発泡ポリエステル樹脂の製造方法であって、

（１）（ｉ）ポリエステル及び０～１重量％のポリエステルを枝分かれさせ得る分枝化化合物を含む第１樹脂組成物を主成分とし、（ii）少なくとも50重量％のポリエステル樹脂及び８～12重量％のポリエステルを枝分かれさせ得る分枝化化合物を含む第２樹脂組成物を副成分とする溶融混合物であって、上記（ｉ）第１樹脂組成物と上記（ii）第２樹脂組成物との相対量が、該溶融混合物が上記分枝化化合物の0.1～１重量％を含むようになされている溶融混合物を形成し、

（２）上記溶融混合物に、発泡剤を添加し、

（３）得られた混合物を押出して発泡体を得る

ことを特徴とする製造方法。

【請求項２】

請求項１の製造方法であって、前記第２樹脂組成物中に存在する前記分枝化化合物は、ピロメリト酸ジアンヒドリドを含み且つ上記第２樹脂組成物の８～12重量％を構成することを特徴とする製造方法。

【請求項３】

発泡ポリアルキレンテレフタレート物品であって、

（ｉ）ポリアルキレンテレフタレートとの反応生成物及び（ii）未反応ピロメリト酸ジアンヒドリドの形態でのピロメリト酸ジアンヒドリドを含み、

反応したピロメリト酸ジアンヒドリド及び反応のピロメリト酸ジアンヒドリドの量の、未反応のピロメリト酸ジアンヒドリドの量に対する相対比率は、
上記反応したピロリト酸ジアンヒドリド及び未反応のピロメリト酸ジアンヒドリドの量が上記物品の重量を基準として5000ppm以上の場合には、20:1以上であり、
上記反応したピロメリト酸ジアンヒドリド及び未反応のピロメリト酸ジアンヒドリドの量が上記物品の重量を基準として5000ppm未満の場合には、40:1以上であることを特徴とする物品。
【請求項４】
請求項３の物品であって、少なくとも１インチあたり４（1cmあたり約1.6）であるＲ値を有する建築用断熱シートの形態である物品。
【請求項５】
請求項３の物品であって、食品を加熱、配膳又は包装するのに適した0.3g/cc以下の発泡体密度を有する容器の形態である物品。
【請求項６】
ポリエステルの溶融加工法であって、
（１）（ｉ）ポリエステルと、０～１重量％の１分子あたり２個以上の酸無水物基を有するポリエステルを枝分かれさせ得る分枝化化合物と、を含む第１樹脂組成物を主成分とし、（ii）少なくとも50重量％のポリエステル樹脂と、８～12重量％の１分子あたり２個以上の酸無水物基を有するポリエステルを枝分かれさせ得る分枝化化合物と、を含む第２樹脂組成物を副成分とする溶融混合物であって、上記（ｉ）第１樹脂組成物（ii）第２樹脂組成物との相対量が該溶融混合物が0.1～１重量％の上記分枝化化合物を含むようになされている溶融混合物を形成し、
（２）上記溶融混合物を、該混合物の溶融強度を高めるのに有効な時間及び温度の条件下で、溶融加工し、
（３）上記溶融混合物をフィルム、シート、射出成形品又は吹き込み成形品に直接加工する
ことを特徴とする溶融加工法。
【発明の詳細な説明】
発明の背景
発明の分野
本発明は、概して、ポリエステルと多官能分枝化化合物（branching compound）とを反応させることによってポリエステルの溶融強度を高めるポリエステル押出法に関する。より詳細には、この発明は、（１）ポリエステルを、ポリエステルの重量に対して、約２重量％を上回る、好ましくは約５重量％を上回る分枝化化合物と溶融加工することによって得られる樹脂濃縮物；（２）前記濃縮物を、発泡させるポリエステルに所定量を混合する安定なポリエステル発泡体製造方法；および（３）絶縁値１インチ当りＲ－４を上回る建物断熱板、食品サービス製品および食品包装製品（これらはすべて未反応分枝化剤（branching agent）の量が少ない）のようなポリエステル物品に関する。発泡させるポリエステルを直接、新しい分枝化化合物と混合し、さらに発泡させる方法に比べると、この発明の予備混合濃縮物は、ポリエステル発泡押出法の安定性を実質的に向上させ、かつポリエステル発泡体から加工した物品中に存在する未反応分枝化剤の量を減少させ得ることを我々は見出した。この発明の濃縮物の使用は、押出機の装入端近傍のポリエステル押出塊の粘度を低下させ、他方、押出ラインの末端近くでは、所望の溶融強度の増大が得られる。したがって、発泡のみならず非発泡ポリエステル溶融加工法において、実質的な処理量の増大を達成することができる。
背景の考察
発泡ポリマーから製造した物品は非発泡材料から作った物品に比べて周知の利点を与える。結晶性まはた半結晶性ポリエステル、主にポリエチレンテレフタレート（「PET」）から得られる発泡物品をうまく商品化したいという要望が高まりつつある。樹脂の性質に基づけば、PETはポリスチレン発泡体よりも機械的および熱的性能にすぐれ、さらに耐薬品

性および耐燃性にまさると期待することができる。しかし、ポリエステル発泡体の押出に関しては、文献で証明された数々の問題がある。我々は、前記のポリエステル発泡方法に、不安定性と不十分な密度低下を認めている。我々は、また、ポリエステルの加工を改善するために分枝化剤を使用する場合に、期待される食品用途という観点または住宅産業市場で販売される構造用発泡製品の長期安定性という観点から好ましくないことがある未反応分枝化剤、たとえば無水ピロメリット酸が最終物品中に比較的多量残存することも発見した。

（ポリスチレン発泡体とは区別される）結晶性または半結晶性ポリエステル発泡体の押出成形において遭遇する本質的な難点は、主として、（１）狭い「作業範囲」および（２）溶融強度の低さによる。「作業範囲」という用語は、この分野では、樹脂を押出して、安定な発泡体をつくる最適温度と認められている。作業範囲を下回る温度では、溶融したポリマーがあまりに粘稠すぎて、加工できないか、または加工できたとしても、あまりに粘性があってフォームセルの成長を持続させることができず、これらのことは、押出物の発泡体が、かりにあったとしてもわずかしかないことを意味する。作業範囲を上回る温度では、押出塊の粘度は発泡剤ガスの膨張を可能にするほど低いが、あまりに低すぎて発泡体の気泡がつぶれないことはなく、これもまた、泡立ちの悪い密度の高い製品を生じる。理想的には、発泡させるポリマーは作業範囲が極めて広くなければならない。一般に、無定形樹脂（たとえば、ポリスチレン）は。典型的に、温度とともに徐々に粘度を変えるので、作業範囲が極めて広い。他方、ポリ（エチレンテレフタレート）（「PET」）のような半結晶性ポリマーは、結晶融点よりも高い温度の低粘度物質から融点よりも低い高粘度ポリマーまで、比較的急激な転移を示す。これは、ポリエステルを成形し得る極めて狭い温度領域を生じさせる。PETの場合には、狭い作業範囲は、押出溶融温度を極めて厳密に管理しなければ、樹脂をダイから押し出すと、泡があまりに容易に出来すぎる（そしてひとりでにつぶれる）か、または全然出来ないことを意味する。PETの作業範囲内に押出条件を維持することにつきまとう余分の加工費用は手に負えないことに思われる。また、樹脂の溶融強度の不足は、樹脂をダイから押出すときに、PETが気泡の成長を持続させる能力を弱める。

ポリエステル発泡体を押出発泡させる際の別の問題は、そのように発泡させる供給原料としてリサイクルPETを使用することの難しさにある。一般に、リサイクルPETの内部粘度は、リサイクル加工業者が、不純物を除くために行う加工のために、新しいPETよりも小さい。リサイクルPETを使用しようとする際に遭遇する問題は、PETリサイクルの種々のロットまたは源が、PMDAとの連鎖分枝反応によって、溶融粘度を改善できる範囲には、大きな差異があるということである。リサイクルPETのロット中には、PMDAのような連鎖分枝化剤と反応すると、溶融粘度が極めて望ましく改善されるものであるが、そうでないものもある。我々は、発泡PET物品の製造業者がリサイクル品を含む考えられるあらゆる源からのPETを、一様にかつ信頼して使用できるように、この問題を克服するよう努力している。

PETの溶融加工で克服すべき、さらに別の問題は、該処理をさらに経済的なものとするためには、概ね十分とはいえるが、押出機の処理量をさらに大きくする必要があるということである。PMDAとPETとの分枝化反応は、PETの加工性を向上させるけれども、処理量を抑制することができる押出ラインの出発点近くの押出機トルクを高める傾向がある。たとえば、溶融強度の大きい樹脂で得るために、PETをPMDAとともに押出すときには、物品を溶融加工するために、すでに押出されたこの材料の次の再溶融で、押出ラインの初めの部分において、典型的に高粘度に遭遇し、したがって、処理量を低下させる。押出機の処理量を増大できるように、この問題をできるだけ少なく押えることが望ましい。

前記の考察から、この発明の一般的な目的は、すぐれた安定性を示すポリエステル発泡体押出方法を提供することにある。別の目的は、分枝化剤の存在下でポリエステルの押出によって得られる発泡ポリエステル物品で、該物品が少量の未反応分枝化剤を有する物品を提供することにある。さらに別の目的は、PET発泡加工におけるPETの有用性を改善することにある。この発明のさらに他の目的はPET発泡加工の押出処理量を向上させることにあ

る。他の諸目的は、このあとで、当業者にとって明らかになろう。

発明の要約

第一の方法態様では、この発明は、発泡ポリエステル樹脂を得る方法であって、該方法は下記諸工程、すなわち（１）（ｉ）ポリエステルを含む多量の第１樹脂組成物ならびに（ii）少なくとも約50重量％のポリエステル樹脂および約２重量％を上回り、好ましくは約５重量％を上回る、ポリエステルを分枝させることができる化合物（好ましい化合物は１分子当り２個以上の酸無水物基を有するもの）を含む少量の第２ポリエステル樹脂組成物を含む溶融混合物を生成させ（ただし第１および第２樹脂組成物の相対量は、溶融混合物が約0.1ないし約１重量％の前記分枝化化合物を含むような量である）；（２）溶融混合物に発泡剤を加え；さらに（３）得られた混合物を押出して発泡体を得る工程を含んでいる。通常の発泡押出設備で行うことができる前記方法は、約0.9グラム/cc未満、好ましくは約0.5グラム/cc未満のすぐれた泡密度を有するポリアルキレンテレフタレート発泡体（たとえば、PET発泡体）を生成させるのに極めて安定であることが認められる。約２重量％を上回る分枝化化合物を含有する樹脂濃縮物の形で、分枝化化合物を該プロセスに加える場合のプロセスの安定性の向上は、連続押出操業中に、押出機のトルクおよび泡密度の幅広い変動がないことから明らかである。これは、所望の最終濃度の分枝化化合物を有する溶融押出混合物を得るために、発泡押出ライン中のポリエステル樹脂に、直接、新しい分枝化化合物を添加する場合のトルクおよび泡密度の不安定さと比べて対照的である。

我々は、さらに、もしもこの発明によって発泡されるポリエステル含有組成物が、さらに約１ないし約20重量％のポリスチレンを含むならば、泡の品質を低下させずに、この発明の方法の処理量を著しく増大させ得ることを見出した。

この方法のさらに高い価値は、この方法の前記第１樹脂組成物を、アルカリ金属またはアルカリ土金属水性洗浄液（好ましくは水酸化ナトリウムを含むもの）で処理して、前記第１樹脂組成物に約10ないし約175ppmの濃度の金属を付与するときに得ることができる。この少量の金属の存在が新しいPETおよびリサイクルPETのいずれの発泡性および泡の品質をも改善する。

約1.0重量％の分枝化化合物を含有するポリエステル樹脂組成物は加工が困難であり、またゲル生成のために、多量の（すなわち、５重量％を上回る）分枝化化合物の使用は不利と従来技術が教示しているので、分枝化化合物の量が約１重量％を上回るポリエステル濃縮物を用いてプロセスの安定性を得るこの発明の能力は驚くべきことである。まったく驚いたことに、濃縮物の重量に対して、約２重量％を上回り、好ましくは約８ないし約12重量％の分枝化化合物濃度にもかかわらず、我々は、典型的な押出条件を用いて、ゲルを示さないペレット化濃縮物の調製に成功した。ゲル生成はポリエステル押出プロセスに問題を生じることがあるので、比較的多量の分枝化物質を含有する濃縮物の使用が、ポリエステル押出プロセスの安定性を低下させるのではなくて、実際に向上させるように思われるのはとくに驚くべきことである。

ここで用いられる分枝化剤濃縮物の性質および利点を考えると、この発明は、該濃縮物については、ポリエステルの加工性を向上させる物質の組成物と定義され、ただし該組成物は少なくとも約50重量％のポリエステル樹脂および約２重量％を上回り、好ましくは約５重量％を上回るポリエステルを分枝させることが可能な多官能化合物を含む。この発明の濃縮物を、さらに、濃縮物を溶融加工するトルクの要求条件に基づいて定義することができる。後で詳しく述べる或る規定条件下では、この発明の濃縮物は約３ニュートンメートル未満、好ましくは約１ニュートンメートル未満の溶融混合トルクを示す。

前記の方法および濃縮物を利用するさらに一層の利点は、発泡物品を含むポリエステル物品中に存在する未反応分枝化剤の量の低減が達成できるということである。取扱いやすさおよびコストの点から、分枝化剤の無水ピロメリット酸（PMDA）はポリエステルに分枝性を与える好ましい一般的な添加剤である。しかし、PMDAで分枝されたポリエステルから加工した物品は好ましくないほど多量の遊離（すなわち、未反応すなわち押出可能な）PMDAを含むことがある。この発明の濃縮物および方法は、分枝化化合物を、純添加剤として、ポリエステル押出ラインに直接加えるときに認められる有利PMDAの量と比べて、遊離PMDA

のほぼ50%ないし70%の低減をもたらすことができる。したがって、この発明は、さらに、１分子当り２個以上の酸無水物基を有する化合物から選ばれる分枝化化合物を含む発泡物品含有ポリエステル物品に関し、該分枝化化合物は、物品中に、（ｉ）前記分枝化化合物と前記発泡樹脂との反応生成物および（ii）未反応分枝化化合物の形で存在し；ただし物品の重量に対して、物品中の反応および未反応分枝化化合物の量が約5000ppmよりも大きい場合には、未反応分枝化化合物の量に対する反応および未反応分枝化化合物の量の比が約20:1よりも大であり、物品中の反応および未反応分枝化化合物の量が約5000ppmよりも小さい場合には、前記比が約40:1よりも大であるような量で存在する。この発明のポリエステル物品は約100ppm未満の未反応分枝化剤を含むのが好ましい。

この発明の濃縮物は、発泡加工のみならず非発泡加工におけるポリエステルの溶融加工性を改善するために用いることができるので、この発明は第２の方法態様において、（１）（ｉ）ポリエステルおよび０ないし最高約１重量%の、ポリエステルを分枝させることが可能な化合物を含む多量の第１樹脂組成物、ならびに（ii）少なくとも約50重量%のポリエステル樹脂および約２重量%を上回る、該ポリエステルを分枝させることが可能な化合物を含む少量の第２ポリエステル樹脂組成物を含んで成る溶融混合物を生成させ、ただし（ｉ）と（ii）との相対量は、前記溶融混合物が約0.1重量%ないし約１重量%の前記分枝化化合物を含むような量であり；（２）得られた溶融混合物を、混合物の溶融強度を高めるのに必要な時間および温度条件下で溶融加工を行い；さらに（３）溶融した混合物を直接フィルム、シート、射出成形品やブロー成形品に加工することを含んで成るポリエステルの溶融加工法に関する。

たとえばPETから得られるこの発明のポリエステル発泡体は、食品包装および絶縁材市場を含め多くの期待される用途がある。その熱的および機械的性質はポリスチレンよりもすぐれ、したがってPET発泡体は現在ポリスチレン発泡体が需要を満たしている市場だけでなく、またポリスチレン発泡体が劣悪な性質のために用いられていない市場（たとえば電子レンジに使用できる容器）にも用途を見出すことができる。PET発泡体は、また、マーケッティングの有利性を与えるかもしれないリサイクル可能な製品としても広く大衆に受入れられつつあると思われる。この発明で製造されるPET発泡体はさまざまの最終用途に用いることができ、また、用途によっては積層させ、かつ／または熱水パイプ断熱用もしくはケーブル被覆用に同時押出させることができる。最終用途と関係なく、この発明によってもたらされる方法や製品の改良は大幅な経済的利益を与える。

詳細な説明

概して、この発明が実施可能な場合は、ポリエステルを押出機内で溶融して加圧し、溶融したポリエステル中に適当な発泡剤を入れ、次にポリエステルを通常のダイ装置から低い圧力および温度領域に押出すと、そこで発泡剤が膨張して、ポリエステルを発泡させるポリエステル発泡押出の場合である。発泡押出物は、冷却すると、さらに、熱成形のような他の一般的な加工工程にかけて最終製品を得ることができる。この発明の実施可能な別の場合は非発泡ポリエステル物品の溶融加工の場合である。

この発明の主要な特徴には、適当な分枝化化合物を押出器内でポリエステルに加えて、発泡工程において、すぐれた安定性を得、さらに発泡物品中に存在する残留未反応分枝化化合物の量を低減させることができる態様がある。従来技術で行っているような、発泡させるポリエステルと同時に発泡押出機内に直接新しい分枝化化合物を装入する代りに、この発明の方法は、比較的多量の分枝化化合物を含む予め溶融押出を行った濃縮物質の形で、分枝化化合物を押出ラインに加える。

発泡押出の場合には、この発明の濃縮物を配合するのに用いる樹脂担体はポリエステルが好ましく、また押出機内で発泡させるポリエステルと同じであっても、異なっていてもよい。PETを発泡させる場合に、濃縮物の担体樹脂としてPETの代りにポリエチレン樹脂またはそポリプロピレン樹脂を用いると、泡の品質が劣ることを我々は認めた。濃縮物は約２重量%を上回る、好ましくは約５重量%を上回る、ポリエステルを分枝させることが可能な分枝化化合物を含んでいる。濃縮物中の分枝化化合物のとくに好ましい量は約８重量%から約12重量%に及ぶ。約２重量%を下回る濃度では、濃縮物は高粘度のために加工する

ことが困難である。約20重量％を上回る濃度では、押出塊は、砕けて、ペレット化を困難にする傾向がある。この発明の濃縮物は、顕著なゲル生成を起こさず、一般的なペレット押出法を用いて製造できるという点で驚くべきことである。

この発明の方法において、都合よく、押出ペレットの形で調製される少量のこの濃縮物を、通常の押出機のホッパー内へ、多量の新しいかまたはリサイクルポリエステル供給原料のペレットまたは粉末とともに充てんすることができ、そこで濃縮物とポリエステルとの混合物全体を溶融し、密に混合し、次にフラットダイ、環状ダイまたはノズル形ダイのような適当なダイから押出す。新しいかまたはリサイクルポリエステル供給原料とともに発泡押出機に添加できる予備押出濃縮物の相対量は、押出塊中に、押出塊の総重量に対して、約0.1重量％ないし約１重量％の分枝化剤の最終濃度が得られるような量である。発泡させようとするポリエステル中にこの量の分枝化剤を包含させることは業界では公知であるけれども、この発明の濃縮物の形で分枝化剤をポリエステル中に包含させるときに得ることができる泡の性質およびプロセスの安定性という点から見た本質的な利点を、先行技術は開示も、示唆もしていない。

多少、より詳細には、この発明に用いるのに適するポリエステル樹脂には、芳香族ジカルボン酸成分とジオール成分との線状ポリエステルすなわち重縮合物がある。ジカルボン酸成分の例には、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸およびジフェノキシエタンジカルボン酸がある。ジオール成分の例には、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、2,2－ビス（４－β－ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、4,4－ビス（β－ヒドロキシエトキシ）ジフェニルスルホン、ジエチレングリコールおよび1,4－ブタンジオールがある。

上記諸成分から調製されるポリエステルは技術的に周知のものであって、ジカルボン酸または前記酸のジメチルエステルのような適当な誘導体を介して調製することができる。多くの場合に、この発明に用いるのに適するポリエステルは多数の供給業者から購入して入手することができる。この発明で用いることができるポリエステルの例には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートエラストマー、無定形ポリエステル、ポリシクロヘキサンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートおよび前記の混合物がある。この発明に有用な市販ポリエステル樹脂の具体的な例は、Goodyear社PET樹脂7207および9506（「Ｃ－PET」）、Teijin（株）PET樹脂TR8580、ならびにEastman Kodak社PET樹脂9902である。この発明は、すでに少量の分枝化剤を含むことができるリサイクルPETの押出を意図していることを理解されたい。さらに、この発明が、ポリオレフィンや液状結晶性ポリマーを含む低融点物質のような少量の結晶化助剤を包含することができるPETの押出を意図していることも留意されたい。

ここで使用する「分枝化化合物」または「分枝化剤」という用語は、ポリエステルと反応して、ポリエステルの分枝を生じさせる多官能化合物を包含するつもりである。ゲルの存在しない濃縮物をもたらす驚くべき能力という点から見て、この発明でとくに好ましいのは、１分子当り２個以上の酸無水物基を有する分枝化化合物である。無水ピロメリット酸がとくに好ましいのは、比較的安価であって、ポリエステル樹脂と迅速に反応する市販物質だからである。

分枝化剤とポリエステルとの間の反応の促進は、有機もしくは無機の第Ｉ族、第II族、または第III族の金属化合物を発泡押出機に直接添加するか、またはこの発明の濃縮物の一部として加えることによって得ることができる。該化合物は、分枝化剤とPETとの間の反応を促進させ、かつまた気泡生成の成核剤として働かせるために使用することができる。無機化合物の例には、塩化カリウム、塩化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸アルミニウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化

アルミニウムおよびこれら金属の水酸化物がある。有機化合物の例には、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、カプリル酸ナトリウム、カプリル酸亜鉛、カプリル酸マグネシウム、カプリル酸カルシウム、カプリル酸アルミニウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、ミリスチン酸カルシウム、ミリスチン酸アルミニウム、安息香酸カルシウム、テレフタル酸カリウム、テレフタル酸ナトリウム、ナトリウムエトキシドおよびカリウムフェノキシドがある。周期表の第Ｉ族または第II族の金属の化合物、たとえば炭酸ナトリウムが好ましい。さきに言及した任意の第Ｉ族、第II族または第III族の金属化合物のほかに、他の一般的な添加剤を、熱可塑性ポリエステル樹脂発泡体およびその成形物品の物理的性質を改善するために、直接、発泡押出機に添加するか、またはこの発明の濃縮物中に包含させることができる。該添加剤の例は安定剤、可塑剤、膨張成核剤（発泡を促進する）、結晶化成核剤（後の熱成形工程を促進する）、顔料、充填剤、難燃剤および帯電防止剤である。この発明の方法に使用可能な膨張または結晶化の成核剤の種類を限定するつもりはない。一般的にいうと、成核剤は、結晶化をひき起すか、または気泡の生成および気泡構造を促進させるのに有効な量の任意の物質または該物質の混合物であることができる。必要ならば、成核剤は他の結晶性樹脂であることができる。たとえば、Cheungらの米国特許第4,981,631号に開示されているように、１ないし約６重量％のポリオレフィン（すなわち、ポリプロピレンまたはポリエチレン）を含有するPETから、オーブン用二重トレー（dual ovenable trays）のような発泡物品が得られる。この発明では、タルクおよび炭酸ナトリウムが、すぐれた品質の泡をもたらす発泡体の泡を生成させるようにすぐれた成核剤と認められる。この発明の方法において、すぐれた泡品質を生じる成核剤混合物は、発泡させる全組成物に対して最高約５重量％のタルクおよび最高約0.5重量％の炭酸ナトリウムを含む。

第Ｉ族、第II族および第III族の金属化合物を含むさきに挙げた任意の添加剤を、（１）この発明の濃縮物とは別の新しい物質として発泡押出機中に該添加剤を直接入れるか；（２）この発明の樹脂濃縮物とは別の樹脂濃縮物中に該添加剤を混合して、さらに、発泡押出機に所望の濃縮物を加えるか；または（３）単一の濃縮物を用いて、発泡押出ラインに分枝化剤および他の所望の添加剤を添加できるように、この発明の濃縮物中に直接該添加剤を包含させることによって、発泡押出工程に加えることができる。第２および第３の選択は、発泡押出機中に計量する必要がある個々の供給物の量を減少させるので、とくに好ましい。たとえば、この発明によって必要量の分枝化剤を含有する濃縮物は、PET樹脂、分枝化剤、タルク、および炭酸ナトリウムの溶融押出によって得ることができる。濃縮物中のタルク、分枝化剤および炭酸ナトリウムの相対量は、発泡させる樹脂に、所望量の分枝化化合物を与えることが可能なある特定量の濃縮物が、濃縮物中に存在する以外の任意の添加剤の正確な重量パーセントも与えるように容易に調節することができる。

この発明の濃縮物中に配合できる添加剤の総量の上限は、充填剤入り担体樹脂の加工性によって決まる。たとえば、PET中に添加剤が総計41重量％の場合には、PETは、20重量％の分枝化化合物、15重量％のタルクおよび６重量％の炭酸ナトリウムと配合できるあろうということが見出されている。このような多量の添加剤は、加工するのが難しかったが可能であった。濃縮物中の種々の他の添加剤の下限は、押出混合物中に望まれる該添加剤の最終濃度によってきまる自由に選択しうる問題である。

この発明による発泡ポリエステルを得る場合に用いるのに適するポリエステルおよび分枝化剤の濃縮物の調製に関して、我々は、濃縮物の重量に対して、濃縮物が約２重量％を上回る分枝化剤を含むのが重要であることを見出した。約0.5重量％から２重量％未満の範囲内の分枝化剤の量では、分枝化剤とポリエステルとの反応によって生じる融成物系が高粘度のために、濃縮物の溶融調製が困難である。このような高粘度は、押出を工業的に魅力のないものにするほど、濃縮物の押出が困難である場合がある。それにもかかわらず、濃縮物の前記の利点を得るためには、この発明の濃縮物を溶融押出によって調製すること

が肝要である。この発明の利点は、ポリエステルおよび分枝化剤の同一相対量を含有するドライブレンドの濃縮物を用いては得られない。驚くべきことに、濃縮物が約２重量％を上回る分枝化剤の量では、濃縮物の溶融加工性は申し分なく、それによって濃縮物の押出ペレット化は、はるかに経済的に可能性のあるものとなる。したがって、この発明においては、濃縮物中に、濃縮物の重量に対して、約２重量％を上回る分枝化剤の量を使用することが重要である。濃縮物をもっとも経済的に利用するという観点からは、分枝化濃度が濃縮物の約５重量％を上回るのが好ましい。とくに好ましい量は約８ないし12重量％である。著しく多量の分枝化剤の場合に生じ始めることがある取扱いおよび加工のむずかしさを避ける必要性とは対照的に、この範囲は濃縮物中に多量の分枝化剤を用いるという利点をうまく調和させる。

分枝化剤（PMDA）濃度の関数として、濃縮物を溶融混合するのに必要な最大トルク間の関係を図示する図１および図２について述べよう。図１（炭酸ナトリウムを含む濃縮物）および図２（炭酸ナトリウムを含まない濃縮物）には２重量％前後の分枝化剤（PMDA）の量における溶融濃縮物の粘度挙動が図示してある。図１および図２にプロットした曲線は、濃縮物中に約２重量％を上回る分枝化剤を用いることによって濃縮物の溶融加工における高粘度を容易に回避することができることを示している。この発明の濃縮物の粘度挙動は、分枝化剤の５％を上回る量はゲル化を誘発すると特許権者が述べているHayashiらの米国特許第5,000,991号を公知とすれば、とりわけ驚くべきことである。実際に、図２に示す濃縮物調製品の場合に、２重量％を上回るPMDAを含有する濃縮物試料にはゲル化が認められなかった。図１の濃縮物試料はゲル含量の分析を行わなかったけれども、図１に示す粘度曲線は、ゲル化がこれら試料の加工性に作用を及ぼしていなかったことを示す。

約２重量％を上回る分枝化剤を含む溶融ポリエステル／分枝化剤濃縮物調製品における達成可能な低粘度を仮定すると、この発明による濃縮物は、せいぜい約３ニュートンメートル、好ましくは約１ニュートンメートルの最大溶融混合トルクを有すると定義することができる。ここで使用する「最大溶融混合トルク」という用語は、ローラーブレードを用いる標準規格の60ccHaakeミキシングボールの中で、混合速度60rpm、混合温度270℃、少なくとも約10分の混合時間において、ポリエステル及び分枝化化合物の試料72gを溶融状態で混合した後の該試料の最大混合トルクを意味すると理解すべきである。規定の10分の混合時間は、ポリエステル及び分枝化化合物の試料が固形物としてミキシングボールに充てんされた後、固形状態から溶融状態に変り終った時点から開始されると理解する必要がある。10分間の混合時間の直前に、粘度曲線に短いスパイク波形（図１および図２参照）が認められるけれども、これはミキシングボールの中でまだ溶融していないポリマー＋分枝物質に起因すると考えられる。「最大溶融混合トルク」という用語は、ポリマー＋分枝化化合物の溶融以前に認められるトルク値を表わすつもりではないことを理解すべきである。さらに、濃縮物の溶融混合トルクは、分枝化化合物とポリエステルとの反応を促進させることができる触媒物質（たとえば炭酸ナトリウム）が実質的に存在しないときに、測定すべきものであることも理解しなければならない。

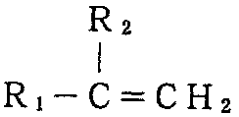
ところで、この発明の方法態様に立ちかえって説明すると、該方法は、（１）（ｉ）ポリエステルおよびポリエステルを分枝させることが可能な０から最高約１重量％の化合物を含む多量の第１樹脂組成物、ならびに（ii）少量の前記分枝化剤濃縮物を含む溶融混合物を生成させ、ただし（ｉ）と（ii）の相対量は溶融混合物が約0.1ないし約１重量％の分枝化化合物を含むような量であり；（２）溶融混合物に発泡剤を添加し；さらに（３）得られた混合物を押出して発泡体を得ることを含んで成る。この方法によって得ることができるポリエステル発泡体は少なくとも約30％、好ましくは少なくとも約60％、もっとも好ましくは少なくとも約80％の密度低下を示す。建物の断熱用には低密度が好ましく、一方、食品サービス用には高密度が好ましいと認めることができる。

濃縮物自体、または濃縮物を添加する新しいかまたはリサイクルポリエステル供給原料のいずれかもしくは双方を、発泡させようとする全組成物中に約10ないし約175ppmのアルカリ金属またはアルカリ土金属を含有させるのに必要な温度および時間条件下で、アルカリ金属またはアルカリ土金属化合物水溶液、好ましくは水酸化ナトリウム水溶液と最初に処

理するならば、発泡性および泡品質のさらに一層の向上を得ることができる。そのような添加を達成するのに適する条件は、アルカリ金属またはアルカリ土金属の化合物による、約85ないし約105℃の温度で約２ないし約30分間の水性洗浄処理を含む。該処理の有効な効果は、従来技術（Hayashiらの米国特許第5,000,991号）が、約220ppm未満の量の第Ｉ族、第II族または第III族金属の存在は分枝ポリエステルの発泡になんら加工の利点を与えないことを教示しているという点で驚くべきものがある。これら少量の金属、好ましくはナトリウム、この発明における顕著な利点として用いることができるけれども、これはHayashiらの米国特許第5,000,991号に開示されている第Ｉ族、第II族または第III族金属のナトリウムや他の化合物の補足的な量の使用を妨げるものではない。

この発明の方法における前記の濃縮物の使用は、押出の初めの部分における高粘度を回避するけれども、押出機内滞留時間の後半部分の間に高溶融強度の押出塊を生成させる。樹脂と分枝化化合物とを溶融加工することによって得られる一般的な溶融強度向上樹脂は、分枝樹脂を物品の加工に用いるために、さらに再溶融させるので、典型的には押出機の装填端末近傍における高粘度による生産速度の制限ために不利をこうむる。この発明は、発泡押出の場合のみならず生産速度が重要である（たとえば押出ブロー成形、射出成形等）他の加工の場合においてもこの問題を解決する。したがって、この発明は、さらに、（１）（ｉ）ポリエステルおよび０から最高約１重量％の、ポリエステルを分枝させることが可能な化合物を含む多量の第１樹脂組成物ならびに（ii）少なくとも約50重量％のポリエステル樹脂および約２重量％を上回る、ポリエステルを分枝させることが可能な化合物を含む少量の第２ポリエステル樹脂組成物を含む溶融混合物の生成、ただし（ｉ）と（ii）の相対量は、前記溶融混合物が約0.1重量％ないし約１重量％の前記分枝化化合物を含むような量である；（２）混合物の溶融強度を高めるのに必要な温度および時間条件下における得られた溶融混合物の溶融加工；ならびに（３）溶融混合物のフィルム、シートまたは射出形成品への直接加工を含むポリエステルの溶融加工法に関する。適当な溶融加工条件は、樹脂の容認できない量の分解を生じることなく樹脂の溶融強度の好ましい向上が得られるような条件である。約240°ないし約310℃の温度における約１ないし約20分の滞留時間が好ましい。溶融加工はスクリュー型押出によって行うことができるが該方法に限るものではない。融成物が低いせん断速度すなわち$1Sec^{-1}$においてせん断低減性を示す場合に溶融強度の向上は明らかである。ここで使用する「直接加工」という用語は、前記のこのこ発明の方法で得られる溶融混合物を、まず粉末またはペレットに変え、次に、後の所望の物品への溶融加工において再溶融するのではなくて、直接該物品に溶融加工することを意味すると理解すべきである。

この発明のさらに一層の発見は、この発明で発泡させる最終（すなわち、ポリエステルプラス濃縮物）組成物中にスチレン樹脂を包含させることによって、この発明によってもたらされる他の方法または製品の利点を失うことなく、発泡押出機の処理量を向上させ得ることである。具体的に、この発明のこの特徴は、発泡させるポリエステル組成物中に、発泡押出機の処理量を向上させるのに効果的な量のスチレン樹脂、好ましくはポリスチレン量の添加を必要とする。好ましい態様では、この発明のこの特徴は、発泡押出機の処理量をほぼ２倍にすることができる。発泡させる全組成物の重量に対して、約１重量％を上回るスチレン樹脂量、とくに約５ないし約20重量％の範囲内のポリスチレン量がこの発明のポリエステル発泡方法に著しい処理量の向上をもたらすのに効果的であることを確めた。この範囲を上回るかまたは下回るポリスチレン量も必要に応じて使用することができる。しかし、著しく多量のポリスチレンでは、ポリエステル発泡体の望ましい性質の利点はポリスチレンの性質の利点と合体して特性を失う傾向があり、他方、少量のポリスチレンでは処理量の向上は最小（de minmus）になるかもしれない。スチレン樹脂の存在は、押出機の処理量を増大させるほか、ポリエステル発泡組成物の作業範囲を拡大させる。この発明によって押出機の処理量を向上させるのに有効なスチレン樹脂は、下記一般式を有する繰返し単位を含有する樹脂である：



（式中、R_1はベンゼン系列または置換ベンゼン系列の芳香族炭化水素もしくは芳香族ハロ炭化水素基を表わし、R_2は水素かメチル基を表わす）。スチレンフォームコア樹脂として用いることができる樹脂には、スチレン、アルファメチルスチレン、オルトメチルスチレン、メタメチルスチレン、パラメチルスチレンの固体ホモポリマーのようなアルケニル芳香族化合物；メチルメタクリレート、アクリロニトリル、無水マレイン酸、アクリル酸等のような可成りの量の他の重合可能な化合物と一つ以上の前記アルケニル芳香族化合物との固体コポリマー；スチレン・ブタジエンまたはポリブタジエンのようなエラストマー部分を含有するポリスチレン、またはエラストマーで変性されたポリスチレンである耐衝撃性ポリスチレン；およびポリスチレン／ポリ（2,6－ジメチルフェニルレンオキシド）のようなスチレン樹脂混合物がある。この発明で使用可能な他の変性ポリスチレン樹脂には、ポリジブロモスチレン（たとえば、Great Lakes Chemicalsから市販されるPDBS－10およびPDBS－80）のような臭素化またはハロゲン化ポリスチレンがある。

この発明の発泡操作を行う押出条件については、該条件は技術の熟練による公知の方法で調節することができる。大まかに云えば、諸条件を、濃縮物中に存在する分枝化化合物と、濃縮物に加えられているポリエステル樹脂との間の反応を完結させるように調節する必要がある。概して、発泡押出機の滞留時間は約２ないし約20分の範囲内にあるべきであり、バレル帯域温度は約210℃ないし約310℃の範囲内になければならない。

この発明の方法を実施するのに適する押出設備の種類は、技術の熟練の及ぶ範囲内での選択の問題である。たとえば、該方法は一軸スクリュー、二軸スクリュー、遊星ギヤ押出機で行うことができる。これら種々の種類を、しばしばタンデムに配列させることができ、タンデム配列中第２の押出機は融成物を冷却するのに使用する。

適当な物理的または化学的発泡剤もしくは発泡剤混合物が、容易に気化可能かまたは熱分解可能でありさえすれば、該発泡剤または発泡剤混合物をこの発明のポリエステル樹脂発泡体の製造に使用することができる。容易に気化可能な発泡剤にはアルゴンのような不活性ガス、飽和脂肪族炭化水素、飽和脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類およびケトン類がある。容易に気化可能な発泡剤の例には、二酸化炭素、窒素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、メチルペンタン、ジメチルブタン、メチルシクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、エチルシクロブタン、1,1,2－トリメチルシクロプロパン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロジフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、ジクロトリフルオロエタン、モノクロロジフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ジメチルエーテル、２－エトキシアセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、ジクロロテトラフルオロエタン、モノクロロテトラフルオロエタン、ジクロロモノフルオロエタンおよびジフルオロエタンがある。とくに好ましい発泡剤はブタン、プロパン、エタン、ペンタン、フレオン11、フレオン22、フレオン134a、フレオン142b、二酸化炭素、窒素、水およびこれらの適当な混合物である。

発泡剤は、押出機内に存在するポリエステル樹脂、濃縮物および他の添加剤の溶融混合物中に注入する。注入する発泡剤の量は、溶融混合物の量に対して、0.05ないし50重量％である。発泡剤の量が0.05重量％未満の場合には、得られた発泡体は十分に膨張せず、他方その量が50重量％を上回る場合には、発泡体のガスは発泡に順応せずに、噴き出して、発泡体を所望の形状に成形させることができない。発泡剤のとくに好ましい量は、溶融混合物の量に対して0.1ないし30重量％である。

本発明は化学発泡剤、たとえば重炭酸ナトリウムおよびクエン酸の混合物の使用をも包含する。

本発明の濃厚物および方法により、多種多様な商品を作成することができる。それらの物品の例は、少なくとも4/インチ（約1.6/cm）、好ましくは少なくとも5/インチ（約2.0/cm）のＲ値を有する建築用断熱板、ならびに食品包装用品、たとえば調理済み食品を配膳温

度に加熱するために必要な普通のオーブンおよび電子レンジの条件に耐えうるボウル、カップおよびトレーである。本発明を利用して製造しうる他の発泡品の例は、浮き具、クッション物品、減音および吸音材料、自動車用ヘッドライナー、高速道路防音壁、野球およびソフトボール用の発泡バット、ならびに他の玩具または新製品、ならびに装飾用成形品、たとえば人工木材トリムである。

本発明を利用して、約.02－約.9g/ccの密度を有する発泡ポリエステル物品を得ることができる。この範囲において建築用ポリエステル発泡断熱材に好ましい密度は約.03－約.15g/ccであり、一方食品用トレーに好ましい密度は約.06－約.3g/ccである。

熱可塑性樹脂の非発泡フィルムを本発明により製造された押出しポリエステル発泡シートの１面または両面に接着し、次いでこの積層品を熱成形して目的とする形状の食品容器を得ることにより、１重または２重積層品、たとえば食品容器またはトレーを作成することができる。所望により、ポリエステル発泡コアの１面または両面に積層する非発泡樹脂フィルムは、それが食品用のトレーまたは容器に酸素遮断性を付与するように選ぶことができる。１重または２重積層品を製造するのに適した方法は、マズールの米国特許第3,699,794号明細書およびウェランらの米国特許第3,616,020号明細書に示されており、これらを参考として本明細書中に引用する。マズールおよびウェランらの明細書に示された積層品には、耐衝撃性ポリスチレン層をポリスチレン発泡シート上に押出し被覆した積層品が含まれるが、これらの特許明細書に示された方法はポリエステル発泡コア層上に樹脂層を押出し積層するためにも利用しうる。本発明により製造されたポリエステル発泡コアシートは、リュツケンス・ジニアらの米国特許第5,128,196号明細書の多層構造体中のポリスチレン発泡コア層の代わりに用いることもできる。

本発明のポリエステル発泡シート上に非発泡層として積層するのに適した熱可塑性樹脂の例には、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、およびエチレン－ビニルアルコールコポリマーが含まれる。非発泡層とポリエステル発泡層の相対厚は、個々の積層物品に意図される最終用途に応じて調整することができる。前記特許明細書のほかに、ポリエステル発泡シート上に非発泡層を積層する種々の方法が当技術分野において論じられており、たとえば発泡シートおよび非発泡シートを別個に製造し、別個にロール巻状に巻き取り、次いで巻出して一対のロール間を通過させながら積層することができる。

上記積層品を当技術分野で周知の方法により種々の物品、たとえば食品配膳用品に熱成形することができる。たとえば成形ダイを用いて熱成形を実施しうる。このダイは雄型と雌型から構成されるが、それらのうちいずれか一方から構成されてもよい。両方の型から構成されるダイを用いる場合、成形は積層品を両型の間に挿入し、それをプレスするだけで実施しうる。しかしいずれか一方の型を用いる場合、シートと型の間に存在する空気を除去し、またはシートをその上側から加圧し、そしてプレスする。

発泡品を含めた物品の製造に関して、本発明の格別の利点および予想外の特色は、分枝化化合物を押出し濃厚物としてプロセスに装填する代わりに純粋な材料として（すなわち粉末状で）直接に発泡押出し機に添加する発泡押出し法と比較して、実質的に少ない量の未反応分枝化化合物（たとえばピロメリト酸ジアンヒドリド）を含むそれらの物品を製造しうることである。従って本発明はさらに、分子当たり２個以上の酸無水物基を有する化合物から選ばれる分枝化化合物を含むポリエステル物品であって、分枝化化合物が（ｉ）分枝化化合物と発泡樹脂との反応生成物、および（ii）未反応分枝化化合物の形で物品中に存在し；かつ反応した分枝化化合物＋未反応分枝化化合物の量と、未反応分枝化化合物の量との比率が

反応した分枝化化合物＋未反応分枝化化合物の量が物品の重量に対して約5000ppm以上である場合は、約20:1以上；または

物品中の反応した分枝化化合物＋未反応分枝化化合物の量が約5000ppm未満である場合は、約40:1以上

である物品に関するものである。

約5000ppm以上の全分枝化化合物を有する物品、またはそれ未満を有する物品の間で区別

する理由は、本明細書に記載する分枝技術が与えられた試料中の未反応分枝化化合物全量を検出する能力にわずかな限界があるためである。この難点のため、全分枝化化合物の水準が比較的低い場合は予想したものよりわずかに高い傾向にある、全分枝化化合物：未反応分枝化化合物の比率を生じる。ポリエステル試料中の全分枝化化合物：未反応分枝化化合物を測定するために用いられる分析法は、後記の例ＡおよびＢに記載される。

本発明に従って製造された、分枝化化合物が物品中において全量約1500－約5000ppmのピロメリト酸ジアンヒドリドからなる発泡物品は、含有される未反応PMDAが物品の重量に対して約100ppm未満であることが好ましいであろう。PMDAの全量が約5000－約6000ppmである場合、未反応分枝化化合物の量は物品の重量に対して約150ppm未満であろう。物品中のPMDAの全量が約6000－約8000ppmである場合、未反応PMDAの量は物品の重量に対して約375ppm未満であろう。これらの未反応PMDA量は、本発明の濃厚物添加法を採用しないポリエステル押出し法で得られる水準より約50－75％の減少を表す。遊離PMDAの減少は食品の接触を伴う最終用途において特に有利であろうが、いかなる物品においても最終物品から易反応性分枝化化合物を排除することの一般的利点は容易に認識されるであろう。

以下の例は本発明を説明するためのものであって、限定するためのものではない。以下の例においては、濃厚物を含むすべてのPET樹脂試料を使用前に強制空気循環式デシケーターオーブン内で120℃において一夜乾燥させた。

例　Ａ

PET発泡体中の全PMDAの分析

1．　0.5000gの発泡試料を100mlの一口丸底煮沸フラスコ内へ秤量する。

2．　20mlのジメチルスルホキシド（DMSO）を20mlのメスピペットでフラスコに添加する。

3．　5mlの5Nアルコール性水酸化ナトリウム（NaOH）を10mlのホールピペットでフラスコに添加する。

4．　フラスコを組み立て、加熱のためのバリアック（variac）に差し込んだ加熱ジャケットおよび撹拌のための撹拌棒／撹拌プレートを用いて撹拌しながら還流する。

5．　試料が溶解したのち（加熱開始後、約1/2ないし１時間）、加熱を止め、加熱ジャケットをコルクリングに換えて、撹拌を続けながら試料を冷却させる。

6．　試料が室温にまで冷却したのち、50mlの脱イオン水を50mlのメスピペットでフラスコに添加して、ナトリウム塩を溶解する。この時点で試料は透明のはずである。

7．　アセトニトリル／水の濃度勾配移動相を用いる高圧液体クロマトグラフィー（HPLC）系により中和試料のアリコートを溶離することによる高性能液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて、PMDA濃度を測定する。この方法は既知量のPMDAを含有する標準液を用いて検量される。これらの標準液に関する検量曲線は直線的ではない；これに関する補正は、試料分析値を試料と同じ範囲のPMDAを包含する標準液の分析値とブランケティング（bracketing）することにより行われる。

例　Ｂ

PET発泡体中の抽出性（＂遊離＂）のPMDAの分析

1．　1.000gの発泡試料を100mlの一口丸底煮沸フラスコ内へ秤量する。

2．　25mlのニトロベンゼンを、トップサイダー（topsider）ディスペンサーまたは25mlのメスピペットでフラスコに添加する。

3．　フラスコを組み立て、加熱のためのバリアックに差し込んだ加熱ジャケットおよび撹拌のための撹拌棒／撹拌プレートを用いて撹拌しながら還流する。注：タルクおよび／または炭酸ナトリウムが試料中にある場合はそれらはニトロベンゼンには溶解しないであろう。

4．　試料が溶解したのち（大部分の場合、加熱開始後、約1/2時間）、加熱を止め、加熱ジャケットをコルクリングに換える。撹拌を続け、試料を自然に室温にまで冷却させる（氷または冷水浴中で冷却してはならない）。注:PETは約85℃でニトロベンゼンから沈殿し、連続した粘稠な液体を形成する；しかしPMDAはニトロベンゼン中に溶解した状態を維持するであろう。

5．　試料が室温にまで冷却したのち、50mlの脱イオン水を50mlのメスピペットでフラスコ

に添加し、撹拌を続ける（時間は厳密ではない）。
6. PET/ニトロベンゼンスラリーをバイオホモジナイザー（Bio－homogenizer）ミキサーにより約２分間、高速で水と共にホモジナイズする。PETがニトロベンゼンからの沈殿に際して特に強固な粘稠液体を形成している場合は、ホモジナイザーのプローブをフラスコの全領域に移動させることにより、材料全体を確実に水と接触させる。水がニトロベンゼンからPMDAを抽出するのであるから、これはその方法の重要な点である。
7. 工程６で得た水相につき、アセトニトリル／水の濃度勾配移動相を用いる高圧能液体クロマトグラフィー（HPLC）系により試料の水性部分のアリコートを溶離することにより、高性能液体クロマトグラフィー（HPLC）を実施する。この方法は既知量のPMDAを含有する標準液を用いて検量された。
上記の方法において少量の残留する未反応PMDAはニトロベンゼン相から抽出されず、従ってこの方法は、与えられた試料中の抽出性、すなわち遊離のPMDAをわずかに少なく測定する傾向があることが認められる。この難点にもかかわらず、この方法は異なる試料間の抽出性PMDAの差を測定するために、およびその発泡試料が本発明に適合するか否かを判定するために極めて好適である。

比較例１

（不安定発泡法）
97.95重量％PET（グッドイヤー7207）、1.0重量％ピロメリト酸ジアンヒドリド（PMDA）（ダイアセルから入手）、0.3重量％Na_2CO_3（アルドリッヒ）、および0.75重量％タルク（サイプラス・ミネラル・コーポレーション、ミストロン・モノミックス（Mistron Monomix））からなる混合物を溶融し、さらにZSK－30（登録商標）同時回転式二軸スクリュー押出し機によりフレオン－22（Freon－22）と混合した。この押出し機（35:1 L/D,30mmスクリュー直径）はウェルナー・アンド・フリーダーラー・インコーポレーテッドにより供給され、14lb/時（約6.4kg/時）の供給量で、２″×0.35″（約5.1×0.9cm）のスロットダイを通して、スクリュー回転速度75rpmで操作された。スクリューのデザインは、供給材料コンベヤーセクション、これに続くメルトシール（melt seal）からなり、コンベヤーセクションおよび混合セクションを伴ってダイへ連続していた。15個の別個の温度制御装置を用いて、供給材料ホッパー（帯域１）からダイ（帯域15）までプロセス温度を制御した。温度は帯域１から帯域15までそれぞれ245、260、290、290、295、295、290、270、265、260、250、240、240、240、220℃に維持された。PETペレットをケートロン（Ｋ－tron、登録商標）Ｓ－200容量供給装置により押出し機へ供給した。PMDA、タルクおよび炭酸ナトリウムをアキュレート（AccuRate、登録商標）乾燥材料供給装置により、PETペレットと同じ押出し機供給スロート内へ供給した。フレオン－22は押出し機にメルトシールのすぐ下流において、アメリカン・レワ（American Lewa、登録商標）ダイヤフラム液体計量ポンプを用いて供給された。発泡体の製造に際して、押出し機トルク（表示容量に対する％として）およびダイ圧力を連続的に監視した。押出し品はダイから大気圧領域内へ排出され、そして通常の付形および引き取り装置に進入した。プロセスパラメーターを変更せずに長期間操作する間に、発泡押出し品を規則的な（10分）間隔で採取し、対応する押出し機トルクおよびダイ圧力を記録した。下記の表Ｉに示すように、押出し機トルクおよび発泡体の品質は、プロセス設定が安定していたにもかかわらず、この操作中に著しく変動した。押出し機トルクは全規模の47％から84％までの間で変動し、一方、発泡体密度は10－39lb/ft^3（160－625kg/m^3）であり、PETを添加物パッケージ、たとえばPMDA、炭酸ナトリウムおよびタルクと同時に上記濃度で発泡プロセスに添加する方法の不安定さを示した。この不安定さは、単一供給装置による供給を可能にするために上記添加物をPETおよび所望により少量の鉱油と乾式ブレンドすることによっては除けなかった。供給材料流から炭酸ナトリウムを排除しても、プロセスの不安定さは除けなかった。

表 I

時間 (分)	密度 (g／c c)	トルク (全トルクの%)	ダイ圧力 psi(kg/cm²)
10	0.56	54	100 (7.0)
20	0.26	68-70	150 (10.6)
30	0.15	61-64	260-310(18.3-21.8)
40	0.58	75-78	160-170(11.2-12.0)
50	0.18	80-82	260-320(18.3-22.5)
60	0.18	75-79	270-330(19.0-23.2)
70	0.19	81-84	270-400(19.0-28.1)
80	0.19	78-81	270-340(19.0-23.9)
90	0.19	74-77	290-390(20.4-27.4)
100	0.21	74	260-300(18.3-21.1)
110	0.20	70	240 (16.9)
120	0.59	60	180 (12.7)
130	0.30	57	130 (9.1)
140	0.55	47	120 (8.4)
150	0.27	59	150 (10.6)
160	0.41	52	120 (8.4)
170	0.26	58	120 (8.4)
180	0.16	70-74	220-250(15.5-17.6)
190	0.24	73	210 (14.8)
200	0.52	64-68	170 (12.0)
210	0.26	68-70	170 (12.0)
220	0.24	70	200 (14.1)
230	0.28	70-72	190-230(13.3-16.2)
240	0.30	63	160 (11.2)
250	0.63	54	130-160(9.1-11.2)
260	0.35	52	100 (7.0)
270	0.50	53	110 (7.7)
280	0.45	50	110 (7.7)

実施例１

（本発明の濃厚物を用いる安定な方法）

この例においては、大量のPMDA、タルク、およびNa_2CO_3を比較例１の場合のように発泡押出し機へ直接に添加する代わりに、PET中に濃縮する。これらの濃厚物を追加量のPETに添加して、最終製品中の各添加物の目的最終濃度を達成する。従って本発明の濃厚物は、79.5重量％PET、10重量％PMDA、３重量％Na_2CO_3、および7.5重量％タルクを、一軸スクリュー押出し機付属装置を備えたハーケ・システム90トルク・レオメーター内で混合することにより調製された。直径3/4″（約1.9cm）のスクリューは25:1のL/Dおよび3:1の圧縮比をもつ標準計量型のものであった。材料は120RPMで、供給スロートからダイまでの温度プロフィル260/280/280℃において配合された。押出し品であるポリマーストランドを水浴に導通し、ペレット化した。乾燥後にこれにらの濃厚物ペレットを1:9の比率で未変性PETと混合し、比較例１に匹敵するプロセス条件下での反応性押出しおよび発泡のためにケートロンＳ－200容量供給装置によりZSK－30二軸スクリュー押出し機へ供給した。この例においては、樹脂供給量は11lb/時（約5.0kg/時）と測定され、温度は帯域１から帯域15までそれぞれ245、260、290、290、295、295、290、270、265、260、250、235、230、225、および215℃に維持された。比較例１の場合と同様に規則的な（10分）間隔で、試料、トルクおよび圧力の読みを採取した。表IIに示すように、この例で記録されたトルクは全規模負荷の78%から85%までの間で変化した。発泡品の品質は、比較例１のものより著しく均

一であることが認められた。発泡体密度は7.2－8.8lb/ft^3（115－141kg/m^3）であった。

表 II

時間（分）	密度（ｇ／ｃｃ）	トルク（全トルクの%）	ダイ圧力 psi(kg/cm^2)
10	0.13	80-83	270-290(19.0-20.4)
20	0.14	82-84	260-300(18.3-21.1)
30	0.14	80-83	270-290(19.0-20.4)
40	0.13	80-82	250-270(17.6-19.0)
50	0.13	79-83	260-280(18.3-19.7)
60	0.12	78-81	260-270(18.3-19.0)
70	0.14	81-84	210-330(14.8-23.2)
80	0.14	81-83	240-310(16.9-21.8)
90	0.13	78-80	260-310(18.3-21.8)
100	0.12	80-84	270-340(19.0-23.9)
110	0.12	82-85	270-410(19.0-28.8)
120	0.14	81-84	270-340(19.0-23.9)
130	0.13	80-83	250-300(17.6-21.1)

比較例２

（不安定な方法）

グッドイヤー7207を1.0重量％のPMDA、0.3重量％の$NaCO_3$、および0.75重量％のタルクを乾式ブレンド、ハーケ・システム90トルク・レオメーターに接続した3/4″（約1.9cm）一軸スクリュー押出し機に供給した。押出し機スクリューは圧縮比3:1およびL/D比25:1の標準計量プロフィルをもつものであった。温度プロフィルは実施例１の場合と同様に供給ホッパーからダイまで260/280/280/280℃であった。材料を直径0.06″（約1.5mm）のストランド形成ダイを通して60RPMで押出し、その間トルクおよび最終バレル圧力を時間の関数として記録した。圧力は＜800から＞3600psi（約56.2－253.1kg/cm^2）までの範囲であり、一方トルクは主として15－40ニュートン－メートル（Ｎ・ｍ）で変動した。このプロセスは、単に１つのトルク最大値を示し、次いで低下するのではなく、明らかに循環していた。同様な条件下で、反応性添加物を用いずに処理されたPETは約15N・ｍの押出し機トルクとなり、これはPETとPMDA間の反応がこの例の様式では処理中に一貫して完了しないことを示唆する。この実験のトルク／圧力の山および谷で採取した材料のIVに見られる変動は、この結論を支持した。この例はさらに、押出し発泡プロセスに粘度調整用添加物パッケージ、たとえばPMDA、炭酸ナトリウムおよびタルクを上記濃度でPETと同時供給するのは安定な方法でないことを証明する。

実施例２

（本発明を用いる安定な方法）

実施例１で調製した濃厚物の試料を未変性PETと1:9の比率でブレンドし、比較例２の場合と同様にハーケ・システム90トルク・レオメーターにより押出した。圧力は開始後に2400－3200psi（約168.7－225.0kg/cm^2）であり、一方トルクは主として26－32N・ｍで変動した。この変動は比較例２で見られたものより著しく低下している。この例および実施例１は、比較例１および２に記載した方法に伴うプロセス変動を本発明方法の採用、すなわち添加物パッケージの成分を発泡押出し機に添加する前にキャリヤー樹脂中に濃縮することによって、著しく低下させうることを示す。

実施例３

（個々の添加物濃厚物を用いる本発明）

この例においては、分枝化剤、成核剤および触媒をそれぞれ別個にキャリヤー樹脂中に濃縮した。濃厚物″Ａ″は90重量％のPETおよび10重量％のPMDAからなり、濃厚物″Ｂ″は97重量％のPETおよび３重量％のNa_2CO_3からなり、濃厚物″Ｃ″は92.5重量％のPETおよび7

.5重量％のタルクからなっていた。濃厚物Ａ、ＢおよびＣはハーケー軸スクリュー押出し機を用いて調製された。それぞれ１ポンド（約0.45kg）の濃厚物（Ａ、ＢおよびＣ）を７ポンド（約3.18kg）のPETと乾式ブレンドし、発泡のためにZSK－30二軸スクリュー押出し機に供給した。トルクは安定であり、このプロセスによって実施例１で得たものに匹敵する卓越した品質の発泡体が製造された。この実験は、最終発泡製品が安定な様式で製造されるためにはいずれか２種の添加物が同時に濃縮されることが重要ではないことを証明する。ハーケ・システム90レオメーターの代わりにZSK－30押出し機により調製された濃厚物を用いてこのプロセスを反復した。いずれの機械を用いて濃厚物を調製したかに関係なく、プロセスの安定性および発泡体の品質は優れていた。

実施例４

混合ボウル付属設備を備えたハーケ・トルクレオメーターを用いて、グッドイヤー7207PETを種々の量のPMDA粉末（クリスケフ）および炭酸ナトリウム粉末（アルドリッヒ）と270℃で混合した。ボウルの容量は60ccであり、ローラー形ブレードを60RPMで回転させた。ブレードを回転させるのに要したトルクを、この計測器を備えたソフトウェアにより連続的に監視した。各実験において72gのペレット／粉末混合物をボウルに添加した直後に、大きなトルク増大が認められた。このピークは一般に負荷または溶融ピークと呼ばれる。表IIIおよびIVに報告された最大溶融混合トルクは、ペレットが完全に溶融したのちに得られたトルクを表す。下記の表に報告した各実験において、最大溶融混合トルクは溶融完了後10分以内に得られた。表IIIおよびIVには、本発明の濃厚物を配合するために約２重量％以上の量の分枝化剤を用いることの重要性を示す結果が含まれる。表IIIの濃厚物に関する全トルク曲線を図１にプロットし、一方表IVの濃厚物に関するトルク曲線を図２にプロットする。

表　ＩＩＩ

（ＰＥＴ、炭酸ナトリウムおよびＰＭＤＡを含有する濃厚物のトルクデータ）

wt% PMDA	最大溶融混合トルク（Ｎ・ｍ）
0	2
0.5	17
1.0	22
2.0	6
10	1

表 ＩＶ

〔炭酸ナトリウムを含有しない、ＰＥＴおよびＰＭＤＡを含有する濃厚物の粘度データ〕

wt% PMDA	最大溶融混合トルク（Ｎ・ｍ）
0	1
.5	9
1.0	11
1.5	6
2.0	3
10	1

実施例５

（本発明の発泡トレー）

この実験においては、前記ZSK－30を用いて実施例３の記載に従って濃厚物ＡおよびＢを調製した。濃厚物Ａは90重量％のグッドイヤー7207PETおよび10重量％のPMDAからなっていた。濃厚物Ｂは97重量％のグッドイヤー7207PETおよび３％のNa_2CO_3からなっていた。これらの濃厚物を、25％のグッドイヤーPET9506粉砕再生材料および25％の未使用PET9506を含有するPET混合物と共に押出し機に添加した。濃厚物と9506樹脂の相対量は、発泡させる予定の全組成物中のPMDAの量が.2重量％となり、炭酸ナトリウムの最終量が、.04重量％となるものであった。発泡体の製造は、ガス送入システムを備えた直径4.5インチ（11.43cm）のイーガン（Egan）一軸スクリュー押出し機を用いて行われた。７個のバレル帯域および押出しダイは下記の温度に設定された:540、540、540、520、520、520および520°Ｆ（282、282、282、271、271、271および271℃）。フラットシートダイを用いて、PET発泡シートを製造した。濃厚物ＡおよびＢの乾燥混合物を、上記の未使用および粉砕再生材料9506PE5樹脂の混合物とは別個に、サイドフィードホッパーを通じて押出し機に供給した。PET9506樹脂および濃厚物を押出し機に添加する前に水分50ppm未満にまで乾燥させた。発泡体は公称供給量600lb/時（約272kg/時）で製造された。CO_2を７帯域押出し機の第４バレルセグメントに注入した。その結果、0.2重量％のPMDAおよび0.04重量％のNa_2CO_3を含有する最終発泡製品が得られた。この発泡シートは密度約30pcf（約481kg/m^3）を有し、（それにもかかわらず３本ロールスタックを通過した）、効果的に熱成形されてトレーとなった。これらのトレーは例ＡおよびＢの分析法により抽出性PMDAにつき分析すると、トレーの重量に対して約30－約40ppmの水準の未使用PMDAを含有していた。

この実施例の方法を反復し、ただしPMDAおよびPMDAおよび炭酸ナトリウムの水準を、発泡させる全組成物の重量に対してそれぞれ0.3重量％および0.06重量％に高めた。得られた押出し発泡シートは9pcf（約144kg/m^3）の密度を有していた。このシートから熱成形されたトレーは約28pcf（約449kg/m^3）の密度を有していた。

実施例６

（本発明の断熱板）

本発明による発泡断熱シートを下記により製造した。ZSK－30押出し機を下記の温度プロフィル（供給装置からダイまでの15帯域）で用いた:245、260、290、290、295、295、290、270、265、250、235、225、220、220および220℃。フレオン－22を第７バレルセクションに、樹脂供給量約19lb/時（約8.6kg/時）に対して２重量％の量で供給した。押出し機ホッパーへの供給樹脂は、91.67重量％のグッドイヤー720PET、５重量％の実施例３の濃厚物＂Ａ＂、および3.33重量％の実施例３の濃厚物＂Ｂ＂を含有する乾燥混合物であった

。ダイから排出される際に、発泡体はレベル引張り装置により成形台を40インチ／分（約102cm/分）の速度で通過した。観察されたトルクは全規模の92－96%であった。ダイにおける圧力は440－540psi（約30.9－38.0kg/cm^2）であり、一方ガス注入地点における圧力は260－280psi（約18.3－19.7kg/cm^2）であった。用いたスクリュープロフィルは、供給／溶融帯域のコンベヤー素子、第６バレルセクションの溶融シーリング装置、およびダイ付近のコンベヤー素子からなっていた。得られた発泡体は6.3pcf（約144kg/m^3）の密度および0.56mmのセルサイズを有していた。この発泡シートは.6インチ（約15.2mm）の厚さ、53psi（約3.7kg/cm^2）の圧縮強さ、ならびに湿度および熱に対する卓越した寸法安定性を備えていた。この実施例に述べた方法により、少なくとも4/インチ（約1.6/cm）のＲ値を有する発泡断熱板が得られた。

実施例７

（発泡品中の抽出性PMDAの水準）

実施例１に記載の濃厚物を用いたPMDA枝分かれPETから発泡トレーおよびシートを作成した。試料は実施例５および６で得たトレーおよびシートから得られた。発泡試料を例ＡおよびＢの分析法により全PMDAおよび抽出性PMDA（すなわち未反応PMDA）につき測定した。結果を下記の表Ｖに報告する。

表 V

本発明－－ＰＭＤＡ濃厚物の添加

試料 #	全 PMDA (ppm)	抽出性 PMDA (ppm)
1	1320	(none detected)
2	1530	(none detected)
3	1860	(none detected)
4	1960	15
5	2000	35
6	2400	39
7	2600	27
8	2300	28
9	4100	43
10	4100	42
11	4100	61
12	4200	46
13	2900	24
14	3200	13
15	3000	21
16	3000	27
17	7300	361
18	7500	253
19	5472	53
20	5699	55
21	5226	52
22	4840	55
23	4867	55
24	4712	55
25	4457	55
26	4788	55
27	4731	55
28	4322	55
29	4400	55
30	4329	56
31	6700	120
32	6900	200
33	7600	210
34	7300	200
35	6500	180
36	2900	30
37	3100	70
38	3000	47
39	6700	120
40	5002	55

比較例７

（発泡品中の抽出性PMDA水準－－PMDA粉末の直接添加）

一般的にハヤシらの米国特許第5,000,991に記載された発泡押出し機へのPMDAの直接添加によるPMDA枝分かれPETから、発泡試料を作成した。発泡試料を例ＡおよびＢの分析法により全PMDAおよび抽出性PMDA（すなわち未反応PMDA）につき測定した。結果を下記の表VIに報告する。試料１および２は、PMDAが粉末として発泡押出し機に直接添加されるポリエステル発泡法により製造されたと考えられる市販のPET発泡トレーから得られた。

表 ＶＩ

（比較例）－純ＰＭＤＡ粉末の添加

試料 #	全 PMDA (ppm)	抽出性 PMDA (ppm)
1	2700	166
2	3000	183
3	4808	160
4	4820	163
5	4652	110
6	4759	159
7	5177	166
8	4945	166
9	5425	162
10	4669	163
11	4669	163
12	4775	163
13	5366	166
14	5361	166
15	5353	162
16	5194	166
17	7000	440
18	6500	420
19	6800	630
20	6700	590
21	6500	380
22	3300	190
23	3000	150
24	3000	150
25	3000	230
26	2800	260
27	1420	72
28	1460	66
29	1470	63

実施例８

ナトリウムの取り込み－－本発明

グッドイヤー7207PETペレットを粉砕して粉末となし、温度約95℃の４％NaOH溶液中に10分間スラリー化した。次いで粉末を水ですすぎ、乾燥させた。この方法で33.9ppmのナトリウムが樹脂試料に取り込まれた。ナトリウムの分析は誘導結合プラズマ分光分析（IPC）により行われた。上記のPET試料、さらに種々の水準のナトリウムを含有する市販のPETを下記に従って試験した。種々の水準のナトリウムを含有する合計７種ののPET試料を、10重量％のPMDAを含有する本発明の濃厚物と混合した。すべて1.0重量％のPMDAを含有する最終混合物をハーケ混合ボウル内で270℃および60RPMにおいて溶融混合した。ハーケ混合ボウル試験の結果を下記の表VIIに示す。この表には、PMDAとPETの反応前の溶融系の開始トルク、反応後にその系において達成された最大トルク、この最大トルクに達した時間、およびトルクの増大速度を報告する。これらの結果は、約30ppmのナトリウムがPMDAとPETの反応性を著しく向上させることを示す。従って本発明方法は、前記の苛性ソーダ洗浄により比較的低水準のナトリウムをポリエステル樹脂に取り込ませた場合、向上させることができる。

表 ＶＩＩ

試料 #	ppm Na	トルク 最小 (m･g)	トルク 最大 (m･g)	時間 対 Tq-max (秒)	速度 (m･g/分)
1	5.6	259	823	561	123
2	57	352	1853	352	481
3	45	326	1496	362	353
4	5.6	223	1035	492	170
5	43	331	1952	330	540
6	9.3	186	849	580	154
7	33.9	384	1333	356	340

実施例９

この例は、ポリエステルの代わりにポリスチレンまたはポリプロピレンと配合された分枝化剤濃厚物を用いてPET押出し発泡を試みた場合、より品質の劣るPET発泡体が得られたことを証明する。下記の例（ａ）－（ｃ）において、濃厚物は3/4″（約1.9cm）、25:1のL/Dの一軸スクリュー押出し機付属設備を備えたハーケ・システム90トルクレオメーターにより調製された。圧縮比3:1の計量スクリューを用いた。PMDAおよび炭酸ナトリウムを配合前に乾燥させた。混合物を乾式ブレンドし、押出し、ペレット化した。濃厚物を発泡に用いる前に乾燥させた。

（ａ）（本発明）91.67重量％のPET、５重量％の実施例３の濃厚物Ａ、および3.33重量％の実施例３の濃厚物Ｂを含有する混合物を調製した。ZSK－30二軸スクリュー押出し機を用いた。帯域１および２は除かれた。帯域３－15を下記の温度に設定した:250、280、295、295、290、280、275、270、250、240、240、230、および230℃。押出し機トルク容量の77－85％の一般的トルク読みで122g/分の最大処理量が達成された。卓越した品質の発泡体が得られた。

（ｂ）（比較例－－濃厚物キヤリヤー樹脂としてPSを使用）実施例９（ａ）の発泡押出しを同様な条件下で、ただし濃厚物Ａおよび濃厚物ＢのPETの代わりにポリスチレンを用いて反復した。押出し機トルクの読みは押出し機トルク容量の47－51％であった。押出し機の最大処理量は上記の実験（ａ）より向上したが、得られた発泡体は上記（ａ）で製造したものより著しく劣る品質のものであった。

（ｃ）（比較例－－濃厚物キヤリヤー樹脂としてPPを使用）実施例９（ａ）の発泡押出しを、PETの代わりにポリプロピレンを用いて反復した。上記各例のものに等しい操作条件下で、一般的な押出し機トルクの読みは押出し機トルク容量の49－55％であった。上記（ａ）で得たものより著しく劣る品質の発泡体が得られた。

実施例10

この例（実験（ａ）および（ｂ））は、本発明の濃厚物法により発泡されたPET組成物中に10重量％のポリスチレンが存在すると、発泡押出し機において測定されたトルクが著しく低下し、従ってより高い供給量が得られ、発泡品の品質には影響を及ぼさないことを証明する。比較例10（ｃ）および10（ｄ）は、ポリプロピレンまたは高密度ポリエチレンを用いた場合この利点が得られないことを示す。

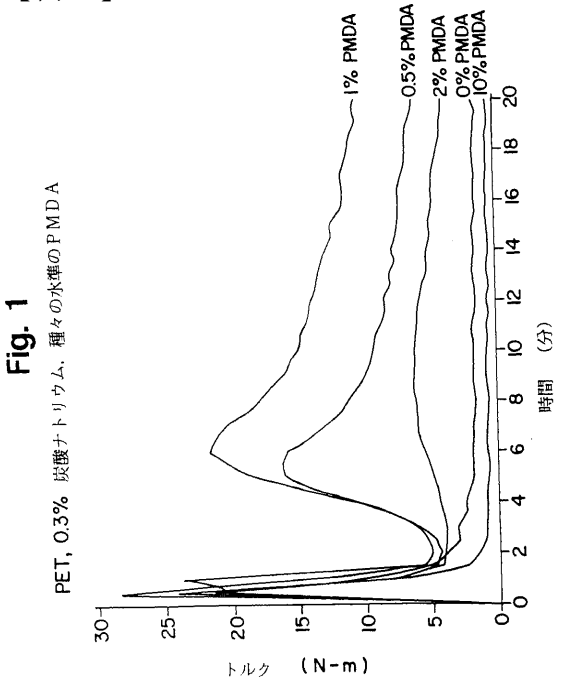
（ａ）（本発明－－発泡組成物中にポリスチレンを含有しない）91.67重量％のPET、５重量％の実施例３の濃厚物Ａ、および3.33重量％の実施例３の濃厚物Ｂを含有する乾燥混合物を調製した。この混合物を発泡のためにZSK－30二軸スクリュー押出し機に装入した。発泡は実施例１と同様な条件下で行われた。押出し機トルク容量の91－94％の一般的トルク読みで120g/分の最大処理量が達成された。密度7pcf（約112kg/m^3）およびセルサイズ.61mmを有する卓越した品質の発泡体が得られた。

（ｂ）（本発明－－発泡組成物中に10重量％のポリスチレンを含有）この例においては、実施例10（ａ）の発泡押出しを反復し、ただし発泡に用いる予定の全組成物の10重量％をポリスチレンで置き換えた。124g/分の処理量が達成され、一般的トルク読みは押出し機トルク容量の59－62％であった。この処理量で卓越した発泡体が得られた。次いで供給量を増加させて、トルクをほぼ上記実施例10（ａ）の水準に高めた。241g/分の処理量が達成され、一般的トルクの読みは押出し機容量の93－98％であった。実施例10（ａ）に匹敵する品質および密度の発泡体が得られた。

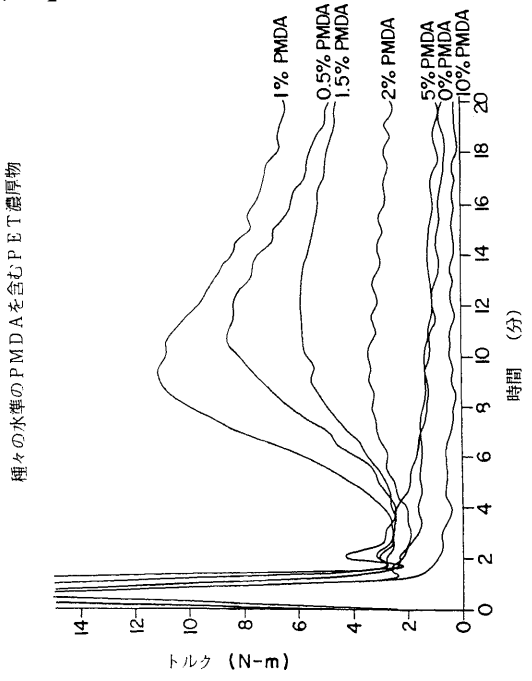
（ｃ）（比較例）実施例10（ａ）を反復し、ただしポリスチレンの代わりに10重量％のポリプロピレンを用いた。上記実施例10（ａ）に等しい操作条件下で得られたトルクの読みは押出し機トルク容量の45－55％であった。この実験では実施例10（ａ）で得たものより著しく劣る品質の発泡体が得られた。

（ｄ）（比較例）実施例10（ａ）を反復し、ただしポリスチレンの代わりに10重量％の高密度ポリエチレンを用いた。上記実施例10（ａ）に等しい操作条件下で得られた読みは、押出し機トルク容量の79－83％のトルク読みにおいて139g/分の処理量であった。得られた発泡体は実施例10（ａ）で得たものより著しく劣っていた。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰
(72)発明者 ロッター，ジョージ・エドモンド
アメリカ合衆国イリノイ州６０５１４，クラレンドン・ヒルズ，ウィロー・クリーク・コート ５２７
(72)発明者 メルクイスト，ジョン・レスリー
アメリカ合衆国イリノイ州６０５４０，ネイパービル，エドワード・ロード ６１９
(72)発明者 チアン，ウェイログ
アメリカ合衆国イリノイ州６０５４０，ネイパービル，ミドルバーグ・ロード １３６８
(72)発明者 ツァイ，ボー・チャン
アメリカ合衆国イリノイ州６００６７，インヴァーネス，トンプソンズ・ウェイ ６４７
(72)発明者 ケリー，ジョン・ジェセフ
アメリカ合衆国イリノイ州６０５５５，ウォーレンビル，ウォーレンビル・ロード ６７５，ウエスト ２８

合議体
審判長 松井 佳章
審判官 石井 あき子
審判官 船岡 嘉彦

(56)参考文献 特開平２－１５０４３４（ＪＰ，Ａ）