

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7123980号
(P7123980)

(45)発行日 令和4年8月23日(2022.8.23)

(24)登録日 令和4年8月15日(2022.8.15)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 J 9/18 (2006.01)	C 0 8 J 9/18	C F D
C 0 8 L 67/04 (2006.01)	C 0 8 L 67/04	
C 0 8 L 101/16 (2006.01)	C 0 8 L 101/16	
B 2 9 C 44/00 (2006.01)	B 2 9 C 44/00	G
B 2 9 C 44/34 (2006.01)	B 2 9 C 44/34	
請求項の数 13 (全25頁)		

(21)出願番号	特願2019-567061(P2019-567061)	(73)特許権者	000000941 株式会社カネカ
(86)(22)出願日	平成31年1月21日(2019.1.21)		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/001713	(74)代理人	110000556 特許業務法人 有古特許事務所
(87)国際公開番号	WO2019/146555		
(87)国際公開日	令和1年8月1日(2019.8.1)	(72)発明者	南 徹也 大阪府摂津市烏飼西5-1-1 株式会社カネカ内
審査請求日	令和3年11月18日(2021.11.18)	審査官	石塚 寛和
(31)優先権主張番号	特願2018-11788(P2018-11788)		
(32)優先日	平成30年1月26日(2018.1.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子およびポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

示差走査熱量測定で得られるDSC曲線において融解ピークを少なくとも2つ有し、高温側の融解熱量(X)が0.1~20J/g、かつ、ゲル分率(Y)が20~75重量%であり、前記融解熱量(X)と前記ゲル分率(Y)が下記(1)式を満たすことを特徴とする、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子であって、
該ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子は、イソシアネート化合物を含有しない、又はイソシアネート化合物の含有量がポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)100重量部に対して3重量部未満であるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系組成物からなる樹脂粒子を発泡させたものである、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子。

$$X + Y \geq 30 \quad (1)$$

【請求項2】

ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)が、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)、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)およびポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレート)からなる群より選択される1種以上である、請求項1に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子。

【請求項3】

ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)が、3-ヒドロキシブチレートとコモノマーの共重合体であり、該共重合体中のモノマー比率が、3-ヒドロキシブチレート/コモノマー = 99/1 ~ 80/20 (モル%/モル%)である、請求項2に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子。

【請求項4】

前記イソシアネート化合物の含有量がポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)100重量部に対して0.1重量部未満である、請求項1~3のいずれか1項に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子。

【請求項5】

前記ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子が、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)の分子鎖同士が架橋剤に由来する構造を介することなく、直接結合することで形成された架橋構造を有する、請求項1~4のいずれか1項に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子。

10

【請求項6】

前記ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子の見掛け密度が0.02~0.6 g/cm³である、請求項1~5のいずれか1項に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子。

【請求項7】

ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子の平均気泡径が50~500 μmである、請求項1~6のいずれか1項に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子。

20

【請求項8】

請求項1~7のいずれか1項に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子を製造する方法であって、

ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系組成物からなる樹脂粒子、水、分散剤、分散助剤、及び、架橋剤を耐圧容器内で分散させた後、発泡剤を前記耐圧容器内に導入する工程、前記耐圧容器の内容物を前記樹脂粒子の軟化温度以上に加熱する工程、発泡させる温度付近で一定時間保持する工程、及び、前記耐圧容器の一端を開放し、前記内容物を前記耐圧容器内の圧力よりも低圧の雰囲気下に放出して前記樹脂粒子を発泡させる工程、を含む方法。

30

【請求項9】

前記架橋剤が、有機過酸化物である、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記有機過酸化物が、ジアシルパーオキサイドである、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

発泡圧力が2~5 MPaである、請求項8~10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

請求項1~11のいずれか1項に記載の発泡粒子を成形してなるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡成形体。

【請求項13】

請求項8~11のいずれか1項に記載の方法によってポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子を製造した後、該ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子を金型に充填して過熱水蒸気で加熱する工程を含む、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡成形体の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系組成物から成る樹脂粒子を発泡してなるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子と、該発泡粒子を成形して成るポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡成形体に関する。

50

【背景技術】

【0002】

石油由来プラスチックは毎年大量に廃棄されており、これらの大量廃棄物による埋立て処分場の不足や環境汚染が深刻な問題として取り上げられている。また近年、マイクロプラスチックが、海洋環境において大きな問題になっている。このため海や土等の環境中や埋立て処分場、コンポスト中で微生物の作用によって分解される生分解性プラスチックが注目されている。生分解性プラスチックは、環境中で利用される農林水産業用資材、使用後の回収・再利用が困難な食品容器、包装材料、衛生用品、ゴミ袋等への幅広い応用を目指して、開発が進められている。更に生分解性プラスチックから成る発泡体は、包装用緩衝材、農産箱、魚箱、自動車部材、建築材料、土木材料等での使用が期待されている。

10

【0003】

前記生分解性プラスチックの中でも、優れた生分解性およびカーボンニュートラルの観点から、植物由来のプラスチックとしてポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)(以下、P3HAと称する場合がある)が注目されている。その中でも、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)(以下、P3HBと称する場合がある)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート)(以下、P3HB3HVと称する場合がある)、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)(以下、P3HB3HHと称する場合がある)、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)(以下、P3HB4HBと称する場合がある)等が注目されている。

20

【0004】

上述の生分解性プラスチックを発泡体用途に展開することが検討されている。例えば、特許文献1には、生分解性を有する脂肪族ポリエステル系樹脂であるポリ(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)を用いた予備発泡粒子、および、その型内発泡成形体を得る方法が開示されている。また、特許文献2には、生分解性を有し、かつゲル分率が少なくとも5%である架橋構造を有する脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子および脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子成形体を得る方法が開示されている。更に、特許文献3では、ポリヒドロキシアルカノエートとイソシアネート化合物を含み、特定以上の熔融粘度を持つポリヒドロキシアルカノエート樹脂組成物からなるポリヒドロキシアルカノエート樹脂発泡粒子が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2000-319438号公報

特開平10-324766号公報

国際公開第2007/049695号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1では、示差走査熱量測定法によるDSC曲線において、2つの融点を示す結晶構造を有する脂肪族ポリエステル系予備発泡粒子および該予備発泡粒子より成る型内発泡成形体を得る方法が報告されている。しかしながら、脂肪族ポリエステル系予備発泡粒子の融解熱量に関する記載は無い。特許文献1に開示された方法では、成形性、物性が良好な脂肪族ポリエステル系予備発泡粒子、および、その成形体を得ること(特に、表面性が良好かつ成形収縮性が小さいポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡成形体を得ること)が困難であることが、本発明者により確認された。

40

【0007】

特許文献2では、脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子のゲル分率を少なくとも5%とすることで、得られる脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子成形体の成形収縮率が小さくなることが報告されている。しかしながら、脂肪族ポリエステル系樹脂としてポリブチレンサクシネートを用いた場合にゲル分率を少なくとも5%とすることで成形収縮率が低いこと

50

が具体的に示されているが、ポリブチレンサクシネート以外の脂肪族ポリエステル系樹脂に関する記載が無く、特に発泡成形が難しいポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を用いた具体的態様の開示はない。また、脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子の融解熱量に関する記載も無い。従って、特許文献2に開示された方法では、表面性が良好かつ成形収縮性が小さいポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡成形体を得ることが困難であることが、本発明者により確認された。

【0008】

特許文献3では、ポリヒドロキシアルカノエートとイソシアネート化合物を押出機等で熔融混練し、特定以上の熔融粘度を持つポリヒドロキシアルカノエート樹脂組成物とすることで、発泡成形体の成形時の加工幅が広く、また成形後の後収縮がないポリヒドロキシアルカノエート樹脂発泡粒子が得られることが報告されている。しかしながら、押出機等で熔融混練し、熔融粘度を向上させているので押出機等の負荷が非常に大きく、吐出量を少なくする必要があるので生産性が低い。また、熔融粘度が高いとメルトフラクチャーが起こり易いため、1粒当たりの重量が小さく、均一なポリヒドロキシアルカノエート樹脂粒子を作製することが困難である。そのため、得られる発泡成形体中の発泡粒子間に隙間が散見され、表面性が不十分であることが、本発明者により確認された。

10

【0009】

したがって、本発明の目的は、表面性が良好かつ成形収縮率が小さい発泡成形体を得ることができるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子および前記発泡成形体を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、示差走査熱量測定で得られるDSC曲線において融解ピークを少なくとも2つ有し、かつ高温側の融解熱量、ゲル分率、及びその合計量がそれぞれ特定の範囲であるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子によると、表面性が良好かつ成形収縮率が小さい発泡成形体を得ることができるを見出し、本発明を完成させた。

[1] 示差走査熱量測定で得られるDSC曲線において融解ピークを少なくとも2つ有し、高温側の融解熱量(X)が0.1~20J/g、かつ、ゲル分率(Y)が20~75重量%であり、前記融解熱量(X)と前記ゲル分率(Y)が下記(1)式を満たすことを特徴とする、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子。

30

【0011】

$$X + Y \geq 30 \quad (1)$$

[2] ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)が、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)、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)およびポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレート)からなる群より選択される1種以上である、[1]に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子。

[3] ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)が、3-ヒドロキシブチレートとモノマーの共重合体であり、該共重合体中のモノマー比率が、3-ヒドロキシブチレート/モノマー=99/1~80/20(モル%/モル%)である、[2]に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子。

40

[4] [1]~[3]のいずれか1項に記載の発泡粒子を成形してなるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡成形体。

【発明の効果】

【0012】

本発明によると、表面性が良好かつ成形収縮率が小さい発泡成形体を得ることができるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子および前記発泡成形体を得ることができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】P3HA系組成物から成る樹脂粒子のDSC曲線およびそれから測定される融点等を示す図である。

【図2】P3HA系発泡粒子のDSC曲線およびそれから測定される高温側の融解熱量(X)等を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明のP3HA系発泡粒子（ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子）およびP3HA系発泡成形体（ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体）の実施の一形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

10

【0015】

本発明のP3HA系発泡粒子は、例えば、P3HA系組成物から成る樹脂粒子を発泡させることで得られる。また、P3HA系発泡成形体は、P3HA系発泡粒子を成形することにより、具体的には例えば、型内発泡成形することにより得られる。

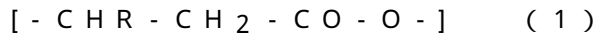
【0016】

[P3HA]

本発明におけるP3HAは、3-ヒドロキシアルカノエート繰り返し単位を必須の構成単位（モノマー単位）として有する重合体であり、具体的には、下記一般式（1）で示される繰り返し単位を含む重合体が好ましい。

20

【0017】



一般式（1）中、Rは C_pH_{2p+1} で表されるアルキル基を示し、pは1~15の整数を示す。Rとしては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、メチルプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の直鎖または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。pとしては、1~10が好ましく、1~8がより好ましい。

【0018】

P3HAとしては、特に微生物から産生されるP3HAが好ましい。微生物から産生されるP3HAは、3-ヒドロキシアルカノエート繰り返し単位が、全て(R)-3-ヒドロキシアルカノエートであるポリ[(R)-3-ヒドロキシアルカノエート]である。

30

【0019】

P3HAは、3-ヒドロキシアルカノエート繰り返し単位（特に一般式（1）の繰り返し単位）を、全繰り返し単位の50モル%以上含むことが好ましく、70モル%以上含むことがより好ましく、80モル%以上含むことが更に好ましく、繰り返し単位（モノマー単位）として3-ヒドロキシアルカノエート繰り返し単位のみであってもよいし、3-ヒドロキシアルカノエート繰り返し単位に加えて、その他の繰り返し単位（例えば、4-ヒドロキシアルカノエート繰り返し単位等）を含んでいてもよい。

【0020】

P3HAとしては、3-ヒドロキシブチレート（以下、3HBと称する場合がある）を繰り返し単位（モノマー単位）として80モル%以上含むことが好ましく、85モル%以上含むことがより好ましい。特に、3-ヒドロキシブチレートが全て(R)-3-ヒドロキシブチレートであるもの（微生物によって産生されたもの）が好ましい。P3HAの具体例としては、例えば、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシプロピオネート）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート）（P3HB3HV）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート-3-ヒドロキシヘキサノエート）、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-ヒドロキシヘプタノエート）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシアクタノエート）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシノナノエート）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシデ

40

50

カノエート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシウンデカノエート)、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)等が挙げられる。特に、加工性および発泡成形体の物性等の観点から、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)とポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレート)が好ましい。

【0021】

P3HAが3-ヒドロキシブチレートを必須の構成単位として有するポリマーの場合、3-ヒドロキシブチレートと共重合しているモノマー、例えば、3-ヒドロキシヘキサノエート(以下、3HHと称する場合がある)や4-ヒドロキシブチレート(以下、4HBと称する場合がある)との構成比、即ち共重合体中のモノマー比率としては、3-ヒドロキシブチレート/モノマー=99/1~80/20(モル%/モル%)が好ましく、より好ましくは97/3~80/20(モル%/モル%)、さらに好ましくは95/5~85/15(モル%/モル%)である。モノマー比率が1モル%未満では、P3HAの熔融加工温度域と熱分解温度域が近くなり、加工性に劣る傾向がある。一方、モノマー比率が20モル%を超えると、熔融加工時の結晶化が遅く、生産性が低い傾向がある。

10

【0022】

なお、P3HAの各モノマー比率は、当業者に公知の方法、例えば国際公開2013/147139号に記載の方法により求めることができる。

【0023】

P3HAの融点は、特に限定されないが、110~165が好ましく、より好ましくは120~155である。融点が110未満では、得られるP3HA系発泡成形体の加熱寸法変化が大きくなる傾向がある。一方、融点が165を超えると、発泡工程中に加水分解が起こり易くなる傾向がある。なお、P3HAの融点は、示差走査熱量計(セイコーインスツルメンツ社製DSC6200型)を用いて、P3HAを約5mg計量し、10/分の昇温速度にて10から190まで昇温した時に得られるDSC曲線において、最も高温の融解ピークの温度として測定される。

20

【0024】

P3HAの重量平均分子量は、特に限定されないが、20万~200万が好ましく、より好ましくは25万~150万、更に好ましくは30万~100万である。重量平均分子量が20万未満では、得られるP3HA系発泡粒子の独立気泡率が低くなる傾向がある。一方、重量平均分子量が200万を超えると、熔融加工時の機械への負荷が高く、生産性が低くなる傾向がある。なお、P3HAの重量平均分子量は、クロロホルム溶液を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(島津製作所社製HPLC GPC system)を用い、ポリスチレン換算分子量分布より測定することができる。該ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるカラムとしては、重量平均分子量を測定するのに適切なカラムを使用すればよい。

30

【0025】

本発明におけるP3HAの製造方法は特に限定されず、化学合成による製造方法であってもよいし、微生物による製造方法であってもよい。中でも、上述のように微生物による製造方法が好ましい。微生物による製造方法については、公知乃至慣用の方法を適用できる。

40

【0026】

例えば、3-ヒドロキシブチレートと、その他のヒドロキシアルカノエートとのコポリマー生産菌としては、P3HB3HVおよびP3HB3HH生産菌であるアエロモナス・キヤビエ(*Aeromonas caviae*)、P3HB4HB生産菌であるアルカリゲネス・ユートロファス(*Alcaligenes eutrophus*)等が知られている。特に、P3HB3HHに関し、P3HB3HHの生産性を上げるために、P3HA合成酵素群の遺伝子を導入したアルカリゲネス・ユートロファス AC32株(*Alcaligenes eutrophus AC32*, FERM BP-6038)(T. Fukui, Y. Doi, J. Bacteriol., 179, p4821-4830(19

50

97))等がより好ましく、これらの微生物を適切な条件で培養して菌体内にP3HB3HHを蓄積させた微生物菌体が用いられる。また前記以外にも、生産したいP3HAに合わせて、各種P3HA合成関連遺伝子を導入した遺伝子組み換え微生物を用いても良いし、基質の種類を含む培養条件の最適化をすればよい。

【0027】

本発明において前記P3HAは、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0028】

[P3HA系組成物から成る樹脂粒子]

本発明におけるP3HA系組成物から成る樹脂粒子は、P3HAを必須成分として含む組成物(P3HA系組成物)で構成される粒子である。当該組成物は、通常、P3HAと必要に応じた添加剤とを含む。なお、本願において、樹脂粒子とは、発泡工程に付す前の、いまだ発泡していない粒子のことを指す。

【0029】

P3HA系組成物から成る樹脂粒子におけるP3HAの含有量は、特に限定されないが、得られる発泡粒子や発泡成形体の生分解性等の観点で、70重量%以上が好ましく、より好ましくは80重量%以上である。

【0030】

P3HA系組成物から成る樹脂粒子の融点(以下、T_{mp}と称する場合がある)は、特に限定されないが、110~165が好ましく、より好ましくは120~155である。融点が110未満では、得られるP3HA系発泡成形体の加熱寸法変化が大きくなる傾向がある。一方、融点が165を超えると、発泡工程中に加水分解が起こり易い傾向がある。なお、P3HA系組成物から成る樹脂粒子の融点は、示差走査熱量計(セイコーインスツルメンツ社製DSC6200型)を用いて、P3HA系組成物から成る樹脂粒子を約5mg計量し、10/分の昇温速度にて10から190まで昇温した時に得られるDSC曲線において、最も高温の融解ピークの温度として測定される。

【0031】

P3HA系組成物から成る樹脂粒子のメルトフローレート(以下、MFRと称する場合がある)は、特に限定されないが、1~20g/10min(分)が好ましく、より好ましくは1~17g/10min、更に好ましくは1~15g/10minである。MFRが1g/10min未満では、1回の発泡だけでは見掛け密度の低い発泡粒子を得ることが難しくなる傾向がある。一方、MFRが20g/10minを超えると、得られる発泡粒子の独立気泡率が低くなる傾向がある。なお、P3HA系組成物から成る樹脂粒子のMFRは、メルトフローインデックステスター(安田精機製作所社製)を用いて、JISK7210に準じて、荷重5kg、測定温度は「P3HA系組成物から成る樹脂粒子の融点の測定」で得られるDSC曲線から読み取った融解終了温度+5~10の条件で測定することにより、求められる。

【0032】

P3HA系組成物から成る樹脂粒子の1個当たりの重量は、特に限定されないが、0.3~10mgが好ましく、より好ましくは0.5~5mgである。1個当たりの重量が0.3mg未満では、P3HA系組成物から成る樹脂粒子を高い生産性で安定して製造することが難しくなる傾向がある。一方、1個当たりの重量が10mgを超えると、P3HA系発泡成形体の薄肉化が難しくなる傾向がある。

【0033】

P3HA系組成物から成る樹脂粒子の形状は、特に限定されないが、長さ/直径が0.5~3が好ましく、より好ましくは0.7~2.5である。長さ/直径が0.5未満では、得られる発泡粒子の形状が偏平となり、得られる発泡成形体の表面性が悪くなる傾向がある。一方、長さ/直径が3を超えると、成形機の金型への充填性が悪化し、得られるP3HA系発泡成形体の表面性が悪くなる傾向がある。

【0034】

10

20

30

40

50

本発明のP3HA系組成物から成る樹脂粒子は、本発明の効果を阻害しない範囲において、添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、例えば、気泡調整剤、結晶化核剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤、導電剤、断熱剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、無機充填剤、有機充填剤、加水分解抑制剤等を目的に応じて使用できる。特に生分解性を有する添加剤が好ましい。

【0035】

気泡調整剤としては、例えば、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、珪藻土、クレイ、重曹、アルミナ、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、ベントナイト等が挙げられる。中でも、P3HAへの分散性に特に優れている点で、タルクが好ましい。気泡調整剤の使用量は、特に限定されないが、P3HA 100重量部に対して、0.01~1重量部が好ましく、より好ましくは0.03~0.5重量部、更に好ましくは0.05~0.3重量部である。また、気泡調整剤は、1種のみならず2種以上混合してもよく、目的に応じて、混合比率を適宜調整することができる。

10

【0036】

結晶化核剤としては、例えば、ペンタエリスリトール、オロチン酸、アスパルテーム、シアヌル酸、グリシン、フェニルホスホン酸亜鉛、窒化ホウ素等が挙げられる。中でも、P3HAの結晶化促進効果が特に優れている点で、ペンタエリスリトールが好ましい。結晶化核剤の使用量は、特に限定されないが、P3HA 100重量部に対して、0.1~5重量部が好ましく、より好ましくは0.5~3重量部、更に好ましくは0.7~1.5重量部である。また、結晶化核剤は、1種のみならず2種以上混合してもよく、目的に応じて、混合比率を適宜調整することができる。

20

【0037】

滑剤としては、例えば、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、N-ステアリルベヘン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、p-フェニレンビスステアリン酸アミド、エチレンジアミンとステアリン酸とセバシン酸の重縮合物等が挙げられる。中でも、P3HAへの滑剤効果が特に優れている点で、ベヘン酸アミドとエルカ酸アミドが好ましい。滑剤の使用量は、特に限定されないが、P3HA 100重量部に対して、0.01~5重量部が好ましく、より好ましくは0.05~3重量部、更に好ましくは0.1~1.5重量部である。また、滑剤は、1種のみならず2種以上混合してもよく、目的に応じて、混合比率を適宜調整することができる。

30

【0038】

可塑剤としては、例えば、グリセリンエステル系化合物、クエン酸エステル系化合物、セバシン酸エステル系化合物、アジピン酸エステル系化合物、ポリエーテルエステル系化合物、安息香酸エステル系化合物、フタル酸エステル系化合物、イソソルバイドエステル系化合物、ポリカプロラクトン系化合物、二塩基酸エステル系化合物等が挙げられる。中でも、P3HAへの可塑化効果が特に優れている点で、グリセリンエステル系化合物、クエン酸エステル系化合物、セバシン酸エステル系化合物、二塩基酸エステル系化合物が好ましい。グリセリンエステル系化合物としては、例えば、グリセリンジアセトモノラウレート等が挙げられる。クエン酸エステル系化合物としては、例えば、アセチルクエン酸トリブチル等が挙げられる。セバシン酸エステル系化合物としては、例えば、セバシン酸ジブチル等が挙げられる。二塩基酸エステル系化合物としては、例えば、ベンジルメチルジエチレングリコールアジペート等が挙げられる。可塑剤の使用量は、特に限定されないが、P3HA 100重量部に対して、1~20重量部が好ましく、より好ましくは2~15重量部、更に好ましくは3~10重量部である。また、可塑剤は、1種のみならず2種以上混合してもよく、目的に応じて、混合比率を適宜調整することができる。

40

【0039】

本発明のP3HA系組成物から成る樹脂粒子を製造する際に、イソシアネート基を有する化合物(以下、イソシアネート化合物という)を用いることも可能である。但し、イソ

50

シアネート化合物は毒性を持つ場合がある。また得られるP3HA系発泡粒子や発泡成形体が黄色くなる場合がある。したがって、イソシアネート化合物の使用量としては、P3HA100重量部に対して、3重量部未満が好ましく、より好ましくは1重量部未満、更に好ましくは0.1重量部未満である。最も好ましいのは、樹脂粒子がイソシアネート化合物を含有しないことである。

【0040】

前記イソシアネート化合物としては、例えば、1分子中にイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート化合物を用いることができる。具体的な種類としては芳香族、脂環族、脂肪族系のイソシアネート等がある。例えば、芳香族イソシアネートとしてはトリレン、ジフェニルメタン、ナフチレン、トリジン、キシレン、トリフェニルメタンを骨格とするイソシアネート化合物、脂環族イソシアネートとしてはイソホロン、水素化ジフェニルメタンを骨格とするイソシアネート化合物、脂肪族イソシアネートとしてはヘキサメチレン、リジン等を骨格とするイソシアネート化合物等がある。更に、これらイソシアネート化合物を2種類以上組み合わせたものも使用可能であるが、汎用性、取扱い性、耐候性等からトリレン、ジフェニルメタン、特にジフェニルメタンのポリイソシアネートの使用が好ましい。

10

【0041】

本発明のP3HA系組成物から成る樹脂粒子(P3HA系発泡粒子も同様)は、更に、P3HA以外の樹脂成分(「その他の樹脂成分」と称する場合がある)を含んでいてもよい。その他の樹脂成分としては、例えば、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリブチレンサクシネートテレフタレート、ポリカプロラクトン等の脂肪族ポリエステルや脂肪族芳香族ポリエステル等が挙げられる。なお、その他の樹脂成分は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。本発明のP3HA系組成物から成る樹脂粒子(P3HA系発泡粒子も同様)におけるその他の樹脂成分の含有量は特に限定されないが、例えば、P3HA100重量部に対して、10~400重量部が好ましく、より好ましくは50~150重量部である。

20

【0042】

本発明のP3HA系組成物から成る樹脂粒子の製造方法は特に限定されず、公知乃至慣用の方法を適用することで製造できる。例えば、まず、P3HAと必要に応じて前記添加剤とを押し出機、ニーダー、パンバリーミキサー、ロール等を用いて熔融混練し、熔融したP3HA系組成物をダイスのノズルから吐出してからカットして、円柱状、楕円柱状、球状、立方体状、直方体状等の本発明の発泡に利用しやすい形状のP3HA系組成物から成る樹脂粒子が得られる。製造装置としては、生産性と利便性の観点から二軸押し出機が好ましい。

30

【0043】

前記P3HA系組成物から成る樹脂粒子の製造方法において、P3HAと必要に応じて、前記添加剤を熔融混練する温度は、P3HAの融点、重量平均分子量等や、使用する添加剤にもよるため一概には規定できないが、例えば、ダイスのノズルから吐出される熔融したP3HA系組成物の温度を150~200とすることが好ましく、より好ましくは160~195、更に好ましくは170~190である。熔融したP3HA系組成物の温度が150未満では、P3HA系組成物が熔融混練不足となる傾向がある。一方、熔融したP3HA系組成物の温度が200を超えると、P3HAが熱分解し易くなる傾向がある。

40

【0044】

前記P3HA系組成物から成る樹脂粒子の製造方法において、ダイスのノズルから吐出される熔融したP3HA系組成物を冷却する温度は、特に限定されないが、20~80が好ましく、より好ましくは30~70、更に好ましくは40~60である。冷却する温度が20未満では、熔融したP3HA系組成物の結晶化が遅くなり、P3HA系組成物から成る樹脂粒子の生産性が低くなる傾向がある。一方、冷却する温度が80を超

50

えると、溶融した P 3 H A 系組成物の結晶化が遅くなり、P 3 H A 系組成物から成る樹脂粒子の生産性が低くなる傾向がある。

【 0 0 4 5 】

[P 3 H A 系発泡粒子]

本発明の P 3 H A 系発泡粒子は、例えば、上述の P 3 H A 系組成物から成る樹脂粒子を発泡させることにより得られる。本発明の P 3 H A 系発泡粒子は、以下の [1]、[2] および [3] の全ての特性を満たすことが重要である。

【 0 0 4 6 】

[1] 示差走査熱量測定で得られる D S C 曲線において融解ピークを少なくとも 2 つ有し、高温側の融解熱量 (X) が $0.1 \sim 20 \text{ J/g}$ である

[2] ゲル分率 (Y) が $20 \sim 75$ 重量%である

[3] 式 (1) : $X (\text{J/g}) + Y (\text{重量}\%) \geq 30$ を充足する

本発明の P 3 H A 系発泡粒子は、後述の示差走査熱量測定で得られる D S C 曲線において融解ピークを少なくとも 2 つ有する (例えば、図 2 参照)。当該融解ピークが 2 つである場合には、高温側の融解ピークから求められる融解熱量を上述の「高温側の融解熱量 (X)」とする。また、融解ピークが 3 つ以上である場合には、最も高温の融解ピークから求められる融解熱量を上述の「高温側の融解熱量 (X)」とする。

【 0 0 4 7 】

本発明の P 3 H A 系発泡粒子の示差走査熱量測定で得られる D S C 曲線の高温側の融解熱量 (X) は、上述のように $0.1 \sim 20 \text{ J/g}$ であり、好ましくは $0.3 \sim 18 \text{ J/g}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 15 \text{ J/g}$ である。高温側の融解熱量 (X) が 0.1 J/g 未満では、得られる発泡粒子が互着しているため成形不良が生じ、良好な発泡成形体を得ることができない。一方、高温側の融解熱量 (X) が 20 J/g を超えると、成形時の発泡粒子の伸びが悪くなり、発泡成形体の表面性が不良となる。

【 0 0 4 8 】

なお、P 3 H A 系発泡粒子の高温側の融解熱量 (X) の測定方法は次の通りである。示差走査熱量計 (セイコーインスツルメンツ社製 D S C 6 2 0 0 型) を用いて、P 3 H A 系発泡粒子を約 5 mg 計量し、 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度にて $10 \text{ }^\circ\text{C}$ から $190 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した時に得られる D S C 曲線において、融解開始前と融解終了後のベースラインを直線 (図 2 中ではおよそ X 軸方向に沿った破線) で結ぶ。次に、高温側の融解ピーク又は最も高温の融解ピークと隣の融解ピークとの間の極大点から垂直方向に直線 (図 2 中では Y 軸方向に沿った破線) を引く。前記ベースラインと前記垂直方向の直線と前記 D S C 曲線に囲まれる高温側の領域から算出される熱量が高温側の融解熱量 (X) である (例えば、図 2 参照)。

【 0 0 4 9 】

本発明の P 3 H A 系発泡粒子の上述の D S C 測定における高温側の融解ピーク又は最も高温の融解ピークの温度 (融点) (「 T_{mh} 」と称する) は、発泡させる前の樹脂粒子の融点 (T_{mp}) よりも高いことが好ましい。 T_{mh} は、 $(T_{mp} + 3)$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $(T_{mp} + 5)$ 以上、さらに好ましくは $(T_{mp} + 7)$ 以上である。一方、 T_{mh} は、 $(T_{mp} + 15)$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $(T_{mp} + 13)$ 以下である。例えば、P 3 H A 系発泡粒子を構成する P 3 H A が 3 - ヒドロキシブチレートを必須の構成単位として有するポリマーである融点 145 の P 3 H B 3 H H の場合、 T_{mh} は $150 \sim 160$ が好ましく、より好ましくは $152 \sim 158$ である。 T_{mh} を本段落に記載するような範囲に制御する手段としては、特に限定されないが、主に発泡温度、発泡圧力、発泡前の保持時間等の調整が挙げられる。詳細は後述する。

【 0 0 5 0 】

本発明の P 3 H A 系発泡粒子の示差走査熱量測定で得られる D S C 曲線の高温側の融解熱量 (X) は、融点の高い結晶量の目安となる値であり、これは P 3 H A 系組成物からなる樹脂粒子を発泡及び P 3 H A 系発泡粒子を膨脹させる際の粘弾性に大きく関与する。即ち、前記融解熱量 (X) が $0.1 \sim 20 \text{ J/g}$ であることは、P 3 H A 系発泡粒子が融点

10

20

30

40

50

の高い結晶を特定の量含むことを示し、これにより P 3 H A 系組成物からなる樹脂粒子を発泡及び P 3 H A 系発泡粒子を膨脹させる際には、優れた発泡性および膨脹性を発揮しながら、高い独立気泡率を維持し、表面性が良好で成形収縮率が小さい発泡成形体を得ることができる。

【 0 0 5 1 】

本発明の P 3 H A 系発泡粒子における高温側の融解熱量 (X) を 0 . 1 ~ 2 0 J / g に制御する手段としては、発泡時の条件 (特に、発泡温度、発泡圧力)、発泡前に耐圧容器内で樹脂粒子を保持する時間等が挙げられる。例えば、発泡温度を高くすると融解熱量 (X) は小さくなる傾向があり、逆に発泡温度を低くすると融解熱量 (X) は大きくなる傾向がある。これは発泡温度によって、融解していない結晶の量が変化するためである。また発泡圧力を高くすると融解熱量 (X) は小さくなる傾向があり、逆に発泡圧力を低くすると融解熱量 (X) は大きくなる傾向がある。これは発泡圧力によって、可塑化具合が変化し、融解していない結晶の量が変化するためである。なお、発泡圧力は発泡剤の量によって制御できる。

10

【 0 0 5 2 】

また、発泡する前に耐圧容器内で樹脂粒子を保持する時間を長くするほど融解熱量 (X) は大きくなる傾向がある。これは保持する時間によって、融解していない結晶の成長する量が変化するためである。発泡前に耐圧容器内で樹脂粒子を保持する際の温度は、通常、発泡温度と同程度である。主にこれらのパラメーターを調整することにより、融解熱量 (X) を 0 . 1 ~ 2 0 J / g に制御することができる。

20

【 0 0 5 3 】

また、樹脂粒子の M F R を高くすると融解熱量 (X) は大きくなる傾向があり、逆に M F R を低くすると融解熱量 (X) は小さくなる傾向がある。これは M F R によって、融解していない結晶の成長する量が変化するためである。なお、樹脂粒子の M F R は、P 3 H A の分子量によって制御できる。

【 0 0 5 4 】

更には、P 3 H A 系発泡粒子のゲル分率を高くすると融解熱量 (X) は小さくなる傾向があり、逆にゲル分率を低くすると融解熱量 (X) は大きくなる傾向がある。これはゲル分率によって、融解していない結晶の成長する量が変化するためである。

【 0 0 5 5 】

本発明の P 3 H A 系発泡粒子のゲル分率 (Y) は、該発泡粒子中の P 3 H A の架橋度を示す指標である。ゲル分率 (Y) は、上述のように 2 0 ~ 7 5 重量%であり、好ましくは 2 5 ~ 7 0 重量%、より好ましくは 3 0 ~ 6 8 重量%である。ゲル分率 (Y) が 2 0 重量%未満では、得られる発泡粒子の独立気泡率が低くなってしまいう傾向があり、発泡成形体の表面性が不良となる。一方、ゲル分率 (Y) が 7 5 重量%を超えると、1 回の発泡だけでは見掛け密度の低い発泡粒子を得ることが難しくなる。P 3 H A 系発泡粒子のゲル分率は、特に架橋剤の種類やその使用量等により制御できる。

30

【 0 0 5 6 】

なお、P 3 H A 系発泡粒子のゲル分率の測定方法は次の通りである。1 5 0 m l のフラスコに、1 g の発泡粒子と 1 0 0 m l のクロロホルムを入れ、大気圧下、6 2 °C で 8 時間加熱還流した後、得られた加熱処理物を 1 0 0 メッシュの金網を有する吸引濾過装置を用いて濾過処理する。得られた金網上の濾過処理物を、8 0 °C のオープン中で真空条件下にて 8 時間乾燥する。この際、得られた乾燥物重量 W g (g) を測定する。ゲル分率は、 $W g / 1 \times 1 0 0$ (重量%) として算出される。

40

【 0 0 5 7 】

本発明の P 3 H A 系発泡粒子は、上述のように、前記高温側の融解熱量 (X ; J / g) と前記ゲル分率 (Y ; 重量%) が下記 (1) 式を満たす。

【 0 0 5 8 】

$$X + Y \leq 30 \quad (1)$$

本発明の P 3 H A 系発泡粒子の高温側の融解熱量 (X) とゲル分率 (Y) は、7 5 > X

50

+ Y 30を満たすことが好ましく、70 X + Y 35を満たすことがより好ましい。X + Yが30未満では、得られる発泡粒子の独立気泡率が低くなり、発泡成形体の表面性不良および/又は成形収縮率増大が生じてしまう。本発明者は、P3HA系発泡粒子の高温側の融解熱量(X)とゲル分率(Y)をそれぞれ特定の範囲に設定したとしても、発泡成形体の表面性が不良となったり成形収縮率が大きくなり過ぎる問題が生じる場合があることを明らかにし、さらに、このような問題をXとYとの和(X + Y)を30以上とすることにより解消できることを見出した。

【0059】

本発明のP3HA系発泡粒子の見掛け密度は、特に限定されないが、0.02~0.6 g/cm³が好ましく、より好ましくは0.03~0.3 g/cm³である。1回の発泡だけでは所望の見掛け密度のP3HA系発泡粒子が得られない場合、1回発泡した発泡粒子を、2回目以降の発泡工程に付してもよい。なお、P3HA系発泡粒子の見掛け密度は、エタノールが入ったメスシリンダーを用意し、該メスシリンダーに重量Wd(g)の発泡粒子群を、金網等を使用して沈め、エタノール水位上昇分より読みとられる発泡粒子群の容積をVd(cm³)とする。発泡粒子の見掛け密度は、Wd/Vd(g/cm³)である。

10

【0060】

本発明のP3HA系発泡粒子の独立気泡率は、特に限定されないが、88%以上が好ましく、より好ましくは93%以上である。独立気泡率が88%未満では、得られる発泡成形体の成形収縮率が大きくなる傾向がある。なお、P3HA系発泡粒子の独立気泡率の測定方法は次の通りである。P3HA系発泡粒子に対して、ASTM D2856-87の手順C(PROCEDURE C)に記載の方法に準拠して、空気比較式比重計(東京サイエンス社製モデル1000)を用いて、体積Vc(cm³)を測定する。次に、Vcを測定後の発泡粒子の全量を、エタノールが入ったメスシリンダー中に沈め、メスシリンダーの水位上昇分(水没法)から、発泡粒子の見掛け上の体積Va(cm³)を求める。発泡粒子の独立気泡率は、100 - (Va - Vc) x 100 / Va(%)である。

20

【0061】

本発明のP3HA系発泡粒子の平均気泡径は、特に限定されないが、50~500 μmが好ましく、より好ましくは100~400 μmである。なお、P3HA系発泡粒子の平均気泡径の測定方法は次の通りである。発泡粒子を、カミソリ(フェザー社製ハイステンレス両刃)を用いて、該発泡粒子の中央で切断する。該切断面を、光学顕微鏡(キーエンス社製VHX-100)を用いて、倍率50倍にて観察して得られた画像において、該発泡粒子のほぼ中心を通る直線を引き、該直線が貫通している気泡数nおよび、該直線と該発泡粒子表面との交点から定まる発泡粒子径L(μm)を読み取る。発泡粒子の平均気泡径は、L/n(μm)である。

30

【0062】

本発明のP3HA系発泡粒子の製造方法は特に限定されないが、例えば以下に説明する方法を適用することができる。例えば、P3HA系組成物から成る樹脂粒子、水、分散剤、分散助剤および架橋剤と必要に応じて架橋助剤や可塑剤とを攪拌下で耐圧容器内に仕込み、これらを十分に分散させた後、発泡剤を耐圧容器内に導入する。その後、該樹脂粒子に発泡剤を含浸および架橋剤を含浸、反応させるために、必要に応じて、一定の温度で一定時間保持する。更に、該樹脂粒子に対する発泡剤の含浸並びに架橋剤の含浸および反応させながら、耐圧容器内容物を該樹脂粒子の軟化温度以上に加熱した後、必要に応じて、発泡させる温度付近で一定時間保持した後、耐圧容器の一端を解放し、該樹脂粒子と水等の内容物を耐圧容器内の圧力よりも低圧の雰囲気下に放出して該樹脂粒子を発泡させることにより、P3HA系発泡粒子が得られる(以下、この一連の操作を除圧発泡と称する場合がある)。なお、低圧の雰囲気下に放出する際の耐圧容器内の温度を発泡温度とし、低圧の雰囲気下に放出する際の耐圧容器内の圧力を発泡圧力とする。

40

【0063】

前記水としては、P3HA系組成物から成る樹脂粒子、分散剤、分散助剤、架橋剤、発

50

泡剤等を均一に分散できるものであればよく、特に限定されない。例えば、RO水（逆浸透膜法により精製された水）、蒸留水、脱イオン水（イオン交換樹脂により精製された水）等の純水および超純水等を用いることができる。水の使用量は、特に限定されないが、P3HA系樹脂組成物から成る樹脂粒子100重量部に対して、100～1000重量部が好ましい。

【0064】

前記分散剤としては、例えば、第三リン酸カルシウム、第三リン酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カオリン、タルク、クレイ、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム等の無機物が挙げられる。分散剤の使用量は、特に限定されないが、P3HA系樹脂組から成る樹脂粒子100重量部に対して、0.1～3.0重量部が好ましい。

10

【0065】

前記分散助剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、 α -オレフィンスルホン酸ソーダ、ノルマルパラフィンスルホン酸ソーダ等のアニオン界面活性剤が挙げられる。分散助剤の使用量は、特に限定されないが、P3HA系樹脂組から成る樹脂粒子100重量部に対して、0.001～0.5重量部が好ましく、より好ましくは0.01～0.2重量部である。前記分散剤と該分散助剤とは、併用することが好ましい。

【0066】

前記架橋剤としては、例えば、有機過酸化物が挙げられる。有機過酸化物は、熔融混練によりP3HAと混合し反応させる必要がなく、上述したように樹脂粒子を作製した後に該樹脂粒子に含浸、反応させることができるため、プロセス上好ましい架橋剤である。使用するP3HAの種類等によるが、1分間半減期温度が120～160の有機過酸化物が好ましい。特に、ジアシルパーオキサイド類が好ましい。具体的には例えば、Dibenzoyl peroxide（1分間半減期温度：130）等が挙げられる。有機過酸化物の1分間半減期温度が120未満では、P3HAの融点等によるがP3HA系組成物から成る樹脂粒子が均一に架橋されない傾向がある。一方、有機過酸化物の1分間半減期温度が160を超えると、除圧発泡の条件等によるが未反応の架橋剤が残る傾向がある。架橋剤として有機過酸化物を使用した場合、P3HAの分子鎖同士が直接（架橋剤に由来する構造を介することなく）結合することで架橋構造が形成される。

20

【0067】

架橋剤の使用量は、特に限定されないが、P3HA系樹脂組から成る樹脂粒子100重量部に対して、0.1～5重量部が好ましく、より好ましくは0.3～3重量部、更に好ましくは0.5～2重量部である。架橋剤の使用量が0.1重量部未満では、ゲル分率（Y）の要件を満足することが困難となり、また、得られる発泡粒子の独立気泡率が低くなる傾向があり、表面性が良好で成形収縮率が小さい発泡成形体を得ることが難しくなる。一方、架橋剤の使用量が5重量部を超えると、添加しただけの効果を得られるものでもなく、経済的に無駄となる傾向がある。なお、架橋剤を使用することで、P3HA系発泡粒子中のP3HAは、架橋構造を有するP3HAとなり、ゲル分率（Y）の要件を満足することができる。架橋剤の使用量はゲル分率（Y）と相関関係があり、ゲル分率（Y）の値に大きく影響するため、得られるゲル分率（Y）を考慮して架橋剤の使用量を厳密に設定することが望ましい。

30

40

【0068】

前記架橋助剤としては、例えば、分子内に少なくとも1個の不飽和結合を有する化合物が挙げられる。中でも、特にアリルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ジビニル化合物等が好ましい。架橋助剤の使用量は特に限定されないが、P3HA系樹脂組から成る樹脂粒子100重量部に対して、0.01～3重量部が好ましく、より好ましくは0.03～1.5重量部、さらに好ましくは0.05～1重量部である。架橋助剤の使用量が0.01重量部未満では、架橋助剤としての効果が小さい傾向がある。

【0069】

前記可塑剤としては、例えば、グリセリンエステル系化合物、クエン酸エステル系化合

50

物、セバシン酸エステル系化合物、アジピン酸エステル系化合物、ポリエーテルエステル系化合物、安息香酸エステル系化合物、フタル酸エステル系化合物、イソソルバイドエステル系化合物、ポリカプロラクトン系化合物、二塩基酸エステル系化合物等が挙げられる。この中でも P 3 H A の可塑化効果が優れている点で、グリセリンエステル系化合物、クエン酸エステル系化合物、セバシン酸エステル系化合物、二塩基酸エステル系化合物が好ましい。グリセリンエステル系化合物としては、グリセリンジアセトモノラウレート等が挙げられる。クエン酸エステル系化合物としては、アセチルクエン酸トリブチル等が挙げられる。セバシン酸エステル系化合物としては、セバシン酸ジブチル等が挙げられる。二塩基酸エステル系化合物としては、ベンジルメチルジエチレングリコールアジペート等が挙げられる。可塑剤の使用量は特に限定されないが、P 3 H A 系樹脂組から成る樹脂粒子 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 2 0 重量部が好ましく、より好ましくは 2 ~ 1 5 重量部、さらに好ましくは 3 ~ 1 0 重量部である。また、可塑剤は、1 種のみならず 2 種以上混合してもよく、目的に応じて、混合比率を適宜調整することができる。

10

【 0 0 7 0 】

前記発泡剤としては、二酸化炭素、窒素、空気等の無機ガス；プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ネオペンタン等の炭素数 3 ~ 5 の飽和炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、およびメチルエチルエーテル等のエーテル；モノクロロメタン、ジクロロメタン、ジクロロジフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素；水等が挙げられ、これらの群より選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。中でも、環境負荷や発泡力の観点から二酸化炭素を用いることが好ましい。発泡剤の添加量は、特に限定されないが、P 3 H A 系組成物から成る樹脂粒子 1 0 0 重量部に対して、2 ~ 1 0 0 0 0 重量部が好ましく、5 ~ 5 0 0 0 重量部がより好ましく、1 0 ~ 1 0 0 0 重量部が更に好ましい。発泡剤の添加量が 2 重量部未満であると、見掛け密度の小さい発泡粒子が得られ難い傾向がある。一方、発泡剤の添加量が 1 0 0 0 0 重量部を越えると、添加しただけの効果を得られるものでもなく、経済的に無駄となる傾向がある。

20

【 0 0 7 1 】

前記除圧発泡において、P 3 H A 系組成物から成る樹脂粒子に架橋剤および必要に応じて架橋助剤を含浸、反応させる際、架橋効率を上げるために耐圧容器内の酸素濃度および水の溶存酸素量を低くすることが好ましい。その方法としては、二酸化炭素や窒素等の無機ガスで置換したり、真空引きすることが挙げられる。

30

【 0 0 7 2 】

前記除圧発泡において、所望の発泡温度まで昇温する際（以下、昇温速度と称する場合がある）としては 1 ~ 3 /分が好ましく、1 . 5 ~ 3 /分がより好ましい。昇温速度が 1 /分未満では、生産性が低い傾向がある。一方、昇温速度が 3 /分を超えると、昇温時に、P 3 H A 系組成物から成る樹脂粒子への発泡剤の含浸および架橋剤の含浸、反応が不十分となってしまう傾向がある。

【 0 0 7 3 】

前記除圧発泡において、発泡温度は、P 3 H A の種類、発泡剤の種類、所望の発泡粒子の見掛け密度等によって異なるので、一概には規定できないが、発泡粒子の上述の D S C 測定における高温側の融解ピーク又は最も高温の融解ピークの温度（ T_{mh} ）よりも低い温度とすることが好ましく、発泡させる前の樹脂粒子の融点（ T_{mp} ）よりも低い温度とすることが好ましい。発泡温度は、具体的には例えば、1 0 0 ~ 1 4 0 が好ましい。発泡温度が低すぎる（例えば 1 0 0 未満の温度とする）と、見掛け密度の低い発泡粒子が得られ難い傾向がある。一方、発泡温度が高すぎる（例えば 1 4 0 を超える温度とする）と、耐圧容器内で P 3 H A 系組成物から成る樹脂粒子の加水分解が起こり易い傾向がある。発泡温度は高温側の融解熱量（ X ）と相関関係があり、高温側の融解熱量（ X ）の値に大きく影響するため、得られる高温側の融解熱量（ X ）を考慮して発泡温度を厳密に設定することが望ましい。

40

【 0 0 7 4 】

前記除圧発泡において、発泡圧力は、1 ~ 1 0 M P a（ゲージ圧）が好ましく、より好

50

ましくは2～5MPa（ゲージ圧）である。発泡圧力が1MPa（ゲージ圧）未満では、見掛け密度の低い発泡粒子が得られ難い傾向がある。

【0075】

前記除圧発泡において、P3HA系組成物から成る樹脂粒子に発泡剤を含浸および架橋剤を含浸、反応させる温度は、P3HAの種類、架橋剤の種類等によって異なるので、一概には規定できないが、70～110℃が好ましい。また、該温度で保持する時間は、1～60分間が好ましく、より好ましくは3～45分間である。

前記除圧発泡において、発泡させる温度付近で保持する時間は、特に限定されないが、1～60分間が好ましく、より好ましくは5～45分間である。保持する時間が1分間未満であると、未反応の架橋剤が残る傾向がある。一方、60分間を超えると、P3HA系組成物から成る樹脂粒子の加水分解が起こり易い傾向がある。なお、当該保持する時間を長くするほど、高温側の融解熱量（X）は大きくなる傾向がある。

10

【0076】

前記除圧発泡において、耐圧容器内のP3HA系組成物から成る樹脂粒子、水等の内容物を低圧雰囲気へ放出する際、流量調整、倍率バラツキ低減等の目的で直径1～5mmの開口オリフィスを通して放出することもできる。また、比較的融点の高いP3HA系組成物から成る樹脂粒子については、発泡性を向上させる目的で、前記低圧雰囲気を飽和水蒸気で満たしても良い。

【0077】

本発明において、前記除圧発泡だけでは所望の見掛け密度のP3HA系発泡粒子が得られない場合がある。その場合、前記除圧発泡で得られたP3HA系発泡粒子を耐圧容器内に入れて空気、二酸化炭素等の無機ガスを含浸させる加圧処理により該P3HA系発泡粒子内の圧力（以下、発泡粒子内圧と称する場合がある）を常圧よりも高くした後、該P3HA系発泡粒子を過熱水蒸気等で加熱して更に膨張させ、所望の見掛け密度のP3HA系二段発泡粒子としても良い（以下、この一連の操作を二段発泡と称する場合がある）。

20

【0078】

前記二段発泡を行う際の発泡粒子内圧は、0.15～0.60MPa（絶対圧）が好ましく、より好ましくは0.30～0.60MPa（絶対圧）である。

【0079】

前記二段発泡において、P3HA系発泡粒子に無機ガスを含浸させる際の耐圧容器内の温度としては、20～90℃が好ましく、より好ましくは40～90℃である。

30

【0080】

前記二段発泡において、P3HA系発泡粒子を加熱する過熱水蒸気等の圧力（以下、二段発泡圧力と称する場合がある）は、用いる発泡粒子の特性、所望の見掛け密度によって異なり、一概には規定できないが、0.01～0.17MPa（ゲージ圧）が好ましく、より好ましくは0.03～0.11MPa（ゲージ圧）である。

【0081】

P3HA系二段発泡粒子は、上述のP3HA系発泡粒子の見掛け密度、独立気泡率、平均気泡径を充足することが好ましい。

【0082】

[P3HA系発泡成形体]

本発明のP3HA系発泡成形体の製造方法は特に限定されず、公知乃至慣用の方法を適用することで製造できる。例えば、次の（A）～（D）の型内発泡成形の方法等が挙げられるが、特に限定されない。

40

【0083】

（A）P3HA系発泡粒子（上述のP3HA系二段発泡粒子を含む、以下同じ）を無機ガスで加圧処理して、該発泡粒子内に無機ガスを含浸させ、所定の発泡粒子内圧を付与した後、該発泡粒子を金型に充填し、過熱水蒸気で加熱する方法

（B）P3HA系発泡粒子を金型に充填した後、該金型内の体積を10～75%減ずるように圧縮し、過熱水蒸気で加熱する方法

50

(C) P3HA系発泡粒子をガス圧力で圧縮して金型に充填し、該発泡粒子の回復力を利用して、過熱水蒸気で加熱する方法

(D) 特に前処理することなく、P3HA系発泡粒子を金型に充填し、過熱水蒸気で加熱する方法

本発明のP3HA系発泡成形体の製造において、P3HA系発泡粒子を加熱する過熱水蒸気の圧力(以下、成形圧力と称する場合がある)は、用いる発泡粒子の特性等によって異なり、一概には規定できないが、0.05~0.30MPa(ゲージ圧)が好ましく、より好ましくは0.08~0.25MPa(ゲージ圧)である。

【0084】

本発明のP3HA系発泡成形体の製造方法のうち前記(A)法での無機ガスとしては、空気、窒素、酸素、二酸化炭素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等が使用でき、これらの群より選ばれる少なくとも1種を使用できる。これらの中でも、空気または二酸化炭素が好ましい。

10

【0085】

本発明のP3HA系発泡成形体の製造方法のうち前記(A)法での発泡粒子内圧は0.10~0.30MPa(絶対圧)が好ましく、より好ましくは0.15~0.30MPa(絶対圧)である。

【0086】

本発明のP3HA系発泡成形体の製造方法のうち(A)法での無機ガスを発泡粒子に含浸させる際の耐圧容器内の温度としては、20~90℃が好ましく、より好ましくは40~80℃である。

20

【0087】

本発明のP3HA系発泡成形体は、各種用途に使用することができ、例えば、包装用緩衝材、農産箱、魚箱、自動車部材、建築材料、土木材料等の用途に用いることができる。

【実施例】

【0088】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によりその技術的範囲を限定されるものではない。

【0089】

実施例および比較例で使用した物質を以下に示す。

30

【0090】

[ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)]

P3HA-1: P3HB3HH(カネカ社製カネカ生分解性ポリマーPHBH X131N、モノマー比率は3HB/3HH=95/5(モル%/モル%))

P3HA-2: P3HB3HH(カネカ社製カネカ生分解性ポリマーPHBH X331N、モノマー比率は3HB/3HH=95/5(モル%/モル%))

P3HA-3: P3HB3HH(カネカ社製カネカ生分解性ポリマーPHBH 151N、モノマー比率は3HB/3HH=89/11(モル%/モル%))

P3HA-4: P3HB4HB(Ecmann社製EM5400、モノマー比率は3HB/4HB=86/14(モル%/モル%))

40

[気泡調整剤]

気泡調整剤: タルク(林化成社製タルカンパウダーPKS)

[可塑剤]

可塑剤-1: グリセリンジアセトモノラウレート(理研ビタミン社製リケマールPL-012)

可塑剤-2: ベンジルメチルジエチレングリコールアジベート(大八化学工業社製DAIFATTY-101)

[分散剤]

分散剤: 第三リン酸カルシウム(太平化学産業社製)

[分散助剤]

50

分散助剤：アルキルスルホン酸ソーダ（花王社製ラテムル P S）

[架橋剤]

架橋剤：過酸化ベンゾイル（含有量 約 75%）（化薬アクゾ社製パーカドックス L - W 75 L S）

実施例および比較例において実施した評価方法に関して、説明する。

【 0 0 9 1 】

[P 3 H A 系組成物から成る樹脂粒子の融点の測定]

示差走査熱量計（セイコーインスツルメンツ社製 D S C 6 2 0 0 型）を用いて、P 3 H A 系組成物から成る樹脂粒子を約 5 m g 計量し、10 / 分の昇温速度にて 10 から 190 まで昇温した時に得られる D S C 曲線において、最も高温の融解ピークの温度を融点とした（図 1 に例示）。

10

【 0 0 9 2 】

[P 3 H A 系組成物から成る樹脂粒子の M F R の測定]

メルトフローインデックステスター（安田精機製作所社製）を用いて、J I S K 7 2 1 0 に準じて、荷重 5 k g、測定温度は「P 3 H A 系組成物から成る樹脂粒子の融点の測定」で得られる D S C 曲線から読み取った融解終了温度 + 5 ~ 10 の条件で測定した。

【 0 0 9 3 】

[P 3 H A 系発泡粒子の融解熱量と融点の測定]

示差走査熱量計（セイコーインスツルメンツ社製 D S C 6 2 0 0 型）を用いて、P 3 H A 系発泡粒子を約 5 m g 計量し、10 / 分の昇温速度にて 10 から 190 まで昇温した時に得られる D S C 曲線において、融解開始前と融解終了後のベースラインを直線で結ぶ。次に、最も高温の融解ピークと隣の融解ピークとの間の極大点から垂直方向に直線を引く。前記ベースラインと前記垂直方向の直線と前記 D S C 曲線に囲まれる高温側の領域から算出される熱量を高温側の融解熱量（X）とし、低温側の領域から算出される熱量を低温側の融解熱量として求めた。また、D S C 曲線において、最も高温の融解ピークの温度を高温側の融点とし、それより低い温度で融解ピークが最も高い温度を低温側の融点とした（図 2 に例示）。

20

【 0 0 9 4 】

[P 3 H A 系発泡粒子のゲル分率の測定]

150 m l のフラスコに、1 g の P 3 H A 系発泡粒子と 100 m l のクロロホルムを入れ、大気圧下、62 で 8 時間加熱還流した後、得られた加熱処理物を 100 メッシュの金網を有する吸引濾過装置を用いて濾過処理した。得られた金網上の濾過処理物を、80 のオープン中で真空条件下にて 8 時間乾燥した。この際、得られた乾燥物重量 W g（g）を測定した。ゲル分率は、 $W g / 1 \times 100$ （重量%）より求めた。

30

【 0 0 9 5 】

[P 3 H A 系発泡粒子または P 3 H A 系二段発泡粒子の見掛け密度の測定]

エタノールが入ったメスシリンダーを用意し、該メスシリンダーに P 3 H A 系発泡粒子または P 3 H A 系二段発泡粒子（該発泡粒子群の重量 W d（g））を、金網等を使用して沈め、エタノール水位上昇分より読みとられる発泡粒子群の容積を V d（c m³）とした。該発泡粒子の見掛け密度は、 $W d / V d$ （g / c m³）より求めた。

40

【 0 0 9 6 】

[P 3 H A 系発泡粒子または P 3 H A 系二段発泡粒子の独立気泡率の測定]

P 3 H A 系発泡粒子または P 3 H A 系二段発泡粒子に対して、A S T M D 2 8 5 6 - 8 7 の手順 C（P R O S E D U R E C）に記載の方法に準拠して、空気比較式比重計 [東京サイエンス（株）製、モデル 1000] を用いて、体積 V c（c m³）を測定した。次いで、V c を測定後の該発泡粒子の全量を、エタノールが入ったメスシリンダー中に沈め、メスシリンダーの水位上昇分（水没法）から、該発泡粒子の見掛け上の体積 V a（c m³）を求めた。該発泡粒子の独立気泡率は、 $100 - (V a - V c) \times 100 / V a$ （%）より求めた。

【 0 0 9 7 】

50

[P 3 H A系発泡粒子またはP 3 H A系二段発泡粒子の平均気泡径の測定]

P 3 H A系発泡粒子またはP 3 H A系二段発泡粒子を、カミソリ（フェザー社製ハイステンレス両刃）を用いて、該発泡粒子の中央で切断した。該切断面を、光学顕微鏡（キーエンス社製V H X - 1 0 0）を用いて、倍率5 0倍にて観察して得られた画像において、該発泡粒子のほぼ中心を通る直線を引き、該直線が貫通している気泡数 n および、該直線と該発泡粒子表面との交点から定まる該発泡粒子径 L (μm) を読み取った。該発泡粒子の平均気泡径は、 L / n (μm) より求めた。

【 0 0 9 8 】

[P 3 H A系発泡成形体の表面性の評価]

P 3 H A系発泡成形体を目視で観察し、該発泡成形体の表面および端部を観察し、以下の基準にて評価した。なお、発泡成形体の端部とは、発泡成形体の面と面が交差する稜線部である。

10

【 0 0 9 9 】

：発泡粒子が型内発泡成形時に伸びており、隣り合う発泡粒子同士がいずれの部分においてもきれいに融着し、発泡粒子間にほぼ隙間がない。

【 0 1 0 0 】

×：発泡粒子が型内発泡成形時に伸びておらず、隣り合う発泡粒子間に隙間がある箇所が多数存在する。

【 0 1 0 1 】

[P 3 H A系発泡成形体の成形収縮率の評価]

P 3 H A系発泡成形体の長手寸法 (4 0 0 mm 方向) を、デジタルノギスで測定した。対応する金型寸法を L_0 とし、該発泡成形体の寸法を L_1 とした。対金型寸法収縮率を、 $(L_0 - L_1) \div L_0 \times 1 0 0$ (%) より求め、以下の基準にて成形収縮率を評価した。

20

【 0 1 0 2 】

：対金型寸法収縮率が 5 % 以下であり、成形収縮率が小さい。

【 0 1 0 3 】

×：対金型寸法収縮率が 5 % より大きく、成形収縮率が大きい。

【 0 1 0 4 】

[P 3 H A系発泡成形体の密度の測定]

P 3 H A系発泡成形体の縦、横、厚みをデジタルノギスで測定し、該発泡成形体の体積を求めた。該発泡成形体の重量を該発泡成形体の体積で割った値を発泡成形体の密度とした。

30

【 0 1 0 5 】

[P 3 H A系発泡成形体の圧縮応力の測定]

引張圧縮試験機（ミネベア社製 T G - 5 0 k N）を用いて、J I S K 6 7 6 7 に準拠して、1 0 %、2 5 %、5 0 % ひずみ時の圧縮応力を求めた。

【 0 1 0 6 】

[P 3 H A系発泡成形体の緩衝特性の測定]

緩衝材料評価試験装置（神栄テストマシナリー社製 A C S T - 2 0 0）を用いて、J I S Z 0 2 3 5 に準拠して、1 回目に落下させた際の緩衝係数と最大応力を求めた。

40

【 0 1 0 7 】

[P 3 H A系発泡成形体の高温時の寸法安定性の測定]

熱風循環式乾燥機（エスベック社製 L C - 1 1 4）を用いて、J I S K 6 7 6 7 B 法に準拠して、1 0 0 で 2 2 時間加熱した際の加熱寸法変化率を求めた。

【 0 1 0 8 】

[P 3 H A系発泡成形体の熱伝導率の測定]

熱伝導率測定装置（英弘精機社製 H C - 0 7 4）を用いて、J I S A 1 4 1 2 に準拠して、2 3 での熱伝導率を求めた。

【 0 1 0 9 】

[P 3 H A系発泡成形体の生分解性の評価]

50

兵庫県高砂市の港湾部から採取した海水を目開き 80 μm のメッシュで異物を除去し、プラスチックコンテナに投入した。ASTM D - 7081 に準じて、海水 1 L に対し 0.5 g の塩化アンモニウムと、0.1 g のリン酸二カリウムを加えた。50 mm 角に切削した P3HA 系発泡成形体が浮かないように錘と共に、海水に沈め、水温を 23 に保った。試験開始前と 3 ヶ月後の重量を測定し、重量減少率を求めた。なお、海水は 1 ヶ月毎に入れ替えを実施した。

【0110】

< 実施例 1 >

[P3HA 系組成物から成る樹脂粒子の製造]

P3HA として P3HA - 1 を用い、P3HA - 1 が 100 重量部、気泡調整剤が 0.1 重量部となるように計量し、ドライブレンドした。ドライブレンドした混合物を、二軸押出機（東芝機械社製 TEM - 26SX）を用いて、シリンダー設定温度 130 ~ 160 で熔融混練し、押出機の先端に取り付けたダイスのノズルから吐出された 179 の熔融した P3HA 系組成物を 50 で水冷後、切断して、1 粒当たりの重量が 4.5 mg の樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子は、融点が 145 であり、160 で測定した MFR が 2.4 g / 10 min であった。

10

【0111】

[P3HA 系発泡粒子の製造]

得られた P3HA 系組成物から成る樹脂粒子 100 重量部、純水 200 重量部、分散剤 1 重量部、分散助剤 0.05 重量部、および架橋剤 0.67 重量部を、攪拌下で耐圧容器内に仕込んだ後、窒素を耐圧容器内に導入し酸素を除去した。次に、耐圧容器内に発泡剤として二酸化炭素を導入した。その後、耐圧容器内容物を 129.0 の発泡温度まで昇温した。その後、二酸化炭素を追加導入して 3.3 MPa（ゲージ圧）の発泡圧力まで昇圧し、該発泡温度付近、該発泡圧力付近で 30 分間保持した。その後、耐圧容器下部のバルブを開き、直径 3.6 mm の開口オリフィスを通して、耐圧容器の内容物を大気圧下に放出し、発泡粒子を得た。該発泡粒子の表面に付着した分散剤を洗浄した後、75 で乾燥した。得られた発泡粒子の高温側の融解熱量（X）は 11.7 J / g、ゲル分率（Y）は 21 重量% であり、 $X + Y = 32.7$ であった。その他の発泡粒子の特性を表 1 にまとめた。

20

【0112】

30

40

50

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合											
重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
発泡調整剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
架橋剤	0.67	0.8	1	1.33	2	2	1.33	0	0	0.74	2
発泡温度	129.0	129.5	129.0	128.0	128.5	124.5	128.0	124.0	129.0	129.5	130.0
発泡圧力	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.5	3.3	4.0	3.3	3.3	3.3
低温側の融点	142	143	142	142	142	142	142	142	142	143	143
高温側の融点	155	156	156	155	156	151	155	151	156	156	-
低温側の融解熱量	51.6	57.6	55.9	53.2	57.2	45.7	53.2	39.8	45.2	56.2	60.5
高温側の融解熱量(X)	11.7	5.5	3.9	7.8	1.3	12.4	7.8	21.5	16.2	6.3	0
ゲル分率(Y)	21	30	49	55	67	69	55	0	0	22	59
X+Y	32.7	35.5	52.9	62.8	68.3	81.4	62.8	21.5	16.2	28.3	59
見掛け密度	0.085	0.064	0.059	0.079	0.081	0.178	0.079	0.231	0.059	0.060	0.080
独立気泡率	98	97	98	99	98	99	99	98	98	94	97
平均気泡径	270	281	313	261	265	152	261	149	263	322	273
発泡粒子内圧	0.23	0.22	0.21	0.23	0.23	0.25	-	0.25	0.21	0.22	-
成形圧力	0.17	0.16	0.17	0.20	0.15	0.23	0.20	0.21	0.20	0.19	-
表面性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	-
成形収縮率	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	-
成形体密度	0.057	0.044	0.040	0.053	0.054	0.119	0.066	0.156	-	-	-

10

20

30

40

【0113】

[P3HA系発泡成形体の製造]

得られた発泡粒子を75 に加温した耐圧容器に仕込み、空気で加圧処理することで発泡粒子内圧を0.23MPa(絶対圧)とした。該発泡粒子を成形機(DAISEN社製KD-345)の縦400mm×横300mm×厚み60mmの金型内に充填した。次に、0.17MPa(ゲージ圧)の過熱水蒸気圧で加熱して発泡成形体を得た後、75 で乾燥した。発泡成形体に関する結果を表1にまとめた。得られた発泡成形体の表面性は良好であり、かつ成形収縮率は小さかった。また得られた発泡成形体の圧縮応力は10%ひずみ時は0.26MPa、25%ひずみ時は0.32MPa、50%ひずみ時は0.38

50

MPaであった。また緩衝係数は2.40、最大応力は0.88MPaであった。また加熱寸法変化率は-0.1%であった。また熱伝導率は0.035W/(m・K)であった。更に重量減少率は37重量%であった。この様に従来のポリオレフィン製の発泡成形体に近い特性でありながら、生分解することが確認できた。

【0114】

<実施例2～6、比較例1～4>

配合や発泡条件等を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、発泡粒子および発泡成形体を作製し、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1にまとめた。

【0115】

表1に示すように、高温側の融解熱量(X)が0.1～20J/g、かつゲル分率(Y)が20～75重量%、かつX+Y 30を満たす発泡粒子(実施例1～6)によると、表面性が良好であり、かつ成形収縮率が小さい発泡成形体を得られた。

【0116】

一方、ゲル分率(Y)が0重量%である発泡粒子(比較例1、2)の場合には、該発泡粒子が型内発泡成形時に伸びておらず、得られた発泡成形体の表面性が不良であった。また、X+Yが30未満である発泡粒子(比較例3)の場合には、得られた発泡成形体の成形収縮率が大きかった。また、DSC曲線における融解ピークが1つしかなく、高温側の融解熱量(X)が0J/gである発泡粒子(比較例4)の場合は、発泡粒子が互着しており、成形機の金型に十分に充填できなかつたため各種評価できる発泡成形体を得ることができなかつた。

【0117】

<実施例7>

[P3HA系発泡成形体の製造]

実施例4で得られた発泡粒子を空気で加圧処理せずに成形機(DAISEN社製KD-345)の縦400mm×横300mm×厚み85mmの金型内に充填した後、厚み方向に25mm圧縮し、次いで0.20MPa(ゲージ圧)の過熱水蒸気圧で加熱して発泡成形体を得た後、75℃で乾燥した。実施例1と同様の評価を実施した結果を表1にまとめた。得られた発泡成形体の表面性は良好であり、かつ成形収縮率は小さかった。

【0118】

<実施例8>

表2に示すように、配合を変更し、さらに、樹脂粒子の1粒当たりの重量を0.9mgとする等の変更を加えたこと以外は実施例1と同様にして、発泡粒子および発泡成形体を作製した。実施例1と同様の評価を実施し、結果を表2にまとめた。

【0119】

10

20

30

40

50

【表 2】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
P3HA-1	100	-	-	-	80	100	100
P3HA-2	-	100	-	-	-	-	-
P3HA-3	-	-	100	-	20	-	-
P3HA-4	-	-	-	100	-	-	-
気泡調整剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
架橋剤	1.33	2	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
可塑剤-1	-	-	-	-	-	5	-
可塑剤-2	-	-	-	-	-	-	5
重量	0.9	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
樹脂粒子の融点	145	145	130	131	142	144	144
MFR測定温度	160	160	165	165	165	160	160
MFR	2.3	15	3.3	5.1	3.1	3.4	3.5
発泡温度	128.0	128.0	113.0	114.5	125.0	125.5	125.5
発泡圧力	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	4.0	4.0
低温側の融点	142	142	118	120	140	139	139
高温側の融点	155	155	139	140	153	152	152
低温側の融解熱量	52.9	56.2	44.8	43.9	51.1	50.2	50.7
高温側の融解熱量(X)	7.9	3.7	4.1	5.2	6.3	6.1	5.8
ゲル分率(Y)	53	63	58	55	56	61	60
X+Y	60.9	66.7	62.1	60.2	62.3	67.1	65.8
見掛け密度	0.089	0.078	0.077	0.076	0.079	0.050	0.049
独立気泡率	99	98	98	97	98	98	98
平均気泡径	243	286	275	288	268	279	284
発泡粒子内圧	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.20	0.20
成形圧力	0.20	0.17	0.13	0.13	0.15	0.17	0.17
表面性	○	○	○	○	○	○	○
成形収縮率	○	○	○	○	○	○	○
成形体密度	0.060	0.053	0.052	0.051	0.053	0.034	0.033

【0120】

表2に示すように、実施例8で得られた発泡粒子は、高温側の融解熱量(X)が7.9 J/g、ゲル分率(Y)が53重量%、かつX+Y=60.9であった。当該発泡粒子を成形して得られた発泡成形体は、表面性が良好であり、かつ成形収縮率が小さいものであった。

【0121】

<実施例9～12>

配合や発泡条件等を表2に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、樹脂粒子と発泡粒子と発泡成形体を作製した。実施例1と同様の評価を実施し、結果を表2にまとめた。得られた発泡成形体は、表面性が良好であり、かつ成形収縮率が小さいものであった。

【0122】

<実施例13、14>

[P3HA系組成物から成る樹脂粒子の製造]

10

20

30

40

50

P3HAとしてP3HA-1を用い、P3HA-1が100重量部、気泡調整剤が0.1重量部となるように計量し、ドライブレンドした。ドライブレンドした混合物を、二軸押出機（東芝機械社製TEM-26SX）を用いて、シリンダー設定温度130～160で熔融混練し、押出機の先端に取り付けたダイスのノズルから吐出された175の熔融したP3HA系組成物を45で水冷後、切断して、1粒当たりの重量が4.5mgの樹脂粒子を得た。この際、押出機に液体添加ポンプ（日機装社製）を接続し、可塑剤を5重量部添加した。配合および得られた樹脂粒子の特性を表2にまとめた。

【0123】

配合を表2に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、発泡粒子および発泡成形体を作製した。実施例1と同様の評価を実施し、結果を表2にまとめた。得られた発泡成形体は、表面性が良好であり、かつ成形収縮率が小さいものであった。

10

【0124】

<実施例15>

[P3HA系二段発泡粒子および発泡成形体の製造]

実施例4で得られた発泡粒子を75に加温した耐圧容器に仕込み、空気で加圧処理することで発泡粒子内圧を0.45MPa（絶対圧）とした。その後、0.08MPa（ゲージ圧）の過熱水蒸気で加熱して、二段発泡粒子を得た後、60で乾燥した。得られた二段発泡粒子の見掛け密度は0.031g/cm³であった。

【0125】

該二段発泡粒子を用い、実施例1と同様にして、発泡成形体を作製した。実施例1と同様の評価を実施し、結果を表3にまとめた。得られた発泡成形体は、表面性が良好であり、かつ成形収縮率が小さいものであった。

20

【0126】

【表3】

			実施例15
二段発泡条件	発泡粒子内圧	MPa(絶対圧)	0.45
	二段発泡圧力	MPa(ゲージ圧)	0.08
二段発泡粒子の特性	見掛け密度	g/cm ³	0.031
	独立気泡率	%	98
	平均気泡径	μm	317
成形条件	発泡粒子内圧	MPa(絶対圧)	0.21
	成形圧力	MPa(ゲージ圧)	0.19
発泡成形体	表面性	-	○
	成形収縮率	-	○
	成形体密度	g/cm ³	0.021

30

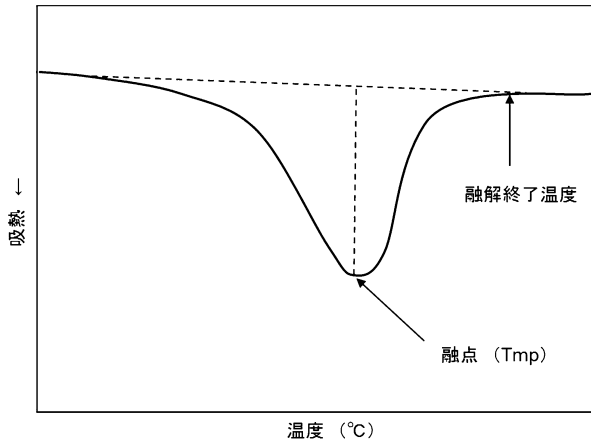
【0127】

以上のように、本発明のP3HA系発泡粒子によると、表面性が良好であり、かつ成形収縮率が小さいP3HA系発泡成形体を得られることが確認された。

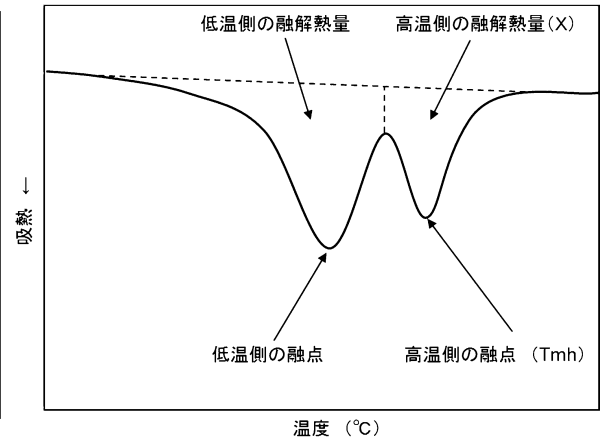
40

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2007/049694(WO,A1)
特開2007-302778(JP,A)
特開2007-130763(JP,A)
国際公開第2009/001525(WO,A1)
国際公開第2006/112287(WO,A1)
特開2007-291159(JP,A)
特開2012-241166(JP,A)
国際公開第2006/103972(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08J 9/00-9/42
B29C 44/00-44/60、67/20
C08L 1/00-101/16