

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年11月3日(03.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/230746 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 9/16 (2006.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2022/018379

(22) 国際出願日:

2022年4月21日(21.04.2022)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-076760 2021年4月28日(28.04.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 南 徹也(**MINAMI, Tetsuya**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (**HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK**); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** POLY(3-HYDROXYALKANOATE)-BASED FOAM PARTICLES AND POLY(3-HYDROXYALKANOATE)-BASED FOAM MOLDED BODY

(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) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing poly(3-hydroxyalkanoate)-based foam particles that have a high foaming ratio and are obtained through a one-time foaming treatment, and a poly(3-hydroxyalkanoate)-based foam molded body. Provided are poly(3-hydroxyalkanoate)-based foam particles and a foam molded body that are composed of a poly(3-hydroxyalkanoate) composition containing a non-ionic water-soluble polymer.

(57) 要約: 1回の発泡処理によって得られる発泡倍率の高いポリ(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)系発泡成形体を提供することを課題とする。非イオン性水溶性高分子を含むポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)組成物からなる、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子および発泡成形体を提供する。



WO 2022/230746 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリ（３－ヒドロキシアリカノエート）系発泡粒子、およびポリ（３－ヒドロキシアリカノエート）系発泡成形体

技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、ポリ（３－ヒドロキシアリカノエート）系発泡粒子、およびポリ（３－ヒドロキシアリカノエート）系発泡成形体に関する。

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および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、（a）海、土等の環境中、並びに（b）埋立て処分場およびコンポスト中で、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。

[0003] 生分解性プラスチックは、（a）環境中で利用される農林水産業用資材、並びに（b）使用後の回収および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。

[0004] 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、植物原料由来のプラスチックとしてポリ（３－ヒドロキシアリカノエート）（以下、「P3HA」と称する場合がある）が注目されている。

[0005] 従来から、生分解性プラスチックに関する技術の開発が、精力的に進められている。例えば、特許文献１には、微生物から生産される脂肪族ポリエステル系共重合体に、ポリアルキレンオキシドを特定の割合で混合してなる樹脂組成物が開示されている。より具体的に、特許文献１には、微生物から生

産される脂肪族ポリエステル系共重合体に、ポリアルキレンオキシドを特定の割合で混合することにより、ガラス転移点が低く、低温での靱性が高い生分解性樹脂が得られることが開示されている。

[0006] 特許文献2には、生分解性を有するポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる粒子を発泡してなる無架橋の予備発泡粒子、および、当該予備発泡粒子を用いた型内発泡成形体が開示されている。より具体的に、特許文献2には、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂と、特定のグリセリントリエステルと、を含む樹脂組成物からなる粒子を特定の条件で発泡させることによって、発泡倍率および独立気泡率が高い無架橋のポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系予備発泡粒子および型内発泡成形体を得られることが開示されている。

[0007] 特許文献3には、均一な空孔構造を有する脂肪族ポリエステル発泡体および脂肪族ポリエステル多孔質粒子、並びに、それらの製造方法が開示されている。より具体的に、特許文献3には、脂肪族ポリエステルの存在下で発泡させることによって、所望の発泡倍率を有し、かつ、空孔率が高く、孔径のバラツキが小さい、生分解性を有する脂肪族ポリエステル発泡体または脂肪族ポリエステル多孔質粒子が得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国公開特許公報特開2010-229407号公報

特許文献2：日本国公開特許公報特開2012-241166号公報

特許文献3：国際公開第2014/136746号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上述のような従来技術は、1回の発泡処理によって得られるポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の発泡倍率が十分に高

いとは言えず、発泡倍率の観点から、改善の余地がある。

[0010] 以上のような状況に鑑み、本発明の一実施形態の目的は、1回の発泡処理によって得られる発泡倍率の高いポリ（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）系発泡成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] すなわち、本発明の一実施形態に係るポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子は、

ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）、および、非イオン性の水溶性高分子（B）を含み、

前記非イオン性の水溶性高分子（B）の含有量は、前記ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）100重量部に対して0.10重量部～5.00重量部であり、

前記ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の独立気泡率が、90%以上である。

発明の効果

[0012] 本発明の一態様によれば、1回の発泡処理によって得られる発泡倍率の高いポリ（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）系発泡成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能である。また、異なる実施形態または実施例にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせ得られる実施形態または実施例についても、本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。なお、本明細書中に記載された学術文献および特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用

される。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上（Aを含みかつAより大きい）B以下（Bを含みかつBより小さい）」を意図する。

[0014] 〔1. 本発明の一実施形態の技術的思想〕

特許文献1には、脂肪族ポリエステル系共重合体にポリアルキレンオキシドを混合した樹脂組成物を発泡粒子にする際の、ポリアルキレンオキシドが発泡粒子の発泡倍率に与える効果に関する記載はない。なお、特許文献1に記載の技術では、脂肪族ポリエステル系共重合体100重量部に対して、ポリアルキレンオキシドを5.26重量部以上使用した実施例が開示されている。しかし、樹脂以外の副成分はできる限り減らすことが好ましく、この点で改善の余地がある。

[0015] 特許文献2に記載の技術は、無架橋の発泡粒子に関する技術である。特許文献2は、特定のグリセリントリエステルを多量に使用すること、または、MFRが高いポリ（3-ヒドロキシブチレート-3-ヒドロキシヘキサノエート）共重合体（PHBH）と少量のグリセリントリエステルを使用することにより、発泡倍率が向上することが開示されている。しかし、樹脂以外の副成分はできる限り減らすことが好ましく、この点で改善の余地がある。また、MFRが高いPHBHを使用すると、成形性が悪く、プロセスウィンドが狭くなり、この点で改善の余地がある。また、特許文献2に記載の技術では、可塑剤を使用し、この場合には発泡成形体の強度が低下し、この点でも改善の余地がある。

[0016] 特許文献3に記載の技術では、得られる脂肪族ポリエステル発泡体または多孔質粒子の独立孔空孔率が低く、これらを型内発泡成形等の二次加工に適用することができないことを、本発明者は独自に見出した。

[0017] 鋭意検討の結果、本発明者らは、特定量の非イオン性の水溶性高分子を含むポリ（3-ヒドロキシアлкаノエート）系発泡粒子であれば、1回の発泡処理によって発泡倍率が高くなるため、2回目の発泡処理を必ずしも必要としないことを見出し、本発明を完成させるに至った。なお、2回目の発泡処

理が不要となれば、発泡粒子の製造工程を簡略化できるのみならず、発泡粒子の製造コストを低減できるという、大きな利点がある。

[0018] 〔2. ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子〕

本明細書において、「ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子」を「発泡粒子」と称する場合があります、「本発明の一実施形態に係るポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子」を「本発泡粒子」と称する場合があります、「ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体」を「発泡成形体」と称する場合があります、「本発明の一実施形態に係るポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体」を「本発泡成形体」と称する場合があります。

[0019] 本発泡粒子は、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂組成物からなるポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子を発泡して得られる発泡粒子である。本明細書において、「ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂組成物」を「樹脂組成物」と称する場合があります、「ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子」を「樹脂粒子」と称する場合があります。

[0020] 本明細書において、X単量体に由来する繰り返し単位を「X単位」と称する場合があります。繰り返し単位は、構成単位ともいえる。

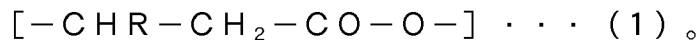
[0021] 本発明の一実施形態に係るポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子は、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）、および、非イオン性の水溶性高分子（B）を含む。前記非イオン性の水溶性高分子（B）の含有量は、前記ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）１００重量部に対して０．１０重量部～５．００重量部であり、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の独立気泡率が、９０％以上である。

[0022] 本発泡粒子は、上述の構成を有するため、高い発泡倍率を達成できるという利点を有する。本発泡成形体は、本発泡粒子を公知の方法によって成形することにより、製造され得る。

[0023] （２－１．ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A））

本発明の一実施形態に係るポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子は、成分としてポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）を含む。本明細書において、「ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）」を、「ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）」または「Ｐ３ＨＡ」と称する場合がある。以下では、当該成分について説明する。

[0024] Ｐ３ＨＡは、３－ヒドロキシアルカノエート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る。本明細書において、「３－ヒドロキシアルカノエート」を「３ＨＡ」と称する場合もある。Ｐ３ＨＡとしては、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：



[0025] 一般式（１）中、Ｒは C_nH_{2n+1} で表されるアルキル基を示し、 n 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、イソプロピル基、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。 n としては、１～１０が好ましく、１～８がより好ましい。

[0026] 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、３ＨＡ単位が、全て（Ｒ）－３ＨＡであるポリ〔（Ｒ）－３ＨＡ〕である。

[0027] Ｐ３ＨＡは、３ＨＡ単位（特に一般式（１）の繰り返し単位）を、Ｐ３ＨＡの全繰り返し単位１００モル％中、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％以上含むことがさらに好ましい。また、繰り返し単位（モノマー単位）としては、３ＨＡ単位のみであってもよいし、３ＨＡ単位に加えて、３ＨＡ以外の単量体に由来する繰り返し単位（例えば、４－ヒドロキシアルカノエート単位等）を含んでいてもよい。

[0028] ３ＨＡ単位的具体例としては、３－ヒドロキシブチレート単位、３－ヒドロキシバレレート単位および３－ヒドロキシヘキサノエート単位などが挙げ

られる。3-ヒドロキシブチレートは、融点および引張強度がプロピレンに近い。それ故、本発明の一実施形態に係るP3HAは、3-ヒドロキシブチレート単位を含むことが好ましい。本明細書において、「3-ヒドロキシブチレート」を「3HB」と称する場合もある。

[0029] P3HAが2種以上の繰り返し単位を含む場合、含有量が最も多い繰り返し単位以外の繰り返し単位の由来となるモノマーをコモノマーと称する。本明細書において、「コモノマーに由来する繰り返し単位」を「コモノマー単位」と称する場合もある。

[0030] コモノマーとしては、特に限定されないが、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）または4-ヒドロキシブチレート（以下、4HBと称する場合がある）などが好ましい。

[0031] P3HAは、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種以上であることが好ましい。加工性および発泡成形体の物性等の観点から、これらの中では、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）がより好ましい。

[0032] P3HAは、3HB単位を必須の繰り返し単位（構成単位）として有し、かつコモノマー単位を有することが好ましい。すなわち、P3HAは、3HB単位とコモノマー単位とを有する共重合体であることが好ましい。

[0033] より具体的に、P3HAは、3-ヒドロキシブチレート単位とコモノマー単位とを有する共重合体であり、共重合体における全繰り返し単位100モル%中の3HB単位とコモノマー単位との比率（3HB単位／コモノマー単位）が、99／1（mol％／mol％）～85／15（mol％／mol％）であることが好ましい。発泡倍率をより高くする観点から、共重合体に

おける全繰り返し単位100モル%中の3HB単位とコモノマー単位との比率(3HB単位/コモノマー単位)は、 $97/3$ (mol%/mol%) ~ $87/13$ (mol%/mol%) がより好ましく、 $95/5$ (mol%/mol%) ~ $89/11$ (mol%/mol%) がさらに好ましい。

[0034] このような各モノマー単位の比率を有するP3HAは、当業者に公知の方法、例えば国際公開WO2009/145164号に記載の方法に準拠して作製することができる。P3HA中の各モノマー単位の比率は、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。

[0035] 本発明の一実施形態において、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、微生物による製造方法が好ましい。微生物によるP3HAの製造方法については、公知の方法を適用できるが、培養工程、精製工程、乾燥工程を含むことが好ましい。

[0036] 培養工程でP3HAを生産する微生物を培養する方法は特に限定されず、例えば、国際公開第WO2019/142717号に記載の方法を使用することができる。

[0037] 3HB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、具体的には、P3HB3HVおよびP3HB3HH生産菌であるアエロモナス・キャビエ (*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*) 等が挙げられる。特に、P3HB3HHに関し、P3HA合成酵素群の遺伝子を導入することでP3HB3HHの生産性を向上させたアルカリゲネス・ユートロファス AC32株 (*Alcaligenes eutrophus* AC32, FERM BP-6038) (T. Fukui, Y. Doi, J. Bacteriol., 179, p4821-4830 (1997)) 等がより好ましい。P3HAの製造方法では、アルカリゲネス・ユートロファス AC32株等の微生物を適切な条件で培養し

て菌体内に P 3 H B 3 H H を蓄積させた微生物菌体が好適に用いられる。またコポリマー生産菌に関して、前記以外にも、生産したい P 3 H A に合わせて、各種 P 3 H A 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。また、微生物（菌）の培養条件についても、生産したい P 3 H A に合わせて、基質の種類を含む様々な培養条件の最適化をすればよい。

[0038] 精製工程で微生物培養により得られた P 3 H A を精製する方法は特に限定されず、公知の物理学的処理、及び／又は、化学的処理、及び／又は、生物学的処理を適用することができる。例えば、国際公開第 2 0 1 0 / 0 6 7 5 4 3 号に記載の精製方法を好ましく適用できる。

[0039] 乾燥工程で微生物培養、精製により得られた P 3 H A を乾燥する方法は特に限定されず、噴霧乾燥や流動層乾燥や気流乾燥や回転乾燥や振動乾燥やバンド乾燥を適用することができ、例えば、国際公開 2 0 1 8 / 0 7 0 4 9 2 号に記載の乾燥方法を好ましく適用できる。

[0040] 乾燥工程は

(a) P 3 H A 1 0 0 重量部および後述する非イオン性の水溶性高分子 0 . 1 0 重量部～5 . 0 0 重量部を含む水性懸濁液 A を調製する工程と、

(b) 工程 (a) で調製した水性懸濁液 A を噴霧乾燥させる工程と、を含んでいてもよい。

[0041] 工程 (a) 、および工程 (b) を含むことにより、P 3 H A 1 0 0 重量部に対し、非イオン性の水溶性高分子 0 . 1 0 重量部～5 . 0 0 重量部を含む、P 3 H A が得られる。

[0042] 本発明の P 3 H A の製造方法における工程 (b) では、工程 (a) で調製した水性懸濁液 A を噴霧乾燥する。噴霧乾燥の方法としては、例えば、水性懸濁液 A を微細な液滴の状態として乾燥機内に供給し、該乾燥機内で熱風と接触させながら乾燥する方法が挙げられる。水性懸濁液 A を微細な液滴の状態乾燥機内に供給する方法(アトマイザー)は、特に限定されず、回転ディスクを用いる方法、ノズルを用いる方法等の公知の方法が挙げられる。乾燥機内における液滴と熱風の接触方式は、特に限定されず、並流式、向流式、

これらを併用する方式などが挙げられる。

[0043] 工程（b）における噴霧乾燥の際の乾燥温度は、水性懸濁液Aの液滴から水性媒体の大半を除去できる温度であればよく、目的とする含水率まで乾燥させることができ、なおかつ品質悪化（分子量低下、色調低下）や熔融を極力生じさせないような条件で適宜設定できる。また、乾燥機内の熱風の風量についても、例えば乾燥機のサイズ等に応じて適宜設定できる。

[0044] 本発明の一実施形態に係るP3HA製造方法は、工程（b）の後に、得られたP3HAをさらに乾燥させる工程を含んでいても良い。また、本発明の一実施形態に係るP3HA製造方法は、その他の工程（例えば、水性懸濁液Aに各種添加物を添加する工程等）を含んでいても良い。

[0045] 本発明の一実施形態に係るP3HA製造方法によると、高い生産性で熱安定性に優れた乾燥状態のP3HAを得ることができる。本発明の一実施形態に係るP3HA製造方法によると、特に乾燥工程のコスト（設備費、ユーティリティ）を下げるのが可能となる。また、本発明の一実施形態に係るP3HA製造方法によると、粉体（P3HA粉体）の状態でP3HAを取得することが可能であるため、ハンドリング性に優れたP3HAを高い効率で得ることができる。

[0046] （2-2. 非イオン性の水溶性高分子（B））

本発明の一実施形態に係るポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子は、成分として非イオン性の水溶性高分子（B）を含む。以下では、当該成分について説明する。

[0047] 本発明における非イオン性の水溶性高分子（B）とは、水に溶けた際に電離してイオンにならない高分子のことである。

[0048] 本発泡粒子における非イオン性の水溶性高分子（B）の含有量は、上述したP3HA100重量部に対して、0.10重量部～5.00重量部であり、好ましくは0.10重量部～4.00重量部であり、より好ましくは0.10重量部～3.00重量部であり、より好ましくは0.10重量部～2.00重量部であり、より好ましくは、0.10重量部～1.50重量部であ

る。なお、これら全ての数値範囲において、下限値は、0.10に限定されず、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、または、1.00であってもよい。当該構成であれば、1回の発泡処理によって得られるポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の発泡倍率を高めることができる。また、当該構成であれば、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子に含まれる非イオン性の水溶性高分子（B）の含有量を少なくすることができ、その結果、非イオン性の水溶性高分子（B）がポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子に及ぼす様々な影響を防ぐことができる。

[0049] 発泡粒子中の非イオン性の水溶性高分子（B）含有量を定量する方法に特に限定はない。発泡粒子中の非イオン性の水溶性高分子（B）含有量は、分析機関等で分析可能である。発泡粒子中の非イオン性の水溶性高分子（B）含有量は、例えば、以下の（1）～（4）の方法によって測定することができる：（1）発泡粒子20mgを重クロロホルム0.8ml中に溶解させる；（2）前記（1）で調製した重クロロホルム溶液中に、さらに内部標準として1,1,2,2-テトラクロロエタン20mgを加える；（3）（a）任意の量（例えば10mg）の非イオン性の水溶性高分子（B）（標品）と1,1,2,2-テトラクロロエタン20mgとを、重クロロホルム0.8mlに溶解させて調製した重クロロホルム溶液、および（b）前記（2）で調製した重クロロホルム溶液、の各々について、¹H-NMRにより、それら重クロロホルム溶液中に含まれる非イオン性の水溶性高分子（B）由来のNMRスペクトルを測定する；（4）非イオン性の水溶性高分子（B）（標品）を含む重クロロホルム溶液の測定結果を参照しつつ、得られた両NMRスペクトルから算出した非イオン性の水溶性高分子（B）由来のシグナル強度比に基づき、発泡粒子中の非イオン性の水溶性高分子（B）量を定量する。当該方法を分液法と称する場合もある。

[0050] なお、架橋剤を使用して得られた発泡粒子（一部、架橋された構造を有し得る発泡粒子）は、有機溶媒に完全には溶解しない場合がある。架橋剤を使

用して得られた発泡粒子を、「発泡粒子X」とも称する。発泡粒子X中の非イオン性の水溶性高分子（B）含有量については、架橋剤を使用しないこと以外は発泡粒子Xの製造方法と全く同じ条件で得られた発泡粒子（以下、「発泡粒子Y」と称する場合も有る。）を試料として、上述した分液法で測定して得られた発泡粒子Y中の非イオン性の水溶性高分子（B）含有量を、発泡粒子X中の非イオン性の水溶性高分子（B）含有量と見做す。

[0051] 非イオン性の水溶性高分子（B）は、親水基を有する。非イオン性の水溶性高分子（B）は、疎水基を更に有するものであることが好ましい。非イオン性の水溶性高分子（B）は親水基を有するので、当該非イオン性の水溶性高分子（B）であれば、発泡倍率を高くすることができるという利点を有する。一方、疎水基を有する非イオン性の水溶性高分子（B）であれば、樹脂粒子や発泡粒子からのブリードを抑制できるという利点を有する。当該構成であれば、発泡倍率の向上やP3HAとの相溶性の観点から好ましい。

[0052] 前記親水基としては、限定されず、オキシエチレン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エーテル基等を挙げることができる。親水性と疎水性のバランスが取り易いという観点から、これらの中では、オキシエチレン基、ヒドロキシ基が好ましい。前記疎水基としては、限定されず、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、オキシプロピレン基、フルオロアルキル基、アルキルシロキサン基等を挙げることができる。親水性と疎水性のバランスが取り易いという観点から、これらの中では、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、オキシプロピレン基が好ましい。

[0053] 非イオン性の水溶性高分子（B）は、親水性ブロックと疎水性ブロックの組み合わせ、親水性の主鎖と疎水性の側鎖との組み合わせ、疎水性の主鎖と親水性の側鎖との組み合わせが挙げられる。

[0054] 非イオン性の水溶性高分子（B）は、生分解性の物質であることが好ましい。当該構成であれば、得られるP3HA系発泡粒子およびP3HA系発泡成形体が生分解性を有するため好ましい。なお、生分解性のある物質とは、OECD TG301に準じ、生分解性を有する物質のことである。

[0055] 前記生分解性の非イオン性の水溶性高分子（B）としては、限定されず、天然高分子、半合成高分子、合成高分子を挙げることができる。具体的には、天然高分子としては、デンプン、グアガム、カラギーナンキサンタンガム等が挙げられる。半合成高分子としては、セルロース誘導体、デンプン誘導体等が挙げられる。合成高分子としては、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリ-N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。親水性と疎水性のバランスが取り易いという観点から、これらの中では、デンプン誘導体、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアルキレンオキシドが好ましい。

[0056] 非イオン性の水溶性高分子（B）は、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、およびセルロース誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。このとき、非イオン性の水溶性高分子（B）の含有量は、P3HA100重量部に対して0.10重量部～1.00重量部であることが好ましい。なお、当該数値範囲において、下限値は、0.10に限定されず、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、または、0.90であってもよい。当該構成であれば、1回の発泡処理によって得られるポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の発泡倍率をより高めることができる。また、当該構成であれば、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子に含まれる非イオン性の水溶性高分子（B）の含有量をより少なくすることができ、その結果、非イオン性の水溶性高分子（B）がポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子に及ぼす様々な影響をより防ぐことができる。

[0057] 前記ポリアルキレンオキシドとしては、特に限定されず、例えば、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、Pluronic 10400（BASF社製）、Pluronic 10500（BASF社製）、Genapol PF80（Clariant社製）、ユニーブDP60-600B（日油社製）、ユニーブDP60-950B（日油社製）、プロノン208（日油社製）、エパンU105（第一工業製薬社製）、エパ

ンU108（第一工業製薬社製）、エパン750（第一工業製薬社製）、Emulsogen EPN 287（CLARIANT製）、Emulsogen LCN 407（CLARIANT製）、ノイゲンTDS（第一工業製薬製）、DKS NL（第一工業製薬製）、ノイゲンSD（第一工業製薬製）等が挙げられる。

[0058] 前記ポリビニルアルコールとしては、特に限定されず、例えば、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、クラレポバールPVA-205（クラレ社製）、クラレポバールPVA-217（クラレ社製）、クラレポバールPVA-224（クラレ社製）、エクセバールRS-1713（クラレ社製）、エクセバールRS-1717（クラレ社製）、ゴーセノールGH-22（三菱ケミカル社製）、ゴーセノールGH-20R（三菱ケミカル社製）、ゴーセノールGH-17R（三菱ケミカル社製）、ゴーセノールGM-14R（三菱ケミカル社製）、ゴーセノールGL-05（三菱ケミカル社製）、ゴーセノールGL-03（三菱ケミカル社製）、ゴーセノールKH-20（三菱ケミカル社製）、ゴーセノールKH-17（三菱ケミカル社製）、ゴーセノールKL-05（三菱ケミカル社製）、ゴーセノールKL-03（三菱ケミカル社製）、ゴーセノールNK-05R（三菱ケミカル社製）等が挙げられる。

[0059] 前記セルロース誘導体としては、特に限定されず、例えば、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、メトロースMCE-100（信越化学工業社製）、メトロースMCE-400（信越化学工業社製）、メトロースMCE-4000（信越化学工業社製）、メトロースSFE-400（信越化学工業社製）、メトロースSFE-4000（信越化学工業社製）、メトロースSE-50（信越化学工業社製）、メトロースNE-100（信越化学工業社製）等が挙げられる。

[0060] （2-3. 添加剤）

本発泡粒子は、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）、および非イオン性の水溶性高分子（B）以外の添加剤（その他の添加剤）をさ

らに含んでもよい。その他の添加剤としては、例えば、結晶核剤、気泡調整剤、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。その他の添加剤としては、特に生分解性を有する添加剤が好ましい。

[0061] 結晶核剤としては、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。これら結晶核剤の1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。また、2種類以上の結晶核剤を混合して使用する場合、目的に応じて、混合比率を適宜調整してもよい。

[0062] 発泡粒子における結晶核剤の含有量は、特に限定されない。結晶核剤の含有量は、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)100重量部に対して、例えば、5.0重量部以下が好ましく、3.0重量部以下がより好ましく、1.5重量部以下がさらに好ましい。ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)における結晶核剤の含有量の下限は特に限定されないが、例えば、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)100重量部に対して、0.1重量部以上でありえる。

[0063] 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。これら気泡調整剤の中でも、P3HAへの分散性に特に優れている点で、タルクが好ましい。また、これら気泡調整剤の1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。また、2種類以上の気泡調整剤を混合して使用する場合、目的に応じて、混合比率を適宜調整してもよい。

[0064] 本発泡粒子における気泡調整剤の含有量は、特に限定されないが、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)100重量部に対して、0.01重量部~1.00重量部が好ましく、0.03重量部~0.50重量部がより好ましく、0.05重量部~0.30重量部がさらに好ましい。

- [0065] 可塑剤としては、例えば、グリセリンジアセトモノラウレート等のグリセリンエステル系化合物、アセチルクエン酸トリブチル等のクエン酸エステル系化合物、セバシン酸ジブチル等の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、ベンジルメチルジエチレングリコールアジペート等の二塩基酸エステル系化合物等が挙げられる。これらの中でも 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および二塩基酸エステル系化合物が好ましい。これら可塑剤の 1 種類を単独で使用してもよく、2 種類以上を混合して使用してもよい。また、2 種類以上の可塑剤を混合して使用する場合、目的に応じて、混合比率を適宜調整してもよい。
- [0066] 本発泡粒子における可塑剤の含有量は、特に限定されないが、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）100重量部に対して、1重量部～20重量部が好ましく、2重量部～15重量部がより好ましく、3重量部～10重量部がさらに好ましい。
- [0067] 本発泡粒子は、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称する場合がある。）を含んでもよい。但し、イソシアネート化合物は毒性を持つ場合がある。また、発泡粒子がイソシアネート化合物を含む場合、得られる発泡粒子および発泡成形体が黄色くなる場合がある。
- [0068] したがって、本発泡粒子におけるイソシアネート化合物の含有量としては、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）100重量部に対して、3.0重量部未満が好ましく、1.0重量部未満がより好ましく、0.1重量部未満がさらに好ましい。本発泡粒子がイソシアネート化合物を含まないことが最も好ましい。
- [0069] 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。イソシアネート化合物の具体的な種類としては芳香族系イソシアネート化合物、脂環

族系イソシアネート化合物、脂肪族系イソシアネート化合物等が挙げられる。例えば、(a) 芳香族イソシアネート化合物としては、トリレン、ジフェニルメタン、ナフチレン、トリジン、キシレンおよび／または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が挙げられる。(b) 脂環族イソシアネート化合物としてはイソホロンおよび／または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が挙げられる。(c) 脂肪族イソシアネート化合物としてはヘキサメチレンおよび／またはリジンを骨格とするイソシアネート化合物等が挙げられる。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て得られる混合物も使用可能である。イソシアネート化合物を使用する場合には、汎用性、取扱い性、耐候性等からトリレンおよび／またはジフェニルメタンを骨格とするイソシアネート化合物、特にジフェニルメタンを骨格とするイソシアネート化合物（ポリイソシアネート）を使用することが好ましい。

[0070] 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、P3HA100重量部に対して、0.01重量部～5.00重量部が好ましく、より好ましくは0.05重量部～3.00重量部、更に好ましくは0.10重量部～1.50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。

[0071] 帯電防止剤としては、例えば、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド等が挙げられる。本発泡粒子における帯電防止剤の含有量は、特に限定されない。

[0072] (2-4. ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子の物性)
(見掛け密度)

本発泡粒子の見掛け密度は、限定されないが、 $20\text{ g/L} \sim 67\text{ g/L}$ が好ましく、 $25\text{ g/L} \sim 65\text{ g/L}$ がより好ましく、 $30\text{ g/L} \sim 63\text{ g/L}$ がさらに好ましい。当該構成によれば、機械的強度と軽量性のバランスの取れたポリ(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できる。なお、見掛け密度の測定は、後述する実施例に記載の測定方法にしたがえばよい。

[0073] (発泡倍率)

本発泡粒子の発泡倍率は、限定されないが、18倍以上が好ましく、19倍以上がより好ましく、20倍以上がより好ましく、21倍以上がより好ましく、22倍以上がより好ましく、23倍以上がさらに好ましい。本発泡粒子の発泡倍率の上限値は、限定されないが、例えば、50倍、40倍、30倍、25倍、または23倍であり得る。当該構成によれば、機械的強度と軽量性のバランスの取れたポリ(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できる。なお、発泡倍率の測定は、後述する実施例に記載の測定方法にしたがえばよい。

[0074] (高温側熱量)

本発泡粒子の高温側熱量は、限定されないが、 $0.1\text{ J/g} \sim 20.0\text{ J/g}$ が好ましく、 $0.3\text{ J/g} \sim 18.0\text{ J/g}$ がより好ましく、 $0.5\text{ J/g} \sim 15.0\text{ J/g}$ がさらに好ましい。当該構成によれば、発泡工程で得られるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子に互着が無く、型内発泡成形性に優れたポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子とすることができる。なお、高温側熱量の測定は、後述する実施例に記載の測定方法にしたがえばよい。

[0075] (セル径)

本発泡粒子のセル径は、限定されないが、 $50\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m} \sim 450\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $150\text{ }\mu\text{m} \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ がよ

り好ましく、 $200\mu\text{m}\sim 350\mu\text{m}$ がより好ましく、 $220\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ がより好ましく、 $240\mu\text{m}\sim 280\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $245\mu\text{m}\sim 270\mu\text{m}$ が特に好ましい。当該構成によれば、型内発泡成形性に優れたポリ（３－ヒドロキシアリカノエート）系発泡粒子とすることができる。なお、セル径の測定は、後述する実施例に記載の測定方法にしたがえばよい。

[0076] （ゲル分率）

本発泡粒子のゲル分率は、限定されないが、３０重量％以上が好ましく、４０重量％以上がより好ましく、５０重量％以上がより好ましい。本発泡粒子のゲル分率の上限値は、限定されないが、例えば、９０重量％、８０重量％、または７５重量％であり得る。当該構成によれば、型内発泡成形をするとき、良好な発泡成形体を提供し得るプロセスウインドが広くなるという利点を有する。なお、ゲル分率の測定は、後述する実施例に記載の測定方法にしたがえばよい。

[0077] （独立気泡率）

本発泡粒子の独立気泡率は、９０％以上であるが、９１％以上がより好ましく、９２％以上がより好ましく、９３％以上がより好ましく、９４％以上がより好ましく、９５％以上がより好ましく、９６％以上がより好ましく、９７％以上がより好ましく、９８％以上がさらに好ましい。本発泡粒子の独立気泡率の上限値は、限定されないが、例えば、１００％、９９％、９８％、または９７％であり得る。当該構成によれば、型内発泡成形性に優れたポリ（３－ヒドロキシアリカノエート）系発泡粒子とすることができる。なお、独立気泡率の測定は、後述する実施例に記載の測定方法にしたがえばよい。

[0078] 〔３．ポリ（３－ヒドロキシアリカノエート）系発泡粒子の製造方法〕

ポリ（３－ヒドロキシアリカノエート）系発泡粒子の製造方法としては、特に限定されず、公知の方法（例えば、国際公開番号２０１９／１４６５５５号に記載の方法）を用いることができる。本明細書において、「ポリ（３

ーヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の製造方法」を「製造方法」と称する場合があります、「本発明の一実施形態に係るポリ（３ーヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の製造方法」を「本製造方法」と称する場合がある。

[0079] 本製造方法の具体的態様としては、例えば、樹脂粒子を調整する樹脂粒子調製工程と、当該樹脂粒子を発泡させる発泡工程と、を順に含む製造方法が挙げられるが、かかる製造方法に限定されるものではない。

[0080] （３－１．樹脂粒子調製工程）

本製造方法は、発泡工程の前に、（ａ）Ｐ３ＨＡ１００重量部と、非イオン性の水溶性高分子０．１０重量部～５．００重量部とを含む樹脂粒子、または、（ｂ）Ｐ３ＨＡ１００重量部と、非イオン性の水溶性高分子０．１０重量部～５．００重量部とからなる樹脂粒子、を調製する、樹脂粒子調製工程を含むことが好ましい。樹脂粒子調製工程は、樹脂を発泡に利用しやすい形状に成形する工程ともいえる。樹脂粒子調製工程の態様としては、樹脂粒子を得ることができる限り特に限定されない。

[0081] 樹脂粒子調製工程は、

（ａ）Ｐ３ＨＡ１００重量部と、非イオン性の水溶性高分子０．１０重量部～５．００重量部とを含む樹脂組成物を溶融混練する溶融混練工程と、

（ｂ）溶融混練された樹脂組成物を発泡に利用しやすい形状に成形する粒子成形工程と、を含むことが好ましい。

[0082] 溶融混練工程の態様としては、溶融混練された樹脂組成物を得ることができる限り、特に限定されない。溶融混練工程の具体例としては、例えば以下

（ａ１）および（ａ２）の方法が挙げられる：

（ａ１）Ｐ３ＨＡ１００重量部と、非イオン性の水溶性高分子０．１０重量部～５．００重量部と、必要に応じて、その他の添加剤とを混合装置などで混合またはブレンドし、樹脂組成物を調製する。その後、当該樹脂組成物を溶融混練装置に供給し、溶融混練する方法；

（ａ２）Ｐ３ＨＡ１００重量部と、非イオン性の水溶性高分子０．１０重量部～５．００重量部と、必要に応じて、その他の添加剤とを溶融混練装置

に供給し、溶融混練装置内で樹脂組成物を調製する（完成させる）とともに、当該樹脂組成物を溶融混練する方法。

[0083] 前記（a 1）の方法において、P 3 H A 1 0 0 重量部と、非イオン性の水溶性高分子 0. 1 0 重量部～5. 0 0 重量部と、必要に応じて、その他の添加剤とを混合またはブレンド（ドライブレンド）する順序は特に限定されない。前記（a 2）の方法において、P 3 H A 1 0 0 重量部と、非イオン性の水溶性高分子 0. 1 0 重量部～5. 0 0 重量部と、必要に応じて、その他の添加剤とを溶融混練装置に供給する順序は特に限定されない。

[0084] 前記（a 1）の方法において、混合装置としては、特に限定されず、リボンブレンダー、フラッシュブレンダー、タンブラーミキサー、スーパーミキサーなどが挙げられる。

[0085] 前記（a 1）および（a 2）の方法において、溶融混練装置としては、特に限定されず、押出機、ニーダー、バンバリミキサー、およびロール等が挙げられる。生産性と利便性優れることから、溶融混練装置としては、押出機が好ましく、二軸押出機がさらに好ましい。

[0086] 前記（a 1）の方法において、混合またはブレンドに使用する非イオン性の水溶性高分子、およびその他の添加剤の使用量が、得られる樹脂粒子における非イオン性の水溶性高分子およびその他の添加剤の含有量となる。また、前記（a 2）の方法において、溶融混練装置に供給される非イオン性の水溶性高分子およびその他の添加剤の供給量が、得られる樹脂粒子における非イオン性の水溶性高分子およびその他の添加剤の含有量となる。それ故、非イオン性の水溶性高分子およびその他の添加剤の前記使用量および前記供給量については、上述の（非イオン性の水溶性高分子）の項および（その他の添加剤）の項の記載が援用される。なお、本発明の一実施形態に係る溶融混練工程において、使用される P 3 H A が既に非イオン性の水溶性高分子を含んでいてもよい。使用される P 3 H A が既に非イオン性の水溶性高分子を含んでいる場合、溶融混練工程で非イオン性の水溶性高分子を使用しなくてもよい。また、P 3 H A が含む非イオン性の高分子の含有量と、溶融混練工程

での非イオン性の水溶性高分子の使用量との合計量が、得られる樹脂粒子における非イオン性の水溶性高分子の含有量となる。また、本製造方法で使用するその他の添加剤の全てを樹脂粒子調製工程で使用する必要はない。換言すれば、本製造方法で使用するその他の添加剤の全てまたは一部（例えば架橋剤および可塑剤等）を、樹脂粒子調製工程で使用することなく、すなわち樹脂粒子に含有させることなく、後述する分散工程で分散液中に添加してもよい。

[0087] 溶融混練工程において、樹脂組成物を溶融混練するときの温度は、P 3 H Aの物性（融点、重量平均分子量等）および使用する添加剤の種類等によるため一概には規定できない。樹脂組成物を溶融混練するときの温度に関して、例えば、ダイスのノズルから吐出される溶融混練された樹脂組成物の温度（以下、組成物温度と称する場合がある。）を150℃～200℃とすることが好ましく、160℃～195℃とすることがより好ましく、170℃～190℃とすることがさらに好ましい。組成物温度が150℃以上である場合、樹脂組成物が溶融混練不足となる虞がない。一方、組成物温度が200℃以下である場合、P 3 H Aが熱分解する虞がない。

[0088] 粒子成形工程の態様としては、溶融混練された樹脂組成物を所望の形状に成形できる限り、特に限定されない。前記溶融混練装置としてダイスおよび切断装置を備える溶融混練装置を使用することにより、粒子成形工程において、溶融混練された樹脂組成物を所望の形状に容易に成形できる。具体的には、溶融混練された樹脂組成物を、溶融混練装置に備えられたダイスのノズルから吐出し、吐出と同時に、または吐出後に樹脂組成物を切断装置により切断することにより、所望の形状に成形できる。得られる樹脂粒子の形状としては特に限定されないが、発泡に利用しやすいことから、円柱状、楕円柱状、球状、立方体状、直方体状などが好ましい。

[0089] 粒子成形工程では、ダイスのノズルから吐出される樹脂組成物を冷却してもよい。ダイスのノズルから吐出される樹脂組成物を冷却する場合、樹脂組成物の冷却と同時に、または冷却後に樹脂組成物を切断装置により切断すれ

ばよい。

[0090] 粒子成形工程において、ダイスのノズルから吐出される樹脂組成物を冷却するとき、冷却された樹脂組成物が示す温度（以下、冷却温度と称する場合がある。）は、特に限定されない。冷却温度は、 20°C ～ 80°C が好ましく、 30°C ～ 70°C がより好ましく、 40°C ～ 60°C がさらに好ましい。当該構成によると、熔融混練された樹脂組成物の結晶化が十分に早いため、樹脂粒子の生産性が良好となる利点を有する。

[0091] 樹脂粒子のメルトフローレート（MFR）は、特に限定されないが、 $1\text{ g}/10\text{ min}$ ～ $20\text{ g}/\text{min}$ が好ましく、 $1\text{ g}/10\text{ min}$ ～ $17\text{ g}/\text{min}$ がより好ましく、 $1\text{ g}/\text{min}$ ～ $15\text{ g}/\text{min}$ がさらに好ましい。当該構成によれば、発泡倍率が高く、かつ独立気泡率の高いポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を得ることができる。なお、樹脂粒子のメルトフローレートの測定は、後述する実施例に記載の測定方法にしたがえばよい。

[0092] （3-2. 発泡工程）

本製造方法における発泡工程の態様としては、樹脂粒子を発泡させることができる限り、特に限定されない。本発明の一実施形態において、発泡工程は、樹脂粒子を水系分散媒中に分散させる分散工程を含み得る。分散工程の具体的な態様は特に限定されないが、分散工程は、例えば、樹脂粒子と、水系分散媒と、架橋剤と、発泡剤と、必要に応じて分散剤、架橋助剤、分散助剤、および／または可塑剤とを容器中に分散させる工程である。発泡工程は、分散工程以外の工程として、分散工程に続いて、

（a）容器内温度を一定温度まで昇温し、かつ容器内圧力を一定圧力まで昇圧する昇温-昇圧工程と、

（b）容器内温度および圧力を一定温度かつ一定圧力で保持する保持工程と、

（c）容器の一端を解放し、容器内の分散液を、発泡圧力（すなわち、容器内圧力）よりも低圧の領域（空間）に放出する放出工程と、を含むことが

好ましい。

[0093] (分散工程)

分散工程は、例えば、水系分散媒中に、樹脂粒子と架橋剤と発泡剤と必要に応じて分散剤、架橋助剤、分散助剤、可塑剤とが分散している分散液を調製する工程ともいえる。なお、分散液中で、(a) 架橋剤および架橋助剤は樹脂粒子中の P 3 H A との反応により消費され、存在していなくてもよく、(b) 発泡剤および可塑剤は樹脂粒子中に含浸され、分散された状態で存在していなくてもよい。

[0094] 容器としては特に限定されないが、後述する発泡温度および発泡圧力に耐えられる容器であることが好ましく、例えば耐圧容器であることが好ましい。

[0095] 水系分散媒としては、樹脂粒子、架橋剤、発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。水系分散媒としては、例えば、水道水および／または工業用水を用いることもできる。発泡粒子の安定した生産が可能な点から、水系分散媒としては、R O 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好ましい。

[0096] 水系分散媒の使用量は、特に限定されないが、樹脂粒子 1 0 0 重量部に対して、1 0 0 重量部～1 0 0 0 重量部が好ましい。

[0097] 本製造方法では、架橋剤を使用することが好ましい。架橋剤を使用することにより、得られる発泡粒子中の P 3 H A は、架橋構造を有する P 3 H A となる。発泡工程では樹脂粒子中の P 3 H A の架橋反応も進行するため、発泡工程は架橋工程ともいえる。

[0098] 架橋剤としては、P 3 H A を架橋できる限り特に限定されない。架橋剤としては、有機過酸化物が好ましい。換言すれば、ポリ（3－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子は有機過酸化物により架橋されたものであることが好ましい。有機過酸化物は、(a) 樹脂粒子調製工程で使用してもよく、(b) 分散工程で使用してもよく、(c) 樹脂粒子調製工程および分散工程で

使用してもよい。より具体的に、有機過酸化物を P 3 H A と反応させるためには、(a) 樹脂粒子調製工程において有機過酸化物と P 3 H A とを溶融混練してもよく、(b) 分散工程において樹脂粒子と有機過酸化物とを水系分散媒中に分散させてもよく、(c) 有機過酸化物と P 3 H A とを溶融混練するとともに、さらに、樹脂粒子と有機過酸化物とを水系分散媒中に分散させてもよい。分散工程において、樹脂粒子調製工程にて製造された樹脂粒子と、有機過酸化物とを水系分散媒中に分散させることにより、当該樹脂粒子に有機過酸化物を含浸および反応させることができる。これらの理由から、本発泡粒子の製造方法において、架橋剤としては有機過酸化物が好ましい。なお、架橋剤として有機過酸化物を使用する場合、P 3 H A 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）結合することにより、架橋構造が形成される。

[0099] 使用する P 3 H A の種類等によるが、架橋剤として使用する有機過酸化物としては、1 時間半減期温度が 9 0 °C ~ 1 6 0 °C の有機過酸化物が好ましく、1 時間半減期温度が 1 1 5 °C ~ 1 2 5 °C の有機過酸化物がより好ましい。そのような有機過酸化物として、具体的には、過酸化ベンゾイル（1 時間半減期温度：9 2 °C）、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート（1 時間半減期温度：1 2 1 °C）、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート（1 時間半減期温度：1 1 8 °C）、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート（1 時間半減期温度：1 1 7 °C）、*t*-アミルパーオキシイソプロピルカーボネート（1 時間半減期温度：1 1 5 °C）、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート（1 時間半減期温度：9 3 °C）、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（1 時間半減期温度：9 5 °C）、*t*-ブチルパーオキシイソノナノエート（1 時間半減期温度：1 2 3 °C）、*t*-ブチルパーオキシアセテート（1 時間半減期温度：1 2 3 °C）、*t*-ブチルパーオキシジベンゾエート（1 時間半減期温度：1 2 5 °C）、*t*-アミルパーオキシイソブチレート（1 時間半減期温度：9 3 °C）、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（1 時間半減期温度：9 2 °C）、

t-アミルパーオキシイソノナノエート（1時間半減期温度：114℃）、t-アミルパーオキシアセテート（1時間半減期温度：120℃）、t-アミルパーオキシベンゾエート（1時間半減期温度：122℃）、ジクミルパーオキサイド（1時間半減期温度：137℃）、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（1時間半減期温度：140℃）、ジ-t-ブチルパーオキサイド（1時間半減期温度：149℃）等が挙げられる。1時間半減期温度が90℃以上である有機過酸化物を使用する場合、所望のゲル分率の発泡粒子を得られる傾向があるという利点を有する。一方、1時間半減期温度が160℃以下である有機過酸化物を使用する場合、未反応の架橋剤が最終生成物中に残存する虞がないという利点を有する。

[0100] 架橋剤の使用量は、特に限定されないが、樹脂粒子100重量部に対して、0.1重量部～5.0重量部が好ましく、0.3重量部～3.0重量部がより好ましく、0.5重量部～2.5重量部がさらに好ましい。架橋剤の使用量が樹脂粒子100重量部に対して0.1重量部以上である場合、（a）得られる発泡粒子を十分に架橋することができるとともに、（b）得られる発泡粒子の独立気泡率が高くなり、良好な発泡成形体を得ることができる。一方、架橋剤の使用量が樹脂粒子100重量部に対して、5.0重量部以下である場合、架橋剤の添加量に応じた効果を得られるため、経済的に無駄が生じる虞がない。架橋剤の使用量は発泡粒子のゲル分率と正の相関関係があり、発泡粒子のゲル分率の値に大きく影響する。そのため、得られる発泡粒子のゲル分率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。本発明の一実施形態に係る分散工程において、使用する樹脂粒子がすでに架橋剤を含んでいる場合がある。その場合、樹脂粒子が分散工程前に既に含んでいる架橋剤の量と、分散工程において使用される架橋剤の量との合計量が、前記の範囲を充足することが好ましい。

[0101] 発泡剤としては、窒素、二酸化炭素、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；モノクロルメタン、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；水等が挙げられる。発泡剤としては、上述した無機ガス、炭素数3～5の飽和炭化水素、エーテル、ハロゲン化炭化水素および水からなる群より選ばれる少なくとも1種類以上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、発泡剤としては窒素または二酸化炭素を用いることが好ましい。これら発泡剤の1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。また、2種類以上の発泡剤を混合して使用する場合、目的に応じて、混合比率を適宜調整してもよい。

[0102] 発泡剤の使用量は、特に限定されないが、樹脂粒子100重量部に対して、2重量部～10000重量部が好ましく、5重量部～5000重量部がより好ましく、10重量部～1000重量部がさらに好ましい。発泡剤の使用量が樹脂粒子100重量部に対して2重量部以上である場合、発泡倍率の高い発泡粒子を得ることができる。一方、発泡剤の使用量が樹脂粒子100重量部に対して10000重量部以下である場合、発泡剤の使用量に応じた効果が得られるため、経済的な無駄が生じない。

[0103] 本製造方法では、分散剤を使用することが好ましい。分散剤を使用することにより、樹脂粒子同士の互着（ブロッキングと称する場合がある。）を抑制でき、安定的に発泡粒子を製造できるという利点を有する。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。これら分散剤の1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。また、2種類以上の分散剤を混合して使用する場合、目的に応じて、混合比率を適宜調整してもよい。

[0104] 分散剤の使用量は、特に限定されないが、樹脂粒子100重量部に対して、0.1重量部～3.0重量部が好ましく、0.5重量部～1.5重量部がより好ましい。

- [0105] 本製造方法では、P 3 H A の架橋効率を向上させるために、架橋助剤を使用してもよい。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。架橋助剤としては、当該化合物の中でも、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。これら架橋助剤の 1 種類を単独で使用してもよく、2 種類以上を混合して使用してもよい。また、2 種類以上の架橋助剤を混合して使用する場合、目的に応じて、混合比率を適宜調整してもよい。
- [0106] 架橋助剤の使用量は特に限定されないが、樹脂粒子 1 0 0 重量部に対して、0. 0 1 重量部～3. 0 0 重量部が好ましく、0. 0 3 重量部～1. 5 0 重量部がより好ましく、0. 0 5 重量部～1. 0 0 重量部がさらに好ましい。架橋助剤の使用量が樹脂粒子 1 0 0 重量部に対して 0. 0 1 重量部以上であれば、架橋助剤として十分な効果を発揮する。
- [0107] 分散工程において、樹脂粒子に架橋剤と必要に応じて架橋助剤とを含浸および反応させるとき、P 3 H A の架橋効率を上げるために、容器内の酸素濃度および分散液中の溶存酸素量を低くすることが好ましい。容器内の酸素濃度および分散液中の溶存酸素量を低くする方法としては、二酸化炭素および窒素等の無機ガスで容器内の気体および分散液中に溶解している気体を置換すること、並びに容器内の気体を真空引きすることが挙げられる。
- [0108] 本製造方法では、樹脂粒子同士の互着抑制効果を向上させるために、分散助剤を使用してもよい。分散助剤としては、例えば、アルカンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤が挙げられる。これら分散助剤の 1 種類を単独で使用してもよく、2 種類以上を混合して使用してもよい。また、2 種類以上の分散助剤を混合して使用する場合、目的に応じて、混合比率を適宜調整してもよい。
- [0109] 分散助剤の使用量は、特に限定されないが、樹脂粒子 1 0 0 重量部に対して、0. 0 0 1 重量部～0. 5 0 0 重量部が好ましく、0. 0 1 0 重量部～0. 2 0 0 重量部がより好ましい。樹脂粒子同士の互着抑制効果をより向上

させるために、前記分散剤と当該分散助剤とは、併用することが好ましい。

[0110] 本製造方法では、可塑剤を使用してもよい。可塑剤を使用することにより、発泡倍率が高く、柔軟性のある発泡粒子を得ることができる。

[0111] 本製造方法で使用する可塑剤、または好適に使用する可塑剤としては、前記〔2. ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子〕の（添加剤）の項に記載の可塑剤を挙げることができる。

[0112] 可塑剤の使用量は特に限定されないが、樹脂粒子100重量部に対して、0重量部より多く、20重量部以下が好ましく、1重量部～15重量部がより好ましく、1重量部～10重量部がさらに好ましい。本発明の一実施形態に係る分散工程において、使用される樹脂粒子がすでに可塑剤を含んでいてもよい。使用される樹脂粒子がすでに可塑剤を含んでいる場合、樹脂粒子中の可塑剤の含有量と、分散工程における可塑剤の使用量との合計量が、前記の範囲を充足することが好ましい。

[0113] （昇温－昇圧工程および保持工程）

昇温－昇圧工程は、分散工程後に実施されることが好ましく、保持工程は、昇温－昇圧工程後に実施されることが好ましい。本明細書において、昇温－昇圧工程および保持工程における（a）一定温度を発泡温度と称する場合があります、（b）一定圧力を発泡圧力と称する場合がある。

[0114] 発泡温度は、P3HAの種類、発泡剤の種類、所望の発泡粒子の発泡倍率等によって異なるので、一概には規定できない。発泡温度は、例えば、100.0℃～140.0℃が好ましく、110.0℃～135.0℃がより好ましく、115.0℃～133.0℃がより好ましい。発泡温度が100℃以上である場合、発泡倍率の高い発泡粒子が得られる傾向がある。一方、発泡温度が140℃以下である場合、容器内で樹脂粒子の加水分解が起こる虞がない。

[0115] 昇温－昇圧工程において、所望の発泡温度まで昇温するときの速度（以下、昇温速度と称する場合がある）としては1.0℃/分～3.0℃/分が好ましく、1.5℃/分～3.0℃/分がより好ましい。昇温速度が1.0℃

／分以上であれば、生産性に優れる。一方、昇温速度が3.0℃／分以下であれば、昇温時に、樹脂粒子への発泡剤の含浸および架橋剤とP3HAとの反応が不十分となってしまう虞がない。

[0116] 発泡圧力は、1.0MPa～10.0MPa（ゲージ圧）が好ましく、2.0MPa～5.0MPa（ゲージ圧）がより好ましく、2.5MPa～4.0MPaがより好ましい。発泡圧力が1.0MPa（ゲージ圧）以上であれば、発泡倍率の高い発泡粒子を得ることができる。

[0117] （放出工程）

放出工程は、昇温－昇圧工程後、または保持工程後、に実施されることが好ましい。放出工程により、樹脂粒子を発泡させることができ、結果として発泡粒子が得られる。

[0118] 放出工程において、「発泡圧力よりも低圧の領域」は、「発泡圧力よりも低い圧力下の領域」または「発泡圧力よりも低い圧力下の空間」を意図し、「発泡圧力よりも低圧の雰囲気下」ともいえる。発泡圧力よりも低圧の領域は、発泡圧力よりも低圧であれば特に限定されず、例えば、大気圧下の領域であってもよい。

[0119] 放出工程において、発泡圧力よりも低圧の領域に分散液を放出するとき、分散液の流量調整、得られる発泡粒子の発泡倍率のバラツキ低減等の目的で、直径1mm～5mmの開口オリフィスを通して分散液を放出することもできる。また、比較的融点の高い樹脂粒子を使用する場合、発泡性を向上させる目的で、前記低圧の領域（空間）を飽和水蒸気で満たしても良い。

[0120] 放出工程において、樹脂粒子を発泡させた後に洗浄剤を使用してもよい。洗浄剤としては、例えば、温水やヘキサメタリン酸ソーダ等が挙げられる。洗浄剤を使用することで、発泡粒子表面に付着した分散剤を調整することができる。

[0121] 放出工程において、樹脂粒子を発泡させた後に帯電防止剤を使用してもよい。帯電防止剤としては、例えば、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド等が挙げられる。帯電防止剤を使用することで、発泡粒子の静電気を抑制し、ハン

ドリング性を上げることができる。

[0122] 本発泡粒子の製造方法としては、上述した本製造方法が最も好ましいが、これに限定されるものではない。例えば、以下（r 1）～（r 3）に記載の製造方法であっても、本発泡粒子を得ることができる：

（r 1）前記（樹脂粒子調整工程）によって得られた樹脂粒子を耐圧容器に入れ、水系分散媒を使用せずに、発泡剤を当該耐圧容器に圧入する。必要に応じて前記耐圧容器を昇温し、保持することで発泡剤を含む樹脂粒子を得る。次いで、前記耐圧容器を減圧し大気圧に戻した後、発泡剤を含む樹脂粒子を、前記耐圧容器内で、または別の耐圧容器に移して、水蒸気等の加熱手段で加熱し、前記発泡剤が含浸された樹脂粒子を発泡させて発泡粒子を得る方法；

（r 2）前記（樹脂粒子調整工程）における、前記（溶融混練工程）において、樹脂組成物を溶融混練する際に、溶融混練装置に架橋剤と発泡剤を圧入し、架橋剤と発泡剤とを含む樹脂組成物を調整する。次いで、当該樹脂組成物を溶融混練装置に備えられたダイスのノズルから吐出し、吐出と同時に冷却しつつ樹脂組成物を切断装置により切断することにより、発泡剤を含む樹脂粒子を得る。当該樹脂粒子を耐圧容器に移し、水蒸気等の加熱手段で加熱し、前記樹脂粒子を発泡させて発泡粒子を得る方法；

（r 3）前記（樹脂粒子調整工程）における、前記（溶融混練工程）において、樹脂組成物を溶融混練する際に、溶融混練装置に架橋剤と発泡剤を圧入し、架橋剤と発泡剤とを含む樹脂組成物を調整する。次いで、当該樹脂組成物を溶融混練装置に備えられたダイスのノズルから吐出し、吐出と同時に当該樹脂組成物を発泡させつつ切断装置により切断することにより、発泡粒子を得る方法。

[0123] 前記（r 1）において、発泡剤を耐圧容器内に圧入する際の圧力は0.01 MPa（ゲージ圧）～10.00 MPa（ゲージ圧）が好ましく、0.03 MPa（ゲージ圧）～5.00 MPa（ゲージ圧）がより好ましい。

[0124] 前記（r 1）および（r 2）において、発泡剤を含む樹脂粒子を水蒸気等

によって加熱する際の耐圧容器内の温度としては、 $100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $105^{\circ}\text{C}\sim 145^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0125] 前記 (r 2) および (r 3) において、溶融混練装置に架橋剤と発泡剤を圧入する際の圧力は 3 MPa (ゲージ圧) $\sim 30\text{ MPa}$ (ゲージ圧) が好ましく、 5 MPa (ゲージ圧) $\sim 15\text{ MPa}$ (ゲージ圧) がより好ましい。

[0126] (二段発泡工程)

上述した発泡粒子の製造方法において、発泡工程だけでは、所望の見掛け密度の発泡粒子が得られない場合がある。その場合、発泡粒子の製造方法は、発泡工程で得られた発泡粒子をさらに膨張させる二段発泡工程をさらに含んでいてもよい。二段発泡工程としては、発泡工程で得られた発泡粒子をさらに膨張させることにより、発泡工程で得られた発泡粒子の見掛け密度よりもさらに小さい見掛け密度の発泡粒子を得られる限り特に限定されない。二段発泡工程としては、例えば、以下のような態様が挙げられる：(s 1) 発泡工程で得られた発泡粒子を容器内に供給する；(s 2) 容器内に空気または二酸化炭素などの無機ガスを供給して容器内圧力を昇圧する；(s 3) 前記 (s 2) により、発泡粒子に当該無機ガスを含浸させ、発泡粒子内の圧力を常圧よりも高くする；(s 4) その後、当該発泡粒子を水蒸気等で加熱して更に膨張させ、所望の見掛け密度の発泡粒子を得る。二段発泡工程にて得られる発泡粒子を二段発泡粒子と称する場合がある。また、二段発泡工程を行う場合、前記発泡工程を一段発泡工程と称し、一段発泡工程で得られる発泡粒子を一段発泡粒子と称する場合がある。

[0127] 二段発泡工程における発泡粒子内圧は、 $0.15\text{ MPa}\sim 0.60\text{ MPa}$ (絶対圧) が好ましく、 $0.20\text{ MPa}\sim 0.50\text{ MPa}$ (絶対圧) がより好ましい。

[0128] 二段発泡工程において (前記 s 2 および s 3 において)、発泡粒子に当該無機ガスを含浸させるときの、容器内温度としては、 $10^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $20^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $30^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $40^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。

[0129] 二段発泡工程において（前記 s 4 において）、発泡粒子を加熱する水蒸気等の圧力（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および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。二段発泡圧力は、0.01 MPa～0.17 MPa（ゲージ圧）が好ましく、0.03 MPa～0.11 MPa（ゲージ圧）がより好ましい。

[0130] 二段発泡粒子のゲル分率としては、発泡粒子のゲル分率と同じ態様であることが好ましい。すなわち、二段発泡粒子のゲル分率としては、上述の（ゲル分率）の項の記載を適宜援用できる。

[0131] [4. ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体]

本発明の一実施形態に係るポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体は、本発明の一実施形態に係るポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子からなるものである。本発明の一実施形態に係るポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体は、本発明の一実施形態に係るポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を成形してなるものであってもよい。本発明の一実施形態に係るポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体は、本発明の一実施形態に係るポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を含むものであってもよい。当該構成であれば、発泡倍率が高いポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体を提供することができる。

[0132] 本発泡成形体の製造方法（すなわち発泡粒子の成形方法）は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。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：

（A）本発泡粒子を容器内で無機ガスで加圧処理して、当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、水蒸気で加熱する方法；

（B）本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、水蒸気で加熱する方法；

（C）本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、水蒸気で加熱する方法；

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

[0133] 本発泡成形体の製造において、本発泡粒子を加熱する水蒸気の圧力（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。当該成形圧力は、0.05 MPa～0.30 MPa（ゲージ圧）が好ましく、0.08 MPa～0.25 MPa（ゲージ圧）がより好ましく、0.10 MPa～0.20 MPa（ゲージ圧）がさらに好ましい。

[0134] 本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、アルゴン等からなる群より選ばれる少なくとも1種を使用できる。これら無機ガスの中でも、空気および／または二酸化炭素が好ましい。

[0135] 本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容器内の温度としては、10℃～90℃が好ましく、20℃～90℃がより好ましく、30℃～90℃がより好ましく、40℃～90℃がさらに好ましい。

[0136] 本発泡成形体の製造方法のうち前記（A）法での発泡粒子の内圧は0.10 MPa～0.30 MPa（絶対圧）が好ましく、0.11 MPa～0.25 MPa（絶対圧）がより好ましく、0.12 MPa～0.20 MPa（絶対圧）がさらに好ましい。発泡粒子の内圧の測定は、後述する実施例に記載の測定方法にしたがえばよい。

[0137] 本発泡成形体の発泡倍率は、限定されないが、25倍以上が好ましく、27倍以上がより好ましく、30倍以上がより好ましく、35倍以上がさらに好ましい。本発泡成形体の発泡倍率の上限値は、限定されないが、例えば、50倍、40倍、または35倍であり得る。当該構成であれば、機械的強度と軽量性のバランスの取れたポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体を提供することができる。

[0138] 本発明の一実施形態は、以下の様な構成であってもよい。

[0139] 〔１〕ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子であって、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）、および、非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）を含み、前記非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）の含有量は、前記ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）１００重量部に対して０．１０重量部～５．００重量部であり、前記ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の独立気泡率が、９０％以上である、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子。

[0140] 〔２〕前記非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）が、疎水基を有するものである、〔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。

[0141] 〔３〕前記非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）が、生分解性のものである、〔１〕または〔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。

[0142] 〔４〕前記非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）が、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルアルコール、およびセルロース誘導体からなる群より選択される少なくとも１つである、〔１〕～〔３〕の何れか１つに記載のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子。

[0143] 〔５〕前記非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）の含有量は、前記ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）１００重量部に対して０．１０重量部～１．００重量部である、〔４〕に記載のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子。

[0144] 〔６〕前記ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）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少なくとも１つである、〔１〕～〔５〕の何れか１つに記載の

ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子。

[0145] 〔７〕前記ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）は、３－ヒドロキシブチレート単位とコモノマー単位とを有する共重合体であり、

前記共重合体における全繰返し単位１００モル％中の３ＨＢ単位とコモノマー単位との比率（３ＨＢ単位／コモノマー単位）が、 $99/1$ （ $\text{mol}\%/\text{mol}\%$ ）～ $85/15$ （ $\text{mol}\%/\text{mol}\%$ ）である、〔１〕～〔６〕の何れか１つに記載のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子。

[0146] 〔８〕見掛け密度が 20 g/L ～ 67 g/L である、〔１〕～〔７〕の何れか１つに記載のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子。

[0147] 〔９〕高温側熱量が 0.1 J/g ～ 20.0 J/g である、〔１〕～〔８〕の何れか１つに記載のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子。

[0148] 〔１０〕セル径が $50\text{ }\mu\text{m}$ ～ $500\text{ }\mu\text{m}$ である、〔１〕～〔９〕の何れか１つに記載のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子。

[0149] 〔１１〕ゲル分率が３０重量％以上である、〔１〕～〔１０〕の何れか１つに記載のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子。

[0150] 〔１２〕〔１〕～〔１１〕の何れか１つに記載のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子からなる、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体。

[0151] 〔１３〕発泡倍率が２５倍以上である、〔１２〕に記載のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体。

実施例

[0152] 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。

[0153] 〔材料〕

実施例および比較例で使用した物質を以下に示す。

[0154] （水溶性高分子）

水溶性高分子－１：非イオン性のポリビニルアルコール（クラレ社製クラレポバールPVA－２０５、けん化度８７．０ｍｏｌ％～８９．０ｍｏｌ％、重合度５００、疎水基は酢酸基）

水溶性高分子－２：非イオン性のポリアルキレンオキシド（日油社製プロノン＃２０８、エチレンオキシド８０重量％、平均分子量１００００、疎水基はオキシプロピレン基）

水溶性高分子－３：非イオン性のセルロース誘導体（信越化学工業社製メトローズMCE－４０００、メトキシ基２５．０％～３３．０％、疎水基はメトキシ基）

水溶性高分子－４：非イオン性のポリアルキレンオキシド（CLARIANT社製Emulsogen EPN ２８７、エチレンオキシド２８ｍｏｌ％、分子量１４０４、疎水基はオキシプロピレン基）

水溶性高分子－５：イオン性のポリアルキレンオキシド（CLARIANT社製Emulsogen EPA ０７３、エチレンオキシド７ｍｏｌ％、分子量５７７、疎水基はオキシプロピレン基）

上述した５つの水溶性高分子は全て、親水基、および疎水基を有し、かつ生分解性のものである。

[0155] （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PK－S）。

[0156] （結晶核剤）

結晶核剤：ペンタエリスリトール（三菱ケミカル社製ノイライザーP）。

[0157] （滑剤）

滑剤－１：ベヘン酸アミド（CRODA社製Crodamide BR）

、

滑剤－２：エルカ酸アミド（CRODA社製Crodamide ER）

。

[0158] （分散剤）

分散剤：第三リン酸カルシウム（太平化学産業社製）。

[0159] (分散助剤)

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）。

[0160] (架橋剤)

架橋剤：t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート（含有量 97%）（日油社製パーブチルE）。

[0161] (洗浄剤)

洗浄剤：ヘキサメタリン酸ソーダ（WUXI LOTUS ESSENCE社製）。

[0162] (帯電防止剤)

帯電防止剤：ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド（三洋化成社製プロファン128エキストラ）。

[0163] [測定方法]

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、以下に説明する。

[0164] (ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子の融点の測定)

示差走査熱量計（日立ハイテクサイエンス社製DSC7020）を用いて、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子を約5mg量り取った。次に、当該ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子を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を融点とした。

[0165] (ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子のMFR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、JIS K7210に準じて、荷重5kg、測定温度は、上述した（ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系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℃～融解終了温度+10℃の条件で測定した。

[0166] (ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子の比重の測定)

自動比重計（東洋精機製作所社製DSG-1）を用いて、JIS K71

12に準じて、水中置換法にてポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子の比重（ g/cm^3 ）を測定した。

[0167] （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の測定）

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の測定方法は、以下の（1）～（3）の通りであった：（1）エタノールが入ったメスシリンダーを用意し、当該エタノール中に重量 W_d （ g ）のポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を沈めた；（2）エタノールの水位上昇分（水没法）より読み取られるポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の容積を V_d （ cm^3 ）とした；（3）以下の式により、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 ρ_d を算出した；
見掛け密度 ρ_d （ g/cm^3 ） $=W_d/V_d$ 。

[0168] （ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の発泡倍率の測定）

ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の発泡倍率は、下記の式に基づき算出した：

発泡倍率（倍） $=$ ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子の比重／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 ρ_d 。

[0169] （ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子のゲル分率の測定）

ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子のゲル分率の測定方法は、以下の（a1）～（a5）の通りであった：（a1）100mlのフラスコに、0.5gのポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子と、50mlのクロロホルムとを入れた；（a2）大気圧下、62℃で、フラスコ内の混合物を8時間加熱還流した；（a3）得られた加熱処理物を100メッシュの金網を備える吸引濾過装置を用いて濾過処理した；（a4）金網上の濾過処理物を、80℃のオーブン中で真空条件下にて8時間乾燥し、乾燥物重量 W_g （ g ）を測定した；（a5）以下の式により、ゲル分率を算出した：

ゲル分率（重量％） $=W_g/0.5 \times 100$ 。

[0170] （ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の高温側熱量の測定）

ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の高温側熱量は、示差走査熱量計（日立ハイテクサイエンス社製ＤＳＣ７０２０）を用いて測定した。具体的な操作手順は、次の（１）～（５）の通りであった：（１）ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を約５ｍｇ量り取る；（２）ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の温度を１０℃／分の昇温速度にて１０℃から１９０℃まで昇温して、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を融解した；（３）前記（２）の過程で得られたＤＳＣ曲線において、融解開始前の温度を表す点と融解終了後の温度を表す点とを直線で結びベースラインを作成した；（４）高温側の融解ピークまた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を通る直線を、Ｘ軸に対して垂直方向に引いた；（５）ベースラインと極大点を通る直線とＤＳＣ曲線とに囲まれる高温側の領域から算出される熱量を高温側熱量とした。

[0171] （ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の平均セル径の測定）

発泡粒子の平均セル径の測定方法は、以下の（１）～（５）の通りであった：（１）カミソリ（フェザー社製ハイステンレス両刃）を用いて、発泡粒子の中心を通るように当該発泡粒子を切断した；（２）得られた発泡粒子の切断面を、光学顕微鏡（キーエンス社製ＶＨＸ－１００）を用いて、倍率５０倍にて観察した；（３）観察によって得られた画像において、当該発泡粒子の切断面の中心または略中心を通る直線を引いた；（４）（４－１）当該直線上に存在する気泡数 n を測定し、（４－２）当該直線と当該発泡粒子表面との交点によって当該直線から切り取られた線分の長さを測定し、発泡粒子径 L とした；（５）以下の式により発泡粒子の平均セル径を算出した：
平均セル径（ μm ）＝ L / n 。

[0172] （ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の独立気泡率の測定）

ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の独立気泡率の測定は、ASTMD 2856－87の手順C（PROSEDURE C）に記載の方法に準拠して行った。まず、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 （ cm^3 ）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 （ cm^3 ）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。

[0173] （ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の内圧の測定）

ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の内圧の測定方法は、以下の（１）～（５）の通りであった：（１）加圧工程後のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の重量 W_1 （ g ）を測定した；（２）当該発泡粒子を 150°C 、 30 分間加熱し、当該発泡粒子内の無機ガスを散逸させた；（３）無機ガスを散逸させたポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子について、再度、当該発泡粒子の重量 W_2 （ g ）を測定した；（４）無機ガスを散逸させる前後のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の重量差（ $W_1 - W_2$ ）から無機ガスの重量（ ΔW ）を算出した；（５）理想気体の状態方程式（具体的には以下の式）よりポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の内圧 P （ MPa ）を算出した：

$$\text{内圧 } P \text{ (MPa)} = (1 + \Delta W / M \times 0.082 \times (273 + T) \times (\rho_d \times 1000 / W_2)) / 9.87 :$$

前記の式において、 M は平均モル分子量、 T は加圧工程後のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の重量を測定した際の温度（室温）（ $^\circ\text{C}$ ）である。 ρ_d は、加圧工程後のポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子（重量 W_1 の発泡粒子）の見掛け密度（ g / cm^3 ）である。

[0174] （ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体の発泡倍率の測定）

ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体の倍率の測定方法は

、以下の（１）～（４）の通りであった：（１）デジタルノギス（ミットヨ社製）を用いて、得られたポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体の縦方向（mm）、横方向（mm）、および厚さ方向の長さ（mm）を測定し、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体の体積 V （ cm^3 ）を算出した；（２）当該発泡成形体の重量 W （g）を測定した；（３）下記の式に基づき、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体の密度 ρ を算出した：密度 ρ （ g/cm^3 ）＝ W/V ；（４）下記の式に基づき、発泡成形体の発泡倍率を算出した：発泡倍率（倍）＝樹脂粒子の比重／発泡成形体の密度 ρ 。

[0175] ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の原料（P3HA－１～P3HA－７）は、以下の方法によって作製した。

[0176] 〔製造例１〕 P3HA－１の作製

国際公開番号2018／070492号に記載の方法にて、P3HA－１を作製した。この際、P3HA 100重量部に対して、水溶性高分子－１（クラレ社製クラレポバールPVA－205）を1.00重量部使用した。得られたP3HA－１は、（a）モノマー比率3HB／3HH＝95／5（モル％／モル％）であり、かつ重量平均分子量が60万であるP3HB3HHと、（b）当該P3HB3HH100重量部に対して1.00重量部の水溶性高分子－１と、を含んでいた。

[0177] 〔製造例２〕 P3HA－２の作製

国際公開番号2018／070492号に記載の方法にて、P3HA－２を作製した。この際、P3HA 100重量部に対して、水溶性高分子－１の代わりに水溶性高分子－２（日油社製プロノン#208）を1.00重量部使用した。得られたP3HA－２は、（a）モノマー比率3HB／3HH＝95／5（モル％／モル％）であり、かつ重量平均分子量が60万であるP3HB3HHと、（b）当該P3HB3HH100重量部に対して1.00重量部の水溶性高分子－２と、を含んでいた。

[0178] 〔製造例３〕 P3HA－３の作製

国際公開番号 2018/070492 号に記載の方法にて、P3HA-3 を作製した。この際、P3HA 100 重量部に対して、水溶性高分子-1 の代わりに、水溶性高分子-2（日油社製プロノン#208）を 1.00 重量部と、水溶性高分子-3（信越化学工業社製メトロース MCE-4000）を 0.50 重量部とを使用した。得られた P3HA-3 は、（a）モノマー比率 3HB/3HH=95/5（モル%/モル%）であり、かつ重量平均分子量が 60 万である P3HB3HH と、（b）当該 P3HB3HH 100 重量部に対して 1.00 重量部の水溶性高分子-2 と 0.50 重量部の水溶性高分子-3 と、を含んでいた。

[0179] 〔製造例 4〕 P3HA-4 の作製

国際公開番号 2018/070492 号に記載の方法にて、P3HA-4 を作製した。この際、P3HA 100 重量部に対して、水溶性高分子-1 の代わりに水溶性高分子-4（CLARIANT 社製 Emulsogen EPN 287）を 1.00 重量部使用した。得られた P3HA-4 は、（a）モノマー比率 3HB/3HH=95/5（モル%/モル%）であり、かつ重量平均分子量が 60 万である P3HB3HH と、（b）当該 P3HB3HH 100 重量部に対して 1.00 重量部の水溶性高分子-4 と、を含んでいた。

[0180] 〔製造例 5〕 P3HA-5 の作製

国際公開番号 2018/070492 号に記載の方法にて、P3HA-5 を作製した。この際、P3HA 100 重量部に対して、水溶性高分子-1 の代わりに水溶性高分子-5（CLARIANT 社製 Emulsogen EPA 073）を 1.00 重量部使用した。得られた P3HA-5 は、（a）モノマー比率 3HB/3HH=95/5（モル%/モル%）であり、かつ重量平均分子量が 60 万である P3HB3HH と、（b）当該 P3HB3HH 100 重量部に対して 1.00 重量部の水溶性高分子-5 と、を含んでいた。

[0181] 〔製造例 6〕 P3HA-6 の作製

国際公開番号2018/070492号に記載の方法にて、P3HA-6を作製した。この際、P3HA 100重量部に対して、水溶性高分子-1（クラレ社製クラレポバールPVA-205）を0.05重量部使用した。得られたP3HA-6は、（a）モノマー比率3HB/3HH=95/5（モル%/モル%）であり、かつ重量平均分子量が60万であるP3HB3HHと、（b）当該P3HB3HH100重量部に対して0.05重量部の水溶性高分子-1と、を含んでいた。

[0182] 〔製造例7〕 P3HA-7の作製

国際公開番号2018/070492号に記載の噴霧乾燥の代わりに、流動層乾燥にて、P3HA-7を作製した。この際、水溶性高分子を使用しなかった。得られたP3HA-7は、モノマー比率3HB/3HH=95/5（モル%/モル%）のP3HB3HHであり、重量平均分子量は60万であった。得られたP3HA-7は、（a）モノマー比率3HB/3HH=95/5（モル%/モル%）であり、かつ重量平均分子量が60万であるP3HB3HHと、を含んでいた。

[0183] 〔製造例8〕 P3HA-8の作製

国際公開番号2018/070492号に記載の方法にて、P3HA-8を作製した。この際、P3HA 100重量部に対して、水溶性高分子-1の代わりに水溶性高分子-4（CLARIANT社製Emulsogen EPN 287）を0.50重量部使用した。得られたP3HA-8は、（a）モノマー比率3HB/3HH=89/11（モル%/モル%）であり、かつ重量平均分子量が58万であるP3HB3HHと、（b）当該P3HB3HH100重量部に対して0.50重量部の水溶性高分子-4と、を含んでいた。

[0184] 各製造例で用いたP3HAと水溶性高分子の種類および量とを、表1にまとめて記載した。

[0185] 〔実施例1〕

（ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子の製造）

P3HA-1を用い、P3HA-1が100.0重量部、気泡調整剤が0.10重量部、結晶核剤が1.0重量部、滑剤-1が0.10重量部、滑剤-2が0.10重量部となるように計量し、スーパーミキサー（カワタ社製SMV（G）-100）を用いて混合物とした。当該混合物を、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せた。ノズルから吐出された180℃の熔融したP3HA系組成物を43℃で水冷後に、当該P3HA系組成物（100重量部）のストランド表面に水希釈した帯電防止剤を微量塗布した後、当該ストランドを切断した。得られたポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子は、1粒当たりの重量が2.0mg、長さ／直径が1.5、T_{mp}が145℃、融解終了温度は152℃であった。また、樹脂粒子は、測定温度160℃、かつ荷重5kgfで測定したMFRが2.2g／10minであった。

[0186] （ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の製造）

得られたポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子100重量部、純水200重量部、分散剤1.0重量部、分散助剤0.1重量部、および架橋剤2.0重量部を、攪拌下で耐圧容器内に仕込んだ。その後、二酸化炭素で通気を十分に行い耐圧容器内の酸素を除去した。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、耐圧容器内の分散液を129.5℃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3.3MPa（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60分間保持した。その後、耐圧容器下部のバルブを開き、直径3.6mmの開口オリフィスを通して、耐圧容器内の分散液を大気圧下に放出し、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を得た。該発泡粒子の表面に付着した分散剤を水希釈した洗浄剤と温水である程度除去し、80℃で乾燥した。この際、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の静電気を抑えるために、水希釈した帯電防止剤を微量吹き付けた。得られたポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子は、発泡倍率が21倍、ゲル

分率が69重量%、1粒当たりの重量が2.0mg、長さ／直径が0.9、セル径が260 μ m、独立気泡率が94%であった。ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の特性を表2および表3にまとめた。

[0187] （ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体の製造）

得られたポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を80℃に加熱した耐圧容器内に仕込み、空気で加圧処理することによって、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の内圧を0.15MPa（絶対圧）とした。該発泡粒子を成形機（DAISEN社製EP-900L-M5）の縦370mm×横320mm×厚み60mmの金型内に充填した。次に、圧力0.15MPa（ゲージ圧）の水蒸気によって、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を5秒～10秒間加熱して、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体を得た後、当該発泡成形体を75℃で乾燥した。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評価結果を、表2および表3にまとめた。

[0188] 〔実施例2～5、比較例1～3〕

使用するポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂、および水性高分子を表2および表3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、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂粒子、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子、および、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡成形体を作製し、実施例1と同様の評価を実施した。評価結果を、表2および表3にまとめた。

[表1]

(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	タイプ	非イオン性	非イオン性	非イオン性	非イオン性	イオン性	非イオン性	—	非イオン性
	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		—	—

[表2]

(表2)

P3HA	種類		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
	—						
樹脂粒子	MFR	g/10min	P3HA-1	P3HA-2	P3HA-3	P3HA-4	P3HA-8
	発泡温度	℃	2.2	2.2	2.3	2.2	2.5
発泡条件	発泡圧力	MPa	129.5	129.5	129.5	129.5	114.5
	見掛け密度	g/L	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
発泡粒子	発泡倍率	g/L	57.1	60	57.1	63.2	67
	高温側熱量	倍	21	20	21	19	18
	セル径	J/g	4.8	5.0	4.5	4.9	5.3
	ゲル分率	μm	260	252	262	245	221
	独立気泡率	重量%	69	68	71	70	68
	ビーズ内圧	%	94	95	94	97	97
成形条件	成形圧力	MPa	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	発泡倍率	MPa	0.12	0.12	0.12	0.12	0.10
成形体	発泡倍率	倍	32	30	32	28	26

[0189]

[表3]

(表3)

			比較例1	比較例2	比較例3
P3HA	種類	—	P3HA-5	P3HA-6	P3HA-7
樹脂粒子	MFR	g/10min	39.0	2.2	2.2
発泡条件	発泡温度	°C	130.5	129.5	129.5
	発泡圧力	MPa	3.3	3.3	3.3
発泡粒子	見掛け密度	g/L	50	70.6	70.6
	発泡倍率	倍	24	17	17
	高温側熱量	J/g	7.2	5.0	5.0
	セル径	μm	151	183	183
	ゲル分率	重量%	18	67	67
	独立気泡率	%	84	99	99
成形条件	ビーズ内圧	MPa	0.15	0.15	0.15
	成形圧力	MPa	0.12	0.12	0.12
成形体	発泡倍率	倍	得られず	24	24

[考察]

表1～表3より、以下のことがわかる：

(1) 実施例1～5から、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂と、少量の非イオン性の水溶性高分子とを用いてポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子を作製すれば、一回の発泡処理によって、発泡倍率の高いポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子が得られることがわかる；

(2) 比較例1では、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂と、少量のイオン性の水溶性高分子とを用いてポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子を作製したが、この場合には、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂粒子を作製する際の溶融混練時に熱分解が促進され、当該樹脂粒子のMFRが非常に高くなった。その結果、比較例1では、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子の発泡倍率を高くすることはできたが、独立気泡率が低いため、良好なポリ(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できなかった；

(3) 比較例2では、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂と、

非常に少量（0.05重量）のイオン性の水溶性高分子とを用いてポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を作製したが、この場合には、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の発泡倍率を高くすることができなかった；

（4）比較例3では、水溶性高分子を用いずにポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子を作製したが、この場合には、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の発泡倍率を高くすることができなかった。

産業上の利用可能性

[0190] 本発明は、包装用緩衝材（例えば、冷蔵庫、冷凍庫、エアコンディショナー本体やその室外機、洗濯機、空気清浄器、加湿器、炊飯器、電子レンジ、オーブン、トースター、扇風機、蓄電池用ユニット等の家電包装用緩衝材、トランスミッション、ルーフ、フード、ドア、電池、エンジン等の自動車物品包装用緩衝材等）、自動車部材（例えば、バンパー芯材、ヘッドレスト、ラゲージボックス、ツールボックス、フロアスペーサー、シート芯材、チャイルドシート芯材、サンバイザー芯材、ニーパッド等）、断熱材（例えば、定温保管用容器、定温輸送用容器等）、鋳造模型用途、農産箱、魚箱、建築材料および土木材料等の分野で好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子であって、
 ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）、および、非
 イオン性の水溶性高分子（Ｂ）を含み、
 前記非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）の含有量は、前記ポリ（３－
 ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）１００重量部に対して０．
 １０重量部～５．００重量部であり、
 前記ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系発泡粒子の独立気泡
 率が、９０％以上である、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系
 発泡粒子。
- [請求項2] 前記非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）が、疎水基を有するものであ
 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] 前記非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）が、生分解性のものである、
 請求項１または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] 前記非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）が、ポリアルキレンオキシド
 、ポリビニルアルコール、およびセルロース誘導体からなる群より選
 択される少なくとも１つである、請求項１～３の何れか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] 前記非イオン性の水溶性高分子（Ｂ）の含有量は、前記ポリ（３－
 ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）１００重量部に対して０．
 １０重量部～１．００重量部である、請求項４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6] 前記ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（Ａ）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ー
 コー３－ヒドロキシバレレート）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート
 ーコー３－ヒドロキシバレレートーコー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少なくとも1つである、請求項1~5の何れか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] 前記ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)は、3-ヒドロキシブチレート単位とコモノマー単位とを有する共重合体であり、

前記共重合体における全繰返し単位100モル%中の3HB単位とコモノマー単位との比率(3HB単位/コモノマー単位)が、99/1(mol%/mol%)~85/15(mol%/mol%)である、請求項1~6の何れか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8] 見掛け密度が20g/L~67g/Lである、請求項1~7の何れか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9] 高温側熱量が0.1J/g~20.0J/gである、請求項1~8の何れか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10] セル径が50μm~500μmである、請求項1~9の何れか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11] ゲル分率が30重量%以上である、請求項1~10の何れか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12] 請求項1~11の何れか1項に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡粒子からなる、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] 発泡倍率が25倍以上である、請求項12に記載のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系発泡成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/018379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08J 9/16*(2006.01)i

FI: C08J9/16 CFD; C08J9/16 ZBP

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/00-9/42; B29C44/00-44/60; B29C67/20; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-229407 A (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 14 October 2010 (2010-10-14) claim 1, paragraph [0043]	1-13
A	JP 2012-241166 A (KANEKA CORP.) 10 December 2012 (2012-12-10) claim 1, paragraphs [0016], [0017]	1-13
A	JP 5383489 B2 (KANEKA CORP.) 08 January 2014 (2014-01-08) claim 1, paragraphs [0011], [0012]	1-13
A	JP 7-258453 A (NOVAMONT SPA) 09 October 1995 (1995-10-09) claim 1, paragraph [0009]	1-13
A	JP 2012-082333 A (TOSOH CORP.) 26 April 2012 (2012-04-26) claim 1, paragraphs [0007], [0013], [0048]	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2022

Date of mailing of the international search report

28 June 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/018379

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-229407	A	14 October 2010	(Family: none)	
JP	2012-241166	A	10 December 2012	(Family: none)	
JP	5383489	B2	08 January 2014	US 2010/0184877 A1 claim 1, paragraphs [0016], [0017]	
				WO 2009/001525 A1	
				EP 2168993 A1	
JP	7-258453	A	09 October 1995	US 5589518 A claim 1, p. 3	
				EP 667369 A1	
				IT MI940228 A	
				NO 309819 B	
				NZ 270461 A	
				PL 307149 A	
				FI 950546 A	
				HU 73206 A	
				IL 112565 A	
				ZA 9500933 A	
				CA 2142134 A	
				CZ 31495 A	
				SK 16495 A	
				AT 219122 T	
				DK 667369 T	
				ES 2173930 T	
				PT 667369 E	
				AT 279467 T	
				CN 1112143 A	
				AU 1163095 A	
				KR 10-1995-0032406 A	
				ZA 95933 B	
				IT MI940228 D0	
JP	2012-082333	A	26 April 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 9/16(2006.01)i FI: C08J9/16 CFD; C08J9/16 ZBP										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J9/00-9/42; B29C44/00-44/60; B29C67/20; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2010-229407 A (国立大学法人東京工業大学) 14.10.2010 (2010-10-14) 請求項1、[0043]	1-13								
A	JP 2012-241166 A (株式会社カネカ) 10.12.2012 (2012-12-10) 請求項1、[0016] - [0017]	1-13								
A	JP 5383489 B2 (株式会社カネカ) 08.01.2014 (2014-01-08) 請求項1、[0011] - [0012]	1-13								
A	JP 7-258453 A (ノバモント エス.ピー.エイ.) 09.10.1995 (1995-10-09) 請求項1、[0009]	1-13								
A	JP 2012-082333 A (東ソー株式会社) 26.04.2012 (2012-04-26) 請求項1、[0007]、[0013]、[0048]	1-13								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 14.06.2022		国際調査報告の発送日 28.06.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 磯部 洋一郎 4F 4805 電話番号 03-3581-1101 内線 3428								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/018379

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-229407	A	14.10.2010	(ファミリーなし)	
JP	2012-241166	A	10.12.2012	(ファミリーなし)	
JP	5383489	B2	08.01.2014	US 2010/0184877 A1	
				Claim1, [0016]-[0017]	
				WO 2009/001525 A1	
				EP 2168993 A1	
JP	7-258453	A	09.10.1995	US 5589518 A	
				Claim1, p3	
				EP 667369 A1	
				IT MI940228 A	
				NO 309819 B	
				NZ 270461 A	
				PL 307149 A	
				FI 950546 A	
				HU 73206 A	
				IL 112565 A	
				ZA 9500933 A	
				CA 2142134 A	
				CZ 31495 A	
				SK 16495 A	
				AT 219122 T	
				DK 667369 T	
				ES 2173930 T	
				PT 667369 E	
				AT 279467 T	
				CN 1112143 A	
				AU 1163095 A	
				KR 10-1995-0032406 A	
				ZA 95933 B	
				IT MI940228 DO	
JP	2012-082333	A	26.04.2012	(ファミリーなし)	