

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5076499号
(P5076499)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.		F I			
CO8J 9/04	(2006.01)	CO8J	9/04	IO1	
CO8L 101/16	(2006.01)	CO8J	9/04	CFD	
		CO8J	9/04	CES	
		CO8L	101/16	ZBP	

請求項の数 14 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2006-527799 (P2006-527799)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成18年3月20日 (2006.3.20)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/305519		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02006/103969	(72) 発明者	岡 善之
(87) 国際公開日	平成18年10月5日 (2006.10.5)		滋賀県大津市坂本3-15-7
審査請求日	平成21年2月4日 (2009.2.4)	(72) 発明者	吉岡 孝英
(31) 優先権主張番号	特願2005-92482 (P2005-92482)		滋賀県大津市園山2-13-1 北園寮C
(32) 優先日	平成17年3月28日 (2005.3.28)	(72) 発明者	大山 昌彦
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		滋賀県大津市大將軍1-7-15-203号
(31) 優先権主張番号	特願2005-268023 (P2005-268023)		
(32) 優先日	平成17年9月15日 (2005.9.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸発泡体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ乳酸(A)、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)を含む樹脂組成物からなるポリ乳酸発泡体であって、

該樹脂組成物中のポリ乳酸(A)と、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)の和の重量比(A) / {(B) + (C)}が、0.2~6であり、

該ポリオレフィン系樹脂共重合体(C)が、少なくとも1つの共重合成分として、(メタ)アクリル酸エステルを含んでおり、

該(メタ)アクリル酸エステルが、グリシジル(メタ)アクリレートであることを特徴とするポリ乳酸発泡体。

【請求項2】

樹脂組成物中のポリ乳酸(A)と、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)の和の重量比(A) / {(B) + (C)}が、0.25~4である請求項1記載のポリ乳酸発泡体。

【請求項3】

樹脂組成物中のグリシジル(メタ)アクリレート基の濃度(イ)とポリ乳酸のカルボキシル末端基濃度(ロ)の濃度比(イ) / (ロ)が、0.5~20の範囲である請求項1または2に記載のポリ乳酸発泡体。

【請求項4】

10

20

ポリ乳酸(A)が、d体とl体の共重合体であり、d体とl体の重量比d/lまたはl/dが100/0~90/10の範囲である請求項1~3のいずれかに記載のポリ乳酸発泡体。

【請求項5】

ポリ乳酸(A)が、乳酸と、ポリオール、グリコールまたは/および多価カルボン酸の共重合体である請求項1~4のいずれかに記載のポリ乳酸発泡体。

【請求項6】

ポリ乳酸(A)、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)を含有する樹脂組成物100重量部に対して、多官能性モノマ(D)を1~10重量部含有する請求項1~5のいずれかに記載のポリ乳酸発泡体。

10

【請求項7】

多官能性モノマ(D)が、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレートまたは/およびトリアリルイソシアヌレートである請求項6記載のポリ乳酸発泡体。

【請求項8】

樹脂組成物が架橋されてなる請求項1~7のいずれかに記載のポリ乳酸発泡体。

【請求項9】

架橋方法が、有機過酸化物による架橋または/および電離性放射線照射による架橋である請求項8記載のポリ乳酸発泡体。

【請求項10】

ゲル分率が5%以上である請求項1~9のいずれかに記載のポリ乳酸発泡体。

20

【請求項11】

見掛け密度が10~500kg/m³の範囲である請求項1~10のいずれかに記載のポリ乳酸発泡体。

【請求項12】

ポリ乳酸発泡体に分散相が存在する請求項1~11のいずれかに記載のポリ乳酸発泡体。

【請求項13】

分散相の平均面積が5μm²以下である請求項12記載のポリ乳酸発泡体。

【請求項14】

分散相の平均面積が3μm²以下である請求項13記載のポリ乳酸発泡体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ乳酸発泡体に関するものである。更に詳しくは、本発明は、ポリ乳酸、ポリオレフィン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂共重合体を含む樹脂組成物からなるポリ乳酸発泡体であって、該樹脂組成物中のポリ乳酸と、ポリオレフィン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂共重合体の和の比が、特定範囲であることを特徴とするポリ乳酸発泡体に関するものである。このポリ乳酸発泡体は、地球環境に負荷が小さいポリ乳酸樹脂を用いた耐熱性、成形性および圧縮回復性に優れた発泡体であり、現在、ポリオレフィン系樹脂発泡体で使用されている種々の用途に用いることができるものである。

40

【背景技術】

【0002】

従来から、繊維、フィルムおよびその他の成形材料として、ポリエチレンやポリプロピレンを始めとするオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、およびナイロン6やナイロン66等のポリアミド樹脂など、様々な合成樹脂が使用されている。これらの合成樹脂は、その主原料の殆どを石油等の化石原料に依存し、産業の発達と共に金属部品の軽量化の目的等で使用されたりしており、その使用量は益々増加傾向にある。しかしながら、これらの化石原料の埋蔵量は限られており、このままのペースで使用を続けていくといずれ枯渇すると言われている。また、

50

これらの合成樹脂は比較的安定であるため、使用後に分解あるいは崩壊することは殆ど無く、そのためこれらの合成樹脂から製造された製品は、廃材となる場合、焼却または土中埋設されている。例えば、ポリエチレンは、焼却するに際して燃焼熱量が非常に高く、焼却炉を傷める可能性があり、土中埋設しても半永久的に分解されないため、埋め立て地の増設等で地球環境の景観を損なう可能性がある。特に、これらの合成樹脂を発泡させた発泡体については、廃棄の際に嵩張るという問題点もある。

【0003】

そのため、使用後に土中埋設すると加水分解や微生物により分解される生分解性樹脂が注目を集めている。これまでに、様々な生分解性樹脂が開発され、同様にこれを用いた繊維、フィルムおよびその他の成形材料も開発されている。これらの生分解性樹脂の大半は、その原料成分を化石原料に依存しているが、中にはポリ乳酸のように、原料となる乳酸がトウモロコシやジャガイモ等から得られる樹脂も存在する。このようにポリ乳酸は、原料となる乳酸が化石原料に依存するのではなく、トウモロコシやジャガイモ等から得られることから、現在最も盛んに研究が行われている生分解性樹脂である。

【0004】

ポリ乳酸は、単体では他の生分解性樹脂に比べて融点も高く、耐熱性と強度に優れているが、非常に脆く耐衝撃性が無く、そして柔軟性に乏しいという欠点がある。また、ポリ乳酸から、繊維、フィルムおよびその他の成形材料を作成し、それらを単体で使用する場合もあるが、それらをポリオレフィンやポリアミド等の合成樹脂からなる繊維、フィルムおよびシート等や、金属の板や配線等のような、様々な異種材料と複合し複合材料として用いられる場合が多い。このような複合材料を使用後に廃材として土中埋設しても、複合した材料に生分解性がなければ環境中に残存してしまうし、ポリ乳酸からなる部材とその他の異種部材とを分離することは、非常に手間がかかりコストメリットが無い場合も少なくない。また、現状では、末端の消費者がポリ乳酸等の生分解性樹脂とその他の合成樹脂とを区別することが困難であるため、このような複合材料は実質的には焼却処分されていることが多い。

【0005】

しかしながら、ポリ乳酸は、原料となる乳酸が上記のとおりトウモロコシ等の植物から採取できるため、製造した成形品などが異種材料との複合品であり、使用後に土中埋設できないとしても、化石原料の消費を減らすことができるし、焼却しても燃焼熱量がポリエチレンの約半分であるため、焼却炉に対する負担も幾分軽減できるという利点がある。

【0006】

このような考えのもと、ポリ乳酸の耐衝撃性の改良や柔軟性の改良のために、ポリ乳酸とポリオレフィン樹脂を始めとする合成樹脂とのブレンドによる改良や、ポリ乳酸とポリ乳酸以外の生分解性樹脂とのブレンドによる改良が検討されている。

【0007】

例えば、ポリ乳酸と、エチレンテレフタレート、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニルおよびアルキルアクリレート等の重合体または共重合体からなる群から選択された重合体や共重合体との物理的混合物からなる、自然的に分解可能な樹脂組成物が提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、この提案のように、単にポリ乳酸とポリエチレンやポリプロピレン等の合成樹脂とを混合しても、双方の樹脂に相溶性が無い場合均一な樹脂組成物とならず、耐衝撃性が低くなったり外観が悪くなるなど、通常使用可能な物性を有する樹脂組成物を得ることはできない。

【0008】

このような相溶性の不足から生じる問題点を解決する方法として、ポリ乳酸と変性ポリオレフィン化合物からなり、これらの重量比が99.5/0.5~40/60であることを特徴とする樹脂組成物が提案されている（特許文献2参照）。この提案では、変性オレフィン化合物として、(a) オレフィン、(b) エチレン性不飽和結合を有するグリシジル基含有単量体、および(c) (メタ)アクリル酸エステルもしくはスチレンからなるエポキシ基含有オレフィン系共重合体が挙げられている。しかしながら、この提案では

10

20

30

40

50

、ポリ乳酸と変性オレフィン化合物のみからなる樹脂組成物であるため、ポリ乳酸の量が多い場合は耐衝撃性や柔軟性が不足する。また逆に、変性ポリオレフィン化合物が多くなると、ポリ乳酸のカルボキシル末端基と変性ポリオレフィンのグリシジル基との濃度に差が生じすぎてしまい、未反応のグリシジル基が残存してしまうため、成形中に樹脂組成物の物性が変化してしまう可能性がある。さらには、変性ポリオレフィンには、コストが高いため、これを大量に用いることは安価な樹脂組成物を作るためには効果的ではない。

【0009】

また別に、ポリ乳酸(A)とポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル(B)と変性ポリオレフィン化合物(C)からなり、かつ変性オレフィン化合物(C)の添加量が樹脂総量の0.1~40重量%であることを特徴とするポリ乳酸系樹脂組成物が提案されている(特許文献3参照)。この提案では、変性ポリオレフィン化合物(C)として、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体および構造中にポリ(メタ)アクリル酸を含む変性ポリオレフィン化合物が挙げられている。

10

【0010】

しかしながら、この提案では、ポリ乳酸とポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル樹脂の比率を変化させることによって、耐衝撃性や柔軟性を改良させることはできるが、変性オレフィン化合物が少ない場合は、成形条件の厳しい用途への使用などに制限があり、また逆に、変性オレフィン化合物が多い場合は、前記の特許文献2の場合と同様に、コストが高くなってしまおうという懸念点がある。

20

【0011】

また、ポリオレフィンと、ラジカル重合反応または開環重合反応で得られる重合体とを、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合で結合させたオレフィン系ブロック共重合体からなる環境崩壊性樹脂成形体が提案されている(特許文献4参照)。この提案では、その具体例として、例えば、エチレン・プロピレンランダム共重合体とポリ乳酸とをエーテル結合で繋いだブロック共重合体や、ポリプロピレンとポリ乳酸とをエーテル結合で繋いだブロック共重合体が例示されている。しかしながら、これらのブロック共重合体の製造方法は、非常に複雑かつ煩雑である。例えば、前記のエチレン・プロピレンランダム共重合体とポリ乳酸とをエーテル結合で繋いだブロック共重合体の場合においては、まず、触媒溶液を調整し、この触媒溶液を用いてエチレン・プロピレンランダム共重合体を作成し、次いで、これをヒドロホウ素化して末端にホウ素を有するエチレン・プロピレンランダム共重合体を作成し、さらにこれをヒドロキシ化して末端にOH基を有するエチレン・プロピレンランダム共重合体を作成し、次いで、末端にアルミニウムオキシドを有するエチレン・プロピレンランダム共重合体を作成し、最後にラクチドと反応させることによりエチレン・プロピレンランダム共重合体とポリ乳酸とをエーテル結合で繋いだブロック共重合体を作成している。このように、この提案では、幾段もの製造過程を経る必要があるため、得られた樹脂のコストが高くなるため、汎用性に欠ける懸念がある。

30

【0012】

さらに、ポリカプロラクトンあるいはポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂からなる生分解性樹脂と、この生分解性樹脂に対して非相溶性を有するポリオレフィン系樹脂とを含む樹脂組成物からなる生分解性発泡シートが提案されている(特許文献5参照)。この提案は、押出機にポリカプロラクトンあるいはポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂からなる生分解性樹脂と、ポリオレフィン系樹脂とを含む樹脂組成物を供給し、シート状に成形した後、必要に応じて電子線を照射して樹脂を架橋させたものである。しかしながら、この方法で得られる樹脂発泡体の密度は、発泡させた後に架橋させているため高発泡倍率化が困難であり $0.6 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ と非常に高く、またその厚みも $15 \sim 250 \mu\text{m}$ であり、非常に制限されたものであった。また、この提案では、高発泡化させるためには樹脂を架橋させる必要があるが、ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂からなる生分解性樹脂と、ポリオレフィン系樹脂を均一に架橋させる方法については如何なる提案もなされていない。

40

50

【0013】

このほかにも、生分解性樹脂を用いた樹脂発泡体の開発がされており、二酸化炭素やペンタンなどの炭化水素を発泡剤として用いた押出發泡体や、電子線や過酸化物をを用いた架橋発泡体についても検討がなされている。これらの樹脂発泡体は、使用する用途に応じて適宜選択することが可能になりつつあるが、やはり生分解性樹脂の加水分解等により長期の安定性が必要な用途や、成形条件の厳しい用途への適用は制限されたままである。

【0014】

本発明者らは、生分解性樹脂に架橋構造を導入することにより耐熱性を向上させ、無架橋発泡体では使用することのできない、成形条件が厳しい用途への適用について検討を行ってきた。しかしながら、ポリ乳酸を始めとする生分解性樹脂は、長期間高温で連続使用すると加水分解により強度が低下し、その物性は十分ではなかった。また、ポリ乳酸にポリオレフィン系樹脂を添加しようとしても、生分解性樹脂とポリオレフィン系樹脂には元来相溶性が全くないため、外観の良好な樹脂発泡体を作成することは困難であり、得られた樹脂発泡体の機械的物性が十分ではなかった。また、架橋発泡体を作成するに際しては、両方の樹脂を均一に架橋させることができず、外観の良好な架橋発泡体を作成することができなかった。

【特許文献1】日本特表平04-504731号公報

【特許文献2】日本特開平09-316310号公報

【特許文献3】日本特開2001-123055号公報

【特許文献4】日本特開2001-270924号公報

【特許文献5】日本特開2003-335881号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明者らは、これら従来技術に鑑み、ポリ乳酸とポリオレフィン系樹脂とを用いて柔軟性に優れ、良好な機械的特性を有する外観美しい発泡体を作成するために鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

【0016】

本発明の目的は、自然環境への負荷を低減させ、かつ厳しい成形条件に対して十分な耐久性を有し、耐熱性、柔軟性および圧縮回復性に優れたポリ乳酸発泡体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明のポリ乳酸発泡体は、ポリ乳酸(A)、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)を含む樹脂組成物からなるポリ乳酸発泡体であって、該樹脂組成物中のポリ乳酸(A)と、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)の和の重量比(A)/{(B)+(C)}が、0.2~6であることを特徴とするポリ乳酸発泡体である。

【0018】

本発明のポリ乳酸発泡体の好ましい態様によれば、前記の樹脂組成物中のポリ乳酸(A)と、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)の和の重量比(A)/{(B)+(C)}は、0.25~4である。

【0019】

本発明のポリ乳酸発泡体の好ましい態様によれば、前記のポリオレフィン系樹脂共重合体(C)は、少なくとも1つの共重合成分として(メタ)アクリル酸エステルを含んでおり、その(メタ)アクリル酸エステルは、好ましくはグリシジル(メタ)アクリレートである。

【0020】

本発明において、(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステルとメタアクリル酸エステルの両者を指す。また、本発明においては、グリシジル(メタ)アクリレート

10

20

30

40

50

もグリシジルアクリレートとグリシジルメタアクリレートの両者を指す。

【0021】

本発明のポリ乳酸発泡体の好ましい態様によれば、前記の樹脂組成物中のグリシジル(メタ)アクリレート基の濃度(イ)とポリ乳酸のカルボキシル末端基濃度(ロ)の濃度比(イ)/(ロ)は、0.5~20の範囲である。

【0022】

本発明のポリ乳酸発泡体の好ましい態様によれば、前記のポリ乳酸(A)は、d体とl体の共重合体であり、d体とl体の重量比d/lまたはl/dが100/0~90/10の範囲である。

【0023】

本発明のポリ乳酸発泡体の好ましい態様によれば、前記のポリ乳酸(A)は、乳酸と、ポリオール、グリコールまたは/および多価カルボン酸の共重合体である。

【0024】

本発明のポリ乳酸発泡体の好ましい態様によれば、ポリ乳酸発泡体は、前記のポリ乳酸(A)、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)を含有する樹脂組成物100重量部に対して、多官能性モノマ(D)を1~10重量部含有するものであり、好ましい多官能性モノマ(D)として、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートが挙げられる。

【0025】

本発明のポリ乳酸発泡体の好ましい態様によれば、前記の樹脂組成物が架橋されてなり、その架橋方法が、有機過酸化物による架橋もしくは電離性放射線照射による架橋の何れか、または両方である。

【0026】

本発明のポリ乳酸発泡体の好ましい態様によれば、本発明のポリ乳酸発泡体のゲル分率は5%以上であり、見掛け密度は10~500kg/m³である。
本発明のポリ乳酸発泡体の好ましい態様によれば、本発明のポリ乳酸発泡体には分散相が存在しており、分散相の平均面積は5μm²以下である。さらに好ましい態様としては、その分散相の平均面積は3μm²以下である。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、自然環境への負荷を低減させ、外観の良好で低コストである、耐熱性、柔軟性、成形性および圧縮回復性に優れた機械特性を有するポリ乳酸発泡体を得ることができる。本発明のポリ乳酸発泡体は、従来ポリオレフィン系樹脂発泡体が使用されていた用途に適用できるものであり、産業上の利用価値は非常に大きいものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のポリ乳酸発泡体について具体的に説明する。

【0028】

本発明のポリ乳酸発泡体は、ポリ乳酸(A)、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)を含む樹脂組成物で基本的に構成される。

【0029】

本発明で用いられるポリ乳酸(A)は、d体またはl体だけの重合体であっても良いし、d体とl体が共重合した共重合体でも良い。更には、d体のみからなる重合体と、l体のみからなる重合体とを任意の比率で混合したステレオコンプレックスであっても良い。ポリ乳酸は、共重合体にすると樹脂の融点が低下するが、耐衝撃性は向上するため、d体とl体の共重合比率はその目的に応じて決めることができる。通常、d体とl体の重量比d/lまたはl/dは、好ましくは100/0~90/10の範囲である。

【0030】

本発明で用いられるポリ乳酸のカルボキシル基末端濃度(当量/ton)は、3~70当量/tonの範囲であることが好ましい。カルボキシル基末端濃度が3当量/tonを

10

20

30

40

50

下回るとポリオレフィン系樹脂共重合体との反応性が低下するため、ポリオレフィン系樹脂との相溶性が低下することが懸念される。また、カルボキシル基末端濃度が70当量/tonを超えるとポリ乳酸が加水分解しやすく、得られた発泡体の耐久性が低下する可能性がある。なお、発泡体のカルボキシル基末端濃度は、後述の実施例に記載の方法で測定した値のことである。

【0031】

また、これらのポリ乳酸は、公知の方法で合成されるものを用いることができる。ポリ乳酸の合成方法としては、例えば、乳酸を直接縮合重合させる方法や、環状二量体（ラクチド）を開環重合する方法などが挙げられる。また、d体とl体のそれぞれの乳酸は、トウモロコシ等を主原料とし、デンプンをグルコースに分解し乳酸菌で発酵させる方法や、エチレンを酸化しラクチドニトリルを経由してd、l乳酸のラセミ体を合成し、これを光学分割する方法等により合成することが可能である。

10

【0032】

また、これらのポリ乳酸（A）は、単独の重合体ではなく、乳酸以外の成分が共重合した共重合体であっても良い。例えば、重合時にポリオールやグリコール、および多価カルボン酸等の化合物を共重合成分として添加することにより、ポリ乳酸の柔軟性や引っ張り強伸度などの物性を調整することができる。

【0033】

このような化合物として、ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、2-メチルプロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリールおよび1,2,6-ヘキサントリオール等が挙げられる。また、グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコールおよびトリエチレングリコールなどを使用することができる。

20

【0034】

更に、多価カルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ダイマー酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸、オキシカルボン酸及びそのエステル、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アジピン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸-エチレン共重合体および無水マレイン酸-アクリロニトリル共重合体などの酸無水物等が挙げられる。

30

これらの化合物のうち、ポリオールとしては特に1,4-ブタンジオールと、1,6-ヘキサンジオールが好ましく用いられ、また、多価カルボン酸としてはコハク酸とアジピン酸が好ましく用いられる。

【0035】

本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂（B）は、ポリプロピレン（PP）、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、ポリ-1-ブテン、1,2-ポリブタジエンおよびその水素添加物、ポリイソブチレン、プロピレンとエチレンおよび/または1-ブテンとのあらゆる比率でのランダム共重合体またはブロック共重合体、ポリメチルペンテン、シクロペンタジエンとエチレンおよび/またはプロピレンとの共重合体などの環状ポリオレフィン、およびエチレンとプロピレンとのあらゆる比率においてジエン成分が50重量%以下であるエチレン-プロピレン-ジエン3元共重合体から好ましく選ばれる。

40

【0036】

これらのポリオレフィン系樹脂の重合方法は特に制限はなく、高圧法、スラリー法、溶液法および気相法等の何れでも使用することができる。また、重合触媒についても、チーグラ触媒やメタロセン触媒等を使用することができ、特に制限されるものではない。これらのポリオレフィン系樹脂は、目的とする樹脂組成物および発泡体の特性に応じて、必要であれば2種類上用いても良いし、接着性等の機能を付与する目的で、カルボン酸等で

50

変性されたものであっても良い。

【0037】

これらのポリオレフィン系樹脂(B)としては、ポリプロピレン(PP)、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、プロピレンとエチレンおよび/または1-ブテンとのあらゆる比率でのランダム共重合体またはブロック共重合体が低コストであり、好ましく用いられる。これらの中でも、メタロセン触媒を用いて重合した直鎖状低密度ポリエチレンが最も好ましく、得られた発泡体の柔軟性と機械的特性が高く、架橋発泡体とした場合においては高温での成形性に優れている。

これらのポリオレフィン系樹脂(B)は、温度190℃でのメルトフローレート(以下、MFRとすることがある。)が0.1~20g/10min.であることが好ましく、より好ましくは0.1~15g/10min.である。MFRが0.1g/10min.を下回ると樹脂組成物の粘度が上がりすぎ、押出性が低下する可能性がある。また、逆にMFRが20g/10min.を超えると得られたポリ乳酸発泡体の伸度が低下する可能性がある。MFRは、JIS K7210(1999年)に基づき、温度190℃、荷重2.16kgfの条件で測定した値のことである。

【0038】

本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂共重合体(C)としては、例えば、ブロック共重合体、ランダム共重合体およびグラフト共重合体の何れでも良く、例えば、エチレンやプロピレン等のオレフィン系樹脂と、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル、芳香族アルキルエステルおよび芳香族ビニルなどのビニル化合物等との共重合体が挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂共重合体は、目的とする樹脂組成物および発泡体の特性に応じて、必要であれば2種類以上用いても良いし、接着性等の機能を付与する目的で、カルボン酸等で変性されたものであっても良い。これら共重合体における共重合成分の共重合量は、通常1~50重量%の範囲であり、より好ましくは1~30重量%である。

【0039】

本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂共重合体(C)は、オレフィンと、(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体であることが好ましく、その中でも、共重合成分としてグリシジル(メタ)アクリレートが含まれているものが特に好ましく用いられる。このような共重合体としては、例えば、エチレンとグリシジルメタクリレートの共重合体、エチレンとグリシジルメタクリレートと酢酸ビニルの共重合体、およびエチレンとグリシジルメタクリレートと(メタ)アクリル酸メチルの共重合体等が挙げられる。

【0040】

グリシジル(メタ)アクリレート化合物を共重合成分に有するポリオレフィン系樹脂共重合体を使用することにより、反応性のグリシジル基がポリ乳酸の酸末端と反応することにより共重合体が形成されるため、ポリ乳酸(A)と、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)との相溶性が向上する。

【0041】

グリシジル(メタ)アクリレート化合物が共重合したポリオレフィン系樹脂共重合体(C)を用いる場合、これらの樹脂組成物中のグリシジル(メタ)アクリレート基の濃度(イ)と、ポリ乳酸のカルボキシル末端基濃度(ロ)の濃度比(イ)/(ロ)は、0.5~20の範囲であることが好ましい。この濃度比が0.5を下回る場合、すなわち、グリシジル(メタ)アクリレート基の量が少ないと、ポリ乳酸のカルボキシル末端基との反応が十分でなく、相溶性が低下傾向となる。また、この濃度比が20を超える場合、すなわち、グリシジル(メタ)アクリレート基の量が多いと、樹脂組成物の粘度が上がりすぎてしまう可能性がある他、単なるコストアップにも繋がる。

【0042】

本発明のポリ乳酸発泡体を構成する樹脂組成物中のポリ乳酸(A)と、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)との和の重量比(A)/{(B)+(C)}は、0.2~6の範囲であり、好ましくは0.25~4の範囲である。この

10

20

30

40

50

重量比が0.2を下回ると、すなわち、ポリ乳酸の量が少なくなると、ポリ乳酸を使用する目的、すなわち、地球環境への負荷を低減するという観点からは好ましくない。また、この重量比が6を上回ると、すなわち、ポリ乳酸の量が多くなると、ポリ乳酸発泡体の圧縮回復性が低下する。このような観点から、樹脂組成物中のポリ乳酸(A)の割合は、20~85重量%であることが好ましく、より好ましくは20~80重量%である。

【0043】

また、ポリオレフィン系樹脂(B)の割合は、5~75重量%であることが好ましく、より好ましくは10~70重量%である。ポリオレフィン系樹脂(B)の割合が5重量%を下回ると、ポリ乳酸発泡体の圧縮回復性が低下傾向となり、また、70重量%を超えるとポリ乳酸を使用する目的が低減されることになる。

10

【0044】

また、ポリオレフィン系樹脂共重合体(C)の割合は、3~30重量%であることが好ましく、より好ましくは3~20重量%である。ポリオレフィン系樹脂共重合体(C)の割合が3重量%を下回ると、樹脂組成物の相溶性が十分でなくなり、得られた発泡体の外観が悪くなる傾向を示し、また、逆に30重量%を超えると単なるコストアップに繋がることになる。

【0045】

本発明のポリ乳酸発泡体は、必要に応じて更に多官能性モノマ(D)を含有していても良い。多官能性モノマ(D)は、本発明のポリ乳酸発泡体の耐熱性を向上させるなどの目的で、架橋させようとする際に重要である。本発明で言う多官能性モノマ(D)とは、分子内に2個以上の不飽和結合を有する化合物である。

20

【0046】

これらの多官能性モノマ(D)は、ポリ乳酸(A)、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)とを含有する樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは1~10重量部の範囲で用いられ、より好ましくは2~7重量部の範囲で用いられる。多官能性モノマ(D)の割合が1重量部未満では添加効果が十分でなく、10重量部を超えるとブリードアウトが多くなったり、単なるコストアップになる。

【0047】

これらの多官能性モノマ(D)は、従来公知のものを用いることができる。多官能性モノマ(D)としては、例えば、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート等のアクリレート系またはメタクリレート系化合物；トリメリット酸トリアリルエステル、ピロメリット酸トリアリルエステル、シュウ酸ジアリル等のカルボン酸のアリルエステル；トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のシアヌール酸またはイソシアヌール酸のアリルエステル；N-フェニルマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系化合物；フタル酸ジプロパギル、およびマレイン酸ジプロパギル等の2個以上の三重結合を有する化合物；ジビニルベンゼン等が挙げられる。

30

【0048】

これらの中でも、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートが好ましく、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートが最も好ましい。ポリ乳酸は、電離性放射線に対して非常に崩壊しやすい樹脂であるため、低い照射線量で架橋させることが好ましい。このため、反応性の高いアリル基を有する化合物を用いることは好ましい態様である。

40

【0049】

また、本発明のポリ乳酸発泡体を、上記の多官能性モノマ(D)を用いて架橋させる場合、その架橋方法は、有機過酸化物による架橋方法または電離性放射線照射による架橋方法の何れか、若しくは両方であることが好ましい。

50

【 0 0 5 0 】

ポリ乳酸発泡体を架橋させるタイミングは、発泡前、発泡中および発泡後の何れであっても良い。発泡前および発泡中に架橋させる場合は、特にポリ乳酸（A）、ポリオレフィン系樹脂（B）およびポリオレフィン系樹脂共重合体（C）の架橋性に十分注意する必要がある。すなわち、これら個々の樹脂において架橋性に差がありすぎると、均一な発泡体を得ることが困難であるからである。そのため、事前に個々の樹脂の架橋性を確認し、可能な限り架橋性に差がない状態で発泡体を作成することが好ましい。個々の樹脂間において架橋性に差がない状態とは、同一の条件で架橋させた際に、個々の樹脂単体でのゲル分率の差の絶対値が0～50の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0～35である。しかしながら、ゲル分率の差の絶対値が50を超える場合であっても、複数の多官能性モノマを用いることや、照射回数を複数回にすること、あるいは架橋させるときの温度を調整すること等により、ポリ乳酸発泡体を作成できる場合もある。ゲル分率は、後述の方法で測定した数値である。

10

【 0 0 5 1 】

有機過酸化物による架橋方法により架橋発泡体を作成する際に使用される有機過酸化物としては、例えば、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、'-ビス(t-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、t-ブチルパーオキシクメン、4,4'-ジ(t-ブチルパーオキシ)バレリック酸n-ブチルエステル、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよび1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等が挙げられる。これらの有機過酸化物は、樹脂組成物100重量部に対して、通常0.2～10重量部の範囲で用いられる。有機過酸化物が0.2重量部未満では添加効果が十分ではなく、10重量部を超えると架橋が進みすぎる可能性があるほか、樹脂がラジカル分解してしまい、逆に粘度が低下してしまう可能性がある。

20

本発明の一態様において、ポリ乳酸発泡体は、樹脂組成物が架橋され構成されてなるものである。架橋手段には、電離性放射線を用いることができる。電離性放射線としては、例えば、線、線、線および電子線等を挙げることができる。電離性放射線の照射線量は、目的とする架橋度、被照射物の形状および厚み等によって異なるが、照射線量は通常1～200kGyであり、より好ましくは1～100kGyである。照射線量が少なすぎると、十分に架橋が進行しないためその効果が不十分であり、多すぎると樹脂が分解してしまう可能性がある。これらの電離性放射線の中でも、電子の加速電圧を制御することにより様々な厚みの被照射物に対して効率よく樹脂を架橋させることができるため、電子線が好ましく用いられる。また、電離性放射線の照射回数については特に制限はない。

30

【 0 0 5 2 】

本発明のポリ乳酸発泡体が、架橋発泡体である場合は、ゲル分率は5%以上であることが好ましく、より好ましくは10%以上である。ゲル分率が5%未満の場合、架橋発泡体として十分な耐熱性を有していないことがある。また、ゲル分率の上限値は特に設けられないが、ゲル分率は高くなるほど発泡体の耐熱性が向上するが、常温伸度が低下する傾向となるため、ゲル分率は5～80%の範囲にあることが好ましい。ゲル分率は、使用する目的に応じて適宜設定することができる。ポリ乳酸発泡体のゲル分率は、以下の方法で測定した値である。

40

【 0 0 5 3 】

すなわち、ポリ乳酸発泡体を約50mg精密に秤量し、130の温度のテトラリン25mlに3時間浸漬した後、200メッシュのステンレス製金網で濾過して、アセトンで洗浄し、金網状の不溶解分を真空乾燥する。次いで、この不溶解分の重量を精密に秤量し、下記の式に従ってゲル分率を百分率で算出した。

$$\text{ゲル分率}(\%) = \{ \text{不溶解分の重量}(\text{mg}) / \text{秤量したポリ乳酸発泡体の重量}(\text{mg}) \} \times 100$$

ポリ乳酸（A）とポリオレフィン系樹脂（B）は互いに非相溶性であるため、本発明のポリ乳酸発泡体は、ポリ乳酸（A）またはポリオレフィン系樹脂（B）の何れかが連続相

50

(海相)で、もう一方が分散相(島相)となる海島構造を形成している。分散相が大きくなればなるほど、連続相と分散相の界面での破断等が生じやすく、本発明のポリ乳酸発泡体の機械的および熱的特性が低下する傾向にあるため、分散相は小さいほど好ましい特性が得られる。

このようなことから、本発明のポリ乳酸発泡体には分散相が存在しており、分散相の平均面積は $5\mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3\mu\text{m}^2$ 以下である。分散相の平均面積は、小さければ小さいほど好ましい。

【0054】

さらに、本発明のポリ乳酸発泡体が有機過酸化物や電離性放射線などによって架橋され、熱分解型発泡剤を用いて製造される架橋発泡体である場合は、架橋発泡体の外観を良好にするためにも分散相は小さい方が好ましい。ポリ乳酸(A)とポリオレフィン系樹脂(B)とは架橋のし易さが異なるため、本発明のポリ乳酸発泡体を構成するポリ乳酸(A)とポリオレフィン系樹脂(B)とに差が生じていると考えられる。分散相が大きいと、電離性放射線を照射して架橋させたときに、架橋度が高い部分または低い部分が偏在することになり、発泡させる際に樹脂の伸長度合いが異なるため、外観が良好な発泡体を得られない可能性がある。

【0055】

ポリ乳酸(A)とポリオレフィン系樹脂(B)のどちらが分散相である方が好ましいかについて、現時点で定かではないが、常温伸度の高さの点からはポリ乳酸(A)が分散相である方が好ましい。その理由については、次のように考えられる。ポリ乳酸(A)のガラス転移温度は常温より高く、約60℃付近であるため、ポリ乳酸(A)が連続相である場合にはポリ乳酸発泡体の常温でのゴム弾性が低下し、常温伸度が低くなるものと考えられる。

ここでいう分散相の平均面積は、次の方法により求めたものである。ポリ乳酸発泡体の任意の断面を厚さ50nm以下に薄膜スライスし、透過型電子顕微鏡で写真撮影する。必要に応じて、四酸化ルテニウム等で染色してから撮影しても良い。その写真から、イメージアナライザーを用いて粒度解析を行うことにより分散相の平均面積を測定する。

【0056】

また、本発明のポリ乳酸発泡体においては、ポリ乳酸発泡体の様々な要求特性を満足するために、本発明の効果を阻害しない範囲において、種々の従来公知の添加剤成分を添加しても良い。例えば、添加剤として、有機過酸化物、酸化防止剤、滑剤、熱安定剤、顔料、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、核剤、可塑剤、抗菌剤、生分解促進剤、発泡剤分解促進剤、光安定剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤、充填剤、防臭剤、増粘剤、気泡安定剤および金属害防止剤などを、単独もしくは2種類以上併用して添加しても良い。

【0057】

本発明のポリ乳酸発泡体の形状としては、シート状、ブロック状および粒子状等種々の形状のものが挙げられ、発泡体は独立気泡状および連続気泡状の何れのものであっても良く、また架橋発泡体および無架橋発泡体の何れであっても良い。

【0058】

本発明のポリ乳酸発泡体の見掛け密度は、 $10\sim 500\text{kg}/\text{m}^3$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $20\sim 400\text{kg}/\text{m}^3$ の範囲である。見掛け密度が $10\text{kg}/\text{m}^3$ 未満では発泡体の軽量性には優れているが機械的強度が十分ではなく、また、見掛け密度が $500\text{kg}/\text{m}^3$ を超えると機械的強度が十分であるが、軽量性が低下する。ポリ乳酸発泡体の見掛け密度は、JIS-K 6767(1999年)に準じ、温度 23 ± 2 ℃、湿度 $50\%\pm 5\%$ で測定を行ったものである。

【0059】

発泡体を得る方法としては、従来公知の方法として、物理発泡剤を用いて押出機から押し出し発泡させる方法、金型内で発泡させる方法、および化学発泡剤を用いて発泡させる方法などが挙げられる。

【0060】

物理発泡剤としては、例えば、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタンおよびイソペンタン等の揮発性炭化水素類、ジクロロジフルオロメタン、1,1,1-トリフルオロエタンおよび塩化メチレン等のハロゲン系炭化水素類、ジエチルエーテルやメチルエチルエーテル等のエーテル類、および二酸化炭素や窒素等が用いられ、これらは単独で用いても2種類以上併用してもよい。また、アルコールや水などを発泡助剤として用いることもできる。これらの中でも、安全性や地球環境への負荷を低減させるという点で、超臨界状態の二酸化炭素を用いることが好ましい。

【0061】

化学発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、トルエンズルホニルヒドラジド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム、および重炭酸ナトリウム等の重炭酸塩等が挙げられ、これらは単独で用いても2種類以上併用してもよい。必要に応じて、酸化亜鉛やステアリン酸亜鉛などの発泡剤分解促進剤を使用することは均一な発泡体を得るために好ましい態様である。

【0062】

次に、本発明のポリ乳酸発泡体の製造方法について説明する。

【0063】

揮発性の物理発泡剤を用いて発泡体を作成する場合の例としては、ポリ乳酸(A)と、ポリオレフィン系樹脂(B)と、ポリオレフィン系樹脂共重合体(C)とを押し出し機に投入し、熔融混練しながら押し出し機の途中から発泡剤を圧入する。これを口金から押し出し、ポリ乳酸発泡体を作成する方法が挙げられる。発泡剤は、予め樹脂に含浸させておくこともできる。押し出し機に取り付ける口金の種類と形状によって、得られるポリ乳酸発泡体も、シート状、ブロック状およびストランド状など、所望の形態とすることができる。

【0064】

使用される物理発泡剤は、ポリ乳酸(A)、ポリオレフィン系樹脂(B)およびポリオレフィン系樹脂共重合体(C)からなる樹脂100重量部に対して、1~100重量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは1~20重量部であり、さらに好ましくは1~10重量部である。物理発泡剤の配合割合が1重量部未満では低発泡倍率のものしか得られず、また、配合割合が100重量部を超えるとガスを十分保持できないため、表面形態が悪くなる可能性がある。

【0065】

また、揮発性の物理発泡剤を用いて、粒子状のポリ乳酸発泡体を作成し、これを熱融着させて所望の形状に成形する方法もある。このような粒子状のポリ乳酸発泡体の製造方法の例としては、例えば、次のような方法が挙げられる。

【0066】

まず、ポリ乳酸(A)と、ポリオレフィン系樹脂(B)と、ポリオレフィン系樹脂共重合体(C)とを押し出し機にて熔融混練し、直径1.0~5mm、長さ2~7mmのペレットを作成する。次いで、このペレットと揮発性発泡剤とを、オートクレーブなどの密閉性の容器に入れ、およそ150~250の温度まで加熱した後、内径0.3~5mmのステンレス等の配管を通して大気中に放出することにより、直径0.5~5mmの発泡粒子を作成することができる。

【0067】

この際、予め必要に応じて、既に述べたような発泡助剤や気泡核剤等の添加剤を加えておいても良い。これら発泡粒子を所望の形状の成形型に充填し、外部から加熱することにより、発泡粒子を融着させて成形品を作成することができる。

【0068】

熱分解型発泡剤を用いて発泡させる場合は、樹脂を架橋させておいた方が、気泡破れ等が発生せず外観美しいポリ乳酸発泡体を得られる。樹脂を架橋させる方法としては、有機過酸化物による架橋方法や、電離性放射線照射による架橋方法等があるが、ポリ乳酸の分解を防ぎ、効率よく架橋させるには、多官能性モノマ(D)を樹脂組成物中に含有してい

10

20

30

40

50

ることが好ましい。

【0069】

熱分解型発泡剤の添加量は、ポリ乳酸（A）、ポリオレフィン系樹脂（B）およびポリオレフィン系樹脂共重合体（C）からなる樹脂組成物100重量部に対して、1～30重量部の範囲であることが好ましい。熱分解型発泡剤の添加量が1重量部未満では発泡性が十分でないため、得られる発泡体の密度が高くなる。また、熱分解型発泡剤の添加量が30重量部を超えると均一な発泡体を得られにくく、得られた発泡体の機械的強度が低下する可能性がある。

【0070】

有機過酸化物を用いて架橋させる場合のポリ乳酸発泡体の製造方法としては、例えば、
10
ポリ乳酸（A）と、ポリオレフィン系樹脂（B）と、ポリオレフィン系樹脂共重合体（C）と、多官能性モノマ（D）と、有機過酸化物と、熱分解型発泡剤とを押出機に供給し、シート状に成形して発泡性樹脂組成物を得る。これを熱分解型発泡剤の分解温度以上に加熱し、有機過酸化物を分解させることにより樹脂を架橋させながら発泡剤を熱分解させることにより、ポリ乳酸発泡体を作成する。このため、有機過酸化物は、その分解温度が樹脂組成物の混練温度よりも高く、熱分解型発泡剤の分解温度よりも低い温度である化合物を選択することが好ましい。

【0071】

電離性放射線を用いて架橋させる場合のポリ乳酸発泡体の製造方法としては、例えば、
20
ポリ乳酸（A）と、ポリオレフィン系樹脂（B）と、ポリオレフィン系樹脂共重合体（C）と、多官能性モノマ（D）と、熱分解型発泡剤とを押出機に供給し、シート状に成形して発泡性樹脂組成物を得る。このシート状物に電離性放射線を照射し、樹脂を架橋させる。次いで、架橋させたシート状物を熱分解型発泡剤の分解温度以上に加熱し、発泡剤を分解させてポリ乳酸発泡体を作成する。加熱の方法としては、従来公知の方法を用いてよく、例えば、縦型および横型の熱風発泡炉による加熱方法や、熔融塩等の薬液浴上などで行う加熱方法がある。

【0072】

上記の何れの製造方法においても共通事項として、樹脂組成物の熔融混練は、単軸、二軸押出機、タンデム型押出機等の押出機、ミキシングロール、バンブリーミキサーおよびニーダーミキサー等の混練装置で混練することができる。押出機を用いる場合には
30
、真空バントを設置していることが好ましい。また、必要に応じて、例えば、Vブレンダーやヘンシェルミキサーなどでそれぞれの樹脂および添加剤を事前にブレンドしてから、押出機等に供給しても良い。また、品質を安定化させるために、ホッパードライヤーや真空乾燥機等で樹脂を乾燥させてから熔融混練することが好ましい。

【0073】

また、樹脂を熔融混練するときの温度は150～250の範囲が好ましく、より好ましくは150～230の範囲である。その温度が150未満では温度が低すぎるため、十分混練されないため樹脂の相溶性が低下する懸念があり、また、その温度が250
40
を超えるとポリ乳酸が分解してしまい、伸度等が低下する可能性がある。

本発明のポリ乳酸発泡体の用途としては、例えば、車輛用途としては、ドア、インストルメントパネル、シートバックガーニッシュ、コンソールボックス、天井、フロアマット等の内装材、ダッシュパネルインシュレーター、リアサイドトリムインシュレーター等の各種インシュレーター、トランクサイドおよびホイールハウスカバー等が挙げられる。また、本発明のポリ乳酸発泡体は、例えば、断熱材としては、パイプカバー、スパイラルホースおよび長尺屋根等に用いられる。また、本発明のポリ乳酸発泡体は、例えば、クッション材としては、デスクマットやフロアマット等の各種マット類および紙管巻芯の緩衝材等に用いられる。さらに、本発明のポリ乳酸発泡体の用途としては、例えば、パッキン材や粘着テープ等の基材およびタイル等の目地材等が挙げられ、幅広い用途に適用可能である。

【実施例】

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

以下、本発明のポリ乳酸発泡体について実施例を挙げ、より具体的に説明する。下記の実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 7 で用いたポリ乳酸 (A)、ポリオレフィン系樹脂 (B)、ポリオレフィン系樹脂共重合体 (C) および多官能性モノマ (D) は、下記のとおりである。

【 0 0 7 5 】

< ポリ乳酸 (A) >

[a 1] . . . d 体含有量 3 . 9 %、重量平均分子量約 1 8 万、カルボキシル末端基濃度 2 5 当量 / t o n である d 体と l 体が共重合したポリ乳酸

[a 2] . . . d 体含有量 1 2 . 5 %、重量平均分子量約 1 6 万、カルボキシル末端基濃度 3 1 当量 / t o n である d 体と l 体が共重合したポリ乳酸

10

[a 3] . . . d 体含有量 1 . 2 %、重量平均分子量約 1 8 万、カルボキシル末端基濃度 2 2 当量 / t o n である d 体と l 体が共重合したポリ乳酸

上記のポリ乳酸のカルボキシル基末端濃度 (当量 / t o n) は、下記のようにして測定したものである。

ポリ乳酸 0 . 8 g をクロロホルムとメタノールの 1 : 1 混合溶媒 2 0 m l に溶解させ、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を用い、0 . 0 2 規定の K O H メタノール溶液で滴定した。

上記のポリ乳酸の重量平均分子量は、下記の条件において、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (東ソー (株) 社製 H L C - 8 1 2 0 G P C) で標準ポリスチレンと分子量を比較して求めたものである。

20

- ・溶媒：クロロホルム
- ・サンプル溶液濃度：0 . 2 w t / v o l %
- ・サンプル溶液注入量：2 0 0 μ l
- ・溶媒流速：1 . 0 m l / 分
- ・ポンプ、カラム、検出器温度：4 0

< ポリオレフィン系樹脂 (B) >

[b 1] . . . 密度 9 2 3 k g / m ³、1 9 0 の温度でのメルトマスフローレイト 3 . 7 g / 1 0 m i n . の低密度ポリエチレン (L D P E)

[b 2] . . . 密度 9 2 3 k g / m ³、1 9 0 の温度でのメルトマスフローレイト 1 . 5 g / 1 0 m i n . のメタロセン触媒で重合した直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E)

30

[b 3] . . . エチレン含有量 4 . 5 %、2 3 0 の温度でのメルトマスフローレイト 1 . 8 g / 1 0 m i n . のエチレン - プロピレンランダム共重合体 (r - E P C)

[b 4] . . . 1 , 2 結合 9 3 %、1 5 0 でのメルトマスフローレイト 3 . 0 g / 1 0 m i n . のシンジオタクチック 1 , 2 - ポリブタジエン (日本 J S R (株) 製、商品名 R B 8 3 0) 。

【 0 0 7 6 】

ポリオレフィン系樹脂 (B) の密度は、J I S K 7 1 1 2 (1 9 9 9) に準じて測定した値である。

40

【 0 0 7 7 】

< ポリオレフィン系樹脂共重合体 (C) >

[c 1] . . . エチレン 8 8 重量%、グリシジルメタクリレート 1 2 重量%の共重合体である日本住友化学製 商品名 “ ボンドファースト ” (登録商標) E

[c 2] . . . エチレン 8 3 重量%、グリシジルメタクリレート 1 2 重量%、酢酸ビニル 5 重量%の共重合体である日本住友化学製 商品名 “ ボンドファースト ” (登録商標) 2 B

[c 3] . . . エチレン 6 7 重量%、グリシジルメタクリレート 6 重量% アクリル酸メチル 2 7 重量%の共重合体である日本住友化学製 商品名 “ ボンドファースト ” (登録商標) 7 M

50

[c 4] ・ ・ ・ エチレン 5 9 . 5 重量%、グリシジルメタクリレート 1 0 . 5 重量%、メタクリル酸メチル 3 0 重量%の共重合体である日本油脂製 商品名“モディパー”（登録商標）A 4 2 0 0。

【 0 0 7 8 】

< 多官能性モノマ (D) >

[d 1] ・ ・ ・ トリアリルイソシアヌレート

[d 2] ・ ・ ・ トリアリルシアヌレート

また、ポリ乳酸発泡体の外観および圧縮回復性の評価は、下記の方法で行った。

【 0 0 7 9 】

[外観]

外観の評価は、A 4 サイズに切り取ったポリ乳酸発泡体 5 枚の表裏面を目視観察し、気泡破れや粗大気泡等が 1 つでも見られる場合を x、見られない場合を とする。気泡破れとは、ポリ乳酸発泡体の表面の気泡膜が破れ、微少な凹みが出来てしまう欠点であり、粗大気泡とは樹脂組成物に架橋斑や分散ムラがあり、粘度が均一で無いため、局部的に気泡が大きくなってしまう欠点のことである。

【 0 0 8 0 】

[圧縮回復性]

圧縮回復性は、5 c m 角に切り抜いたポリ乳酸発泡体を約 2 5 m m の厚みになるように積層し、積層厚みを正確に計る。積層品の厚みの 2 5 % 分だけ厚み方向に 1 0 m m / 分の速度で圧縮し、厚みの 2 5 % まで到達したら、同様に 1 0 m m / 分の速度で圧縮を開放していき、ここにおいて、圧縮するときに必要なエネルギーを加圧エネルギー、開放するときに必要なエネルギーを除圧エネルギーとすると、ヒステリシスロス率を下記の式で求めることができる。

ヒステリシスロス率 = $1 0 0 \times (\text{加圧エネルギー} - \text{除圧エネルギー}) / \text{加圧エネルギー}$

上記のようにして求められるヒステリシスロス率は、その値が大きいほど、圧縮されたときの回復性が悪いことを意味する。そこで、圧縮回復性の評価として、ヒステリシスロス率が 9 0 % を超えるものを x (不合格)、9 0 % 以下のものを (合格) とした。

【 0 0 8 1 】

[引張伸度]

引張伸度は、J I S K 6 7 6 7 (1 9 9 9 年) に準拠して測定を行った。ポリ乳酸発泡体の試験片を 1 0 0 の温度に設定した熱風オーブンで 5 分間加熱した後に、速度 5 0 0 m m / 分で試験片を引っ張り、破断点の伸度を測定した。引張伸度が 1 0 0 % 以上の場合を (合格)、1 0 0 % 未満の場合を x (不合格) とした。

【 0 0 8 2 】

[分散相の面積]

分散相の面積は、ポリ乳酸発泡体の任意の断面を厚さ 5 0 n m 以下に薄膜スライスし、これを無染色で透過型電子顕微鏡 (日立製作所社製 H 7 1 0 0) で、倍率 1 0 0 0 0 倍、加速電圧 1 0 0 k V で写真撮影した。得られた写真をもとにトレース像を作成し、イメージアナライザーによる解析用ソフト (Image-Pro Plus Ver. 4 . 0) を用いて測定し、平均面積を計算した。

【 0 0 8 3 】

(実施例 1)

ポリ乳酸 (A) として前記の [a 1] を 3 0 重量部、ポリオレフィン系樹脂 (B) として前記の [b 1] を 6 0 重量部、およびポリオレフィン系樹脂共重合体 (C) として前記の [c 1] を 1 0 重量部を V 型ブレンダーで混合し、均一な混合物とした。これを 6 0 の温度に設定した真空乾燥機で 4 時間乾燥後、スクリー径 4 0 m m の同方向 2 軸押出機にて、スクリー回転数 1 5 0 r p m で、シリンダー温度の前半部分を 1 8 0 ~ 2 0 0 の温度に設定し、後半部分を 1 6 0 ~ 1 8 0 の温度に設定して押し出し、これをストランド化し、次いでペレット化して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を、スクリー径

10

20

30

40

50

70 mm の単軸押出機でシリンダー温度を165とし、発泡剤としてイソブタンを6.5重量%用いて、間隙0.4 mmに調整したサーキュラーダイから押し出し発泡させて、チューブ状の発泡体を作成し、これを切り開いてシート状のポリ乳酸発泡体を作成した。得られたポリ乳酸発泡体は、表面に凹凸もなく気泡が均一で良好なものであった。樹脂組成を表1に、物性の評価結果を表2に示す。得られたポリ乳酸発泡体の分散相はポリ乳酸であり、その平均面積は $2.1 \mu\text{m}^2$ であった。

【0084】

(実施例2~4、比較例1~4)

実施例2~4と比較例1~4は、表1に示した原料組成としたこと以外は、実施例1と同様の方法によりポリ乳酸発泡体を作成した。得られたポリ乳酸発泡体の物性の評価結果を表2に示す。

【0085】

【表1】

	ポリ乳酸(A)		ポリオレフィン系樹脂(B)		ポリオレフィン系樹脂共重合体(C)		(A)/ {(B)+(C)}	発泡剤添加量
	種類	重量(%)	種類	重量(%)	種類	重量(%)		重量(%)
実施例1	a1	30	b1	60	c1	10	0.4	6.5
実施例2	a2	40	b1	30	c2	10	0.7	6.5
			b3	20				
実施例3	a3	60	b2	30	c4	10	1.5	6.8
実施例4	a1	70	b2	20	c1	10	2.3	5.8
比較例1	a1	30	b1	70			0.4	6.5
比較例2	a2	60	b2	40			1.5	6.5
比較例3	a3	90	b1	5	c1	5	9.0	6.5
比較例4	a3	50			c1	50	1.0	6.5

【0086】

10

20

30

【表 2】

	厚み(mm)	見掛け密度 (kg/m ³)	外観	圧縮回復性	分散相	分散相の平均 面積(μm ²)
実施例 1	2.8	70	○	○	ポリ乳酸	2.1
実施例 2	2.9	75	○	○	ポリ乳酸	1.9
実施例 3	2.5	68	○	○	ポリオレフィ ン系樹脂	3.2
実施例 4	1.9	87	○	○	ポリオレフィ ン系樹脂	2.9
比較例 1	1.9	-	×	-		
比較例 2	1.7	-	×	-		
比較例 3	2.7	78	○	×		
比較例 4	-	-	-	-		

10

20

【0087】

実施例 1～4 のポリ乳酸発泡体は、外観も良好で、圧縮回復性に優れた発泡体であった。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂共重合体(C)を用いていない比較例 1 と 2 は、ポリ乳酸とポリオレフィン系樹脂の相溶性が悪いために、発泡体の表面形態が悪く、密度や圧縮回復性を測定することはできなかった。また、樹脂重量比の大きい比較例 3 では、外観良好な発泡体を得られるものの、圧縮回復性は十分とは言えなかった。ポリオレフィン系樹脂(B)を用いていない比較例 4 では、ポリオレフィン系樹脂共重合体が多く押出機先端での樹脂圧力の変動が大きく、連続して発泡体を作成することができなかった。

30

【0088】

(実施例 5)

実施例 1 で作成したペレット状の樹脂組成物 100 重量部に対して、多官能性モノマー(D)としてトリアリルシアヌレート 5 重量部、発泡剤としてアゾジカルボンアミド 9 重量部、熱安定剤として“イルガノックス”(登録商標) 1010 (チバ・スペシャルティケミカルズ(株)製)を 0.3 重量部、および同じく熱安定剤として“アダカスタブ”(商標登録) AO-30 (旭電化工業(株)製)を 0.2 重量部添加して、シリンダー前部分を 170～180 の温度に設定し、後半部分を 150～160 の温度に設定したスクリー径 60 mm の 2 軸押出機を用い、スクリー回転数 15 rpm で T ダイから押し出し、厚さ 1.2 mm の長尺の発泡性シート状物を作成した。次いで、この発泡性シート状物に加速電圧 800 kV で、電離性放射線を 8 kGy 照射し、樹脂を架橋させた。得られた架橋シート状物を 240 の温度に設定した縦型熱風発泡炉に連続的に投入し、約 3～5 分間発泡させ、シート状の架橋ポリ乳酸発泡体として巻き取った。得られた架橋ポリ乳酸発泡体は、表面に凹凸もなく気泡が均一で良好なものであった。樹脂組成を表 3 に、製造条件を表 4 に、そして物性の評価結果を表 5 に示す。得られたポリ乳酸発泡体の分散相はポリ乳酸であり、その平均面積は 1.2 μm² であった。

40

【0089】

(実施例 6～9、比較例 5～7)

実施例 6～9 と比較例 5～7 は、表 3 に示した樹脂組成とし表 4 に示した製造条件としたこと以外は、実施例 5 と同様の方法により架橋ポリ乳酸発泡体を作成した。得られた架

50

橋ポリ乳酸発泡体の物性の評価結果を表5に示す。比較例5で作成した発泡体の分散相はポリ乳酸であり、その平均面積は $22\mu\text{m}^2$ であった。

【0090】

【表3】

	ポリ乳酸(A)		ポリオレフィン系樹脂(B)		ポリオレフィン系樹脂共重合体(C)		(A)/ {(B)+(C)}
	種類	重量(%)	種類	重量(%)	種類	重量(%)	
実施例5	a1	30	b1	60	c1	10	0.4
実施例6	a1	40	b2	30	c2	10	0.7
			b3	20			
実施例7	a2	50	b2	40	c3	10	1.0
実施例8	a3	70	b2	20	c4	10	2.3
実施例9	a1	40	b1	30	c4	10	0.7
			b4	20			
比較例5	a1	30	b1	70			0.4
比較例6	a2	60	b2	40			1.5
比較例7	a3	90	b1	5	c1	5	9.0

【0091】

【表4】

	多官能性モノマー(D)		熱分解型発泡剤	電離性放射線
	種類	添加量(重量部)	添加量(重量部)	照射線量(kGy)
実施例5	d1	5	9	8
実施例6	d1	5	9	13
実施例7	d2	3	11	13
実施例8	d2	5	7	5
実施例9	d1	4	7	13
比較例4	d1	3	9	13
比較例5	d2	5	9	8
比較例6	d1	5	7	8

【 0 0 9 2 】

【表 5】

	厚み (mm)	見掛け 密度 (kg/m ³)	ゲル分率 (%)	外観	圧縮回 復性	100℃引張 伸度	分散相	分散相の平均 面積(μ m ²)
実施例 5	3.2	62	28	○	○	○	ポリ乳酸	1.2
実施例 6	2.9	72	30	○	○	○	ポリ乳酸	1.3
実施例 7	3.4	55	35	○	○	○	ポリ乳酸	1.2
実施例 8	2.3	80	35	○	○	○	ポリオレフィン 系樹脂	2.4
実施例 9	2.4	82	43	○	○	○	ポリ乳酸	1.6
比較例 5	-	-	-	×	-	-	ポリ乳酸	22
比較例 6	-	-	-	×	-	-		
比較例 7	2.3	77	27	○	×	×		

10

20

【 0 0 9 3 】

実施例 5 ~ 9 で作成した架橋ポリ乳酸発泡体は、外観良好で圧縮回復性に優れ、樹脂を架橋させているために 100 の温度での引張伸度も大きく、二次加工性に非常に優れた、良好な機械的特性を有する架橋ポリ乳酸発泡体であった。特に、実施例 7 で作成した架橋ポリ乳酸発泡体は、100 の温度での引張伸度が 600 % 以上であり、頗る成形性に優れた発泡体であった。

【 0 0 9 4 】

しかしながら、ポリオレフィン系樹脂共重合体 (C) を用いていない比較例 5 および 6 では、ポリ乳酸とポリオレフィン系樹脂の相溶性が無く、これらの樹脂が均一に架橋させられないため、発泡体の外観が非常に悪く発泡体の物性を正確に測定することができなかった。また、樹脂重量比の大きい比較例 7 で作成した架橋ポリ乳酸発泡体は、剛性は高いが圧縮回復性が悪く、100 の温度での引張伸度も低いため使用される用途が制限されるようなものであった。

30

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 5 】

本発明のポリ乳酸発泡体は、自然環境への負荷を低減させ、外観の良好で低コストである、耐熱性、柔軟性、成形性および圧縮回復性に優れた機械特性を有するポリ乳酸発泡体である。

40

【 0 0 9 6 】

また、本発明のポリ乳酸発泡体は、従来、ポリオレフィン系樹脂発泡体が使用されていた車輛用途、断熱材、クッション材、パッキン材や粘着テープ等の基材タイル等の目地材等の幅広い用途に適用可能であり、産業上の利用価値は非常に大きいものである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-167456(JP,A)
特開2004-217755(JP,A)
特開2002-238818(JP,A)
特開2003-286360(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 9/04-9/236
C08L 23/00-23/36
C08L 67/04
C08L 101/16