

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-134929

(P2023-134929A)

(43)公開日 令和5年9月28日(2023.9.28)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 67/00 (2006.01)	C 0 8 L 67/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/22 (2006.01)	C 0 8 J 3/22	4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/12 (2006.01)	C 0 8 J 9/12	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 L 63/00 (2006.01)	C 0 8 L 63/00	A
C 0 8 K 5/29 (2006.01)	C 0 8 K 5/29	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全27頁)

(21)出願番号 特願2022-39868(P2022-39868)

(22)出願日 令和4年3月15日(2022.3.15)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(74)代理人 100107766

弁理士 伊東 忠重

(74)代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

(74)代理人 100107515

弁理士 廣田 浩一

(72)発明者 田村 里彩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株
式会社リコー内

(72)発明者 根本 太一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株
式会社リコー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂肪族ポリエステル脂組成物、発泡シート、製造物、及び発泡シートの製造方法

(57)【要約】

【課題】発泡倍率の均一な発泡シートを製造することができる脂肪族ポリエステル樹脂組成物等の提供。

【解決手段】脂肪族ポリエステル樹脂及び架橋剤を含有し、ゲル分率が5%未満であり、200で10分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて50,000以上増加する脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族ポリエステル樹脂及び架橋剤を含有し、
 ゲル分率が 5 % 未満であり、
 200 で 10 分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、
 溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて 50,000 以上増加
 することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】

200 で 10 分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、
 溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて 100,000 以上増
 加する、請求項 1 に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記架橋剤が、エポキシ化合物及びイソシアネート化合物の少なくとも 1 種である、請
 求項 1 から 2 のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】

前記架橋剤がエポキシ化合物である、請求項 3 に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物
 。

【請求項 5】

溶融後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の見かけ上のエポキシ当量が 30,000 g /
 mol 以下である、請求項 4 に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

20

【請求項 6】

前記脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸を含む、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の脂
 肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 7】

前記ポリ乳酸の含有量が 90 質量 % 以上である、請求項 6 に記載の脂肪族ポリエステル
 樹脂組成物。

【請求項 8】

脂肪族ポリエステル樹脂の発泡シートのマスターバッチとして使用される、請求項 1 か
 ら 7 のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を発泡させて得られ
 ることを特徴とする発泡シート。

30

【請求項 10】

請求項 9 に記載の発泡シートを製造する方法であって、
 圧縮性流体の存在下において、脂肪族ポリエステル樹脂と架橋剤を前記脂肪族ポリエ
 ステル樹脂の融点より低い温度で混練して脂肪族ポリエステル樹脂組成物を得る混練工程と
 、

前記脂肪族ポリエステル樹脂組成物から圧縮性流体を除去するときに前記脂肪族ポリエ
 ステル樹脂組成物を発泡させる発泡工程と、
 を含むことを特徴とする発泡シートの製造方法。

40

【請求項 11】

前記圧縮性流体が二酸化炭素である、請求項 10 に記載の発泡シートの製造方法。

【請求項 12】

請求項 9 に記載の発泡シートを含むことを特徴とする製造物。

【請求項 13】

食品容器及び緩衝シートのいずれかである、請求項 12 に記載の製造物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂組成物、発泡シート、製造物、及び発泡シートの製

50

造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックは、様々な製品形状に加工され広く流通している。またプラスチック組成物からなる発泡シートは、緩衝性を有しており、樹脂の使用量を抑えることでコストダウン及び軽量化につながるため、袋、容器等の製造物（樹脂成形品）等の原材料として広く利用されている。発泡シートの材料としては、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂が使用されている。

また近年、環境意識の高まりから発泡シートの原料を自然界で分解されやすい生分解性プラスチックに置き換えるための材料開発が盛んに行われている。

10

【0003】

生分解性プラスチックの中でもポリ乳酸は、生分解性を有しつつ、かつその物性がプラスチックとして従来使用されているポリスチレン樹脂等に似た性質を有し、他の生分解性プラスチックよりも比較的高い融点、強靱性、耐薬品性等を有する点から、発泡シートの材料としてポリ乳酸の利用が検討されている。

【0004】

ところで、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル樹脂は、加熱して軟化・溶融させた際にすぐに低粘度液体となり、発泡に適した溶融粘度を示す範囲が狭いため、高発泡倍率のシートを作製しにくい樹脂としても知られている。

【0005】

ポリ乳酸の発泡シートを製造する方法の一例として、例えば、特許文献1に記載の方法が提案されている。この提案の方法では架橋剤を使用しておらず、高発泡な発泡シートが得にくいという課題がある。高発泡なシートを作製するためには架橋剤によって、ポリ乳酸の分子量を増加させる必要がある。

20

しかしながら、単に脂肪族ポリエステル樹脂組成物に架橋剤を添加するだけでは、脂肪族ポリエステル樹脂組成物中で架橋剤が十分に分散しないために、架橋反応が均一に進行せず、発泡シート内で発泡倍率がばらつきやすい。発泡の様子が不均一であると、例えば、熱や衝撃等に対し変形等の影響を受けやすくなってしまふ。したがって、高発泡倍率と均一性を同時に達成することは極めて困難であった。

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、発泡倍率の均一な発泡シートを製造することができる脂肪族ポリエステル樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するための手段としての本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、脂肪族ポリエステル樹脂及び架橋剤を含有し、ゲル分率が5%未満であり、200で10分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて50,000以上増加する。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明によると、発泡倍率の均一な発泡シートを製造することができる脂肪族ポリエステル樹脂組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、温度と圧力に対する物質の状態を示す相図である。

【図2】図2は、圧縮性流体の範囲を定義するための相図である。

【図3】図3は、連続式混練装置の一例を示す概略図である。

【図4】図4は、連続式発泡シート化装置の一例を示す概略図である。

50

【図5】図5は、発泡シートの製造方法の一例を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(脂肪族ポリエステル樹脂組成物)

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、脂肪族ポリエステル樹脂及び架橋剤を含有し、ゲル分率が5%未満であり、200で10分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて50,000以上増加し、更に必要に応じてその他の成分を含有する。

【0011】

ここで、脂肪族ポリエステル樹脂組成物とは、脂肪族ポリエステル樹脂を主成分として含む樹脂組成物である。主成分として含むとは、脂肪族ポリエステル樹脂以外に他の添加剤(例えば、架橋剤、フィラー等)を含有してもよいが、脂肪族ポリエステル樹脂の含有量が最も多いことを意味し、例えば、脂肪族ポリエステル樹脂の含有量が脂肪族ポリエステル樹脂組成物の全量に対し50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましい。なお、脂肪族ポリエステル樹脂組成物を作製時には温度を上げ、CO₂を混合しているので、全く化学反応が起こっていないとは言えないが、脂肪族ポリエステル樹脂組成物に含まれる架橋剤は反応していない状態(架橋反応が進行していない状態)である。

【0012】

従来技術では、脂肪族ポリエステル樹脂組成物が架橋剤を含有していないので、樹脂を架橋させて分子量を調整することによって適切な粘度に近づけることができない。このため、200で10分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて50,000以上増加しないので、発泡倍率の均一な発泡シートを作製することが困難である。

【0013】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、脂肪族ポリエステル樹脂及び架橋剤を含有し、ゲル分率が5%未満であり、200で10分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて50,000以上増加するので、脂肪族ポリエステル樹脂組成物の内部に架橋剤のすべて又は一部が未反応の状態分散されており、前記脂肪族ポリエステル樹脂組成物を高温溶融することによって架橋反応が進行する状態である。前記脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、発泡シートを製造する際のマスターバッチ(樹脂前駆体)として好適に用いられる。

「溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物」は、脂肪族ポリエステル樹脂及び架橋剤を含有し、ゲル分率が5%未満である溶融していない脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。

「溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物」は「溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物」を200で10分間溶融させた後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。

【0014】

溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて50,000以上増加するとは、加熱すると、重量平均分子量が50,000以上増加する余力を残している樹脂組成物」と言い換えることができる。つまり、「架橋反応が進行していない架橋剤を含有する樹脂組成物」である。架橋剤を樹脂の中に練り込むには、一般的には樹脂を高温にして柔らかくする必要がある。ただし、架橋剤は高温下で架橋反応が進行する。架橋反応が完全に進みきってしまうと、後に加熱した時に重量平均分子量が50,000以上増加する余力を残せなくなる。そのため、できるだけ低温で樹脂内に未反応の架橋剤を練りこむことが重要であり、圧縮性流体を使用すると、低温で樹脂を柔らかくすることができ、架橋反応の余力を残した状態の樹脂組成物を得ることができる。

【0015】

したがって、本発明においては、未反応の架橋剤を予め均一に分散させた脂肪族ポリエステル樹脂組成物をマスターバッチとして用いることにより、発泡シート製造工程における加温により架橋反応が加速する。その際、脂肪族ポリエステル樹脂組成物中で均一に分散した架橋剤が架橋点となり、高分子化が均一に進行するので、発泡シートの高発泡倍率化及び均一化を実現できる。

マスターバッチとは、架橋剤が分散した脂肪族ポリエステル樹脂組成物の樹脂の粒（ペレット）である。予め架橋剤が分散している架橋剤含有マスターバッチを使用して発泡シートを作製すると発泡シート内の架橋剤の分散性が向上する。

本発明においては、図5に示すように、架橋剤含有マスターバッチを使用することにより、二軸混練機に原料（ポリ乳酸、架橋剤、フィラー等）を投入する段階で架橋剤を樹脂中に分散できているので、混練中に架橋反応が偏りなく進み、発泡シートの発泡倍率化及び均一化を実現できる。

10

【0016】

<脂肪族ポリエステル樹脂>

本発明で用いられる樹脂は、脂肪族ポリエステル樹脂であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、乳酸の単独重合体、又は乳酸と他のヒドロキシカルボン酸、例えば、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等との共重合体、乳酸と脂肪族カルボン酸及びグリコール類との共重合体、ポリ乳酸と他のポリヒドロキシカルボン酸、ポリカプロラクトン等の混合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

なお、脂肪族ポリエステル樹脂としては、アルコール成分又はこれらの誘導体と酸成分又はこれらの誘導体とを用いて合成されるものを使用してもよく、市販品を使用してもよい。

【0017】

前記脂肪族ポリエステル樹脂の中でも、環境性の観点から自然界で分解される生分解性の高い脂肪族ポリエステル樹脂が特に好ましい。

生分解性を有する脂肪族ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、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・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・3-ヒドロキシバリレート)、ポリカプロラクトン、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)などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、植物由来樹脂であり、発泡シートに従来使用されているポリスチレン系樹脂等に似た性質を有し、他の生分解性ポリマーよりも比較的高い融点、強靱性、透明性、耐薬品性等を有する点からポリ乳酸が特に好ましい。前記ポリ乳酸の含有量が90質量%以上であることが好ましい。

30

【0018】

<<ポリ乳酸>>

ポリ乳酸としては、例えば、D-乳酸及びL-乳酸の共重合体、D-乳酸(D体)又はL-乳酸(L体)のいずれか一方の単独重合体、D-ラクチド(D体)、L-ラクチド(L体)及びDL-ラクチドからなる群より選ばれる少なくとも1種のラクチドの開環重合体などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、ポリ乳酸は、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

40

【0019】

前記ポリ乳酸を構成する乳酸のD体:L体比は特に限定されないが、ポリ乳酸を構成する乳酸のD体及びL体のどちらか一方が該ポリ乳酸中95mol%以上であることが好ましい。D体及びL体のどちらか一方の光学異性体のみからなるポリ乳酸を用いてもよい。この範囲に含まれるポリ乳酸は結晶性が高く、このようなポリ乳酸を使用して製造した発泡シートは耐熱性が期待でき、食品用途などに好適である。

【0020】

50

脂肪族ポリエステル樹脂組成物又は発泡シート中のポリ乳酸において、ポリ乳酸を構成する乳酸のD体及びL体のどちらか一方が該ポリ乳酸中95mol%以上であるかについては、光学活性カラムを用いた液体クロマトグラフィで分析することにより確認することができる。

測定手順は次の通りである。

脂肪族ポリエステル樹脂組成物又は発泡シートを凍結粉碎し、脂肪族ポリエステル樹脂組成物又は発泡シートの粉末200mgを三角フラスコに取り、1Nの水酸化ナトリウム水溶液30mlを加える。次に、三角フラスコを振盪しながら65℃に加熱して、ポリ乳酸を完全に溶解させる。続いて、1N塩酸を用いてpHが4~7となるように調整し、メスフラスコを用いて所定の体積に希釈してポリ乳酸溶解液を得る。

10

次に、上記ポリ乳酸溶解液を0.45µmのメンブレンフィルターで濾過した後、液体クロマトグラフィを用いて分析する。得られたチャートに基づいて、D体及びL体由来のピークから面積比を算出し、これを存在比としてD体量及びL体量を算出する。上記操作を3回行って得られた結果を算術平均した値を、脂肪族ポリエステル樹脂組成物又は発泡シートにおけるポリ乳酸を構成する乳酸のD体量及びL体量とする。

【0021】

測定装置及び測定条件は下記の通りとする。

- ・HPLC装置（液体クロマトグラフィ）：日本分光株式会社製の商品名「PU-2085Plus型システム」
- ・カラム：住友分析センター株式会社製の商品名「SUMICHIRALOA5000」(4.6mm x 250mm)
- ・カラム温度：25
- ・移動相：2mMのCuSO₄水溶液と2-プロパノールとの混合液（CuSO₄水溶液：2-プロパノール（体積比）=95：5）
- ・移動相流量：1.0ミリリットル/分
- ・検出器：UV254nm
- ・注入量：20マイクロリットル

20

【0022】

脂肪族ポリエステル樹脂組成物又は発泡シートに対して上記の測定を行い、D体及びL体由来のピーク的面積の合計に対して、D体及びL体由来のピークのうちピーク面積が大きい方の面積が95%以上である場合、ポリ乳酸を構成する乳酸のD体及びL体のどちらか一方が該ポリ乳酸中95mol%以上であるといえる。

30

【0023】

<架橋剤>

架橋剤は、脂肪族ポリエステル樹脂中の官能基と反応性を有する多価化合物であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、エポキシ化合物及びイソシアネート化合物から選択される少なくとも1種が好ましく、エポキシ化合物がより好ましい。

このような架橋剤を含有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物を用いて作製した発泡シートは、気泡の合一及び破泡を抑制でき、発泡倍率を向上させることができる。

40

【0024】

エポキシ化合物としては、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ官能性（メタ）アクリル-スチレン系架橋剤が好ましく、樹脂中に分岐構造を導入し、熔融強度を効果的に向上でき、未反応物の残留を少なくできる点から、分子内に3つ以上のエポキシ基を有するエポキシ官能性（メタ）アクリル-スチレン系架橋剤がより好ましい。

分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ官能性（メタ）アクリル-スチレン系架橋剤は、エポキシ基を有する（メタ）アクリルモノマーとスチレンモノマーとを共重合させて得られた重合体である。

エポキシ基を有する（メタ）アクリルモノマーとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の1,2-エポキシ基を含有するモノマーなどが挙げ

50

られる。

スチレンモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。

【0025】

分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ官能性(メタ)アクリル-スチレン系架橋剤は、その共重合成分にエポキシ基を有しない(メタ)アクリルモノマーを含有していてもよく、このような(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。

10

【0026】

溶融後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の見かけ上のエポキシ当量は、 $30,000\text{ g/mol}$ 以下が好ましく、 $10,000\text{ g/mol}$ 以下がより好ましく、 $5,000\text{ g/mol}$ 以下が更に好ましい。溶融後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の見かけ上のエポキシ当量の値が小さいことは、架橋しうるエポキシ基を高濃度に含有していることを意味しており、脂肪族ポリエステル樹脂組成物を発泡シートのマスターバッチとして使用した際に高い発泡倍率を得やすくなる。

【0027】

溶融後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の見かけ上のエポキシ当量は以下の方法で仕込む材料の割合から算出することができる。

20

見かけ上のエポキシ当量は1mol分のエポキシ基を含む脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量(g/mol)を意味する。例えば、エポキシ当量が $x(\text{g/mol})$ のエポキシ系架橋剤を1質量%含むように混練して製造した脂肪族ポリエステル樹脂組成物の見かけ上のエポキシ当量は $100x(\text{g/mol})$ である。

このとき、脂肪族ポリエステル樹脂組成物を仕込む時点での材料の割合から求めるため、架橋剤に含まれるエポキシ基がエポキシ基の形で存在していても、開環して架橋反応をしていても構わない。

【0028】

イソシアネート化合物としては、分子内に2つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートが好ましく、樹脂中に分岐構造を導入し、溶融強度を効率的に向上でき、未反応物の残留を少なくできる点から、分子内に3つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートがより好ましい。

30

分子内に2つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとしては、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2,6-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネート)メチルシクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添テトラメチルキシリレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等の脂環族ポリイソシアネート；2,4-トルイレンジイソシアネート、2,6-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-イソシアネート、1,5'-ナフテンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ジフェニルメチルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；リジンエステルトリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリ

40

50

イソシアネート、1,8-イソシアネート-4,4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチロールプロパンと2,4-トルイレンジイソシアネートとのアダクト体、トリメチロールプロパンと1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネートとのアダクト体等のトリイソシアネート化合物；グリセリン、ペンタエリストール等の多価アルコールを前記脂肪族及び芳香族ジイソシアネート化合物又は前記トリイソシアネート化合物などと反応させて得られる変性ポリイソシアネート化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0029】

前記架橋剤としては、エポキシ化合物及びイソシアネート化合物から選択される少なくとも1種以外にも、その他の架橋剤を用いることができる。 10

前記その他の架橋剤としては、分子中に2つ以上のオキサゾリン基を有する化合物、又は分子中に2つ以上のカルボジイミド基を有する化合物（ポリカルボジイミド系架橋剤）などが挙げられる。

【0030】

架橋剤の含有量は、脂肪族ポリエステル樹脂組成物の全量に対して、0.5質量%以上20質量%以下が好ましく、1質量%以上15質量%以下がより好ましく、5質量%以上10質量%以下が更に好ましい。

架橋剤の含有量が0.5質量%以上20質量%以下であると、発泡倍率の均一な発泡シートを製造することができる。 20

【0031】

<その他の成分>

その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、発泡核材、熱安定剤、酸化防止剤、可塑剤などが挙げられる。

【0032】

- 発泡核材 -

発泡核材（以下「フィラー」と称することもある）は、脂肪族ポリエステル樹脂組成物を用いて作製した発泡シートの気泡径、及び密度などを調節するほか、結晶性を向上するために含有される。

前記発泡核材としては、無機系核材、有機系核材などが挙げられる。 30

【0033】

前記無機系核材としては、例えば、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、層状珪酸塩、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、ケイ酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスパール、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0034】

前記有機系核材としては、例えば、澱粉、セルロースナノファイバー、セルロース微粒子、木粉、おから、モミ殻、フスマ等の天然に存在するポリマー又はこれらの変性品、グリセリン化合物、ソルビトール化合物、安息香酸又はこれらの化合物の金属塩、リン酸エステル金属塩、ロジン化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。 40

【0035】

これらの中でも、無機系核材としては効率的に分散が可能で含有量を少なくでき、環境負荷を低くできる点から、シリカ、酸化チタン、層状珪酸塩がより好ましい。

【0036】

また、発泡核材の含有量あたりの表面積を大きくでき、含有量を少なくできる観点から、発泡核材の短軸方向の長さの個数平均は100nm以下が好ましい。 50

【 0 0 3 7 】

発泡核材の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、脂肪族ポリエステル樹脂組成物の全量に対して、3質量%以下が好ましい。前記発泡核材の含有量が3質量%を超えると、脂肪族ポリエステル樹脂組成物を用いて作製した発泡シートの物性が硬くなり、脆くなることがある。

なお、生分解性のない発泡核材の含有量はより少ない方が好ましく、脂肪族ポリエステル樹脂組成物の全量に対して、1質量%以下がより好ましい。

【 0 0 3 8 】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、ゲル分率が5%未満であり、1%以下が好ましく、0%がより好ましい。

10

本発明では以下の方法でゲル分率を測定することができる。

脂肪族ポリエステル樹脂組成物のペレットを1g程度分取し、精秤する。この値をm1(g)とする。精秤した脂肪族ポリエステル樹脂組成物を20mlのクロロホルム中で2時間放置する。クロロホルム溶液を200メッシュの金網でろ過する。金網上に残った脂肪族ポリエステル樹脂組成物をオーブンで乾燥させ(50℃で12時間)重量を精秤する。この値をm2(g)とする。

上記m1及びm2を下記数式に当てはめ計算し、小数点以下を四捨五入した整数値をゲル分率とする。

$$\text{ゲル分率}(\%) = (m2 / m1) \times 100$$

【 0 0 3 9 】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量の上限は、特に制限されないが、発泡シート製造時のマスターバッチとして使用する際は、発泡シート製造段階にて架橋反応が進行することが好ましく、マスターバッチ状態での重量平均分子量は200,000以下が好ましい。また、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量の下限は特に制限されないが、発泡シート製造時のマスターバッチとして使用する際は、重量平均分子量が低すぎると高発泡倍率化により多くの架橋剤を要することとなるため、100,000以上であることが好ましい。

20

【 0 0 4 0 】

脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、以下の方法で測定することができる。

30

例えば、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物をテトラヒドロフラン(THF)溶液に入れて65℃に加熱することでポリ乳酸を溶解させる。次いで、0.45µmのメンブレンフィルターにてろ過する。重量平均分子量(Mw)は、分子量既知のポリスチレン試料によって作成した検量線を標準として測定される。重量平均分子量(Mw)は、例えば、下記測定条件に基づいて測定してもよい。なお、カラムは、TSKgel Super HM-N(東ソー株式会社製)のものを直列に4本繋いだものを使用してよい。

【 0 0 4 1 】

[測定条件]

- ・装置：HLC-8320(東ソー株式会社製)
- ・カラム：TSKgel Super HM-N(東ソー株式会社製) × 4本
- ・検出器：RI
- ・測定温度：40
- ・移動相：テトラヒドロフラン
- ・流量：0.6 mL/min

40

【 0 0 4 2 】

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、200℃で10分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて50,000以上増加し、100,000以上増加することが好ましい。

上記重量平均分子量の測定方法により、まず、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物

50

の重量平均分子量を測定する。これを $M_w 1$ とする。次いで、200 で10分間の溶融を行った後、溶融後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量を測定する。これを $M_w 2$ とする。

上記 $M_w 1$ と $M_w 2$ を下記数式に当てはめ重量平均分子量の増加分を算出することができる。

$$\text{溶融後の重量平均分子量の増加分 (} M_w \text{)} = M_w 2 - M_w 1$$

【0043】

「200 で10分間溶融した際の重量平均分子量の増加分 (M_w) が50,000以上」である場合には、脂肪族ポリエステル樹脂組成物の内部には架橋剤のすべて又は一部が未反応の状態に含まれており、前記脂肪族ポリエステル樹脂組成物は高温溶融することで架橋反応が進行する状態にある。例えば、圧縮性流体を含浸させたうえでの混練を行うとこの状態を実現できる。

【0044】

未反応の架橋剤を予め均一に分散させた脂肪族ポリエステル樹脂組成物をマスターバッチとして利用し発泡シートを製造するとき、発泡シート製造工程に含まれる加温過程で架橋反応が加速する。均一に分散した架橋剤が架橋点となるために高分子化が均一に進行し、シートの高発泡倍率化や均一化につながる。

この効果は、200 で10分間溶融した際の重量平均分子量の増加分 (M_w) が大きいほど得やすいものであるため、200 で10分間溶融した際の重量平均分子量の増加分が100,000以上であることが好ましい。

【0045】

(発泡シート)

本発明の発泡シートは、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を発泡させて得られ、脂肪族ポリエステル樹脂組成物を発泡させた後の状態をいう。

【0046】

発泡シートの発泡倍率は、2倍～50倍が好ましく、5倍～40倍がより好ましく、10倍～30倍が更に好ましい。発泡倍率が2倍を下回ると強度は十分であるものの軽量性に劣るため好ましくなく、発泡倍率が20倍を超えると軽量性には優れるが強度が不十分であるため好ましくない。

【0047】

発泡シートの発泡倍率の測定方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、浮力式比重測定装置などによって測定することができる。また、発泡シートのかさ密度と真密度を測定し、次式、発泡倍率 = ポリ乳酸樹脂の真密度 [g / cm^3] / かさ密度 [g / cm^3]、により発泡倍率を求めることもできる。

【0048】

本発明の発泡シートは揮発成分を実質含まないことが好ましい。揮発成分が実質含まれていないことにより、寸法安定性が向上することに加え、人体や環境に与える影響を低減できる。揮発成分としては、例えば、有機溶剤やブタンなどの発泡剤が挙げられる。

【0049】

本発明では、後述するように、圧縮性流体として用いられる例えば二酸化炭素 (CO_2) 等が発泡剤としての機能も担うことができる。このため、圧縮性流体として二酸化炭素等を使用する場合、発泡剤として揮発成分が使用されることを回避でき、発泡シートに揮発成分が実質含まれない状態にしやすくなる。「実質含まれない」とは、以下のような分析にて検出下限以下となることである。

【0050】

発泡シートの一部を試料とし、試料1質量部に2-プロパノール2質量部を加え、超音波で30分間分散させた後、冷蔵庫(5)にて1日以上保存し、揮発成分の抽出液を得る。前記揮発成分の抽出液をガスクロマトグラフィ(GC-14A、株式会社島津製作所製)で分析し、発泡シート中の揮発成分を定量する。測定条件は以下の通りである。

【0051】

10

20

30

40

50

[測定条件]

- ・装置：島津GC - 14A
- ・カラム：CBP20 - M 50 - 0.25
- ・検出器：FID
- ・注入量：1 μ L ~ 5 μ L
- ・キャリアガス：He 2.5 kg / cm²
- ・水素流量：0.6 kg / cm²
- ・空気流量：0.5 kg / cm²
- ・チャートスピード：5 mm / min
- ・感度：Range 101 x Attenu 20
- ・カラム温度：40
- ・Injection Temp：150

10

【0052】

即ち、本発明の発泡シートは、下記測定を行った際に、1 atmでの沸点が - 20 以上150 未満の有機化合物が検出されないことが好ましい。

[測定]

前記発泡シートの一部を溶剤に分散させ、揮発成分の抽出液を上記条件のガスクロマトグラフィで測定し、有機化合物を定量する。

【0053】

発泡シートに対して上記測定を行った際に有機化合物が検出されないようにするには、上述のように、本発明の発泡シートは発泡剤としてCO₂等の有機化合物以外を使用でき、例えばこのようにすることで揮発成分の含有量を実質0質量%にできる。有機化合物が検出されない発泡シートにすることで、臭気等を発生することなく安全に扱うことができる。

20

【0054】

(発泡シートの製造方法)

本発明の発泡シートの製造方法は、混練工程及び発泡工程を含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。なお、混練工程と発泡工程は、同時に行ってもよく、別々の工程として行ってもよい。

【0055】

< 混練工程 >

混練工程は、圧縮性流体の存在下において、脂肪族ポリエステル樹脂と架橋剤を前記脂肪族ポリエステル樹脂の融点より低い温度で混練して脂肪族ポリエステル樹脂組成物を得る工程である。

脂肪族ポリエステル樹脂は、融点以降で急激に溶融粘度が低下する性質があるため、添加物を混練によって樹脂内部へ分散させようとしても、添加物が凝集しやすく困難である。

また、脂肪族ポリエステル樹脂と架橋剤とを高温で混練した場合には、架橋反応が加速され、脂肪族ポリエステル樹脂が高分子化し樹脂組成物のゲル分率の上昇につながる。

圧縮性流体を含浸させることで融点より低い温度の高粘度状態で混練が可能になり、未反応の架橋剤を脂肪族ポリエステル樹脂内に分散させることができる。即ち、圧縮性流体の存在下において脂肪族ポリエステル樹脂を混練した後、架橋剤を添加し混練して樹脂組成物を得る。

40

【0056】

例えば、脂肪族ポリエステル樹脂組成物の混練、特にポリ乳酸と添加剤との混練に圧縮性流体が活用できないか鋭意検討した結果、本発明者は圧縮性流体存在下において、ポリ乳酸の融点より低い温度であれば、ポリ乳酸の粘度を混練に適した粘度とすることができ、添加剤を均一に分散できることを見出した。これまで、ポリ乳酸と添加剤の混練に際しては、ポリ乳酸の融点以上の溶融粘度が低い領域でしか混練ができなかったのに対し、本発明では、圧縮性流体を用いてポリ乳酸の融点より低い温度の高粘度状態で混練すること

50

ができるため、架橋剤の分散性を一層向上させることができる。

【 0 0 5 7 】

- 圧縮性流体 -

圧縮性流体の状態を用いることができる物質としては、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、窒素、メタン、エタン、プロパン、2, 3 - ジメチルブタン、エチレン、ジメチルエーテルなどが挙げられる。これらの中でも、二酸化炭素は、臨界圧力が約 7 . 4 M P a、臨界温度が約 3 1 であって、容易に超臨界状態を作り出せること、不燃性で取扱いが容易であることなどの点で好ましい。これらの圧縮性流体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 8 】

ここで、図 1 及び図 2 を用いて、脂肪族ポリエステル樹脂組成物の製造に用いられる圧縮性流体について説明する。図 1 は、温度と圧力に対する物質の状態を示す相図である。図 2 は、圧縮性流体の範囲を定義するための相図である。本実施形態における「圧縮性流体」とは、物質が、図 1 で表される相図の中で、図 2 に示す (1)、(2)、(3) のいずれかの領域に存在するときの状態を意味する。

【 0 0 5 9 】

このような領域においては、物質はその密度が非常に高い状態となり、常温常圧時とは異なる挙動を示すことが知られている。なお、物質が (1) の領域に存在する場合には超臨界流体となる。超臨界流体とは、気体と液体とが共存できる限界 (臨界点) を超えた温度・圧力領域において非凝縮性高密度流体として存在し、圧縮しても凝縮しない流体のことである。また、物質が (2) の領域に存在する場合には液体となるが、常温 (2 5)、常圧 (1 気圧) において気体状態である物質を圧縮して得られた液化ガスを表す。また、物質が (3) の領域に存在する場合には気体状態であるが、圧力が臨界圧力 (P c) の 1 / 2 (1 / 2 P c) 以上の高圧ガスを表す。

【 0 0 6 0 】

樹脂種と圧縮性流体の組み合わせ、温度、圧力によって、圧縮性流体の溶解度が変わるため、圧縮性流体の供給量は適宜調整する必要がある。

例えば、ポリ乳酸と二酸化炭素の組み合わせであれば、2質量%以上30質量%以下が好ましい。二酸化炭素の供給量が2質量%以上であると、可塑化の効果は限定的になるといふ不具合を防止できる。二酸化炭素の供給量が30質量%以下であると、二酸化炭素とポリ乳酸が相分離するという不具合から、架橋剤を十分に分散できない。

【 0 0 6 1 】

- 混練装置 -

脂肪族ポリエステル樹脂組成物の製造に用いられる混練装置としては、連続プロセスを採用することもできるし、回分式プロセスを採用することもできるが、装置効率や製品の特性、品質等を勘案し適宜、反応プロセスを選択することが好ましい。

【 0 0 6 2 】

混練装置としては、混練に好適な粘度に対応できる点から、一軸の押し出し機、二軸の押し出し機、ニーダー、無軸籠型攪拌槽、住友重機株式会社製バイボラック、三菱重工業株式会社製 N - S C R、株式会社日立製作所製めがね翼、格子翼又はケニックス式、ズルツァー式 S M L X タイプスタチックミキサー具備管型重合槽などを使用できる。色調の点から、セルフクリーニング式の重合装置であるフィニッシャー、N - S C R、二軸押し出しルーダーなどが挙げられる。これらの中でも、生産効率、樹脂の色調、安定性、及び耐熱性の点から、フィニッシャー、N - S C R が好ましい。

【 0 0 6 3 】

混練装置の一例を図 3 に示す。図 3 の連続式混練装置 1 0 0 としては、例えば 2 軸押し出し機 (J S W 社製) を用いることができる。例えば、スクリュウ口径 4 2 m m、L / D = 4 8 とする。本例では、第一の供給部 1 と第二の供給部 2 から原材料混合・溶融エリア a に例えばポリ乳酸、架橋剤等の原材料が供給され、混合・溶融される。混合・溶融された原材料は圧縮性流体供給エリア b で圧縮性流体供給部 3 により圧縮性流体が供給される。次

10

20

30

40

50

いで、混練エリア c にて混練される。次いで、圧縮性流体除去エリア d にて圧縮性流体が除去された後、成形加工エリア e で例えばペレットにされる。

このようにして作られた脂肪族ポリエステル樹脂組成物を発泡シート製造時の前駆体として使用する場合には、マスターバッチと称することがある。なお、ペレット化等の加工を加えた脂肪族ポリエステル樹脂組成物もマスターバッチと称してもよい。

【0064】

なお、圧縮性流体（液体材料）は例えば計量ポンプで供給し、また樹脂ペレットや架橋剤などの固体の原材料は例えば定量フィーダーで供給する。

【0065】

- 原材料混合・溶融エリア a -

原材料混合・溶融エリアでは、樹脂ペレットの昇温を行う。また、高温でも反応しない添加剤（発泡核材）であれば、樹脂と混合することもできる。加熱温度は樹脂の溶融温度以上に設定を行い、続く圧縮性流体を供給するエリアで、圧縮性流体と均一に混合できる状態にする。

【0066】

- 圧縮性流体供給エリア b -

樹脂ペレットが加温により溶融状態となったところに、圧縮性流体を供給し、溶融樹脂を可塑化させる。

【0067】

- 混練エリア c -

混練エリアは樹脂組成物の混練に好適な粘度となるように温度設定を行う。設定温度は、反応装置の仕様や樹脂種、樹脂の構造、分子量などで変わるため、特に限定するものではなく適宜変更できる。例えば、重量平均分子量（Mw）200,000程度の市販されているポリ乳酸の場合、通常の混練はポリ乳酸の融点 + 10 ~ 20 で行われる。

【0068】

これに対して、本発明では、ポリ乳酸の融点より低い温度で混練することを特徴とし、融点より低い温度での比較的高い粘度で混練することが可能である。融点より低い温度であれば特に限定されないが、このエリアで混合させる架橋剤の架橋反応進行を抑制するため、融点から - 30 ~ - 80 が好ましい。

【0069】

- 圧縮性流体除去エリア d -

圧縮性流体除去エリア d では、押出機に設けた圧力弁を開放して、圧縮性流体を外部に排出する。

【0070】

- 成形加工エリア e -

成形加工エリア e では、脂肪族ポリエステル樹脂組成物を、ペレット等の適宜任意の形状を有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物に成形加工する。

【0071】

押出機内の各エリアの圧力は、適宜設定可能であり、例えば、圧縮性流体供給エリア b から圧縮性流体除去エリア d の圧力は、7 Mpa にできる。

【0072】

< 発泡工程 >

発泡工程は、脂肪族ポリエステル樹脂組成物から圧縮性流体を除去するときに前記脂肪族ポリエステル樹脂組成物を発泡させる工程である。

【0073】

発泡工程は、圧縮性流体を除去して脂肪族ポリエステル組成物（ポリ乳酸組成物）を発泡させる工程である。

圧縮性流体は大気下では徐々に空気と置換され、発泡シートから除去することができる。例えば組成物を大気に開放することにより、圧縮性流体を除去することができる。発泡工程の際の温度としては、ポリ乳酸樹脂の融点近傍に加温することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

発泡工程においては、脂肪族ポリエステル組成物に溶解していた圧縮性流体が、減圧や加温など圧縮性流体の溶解度を低下し過飽和とする操作に対して、主として発泡核材との界面で発泡核を形成し、前記発泡核に、脂肪族ポリエステル組成物に溶解している圧縮性流体が拡散することで前記発泡核が気泡へと成長し、発泡体を得られるものと理解されている。発泡核材を起点に発泡するため、発泡核材がポリ乳酸中に均一に分散されて初めて、均一かつ微細な発泡を有する発泡シートを製造できる。発泡核材を用いない場合であっても、混練エリアで生じた少量の結晶が実質的に発泡核材として作用するという理由により、均一かつ微細な発泡を有する発泡シートを製造できる。しかし、過度に結晶化が進行すると組成物の流動性を低下させ、発泡そのものが困難となる可能性があることから、発泡核材を添加する方が好ましい。

【 0 0 7 5 】

< 発泡シート化装置 >

次に、発泡シート化装置により発泡シートを作製する。発泡シート化装置としては、例えば上記の混練装置で例示した装置を使用することができる。混練装置と発泡シート化装置を1つの装置としてもよいし、別々の装置としてもよい。

【 0 0 7 6 】

発泡シート化装置の一例を図4に示す。連続式発泡シート化装置110としては、上記と同様に例えば2軸押出機を用いることができる。連続式発泡シート化装置110では、例えば第一の供給部1と第二の供給部2から原材料混合・溶融エリアaにマスターバッチ、樹脂、発泡核材等の原材料が供給され、混合・溶融される。混合・溶融された原材料は圧縮性流体供給エリアbで圧縮性流体供給部3により圧縮性流体が供給される。

【 0 0 7 7 】

次いで、混練エリアcで混練され、脂肪族ポリエステル組成物を得る。更に、加熱エリアdに供給され、加熱エリアdでは加熱、混練を行い、その後、例えば大気開放することにより押出發泡させる。押出發泡された発泡シート4をマンドレル上に沿わせて巻き取る。

【 0 0 7 8 】

連続式発泡シート化装置110において、原材料混合・溶融エリアa、圧縮性流体供給エリアb、混練エリアcを第一押出機とも称し、加熱エリアdを第二押出機とも称する。本例では、混合、溶融、混練された原材料が第一押出機により第二押出機に押し出され、第二押出機により発泡シートが押出發泡される。第二押出機では、例えばサーキュラーダイを用いることができる。

【 0 0 7 9 】

本例では、混練装置と発泡シート化装置の第一押出機により混練工程を行い、発泡シート化装置の第二押出機により後述の発泡工程を行っている。しかし、本発明ではこのような構成に制限されるものではない。例えば混練工程と発泡工程を行う領域を適宜変更することができる。

【 0 0 8 0 】

原材料混合・溶融エリア a

原材料混合・溶融エリアでは、マスターバッチ、添加剤、樹脂ペレット等の混合と昇温を行う。マスターバッチに含まれる架橋剤濃度が高い場合には、樹脂成分を追加して混練することで、架橋剤濃度を適当な値に調整する。使用する樹脂の種類は特に制限されず、上述した脂肪族ポリエステル樹脂を使用することができる。マスターバッチ中の樹脂と同じものを採用すれば、混練工程で樹脂が均一に混ざり合い、含有する未反応の架橋剤も均一に分散するため好適である。

【 0 0 8 1 】

使用できる添加剤は特に制限されないが、発泡核材、熱安定剤、酸化防止剤、可塑剤などが挙げられる。また、マスターバッチには既に架橋剤が含まれているが、更に架橋剤を追加してもよい。使用する架橋剤及び添加剤の種類は特に制限されず、脂肪族ポリエステ

ル組成物の架橋剤及び添加剤として上述したものなどを使用することができる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0082】

発泡核材は混練工程で樹脂に均一に分散させることで、均一で微細な発泡が望める。また、発泡シートの気泡径、及び数密度などを調節するほか、結晶性を向上するためにも含有される。

架橋剤は、樹脂の高分子化によるシートの高発泡倍率化や均一化のために必須である。上記の理由から高発泡倍率かつ均一な発泡シートを製造するためには、発泡シートには発泡核材と架橋剤を含むことが好ましい。

【0083】

上記の添加剤を添加するタイミングは問わない。ただし添加のタイミングは問わないため、一例として、発泡核材は脂肪族ポリエステル組成物の製造時の混練工程で添加しても、発泡シート製造時の混練工程で添加してもよく、更には両方の混練工程で添加することも可能である。

【0084】

発泡シート中の架橋剤量としては、用いる樹脂の分子量や樹脂の分子量分布によっても異なる。特に脂肪族ポリエステル樹脂として生分解性樹脂を使用する場合には、生分解性を損なわないために3質量%以下に調整することが好ましい。

【0085】

発泡シート中の発泡核材量としては、3質量部以下に調節することが好ましい。3質量部を超えると、発泡シートの物性が硬くもろくなる可能性がある。特に脂肪族ポリエステル樹脂として生分解性樹脂を使用する場合には、生分解性のない発泡核材の含有量はより少ない方が好ましく、1質量部以下に調節することがより好ましい。

【0086】

また、脂肪族ポリエステル樹脂として生分解性樹脂を使用する場合には、生分解性及びリサイクル性（リサイクルが容易となる）の観点から、生分解性樹脂が発泡シート中の有機物の総量に対して98質量%以上であることが好ましい。98質量%以上であると、ポリ乳酸が生分解しても、生分解しないその他の成分が残存する不具合を防止できる。98質量%未満であると良好な生分解性が得られない。

【0087】

発泡シート中の有機物としては、主にポリ乳酸などの生分解性樹脂が該当し、ポリ乳酸以外としては、例えば有機系核材、架橋剤等が挙げられる。発泡核材として無機系核材を用いた場合、無機系核材は前記有機物には該当しない。

【0088】

- ポリ乳酸の含有割合の測定方法 -

ポリ乳酸の含有割合は、仕込む材料の割合から算出できる。もし材料比率が不明な場合は、例えば、以下のGCMS分析を行い、既知のポリ乳酸を標準試料とした比較により成分を特定することができる。必要に応じて、NMR測定によるスペクトルの面積比やその他の分析方法も組み合わせて算出することが可能である。

【0089】

[GCMS分析による測定]

- ・ GCMS : 株式会社島津製作所製 QP2010 補器 フロンティア・ラボPy3030D
- ・ 分離カラム : フロンティア・ラボUltra ALLOY UA5-30M-0.25F
- ・ 試料加熱温度 : 300
- ・ カラムオープン温度 : 50 (1分保持) ~ 昇温度15 /分 ~ 320 (6分)
- ・ イオン化法 : Electron Ionization (E.I) 法
- ・ 検出質量範囲 : 25 ~ 700 (m/z)

【0090】

10

20

30

40

50

補足すると、発泡シート中のポリ乳酸の含有割合は、例えば、ガスクロマトグラフィ質量分析法（GC - MS）を用いた分析を行い、既知のポリ乳酸を標準試料とし検量線をあらかじめ求めることで、発泡シート中のポリ乳酸の比率を求めることができる。また、この際、マススペクトルのライブラリ検索により有機核剤が同定された場合は、検量線を作製することで、添加量の定量することも可能である。必要に応じて、NMR測定によるスペクトルの面積比やその他の分析方法も組み合わせて算出することが可能である。

【0091】

圧縮性流体供給エリア b

<< 発泡シート製造時の混練工程で使用する圧縮性流体 >>

発泡シート製造時の混練工程でも、脂肪族ポリエステル樹脂の混練工程について上述したものと同様の圧縮性流体を使用できる。これらの中でも、二酸化炭素は、臨界圧力が約 7.4 MPa、臨界温度が約 31 度であって、容易に超臨界状態を作り出せること、不燃性で取扱いが容易であることなどの点で好ましい。これらの圧縮性流体は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

10

【0092】

また、圧縮性流体は種類等によっては発泡剤としての機能も担うことができる。発泡シートを作製する際には通常、発泡剤を用いるが、二酸化炭素や窒素などの圧縮性流体を発泡剤として使用する場合、混練と発泡を一連のプロセスで実施できるため、環境負荷低減の観点でより製造形態として好ましい。

20

【0093】

樹脂種と圧縮性流体の組み合わせ、温度、圧力によって、圧縮性流体の溶解度が変わるため、圧縮性流体の供給量は適宜調整する必要がある。例えば、ポリ乳酸と二酸化炭素の組み合わせであれば、脂肪族ポリエステル樹脂組成物（ポリ乳酸及び、必要に応じて発泡核材、架橋剤等を含む）を 100 質量部としたとき、二酸化炭素の供給量は 2 質量%以上 30 質量%以下が好ましい。二酸化炭素の供給量が 2 質量%以上であると、可塑化の効果は限定的になるという不具合を防止できる。二酸化炭素の供給量が 30 質量%以下であると、二酸化炭素とポリ乳酸が相分離し、均一な厚みの発泡シートを得ることができないという不具合を防止できる。

【0094】

また、得られた発泡シートには揮発成分が有機溶剤やブタンなどの発泡剤であると、人体や環境へ影響を与える可能性がある。これらの揮発成分は実質含まれないことが望ましい。発泡剤としての機能も担える二酸化炭素や窒素等の圧縮性流体はシート製造後速やかに発泡シートから大気中へ拡散するため、発泡シートに揮発成分が実質含まれない状態にしやすい。実質とは、以下のような分析にて検出下限以下となることである。

30

測定対象となる脂肪族ポリエステル樹脂組成物 1 質量部に 2 - プロパノール 2 質量部を加え、超音波で 30 分間分散させた後、冷蔵庫（5℃）にて 1 日以上保存し、脂肪族ポリエステル樹脂組成物中の揮発成分を抽出する。

保存した分散物の上澄み液をガスクロマトグラフィ（GC - 14A、株式会社島津製作所製）で分析し、脂肪族ポリエステル樹脂組成物中の揮発成分を定量する。測定条件は、以下の通りである。

40

【0095】

[測定条件]

- ・装置：島津 GC - 14 A
- ・カラム：CBP 20 - M 50 - 0.25
- ・検出器：FID
- ・注入量：1 μ L ~ 5 μ L
- ・キャリアガス：He 2.5 kg / cm²
- ・水素流量：0.6 kg / cm²
- ・空気流量：0.5 kg / cm²
- ・チャートスピード：5 mm / min

50

- ・感度：Range 101 x Atten 20
- ・カラム温度：40
- ・Injection Temp：150

【0096】

<<その他の発泡剤>>

圧縮性流体とは別にその他の発泡剤を用いてもよい。上述したように、二酸化炭素や窒素などの圧縮性流体を発泡剤として用いることが好ましいが、その他の発泡剤としては、高い発泡倍率の発泡シートを得られやすい点において、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、ヘキサン等の低級アルカン等の炭化水素類、ジメチルエーテル等のエーテル類、メチルクロライド、エチルクロライド等のハロゲン化炭化水素類、二酸化炭素、窒素等の圧縮性ガスなどの物理発泡剤などが使用できる。

10

【0097】

<その他の工程>

その他の工程としては、特に制限されるものではなく、通常発泡シートの製造において行われる工程等が挙げられる。例えば、シートに加工する成形工程などが挙げられる。

前記成形工程としては、例えば、真空成型、圧空成型、プレス成型などが挙げられる。前記成形工程により、シート成形物を得られる。また、発泡シートを熱成形して成形体にする工程などが挙げられる。

【0098】

(製造物)

本発明の発泡シートは、そのまま使用されてもよいし、製造物として使用されてもよい。本発明の発泡シートは軽量性や耐熱性に優れているため、食品容器、緩衝シートなどとして好適に用いられる。また、耐熱性食品容器として好適であるが、このような用途に限定されるものではない。また、本発明の発泡シートにそのまま印字などをして使用してもよい。

20

【0099】

本発明の発泡シートを用いた製造物としては、特に制限されるものではなく、適宜変更することができる。本発明の製造物は、本発明の発泡シートを含み、必要に応じてその他の成分を含む。前記その他の成分としては、通常樹脂製品に用いられるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

30

【0100】

本発明の発泡シートを加工して製造物としてもよい。発泡シートの加工としては、特に制限されるものではなく、例えば型を用いて加工して製品を得るプロセスに供してもよい。型を用いたシートの加工方法としては、特に制限はなく、従来公知の熱可塑性樹脂の方法を用いることができ、例えば、真空成型、圧空成型、真空圧空成型、プレス成型などが挙げられる。

【0101】

前記製造物(消費材とも称される)としては、例えば、食品容器、緩衝シート、カトラリー、袋、包装容器、文房具、トレー、食器、生活用品などが挙げられる。この製造物の概念には、単体としての製造物のみでなく、トレーの取っ手のような製造物からなる部品や、取っ手が取り付けられたトレーのような製造物を備えた製品なども含まれる。

40

【実施例】

【0102】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0103】

(合成例1)

- 脂肪族ポリエステル樹脂Aの合成 -

窒素導入管、脱水管、攪拌器、及び熱電対を装備した5Lの四つ口フラスコに、ジオールとして1,4-ブタンジオール、並びにジカルボン酸としてドデカン二酸を、ジオール

50

とジカルボン酸とのモル比が $\text{OH} / \text{COOH} = 1.02$ となるように仕込んだ。そして、反応容器内を十分に窒素ガスで置換した後、モノマーに対して 300 ppm のチタンテトライソプロポキシドを添加し、窒素ガス気流下にて4時間程度で 200 まで昇温した。次いで、2時間かけて 230 に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。その後、 $10 \text{ mmHg} \sim 30 \text{ mmHg}$ の減圧下、4時間反応させて結晶性の脂肪族ポリエステル樹脂 A を得た。

得られた脂肪族ポリエステル樹脂 A は、融点 (T_m) 72.9 、重量平均分子量 (M_w) $48,600$ であった。

【0104】

(実施例1)

10

<マスターバッチ1の作製>

図3に示す連続式混練装置100を用い、ポリ乳酸樹脂とエポキシ系架橋剤の流量が合計で 10 kg/hr となるように、原材料混合・溶融エリアaに供給した。具体的には、ポリ乳酸 (Revode 110、HISUN社製、融点 160) 9.0 kg/hr 、エポキシ系架橋剤 (BAS F社製、Joncryl ADR 4368C) を 1.0 kg/hr として、圧縮性流体として二酸化炭素を 0.90 kg/h (対ポリ乳酸で10質量%相当) を圧縮性流体供給エリアbに供給し、混練エリアcで混練を行い、10質量%のエポキシ系架橋剤を含有するポリ乳酸組成物を得た。

次いで、圧縮性流体除去エリアdでポリ乳酸組成物内の圧縮性流体を排気し、成形加工エリアeで10質量%のエポキシ系架橋剤を含有するポリ乳酸組成物をストランド状に押し出して冷却した後、カッターでペレタイズした。以上により、実施例1のポリ乳酸組成物のマスターバッチ1 (MB1) を得た。

20

【0105】

各エリアの温度は、原材料混合・溶融エリアa及び圧縮性流体供給エリアbを 190 とし、混練エリアcを 150 、圧縮性流体除去エリアdを 190 とし、成形加工エリアeを 190 とした。

【0106】

各エリアの圧力は、圧縮性流体供給エリアb及び混練エリアcを 7.0 MPa 、圧縮性流体除去エリアdを 0.5 MPa とした。

【0107】

30

(実施例2～6、8、及び比較例1、3)

<マスターバッチ2～6、8～9、及び11の作製>

実施例1において、脂肪族ポリエステル樹脂と架橋剤の流量が合計で 10 kg/hr を維持したまま、表1-1及び表1-2に記載の処方になるように、それぞれの材料を調整した以外は、実施例1と同様にして、マスターバッチ2～6、8～9、及び11 (MB2～6、MB8～9、及びMB11) を作製した。

【0108】

(実施例7)

<マスターバッチ7の作製>

実施例1において、合成例1の脂肪族ポリエステル樹脂A (非生分解性) を原材料にし、各エリアの温度を原材料混合・溶融エリアa及び圧縮性流体供給エリアbを 100 とし、混練エリアcを 40 、圧縮性流体除去エリアdを 100 とし、成形加工エリアeを 100 とした以外は、実施例1と同様にして、マスターバッチ7 (MB7) を作製した。

40

【0109】

(比較例2)

<マスターバッチ10の作製>

実施例1において、圧縮性流体を使用せず、原材料混合・溶融エリアa、圧縮性流体供給エリアb、混練エリアc、圧縮性流体除去エリアd、及び成形加工エリアeの各エリアの温度をすべて 200 とした以外は、実施例1と同様にして、マスターバッチ10 (M

50

B 1 0) を作製した。

【 0 1 1 0 】

次に、得られたマスターバッチ 1 ~ 1 1 (M B 1 ~ M B 1 1) について、以下のようにして、諸特性を測定した。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示した。

【 0 1 1 1 】

< 見かけ上のエポキシ当量 >

見かけ上のエポキシ当量は以下の方法により仕込む材料の割合から算出した。

見かけ上のエポキシ当量は 1 m o l 分のエポキシ基を含む脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量 (g / m o l) を意味する。例えば、エポキシ当量が x (g / m o l) のエポキシ系架橋剤を 1 質量% 含むように混練して製造した脂肪族ポリエステル樹脂組成物の見かけ上のエポキシ当量は 1 0 0 x (g / m o l) である。

【 0 1 1 2 】

< 2 0 0 で 1 0 分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量の増加分 (M w) >

脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量 M w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) を用い、以下の方法で測定した。

脂肪族ポリエステル樹脂組成物をテトラヒドロフラン (T H F) 溶液に入れて 6 5 に加熱することでポリ乳酸を溶解させた。次いで、0 . 4 5 μ m のメンブレンフィルターにてろ過した。重量平均分子量 (M w) は、分子量既知のポリスチレン試料によって作成した検量線を標準として測定した。重量平均分子量 (M w) は、下記測定条件に基づいて測定した。なお、カラムは、T S K g e l S u p e r H M - N (東ソー株式会社製) のものを直列に 4 本繋いだものを使用した。

[測定条件]

- ・装置 : H L C - 8 3 2 0 (東ソー株式会社製)
- ・カラム : T S K g e l S u p e r H M - N (東ソー株式会社製) × 4 本
- ・検出器 : R I
- ・測定温度 : 4 0
- ・移動相 : テトラヒドロフラン
- ・流量 : 0 . 6 m L / m i n

【 0 1 1 3 】

上記重量平均分子量の測定方法により、まず、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量を測定した。これを M w 1 とする。次いで、2 0 0 で 1 0 分間の溶融を行った後、溶融後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量を測定した。これを M w 2 とする。上記 M w 1 と M w 2 を下記数式に当てはめ重量平均分子量の増加分を算出した。

溶融後の重量平均分子量の増加分 (M w) = M w 2 - M w 1

【 0 1 1 4 】

< ゲル分率 >

脂肪族ポリエステル樹脂組成物を 1 g 程度分取し、精秤した。この値を m 1 (g) とする。精秤した脂肪族ポリエステル樹脂組成物を 2 0 m l のクロロホルム中で 2 時間放置した。クロロホルム溶液を 2 0 0 メッシュの金網でろ過した。金網上に残った脂肪族ポリエステル樹脂組成物をオープンで乾燥させ (5 0 で 1 2 時間) 重量を精秤した。この値を m 2 (g) とする。

上記 m 1 と m 2 を下記数式に当てはめ計算し、小数点以下を四捨五入した整数値をゲル分率とする。

ゲル分率 (%) = (m 2 / m 1) × 1 0 0

【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1】

			実施例					
			1	2	3	4	5	6
			MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6
脂肪酸ポリ エステル樹 脂	生分解性	HISUN社製: Revode110	90			90	90	99
		HISUN社製: Revode190		90				
		Total Corbion社製: LX175			95			
	非生分解性	合成例1の脂肪酸ポリエステル樹脂A						
架橋剤	エポキシ系	BASF社製 Joncryl ADR-4468	10	10	5			1
	カルボジイミド系	帝人社製 カルボジスタ TCC-NP				10		
	イソシアネート系	旭化成社製 デュラネートTPA-100					10	
測定結果	見かけ上のエポキシ当量(g/mol)		3100	3100	6200	-	-	31000
	ΔMw		159000	162100	80100	61200	74200	132400
	ゲル分率(%)		0	0	0	0	0	0

10

20

【 0 1 1 6 】

【表 1 - 2】

			実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
			MB7	MB8	MB9	MB10	MB11
脂肪酸 ポリエステル 系樹脂	生分解性	HISUN社製: Revode110		85	100	90	99.75
		HISUN社製: Revode190					
		Total Corbion社製: LX175					
	非生分解性	合成例1の脂肪酸ポリエステル樹脂A	90				
架橋剤	エポキシ系	BASF社製 Joncryl ADR-4468	10	15		10	0.25
	カルボジイミド系	帝人社製 カルボジスタ TCC-NP					
	イソシアネート系	旭化成社製 デュラネートTPA-100					
測定結果	見かけ上のエポキシ当量(g/mol)		3100	2067	0	3100	124000
	ΔMw		69500	152600	0	32000	44200
	ゲル分率(%)		0	2	0	6	0

30

【 0 1 1 7 】

(実施例 9)

40

< 発泡シート 1 の作製 >

図 4 に示す連続式発泡シート化装置 110 に、架橋剤の含有量がポリ乳酸と架橋剤の総量に対して 1 質量% になるように、マスターバッチ 1 を 1.0 kg/hr、ポリ乳酸 (REVODE 110、HISUN 社製) 9.0 kg/hr の比率で第一押出機の原材料混合・溶融エリア a に供給した。

次いで、発泡核材として表面処理シリカ (日本アエロジル株式会社製、R972) 0.05 kg/hr (ポリ乳酸と架橋剤の合計量を 100 質量部とした際に 0.5 質量部相当) を第一押出機の原材料混合・溶融エリア a に供給した。

次いで、二酸化炭素 0.99 kg/h (ポリ乳酸、発泡核材、及び架橋剤の合計量に対して 10 質量% 相当) を第一押出機の圧縮性流体供給エリア b に供給した。これらを混合

50

、溶融、混練し、第二押出機に供給した。

【0118】

次いで、第二押出機の加熱エリアdにおいて混練し、ポリ乳酸組成物とした。次いで、第二押出機の先端に取り付けたスリット口径70mmのサーキュラーダイから、ポリ乳酸組成物を吐出量10kg/h、樹脂温度130℃まで冷却させ、大気開放することにより押出発泡させた。押出発泡された筒状のポリ乳酸系樹脂発泡シートを、冷却されているマンドレル上に沿わせるとともに、その外面をエアリングからエアーを吹き付けて冷却し、回転刃式カッターによりシートを切開して、平坦なシート状発泡体を得た。以上により、発泡シート1を作製した。

【0119】

各ゾーンの温度は下記の通りとした。

第一押出機の原材料混合・溶融エリアa：190

第一押出機の圧縮性流体供給エリアb：190

第一押出機の混練エリアc：150

第二押出機の加熱エリアd：130

【0120】

各ゾーンの圧力は下記の通りとした。

第一押出機の圧縮性流体供給エリアb：7.0MPa

第一押出機の混練エリアc：7.0MPa

第二押出機の加熱エリアd：7.0MPa

【0121】

(実施例10～16、18及び比較例4～6)

<発泡シート2～8、及び10～13の作製>

実施例9において、架橋剤の含有量が脂肪族ポリエステル樹脂と架橋剤の総量に対して1質量%であることを維持したまま、それぞれのマスターバッチの架橋剤濃度を考慮し、マスターバッチとポリ乳酸の流量を調節した以外は、実施例9と同様にして、発泡シート2～8、及び10～13を作製した。

なお、マスターバッチ9、11は架橋剤の含有量が1質量%未満のため、添加剤である発泡核材と同時にエポキシ系架橋剤(BASF社製、JoncrylADR4368C)を投入することで調節し発泡シート11、13を得た。

また、マスターバッチ6は架橋剤の含有量が1質量%のため、ポリ乳酸を投入せずに製造し、発泡シート6を得た。

【0122】

(実施例17)

<発泡シート9の作製>

実施例9において、圧縮性流体を二酸化炭素からブタンに変更した以外は、実施例9と同様にして、発泡シート9を作製した。

【0123】

次に、得られた各発泡シートについて、以下のようにして、発泡倍率、均一性、生分解性、及び揮発分量を評価した。結果を表2-1及び表2-2に示した。

【0124】

<発泡倍率>

以下のようにして、発泡シートの発泡倍率を求めた。

-かさ密度-

発泡シートのかさ密度は、発泡シートを温度23℃、相対湿度50%に調整された環境下で24時間以上静置し、50mm×50mmの試験片を切り出した。切り出した試験片に対して、自動比重計(株式会社東洋精機製作所製、DSG-1)を用い、液中秤量法を用いてかさ密度を求めた。これは発泡シート大気中の重量(g)を精秤し、次いで発泡シートの水中での重量(g)を精秤し、以下の式により算出したものである。

かさ密度 [g/cm³] = 大気中の試料重量 [g] / { (大気中の試料重量 [g] - 液

10

20

30

40

50

体中の重量 [g]) × 液体密度 [g / c m ³] }

【 0 1 2 5 】

- 発泡倍率の算出 -

下記式から発泡シートの発泡倍率を求めた。なお、発泡シートの真密度は、主樹脂であるポリ乳酸樹脂の真密度 1 . 2 5 g / c m ³ を使用した。

発泡倍率 = 真密度 1 . 2 5 [g / c m ³] / かさ密度 [g / c m ³]

かさ密度が小さいことは、発泡倍率が大きいことと同義であり、発泡倍率が大きい程、同一の形状であれば成形体の重さを小さくでき、省資源・コストの観点から好ましい。以下の基準で発泡倍率を評価した。

[評価基準]

○ : 2 0 倍以上

○ : 1 0 倍以上 2 0 倍未満

○ : 5 倍以上 1 0 倍未満

× : 5 倍未満

【 0 1 2 6 】

< 均一性 >

発泡シートの均一性は、次のようにして評価した。

得られた発泡シートを、日新 E M 株式会社製 7 6 カミソリを用いて断面切削を行い、K E Y E N C E 社製 V E - 9 8 0 0 を用いて発泡シート断面の S E M 観察を行った。得られた断面 S E M 写真 (倍率 5 0 倍) 3 枚について、画像解析ソフト (m e d i a c y 社製、I m a g e - P r o P r e m i e r) を使用し、気泡に該当する灰色成分と樹脂成分 (白色) を二値化した。この画像をもとに、以下の基準に基づき均一性の評価を実施した。

[評価基準]

○ : 3 枚全ての画像で、視野全体の発泡径が均一でばらつきがない

○ : 3 枚全ての画像は全体的に発泡しているが、粗大な発泡や微小発泡が混ざっている、発泡径の大きさにばらつきがある

× : 発泡していない箇所がある画像が 1 枚以上ある

【 0 1 2 7 】

< 生分解性 >

生分解性は、J I S K 6 9 5 3 - 2 に準拠して生分解度を求め、以下の基準に基づき生分解性の評価を実施した。

[評価基準]

○ : 6 ヶ月間で生分解度 6 0 % 以上

× : 6 ヶ月間で生分解度 6 0 % 未満

【 0 1 2 8 】

< 揮発成分量 >

発泡シートを 5 m m 角に裁断したものを試料とし、この試料の 1 質量部に 2 - プロパノール 2 質量部を加え、超音波で 3 0 分間分散させた後、冷蔵庫 (5) にて 1 日以上保存し、揮発成分の 2 - プロパノール抽出液を得た。前記揮発成分の 2 - プロパノール抽出液をガスクロマトグラフィ (G C - 1 4 A、株式会社島津製作所製) を用いて下記条件で分析し、発泡シート中の揮発成分を定量した。測定条件は以下の通りである。

【 0 1 2 9 】

[測定条件]

・装置 : 島津 G C - 1 4 A

・カラム : C B P 2 0 - M 5 0 - 0 . 2 5

・検出器 : F I D

・注入量 : 1 μ L ~ 5 μ L

・キャリアガス : H e 2 . 5 k g / c m ²

・水素流量 : 0 . 6 k g / c m ²

・空気流量 : 0 . 5 k g / c m ²

10

20

30

40

50

- ・チャートスピード：5 mm / min
- ・感度：Range 101 x Atten 20
- ・カラム温度：40
- ・Injection Temp：150

【0130】

揮発分量を上記の方法で測定し、以下の基準で評価した。

[評価基準]

○：検出下限以下（揮発成分を実質含まない）

×：検出された揮発成分が存在する

【0131】

【表2-1】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
発泡シートNo.	1	2	3	4	5	6	7
マスターバッチNo.	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6	MB7
発泡核材:シリカ(アエロジル社製、R972)の含有量(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
発泡剤	CO ₂						
マスターバッチ中の架橋剤の量(質量%)	10	10	10	5	10	10	1
架橋剤の含有量(質量%) *1	1	1	1	1	1	1	1
かさ密度(g/cm ³)	0.042	0.051	0.080	0.189	0.172	0.079	0.061
発泡倍率の評価	◎	◎	○	△	△	○	◎
均一性評価	○	○	○	△	△	△	○
生分解性評価	○	○	○	○	○	○	×
揮発分量の評価	○	○	○	○	○	○	○

* 1：発泡シート中の有機成分（樹脂 + 架橋剤）を100質量%とした時の架橋剤の含有量（質量%）

【0132】

【表2-2】

	実施例16	実施例17	実施例18	比較例4	比較例5	比較例6
発泡シートNo.	8	9	10	11	12	13
マスターバッチNo.	MB8	MB1	MB1	MB9	MB10	MB11
発泡核材:シリカ(アエロジル社製、R972)の含有量(質量部)	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5
発泡剤	CO ₂	ブタン	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
マスターバッチ中の架橋剤の量(質量%)	15	10	10	0	10	0.25
架橋剤の含有量(質量%) *1	1	1	1	1	1	1
かさ密度(g/cm ³)	0.049	0.051	0.071	0.124	0.321	0.168
発泡倍率の評価	◎	◎	○	○	×	△
均一性評価	○	○	○	×	×	×
生分解性評価	○	○	○	○	○	○
揮発分量の評価	○	×ブタン検出	○	○	○	○

* 1：発泡シート中の有機成分（樹脂 + 架橋剤）を100質量%とした時の架橋剤の含有量（質量%）

【 0 1 3 3 】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

< 1 > 脂肪族ポリエステル樹脂及び架橋剤を含有し、ゲル分率が 5 % 未満であり、

200 で 10 分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて 50,000 以上増加することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。

< 2 > 200 で 10 分間溶融した後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量が、溶融前の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量平均分子量に比べて 100,000 以上増加する、前記< 1 >に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。 10

< 3 > 前記架橋剤が、エポキシ化合物及びイソシアネート化合物から選択される少なくとも 1 種である、前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。

< 4 > 前記架橋剤がエポキシ化合物である、前記< 3 >に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。

< 5 > 溶融後の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の見かけ上のエポキシ当量が 30,000 g / mol 以下である、前記< 4 >に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。

< 6 > 前記脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸を含む、前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。

< 7 > 前記ポリ乳酸の含有量が 90 質量%以上である、前記< 6 >に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。 20

< 8 > 脂肪族ポリエステル樹脂の発泡シートのマスターバッチとして使用される、前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。

< 9 > 前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を発泡させて得られることを特徴とする発泡シートである。

< 10 > 前記< 9 >に記載の発泡シートを製造する方法であって、

圧縮性流体の存在下において、脂肪族ポリエステル樹脂と架橋剤を前記脂肪族ポリエステル樹脂の融点より低い温度で混練して脂肪族ポリエステル樹脂組成物を得る混練工程と

、前記脂肪族ポリエステル樹脂組成物から圧縮性流体を除去するときに前記脂肪族ポリエステル樹脂組成物を発泡させる発泡工程と、 30

を含むことを特徴とする発泡シートの製造方法である。

< 11 > 前記圧縮性流体が二酸化炭素である、前記< 10 >に記載の発泡シートの製造方法である。

< 12 > 前記< 9 >に記載の発泡シートを含むことを特徴とする製造物である。

< 13 > 食品容器及び緩衝シートのいずれかである、前記< 12 >に記載の製造物である。

【 0 1 3 4 】

前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物、前記< 9 >に記載の発泡シート、前記< 10 >から< 11 >のいずれかに記載の発泡シートの製造方法、及び前記< 12 >から< 13 >のいずれかに記載の製造物によると、従来における諸問題を解決し、本発明の目的を達成することができる。 40

【 符号の説明 】

【 0 1 3 5 】

- 1 第一の供給部
- 2 第二の供給部
- 3 圧縮性流体供給部
- 4 発泡シート
- 100 連続式混練装置
- 110 連続式発泡シート化装置

【先行技術文献】

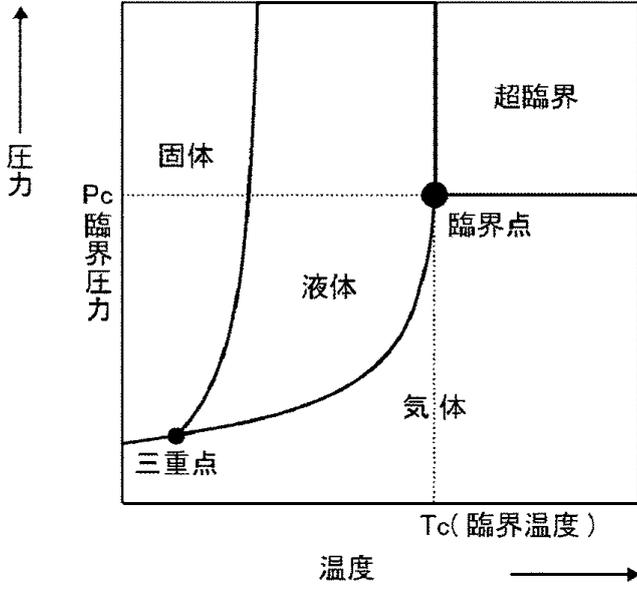
【特許文献】

【0136】

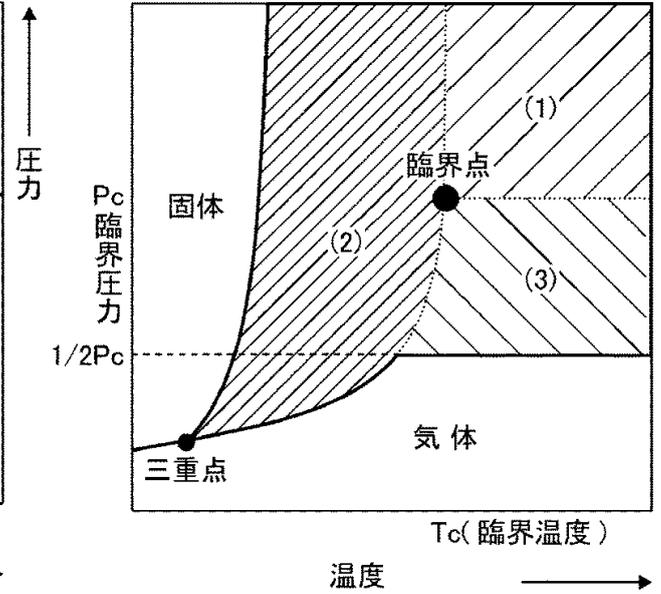
【特許文献1】特開2020-180252号公報

【図面】

【図1】



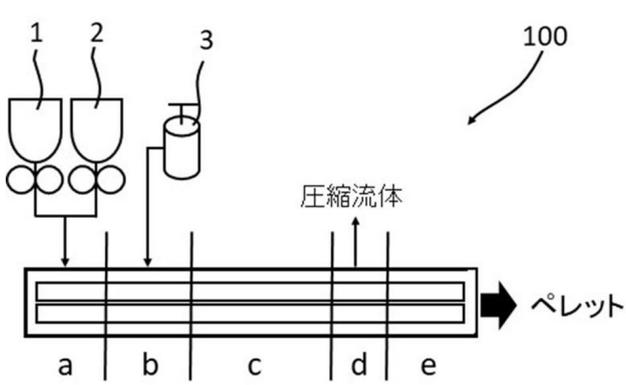
【図2】



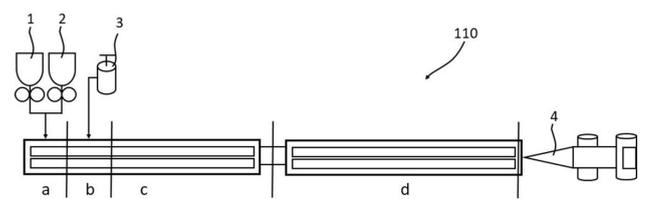
10

20

【図3】



【図4】



30

40

50

【 図 5 】



原料：脂肪族ポリエステル樹脂、フィラー、架橋剤含有マスターバッチ

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 小川 哲

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム (参考) 4F070 AA47 AB22 AC45 AC66 AE08 FA03 FB04 FB06 FC04
 4F074 AA68 AB01 BA32 BB10 BC12 CA22 CC06X DA02 DA33 DA34
 4J002 CD192 CF031 CF181 CF191 DE017 ER006 FD142 FD146 FD200 FD327
 GC00 GG00