

(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
2011年11月24日(24.11.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/145391 A1

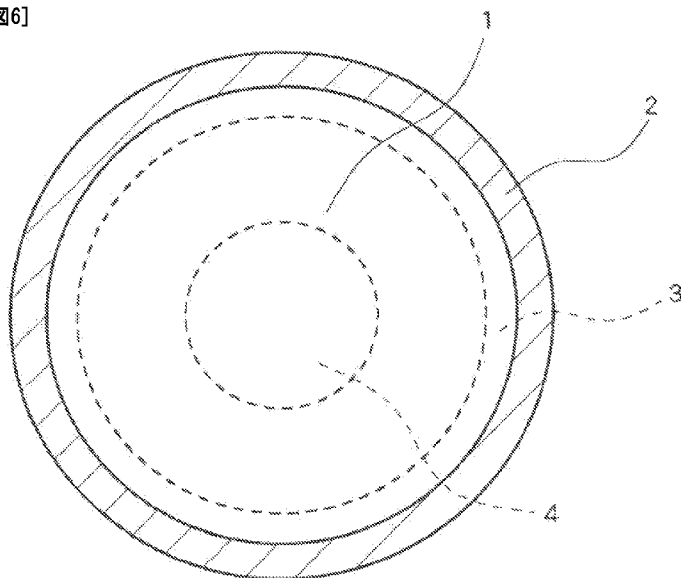
- (51) 国際特許分類: C08J 9/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057104
- (22) 国際出願日: 2011年3月24日(24.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-113951 2010年5月18日(18.05.2010) JP
特願 2010-164749 2010年7月22日(22.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ジェイエスピー(JSP CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 篠原 充 (SHINOHARA Mitsuru) [JP/JP]; 〒5100881 三重県四日市市大字六呂見653-2 株式会社ジェイエスピー四日市研究所内 Mie (JP). 及川政春(OIKAWA Masaharu) [JP/JP]; 〒5100881 三重
- (74) 代理人: 廣澤 邦則(HIROSAWA Kuninori); 〒1510053 東京都渋谷区代々木1丁目37番18号 秋元ビル202号 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

[続葉有]

(54) Title: EXPANDED PARTICLES OF POLYLACTIC ACID-BASED RESIN, AND MOLDINGS OF THE EXPANDED PARTICLES

(54) 発明の名称: ポリ乳酸系樹脂発泡粒子および該発泡粒子成形体

[図6]



(57) Abstract: Provided are expanded particles of a polylactic acid-based resin which are suitable for in-mold molding. The expanded particles can stably form moldings wherein the particles are excellently fusion-bonded to each other independently of the shape of the moldings. Expanded particles which comprises a polylactic acid-based resin as the base resin, characterized by satisfying relationships (1) and (2): (Br:endo) > 25 ... (1) (Br:endo) > (Br:endo) ≥ 0 ... (2) [wherein (Br:endo) is the amount of heat [J/g] which is absorbed in the whole particle; (Br:endo) is the amount of heat [J/g] which is absorbed in the surface of the particle; and (Br:endo) is the amount of heat [J/g] which is absorbed in the core of the particle, each being determined under specific conditions [1] according to the heat-flux differential scanning calorimetry stipulated in JIS K7122 (1987)].

(57) 要約: 本発明は、発泡粒子成形体の目的形状に制限されずに発泡粒子相互の融着性に優れた発泡粒子成形体が安定して製造することができ

る型内成形に好適なポリ乳酸系樹脂発泡粒子を提供することを課題とするものである。本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子は、ポリ乳酸系樹脂を基材樹脂とする発泡粒子であって、JIS K7122 (1987年)に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して特定の条件1にて求められる該発泡粒子全体の吸熱量 (Br:endo) [J/g]、該発泡粒子表層部の吸熱量 (Br:endo) [J/g] 及び該発泡粒子中心部の吸熱量 (Br:endo) [J/g] が下記(1)式及び(2)式を満足することを特徴とする。(Br:endo) > 25 ... (1) (Br:endo) > (Br:endo) ≥ 0 ... (2)

WO 2011/145391 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：ポリ乳酸系樹脂発泡粒子および該発泡粒子成形体 技術分野

[0001] 本発明は、型内成形に好適なポリ乳酸系樹脂発泡粒子および該発泡粒子の型内成形体に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境に対する意識が高まっており、従来の石油資源を原料とする汎用樹脂に代わる、カーボンニュートラルな材料としてポリ乳酸系樹脂が注目されている。ポリ乳酸系樹脂は、とうもろこし等の植物を出発原料として作られるものであり、カーボンニュートラルの観点から環境低負荷型の熱可塑性樹脂である。かかるポリ乳酸系樹脂は、環境に優しい植物由来の発泡用汎用樹脂として用いられることが期待されており、ポリ乳酸系樹脂を原料とする発泡体の研究が行われている。其中でも、ポリ乳酸系樹脂発泡粒子成形体は、従来のポリスチレン樹脂発泡粒子成形体やポリオレフィン樹脂発泡粒子成形体と同様に形状的な制約を受けずに所望の形状の発泡体を型内成形により得ることができ、軽量性、緩衝性、断熱性などの目的に応じた物性設計も容易にできる可能性を有するものとして特に有望であり、特許文献1～7に記載の発明がなされている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2000-136261号公報
特許文献2：特開2004-83890号公報
特許文献3：特開2006-282750号公報
特許文献4：特開2006-282753号公報
特許文献5：特開2009-62502号公報
特許文献6：特開2007-100025号公報
特許文献7：国際公開公報WO2008/123367

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1には、結晶化度が0～20%の範囲となるような温度範囲で、*n*-ペンタン等の揮発型発泡剤を含浸させた、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル発泡性樹脂粒子が開示されている。しかし、特許文献1に記載のポリ乳酸系樹脂から得られる発泡粒子成形体は発泡性樹脂粒子を金型内に充填し熱風により該樹脂粒子を発泡させると同時に粒子同士を相互に融着せしめたものであるため、成形体の部分間の密度ばらつきが比較的大きく、発泡粒子同士の融着性、寸法安定性が不十分で、機械的物性も不十分であるという問題点を有するものであった。

[0005] 特許文献2には、乳酸成分単位を50モル%以上含み、熱流束示差走査熱量測定における吸熱量と発熱量との差が0 J/g以上30 J/g未満であり、且つ吸熱量が15 J/g以上の未だ結晶化が十分に進んでいない状態のポリ乳酸系樹脂からなる発泡粒子が開示されている。しかし、特許文献2に記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子は、型内成形時の発泡粒子相互の融着性、二次発泡性の点で改良が認められるものであったが、複雑な形状の発泡粒子成形体を得ようとする、発泡粒子相互の融着が不十分となる場合があり、厚みが大きい成形体を得ようとする、成形体の中心部の発泡粒子相互の融着が不十分となる場合があるなど、融着性の点で改善すべき余地を残すものであった。

[0006] 特許文献3、特許文献4にはポリ乳酸系樹脂粒子に特定の熱融着性改良剤を含有させることによって、該改良剤を含有していないものと比較して低い成形温度での加熱による型内成形が可能なポリ乳酸系樹脂発泡粒子が開示されている。しかし、特許文献3、特許文献4に記載の発泡粒子も、特許文献2に記載の発泡粒子と同様に複雑な形状や厚みが大きい発泡粒子成形体を得ようとする場合の発泡粒子相互の融着性の点で改善すべき余地を残すものであった。

[0007] 特許文献5には、熱処理後の特定の吸熱量（*Rend o*）が特定範囲にあ

り、熱処理前の吸熱量（ $B_{end o} : J/g$ ）と発熱量（ $B_{ex o} : J/g$ ）とが特定の関係を有し、発泡粒子表層部における熱処理前の発熱量（ $B_s : J/g$ ）と中央部の発熱量（ $B_c : J/g$ ）とが特定の関係を有しているポリ乳酸系樹脂発泡粒子が開示されている。このものは、発泡粒子の結晶化が全体的には進んでいない状態のものであって、且つ発泡粒子の中央部よりも表層部の結晶化が進んでいない状態の発泡粒子であり、発泡粒子相互の融着性に優れ、大きい厚みを有する成形体や複雑な形状を有する成形体が製造可能なものである。しかし、発泡粒子相互の融着性を良くするために、発泡粒子の結晶化度を上記の通り制御する必要があり、そのためには厳密な温度管理などが必要であり、生産性において課題を有するものであった。例えば、樹脂粒子製造時に急冷して、結晶化度の非常に低い樹脂粒子を得ることは比較的容易であるが、発泡剤を含浸する工程、また発泡剤を含んだ樹脂粒子を加熱して発泡する工程で、厳密な温度や時間の管理を行わないと得られる発泡粒子の発泡倍率や熱特性の再現性が乏しくなってしまう、安定して融着性の良好な発泡粒子成形体が得られなくなり、発泡粒子成形体の生産性の点で更なる改良が望まれるものであった。

[0008] また、押出發泡体を製造し、これを切断して得られる発泡粒子が特許文献6に開示されている。このものは、型内成形により耐熱性や機械的強度に優れるポリ乳酸系樹脂発泡体を得ることはできる。しかし、耐熱性を向上させるために、比較的結晶性の高いポリ乳酸系樹脂を用いなければならないことから、発泡粒子を構成するポリ乳酸樹脂の結晶化度が高くなりやすいので、融着性の良好な発泡粒子成形体が安定して得られないという問題を有している。

[0009] 特許文献7には、発泡剤を含有するポリ乳酸系樹脂を押出機からノズル金型を通して押出し、押出物を発泡させながら回転刃によって切断して、ポリ乳酸系樹脂発泡粒子を製造し、該発泡粒子を切断応力によって飛散させて、ノズル金型の前方に配設した冷却部材に衝突させて冷却するポリ乳酸系樹脂発泡粒子の製造方法が開示されている。この方法によれば、型内成形性の良

好な発泡粒子を得るために押出發泡直後の急冷操作が欠かせないが、該急冷操作のため発泡倍率の高い発泡粒子を得ることが難しいという問題を有している。

[0010] 本発明は、発泡粒子成形体の目的形状に制限されずに発泡粒子相互の融着性に優れたポリ乳酸系樹脂発泡粒子成形体を安定して製造することができる型内成形に好適なポリ乳酸系樹脂発泡粒子を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明によれば、以下に示すポリ乳酸系樹脂発泡粒子が提供される。

[1] ポリ乳酸系樹脂を基材樹脂とする発泡粒子であって、JIS K7122 (1987年)に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して下記の条件1にて求められる該発泡粒子全体の吸熱量 ($B_{r:endo}$) [J/g]、該発泡粒子表層部の吸熱量 ($B_{rs:endo}$) [J/g] 及び該発泡粒子中心部の吸熱量 ($B_{rc:endo}$) [J/g] が下記(1)式及び(2)式を満足することを特徴とするポリ乳酸系樹脂発泡粒子。

$$(B_{r:endo}) > 25 \quad \dots (1)$$

$$(B_{rc:endo}) > (B_{rs:endo}) \geq 0 \quad \dots (2)$$

条件1

[測定試料の調整]

(発泡粒子表層部の吸熱量測定試料)

発泡粒子の表面を含む表層部分を切削処理して表層部分を集めて試験片とする。なお、切削処理にあたっては1個の発泡粒子の表面全面から、切削処理前の発泡粒子の粒子重量の $1/6 \sim 1/4$ の重量の測定試料を採取することとする。

(発泡粒子中心部の吸熱量測定試料)

発泡粒子の表面全面を切削除去し、切削処理前の発泡粒子の粒子重量の1

／5～1／3の重量となる発泡粒子残部を測定試料として採取することとする。

[吸熱量の測定]

それぞれの吸熱量、(Br:endo)、(Brs:endo)、または(Brc:endo)の測定値は、ポリ乳酸系樹脂発泡粒子、該発泡粒子の表層部から採取された測定試料または該発泡粒子の中心部から採取された測定試料1～4mgをJIS K7122(1987年)に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して、融解ピーク終了温度より30℃高い温度まで加熱溶解させ、その温度に10分間保った後、冷却速度2℃/minにて110℃まで冷却し、その温度に120分間保った後、冷却速度2℃/minにて40℃まで冷却する熱処理後、再度、加熱速度2℃/minにて融解ピーク終了時よりも30℃高い温度まで加熱溶解させる際に得られるDSC曲線に基づいて求められる値とする。

[2] JIS K7122(1987年)に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して下記の条件2にて求められる前記発泡粒子中心部の吸熱量(Bfc:endo)[J/g]と発熱量(Bfc:exo)[J/g]とが下記(3)式を満足することを特徴とする前記[1]に記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子。

$$40 > [(Bfc:endo) - (Bfc:exo)] > 10$$

・・・(3)

条件2

[吸熱量および発熱量の測定]

吸熱量(Bfc:endo)および発熱量(Bfc:exo)の測定は、前記条件1の発泡粒子中心部の吸熱量測定試料の調整方法により、発泡粒子の中心部から採取された測定試料1～4mgをJIS K7122(1987年)に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して、加熱速度2

°C/minにて23°Cから融解ピーク終了時よりも30°C高い温度まで加熱溶融させる際に得られるDSC曲線に基づいて求められる値とする。

[3] ポリ乳酸系樹脂発泡粒子の見かけ密度が25~400 g/Lであることを特徴とする前記[1]又は[2]に記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子。

[4] ポリ乳酸系樹脂発泡粒子の平均気泡径が30~500 μmであることを特徴とする前記[1]~[3]のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子。

[5] 発泡粒子が、ポリ乳酸系樹脂により構成される芯層と、該芯層に対して表面側に位置しポリ乳酸系樹脂により構成される外層とからなり、前記芯層を構成するポリ乳酸系樹脂の軟化点(A) [°C]と前記外層を構成するポリ乳酸系樹脂の軟化点(B) [°C]との差[(A)-(B)]が0°Cを超え105°C以下であることを特徴とする前記[1]~[4]のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子。

[6] 前記[1]~[5]のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子が一体的に融着してなる嵩密度15~300 g/Lのポリ乳酸系樹脂発泡粒子成形体。

発明の効果

[0012] 本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子は、発泡粒子全体が特定の吸熱量(Br:endo) [J/g]を有すること、該発泡粒子表層部の吸熱量(Brs:endo) [J/g]と該発泡粒子中心部の吸熱量(Brc:endo) [J/g]とが特定の関係を満足することにより、発泡粒子の基材樹脂の結晶化管理が容易なものとなっており、広い温度範囲の型内成形条件において、融着性に優れるポリ乳酸系樹脂発泡粒子成形体を得られる。また、本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子を用いるとことにより、厚みの大きな発泡粒子成形体や複雑な形状の発泡粒子成形体を得ることができる。

更に、本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子においては、発泡粒子中心部の吸熱量(Bfc:endo) [J/g]と発熱量(Bfc:exo) [J/g]とが特定の関係を満たすことにより、特に型内成形時の二次発泡性と耐収

縮性が良好な発泡粒子となり、型内成形時の温度調整が容易で、得られる発泡粒子成形体の収縮率が小さなものになる。

更に、本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子においては、ポリ乳酸系樹脂により構成される芯層と、該芯層に対して表面側に位置しポリ乳酸系樹脂により構成される外層とからなり、前記芯層を構成するポリ乳酸系樹脂の軟化点（A）〔°C〕と前記外層を構成するポリ乳酸系樹脂の軟化点（B）〔°C〕との差〔（A）－（B）〕が0°Cを超え105°C以下であることにより、上記の吸熱量（Br:endo, Brs:endo, Brc:endo）等が的確に調整されたものとなる。

また、本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子成形体は、外観良好で発泡粒子相互の融着性にも優れるものであるため、基材樹脂の有する物性と十分な発泡に伴う物性向上効果を十分に発現することができる優れたものである。また、熱処理（ヒートセット）により十分に結晶化度が高められた本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子成形体は、上記物性向上効果と相俟って常温使用時の機械的物性において更に優れるものとなる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 図1は、熱流束示差走査熱量計により求められる測定試料の吸熱量（Br:endo）を示すDSC曲線の例示である。

[図2] 図2は、熱流束示差走査熱量計により求められる測定試料の吸熱量（Br:endo）を示すDSC曲線の例示である。

[図3] 図3は、熱流束示差走査熱量計により求められる測定試料の発熱量（Bfc:exo）及び吸熱量（Bfc:endo）を示すDSC曲線の例示である。

[図4] 図4は、熱流束示差走査熱量計により求められる測定試料の発熱量（Bfc:exo）及び吸熱量（Bfc:endo）を示すDSC曲線の例示である。

[図5] 図5は、熱流束示差走査熱量計により求められる測定試料の発熱量（Bfc:exo）及び吸熱量（Bfc:endo）を示すDSC曲線の例示で

ある。

[図6] 図6は、芯層と外層とを有する発泡粒子における、発泡粒子表層部と発泡粒子中心部との関係を示す図面である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子について詳細に説明する。

本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子（以下、単に「発泡粒子」ともいう。）を構成する基材樹脂は、ポリ乳酸系樹脂である。該ポリ乳酸系樹脂は、ポリ乳酸、或いはポリ乳酸と他の樹脂との混合物からなる。なお、該ポリ乳酸は、乳酸に由来する成分単位を50モル%以上含むポリマーであることが好ましい。該ポリ乳酸としては、例えば（a）乳酸の重合体、（b）乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー、（c）乳酸と脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸とのコポリマー、（d）乳酸と脂肪族多価カルボン酸とのコポリマー、（e）乳酸と脂肪族多価アルコールとのコポリマー、（f）これら（a）～（e）の何れかの組合せによる混合物等が包含される。また、該ポリ乳酸には、ステレオコンプレックスポリ乳酸、ステレオブロックポリ乳酸と呼ばれるものも包含される。なお、乳酸の具体例としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの環状2量体であるL-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド又はそれらの混合物が挙げられる。

[0015] 上記（b）における他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシヘプタン酸等が挙げられる。また、上記（c）及び（e）における脂肪族多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット等が挙げられる。また、上記（c）及び（d）における脂肪族多価カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水コハク酸、無水アジピン酸、トリメシン酸、プロパントリカルボン酸、ピロメリット酸、無水ピロメ

リット酸等が挙げられる。

[0016] 本発明で用いられるポリ乳酸の製造方法の具体例としては、例えば、乳酸又は乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法（例えば、米国特許第5310865号に示されている製造方法）、乳酸の環状二量体（ラクチド）を重合する開環重合法（例えば、米国特許2758987号に開示されている製造方法）、乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状二量体、例えば、ラクチドやグリコリドと ϵ -カプロラク톤を、触媒の存在下、重合する開環重合法（例えば、米国特許4057537号に開示されている製造方法）、乳酸と脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸の混合物を、直接脱水重縮合する方法（例えば、米国特許第5428126号に開示されている製造方法）、乳酸と脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸とポリマーを、有機溶媒存在下に縮合する方法（例えば、欧州特許公報第0712880 A2号に開示されている製造方法）、乳酸重合体を触媒の存在下、脱水重縮合反応を行うことによりポリエステル重合体を製造するに際し、少なくとも一部の工程で、固相重合を行う方法、等を挙げることができるが、その製造方法は、特に限定されない。また、少量のグリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合させても良く、又ポリイソシアネート化合物等のような結合剤（高分子鎖延長剤）を用いて分子量を上げてよい。また、ペンタエリスリット等の多価脂肪族アルコールに代表される分岐化剤にて分岐化させたものであってもよい。

[0017] また、本発明で用いられるポリ乳酸は、分子鎖末端が封鎖されていることが好ましい。これにより、ポリ乳酸系樹脂発泡粒子の製造過程での加水分解をより確実に抑制することができ、型内成形に耐えうる前記ポリ乳酸系樹脂発泡粒子が得られやすくなる。更には型内成形により得られるポリ乳酸系樹脂発泡粒子成形体（以下、単に発泡粒子成形体ともいう。）の耐久性が向上する。

[0018] 上記末端封鎖剤としては、例えばカルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、イソシアネート化合物、エポキシ化合物等を用いることができる。これらの中でも、カルボジイミド化合物が好ましい。

具体的には、ビス（ジプロピルフェニル）カルボジイミド（例えば、ラインケミー社製 S t a b a x o l 1-LF）などの芳香族モノカルボジイミド、芳香族ポリカルボジイミド（例えば、ラインケミー社製 S t a b a x o l P、ラインケミー社製 S t a b a x o l P400 など）、ポリ（4-4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド）などの脂肪族ポリカルボジイミド（例えば日清紡ケミカル（株）製カルボジライト LA-1）などが挙げられる。

これらの末端封鎖剤は単独で使用しても良く、あるいは2種以上を組み合わせ使用しても良い。

また、末端封鎖剤の含有量は、ポリ乳酸100重量部あたりに0.1~5重量部が好ましく、0.5~3重量部がより好ましい。

[0019] このように、本発明で用いられるポリ乳酸は、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、及びイソシアネート化合物から選ばれる1種以上の改質剤にて改質された変性ポリ乳酸系樹脂であることが好ましく、カルボジイミド化合物にて改質された変性ポリ乳酸であることがより好ましい。

[0020] また、本発明の発泡粒子を構成する基材樹脂には、本発明の目的、効果を阻害しない範囲において上記の通り他の樹脂を混合することができる。なおこの場合、本発明における前記吸熱量や発熱量の構成要件は、他の樹脂を混合することにより値が変動するため、ポリ乳酸と他の樹脂との混合樹脂を基材樹脂とする場合の本発明における前記吸熱量や発熱量の構成要件に関しては、混合樹脂からなる基材樹脂ではなく、基材樹脂を構成しているポリ乳酸と他の樹脂の内、ポリ乳酸のみが本発明における前記吸熱量や発熱量の構成要件を満足していればよい。ポリ乳酸と他の樹脂との混合樹脂中にはポリ乳酸が50重量%以上含まれることが好ましく、より好ましくは70重量%以上、更に好ましくは90重量%以上である。

[0021] なお、ポリ乳酸と混合できる他の樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられ、中でも脂肪族エステル成分単位を少なくとも35モル%含む生分解性脂肪族ポリエステル系樹脂が好ましい。この場合の脂肪族ポリエステル系樹脂としては、上記ポリ乳酸系樹脂以外のヒドロキシ酸重縮合物、ポリカプロラクトン等のラクトンの開環重合体、及びポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）等の脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸との重縮合物等が挙げられる。

[0022] また、発泡粒子は前記基材樹脂に、例えば、黒、灰色、茶色、青色、緑色等の着色顔料又は染料を添加するなど従来公知の着色法にて着色された発泡粒子及び発泡粒子成形体を得ることができる。具体例として、本発明の発泡粒子を後述する分散媒放出発泡方法により製造する場合には、耐圧密閉容器内に、ポリ乳酸系樹脂粒子、分散媒、発泡剤を仕込む際に着色顔料又は染料を同時に添加することにより、着色されたポリ乳酸系樹脂発泡粒子、更に発泡粒子成形体を得ることも可能である。

着色剤としては、有機系、無機系の顔料、染料などが挙げられる。このような、顔料及び染料としては、公知のものを用いることができる。

[0023] また、本発明の発泡粒子に配合することのできる添加剤としては、上記着色剤の他にも、難燃剤、帯電防止剤、耐候剤、導電性付与剤等が挙げられる。なお、廃棄やリサイクルを想定すると、前記添加剤を高濃度で配合することは好ましくない。

[0024] また、基材樹脂に着色顔料、染料等の添加剤を直接添加する場合には、添加剤をそのまま基材樹脂に練り込むこともできるが、通常は分散性等を考慮して添加剤のマスターバッチを作製し、それと基材樹脂とを混練することが好ましい。

上記添加剤は、添加剤の種類によっても異なるが、通常、基材樹脂100重量部に対して0.001~20重量部、更に0.01~5重量部とするこ

とが好ましい。

[0025] 次に、本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子はポリ乳酸系樹脂を基材樹脂とすると共に、発泡粒子全体が特定の吸熱量 ($Br : endo$) を有すること、発泡粒子表層部の吸熱量 ($Brs : endo$) と発泡粒子中心部の吸熱量 ($Brc : endo$) とが特定の関係を有することについて詳しく説明する。

[0026] 本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子においては、熱流束示差走査熱量測定法により下記条件 1 で求められる、熱処理後の発泡粒子全体の吸熱量 ($Br : endo$) [J/g] が下記 (1) 式を満足することを要する。

$$(Br : endo) > 25 \quad \dots (1)$$

上記 (1) 式において、($Br : endo$) が $25 [J/g]$ 超であることは、発泡粒子を構成しているポリ乳酸の結晶化が充分に進む条件にて熱処理した場合、該ポリ乳酸による発泡粒子の結晶成分の量が多い状態になることを意味している。すなわち、充分な熱処理により発泡粒子を構成しているポリ乳酸の結晶化度を高めることにより、結晶化度の高められた発泡粒子成形体を得ることができることを意味する。したがって、最終的に得られる発泡粒子成形体の機械的強度、高温時の圧縮強さ等の耐熱性が高められることが期待できる。このような観点から、($Br : endo$) は、 $30 J/g$ 以上、更に $35 J/g$ 以上であることが好ましい。また、($Br : endo$) の上限は、概ね $70 J/g$ 、更に $60 J/g$ である。

[0027] 更に、本発明発泡粒子においては、熱処理後の発泡粒子表層部の吸熱量 ($Brs : endo$) [J/g] と熱処理後の発泡粒子中心部の吸熱量 ($Brc : endo$) [J/g] との関係が下記 (2) 式を満足することを要する。

$$(Brc : endo) > (Brs : endo) \geq 0 \quad \dots (2)$$

[0028] 前記 (2) 式の関係が満たされるということは、発泡粒子表層部および発泡粒子中心部を構成しているポリ乳酸の結晶化が充分に進む条件にて発泡粒子を熱処理した場合、発泡粒子の表層部を構成するポリ乳酸の結晶成分の量が、発泡粒子の中心部を構成するポリ乳酸の結晶成分の量より少ない状態に

なることを意味している。このことは、(2)式の関係を満たす発泡粒子は、十分な熱処理により発泡粒子中心部のポリ乳酸の結晶化度が高められるものであり、主に発泡粒子中心部のポリ乳酸の結晶化度が向上することにより、発泡粒子全体としては前記(1)式を満足することになるものであることを意味する。即ち、(2)式の関係を満たす発泡粒子は、熱処理により発泡粒子全体の耐熱性等を向上させることができるものである。

一方、発泡粒子表層部のポリ乳酸は、十分な熱処理によっても結晶化度が発泡粒子中心部より低いことから、(2)式の関係を満たす発泡粒子は、発泡粒子表面の軟化点が低いものである。したがって、該発泡粒子は、発泡粒子製造前後の熱履歴によらず型内成形時の発泡粒子相互の熱融着性において優れた融着性を発現できる発泡粒子である。かかる観点から、発泡粒子表面の融着性をより向上させるために、発泡粒子表層部の吸熱量 ($B_{rs:endo}$) は 35 J/g 以下 (0も含む) が好ましい。また、発泡粒子の中心部の耐熱性、機械的強度を向上させるために、発泡粒子中心部の吸熱量 ($B_{rc:endo}$) は 30 J/g 以上、更に 35 J/g 以上であることが好ましい。また、($B_{rc:endo}$) の上限は、概ね 70 J/g 、更に 60 J/g である。

また、($B_{rc:endo}$) と ($B_{rs:endo}$) とは、 3 J/g 以上の熱量差、更に 4 J/g 以上の熱量差を有することが好ましい。なお、前記(2)式を満足する範囲において、発泡粒子表層部を構成しているポリ乳酸は、非晶性ポリ乳酸でも非晶性ポリ乳酸と結晶性ポリ乳酸との混合樹脂であってもよい。

[0029] また、($B_{rc:endo}$) と ($B_{rs:endo}$) の値は大きく異なっていることが上記の融着性等の理由から好ましいが、実際にはさほど大きく異なっていない。その理由としては、例えば、発泡粒子を得るためのポリ乳酸系樹脂粒子を、後述する特定の軟化点差を有する芯層と該芯層に対して表面側に位置する外層とにより調整するような場合、該外層のみからなる部分を発泡粒子の表層部として採取して ($B_{rs:endo}$) を測定することが

、測定試料の発泡粒子からの切り出しの関係から困難であることが考えられる。そのため、実際の (B r s : e n d o) の測定試料として、該芯層の一部を含む外層からなる発泡粒子表層部を用いることになるので、(B r s : e n d o) の値が (B r c : e n d o) の値に近くなってしまう。

[0030] 本明細書において、発泡粒子全体の吸熱量 (B r : e n d o) [J/g]、発泡粒子表層部の吸熱量 (B r s : e n d o) [J/g] 及び該発泡粒子中心部の吸熱量 (B r c : e n d o) [J/g] は、J I S K 7 1 2 2 (1 9 8 7 年) に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して下記の条件 1 にて求められる測定値である。

[0031] 条件 1

[測定試料の調整]

(発泡粒子全体の吸熱量測定試料)

発泡粒子を基本的には切断することなく測定試料とすることとする。

(発泡粒子表層部の吸熱量測定試料)

発泡粒子の表面を含む表層部分を切削処理して表層部分を集めて測定試料とする。なお、切削処理にあたっては 1 個の発泡粒子の表面全面から切削処理前の発泡粒子の粒子重量の $1/6 \sim 1/4$ の重量の測定試料を採取することとする。具体的には、表層部分をカッターナイフ、マイクローム等を用いて切削処理を行い、該表層部分を集めて測定に供すればよい。但し、この際の留意点としては、1 個の発泡粒子の該表層部分全面を必ず切除し、且つ 1 個の発泡粒子から切除した該表層部分の重量が切削処理前の発泡粒子の粒子重量の $6/10 \sim 4/10$ の範囲内となるようにする。

(発泡粒子中心部の吸熱量測定試料)

発泡粒子の表面全面を切削除去し、切削処理前の発泡粒子の粒子重量の $1/5 \sim 1/3$ の重量となる発泡粒子残部を測定試料として採取することとする。具体的には、発泡粒子の表面を含まない内部の発泡層を切り出すことを目的にカッターナイフ等で切削処理を行い、該発泡粒子中心部を測定に供すればよい。但し、この際の留意点としては、1 個の発泡粒子の表面全面を必

ず切除し、且つ発泡粒子の中心とできる限り同じ中心をもつように切削処理前の発泡粒子の粒子重量の5分の1～3分の1の範囲内で発泡粒子中心部を切り出す。この際、切り出された測定試料は、切削処理前の発泡粒子の形状とできる限り相似の関係にあるようにする。

[0032] [吸熱量の測定]

それぞれの吸熱量、(Br:endo)、(Brs:endo)、または(Brc:endo)の測定値は、ポリ乳酸系樹脂発泡粒子、該発泡粒子の表層部から採取された試験片または該発泡粒子の中心部から採取された測定試料1～4mgをJIS K7122(1987年)に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して、融解ピーク終了温度より30℃高い温度まで加熱溶融させ、その温度に10分間保った後、冷却速度2℃/minにて110℃まで冷却し、その温度に120分間保った後、冷却速度2℃/minにて40℃まで冷却する熱処理後、再度、加熱速度2℃/minにて融解ピーク終了時よりも30℃高い温度まで加熱溶融させる際に得られるDSC曲線(以下、2回目のDSC曲線ともいう。)に基づいて求められる値とする。なお、(Brs:endo)、(Brc:endo)の測定試料採取にあたり、1個の発泡粒子から得られる測定試料が1～4mgに満たない場合には上記測定試料採取操作を複数個の発泡粒子に対して行い1～4mgの範囲内で測定試料を調整する必要がある。また、(Br:endo)の測定試料採取にあたり、1粒の発泡粒子の重量が4mgを超える場合には発泡粒子を2等分するなど同形状に等分して1～4mgの範囲内で測定試料を調整する必要がある。

[0033] したがって、本発明において、前記(Br:endo)、(Brs:endo)及び(Brc:endo)は、下記の通り採取された試料について、測定され、かつ定義される。

(a) 無作為に選ばれた一つの発泡粒子の表面部分を切削収集して第1試験試料得る。この切削収集は発泡粒子の外周表面が全て除かれ、かつ第1試験試料の重量が切削前の発泡粒子の重量の1/6～1/4となるよう行う；

(b) 収集した第1試験試料の重量が1mgに満たない場合は、合計1~4mgの第1試験試料が得られるまで、無作為に選ばれた一つ以上の更なる発泡粒子について上記(a)の手順を繰り返す；

(c) 無作為に選ばれた他の発泡粒子の表面部分を切除して第2試験試料を残す。この切除は発泡粒子の外周表面が全て切削され、第2試験試料の重量が切除前の発泡粒子の重量の $1/5 \sim 1/3$ となるよう行う；

(d) 得られた第2試験試料の重量が1mgに満たない場合は、合計1~4mgの第2試験試料が得られるまで、無作為に選ばれた一つ以上の更なる発泡粒子について上記(c)の手順を繰り返す；

(e) さらに一つの発泡粒子を無作為に選び第3試験試料得る；

(f) 第1試験試料1~4mg、第2試験試料1~4mg、第3試験試料1~4mgのそれぞれについて、融解ピーク終了温度より30℃高い温度まで加熱溶融させ、その温度に10分間保った後、冷却速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて110℃まで冷却し、その温度に120分間保った後、冷却速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて40℃まで冷却する熱処理後、再度、加熱速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて融解ピーク終了時よりも30℃高い温度まで加熱溶融させる熱流束示差走査熱量測定をJIS K7122(1987年)に準拠して行い、DSC曲線を求める；および

(g) (Br:endo)は第1試験試料のDSC曲線における吸熱ピークの熱量であり、(Br:endo)は第2試験試料のDSC曲線における吸熱ピークの熱量であり、(Br:endo)は第3試験試料のDSC曲線における吸熱ピークの熱量である。

[0034] なお、吸熱量(Br:endo)は、図1に示すように、2回目のDSC曲線の吸熱ピークの低温側のベースラインから吸熱ピークが離れる点を点aとし、吸熱ピークが高温側のベースラインへ戻る点を点bとして、点aと点bとを結ぶ直線と、DSC曲線に囲まれる吸熱量を示す部分の面積から求められる値とする。また、ベースラインはできるだけ直線になるように装置を調節することとし、どうしても図2に示すようにベースラインが湾曲してし

まう場合には、吸熱ピークの低温側の湾曲したベースラインをその曲線の湾曲状態を維持して高温側へ延長する作図を行い、該湾曲した低温側のベースラインから吸熱ピークが離れる点を点 a、吸熱ピークの高温側の湾曲したベースラインをその曲線の湾曲状態を維持して低温側へ延長する作図を行い、該湾曲した高温側ベースラインへ吸熱ピークが戻る点を点 b とする。また、吸熱量 (Brs : endo)、吸熱量 (Brc : endo) も、2 回目の DSC 曲線から (Br : endo) と同様にベースラインを定めて点 a と点 b とを結ぶ直線と、DSC 曲線に囲まれる吸熱量を示す部分の面積から求められる。

- [0035] なお、上記吸熱量 (Br : endo)、(Brs : endo)、(Brc : endo) の測定において、測定試料の DSC 曲線の測定条件として、110°C での 120 分間の保持、2°C/min の冷却速度および 2°C/min の加熱速度を採用する理由は、ポリ乳酸系樹脂からなる測定試料の結晶化を極力進ませた状態での吸熱量 (Br : endo)、(Brs : endo)、(Brc : endo) を求めることを目的としている為である。
- [0036] 本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子は、発泡粒子全体が特定の吸熱量 (Br : endo) を有することにより、熱処理した発泡粒子の型内成形、或いは発泡粒子の型内成形後の発泡粒子成形体の熱処理にて、機械的強度や高温時の圧縮強さに優れる発泡粒子成形体を得られるものである。更に、該発泡粒子は、前記したように発泡粒子全体が特定の吸熱量 (Br : endo) の条件を満足するにもかかわらず、発泡粒子表層部の吸熱量 (Brs : endo) が、発泡粒子中心部の吸熱量 (Brc : endo) より低いものであることにより、発泡粒子の熱履歴によらず発泡粒子表面の軟化温度を低く保つことができるものであり、型内成形時の融着性に優れた発泡粒子である。
- [0037] 本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子においては、熱流束示差走査熱量測定法により下記条件 2 で求められる、熱処理前の発泡粒子中心部の吸熱量 (Bfc : endo) [J/g] と発熱量 (Bfc : exo) [J/g] とが下記 (3) 式を満足することが好ましい。

$$40 > [(Bfc : endo) - (Bfc : exo)] > 10$$

. . . (3)

[0038] 条件 2

[測定試料の調整]

(発泡粒子中心部の吸熱量および発熱量測定試料)

前記条件 1 の発泡粒子中心部の吸熱量測定試料の調整方法と同様に発泡粒子の表面全面を切削除去し、切削処理前の発泡粒子の粒子重量の $1/5 \sim 1/3$ の重量となる発泡粒子残部を測定試料として採取することとする。

[吸熱量および発熱量の測定]

吸熱量 (Bfc : endo) および発熱量 (Bfc : exo) の測定は、発泡粒子の中心部から採取された測定試料 $1 \sim 4 \text{ mg}$ を J I S K 7 1 2 2 (1987年) に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して、加熱速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ にて 23°C から融解ピーク終了時よりも 30°C 高い温度まで加熱溶解させる際に得られる D S C 曲線 (以下、1 回目の D S C 曲線ともいう。) に基づいて求められる値とする。なお、1 個の発泡粒子から得られる測定試料が $1 \sim 4 \text{ mg}$ に満たない場合は上記測定試料採取操作を複数個の発泡粒子に対して行い $1 \sim 4 \text{ mg}$ の範囲内で測定試料を調整する必要がある。

[0039] したがって、本発明において、前記 (Bfc : endo) と (Bfc : exo) は下記の通り測定され、定義される。

(h) 無作為に選ばれた一つの発泡粒子の表面部分を切除して第 4 試験試料を残す。この切除は発泡粒子の外周表面が全て切削され、第 4 試験試料の重量が切除前の発泡粒子の重量の $1/5 \sim 1/3$ となるよう行う ;

(i) 得られた第 4 試験試料の重量が 1 mg に満たない場合は、合計 $1 \sim 4 \text{ mg}$ の第 4 試験試料が得られるまで、無作為に選ばれた一つ以上の更なる発泡粒子について上記 (h) の手順を繰り返す ;

(j) 第 4 試験試料 $1 \sim 4 \text{ mg}$ について、第 4 試験試料が加熱速度 $2^\circ\text{C}/\text{m}$

i_n にて23°Cから融解ピーク終了時よりも30°C高い温度まで加熱する熱流束示差走査熱量測定をJIS K7122(1987年)に準拠して行い、DSC曲線を求める；および

(k) (Bfc:endo)と(Bfc:exo)は、それぞれ、第4試験試料のDSC曲線における吸熱ピークと発熱ピークの熱量である。

[0040] 上記(3)式における差[(Bfc:endo) - (Bfc:exo)]は、熱流束示差走査熱量測定を行う際に既に発泡粒子中心部が有していた結晶化部分と、該測定時の昇温過程において発泡粒子中心部が結晶化した部分とが融解する際に吸収するエネルギーである吸熱量(Bfc:endo)と、熱流束示差走査熱量測定の昇温過程において発泡粒子中心部が結晶化することにより放出されるエネルギーである発熱量(Bfc:exo)との差を表し、該差が小さいほど熱流束示差走査熱量測定前において発泡粒子中心部の結晶化が、進んでいなかったことを意味し、該差が大きく吸熱量(Bfc:endo)の値に近いほど発泡粒子中心部の結晶化が該測定前において進んでいたことを意味する。差[(Bfc:endo) - (Bfc:exo)]は、発泡粒子の型内成形時の良好な二次発泡性と型内成形時において良好な発泡粒子成形体を得られる成形温度範囲が広がる観点から上記の範囲内であることが好ましい。更に二次発泡性の観点から、35 J/g以下、特に30 J/g以下であることが好ましい。

[0041] 一方、型内成形時の温度調整の容易性、型内発泡成形体の収縮防止の観点から差[(Bfc:endo) - (Bfc:exo)]は、更に15 J/g以上、特に20 J/g以上であることが好ましい。

[0042] 本発明発泡粒子においては、吸熱量(Bfc:endo)は30~70 J/gであることが好ましい。この吸熱量(Bfc:endo)が大きいほど発泡粒子を構成するポリ乳酸系樹脂が熱処理によって結晶化度が高くなるものであり、最終的に発泡粒子成形体の機械的強度が高いものに調整することが出来る。一方、該吸熱量(Bfc:endo)が小さすぎる場合には、最終的に発泡粒子成形体の機械的強度、特に高温時の機械的強度が不十分なも

のとなる虞がある。この観点から、(B f c : e n d o) は、更に35 J / g 以上が好ましい。また、(B f c : e n d o) の上限は、概ね70 J / g 、更に60 J / g である。

[0043] また、発熱量 (B f c : e x o) は、差 [(B f c : e n d o) - (B f c : e x o)] と、吸熱量 (B f c : e n d o) との調整の関係で、5 ~ 30 J / g 、更に10 ~ 25 J / g であることが、発泡粒子の優れた二次発泡性や成形性の観点から好ましい。この発熱量 (B f c : e x o) が大きいほど、結晶性のポリ乳酸系樹脂からなる発泡粒子中心部の結晶化が、熱流束示差走査熱量測定前において、進んでいなかったことを意味する。

[0044] 尚、本明細書において発泡粒子の発熱量 (B f c : e x o) および吸熱量 (B f c : e n d o) は、前記の通り、J I S K 7 1 2 2 (1987年) に記載される熱流束示差走査熱量測定 (条件2) によって求められる値であり、発熱量 (B f c : e x o) および吸熱量 (B f c : e n d o) の測定は次の基準で行なわれる。

発泡粒子の発熱量 (B f c : e x o) は1回目のD S C曲線の発熱ピークの低温側のベースラインから発熱ピークが離れる点を点cとし、発熱ピークが高温側のベースラインへ戻る点を点dとして、点cと点dとを結ぶ直線と、D S C曲線に囲まれる発熱量を示す部分の面積から求められる値とする。また、発泡粒子の吸熱量 (B f c : e n d o) は、1回目のD S C曲線の吸熱ピークの低温側のベースラインから吸熱ピークが離れる点を点eとし、吸熱ピークが高温側のベースラインへ戻る点を点fとして、点eと点fとを結ぶ直線と、D S C曲線に囲まれる吸熱量を示す部分の面積から求められる値とする。但し、1回目のD S C曲線におけるベースラインはできるだけ直線になるように装置を調節することとする。また、どうしてもベースラインが湾曲してしまう場合は、発熱ピークの低温側の湾曲したベースラインをその曲線の湾曲状態を維持して高温側へ延長する作図を行い、該湾曲した低温側のベースラインから発熱ピークが離れる点を点c、発熱ピークの高温側の湾曲したベースラインをその曲線の湾曲状態を維持して低温側へ延長する作図

を行い、該湾曲した高温側ベースラインへ発熱ピークが戻る点を点 d とする。更に、吸熱ピークの低温側の湾曲したベースラインをその曲線の湾曲状態を維持して高温側へ延長する作図を行い、該湾曲した低温側のベースラインから吸熱ピークが離れる点を点 e、吸熱ピークの高温側の湾曲したベースラインをその曲線の湾曲状態を維持して低温側へ延長する作図を行い、該湾曲した高温側ベースラインへ吸熱ピークが戻る点を点 f とする。

[0045] 例えば、図 3 に示す場合には、上記の通り定められる点 c と点 d とを結ぶ直線と D S C 曲線に囲まれる発熱量を示す部分の面積から発泡粒子の発熱量 ($B_{f c : e x o}$) を求め、上記の通り定められる点 e と点 f とを結ぶ直線と D S C 曲線に囲まれる吸熱量を示す部分の面積から発泡粒子の吸熱量 ($B_{f c : e n d o}$) を求める。また、図 4 に示すような場合には、上記のように点 d と点 e を定めることが困難である為、上記の通り定められる点 c と点 f とを結ぶ直線と D S C 曲線との交点を点 d (点 e) と定めることにより、発泡粒子の発熱量 ($B_{f c : e x o}$) 及び吸熱量 ($B_{f c : e n d o}$) を求める。また、図 5 に示すように、吸熱ピークの低温側に小さな発熱ピークが発生するような場合には、発泡粒子の発熱量 ($B_{f c : e x o}$) は、図 5 中の第 1 の発熱ピークの面積 A と第 2 の発熱ピークの面積 B との和から求められる。即ち、該面積 A は第 1 の発熱ピークの低温側のベースラインから発熱ピークが離れる点を点 c とし、第 1 の発熱ピークが高温側のベースラインへ戻る点を点 d とし、点 c と点 d とを結ぶ直線と D S C 曲線に囲まれる発熱量を示す部分の面積 A とする。そして、該面積 B は第 2 の発熱ピークの低温側のベースラインから第 2 の発熱ピークが離れる点を点 g とし、吸熱ピークが高温側のベースラインへ戻る点を点 f とし、点 g と点 f とを結ぶ直線と D S C 曲線との交点を点 e と定め、点 g と点 e とを結ぶ直線と D S C 曲線に囲まれる発熱量を示す部分の面積 B とする。一方、図 5 において、発泡粒子の吸熱量 ($B_{f c : e n d o}$) は点 e と点 f とを結ぶ直線と D S C 曲線に囲まれる吸熱量を示す部分の面積から求められる値とする。

[0046] なお、上記発熱量 ($B_{f c : e x o}$) および吸熱量 ($B_{f c : e n d o}$)

の測定において、DSC曲線の測定条件として、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度を採用する理由は、発熱ピークと吸熱ピークとをなるべく分離し、正確な吸熱量（Bfc:endo）および $[(\text{Bfc:endo}) - (\text{Bfc:exo})]$ を熱流束示差走査熱量測定にて求める際に、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度が好適であるという発明者の知見に基づくものである。

[0047] 前記（１）式及び（２）式、更には（３）式を満足するポリ乳酸系樹脂発泡粒子は、ポリ乳酸系樹脂により構成される芯層と、他のポリ乳酸系樹脂により構成される該芯層を覆う外層とからなる発泡粒子を製造することにより得ることができる。但し、本発明の発泡粒子において該外層は芯層全体を覆っている必要はなく、前記（１）式及び（２）式を満足する発泡粒子でさえあれば、芯層を構成する樹脂が発泡粒子表面に露出している部分があってもよい。

[0048] 図６に、芯層１と外層２とを有する発泡粒子における、前記発泡粒子表層部３と発泡粒子中心部４との関係の一例を示す。

図６において、１は芯層（内側の実線で囲まれた内側部分）を、２は外層（外側の実線と内側の実線で囲まれた部分）を、３は発泡粒子表層部（外側の実線と外側の破線で囲まれた部分）を、４は発泡粒子中心部（内側の破線で囲まれた内側部分）をそれぞれ示す。

[0049] 該外層を構成するポリ乳酸系樹脂の軟化点（B） $[\text{C}]$ は、該芯層を構成するポリ乳酸系樹脂の軟化点（A） $[\text{C}]$ よりも低く、かつ該軟化点（A）と該軟化点（B）との差 $[(\text{A}) - (\text{B})]$ が 0°C を超え 105°C 以下であることが好ましく、より好ましくは該差が $15 \sim 105^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $20 \sim 105^{\circ}\text{C}$ である。該差が前記範囲内である発泡粒子は、外層と芯層とを構成する軟化点（B）と軟化点（A）を示すポリ乳酸系樹脂を共押出法する等の後述する方法にて得ることができ、該方法により、前記（１）式及び（２）式、更には（３）式を満足する発泡粒子を効率良く得ることができ、このようにして得られた発泡粒子は一層安定して型内成形時に優れた熱融着性を示す発泡粒子となる。

なお、外層を構成するポリ乳酸系樹脂の軟化点（B）は、発泡粒子の取り扱い性および得られる発泡粒子成形体の高温時の機械的強度の観点から、芯層を構成するポリ乳酸系樹脂の軟化点（A）との関係が上記範囲であると共に、50℃以上、更に55℃以上、特に65℃以上が好ましい。

[0050] 本明細書における軟化点とは、JIS K7206（1999年）に基づく、A50法で測定されたビカット軟化温度を意味する。測定試験片としては、ポリ乳酸系樹脂を、真空オーブンを使用して十分に乾燥させた後、200℃、20MPaの条件下で加圧し、必要に応じて空気抜き操作を行い気泡が混入しないようにして縦20mm×横20mm×厚み4mmの試験片を製作し、該試験片を80℃のオーブン内で24時間アニーリング処理した後に測定に用いる。測定装置としては、株式会社上島製作所製「HDT/VSP T試験装置 MODEL TM-4123」などを使用することができる。

[0051] 本発明の芯層と外層とからなる発泡粒子においては、芯層を形成している樹脂と外層を形成している樹脂の重量比が99.9：0.1～80：20であることが好ましく、より好ましくは99.7：0.3～90：10、更に好ましくは99.5：0.5～92：8である。発泡粒子の外層を形成している樹脂の重量比が小さすぎると、発泡粒子の外層部分の厚みが薄すぎて発泡粒子の型内成形時の融着性改善の効果が低下し、発泡粒子間の融着が不十分となり易くなる。また樹脂粒子を製造する際の生産上の問題が発生する虞がある。一方、外層を形成している樹脂の重量比が大きすぎると、外層を形成している樹脂が必要以上に発泡してしまい発泡粒子の型内成形時の融着性が低下する虞がある。更には、発泡粒子成形体の機械的物性が低下し易くなる虞がある。なお、本発明における外層を形成している樹脂が発泡していることを必ずしも排除するものではない。

従って、発泡粒子の芯層を形成している樹脂と外層を形成している樹脂との重量比が前記範囲内にあることにより、発泡粒子間の融着強度が強くなることから、得られる発泡粒子成形体は機械的物性に優れたものとなり、また、発泡粒子の物性向上に寄与する芯層の割合が大きくなることにより更に機

械的物性に優れたものとなる。

なお、発泡粒子における芯層を形成している樹脂と外層を形成している樹脂の重量比の調整は、後記ポリ乳酸系樹脂粒子（以下、樹脂粒子ともいう。）の芯層を形成している樹脂と外層を形成している樹脂の重量比を調整することにより行なわれる。

[0052] 本発明では、発泡粒子を構成するポリ乳酸系樹脂への前記末端封鎖剤は、少なくとも芯層に添加されていることが好ましく、芯層及び外層の双方に添加されていることがより好ましい。少なくとも芯層、好ましくは芯層及び外層の双方を構成するポリ乳酸系樹脂が末端封鎖処理されていることで、該樹脂の発泡粒子製造時の加水分解が抑制でき、安定して発泡粒子を製造できるようになる。更には、発泡粒子成形体製造時の加水分解も抑制でき、発泡粒子成形体の安定生産にも繋がるとともに、製品として使用される際においても高温多湿下での使用に耐え得るようになるなど、耐久性の向上が期待できる。

[0053] 発泡粒子の外層の厚みについては、外層に気泡が生じ難くなること、また、発泡粒子成形体の機械的物性が向上することから、厚みが薄い方が好ましい。なお、外層があまりに薄すぎる場合には発泡粒子同士の融着性改善効果が懸念されるが、下記の厚み範囲であれば十分な融着性改善効果が発現される。すなわち、発泡粒子の外層の平均厚みは、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、更に $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。発泡粒子の外層の平均厚みが前記範囲となるように調整するには、樹脂粒子の段階での外層と芯層の重量比を調整して樹脂粒子の外層の平均厚みを調整すればよい。なお、樹脂粒子の外層の平均厚みは、樹脂粒子の重量、発泡倍率などによっても異なるが、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更に $3 \sim 70 \mu\text{m}$ 、特に $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0054] 前記発泡粒子の外層の平均厚みは以下により測定される。発泡粒子を略二等分し、その拡大断面の写真から、該断面の上下左右の4箇所の外層の厚みを求め、その平均を一つの発泡粒子の外層の厚さとする。この作業を10個

の発泡粒子について行い、各発泡粒子の外層の厚さを相加平均した値を発泡粒子における外層の平均厚みとする。樹脂粒子の外層の平均厚みにおいても、同様の方法で測定する。なお、外層が芯層の周囲に部分的に形成されている場合は、上記4箇所の外層の厚みをどうしても測定できない場合があるが、その場合は無作為に測定できる4箇所の外層厚みを求め、その平均を一つの発泡粒子、或いは樹脂粒子の外層の厚さとする。また、発泡粒子の外層の厚みが分かり難いときには、予め外層を構成する樹脂に着色剤を添加して樹脂粒子を製造することが好ましい。

[0055] 本発明発泡粒子の見かけ密度は、軽量性、型内成形性、及び機械的物性に優れるという観点から、 $25 \sim 400 \text{ g/L}$ であることが好ましく、 $40 \sim 200 \text{ g/L}$ であることがより好ましい。見かけ密度が小さすぎると、型内成形後の収縮率が大きくなる虞れがあり、見かけ密度が大きすぎると、見かけ密度のばらつきが大きくなり易く、型内にて加熱成形する際の発泡粒子の膨張性、融着性、見かけ密度のばらつきに繋がり、得られる発泡粒子成形体の物性低下の虞がある。

[0056] 本明細書における発泡粒子の見かけ密度は次のように測定する。

発泡粒子を大気圧下、相対湿度50%、 23°C の条件の恒温室内にて10日間放置する。次に、同恒温室内にて、10日間放置した約500mlの発泡粒子群の重量 W_1 (g)を測定し、重量を測定した発泡粒子群を金網などの道具を使用して温度 23°C の水の入ったメスシリンダー中に沈める。次に、金網等の道具の体積を差し引いた、水位上昇分より読みとられる発泡粒子群の容積 V_1 (L)を測定し、メスシリンダーに入れた発泡粒子群の重量 W_1 を容積 V_1 で割り算(W_1/V_1)することにより見かけ密度を求める。

[0057] また、本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子の平均気泡径は、型内成形性、得られる発泡粒子成形体の外観が更に向上するという観点から、 $30 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $50 \sim 250 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0058] 発泡粒子の平均気泡径は、次のようにして測定される。

発泡粒子を略二等分した切断面を顕微鏡で撮影した拡大写真に基づき、以

下のとおり求めることができる。発泡粒子の切断面拡大写真において発泡粒子の一方の表面から他方の表面に亘って、気泡切断面の略中心を通る4本の線分を引く。ただし、該線分は、気泡切断面の略中心から切断粒子表面へ等間隔の8方向に伸びる放射状の直線を形成するように引くこととする。次いで前記4本の線分と交わる気泡の数の総数N（個）を求める。4本の各線分の長さの総和L（ μm ）を求め、総和Lを総和Nで除した値（ L/N ）を発泡粒子1個の平均気泡径とする。この作業を10個の発泡粒子について行い、各発泡粒子の平均気泡径を相加平均した値を発泡粒子の平均気泡径とする。

[0059] また、本発明発泡粒子の独立気泡率は、80%以上が好ましく、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。独立気泡率が小さすぎると、発泡粒子の二次発泡性が劣るとともに、得られる発泡粒子成形体の機械的物性も劣ったものとなりやすい。本発明において、発泡粒子の基材樹脂を構成するポリ乳酸系樹脂として、少なくとも芯層を構成するポリ乳酸系樹脂が前述のとおり分子鎖末端が封鎖されているものであることが、上記発泡粒子の独立気泡率が高いものを得る上で好ましい。

[0060] 発泡粒子の独立気泡率は、次のようにして測定される。

発泡粒子を大気圧下、相対湿度50%、23°Cの条件の恒温室内にて10日間放置し養生する。次に同恒温室内にて、嵩体積約20 cm^3 の養生後の発泡粒子を測定用サンプルとし下記の通り水没法により正確に見かけの体積 V_a を測定する。見かけの体積 V_a を測定した測定用サンプルを十分に乾燥させた後、ASTM-D2856-70に記載されている手順Cに準じ、東芝・ベックマン株式会社製空気比較式比重計930により測定される測定用サンプルの真の体積 V_x を測定する。そして、これらの体積 V_a 及び V_x を基に、下記の(4)式により独立気泡率を計算し、 $N=5$ の平均値を発泡粒子の独立気泡率とする。

$$\text{独立気泡率 (\%)} = (V_x - W/\rho) \times 100 / (V_a - W/\rho)$$

．．．（４）

ただし、

V_x ：上記方法で測定される発泡粒子の真の体積、即ち、発泡粒子を構成する樹脂の容積と、発泡粒子内の独立気泡部分の気泡全容積との和（ cm^3 ）

V_a ：発泡粒子を、水の入ったメスシリンダーに沈めて、水位上昇分から測定される発泡粒子の見かけの体積（ cm^3 ）

W ：発泡粒子測定用サンプルの重量（ g ）

ρ ：発泡粒子を構成する樹脂の密度（ g/cm^3 ）

[0061] 本発明の発泡粒子を用いて型内成形をすることにより、ポリ乳酸系樹脂発泡粒子成形体を得られる。その形状は特に制約されず、板状、柱状、容器状、ブロック状は、もとより三次元の複雑な形状のものや、特に厚みの厚いものも得ることができる。

[0062] 該発泡粒子成形体は、前記特定の発泡粒子からなるものであることにより、発泡粒子相互の熱融着性に優れると共に、発泡粒子を構成するポリ乳酸系樹脂の熱処理により剛性、高温時の圧縮強さ、寸法安定性などの耐熱性に優れる発泡粒子成形体となる。

[0063] 前記のようにして得られる発泡粒子成形体の嵩密度は、軽量であると共に機械的物性に優れるという観点から、 $15\sim 300\text{ g/L}$ であることが好ましく、 $25\sim 180\text{ g/L}$ であることがより好ましい。

[0064] 該発泡粒子成形体の独立気泡率は、 60% 以上が好ましく、より好ましくは 70% 以上、さらに好ましくは 80% 以上である。該独立気泡率が低すぎると発泡粒子成形体の圧縮強度等の機械的物性が低下する虞がある。

[0065] 発泡粒子成形体の独立気泡率測定は、発泡粒子成形体中央部より $25\times 25\times 30\text{ mm}$ のサンプルを切出し（スキンはすべて切り落とす）、測定用サンプルとする他は、前記発泡粒子の独立気泡率の測定と同様にして求めることができる。

[0066] 発泡粒子成形体は発泡粒子同士の融着性に優れるものであり、その融着率

は50%以上更に60%以上、特に80%以上であることが好ましい。融着率が高い発泡粒子成形体は機械的物性、特に曲げ強度に優れる。

なお、該融着率は、発泡粒子成形体を破断した際の破断面発泡粒子の個数に基づく材料破壊率を意味し、融着していない部分は材料破壊せず、発泡粒子の界面で剥離する。

[0067] 以下、本発明のポリ乳酸系樹脂発泡粒子の製造方法について説明する。

本発明の発泡粒子の製造方法としては、押出發泡方法、ガス含浸予備發泡方法、分散媒放出發泡方法、或いはこれらの方法、原理を基本としたその他の發泡方法が挙げられる。

[0068] 押出發泡方法は、例えば、ポリ乳酸系樹脂を押出機内で溶融混練し、更に物理發泡剤を押出機内に圧入して混練することにより發泡性溶融樹脂を得、該發泡性溶融樹脂を多孔ダイより押出すことにより得られるストランド状發泡体を切断して、發泡粒子を製造する方法である。この方法においては、樹脂粒子製造工程、發泡剤含浸工程、發泡工程が一の押出装置を用いて、一の工程として行なわれる。該方法については、特開2007-100025号公報や国際公開公報WO2008/123367等を参照されたい。なお、本発明の發泡粒子を押出發泡方法にて得る場合は、共押出發泡方法により本発明の發泡粒子の表層部と中心部の構成要件を満足するものを得ることが出来る。

[0069] ガス含浸予備發泡方法は、例えば、ポリ乳酸系樹脂を押出機にて溶融混練した後、ストランド状に押出して切断することにより樹脂粒子を作製し、耐圧密閉容器内に該樹脂粒子を充填し、物理發泡剤を上記耐圧容器内に圧入することにより樹脂粒子に發泡剤を含浸させて發泡性樹脂粒子を作製し、該發泡性樹脂粒子を予備發泡機に投入し、水蒸気、熱風、或いはそれらの混合物などの加熱媒体にて加熱することにより發泡性樹脂粒子を發泡させて發泡粒子を得る方法である。上記の樹脂粒子の作製においては、ストランドカット法、アンダーウォーターカット法等を適宜選択できる。また、物理發泡剤を上記耐圧容器内に圧入することにより樹脂粒子に發泡剤を含浸させる工程に

においては、液相含浸法や気相含浸法を適宜選択できる。ガス含浸予備発泡方法においては、樹脂粒子製造工程、発泡剤含浸工程、発泡工程が別々の工程として行なわれる。該方法については、特開2000-136261号公報、特開2006-282750号公報等を参照されたい。なお、本発明の発泡粒子をガス含浸予備発泡方法にて得る場合は、後述する共押出成形法により外層と芯層とからなる樹脂粒子を作製し、該樹脂粒子から本発明の表層部と中心部の構成要件を満足する発泡粒子を得ることが出来る。

[0070] 分散媒放出発泡方法は、例えば、ポリ乳酸系樹脂を押出機にて熔融混練した後、ストランド状に押出して切断することにより樹脂粒子を製造し、該樹脂粒子を、密閉容器中で水性媒体中に分散、加熱して物理発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子とし、該発泡性樹脂粒子を発泡適性温度で、密閉容器から水性媒体と共に放出して、発泡粒子を製造する方法である。この方法においては、樹脂粒子製造工程、発泡剤含浸工程、発泡工程をそれぞれ別の工程として行なうこともできるが、通常では、発泡剤含浸工程と発泡工程は一の工程として行なわれる。以下、ポリ乳酸系樹脂発泡粒子の製造方法について、分散媒放出発泡方法を中心として詳細に説明する。

[0071] 樹脂粒子製造工程においては、樹脂粒子は、基材樹脂に必要な添加剤等を配合して押出成形してペレタイズする、ストランドカット法、アンダーウォーターカット法等により製造することが可能である。但し、本発明においては、前記(1)式及び(2)式を満足することが要求されるので、そのために、芯層と外層とからなる樹脂粒子を製造することが好ましい。

該芯層と外層とからなる樹脂粒子は、例えば、特公昭41-16125号公報、特公昭43-23858号公報、特公昭44-29522号公報、特開昭60-185816号公報等に記載された共押出成形法技術を利用して製造することができる。

[0072] 共押出法においては、一般的に、芯層形成用押出機と外層形成用押出機とが、共押出ダイに連結された装置が用いられる。芯層形成用押出機にポリ乳酸系樹脂と、必要に応じて添加剤とを供給して熔融混練すると共に、外層形

成用押出機に他のポリ乳酸系樹脂と、必要に応じて添加剤とを供給して溶融混練する。それぞれの溶融混練物を前記ダイ内で合流させて円柱状の芯層と、芯層の側面を被覆する外層とからなる多層構造として、押出機先端のダイ出口に付設された口金の細孔から多層構造のストランド状押出物を押出し、該ストランド状押出物を水没させることにより冷却した後、樹脂粒子の重量が所定重量になるようにペレタイザーで切断して、多層構造の樹脂粒子が製造される。或いは、多層構造のストランド状の押出物を、樹脂粒子の重量が所定重量になるように切断後又は切断と同時に、冷却することによっても樹脂粒子が製造される。

[0073] 該樹脂粒子の1個当りの平均重量は、0.05～10mgが好ましく、0.1～4mgがより好ましい。

該平均重量が軽すぎる場合には、樹脂粒子の製造が特殊なものになる。一方、該平均重量が重すぎる場合には、得られる発泡粒子の密度分布が大きくなったり、型内成形時の充填性が悪くなったりするおそれがある。

該樹脂粒子の形状は、円柱状、球状、角柱状、楕円球状、円筒状等を採用することができる。かかる樹脂粒子を発泡して得られる発泡粒子は、発泡前の樹脂粒子形状に略対応した形状となる。

[0074] 前記基材樹脂を上記のように押出機で溶融混練しストランド状に押出して樹脂粒子を得る工程においては、基材樹脂の構成成分であるポリ乳酸系樹脂を予め乾燥させておくことが好ましい。この場合には、ポリ乳酸系樹脂の加水分解による劣化を抑制することができる。また、ポリ乳酸系樹脂の加水分解による劣化を抑制するために、ベント口付き押出機を使用して、真空吸引を行ってポリ乳酸系樹脂から水分を除去する方法も採用することができる。ポリ乳酸系樹脂の水分を除去することにより、樹脂粒子中に気泡が発生することを抑制し、押出製造時の安定性を向上させることができる。

[0075] 次に、分散媒放出発泡方法における発泡剤含浸工程と発泡工程について説明する。

分散媒放出発泡方法においては例えば前記樹脂粒子を耐圧容器内で分散媒

及び物理発泡剤と共に分散させて加熱したり、或いは樹脂粒子を耐圧容器内で分散媒と共に分散させて加熱し、次いで物理発泡剤を上記耐圧容器内へ圧入したりすることにより、樹脂粒子に物理発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子とする。次いで、該発泡性樹脂粒子を耐圧容器内よりも低い圧力下に分散媒と共に放出することにより発泡性樹脂粒子を発泡させて発泡粒子を得ることができる。

[0076] また、前記樹脂粒子中には、発泡助剤を予め添加しておくことができる。該発泡助剤としては、例えばタルク、炭酸カルシウム、ホウ砂、ホウ酸亜鉛、水酸化アルミニウム、シリカ等の無機物や、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンワックス、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、シリコン、メタクリル酸メチル系共重合体及び架橋ポリスチレン等の高分子量体を採用することができる。

上記発泡助剤のうち、本発明では、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンワックス、架橋ポリスチレン等が好ましく、更に、疎水性のポリテトラフルオロエチレン粉末が好ましい。

[0077] 基材樹脂に発泡助剤を添加する場合には、発泡助剤をそのまま基材樹脂に練り込むこともできるが、分散性等を考慮して通常は発泡助剤のマスターバッチを作製し、それと基材樹脂とを混練することが好ましい。

[0078] 本発明の発泡粒子の見かけ密度及び気泡径は発泡助剤の添加量によっても変化するため、それらの調整効果が期待できる。通常、基材樹脂100重量部に対して、発泡助剤を0.001～5重量部添加することが好ましく、より好ましくは0.005～3重量部、さらに好ましくは0.01～2重量部である。

[0079] ポリ乳酸系樹脂は加水分解し易いことから、基材樹脂に配合する添加剤としては極力親水性の物質を避け、疎水性物質を選択して添加することが好ましい。発泡助剤として疎水性発泡助剤を採用することにより、ポリ乳酸系樹

脂の加水分解による劣化を抑えながら発泡助剤としての効果が得られる。

この場合には、ポリ乳酸系樹脂の加水分解を十分に抑制しつつ、見かけ密度の低下（発泡倍率の向上）及び気泡径の均一化を図ることができる。

[0080] 分散媒放出発泡方法においては、前記の通り、例えば樹脂粒子を加圧可能な密閉容器（例えば、オートクレーブ）中の水などの分散媒に分散させ、分散剤を添加し、所要量の発泡剤を圧入し加圧し所要時間加温下に攪拌して発泡剤をポリ乳酸系樹脂粒子に含浸させた後、容器内容物を容器内圧力より低圧域下に放出して樹脂粒子を発泡させることにより、発泡粒子が得られる。この放出時には容器内に背圧をかけて放出することが好ましい。また、特に低い見かけ密度（高発泡倍率）の発泡粒子を得るにあたっては、上記の方法で得られた発泡粒子を通常行われる大気圧下での養生工程を経て、再度、加圧可能な密閉容器に充填し、空気などの加圧気体により例えば0.01~0.10MPa（G）の圧力にて加圧処理して発泡粒子内の圧力を高める操作を行った後、該発泡粒子を発泡機内にて、熱風やスチームや空気とスチームとの混合物などの加熱媒体を用いて加熱することにより、更に低い見かけ密度の発泡粒子を得ることができる（この工程を以下、二段発泡という）。

なお、押出發泡法と比較して見かけ密度が低い発泡粒子を得ることができ、型内成形性に優れ、物性の良好な発泡粒子が得られるという観点から、発泡粒子の製法としては、上記のガス含浸予備発泡方法や分散媒放出発泡方法が好ましく、特に分散媒放出発泡方法が好ましい。

[0081] 前記樹脂粒子を分散させる分散媒としては、上記した水以外にも、上記ポリ乳酸系樹脂粒子を溶解させないものであればこれを使用することができる。水以外の分散媒としては、例えばエチレングリコール、グリセリン、メタノール、エタノール等が挙げられる。好ましくは水がよい。

[0082] また、樹脂粒子を分散媒に分散させるに際しては、必要に応じて分散剤を分散媒に添加することができる。

該分散剤としては、酸化アルミニウム、第三リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性

炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、カオリン、マイカ、及びクレー等の無機物質や、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、メチルセルロースなどの水溶性高分子保護コロイド剤が挙げられる。また、分散助剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤などを分散媒に添加することもできる。

これら分散剤は、樹脂粒子100重量部あたり0.05~3重量部使用することができ、これら分散助剤は、樹脂粒子100重量部あたり0.001~0.3重量部使用することができる。

[0083] 前記発泡剤としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の炭化水素、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、テトラクロロジフルオロエタン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素などの有機系物理発泡剤、二酸化炭素、窒素、空気等の無機ガス、水などの無機系物理発泡剤を、単独で又は2種以上併用して用いることができる。これらの物理発泡剤のなかでも、二酸化炭素、窒素、空気等の無機系物理発泡剤を主成分とする物理発泡剤を用いることが好ましい。より好ましくは二酸化炭素がよい。

なお、無機系物理発泡剤を主成分とするとは、全物理発泡剤100モル%中の無機系物理発泡剤が50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上含まれることを意味する。

[0084] 前記物理発泡剤の添加量は、発泡剤の種類、添加剤等の配合量、目的とする発泡粒子の見かけ密度等に応じて適宜調整することができる。例えば無機系物理発泡剤は、基材樹脂100重量部あたり概ね0.1~30重量部、好ましくは0.5~15重量部、更に好ましくは1~10重量部使用することがよい。

[0085] 次に、本発明の発泡粒子を用いる発泡粒子成形体の製造方法について説明する。該発泡粒子成形体の製造にあたっては、公知の型内成形方法を採用することができる。

例えば、従来公知の発泡粒子成形金型を用いる、圧縮成形法、クラッキング成形法、加圧成形法、圧縮充填成形法、常圧充填成形法（例えば、特公昭

46-38359号公報、特公昭51-22951号公報、特公平4-46217号公報、特公平6-22919号公報、特公平6-49795号公報等参照)などが挙げられる。

[0086] 通常好ましく行なわれる型内成形法としては、加熱及び冷却が可能であつて且つ開閉し密閉できる従来公知の熱可塑性樹脂発泡粒子型内成形用の金型のキャビティー内に発泡粒子を充填し、飽和蒸気圧が0.01~0.25MPa(G)、好ましくは0.01~0.20MPa(G)の水蒸気を供給して金型内で発泡粒子同士を加熱することにより発泡粒子を膨張、融着させ、次いで得られた発泡粒子成形体を冷却して、キャビティー内から取り出すバッチ式型内成形法や、後述する連続式の型内成形法等が挙げられる。

[0087] 前記水蒸気の供給方法としては、一方加熱、逆一方加熱、本加熱などの加熱方法を適宜組み合わせる従来公知の方法を採用できる。特に、予備加熱、一方加熱、逆一方加熱、本加熱の順に発泡粒子を加熱する方法が好ましい。

[0088] また、前記発泡粒子成形体は、発泡粒子を通路内の上下に沿って連続的に移動するベルトによって形成される型内に連続的に供給し、水蒸気加熱領域を通過する際に飽和蒸気圧が0.01~0.25MPa(G)の水蒸気を供給して発泡粒子を膨張、融着させ、その後冷却領域を通過させて冷却し、次いで得られた発泡粒子成形体を通路内から取り出し、適宜長さに順次切断する連続式型内成形法(例えば特開平9-104026号、特開平9-104027号及び特開平10-180888号等参照)により製造することもできる。

[0089] 前記型内成形に先立ち、前記方法で得られた発泡粒子を加圧可能な密閉容器に充填し、空気などの加圧気体により加圧処理して発泡粒子内の圧力を高める操作を行って発泡粒子内の圧力を0.01~0.15MPa(G)に調整した後、該発泡粒子を容器内から取り出して型内成形を行なうことにより、発泡粒子の型内成形性をより一層向上させることが出来る。

実施例

[0090] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

[0091] 実施例 1～4、実施例 6～9、比較例 2、3

内径 65 mm の芯層形成用押出機および内径 30 mm の外層形成用押出機の出口側に多層ストランド形成用の共押ダイを付設した押出機を用いた。

芯層形成用押出機および外層形成用押出機に、それぞれ表 1 に示す芯層および外層を形成するポリ乳酸系樹脂を、表 1 に示す割合で、夫々の押出機に供給し、熔融混練した。その熔融混練物を前記の共押ダイに導入してダイ内で合流して押出機先端に取り付けた口金の細孔から、芯層の側面に外層が形成された多層ストランドとして共押し、共押しされたストランドを水冷し、ペレタイザーで重量が略 2 mg となるように切断し、乾燥して多層樹脂粒子を得た。

なお、芯層のポリ乳酸系樹脂には気泡調整剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末（商品名：TFW-1000、（株）セイシン企業製）を含有量が 1000 重量 ppm となるようにマスターバッチで供給した。また、外層のポリ乳酸系樹脂にはフタロシアニングリーン系顔料を含有量が 100 ppm となるようにマスターバッチで添加した。

[0092] 次に、前記樹脂粒子を用いてポリ乳酸系樹脂発泡粒子を作製した。

まず、前記のようにして得られた樹脂粒子 1 kg を分散媒としての水 3 L と共に攪拌機を備えた 5 L の密閉容器内に仕込み、更に分散媒中に、分散剤として酸化アルミニウム 0.1 重量部、界面活性剤（商品名：ネオゲン S-20F、第一工業製薬社製、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）を有効成分量として 0.01 重量部を添加した。次いで、攪拌下で表 1 に示す発泡温度より 5℃低い温度まで昇温し、密閉容器内に発泡剤としての二酸化炭素を表 1 に示す圧力より 0.2 MPa (G) 低い圧力になるまで圧入しその温度で 15 分間保持した。次いで、発泡温度まで昇温し、表 1 に示す圧力になるまで二酸化炭素を圧入し、表 1 に示す発泡温度で 15 分間保持した。その後、二酸化炭素にて背圧を加えながら内容物を大気圧下に放出して表 1 に示す見かけ密度のポリ乳酸系樹脂発泡粒子を得た。なお、分散剤、界面活性剤の添加量（重量部）は、ポリ乳酸系樹脂粒子 100 重量部に対する量であ

る。

[0093] ポリ乳酸系樹脂発泡粒子の製造条件（密閉容器内圧力、及び発泡温度）を表 1 に示す。

また、得られた発泡粒子の諸物性を測定した結果を表 1 に示す。

[0094] 実施例 5

実施例 1 で得られた発泡粒子を用いて、空気により加圧処理を行い内圧 0.18 MPa (G) を付与した後、スチームと圧縮空気との混合媒体により加熱することにより、発泡雰囲気温度 58 °C 下で二段発泡を行い表 1 に示す発泡粒子を得た。

[0095] 実施例 10

実施例 1 にて得られた多層樹脂粒子を用いて、次のようにポリ乳酸系樹脂発泡粒子を作製した。

まず、得られた多層樹脂粒子 1 kg を分散媒としての水 3 L と共に攪拌機を備えた 5 L の密閉容器内に仕込み、更に分散媒中に、界面活性剤（商品名：ネオゲン S-20F、第一工業製薬社製、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）を有効成分量として 0.004 重量部を添加した。なお、界面活性剤の添加量（重量部）は、ポリ乳酸系樹脂粒子 100 重量部に対する量である。

次いで、攪拌下で温度 30 °C に調整した後、密閉容器内に発泡剤としての二酸化炭素を表 1 に示す圧力 2.0 MPa (G) になるまで圧入し、3 時間保持し二酸化炭素を含浸させた。

次に、密閉容器内の圧力を大気圧に減圧した後、樹脂粒子を取り出した。取り出した樹脂粒子は、遠心分離機にて付着水分を除去した。

得られた樹脂粒子の表面の水分をエアーによりさらに除去し、上記密閉容器から取り出してから 10 分経過後に二酸化炭素含浸量を測定したところ、5.8 重量部であった。

前記発泡剤含浸樹脂粒子を、温度 23 °C、相対湿度 50 % の雰囲気下で 2 時間 30 分静置して該樹脂粒子に含浸された炭酸ガスの一部を逸散させた。

この発泡剤逸散処理を終えてから10分経過後に測定される逸散処理後の発泡剤含浸量は、3.7重量部であった。

この発泡性樹脂粒子を圧力調整弁の付いた密閉容器内に充填した後、95℃に調整したスチームと圧縮空気との混合媒体を8秒間導入して加熱することにより、雰囲気温度81℃下で発泡し、表1に示す見かけ密度のポリ乳酸系樹脂発泡粒子を得た。

[0096] また、得られた発泡粒子の諸物性を測定した結果を表1に示す。

[0097] 比較例1

内径65mmの芯層形成用押出機の出口側にストランド形成用ダイを付設した押出機を用い、単層のポリ乳酸樹脂粒子を作製した以外は、実施例1と同様にしてポリ乳酸系樹脂発泡粒子を得た。

[0098] ポリ乳酸系樹脂発泡粒子の製造条件（密閉容器内圧力、及び発泡温度）を表1に示す。

また、得られた発泡粒子の諸物性を測定した結果を表1に示す。

[表1]

[0099] 「見かけ密度」

前記の方法により測定した。

[0100] 「独立気泡率」

前記の方法により測定した。

[0101] 「平均気泡径」

前記の方法により測定した。

[0102] 次に、発泡粒子を用いて発泡粒子成形体を作製した。

まず、実施例、比較例で得られた発泡粒子を縦200mm×横250mm×厚さ20mm及び50mm（実施例1-2、2-2、及び5-2）の平板成形型に充填し、スチーム加熱による加圧成形により型内成形を行なって板状の発泡粒子成形体を得た。加熱方法は両面の型のドレン弁を開放した状態でスチームを5秒間供給して予備加熱（排気工程）を行ったのち、固定側のドレン弁を開放した状態で移動側よりスチームを5秒間供給し、次いで移動側のドレン弁を開放した状態で固定側よりスチームを10秒間供給した後、表2及び表3に示す成形加熱スチーム圧力（蒸気圧）で加熱した。

[0103] 加熱終了後、放圧し、成形体の発泡力による表面圧力が0.02MPa（G）に低下するまで水冷したのち、型を開放し成形体を型から取り出した。得られた成形体は40℃のオープン内にて15時間養生した後、次いで70℃のオープンにて15時間養生し、その後、室温まで徐冷した。このようにして、発泡粒子成形体を得た。

このようにして得られた発泡粒子成形体について、下記の各種物性を評価し、その結果を厚さ20mmの成形体については表2に、厚さ50mmの成形体については表3に示す。

[0104]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3
粒子径 (MPa(G))	0.05	0.05	0.05	0.05	0.12	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
粒子径 (MPa(G))	0.08	0.18	0.22	0.18	0.05	0.08	0.05	0.08	0.08	0.12	0.30	0.08	0.12
成形体の重量率(%)	90.3	88.5	52.7	93.3	90.4	90.9	84.2	80.7	88.1	77.3	61.5	85.6	74.3
収縮率(%)	1.2	1.4	1.2	1.0	1.0	1.6	1.9	1.2	2.2	1.4	5.1	1.8	1.6
重量率(%)	90	90	60	60	90	90	90	90	90	90	10	90	10
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
耐熱性 加熱寸法変化率 [120°C](%)	0.0	-0.2	-0.2	-0.2	-1.6	-1.4	-0.9	-0.1	-1.6	-1.7	* 5)	-2.1	* 5)

* 5) 成形体が特定の重量率が減少する傾向を示すことができなかった。

[0105] [表3]

		実施例 1-2	実施例 2-2	実施例 5-2
発泡成形体	粒子内圧 (MPa(G))	0.05	0.05	0.12
	蒸気圧 (MPa(G))	0.08	0.20	0.06
	成形体の嵩密度 (g/L)	57.5	64.6	27.9
	収縮率 (%)	0.8	1.6	1.2
	融着率 (%)	90	60	90
	外観	○	○	○
	耐熱性 加熱寸法変化率 [120℃](%)	0.2	-0.2	-1.6

[0106] 「外観」

外観評価は、発泡粒子成形体の表面を観察し、表面に発泡粒子の二次発泡不良による粒子間隙が目立たない場合を「○」として評価し、目立つ場合を「×」として評価することにより行った。

[0107] 「融着性」

融着性評価は、発泡粒子成形体を破断した際の破断面に露出した発泡粒子のうち、材料破壊した発泡粒子の数の割合（融着率）に基づいて行った。具体的には、発泡粒子成形体を、カッターナイフで発泡粒子成形体の厚み方向に約 10 mm の切り込みを入れた後、切り込み部から発泡粒子成形体を破断させた。次に、破断面に存在する発泡粒子の個数（ n ）と、材料破壊した発泡粒子の個数（ b ）を測定し、（ b ）と（ n ）の比（ b/n ）を百分率で表して融着率（%）とした。融着率の値を表 2 及び表 3 に示す。

[0108] 「成形体の嵩密度」

発泡粒子成形体の嵩密度は、次のように測定した。

温度 23℃、相対湿度 50% の環境下で 24 時間以上放置した発泡粒子成形体の外形寸法から嵩体積を求めた。次いで該発泡粒子成形体の重量（ g ）を精秤した。発泡粒子成形体の重量を嵩体積にて除し、単位換算することにより発泡粒子成形体の嵩密度（ g/L ）求めた。

[0109] 「粒子内圧」

発泡粒子成形体を作製する際、或いは二段発泡する際の発泡粒子の内圧は

、型内成形機充填直前、或いは二段発泡機投入直前の発泡粒子の一部（以下、発泡粒子群という）を使用して次のように測定した。

加圧タンク内にて内圧が高められた型内成形機充填直前、或いは二段発泡機投入直前の発泡粒子群を加圧タンクから取り出してから60秒以内に、発泡粒子は通過させないが空気は自由に通過できるサイズの針穴を多数穿設した70mm×100mm程度の袋の中に収容して気温23℃、相対湿度50%の大気圧下の恒温恒湿室に移動した。続いてその恒温恒湿室内の秤に発泡粒子群の入った袋を乗せて重量をよみとった。この重量の測定は、上記した発泡粒子群を加圧タンクから取り出してから120秒後におこなった。この時の重量をQ（g）とした。続いてその発泡粒子群の入った袋を同恒温恒湿室に10日間放置した。発泡粒子内の加圧空気は時間の経過とともに気泡壁を透過して外部に抜け出すため発泡粒子群の重量はそれに伴って減少し、10日間後では平衡に達しているので実質的にその重量は安定した。よってこの10日間後に再度その発泡粒子群の入った袋の重量を同恒温恒湿室内にて測定し、この重量をU（g）とした。Q（g）とU（g）の差を増加空気量W（g）とし、下記の（5）式により発泡粒子の内圧P（MPa）を計算した。なお、この内圧Pはゲージ圧に相当する。

$$[0110] \quad P = (W \div M) \times R \times T \div V \quad \dots (5)$$

但し、上式中、Mは空気の分子量であり、ここでは28.8（g／モル）の定数を採用する。Rは気体定数であり、ここでは0.0083（MPa・L／（K・mol））の定数を採用する。Tは絶対温度を意味し、23℃の雰囲気を採用されているので、ここでは296（K）の定数である。Vは発泡粒子群の見かけ体積から発泡粒子群中に占める基材樹脂の体積を差し引いた体積（L）を意味する。

[0111] なお、発泡粒子群の見かけ体積は、養生10日間後に袋から取り出された発泡粒子群の全量を直ちに同恒温恒湿室内にて23℃の水100cm³が收容されたメスシリンダー内の水に水没させた時の目盛り上昇分から、発泡粒子群の体積Y（cm³）を算出し、これをリットル（L）単位に換算することに

よって求められる。発泡粒子群中に占める基材樹脂の体積（L）は、上記発泡粒子群重量（U（g））と上記の針穴を多数穿設した袋の重量Z（g）との差を、発泡粒子をヒートプレスにて脱泡して得られる樹脂の密度（g/cm³）にて除し、単位換算して求められる。また、この場合の発泡粒子群の見かけ密度（g/cm³）は、上記発泡粒子群重量（U（g））とZ（g）との差を体積Y（cm³）で除すことにより求められる。

なお、以上の測定においては、上記発泡粒子群重量（U（g））とZ（g）との差が0.5000～10.0000gで、かつ体積Yが50～90cm³となる量の複数個の発泡粒子群が使用される。

[0112] 「耐熱性」

発泡粒子成形体の耐熱性を評価した。JIS K6767（1999年）に記載されている熱的安定性（高温時の寸法安定性・B法）に準拠して、120℃に保ったギアオープン内に試験片を入れ22時間加熱を行った後取り出し、23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室に1時間放置し、加熱前後の寸法より下記（6）式を用いて加熱寸法変化率を求めた。

加熱寸法変化率（%）＝（（加熱後の寸法－加熱前の寸法）／加熱前の寸法）×100

・・・（6）

符号の説明

- [0113]
- 1 芯層
 - 2 外層
 - 3 発泡粒子表層部
 - 4 発泡粒子中心部

請求の範囲

[請求項1]

ポリ乳酸系樹脂を基材樹脂とする発泡粒子であって、JIS K7122（1987年）に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して下記の条件1にて求められる該発泡粒子全体の吸熱量（ $B_{r:endo}$ ） $[J/g]$ 、該発泡粒子表層部の吸熱量（ $B_{rs:endo}$ ） $[J/g]$ 及び該発泡粒子中心部の吸熱量（ $B_{rc:endo}$ ） $[J/g]$ が下記（1）式及び（2）式を満足することを特徴とするポリ乳酸系樹脂発泡粒子。

$$(B_{r:endo}) > 25 \quad \dots (1)$$

$$(B_{rc:endo}) > (B_{rs:endo}) \geq 0 \quad \dots (2)$$

条件1

[測定試料の調整]

（発泡粒子表層部の吸熱量測定試料）

発泡粒子の表面を含む表層部分を切削処理して表層部分を集めて試験片とする。なお、切削処理にあたっては1個の発泡粒子の表面全面から、切削処理前の発泡粒子の粒子重量の $1/6 \sim 1/4$ の重量の測定試料を採取することとする。

（発泡粒子中心部の吸熱量測定試料）

発泡粒子の表面全面を切削除去し、切削処理前の発泡粒子の粒子重量の $1/5 \sim 1/3$ の重量となる発泡粒子残部を測定試料として採取することとする。

[吸熱量の測定]

それぞれの吸熱量、 $(B_{r:endo})$ 、 $(B_{rs:endo})$ 、または $(B_{rc:endo})$ の測定値は、ポリ乳酸系樹脂発泡粒子、該発泡粒子の表層部から採取された測定試料または該発泡粒子の中心

部から採取された測定試料 1～4 mg を J I S K 7 1 2 2 (1 9 8 7 年) に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して、融解ピーク終了温度より 3 0 ° C 高い温度まで加熱溶融させ、その温度に 1 0 分間保った後、冷却速度 2 ° C / m i n にて 1 1 0 ° C まで冷却し、その温度に 1 2 0 分間保った後、冷却速度 2 ° C / m i n にて 4 0 ° C まで冷却する熱処理後、再度、加熱速度 2 ° C / m i n にて融解ピーク終了時よりも 3 0 ° C 高い温度まで加熱溶融させる際に得られる D S C 曲線に基づいて求められる値とする。

[請求項2]

J I S K 7 1 2 2 (1 9 8 7 年) に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して下記の条件 2 にて求められる前記発泡粒子中心部の吸熱量 (B f c : e n d o) [J / g] と発熱量 (B f c : e x o) [J / g] とが下記 (3) 式を満足することを特徴とする請求項 1 に記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子。

$$40 > [(B f c : e n d o) - (B f c : e x o)] > 10 \dots (3)$$

条件 2

[吸熱量および発熱量の測定]

吸熱量 (B f c : e n d o) および発熱量 (B f c : e x o) の測定は、前記条件 1 の発泡粒子中心部の吸熱量測定試料の調整方法により、発泡粒子の中心部から採取された測定試料 1～4 mg を J I S K 7 1 2 2 (1 9 8 7 年) に記載されている熱流束示差走査熱量測定法に準拠して、加熱速度 2 ° C / m i n にて 2 3 ° C から融解ピーク終了時よりも 3 0 ° C 高い温度まで加熱溶融させる際に得られる D S C 曲線に基づいて求められる値とする。

[請求項3]

ポリ乳酸系樹脂発泡粒子の見かけ密度が 2 5 ～ 4 0 0 g / L であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子。

[請求項4]

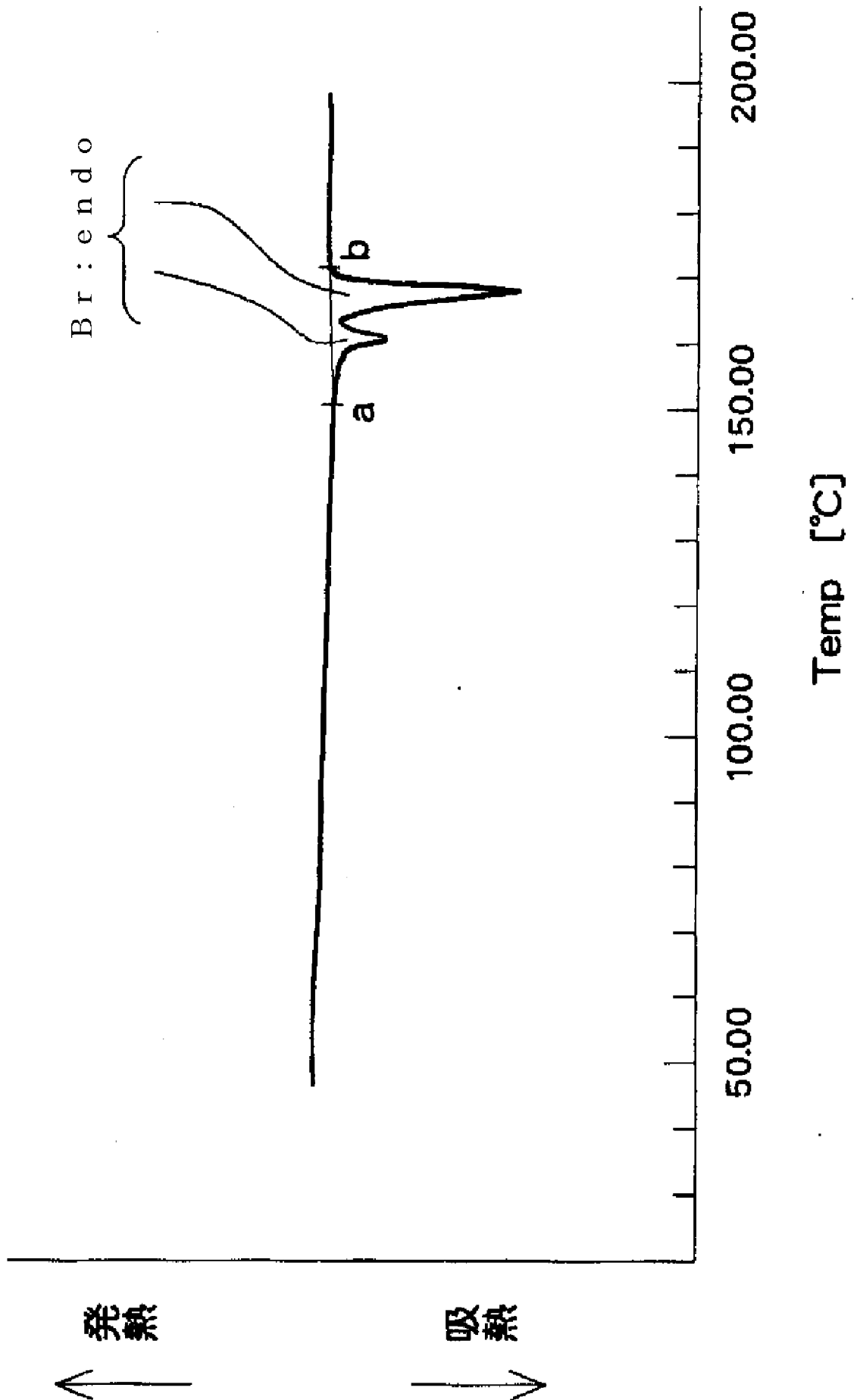
ポリ乳酸系樹脂発泡粒子の平均気泡径が 3 0 ～ 5 0 0 μ m であるこ

とを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子。

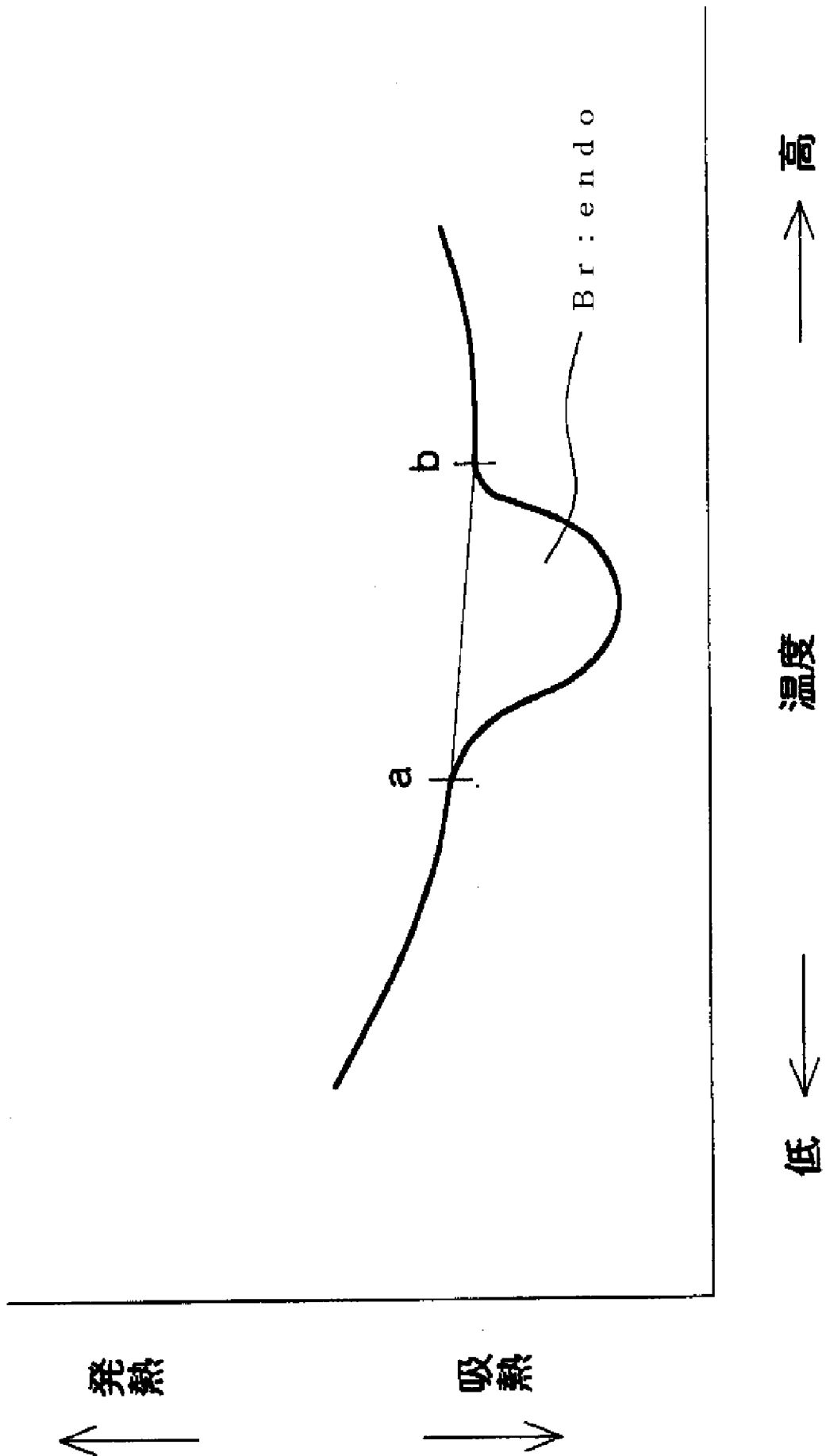
[請求項5] 発泡粒子が、ポリ乳酸系樹脂により構成される芯層と、該芯層に対して表面側に位置しポリ乳酸系樹脂により構成される外層とからなり、前記芯層を構成するポリ乳酸系樹脂の軟化点 (A) [°C] と前記外層を構成するポリ乳酸系樹脂の軟化点 (B) [°C] との差 [(A) - (B)] が 0°C を超え 105°C 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子。

[請求項6] 請求項 1～5 のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂発泡粒子が一体的に融着してなる嵩密度 15～300 g/L のポリ乳酸系樹脂発泡粒子成形体。

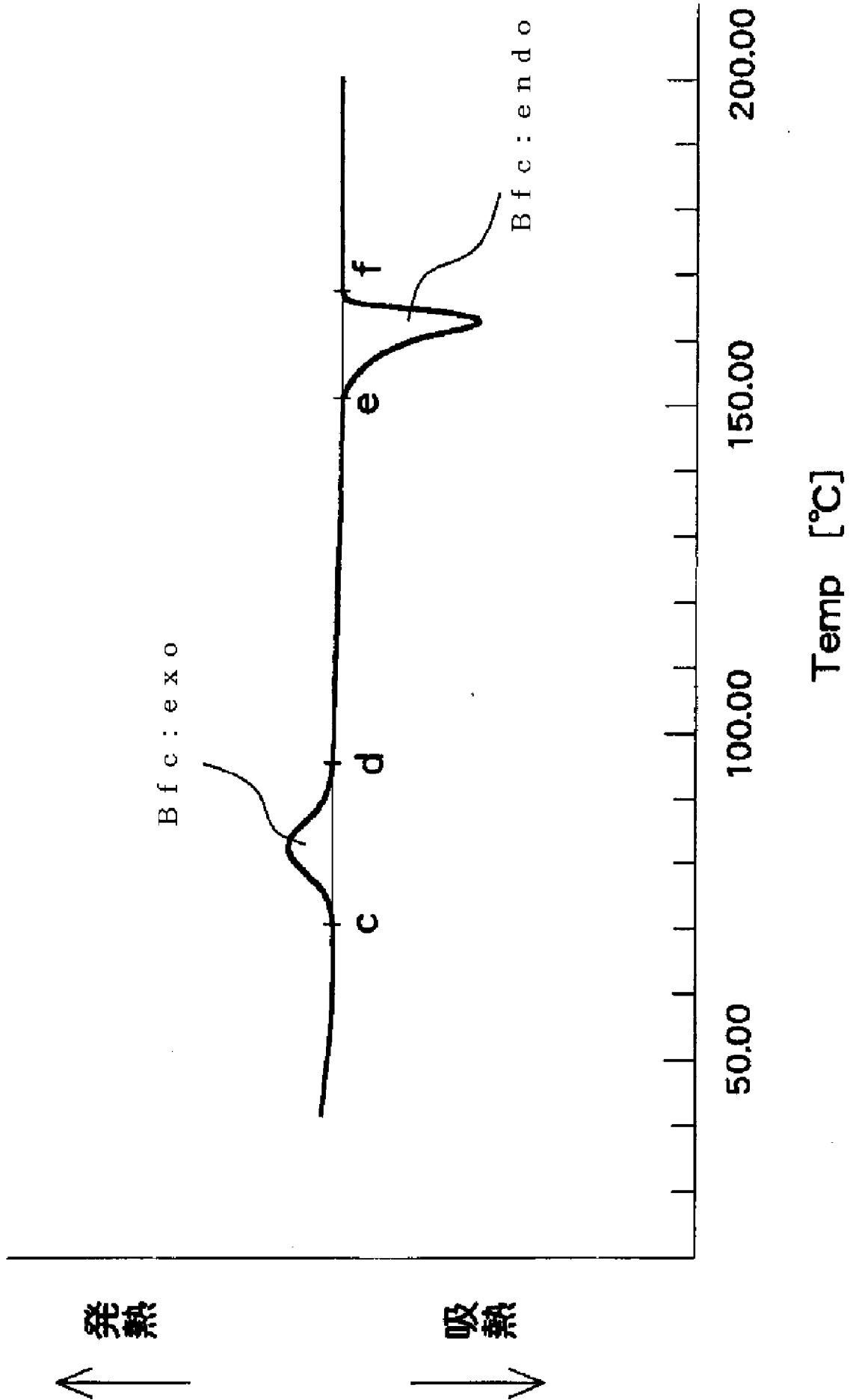
[図1]



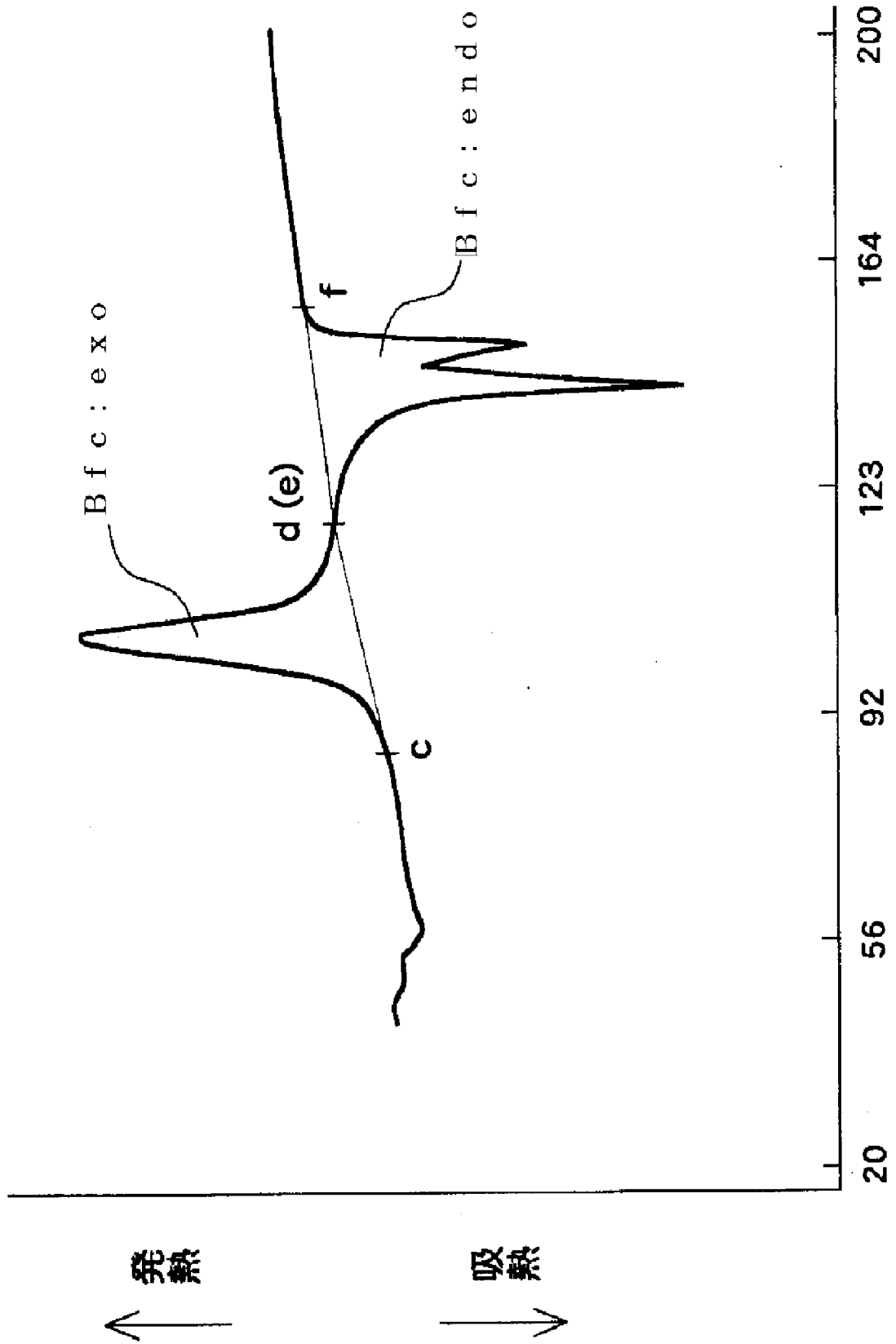
[図2]



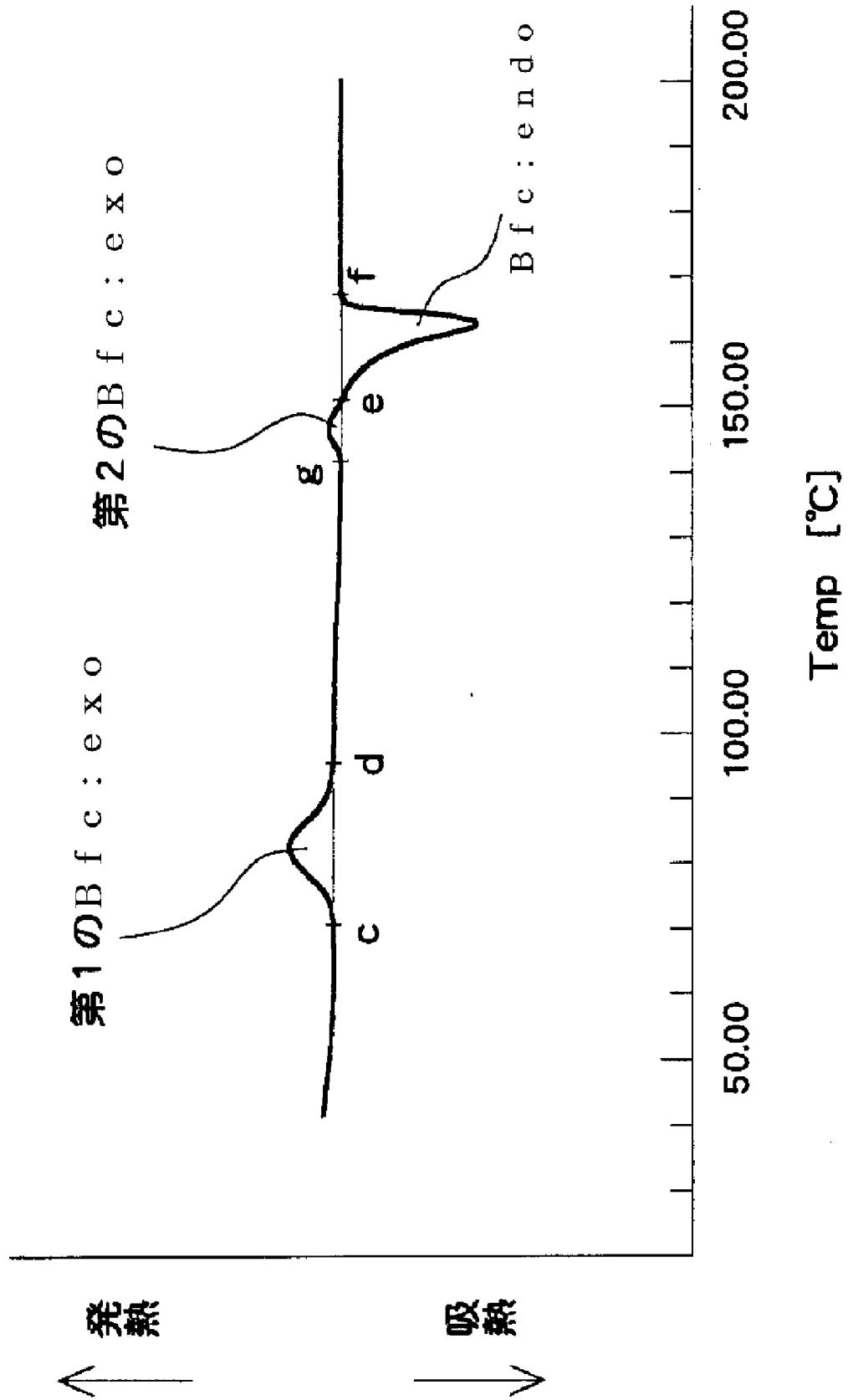
[図3]



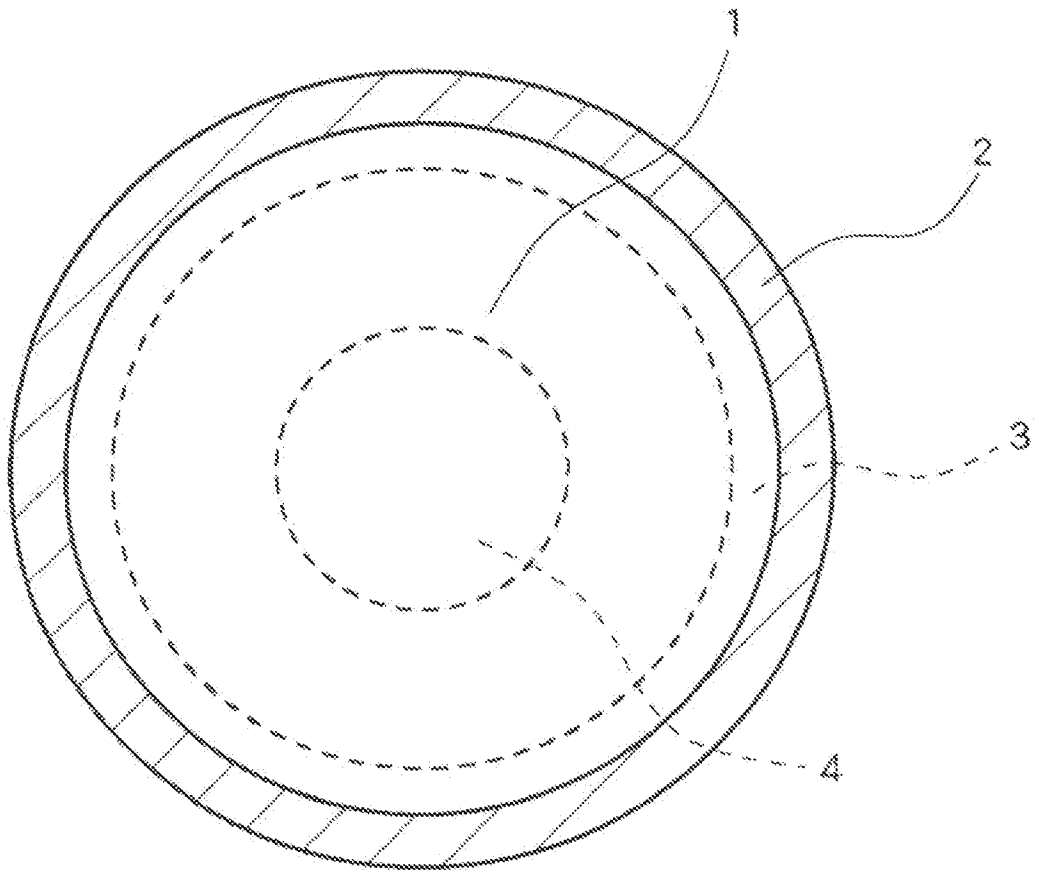
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J9/16(2006.01) i		
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) C08J9/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-062502 A (JSP Corp.), 26 March 2009 (26.03.2009), claims; paragraphs [0011], [0016], [0019], [0034], [0042] (Family: none)	1-3, 6 4, 5
Y	JP 2009-173021 A (JSP Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; paragraphs [0049], [0051], [0056], [0058], [0063] & US 2009/0169895 A1 & EP 2083041 A2 & CN 101469085 A & KR 10-2009-0071402 A	4, 5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 12 May, 2011 (12.05.11)		Date of mailing of the international search report 24 May, 2011 (24.05.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057104

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-282753 A (JSP Corp.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims; paragraphs [0020] to [0022], [0033] to [0036] (Family: none)	1-6
A	JP 2006-233192 A (JSP Corp.), 07 September 2006 (07.09.2006), abstract & US 2006/0167122 A1 & EP 1683828 A2 & KR 10-2006-86288 A & CN 181877 A	1-6
A	JP 2004-083890 A (JSP Corp.), 18 March 2004 (18.03.2004), claims & EP 1378538 A1 & CN 1495223 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J9/16(2006.01)i		
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)) Int.Cl. C08J9/16		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年		
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)		
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
X Y	JP 2009-062502 A (株式会社ジェイエスピー) 2009.03.26, 特許請求の範囲、[0011]、[0016]、[0019]、[0034]、[0042] (ファミリーなし)	1-3,6 4,5
Y	JP 2009-173021 A (株式会社ジェイエスピー) 2009.08.06, 特許請求の範囲、[0049][0051]、[0056]、[0058]、[0063] & US 2009/0169895 A1 & EP 2083041 A2 & CN 101469085 A & KR 10-2009-0071402 A	4,5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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矛盾するものではなく、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 12.05.2011	国際調査報告の発送日 24.05.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岩田 行剛 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 2931

C (続き) . 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 2006-282753 A (株式会社ジェイエスピー) 2006.10.19, 特許請求の範囲、[0020]-[0022]、[0033]-[0036] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-233192 A (株式会社ジェイエスピー) 2006.09.07, 要約 & US 2006/0167122 A1 & EP 1683828 A2 & KR 10-2006-86288 A & CN 181877 A	1-6
A	JP 2004-083890 A (株式会社ジェイエスピー) 2004.03.18, 特許請求の範囲 & EP 1378538 A1 & CN 1495223 A	1-6