

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203641 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 55/04 (2006.01) B29K 67/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010811
- (22) 国際出願日: 2024年3月19日(19.03.2024)
- (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 2023-047824 2023年3月24日(24.03.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 前田 悠馬(MAEDA, Yuma).
- (74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通7丁目1番1号 日本生命三宮駅前ビル5階 Hyogo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (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, 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING STRETCHED FILM

(54) 発明の名称: 延伸フィルムの製造方法

(57) Abstract: Provided is a production method by which a stretched film less susceptible to heat shrinkage and including a poly(3-hydroxybutyrate)-based resin can be produced with high production efficiency. The production method is for producing a stretched film including a poly(3-hydroxybutyrate)-based resin, and comprises a step in which a film-forming raw material including the poly(3-hydroxybutyrate)-based resin is melted with an extruder and then formed into a film, a step in which the formed film is stretched, and a step in which the stretched film is heat-treated. The heat treatment includes a treatment in which the film is made to have a temperature T1 and then have a temperature T2, the temperatures T1 and T2 satisfying all of the following requirements (1) to (3). (1) ((Melting point of poly(3-hydroxybutyrate)-based resin)-70)°C ≤ T1 (2) T2 ≤ ((Melting point of poly(3-hydroxybutyrate)-based resin)-20)°C (3) T1 ≠ T2 and T1 < T2

(57) 要約: 加熱収縮が少ない、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む延伸フィルムを、生産性よく製造することができる製造方法を提供すること。ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む延伸フィルムを製造する方法であって、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含むフィルム原料を押し出機で熔融した後、フィルム状に成形する工程、前記成形したフィルムを延伸する工程、前記延伸したフィルムを熱処理する工程を含み、前記熱処理が、フィルムを温度T1にした後に温度T2にする処理を含むものであって、前記温度T1及び前記温度T2が下記式(1)~(3)の条件をすべて満たす、製造方法。(ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点-70)°C ≤ T1 (1) T2 ≤ (ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点-20)°C (2) T1 ≠ T2、且つ、T1 < T2 (3)

WO 2024/203641 A1

明 細 書

発明の名称： 延伸フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含む延伸フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、欧州を中心に生ゴミの分別回収やコンポスト処理が進められており、生ゴミと共にコンポスト処理できるプラスチック製品が望まれている。

[0003] 一方で、廃棄プラスチックが引き起こす環境問題がクローズアップされ、特に海洋投棄や河川などを經由して海に流入したプラスチックが、地球規模で多量に海洋を漂流していることが判ってきた。このようなプラスチックは長期間にわたって形状を保つため、海洋生物を拘束、捕獲する、いわゆるゴーストフィッシングや、海洋生物が摂取した場合は消化器内に留まり摂食障害を引き起こすなど、生態系への影響が指摘されている。

[0004] 更には、プラスチックが紫外線などで崩壊・微粒化したマイクロプラスチックが、海水中の有害な化合物を吸着し、これを海生生物が摂取することで有害物が食物連鎖に取り込まれる問題も指摘されている。

[0005] この様なプラスチックによる海洋汚染に対し、生分解性プラスチックの使用が期待されるが、国連環境計画が2015年に取り纏めた報告書では、ポリ乳酸などのコンポストで生分解可能なプラスチックは、温度が低い実海洋中では短期間での分解が期待できないために、海洋汚染の対策にはなりえないと指摘されている。この様な中、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂は海水中でも生分解が進行しうる材料であるため、上記課題を解決する素材として注目されている。

[0006] ところで、薄くて高強度のフィルムを製造する技術として、フィルムを延伸する方法が知られている。例えば、ポリプロピレン等の汎用樹脂から延伸フィルムを製造するには、熔融樹脂をキャストロールで冷却固化させて原反

を形成した後、該原反を延伸可能な温度まで予熱してから延伸することで、延伸フィルムを連続的に生産性良く、製造することができる。

[0007] しかし、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂はその特性上、延伸が困難な材料であることが知られている。特許文献1では、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含む二軸延伸フィルムを、生産性良く製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2022-062759号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を主成分とする延伸フィルムを、例えば、包装用フィルムとして用いる場合、内容物を封止するための延伸フィルム同士の加熱接着や、印刷のために延伸フィルムにインクをのせた後のインクの加熱定着等があるが、このような加熱により延伸フィルムが収縮し封止部分や印刷が歪むという問題がある。

[0010] 本発明は、上記現状に鑑み、加熱収縮が少ない、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含む延伸フィルムを、生産性よく製造することができる製造方法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

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含むフィルムを延伸した後、特定条件で熱処理することで、加熱収縮が少ない、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含む延伸フィルムを、生産性よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち、本発明は、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含む延伸フィルムを製造する方法であって、前記ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系

樹脂を含むフィルム原料を押出機で熔融した後、フィルム状に成形する工程、前記成形したフィルムを延伸する工程、前記延伸したフィルムを熱処理する工程を含み、前記熱処理が、フィルムを温度 T_1 にした後温度 T_2 にする処理を含むものであって、前記温度 T_1 及び前記温度 T_2 が下記式 (1) ~ (3) の条件をすべて満たす、製造方法に関する。

$$(1) \quad (\text{ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点} - 70) \text{ } ^\circ\text{C} \leq T_1$$

(1)

$$T_2 \leq (\text{ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点} - 20) \text{ } ^\circ\text{C}$$

(2)

$$T_1 \neq T_2、\text{且つ、} T_1 < T_2 \quad (3)$$

発明の効果

[0013] 本発明によれば、加熱収縮が少ない、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む延伸フィルムを、生産性よく製造することができる製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。本実施形態は、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む延伸フィルムを製造する方法であって、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含むフィルム原料を押出機で熔融した後、フィルム状に成形する工程、前記成形したフィルムを延伸する工程、前記延伸したフィルムを熱処理する工程を含み、前記熱処理が、フィルムを温度 T_1 にした後温度 T_2 にする処理を含むものであって、前記温度 T_1 及び前記温度 T_2 が特定の条件を満たす、製造方法に関する。

[0015] <ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂>

前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂は、微生物から生産され得る脂肪族ポリエステル樹脂であって、3-ヒドロキシブチレートを繰り返し単位とするポリエステル樹脂である。当該ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂は、3-ヒドロキシブチレートのみを繰り返し単位とするポリ(3

ーヒドロキシブチレート)であってもよいし、3-ヒドロキシブチレートと他のヒドロキシアルカノエートとの共重合体であってもよい。また、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂は、単独重合体と1種又は2種以上の共重合体の混合物、又は、2種以上の共重合体の混合物であってもよい。

[0016] 前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の具体例としては、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート) [以下、P3HB3HHと称する場合がある]、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバリレート) [以下、P3HB3HVと称する場合がある]、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレート) [以下、P3HB4HBと称する場合がある]、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシオクタノエート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシオクタデカノエート)等が挙げられる。中でも、工業的に生産が容易であることから、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバリレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレート)が好ましい。

[0017] 更には、繰り返し単位の組成比を変えることで、融点、結晶化度を変化させ、ヤング率、耐熱性などの物性を変化させることができ、ポリプロピレンとポリエチレンとの間の物性を付与することが可能であること、また、工業的に生産が容易であり、物性的に有用なプラスチックであるという観点から、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)が好ましい。特に、180℃以上の加熱下で熱分解しやすい特性を有するポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の中でも、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)は融点を低くすることができ、低温での成形加工が可能となる観点からも好ましい。

[0018] ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)の市販品としては、株式会社カネカ「カネカ生分解性ポリマーPHBH」(

登録商標)などが挙げられる。

[0019] ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂が、3-ヒドロキシブチレート単位と他のヒドロキシアルカノエート単位との共重合体を含む場合、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を構成する全モノマー単位に占める3-ヒドロキシブチレート単位及び他のヒドロキシアルカノエート単位の平均含有比率は、延伸フィルムの強度と生産性を両立する観点から、3-ヒドロキシブチレート単位/他のヒドロキシアルカノエート=99/1~80/20(モル%/モル%)が好ましく、97/3~85/15(モル%/モル%)がより好ましい。

[0020] ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を構成する全モノマー単位に占める各モノマー単位の平均含有比率は、当業者に公知の方法、例えば国際公開2013/147139号の段落[0047]に記載の方法により求めることができる。平均含有比率とは、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を構成する全モノマー単位に占める各モノマー単位のモル比を意味し、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂が2種以上のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の混合物である場合、混合物全体に含まれる各モノマー単位のモル比を意味する。

[0021] ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂は、構成モノマーの種類及び/又は構成モノマーの含有割合が互いに異なる少なくとも2種のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の混合物であってよい。

[0022] ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂全体の重量平均分子量は、特に限定されないが、延伸フィルムの強度と生産性を両立する観点から、20万~200万g/molが好ましく、25万~150万g/molがより好ましく、30万~100万g/molが更に好ましい。

[0023] なお、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の重量平均分子量は、クロロホルム溶液を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(島津製作所社製HPLC GPC system)を用い、ポリスチレン換算により測定することができる。該ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけ

るカラムとしては、重量平均分子量を測定するのに適切なカラムを使用すればよい。

[0024] ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の製造方法は特に限定されず、化学合成による製造方法であってもよいし、微生物による製造方法であってもよい。中でも、微生物による製造方法が好ましい。微生物による製造方法については、公知の方法を適用できる。例えば、3-ヒドロキシブチレートと、その他のヒドロキシアルカノエートとのコポリマー生産菌としては、P3HB3HV及びP3HB3HH生産菌であるアエロモナス・キャビエ（*Aeromonas caviae*）、P3HB4HB生産菌であるアルカリゲネス・ユートロファス（*Alcaligenes eutrophus*）等が知られている。特に、P3HB3HHに関し、P3HB3HHの生産性を上げるために、P3HA（ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート））合成酵素群の遺伝子を導入したアルカリゲネス・ユートロファス AC32株（*Alcaligenes eutrophus* AC32, FERM BP-6038）（T. Fukui, Y. Doi, J. Bacteriol., 179, p4821-4830（1997））等がより好ましく、これらの微生物を適切な条件で培養して菌体内にP3HB3HHを蓄積させた微生物菌体がいられる。また前記以外にも、生産したいポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂に合わせて、各種ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂合成関連遺伝子を導入した遺伝子組み換え微生物を用いても良いし、基質の種類を含む培養条件の最適化をすればよい。

[0025] 前記ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂は、未変性の樹脂であってもよいし、未変性のポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を、過酸化物等の、樹脂と反応する原料（以下、「変性用原料」という）を用いて変性させた樹脂であってもよい。

[0026] 変性させた樹脂をフィルム原料として用いる場合は、予め変性用原料を反応させたポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含むフィルム原料をフィルムに成形してもよいし、未変性のポリ（3-ヒドロキシブチレート）系

樹脂及び変性用原料を含むフィルム原料の成形時に当該樹脂に変性用原料を反応させてもよい。また、樹脂と変性用原料を反応させる際には、樹脂の全部を変性用原料と反応させてもよいし、樹脂の一部を変性用原料と反応させて変性樹脂を得た後、残りの未変性の樹脂を前記変性樹脂に添加してもよい。

[0027] 前記変性用原料としては、前記ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂と反応できる化合物であれば、特に限定されないが、取り扱い性や前記ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂との反応を制御しやすい点で、有機過酸化物を好ましく用いることができる。

[0028] 前記有機過酸化物としては、例えば、ジイソブチルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ビス（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジ（3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル）パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジコハク酸パーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ（4-メチルベンゾイル）パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1, 6-ビス（t-ブチルパーオキシカルボニロキシ）ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-アミルパーオキシ、3, 5, 5-トリメチルヘ

キサノエート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシ)プロパン、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン等が挙げられる。中でも、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートが好ましい。更にこれら有機過酸化物を2種類以上組み合わせたものも使用可能である。

[0029] 前記有機過酸化物は、固体状や液体状など様々な形態で用いられ、希釈剤等によって希釈された液体状のものであってもよい。中でも、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂と容易に混合し得る形態の有機過酸化物(特に、室温(25℃)で液体状の有機過酸化物)は、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂に、より均一に分散することができ、樹脂組成物中での局所的な変性反応を抑制しやすいため好ましい。

[0030] 延伸フィルムにおけるポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の含有割合は、50重量%以上、55重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上であってよい。ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の含有割合の上限は限定されず、100重量%以下であってよい。

[0031] 延伸フィルムは、発明の効果を阻害しない範囲で、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂と共に使用可能な添加剤を含んでもよい。そのような添加剤としては顔料、染料などの着色剤、活性炭、ゼオライト等の臭気吸収剤、バニリン、デキストリン等の香料、充填材、可塑剤、酸化防止剤、抗酸化剤、耐候性改良剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、滑剤、離型剤、撥水剤、抗菌剤、摺動性改良剤等が挙げられる。添加剤としては1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。これら添加剤の含有量は、その使用目的に応じて当業者が適宜設定可能である。なお、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂がこれらの添加剤を含むものであっても、その融点はポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点とほぼ同じである。

[0032] 以下、結晶核剤、滑剤、充填材、及び可塑剤について、更に詳しく説明する。

(結晶核剤)

結晶核剤としては、例えば、ペンタエリスリトール、ガラクトール、マンニトール等の多価アルコール；オロチン酸、アスパルテーム、シアヌル酸、グリシン、フェニルホスホン酸亜鉛、窒化ホウ素等が挙げられる。中でも、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の結晶化を促進する効果が特に優れている点で、ペンタエリスリトールが好ましい。結晶核剤は、1種を使用してよいし、2種以上使用してもよく、目的に応じて、使用比率を適宜調整することができる。

[0033] 結晶核剤の使用量は、特に限定されないが、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の総量100重量部に対して、0.1～5重量部が好ましく、0.5～3重量部がより好ましく、0.7～1.5重量部が更に好ましい。

[0034] （滑剤）

滑剤としては、例えば、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、N-ステアリルベヘン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、p-フェニレンビスステアリン酸アミド、エチレンジアミンとステアリン酸とセバシン酸の重縮合物等が挙げられる。中でも、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂への滑剤効果が特に優れている点で、ベヘン酸アミド又はエルカ酸アミドが好ましい。滑剤は、1種を使用してよいし、2種以上使用してもよく、目的に応じて、使用比率を適宜調整することができる。

[0035] 滑剤の使用量は、特に限定されないが、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の総量100重量部に対して、0.01～5重量部が好ましく、0.05～3重量部がより好ましく、0.1～1.5重量部が更に好ましい。

[0036] （充填材）

充填材を含むことで、より高強度の延伸フィルムとすることができる。前記充填材としては、無機充填材と有機充填材いずれでもあってよく、両者を併用してもよい。無機充填材としては特に限定されないが、例えば、珪酸塩

、炭酸塩、硫酸塩、燐酸塩、酸化物、水酸化物、窒化物、カーボンブラック等が挙げられる。無機充填材は1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0037] 充填材の含有量は、特に限定されないが、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の総量100重量部に対して、1~100重量部であることが好ましく、3~80重量部であることがより好ましく、5~70重量部であることが更に好ましく、10~60重量部であることがより更に好ましい。しかし、前記延伸フィルムは、充填材を含有しなくともよい。

[0038] （可塑剤）

可塑剤としては、例えば、グリセリンエステル系化合物、クエン酸エステル系化合物、セバシン酸エステル系化合物、アジピン酸エステル系化合物、ポリエーテルエステル系化合物、安息香酸エステル系化合物、フタル酸エステル系化合物、イソソルバイドエステル系化合物、ポリカプロラクトン系化合物、二塩基酸エステル系化合物等が挙げられる。中でも、ポリ（3-ヒドロキシアリカノエート）系樹脂への可塑化効果が特に優れている点で、グリセリンエステル系化合物、クエン酸エステル系化合物、セバシン酸エステル系化合物、二塩基酸エステル系化合物が好ましい。グリセリンエステル系化合物としては、例えば、グリセリンジアセトモノラウレート等が挙げられる。クエン酸エステル系化合物としては、例えば、アセチルクエン酸トリブチル等が挙げられる。セバシン酸エステル系化合物としては、例えば、セバシン酸ジブチル等が挙げられる。二塩基酸エステル系化合物としては、例えば、ベンジルメチルジエチレングリコールアジペート等が挙げられる。可塑剤は、1種を使用してもよいし、2種以上使用してもよく、目的に応じて、使用比率を適宜調整することができる。

[0039] 可塑剤の使用量は、特に限定されないが、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の総量100重量部に対して、1~20重量部が好ましく、2~15重量部がより好ましく、3~10重量部が更に好ましい。しかし、前記延伸フィルムは、可塑剤を含有しなくともよい。

[0040] (他の樹脂)

前記延伸フィルムには、発明の効果を損なわない範囲で、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂以外の他の樹脂が含まれていてもよい。そのような他の樹脂としては、例えば、ポリ（3-ヒドロキシプロピオネート）、ポリ（4-ヒドロキシブチレート）、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸などの脂肪族ポリエステル系樹脂や、ポリブチレンアジペートテレフタレート（以下、PBATと称する場合がある）、ポリブチレンセバテートテレフタレート、ポリブチレンアゼレートテレフタレートなどの脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂等が挙げられる。他の樹脂としては1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

[0041] 他の樹脂の含有量は、特に限定されないが、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂100重量部に対して、100重量部以下、80重量部以下、70重量部以下、50重量部以下、30重量部以下、20重量部以下、10重量部以下、5重量部以下、又は1重量部以下であってもよい。他の樹脂の含有量の下限は特に限定されず、0重量部以上であって良い。

[0042] また、他の樹脂がポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂よりも低い融点を有する樹脂である場合、その下限値としては、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂100重量部に対して、10重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、又は65重量部以上であってよい。その上限値としては、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂100重量部に対して、100重量部未満であってよい。

[0043] <延伸フィルムの製造>

本開示のポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含む延伸フィルムは、以下の製造方法により製造できる。前記ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含むフィルム原料を押出機で溶融した後、フィルム状に成形する工程、前記成形したフィルムを延伸する工程、前記延伸したフィルムを熱処理する工程を含み、前記熱処理が、フィルムを温度T1にした後に温度T2

にする処理を含むものであって、前記温度 T_1 及び前記温度 T_2 が下記式 (1) ~ (3) の条件をすべて満たす、製造方法。

$$(ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点 - 70) ^\circ\text{C} \leq T_1$$

(1)

$$T_2 \leq (ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点 - 20) ^\circ\text{C}$$

(2)

$$T_1 \neq T_2、且つ、T_1 < T_2 \quad (3)$$

[0044] (成形する工程)

ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含むフィルム原料を押出機で溶融した後、フィルム状に成形する工程において、フィルム状に成形する方法は特に限定されず、公知の製造方法を適宜利用することができる。具体的には、インフレーション成形法、 T ダイを装着した押出機による T ダイ押出成形法、カレンダー成形法、圧延法等が挙げられる。中でも、帯状のフィルムを生産性良く製造できるため、インフレーション成形法、又は、 T ダイ押出成形法が好適である。また、押出機は、単軸押出機(一軸押出機ともいう)、二軸押出機などを適宜使用することができる。

[0045] 成形温度としては、樹脂が適切に溶融できる温度であれば特に限定されないが、例えば $130 \sim 200 ^\circ\text{C}$ が好ましい。ここでいう成形温度とは、押出機以降から、ダイから吐出するまでの間の樹脂温度のことを指す。樹脂温度は、一般的には、例えばアダプターに設置された温度計により測定することができる。

[0046] (インフレーション成形法)

前記インフレーション成形法とは、先端に円筒ダイが取り付けられた押出機から溶融樹脂をチューブ状に押し出し、直後に、該チューブのなかに気体を吹き込んでバルーン状に膨らませることでフィルムを成形する成形方法のことをいう。当該インフレーション成形は、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂をフィルム成形する際に用いられる一般的なインフレーション成形機を用いて実施することが可能である。

[0047] 一般的なインフレーション成形機とは、単軸押出機に円筒ダイが取り付けられているものをいう。上記単軸押出機は、投入された原料樹脂を溶融混練し、所望の温度に保ちながら一定の吐出を得るものであればよい。単軸押出機のスクリー形状等も特に限定されないが、ミキシングエレメントを備えるものが、混練性の観点から好ましい。また、円筒ダイの構造も特に限定されないが、中でも、ウエルドの発生が少なく、厚みの均一性も得やすいため、スパイラルマンドレルダイが好ましい。

[0048] インフレーション成形における引取速度は、フィルム厚み、幅、樹脂吐出量により決定されるが、バブル安定性を維持できる範囲で調整可能である。一般的に $1\sim 100\text{ m/min}$ が好ましい。

[0049] インフレーション成形において、バブルの外側から吹き付けるエアリングは、吐出した溶融樹脂を固化させてバブルを安定させるために用いることができる。好適に用いられるエアリングの吹き付け構造としては、エアの吹き出す環状のスリットが複数設けられ、各スリット間にあるチャンバーによりバブルの安定化が促進されるスリットタイプのものである。

[0050] インフレーション成形におけるブローアップ比（以下、BURと称する場合がある）は、バブル断面の円周長をダイスの直径で除した値である。BURの下限は、フィルム強度向上の観点から、1.5倍以上が好ましく、1.7倍以上がより好ましく、1.9倍以上が更に好ましく、2倍以上が特に好ましい。また、BURの上限は、成形安定性の観点から、5.5倍以下が好ましく、4.5倍以下がより好ましく、4.0倍以下が更に好ましく、3.5倍以下が特に好ましい。

[0051] （Tダイ押出成形法）

前記Tダイ押出成形法とは、押出機によって溶融した樹脂をスリット状の吐出口からフィルム状にキャストロール上に押出してフィルムを形成する成形方法のことをいう。Tダイとしては特に限定されず、適宜公知のTダイを用いることができる。例えば、Tダイは、フィルム状の原料を押し出し得る形状の吐出口を有するものが好ましいが、その形状は特に限定されない。ま

た、前記吐出口の形状も特に限定されない。

[0052] 前記Tダイ押出成形法では、Tダイの吐出口から、フィルム状の原料が押し出される。前記原料の形状としてはフィルム状であればよく、その厚み及び幅は特に限定されない。厚みは、厚みムラが少なく、かつ押出後の冷却が容易であるため、略20 μm ～600 μm であることが好ましい。

[0053] Tダイの吐出口から押し出される原料の溶融粘度は特に限定されないが、厚みムラが少なく、ダイラインの発生が防止できるため、1500Pa \cdot sec以下であることが好ましい。なお、当該溶融粘度は、適宜公知の方法にしたがって測定することが可能である。

[0054] 延伸する前のフィルムの厚みは、特に限定されず、目的とする延伸フィルムの厚みや、延伸倍率、強度等を考慮して適宜設定すればよい。例えば、20～600 μm が好ましく、40～500 μm がより好ましく、50～300 μm が更に好ましい。フィルムの厚みはノギスを用いて測定することができる。

[0055] (延伸する工程)

成形したフィルムを延伸する工程において、延伸が可能な範囲であればその方法は特に限定されず、公知の製造方法を適宜利用することができる。

[0056] 延伸工程における延伸方向は特に限定されず、フィルムの面方向において任意の方向に延伸することができる。本開示の延伸フィルムが帯状のフィルムである場合、延伸方向は、フィルムのMD方向、又はTD方向のいずれかであってよく、MD方向及びTD方向の両方であってもよい。MD方向、又はTD方向のいずれか一方に延伸することを一軸延伸といい、MD方向及びTD方向の両方に延伸することを二軸延伸という。また、ここで、MD方向は、機械方向、流れ方向、又は長尺方向とも呼ばれる。TD方向は、MD方向に対して垂直の方向であり、垂直方向、又は幅方向とも呼ばれる。

[0057] 延伸の具体的な手法としては特に限定されないが、フィルムを延伸方向に引き延ばすことで延伸する手法が好ましい。フィルムを延伸方向に引き延ばすとは、フィルムを延伸方向に引っ張ることを意味する。一方、2本のロー

ルでフィルムを挟み込むロール圧延など、フィルムの厚み方向に圧力を加えて延伸する方法によると、圧延ロールにフィルムが付着しやすく、延伸フィルムの生産性が低下する場合がある。

[0058] フィルムを延伸方向に引き延ばす手法としては特に限定されない。バッチ式で延伸する場合には、フィルムの端部を把持して延伸方向に引っ張れば良い。

[0059] フィルムを連続的に搬送しながらMD方向に延伸する場合には、例えば、ロール縦延伸機を用いて、フィルムを搬送する複数のロール間で、ロールの回転速度に差を付けることによってMD方向に延伸することができる。この場合、MD方向の延伸倍率は、延伸前のロールの回転速度に対する延伸後のロールの回転速度の比で決定することができる。

[0060] フィルムを連続的に搬送しながらTD方向に延伸する場合には、例えば、クリップ式テンター等の横延伸機を用いてフィルムの幅方向両端をクランプしてTD方向に引っ張ることでTD方向に延伸することができる。この場合、TD方向の延伸倍率は、延伸前にクランプしたフィルムの幅方向両端点間の距離に対する延伸後のクランプしたフィルムの幅方向両端点間の距離の比で決定することができる。

[0061] 成形したフィルムを延伸する工程において達成する延伸倍率は特に限定されないが、1.1倍以上が好ましく、1.3倍以上がより好ましく、1.5倍以上が更に好ましく、2倍以上が特に好ましい。上限は特に限定されず、適宜決定すればよいが、例えば、8倍以下、7倍以下、5倍以下、又は3倍以下であってよい。

[0062] 延伸温度としては、フィルムが適切に延伸できる温度であれば特に限定されず、製造する延伸フィルムに要求される機械的強度、表面性、及び厚み精度等に応じて、変更すればよい。

[0063] 延伸温度は、40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましい。上限は、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点以下であればよく、150℃以下が好ましく、145℃以下がより好ま

しく、140℃以下が更に好ましい。延伸温度が上記温度範囲内であれば、得られる延伸フィルムの厚みムラを低減し、更に、伸び率、引裂伝播強度、及び耐揉疲労等の力学的性質を良好なものとすることができる。また、フィルムがロールに粘着するといったトラブルの発生を防止することができる。

[0064] ここでいう延伸温度とは、延伸時のフィルム温度のことを指す。延伸温度は、一般的には、フィルム本体の温度もしくはフィルム近傍の雰囲気温度を、赤外線放射温度計やサーモラベル、熱電対等を使用することで測定することができる。

[0065] 延伸時のフィルム温度を調整する手段としては特に限定されないが、例えば、前記温度範囲内に加熱した熱風を延伸中のフィルムにあてる方式、赤外線ヒーターなどの補助加熱手段を用いて延伸中のフィルムを加熱する方式、及び前記温度範囲内に温調した加熱炉内でフィルムを延伸する方式等の非接触式加熱法；並びに前記温度範囲内に加熱したロールにフィルムを接触させる方式等の接触式加熱法等が挙げられる。これらを単独で使用してもよいし、複数組み合わせてもよい。

[0066] 前記温度範囲内に加熱したロールにフィルムを接触させる方式において、MD方向における上流側の延伸ロールと下流側の延伸ロールとの間で、熱風をフィルムにあててもよい。

[0067] 前記温度範囲内に加熱した熱風を延伸中のフィルムにあてる方式としては、加熱効率の観点から、フローティング方式の加熱方法を用いることが好ましい。フローティング方式の加熱とは、フィルムの両面に上部ノズルと下部ノズルから熱風を吹き付けて加熱する方法である。複数の上部ノズルと複数の下部ノズルが、フィルムの表面に向けて、交互に配置されており、フィルムが上部ノズルと下部ノズルのいずれにも接触することなく、上部ノズルと下部ノズルそれぞれから吹き出す熱風によってフィルムを加熱することができる。

[0068] 赤外線ヒーターなどの補助加熱手段を用いて延伸中のフィルムを加熱する方式では、短時間でフィルム表面とフィルム内部を同温度に昇温させること

ができ、フィルム全体で均一な延伸が可能になる。

[0069] 照射する赤外線としては、一般的な赤外線領域の電磁波を使用することができ、近赤外線：波長 $0.74\ \mu\text{m}\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 、中間赤外線：波長 $1.5\ \mu\text{m}\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 、遠赤外線：波長 $3.0\ \mu\text{m}\sim 1\ \text{mm}$ のいずれであってもよい。

[0070] 前記温度範囲内に加熱したロールにフィルムを接触させる方式では、フィルムを連続的に搬送しながら隣り合う2つの延伸ロールを用いてフィルムを延伸する場合に隣り合う2つの延伸ロールのうちMD方向において上流側の延伸ロールを前記温度範囲内に加熱すればよい。この場合、延伸温度、つまり延伸時のフィルム温度は、ロールの温度を目的の延伸温度に設定することで制御できる。

[0071] 本開示の製造方法における、延伸時のフィルム温度を調整する手段としては、生産性に優れること、特に大量に生産する場合に加熱を簡易に実施できる観点から、前記温度範囲内に加熱したロールにフィルムを接触させる方式が好ましい。一軸延伸、特に、ロール縦延伸機の複数のロールを用いてMD方向に延伸する場合に好適である。

[0072] 加熱器具へのフィルムの貼り付きの問題を回避できる観点から、前記温度範囲内に加熱した加熱器具がフィルムに接触しない非接触式加熱法が好ましい。

[0073] (熱処理する工程)

延伸したフィルムを熱処理する工程は、前記熱処理が、フィルムを温度 T_1 にした後に温度 T_2 にする処理を含むものであって、前記温度 T_1 及び前記温度 T_2 が下記式(1)～(3)の条件をすべて満たすものである。

$$\text{(ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点-70)}\text{ }^{\circ}\text{C}\leq T_1$$

(1)

$$T_2\leq \text{(ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点-20)}\text{ }^{\circ}\text{C}$$

(2)

$$T_1\neq T_2、\text{且つ、}T_1<T_2\quad (3)$$

[0074] 温度T₂が（ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点-20）℃より高いと、延伸によって得られた分子の配向が失われ、得られる延伸フィルムの機械的強度が低下する場合、又は、加熱器具へのフィルムの貼り付きや、複数のフィルムが重なった状態であればフィルム同士の貼り付きが発生する場合がある。

[0075] 温度T₁が（ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点-70）℃より低く、温度T₂が（ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点-20）℃より高いと、温度T₁と温度T₂の温度差が大きすぎ、急激な温度上昇となり、加熱器具へのフィルムの貼り付きや、複数のフィルムが重なった状態であればフィルム同士の貼り付きが発生する場合がある。

[0076] また、前記温度T₁及び前記温度T₂が下記式（4）及び（5）の条件を満たすことが好ましい。

$$\left(\text{ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点-70}\right)^\circ\text{C} \leq T_1 \leq \left(\text{ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点-30}\right)^\circ\text{C} \quad (4)$$

$$\left(\text{ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点-60}\right)^\circ\text{C} \leq T_2 \leq \left(\text{ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点-20}\right)^\circ\text{C} \quad (5)$$

[0077] これにより、MD方向及びTD方向の加熱収縮をより少なくできる。特に、フィルムを延伸する工程において延伸した方向の加熱収縮を顕著に少なくできる。

[0078] ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点は、示差走査熱量測定によって得たDSC曲線において、融点ピークの頂点温度を指す。示差走査熱量測定の詳細は、実施例の項において詳述する。

[0079] また、温度T₁及び温度T₂は、 $0^\circ\text{C} < T_2 - T_1 \leq 40^\circ\text{C}$ の関係を満たすことが好ましく、 $10^\circ\text{C} \leq T_2 - T_1 \leq 30^\circ\text{C}$ の関係を満たすことがより好ましい。

[0080] 前記熱処理は、前記温度T₂にした後に温度T₃にする処理を含むものであってよく、前記温度T₁、温度T₂及び温度T₃は、下記式（6）及び（7）の条件を満たすことが好ましい。

(ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点 -40) $^{\circ}\text{C} \leq T_3 \leq$ (ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点 -15) $^{\circ}\text{C}$ (6)

$$T_1 < T_2 < T_3 \quad (7)$$

[0081] これにより、MD方向及びTD方向の加熱収縮をより少なくできる。特に、フィルムを延伸する工程において延伸した方向の加熱収縮を顕著に少なくできる。

[0082] また、温度 T_2 及び温度 T_3 は、 $0^{\circ}\text{C} < T_3 - T_2 \leq 40^{\circ}\text{C}$ の関係を満たすことが好ましく、 $10^{\circ}\text{C} \leq T_3 - T_2 \leq 20^{\circ}\text{C}$ の関係を満たすことがより好ましい。

[0083] 本開示の製造方法により製造される延伸フィルムを 110°C で10分間加熱した場合の延伸方向の加熱収縮量は、15%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、8%以下が更に好ましく、6%以下が特に好ましい。また、加熱収縮量は小さい程よいが、0%以上、又は1%以上であってもよい。なお、当該加熱収縮量の測定方法の詳細は、実施例の項において詳述しておりである。

[0084] 延伸したフィルムを熱処理する工程においては、前記温度 T_1 、 T_2 、及び T_3 にする際に、それぞれフィルムを緩和してもよい。それらのうち最初の温度 T_1 にする際にフィルムを緩和することが、延伸フィルムの急激な加熱収縮、並びに延伸フィルムの製造時及び加工時の破断を効果的に抑制できるため好ましい。緩和量としては、0~10%が好ましく、5~10%がより好ましい。特に、フィルムを延伸する工程における延伸方向に緩和することにより、加熱収縮をより少なくできる。

[0085] 緩和量は下記式にて算出できる。

$$\text{緩和量} [\%] = \{ (\text{温度 } T_n \text{ にする直前のフィルム寸法}) - (\text{前記温度 } T_n \text{ にする際のフィルム寸法}) \} / (\text{温度 } T_n \text{ にする直前のフィルム寸法}) \times 100$$

ここで、 n は1、2又は3

[0086] ここで、緩和とは、フィルム内に存在する延伸方向の応力を取り除くために、延伸した方向のフィルム寸法を小さくすることをいう。また、フィルム

寸法とは、任意に特定したフィルム面内の二点間の距離をいい、フィルムの一方の端部から他方の端部までの距離であってよい。本開示の延伸フィルムが帯状のフィルムである場合、MD方向のフィルム寸法は任意に特定したフィルム面内のMD方向の二点間の距離、TD方向のフィルム寸法はフィルムの幅方向両端点間の距離とすればよい。熱処理中のフィルムに弛みが生じる場合、フィルム寸法は、任意に特定したフィルム面内の二点間の直線距離であり、フィルムの一方の端部から他方の端部までの直線距離であってよく、特にTD方向のフィルム寸法は、フィルムの幅方向両端点間の直線距離とすればよい。

[0087] フィルムを連続的に搬送しながら隣り合う2つのロールを用いてフィルムを緩和する場合、MD方向のフィルム寸法は、隣り合う2つのロールの回転速度に差をつけることにより調整できる。TD方向のフィルム寸法は、クリップ式テンター等の横延伸機を用いてフィルムの幅方向両端をクランプし、クランプ部間の距離を変えることにより調整できる。

[0088] 具体的には、熱処理する工程における、MD方向の緩和量 [%] は下記式 (i - i) で、TD方向の緩和量 [%] は下記式 (i - i i) で算出できる。

MD方向の緩和量 [%] = { (温度 T_n にするロールの直前のロールの回転速度) - (前記温度 T_n にするロールの回転速度) } / (前記温度 T_n のロールの直前のロールの回転速度) × 100 ここで、 n は 1、2 又は 3

(i - i)

TD方向の緩和量 [%] = { (温度 T_n にする直前のフィルムの幅方向両端点間の距離) - (前記温度 T_n にする際のフィルムの幅方向両端点間の距離) } / (温度 T_n にする直前のフィルムの幅方向両端点間の距離) × 100 ここで、 n は 1、2 又は 3 (i - i i)

[0089] フィルムを温度 T_1 、 T_2 及び T_3 にする時間は、それぞれ特に限定されるものではないが、生産性の観点から、0.5 ~ 30 秒が好ましく、0.5 ~ 10 秒がより好ましく、0.5 ~ 5 秒が更に好ましい。

- [0090] 熱処理におけるフィルム温度を調整する手段としては特に限定されないが、例えば、前記温度範囲内に加熱した熱風をフィルムにあてる方式、赤外線ヒーターなどの補助加熱手段を用いてフィルムを加熱する方式、及び前記温度範囲内に温調した加熱炉内にフィルムを入れて加熱する方式等の非接触式加熱法；並びに前記温度範囲内に加熱したロールにフィルムを接触させる方式等の接触式加熱法等が挙げられる。これらを単独で使用してもよいし、複数組み合わせてもよい。
- [0091] 熱処理におけるフィルム温度を調整する手段は、延伸時のフィルム温度を調整する手段と同じものを使用できるため、各方式についての説明は省略する。
- [0092] 本開示の製造方法によれば、加熱器具、特にロールへの貼り付きがないので、熱処理におけるフィルム温度を調整する手段としては、生産性に優れること、特に大量に生産する場合に加熱を簡易に実施できる観点から、前記温度範囲内に加熱したロールにフィルムを接触させる方式が好ましい。一軸延伸、特に、ロール縦延伸機の複数のロールを用いてフィルムのMD方向に延伸する場合に、フィルムを連続的に搬送でき生産性に優れる点で好適である。
- [0093] また、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含むフィルム原料を押出機で熔融した後、フィルム状に成形する工程において、インフレーション成形を用いた場合、押出機から熔融樹脂をチューブ状に押し出されるため、成形後フィルム同士が接触した状態になる。そのため、熱処理の条件によりフィルム同士が張り付いてしまう場合があるが、本開示の製造方法によれば、フィルム同士の貼り付きも回避できるため、生産性に優れる。
- [0094] フィルムを順に温度T1、温度T2、及び温度T3にする処理は、ロールにフィルムを接触する処理であってよく、具体的には、温度T1にしたロールR1、温度T2にしたロールR2、及び温度T3にしたロールR3に順にフィルムを接触させればよい。
- [0095] フィルム温度を調整する手段として、前記温度範囲内に加熱したロールに

フィルムを接触させる方式を用いる場合、フィルムを温度T1、温度T2、及び温度T3にする時間は、それぞれ温度T1にしたロールR1、温度T2にしたロールR2、及び温度T3にしたロールR3にフィルムを接触する時間をいう。温度T1にしたロールR1は、1のロールにより構成されるものだけでなく、2以上のロールにより構成されてもよい。温度T2にしたロールR2、及び温度T3にしたロールR3も同様に、それぞれ1又は2以上のロールにより構成されてよい。フィルムを温度T1、温度T2、及び温度T3にする時間は、ロールR1、ロールR2及びロールR3の回転速度又はロール数の増減により調整することができる。

[0096] フィルムを温度T1にするロールR1、温度T2にするロールR2、及び温度T3にするロールR3の回転速度は、それぞれ特に限定されるものではない。先述の緩和量0～10%、又は5～10%に調整し、延伸後の加熱収縮をより少なくできる観点から、ロールR1の直前のロールの回転速度に対するロールR1の回転速度の比；ロールR1の回転速度に対するロールR2の回転速度の比；及びロールR2の回転速度に対するロールR3の回転速度の比は、それぞれ90～100%が好ましく、90～95%がより好ましい。中でも、ロールR1の直前のロールの回転速度に対するロールR1の回転速度の比を当該範囲に調整することが、延伸フィルムの急激な加熱収縮、並びに延伸フィルムの製造時及び加工時の破断を効果的に抑制できるため特に好ましい。

[0097] 本開示の製造方法は、フィルムを熱処理する工程の後、フィルムを冷却する工程を含んでもよい。フィルムを冷却する工程におけるフィルム温度は、60℃以下であってよく、40℃以下が好ましい。フィルム温度を前記熱処理の温度より低い温度にできれば、その手段としては特に限定されないが、例えば、60℃以下、好ましくは40℃以下にしたロールにフィルムを接触させる方式が挙げられる。より具体的には、1本以上のロール上でフィルムを冷却してもよく、2本のロールでフィルムを挟み込むことにより冷却してもよい。

[0098] 本開示の製造方法は、フィルム原料を押出機で熔融した後、フィルム状に成形する工程から熱処理する工程まで、特に延伸フィルムの取得までを、連続プロセスで実施することが生産性の観点から好ましい。ここで、連続プロセスとは、フィルム原料を押出機で熔融した後、フィルム状に成形する工程から、成形したフィルムを延伸する工程、及び延伸したフィルムを熱処理する工程まで、また、更に必要に応じフィルムを冷却する工程までを順次実施して延伸フィルムを取得することをいう。

[0099] <延伸フィルムの厚み>

延伸フィルムの厚みは、特に限定されず、目的の厚みに適宜設定すればよい。フィルムの均一な肉厚、外観、強度、軽量性等の観点から、10～200 μm が好ましく、15～150 μm がより好ましく、20～100 μm が更に好ましい。フィルムの厚みはノギスを用いて測定することができる。

[0100] 本開示の延伸フィルムは、薄くても高強度のため、包装用フィルム、例えば、ヒートシール性が求められる食品等の包装用フィルムとして好適に用いることができる。

[0101] 以下の各項目では、本開示における好ましい態様を列挙するが、本発明は以下の項目に限定されるものではない。

[項目1]

ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む延伸フィルムを製造する方法であって、
前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含むフィルム原料を押出機で熔融した後、フィルム状に成形する工程、
前記成形したフィルムを延伸する工程、
前記延伸したフィルムを熱処理する工程を含み、
前記熱処理が、フィルムを温度T1にした後に温度T2にする処理を含むものであって、前記温度T1及び前記温度T2が下記式(1)～(3)の条件をすべて満たす、製造方法。

(ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点-70)°C \leq T1

(1)

$$T2 \leq (\text{ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点} - 20) \text{ } ^\circ\text{C}$$

(2)

$$T1 \neq T2、\text{且つ、} T1 < T2 \quad (3)$$

[項目2]

前記温度 $T1$ 及び前記温度 $T2$ が下記式 (4) 及び (5) の条件を満たす、項目1に記載の製造方法。

$$(\text{ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点} - 70) \text{ } ^\circ\text{C} \leq T1 \leq (\text{ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点} - 30) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4)$$

$$(\text{ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点} - 60) \text{ } ^\circ\text{C} \leq T2 \leq (\text{ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点} - 20) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (5)$$

[項目3]

前記熱処理が、前記温度 $T2$ にした後に温度 $T3$ にする処理を含むものであって、前記温度 $T1$ 、温度 $T2$ 及び温度 $T3$ が下記式 (6) 及び (7) の条件を満たす、項目1又は2に記載の製造方法。

$$(\text{ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点} - 40) \text{ } ^\circ\text{C} \leq T3 \leq (\text{ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の融点} - 15) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (6)$$

$$T1 < T2 < T3 \quad (7)$$

[項目4]

前記フィルムを温度 $T1$ にする処理が、前記フィルムを温度 $T1$ にしたロール $R1$ に接触する処理であり、前記フィルムを温度 $T2$ にする処理が、前記フィルムを温度 $T2$ にしたロール $R2$ に接触する処理である、項目1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

[項目5]

前記フィルムを前記延伸方向の緩和量 $0 \sim 10\%$ で温度 $T1$ にする、項目1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

[項目6]

前記フィルムを温度 $T1$ にする時間が $0.5 \sim 30$ 秒である、項目1～5

のいずれか一項に記載の製造方法。

[項目 7]

前記フィルムを温度 T 2 にする時間が 0.5 ~ 30 秒である、項目 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

[項目 8]

前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂が、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-*co*-3-ヒドロキシヘキサノエート)である、項目 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の製造方法。

[項目 9]

前記延伸が一軸延伸である、項目 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の製造方法。

実施例

[0102] 以下に実施例と比較例を示し、本発明をより具体的に説明するが、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] 実施例及び比較例においては、以下の原料を使用した。

ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂 A-1 及び樹脂ペレット P-1 の製造

ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂 A-1 : P 3 H B 3 H H (平均含有比率 : 3-ヒドロキシブチレート単位 / 3-ヒドロキシヘキサノエート単位 [3 H B / 3 H H] = 94 / 6 (モル% / モル%)、重量平均分子量は 60 万 g / mol、ガラス転移温度は 6 °C) を、国際公開第 2019 / 142845 号の実施例 1 に記載の方法に準じて製造した。該樹脂 A-1 の融点は 146 °C であった。

[0104] ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂 A-1 100 重量部に対して、滑剤としてベヘン酸アミド(日本精化社製 : B N T - 2 2 H) 0.5 重量部をドライブレンドした。上記ドライブレンド物を、シリンダー温度及びダイ温度を 150 °C に設定した φ 26 mm の同方向二軸押出機に投入して押し出し、45 °C の湯を満たした水槽に通してストランドを固化し、ペレタイザー

で裁断することにより、樹脂ペレット P-1 を得た。

[0105] (重量平均分子量)

樹脂の重量平均分子量は、先述のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（島津製作所社製 HPLC GPC system）を用い、ポリスチレン換算により測定した。

[0106] (ガラス転移温度)

樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、JIS K-7121 に準じて示差走査熱量測定により決定した。

具体的には、まず、測定対象の試料約 5 mg を精秤し、示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）製、SSC5200）にて $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で -20°C から 200°C まで昇温を実施し、DSC 曲線を得た。次いで、得られた DSC 曲線において、ベースラインがガラス転移により階段状に変化している部分において変化前後のベースラインを延長し、この 2 本の直線から縦軸方向に等距離にある中心線を引き、この中心線とガラス転移による階段状変化部分の曲線が交わる点の温度をガラス転移温度（ T_g ）とした。

[0107] (融点)

融点は、JIS K-7121 に準じて示差走査熱量測定により決定した。

具体的には、まず、測定対象の試料約 4～5 mg を精秤し、示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）製、SSC5200）にて $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 0°C から 180°C まで昇温を実施し、DSC 曲線を得た。得られた DSC 曲線において、融点ピークの頂点温度を融点とした。

[0108] (フィルムの厚み)

フィルムの TD 方向に沿って 10 cm おきに 10 箇所、ノギスを用いて厚みを測定し、10 箇所の厚みの算術平均値を算出してフィルムの厚みとした。

[0109] (ロールへの貼り付き)

各実施例及び比較例で作製したフィルムを、各実施例及び比較例の熱処理

条件のうち、最も高い温度に温めたロール（表面がステンレス製）に接触させ、ロールへの貼り付きの有無を確認した。

[0110] （フィルム同士の貼り付き）

各実施例及び比較例で作製したフィルムを2枚重ね合わせて、各実施例及び比較例の熱処理条件のうち、最も高い温度に温めたロール（表面がステンレス製）に接触させ、フィルム同士の貼り付きの有無を確認した。

[0111] （フィルム加熱収縮量）

測定対象のフィルムをMD方向5 cm×TD方向5 cmの正方形に切り出し、110℃に設定したオープンに入れて10分間加熱した。更に、フィルムのMD方向及びTD方向の加熱後の寸法をそれぞれ測定し、MD方向及びTD方向の加熱収縮量をそれぞれMD方向及びTD方向の寸法に基づき、下記の式から求めた。

$$\text{加熱収縮量 [\%]} = (1 - (\text{加熱後の寸法}) / (\text{加熱前の寸法})) \times 100$$

[0112] <実施例1>

φ50 mm単軸押出機とインフレーション成形ダイ（ダイ径100 mm、リップクリアランス1.0 mm）を有するインフレーション成形機を用いて、前記樹脂ペレットP-1とPBAT（BASF社製：ecoflex（登録商標）F Blend C1200）をP-1：PBAT=10：7の重量比でドライブレンドした樹脂をフィルム原料として押出機に投入し、吐出量29 kg/h、樹脂温度165℃、フィルムの折幅390 mm（ブローアップ比2.5）、引取り速度5 m/minでフィルム状に成形した。フィルム状に成形した後は、原反フィルムにした。原反フィルムを引き取りロールにて引き取り、連続的に、ロール縦延伸機にて延伸温度64～65℃で、縦（MD）方向に延伸倍率が3倍になるように延伸した。

[0113] 延伸したフィルムから、100 mm×210 mmの試験片を切り出し（MD方向に短辺が来るように切り出す）、4辺全て保持したまま（MD方向の緩和量0%）熱風オープンに入れてフィルム温度90℃で10秒保った後、

取り出し1段階目の熱処理済み延伸フィルムを取得した。その後、4辺全て保持したまま（MD方向の緩和量0%）熱風オーブンに入れてフィルム温度120℃で10秒保った後、取り出し2段階目の熱処理済み延伸フィルムを取得した。更に、4辺全て保持したまま（MD方向の緩和量0%）熱風オーブンに入れてフィルム温度130℃で10秒保った後、取り出し3段階目の熱処理済み延伸フィルムを取得した。得られた延伸フィルムはロールへの貼り付き及びフィルム同士の貼り付きがなかった。更に、加熱収縮量は、MD方向に4%、TD方向に0%であった。延伸フィルムの評価結果は表1に示す。

[0114]

[表1]

	フィルム原料		熱処理条件						延伸フィルムの評価									
			1段階目		2段階目		3段階目		厚み (μm)	ロールへの貼 り付き	フィルム同士 の貼り付き	加熱収縮量 MD(%)/TD(%)						
			T1 ($^{\circ}\text{C}$)	MD方向の 緩和量 (%)	T2 ($^{\circ}\text{C}$)	MD方向の 緩和量 (%)	T3 ($^{\circ}\text{C}$)	MD方向の 緩和量 (%)										
樹脂成分	A-1の融点 ($^{\circ}\text{C}$)																	
実施例 1	A-1/PBAT	146	90	0	0	120	0	130	0	23	なし	なし	なし	4% / 0%				
実施例 2	A-1/PBAT	146	90	10	0	110	0	120	0	23	なし	なし	なし	4% / 0%				
実施例 3	A-1/PBAT	146	80	5	0	90	0	110	10	23	なし	なし	なし	3% / 1%				
実施例 4	A-1/PBAT	146	90	0	0	120	0	-	-	23	なし	なし	なし	6% / 0%				
比較例 1	A-1/PBAT	146	-	-	-	-	-	-	-	23	あり	あり	あり	20% / 3%				
比較例 2	A-1/PBAT	146	130	0	0	-	-	-	-	23	あり	あり	あり	4% / 0%				
比較例 3	A-1/PBAT	146	90	0	0	130	0	-	-	23	あり	あり	あり	4% / 0%				
比較例 4	A-1/PBAT	146	90	0	0	90	0	90	0	23	なし	なし	なし	16% / 2%				

[0115] <実施例 2>

実施例 1 において、1 段階目の熱処理条件として、フィルム温度を 90 $^{\circ}\text{C}$

かつMD方向の緩和量を10%にしたこと、及び2段階目の熱処理条件として、フィルム温度を110℃、3段階目の熱処理条件として、フィルム温度を120℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを取得した。得られた延伸フィルムはロールへの貼り付き及びフィルム同士の貼り付きがなかった。更に、加熱収縮量は、MD方向に4%、TD方向に0%であった。延伸フィルムの評価結果は表1に示す。

[0116] <実施例3>

実施例1において、1段階目の熱処理条件として、フィルム温度を80℃かつMD方向の緩和量を5%にしたこと、及び2段階目の熱処理条件として、フィルム温度を90℃、3段階目の熱処理条件として、フィルム温度を110℃かつMD方向の緩和量を10%にしたこと以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを取得した。得られた延伸フィルムロールへの貼り付き及びフィルム同士の貼り付きがなかった。更に、加熱収縮量は、MD方向に3%、TD方向に1%であった。延伸フィルムの評価結果は表1に示す。

[0117] <実施例4>

実施例1において、3段階目の熱処理を未実施に変更したこと以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを取得した。得られた延伸フィルムはロールへの貼り付き及びフィルム同士の貼り付きがなかった。更に、加熱収縮量は、MD方向に6%、TD方向に0%であった。延伸フィルムの評価結果は表1に示す。

[0118] <比較例1>

実施例1において、熱処理を未実施に変更したこと以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを取得した。しかし、ロールへの貼り付き及びフィルム同士の貼り付きが発生した。また、加熱収縮量は、MD方向に20%、TD方向に3%であった。延伸フィルムの評価結果は表1に示す。

[0119] <比較例2>

実施例1において、1段階目の熱処理条件として、フィルム温度を130℃にして、2段階目及び3段階目の熱処理を未実施に変更したこと以外は、

実施例 1 と同様フィルムを取得した。しかし、ロールへの貼り付き及びフィルム同士の貼り付きが発生した。延伸フィルムの評価結果は表 1 に示す。

[0120] <比較例 3>

実施例 1 において、1 段階目の熱処理条件としてフィルム温度を 90℃、及び 2 段階目の熱処理条件としてフィルム温度を 130℃にして、3 段階目の熱処理を未実施に変更したこと以外は、実施例 1 と同様フィルムの製造を試みた。しかし、ロールへの貼り付き及びフィルム同士の貼り付きが発生した。延伸フィルムの評価結果は表 1 に示す。

[0121] <比較例 4>

実施例 1 において、1 段階目から 3 段階目の熱処理条件として、フィルム温度をすべて 90℃に変更したこと以外は、実施例 1 と同様フィルムの製造を試みた。その結果、ロールへの貼り付き及びフィルム同士の貼り付きなかったが、加熱収縮量が MD 方向に 16%、TD 方向に 2%であった。延伸フィルムの評価結果は表 1 に示す。

[0122] 熱処理条件として、フィルムを温度 T1 にした後に温度 T2 にする処理を含むものであって、前記温度 T1 及び前記温度 T2 が上記式 (1) ~ (3) の条件をすべて満たす実施例 1 ~ 4 は、いずれも TD 方向の加熱収縮量は 1%以下であり、延伸方向である MD 方向の加熱収縮量も 10%未満と小さく、ロールへの貼り付き及びフィルム同士の貼り付きもないことから生産性よく製造できることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含む延伸フィルムを製造する方法であって、
前記ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂を含むフィルム原料を
押出機で熔融した後、フィルム状に成形する工程、
前記成形したフィルムを延伸する工程、
前記延伸したフィルムを熱処理する工程を含み、
前記熱処理が、フィルムを温度T1にした後に温度T2にする処理を
含むものであって、前記温度T1及び前記温度T2が下記式（1）～
（3）の条件をすべて満たす、製造方法。

$$T_1 \leq (\text{ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点} - 70) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$T_2 \leq (\text{ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点} - 20) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$T_1 \neq T_2、\text{且つ、} T_1 < T_2 \quad (3)$$

[請求項2] 前記温度T1及び前記温度T2が下記式（4）及び（5）の条件を
満たす、請求項1に記載の製造方法。

$$T_1 \leq (\text{ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点} - 30) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4)$$

$$T_2 \leq (\text{ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点} - 20) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (5)$$

[請求項3] 前記熱処理が、前記温度T2にした後に温度T3にする処理を含む
ものであって、前記温度T1、温度T2及び温度T3が下記式（6）
及び（7）の条件を満たす、請求項1又は2に記載の製造方法。

$$T_3 \leq (\text{ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点} - 40) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (6)$$
$$T_3 \leq (\text{ポリ（3-ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点} - 15) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (7)$$

(6)

$$T 1 < T 2 < T 3 \quad (7)$$

- [請求項4] 前記フィルムを温度 $T 1$ にする処理が、前記フィルムを温度 $T 1$ にしたロール $R 1$ に接触する処理であり、前記フィルムを温度 $T 2$ にする処理が、前記フィルムを温度 $T 2$ にしたロール $R 2$ に接触する処理である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記フィルムを前記延伸方向の緩和量 $0 \sim 10\%$ で温度 $T 1$ にする、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記フィルムを温度 $T 1$ にする時間が $0.5 \sim 30$ 秒である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記フィルムを温度 $T 2$ にする時間が $0.5 \sim 30$ 秒である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂が、ポリ(3-ヒドロキシブチレート- α -3-ヒドロキシヘキサノエート)である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記延伸が一軸延伸である、請求項1又は2に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B29C 55/04</i> (2006.01)j; <i>C08J 5/18</i> (2006.01)j; <i>B29K 67/00</i> (2006.01)n; <i>B29L 7/00</i> (2006.01)n FI: B29C55/04; C08J5/18 ZBP; B29L7:00; B29K67:00		
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) B29C55/04; C08J5/18; B29K67/00; B29L7/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
Y A	JP 2003-311825 A (RIKEN) 06 November 2003 (2003-11-06) claims, paragraphs [0010], [0011], [0019]-[0024], examples	1-2, 4-9 3
Y A	JP 2003-103627 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD.) 09 April 2003 (2003-04-09) claims, paragraphs [0017], [0018], examples	1-2, 4-9 3
Y	JP 9-314658 A (KOHJIN CO., LTD.) 09 December 1997 (1997-12-09) claims, paragraph [0017], examples	4
Y	JP 9-132701 A (GUNZE LIMITED) 20 May 1997 (1997-05-20) paragraphs [0001], [0007], [0011], [0014]	5
Y	JP 2022-62759 A (KANEKA CORP.) 21 April 2022 (2022-04-21) claims, paragraphs [0015]-[0036], [0048]-[0061]	8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 16 April 2024		Date of mailing of the international search report 21 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010811

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-47236 A (KANEKA CORP.) 24 March 2022 (2022-03-24) entire text, all drawings	1-9
A	WO 2022/173465 A1 (NEWLIGHT TECHNOLOGIES, INC.) 18 August 2022 (2022-08-18) entire text, all drawings	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/010811

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2003-311825 A	06 November 2003	US 2006/0055081 A1 claims, paragraphs [0025]- [0027], [0036]-[0041], examples WO 2003/091002 A1 EP 1502725 A1	
JP 2003-103627 A	09 April 2003	(Family: none)	
JP 9-314658 A	09 December 1997	(Family: none)	
JP 9-132701 A	20 May 1997	(Family: none)	
JP 2022-62759 A	21 April 2022	(Family: none)	
JP 2022-47236 A	24 March 2022	(Family: none)	
WO 2022/173465 A1	18 August 2022	EP 4291593 A1 JP 2024-507741 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B29C 55/04(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; B29K 67/00(2006.01)n; B29L 7/00(2006.01)n FI: B29C55/04; C08J5/18 ZBP; B29L7:00; B29K67:00		
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）） B29C55/04; C08J5/18; B29K67/00; B29L7/00 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
Y A	JP 2003-311825 A (理化学研究所) 06.11.2003 (2003 - 11 - 06) 特許請求の範囲, [0010] - [0011], [0019] - [0024], 実施例	1-2, 4-9 3
Y A	JP 2003-103627 A (帝人デュボンフィルム株式会社) 09.04.2003 (2003 - 04 - 09) 特許請求の範囲, [0017] - [0018], 実施例	1-2, 4-9 3
Y	JP 9-314658 A (株式会社興人) 09.12.1997 (1997 - 12 - 09) 特許請求の範囲, [0017], 実施例	4
Y	JP 9-132701 A (グンゼ株式会社) 20.05.1997 (1997 - 05 - 20) [0001], [0007], [0011], [0014]	5
Y	JP 2022-62759 A (株式会社カネカ) 21.04.2022 (2022 - 04 - 21) 特許請求の範囲, [0015] - [0036], [0048] - [0061]	8
A	JP 2022-47236 A (株式会社カネカ) 24.03.2022 (2022 - 03 - 24) 全文、全図	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16. 04. 2024	国際調査報告の発送日 21. 05. 2024	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 家城 雅美 3W 4170 電話番号 03-3581-1101 内線 3367	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2022/173465 A1 (NEWLIGHT TECHNOLOGIES, INC.) 18.08.2022 (2022 - 08 - 18) 全文、全図	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/010811

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-311825 A	06.11.2003	US 2006/0055081 A1 特許請求の範囲, [0025]- [0027], [0036]-[0041], 実施 例 WO 2003/091002 A1 EP 1502725 A1	
JP 2003-103627 A	09.04.2003	(ファミリーなし)	
JP 9-314658 A	09.12.1997	(ファミリーなし)	
JP 9-132701 A	20.05.1997	(ファミリーなし)	
JP 2022-62759 A	21.04.2022	(ファミリーなし)	
JP 2022-47236 A	24.03.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/173465 A1	18.08.2022	EP 4291593 A1 JP 2024-507741 A	