(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
2016 年 9 月 29 日(29.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/152249 A1

(51) 国際特許分類:
A01G 9/14 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
A01G 13/02 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052785

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 29 日(29.01.2016)

(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 2015-061632 2015 年 3 月 24 日(24.03.2015) JP

(71) 出願人: 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS INC.) [JP/JP]; 〒1008252 東京都千代田区丸の内１－１－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 市村 拓野 (ICHIMURA Takuya); 〒4530862 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池２ 三菱樹脂アグリドリーム株式会社内 Aichi (JP). 木下 一也 (KINOSHITA Kazuya); 〒4530862 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池２ 三菱樹脂アグリドリーム株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 小野 誠, 外 (ONO Makoto et al.); 〒1070051 東京都港区元赤坂一丁目２番７号 赤坂Ｋタワー アンダーソン・毛利・友常法律事務所 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/152249 A1

(54) **Title**: AGRICULTURAL FILM

(54) 発明の名称 : 農業用フィルム

(57) **Abstract**: [Problem] To provide an agricultural film that has a high transparency and excellent see-through properties at the early stage of spreading. [Solution] An agricultural film containing synthetic zeolite.

(57) 要約: 【解決課題】 展張初期において高い透明性、透視性を有する農業用フィルムを提供すること。【解決手段】 合成ゼオライトを含有する農業用フィルム。

明　細　書

発明の名称 ： 農業用フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、農業用フィルム、より詳しくは、透明性及び透視性に優れた農業用フィルムに関する。

背景技術

[0002] 農業用作物を半促成又は抑制栽培して、その市場性、生産性を高めるため、農業用被覆材による被覆下に有用植物を栽培する、いわゆるハウス栽培やトンネル栽培が盛んに行われている。この農業用フィルムとして、現在、塩化ビニル系樹脂又はポリオレフィン系樹脂が主に使用されているが、ポリオレフィン系樹脂を主体とした農業用ポリオレフィン系樹脂フィルムは、密度が塩化ビニル系樹脂より小さいために軽く、焼却しても有毒ガスの発生が少なく、更にインフレーション成型法により幅継ぎの為の接着加工を必要としない広幅フィルムが安価に提供できることなどから盛んに利用されるようになってきている。

[0003] また、近年、農業分野においても、高効率性、高収益性が求められるようになってきており、栽培面積の有効利用、単位面積当たりの収量増の観点から、施設園芸用資材に対しても要求性能が高くなってきている。特に、冬場の曇天時においても、ハウス内への太陽光の取り込みを多くするために、高透明フィルムが求められてきている。

[0004] 農業用フィルムの需要者は、一般的に、見た目で透明性を判断する傾向にあるため、人間の見た目の透視性を定量的に評価する試みがなされてきており、昨今、視覚透明度試験機を用いた、ＬＳＩ値での透視性評価が可能になった。

[0005] 一方で、ブロッキング防止剤、保温剤などの無機フィラーが、農業用フィルムの透明性、透視性を阻害する主要因になっていることが判りつつある。農業用フィルムに用いられる合成樹脂と無機フィラーの界面で屈折率差が生

じると、散乱による透明性低下が生じて、特に冬場の曇天時等において、ハウス内への入射光量が低下する問題が生じることがある。

[0006] このような状況下、昨今、農業用フィルムの透明性の改良要求が高まり、需要者が視認しやすい、高い透視性を有するフィルムの要望が高まってきた。

[0007] ここで、従来から、ブロッキング防止剤として天然シリカや他の無機微粒子を使用する農業用フィルムが知られている（特許文献１）。このような無機フィラーは、ブロッキング防止性と透明性、透視性のバランスが悪く、需要者の要求を満たすものとは言えなかった。

また、従来から、保温剤として合成ハイドロタルサイトを用いた農業用フィルムが知られている（特許文献１）。このような合成ハイドロタルサイトは、保温性とコストのバランスに優れており、長い間、広く農業用フィルムに用いられてきたが、昨今の需要者の透明性、透視性改良に対する要求を満足できなくなりつつあり、更なる改良が期待されていた。

[0008] このように、従来技術においては、需要者のより高い透明性、透視性への要求を満足できなくなりつつあり、それらを実現する具体的手段が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００７－２０２５０１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、展張初期において高い透明性、透視性を有する農業用フィルム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、この課題を解決するために鋭意検討したところ、農業用フィルム等においてブロッキング防止剤に着目し、合成ゼオライトを農業用フ

ィルムに添加すると、高い透明性、透視性を付与可能であることを見出した。また、農業用フィルム等において保温剤として使用される合成ハイドロタルサイトに着目し、Ｍｇ／ＡｌＩ比率を従来対比、上げることにより、高い透明性、透視性を付与可能であることを見出した。（Ｍｇ／ＡｌＩ比率とは、ＭｇＯ／Al_2O_3としてのモル比を示す。）

そして、本発明者らは、農業用フィルムに上記の特定の無機フィラーを適用することにより、高い透明性を有し、冬場の曇天時にもハウス内へより多くの太陽光を取り込むことが出来、収量増が期待できるのみならず、高い透視性を有し、商品選択が容易になることで需要者利益にかなう農業用フィルムを提供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、

［１］合成ゼオライトを含有する農業用フィルム。

［２］ブロッキング防止剤として合成ゼオライトを含有する、［１］に記載の農業用フィルム。

［３］少なくとも外層、中間層及び内層を有するポリオレフィン系多層フィルムである、［１］又は［２］に記載の農業用フィルム。

［４］少なくとも内層に合成ゼオライトを含有する、［３］に記載の農業用フィルム。

［５］Ｍｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤を含有する［１］～［４］のいずれか１項に記載の農業用フィルム。（Ｍｇ／ＡｌＩ比率とは、ＭｇＯ／Al_2O_3としてのモル比を示す。）

［６］Ｍｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤を含有する農業用フィルム。（Ｍｇ／ＡｌＩ比率とは、ＭｇＯ／Al_2O_3としてのモル比を示す。）

を、提供するものである。

発明の効果

[0013] 本発明においては、農業用フィルムに合成ゼオライトを添加することにより、高い透明性、透視性を付与することが可能である。

また、本発明においては、農業用フィルムにおいて保温剤として使用される合成ハイドロタルサイトのＭｇ／ＡｌＩ比率を従来対比高めることにより、高い透明性、透視性を付与することが可能である。

従って、本発明は、農業用フィルムに上記の特定の無機フィラーを適用することにより、高い透明性を有し、冬場の曇天時にもハウス内へより多くの太陽光を取り込むことが出来、収量増が期待できるのみならず、高い透視性を有し、商品選択が容易になることで需要者利益にかなう農業用フィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の１つの態様は、合成ゼオライトを含有する農業用フィルムである（以下「実施態様１」ともいう）。

また、本発明の１つの側面は、ブロッキング防止剤として合成ゼオライトを含有する農業用フィルムである。

[0015] 基材樹脂

本発明に使用できる農業用フィルムの材料（基材樹脂）としては、一般に１５０～２５０℃程度で溶融成形しうるフィルム形成能のあるものであって、一般に農業用被覆材用に用いられているものはいずれのものでも使用することができる。例えば、ポリ塩化ビニル等の塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が代表的なものとして挙げられるが、これら樹脂に限定されるわけではない。

[0016] 塩化ビニル系樹脂とは、ポリ塩化ビニルのほか、塩化ビニルが主成分を占める共重合体をいう。塩化ビニルと共重合し得る単量体化合物としては、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等が挙げられる。これら塩化ビニル系樹脂は、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法等の従来公知の製造法のうち、いずれの方法によって製造されたものであってもよい。

[0017] また、上記塩化ビニル系樹脂として、平均重合度が１０００以上２５００

以下、好ましくは１１００以上２０００以下のものを用いることができるが、異なる平均重合度のものを用いて２種混合してもよい。この混合方法としては、フィルム製膜加工時に２種類の樹脂を混合する方法が一般的であるが、塩化ビニル系樹脂の重合時に重合条件コントロールによって、見掛け上２種類の平均重合度の異なる樹脂が混合されたことになる方法であってもよい。

[0018] 塩化ビニル系樹脂フィルムには、柔軟性を付与するために、この樹脂１００重量部に対して、３０～６０重量部、好ましくは、４０～５５重量部の可塑剤が配合される。３０重量部未満では、低温時での柔軟性に乏しいため、充分な低温物性が得られない。また、６０重量部を越えると、常温下での取り扱い性（べたつき性等）が悪化したり、製膜加工時の作業性が低下するので好ましくない。

[0019] 使用しうる可塑剤としては、例えば、ジ－ｎ－オクチルフタレート、ジ－２－エチルヘキシルフタレート、ジベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体；ジオクチルフタレート等のイソフタル酸誘導体；ジ－ｎ－ブチルアジペート、ジオクチルアジペート等のアジピン酸誘導体；ジ－ｎ－ブチルマレート等のマレイン酸誘導体；トリ－ｎ－ブチルシトレート等のクエン酸誘導体；モノブチルイタコネート等のイタコン酸誘導体；ブチルオレエート等のオレイン酸誘導体；グリセリンモノリシノレート等のリシノール酸誘導体；その他、エポキシ化大油、エポキシ樹脂系可塑剤等が挙げられる。また、樹脂フィルムに柔軟性を付与するために、上述の可塑剤に限られるものでなく、例えば熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル等を使用することもできる。

[0020] また、塩化ビニル系樹脂として、ポリ塩化ビニルと塩素化ポリエチレンをブレンドしたものも使用することができる。塩素化ポリエチレンとしては、原料となるポリエチレンが、エチレンの単独重合、もしくは、エチレンと３０重量％以下（好ましくは、２０重量％以下）の炭素数が１２個以下（好ましくは、３～９個）のα－オレフィンを共重合することによって得られるも

のが好ましい。

[0021] α－オレフィンの具体例としては、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン等が挙げられる。原料となるポリオレフィンとしては、特にエチレンを単独重合したものが好ましい。塩素化ポリエチレンは、ポリエチレンの粉末または粒子を水性懸濁液中で塩素化するか、あるいは有機溶剤中に溶解したポリエチレンを塩素化する方法が採用される。

[0022] 塩素化ポリエチレンの塩化ビニル系樹脂への配合量は、通常０．５～２０重量部、好ましくは０．５～１０重量部がよい。塩素化ポリエチレンのメルトインデックスは、０．５～１５０ｇ／１０分の範囲で適宜選択することができる。

[0023] ポリオレフィン系樹脂としては、α－オレフィン系の単独重合体、α－オレフィンを主成分とする異種単量体との共重合体、α－オレフィンと共役ジエンまたは非共役ジエン等の多不飽和化合物、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等との共重合体などがあげられ、例えば高密度、低密度または直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－ブテン共重合体、エチレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体等が挙げられる。これらのうち、密度が０．９１０～０．９３５の低密度ポリエチレンやエチレン－α－オレフィン共重合体および酢酸ビニル含有量が３０重量％以下のエチレン－酢酸ビニル共重合体が、透明性や耐候性および価格の点から農業用フィルムとして好ましい。また、本発明において、ポリオレフィン系樹脂の少なくとも一成分としてメタロセン触媒で共重合して得られるエチレン－α－オレフィン共重合樹脂を使用することができる。

[0024] これは、通常、メタロセンポリエチレンといわれているものであり、エチレンとブテン－１、ヘキセン－１、４－メチルペンテン－１、オクテンなどのα－オレフィンとの共重合体であり、例えば下記の（Ａ法）（特開昭５８－１９３０９号、特開昭５９－９５２９２号、特開昭６０－３５００５号等）や（Ｂ法）（特開平６－９７２４号、特開平６－１３６１９５号、特開平

６－１３６１９６号等）により得られる。

[0025] フィルムの良好な初期透明性及び透明持続性が得られる点では上記（Ａ）法、（Ｂ）法に拘泥されることなく、メタロセン化合物を用いて重合されたポリオレフィン系樹脂、即ち、メタロセンポリエチレンを用いることが出来る。

[0026] これらメタロセンポリエチレンを始めとするポリエチレン樹脂は、温度上昇溶離分別（ＴＲＥＦ：Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｒｉｓｉｎｇ Ｅｌｕｔｉｏｎ Ｆｒａｃｔｉｏｎａｔｉｏｎ）、ＭＦＲ、密度、分子量分布、その他各種物性の測定によって分類される。温度上昇溶離分別（Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｒｉｓｉｎｇ Ｅｌｕｔｉｏｎ Ｆｒａｃｔｉｏｎａｔｉｏｎ：ＴＲＥＦ）による溶出曲線の測定は、「Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ．Ｖｏｌ １２６，４，２１７－４，２３１（１９８１）」、「高分子討論会予稿集２Ｐ１Ｃ０９（昭和６３年）」等の文献に記載されている原理に基づいて実施される。

[0027] 本発明のポリオレフィン系樹脂の少なくとも一成分として使用されるエチレン－α－オレフィン共重合体は、ＪＩＳ－Ｋ７２１０により測定されたＭＦＲが０．０１～１０ｇ／１０分、好ましくは０．１～５ｇ／１０分の値を示す。該ＭＦＲがこの範囲より大きいと成形時にフィルムが蛇行し安定しない。また、該ＭＦＲがこの範囲より小さすぎると成形時の樹脂圧力が増大し、成形機に負荷がかかるため、生産量を減少させて圧力の増大を抑制しなければならず、実用性に乏しい。また、本発明のポリオレフィン系樹脂の少なくとも一成分として使用されるエチレン－α－オレフィン共重合体は、ＪＩＳ－Ｋ７１１２により測定された密度が０．８８０～０．９３０ｇ／ｃｍ^3、好ましくは０．８８０～０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の値を示す。該密度がこの範囲より大きいと透明性が悪化する。また、密度がこの範囲より小さいと、フィルム表面のべたつきによりブロッキングが生じ実用性に乏しくなる。また、本発明のポリオレフィン系樹脂の少なくとも一成分として使用されるエチレン－α－オレフィン共重合体は、ゲルパーミュレーションクロマトグラフィ

ー（ＧＰＣ）によって求められる分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は１．５～３．５、好ましくは１．５～３．０の値を示す。該分子量分布がこの範囲より大きいと機械的強度が低下し好ましくない。該分子量分布がこの範囲より小さいと成形時にフィルムが蛇行し安定しない。

[0028] エチレン－酢酸ビニル共重合樹脂は、酢酸ビニル含有量が通常１０～２５重量％の範囲であり、好ましくは１２～２０重量％の範囲のものを使用することができる。酢酸ビニル含有量がこの範囲より小さいと、得られるフィルムが硬くなりハウスへの展張時にシワや弛みが出来やすく、防曇性に悪影響が出るため実用性に乏しく、また、酢酸ビニル含有量がこの範囲より大きいと、樹脂の融点が低いためハウス展張時に夏場の高温下でフィルムが弛み、風でばたつきハウス構造体との擦れ等により破れが生じやすくなるため実用性に乏しい。

[0029] 合成ゼオライト

本発明の農業用フィルムは、合成ゼオライトを含有する。本発明に係る合成ゼオライトとは、一般に合成ゼオライト、人工ゼオライトと呼ばれ、人為的手段により生産されるゼオライトを指す。天然ゼオライトが不定形の粒子形状を有しているのに対して、球状、柱状等の比較的規則性のある粒子形状を有していることが特徴である。好ましくは、本発明の農業用フィルムは、ブロッキング防止剤として合成ゼオライトを含有する。

無機微粒子をブロッキング防止剤として使用する場合の効果は、主に粒子形状、粒子径、粒度分布、添加量等により決まるが、実際に農業用フィルムとして使用する場合、透明性を阻害しないことが要求される為、その使用方法には制約が生じる。本発明に係る合成ゼオライトは、例えば天然シリカと比べて、屈折率が樹脂に近接し、粒子形状が整っているため、透視性を阻害する効果が低い。したがって、添加量を多くすることができ、ブロッキング防止効果と透視性及び透明性のバランスを高いレベルで両立することが可能となる。本発明で用いられる合成ゼオライトの粒子径、粒度分布は、目的とするフィルム厚みに応じた平均粒子径のものを適宜選択して使用することが

出来る。

[0030] 合成ゼオライトの添加量は、対象とするフィルムの材質、厚み、層比及び、使用する合成ゼオライトの粒子径や粒度分布によって異なるが、フィルム全体の質量に対して０．０１質量％～５質量％が好ましく、０．１質量％～３質量％であることがより好ましい。合成ゼオライトの添加量がフィルム全体の質量に対して０．０１質量％～５質量％の範囲にあると、十分なブロッキング防止効果が得られ、また、展張初期における透明性及び透視性、なかでも特に透視性が良好である。

[0031] 使用できる合成ゼオライトとしては、公知の合成ゼオライトを使用できる。市販の合成ゼオライトを使用する場合、対象とするフィルムの材質、層比等を考慮して、粒子径、粒度分布等を考慮して適宜選択することが出来る。また、ブロッキング防止用途として市販されているマスターバッチを使用することで特にポリオレフィン用途の場合、簡便に用いることができる場合がある。これらの合成ゼオライトは、一種又は二種以上で用いられる。

[0032] 本発明の農業用フィルムが少なくとも外層、中間層及び内層を有する多層フィルム、特にポリオレフィン系多層フィルムである場合は、合成ゼオライトは、外層、中間層、内層のいずれにも添加することは可能であるが、少なくとも内層に添加することが好ましく、内層及び外層に添加することがより好ましい。

ここで、ポリオレフィン系多層フィルムは通常インフレーション成形で製造され、インフレーション成形でチューブ状のフィルムを得て、このチューブ状フィルムを必要幅に切り開いて農業用ポリオレフィン系多層フィルムとして用いるが、本明細書におけるポリオレフィン系多層フィルムの内層とは、前記チューブ状フィルムの内側にある層をいう。

ポリオレフィン系多層フィルムにおける合成ゼオライトの添加量は、多層フィルムの厚みによって変わり、厚みが薄くなるほどブロッキング防止効果を発揮するのに必要な添加量が増える傾向にある。合成ゼオライトの内層への添加量としては、内層の質量に対して、０．０１質量％～５質量％が好ま

しく、０．１質量％～３質量％であることがより好ましい。合成ゼオライトの添加量が内層の質量に対して０．０１～５質量％の範囲内にあると、チューブのベタツキを効果的に防止することができ、また、展張初期において良好な透明性及び透視性を得ることができる。また、合成ゼオライトの外層への添加量としては、外層の質量に対して、０．０１質量％～３質量％が好ましく、０．１質量％～２質量％であることがより好ましい。合成ゼオライトの添加量が外層の質量に対して０．０１～３質量％の範囲内にあると、フィルム解反時のベタツキが防止でき、特に長期保管後のブロッキング防止効果が高く、好ましく使用することが出来る。

[0033] 本発明の農業用フィルムがポリオレフィン系多層フィルムの場合は、３層から５層の構成とすることができる。３層フィルムを構成する層比としては、成形性や透明性及び強度の点から１／０．５／１～１／５／１の範囲が好ましく、１／２／１～１／４／１の範囲がより好ましい。また、外層と内層の比率としては、特に規定されるものではないが、得られるフィルムのカール性から同程度の比率とするのが好ましい。

[0034] 本発明の農業用フィルムの厚みについては、強度やコストの点で０．０１～１ｍｍの範囲のものが好ましく、０．０５～０．５ｍｍのものがより好ましく、更に好ましくは０．０５～０．２ｍｍである。厚みがこの範囲であれば強度的、成形上、展張作業性の問題のない農業用フィルムを得ることができる。

また、本発明の農業用フィルムは、白濁現象が不可逆的なものであるので、単年度使用される農業用フィルムに適していることから、フィルム厚みは０．０５～０．１ｍｍ程度であることがコスト的には有利である。

[0035] 本発明のもう１つの態様は、Ｍｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤を含有する農業用フィルムである（以下「実施態様２」とも言う）。

本発明においては、農業用フィルム等において保温剤として使用される合成ハイドロタルサイトのＭｇ／ＡｌＩ比率を従来対比上げることにより、高い透

明性、透視性を付与することが可能である。合成ハイドロタルサイト系の保温剤のＭｇ／ＡｌＩ比率は４．５より大きいことが好ましく、５．０以上であることがより好ましく、更に好ましくは５．５以上である。（Ｍｇ／ＡｌＩ比率とは、MgO/Al_2O_3としてのモル比を示す。）

一般に、ハイドロタルサイト化合物は、$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{n-}_{x/n}\cdot mH_2O]$として表現される。従来、$Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_3\cdot mH_2O$のものが、広く農業用フィルムの保温剤として使用されてきた。この場合、MgO/Al_2O_3としてのモル比、Ｍｇ／ＡｌＩ比率は４．３となる。

同様の方法で計算した場合の、Ｍｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きく、好ましくは５．０以上になるように、Ｍｇ比率を上げていくと、屈折率が樹脂と近接して、透明性、透視性が向上する、なかでも特に透明性の向上のために好ましく使用することが出来る。

[0036] 実施態様２の農業用フィルムに使用できる農業用フィルムの材料（基材樹脂）については、実施態様１について記載した基材樹脂を同様に使用することができる。

[0037] Ｍｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤の添加量は、フィルム全体の質量に対して０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上であることがより好ましく、３質量％以上であることが更に好ましい。また３０質量％以下が好ましく、２０質量％以下であることがより好ましく、１５質量％以下であることが更に好ましい。上記合成ハイドロタルサイト系の保温剤の添加量がフィルム全体の質量に対して、上記の範囲とすることで、保温性に優れ、展張初期における透明性及び透視性が特に良好である農業用フィルムを得ることができる。

[0038] 実施態様２の１つの好ましい側面は、Ｍｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤を含有する、少なくとも外層、中間層及び内層を有する農業用ポリオレフィン系多層フィルムである。

ここで、当該農業用ポリオレフィン系多層フィルムは、少なくとも中間層にＭｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤を

含有することができる。中間層へのＭｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤としては、中間層の質量に対して１質量％以上が好ましく、３質量％以上であることがより好ましい。また、４０質量％以下が好ましく、３５質量％以下であることがより好ましい。上記合成ハイドロタルサイト系の保温剤の添加量が中間層の質量に対して、上記の範囲とすることで、保温性に優れ、展張初期における透明性及び透視性が良好である農業用ポリオレフィン系多層フィルムを得ることができる。

[0039] また、前記実施態様１の農業用フィルムは、好適には、Ｍｇ／ＡｌＩが４．５より大きい、好ましくは５．０以上、更に好ましくは５．５以上である合成ハイドロタルサイト系の保温剤を含有することができる。

[0040] すなわち、本発明の１つの好ましい実施態様は、ブロッキング防止剤として合成ゼオライトを含有し、Ｍｇ／ＡｌＩが４．５より大きい、好ましくは５．０以上、更に好ましくは５．５以上である合成ハイドロタルサイト系の保温剤を含有する農業用ポリオレフィン系多層フィルムである（実施態様３）。

実施態様３の農業用ポリオレフィン系多層フィルムは、好ましくは、少なくとも外層、中間層及び内層を有する。

[0041] 実施態様３のポリオレフィン系多層フィルムは、外層、中間層、内層のいずれにもブロッキング防止剤として合成ゼオライトを添加することは可能であるが、少なくとも内層に添加することが好ましく、内層及び外層に添加することがより好ましい。

実施態様３のポリオレフィン系多層フィルムにおける合成ゼオライトの添加量は、多層フィルムの厚みによって変わり、厚みが薄くなるほどブロッキング防止効果を発揮するのに必要な添加量が増える傾向にある。合成ゼオライトの内層への添加量としては、内層の質量に対して、０．０１質量％～５質量％が好ましく、０．１質量％～３質量％であることがより好ましい。合成ゼオライトの添加量が内層の質量に対して０．０１～５質量％の範囲内にあると、チューブのベタツキを効果的に防止することができ、また、展張初

期において良好な透明性及び透視性を得ることができる。また、合成ゼオライトの外層への添加量としては、外層の質量に対して、０．０１質量％～３質量％が好ましく、０．１質量％～２質量％であることがより好ましい。合成ゼオライトの添加量が外層の質量に対して０．０１～３質量％の範囲内にあると、フィルム解反時のベタツキが防止でき、特に長期保管後のブロッキング防止効果が高く、好ましく使用することが出来る。

[0042] また、実施態様３のポリオレフィン系多層フィルムは、少なくとも中間層にＭｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤を含有することができる。

実施態様３のポリオレフィン系多層フィルムにおける、Ｍｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤の添加量は、フィルム全体の質量に対して０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上であることがより好ましく、３質量％以上であることが更に好ましい。また３０質量％以下が好ましく、２０質量％以下であることがより好ましく、１５質量％以下であることが更に好ましい。上記合成ハイドロタルサイト系の保温剤の添加量がフィルム全体の質量に対して、上記の範囲とすることで、保温性に優れ、展張初期における透明性及び透視性が特に良好である農業用フィルムを得ることができる。

[0043] 実施態様３の１つの好ましい側面は、少なくとも外層、中間層及び内層を有し、ブロッキング防止剤として合成ゼオライトを内層及び外層に含有し、Ｍｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤を中間層に含有する農業用ポリオレフィン系多層フィルムである。

[0044] 本発明の実施態様１及び２の農業用フィルム中には、通常農業用フィルムに使用される各種添加剤を併用することができる。それらの添加剤としては、例えば、防曇剤、防霧剤、耐候性向上剤（ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤等）、耐候剤、ヒンダードアミン化合物、赤外線吸収剤、充てん剤、金属の有機酸塩、塩基性有機酸塩および過塩基性有機酸塩、ハイドロタルサイト化合物、エポキシ化合物、β－ジケトン化合物、多価アルコール

、ハロゲン酸素酸塩、硫黄系、フェノール系およびホスファイト系などの酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤などがあげられる。

また、本発明の実施態様１及び２の農業用フィルムは、本発明の効果を損なわない範囲で、従来の保温剤及び／又はブロッキング防止剤も含有することができる。

[0045] 防曇剤としては、公知の種々の非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等を始めとする、多価アルコールと高級脂肪酸類とから成る多価アルコール部分エステル系のもの、シリコーン系界面活性剤が好適に使用できる。このような界面活性剤の具体例としては、例えば非イオン系界面活性剤、例えば、ソルビタンパルミチン酸エステル、ソルビタンパルミチン酸エステルのアルキレンオキシド付加物、ソルビタンステアリン酸エステル、ソルビタンステアリン酸エステルのアルキレンオキシド付加物、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタンアルキレンオキシド付加物及びソルビタンモノパルミチン酸エステル（ここで、ソルビタンステアリン酸エステル、ソルビタンパルミチン酸エステルには、モノエステル、ジエステル、トリエステル、及びそれらの混合物が含まれる。）などのソルビタン系界面活性剤やグリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノパルミテート、グリセリンジパルミテート、グリセリンジステアレート、ジグリセリンモノパルミテート・モノステアレート、トリグリセリンモノステアレート、トリグリセリンジステアレートあるいはこれらのアルキレンオキシド付加物等などのグリセリン系界面活性剤やポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノパルミテート、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルなどのポリエチレングリコール系界面活性剤やその他トリメチロールプロパンモノステアレートなどのトリメチロールプロパン系界面活性剤やペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレートなどのペンタエリスリトール系界面活性剤、アルキルフェノールのアルキレンオキシド付加物；ソルビタン／グリセリンの縮合

物と脂肪酸とのエステル、ソルビタン／アルキレングリコールの縮合物と脂肪酸とのエステル；ジグリセリンジオレートナトリウムラウリルサルフェート、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルアミン塩酸塩、ラウリン酸ラウリルアミドエチルリン酸塩、トリエチルセチルアンモニウムイオダイド、オレイルアミノジエチルアミン塩酸塩、ドデシルピリジニウム塩などやそれらの異性体を含むものなどを挙げることができる。

[0046] 防霧剤としては、フッ素系界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤の具体例としては、通常の界面活性剤の疎水基のＣに結合したＨの代わりにその一部または全部をＦで置換した界面活性剤で、特にパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基を含有する界面活性剤である。このようなフッ素系界面活性剤は、単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。パーフルオロアルキル基を有する含フッ素化合物としては、例えば、アニオン系含フッ素界面活性剤、カチオン系含フッ素界面活性剤、両性含フッ素界面活性剤、ノニオン系含フッ素界面活性剤、含フッ素オリゴマーなどがあげられる。本発明においては、フッ素系界面活性剤が、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物又はパーフルオロアルキルプロピレンオキシド付加物を含むことが特に好ましい。

[0047] ヒンダードアミン光安定剤としては、農業用として通常配合されるヒンダードアミン系光耐候剤を使用することができ、例えば、分子中にピペリジン環構造を少なくとも２個以上有しかつ分子量が５００以上のヒンダードアミン化合物（以下、「ピペリジン環含有ヒンダードアミン化合物」ともいう）を好適に使用することができる。

[0048] 上記ピペリジン環含有ヒンダードアミン化合物としては、例えば、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－２－ブチル－２－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル）マロネート、テトラ（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ブタンテトラカルボキシレート、テトラ（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）ブ

タンテトラカルボキシレート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）・ジ（トリデシル）ブタンテトラカルボキシレート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）・ジ（トリデシル）ブタンテトラカルボキシレート、３，９－ビス〔１，１－ジメチル－２－｛トリス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルオキシカルボニルオキシ）ブチルカルボニルオキシ｝エチル〕－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５．５〕ウンデカン、３，９－ビス〔１，１－ジメチル－２－｛トリス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルオキシカルボニルオキシ）ブチルカルボニルオキシ｝エチル〕－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５．５〕ウンデカン、１，５，８，１２－テトラキス〔４，６－ビス｛Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ブチルアミノ｝－１，３，５－トリアジン－２－イル〕－１，５，８，１２－テトラアザドデカン、１－（２－ヒドロキシエチル）－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジノール／コハク酸ジメチル縮合物、２－第三オクチルアミノ－４，６－ジクロロ－ｓ－トリアジン／Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ヘキサメチレンジアミン縮合物、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ヘキサメチレンジアミン／ジブロモエタン縮合物などがあげられる。

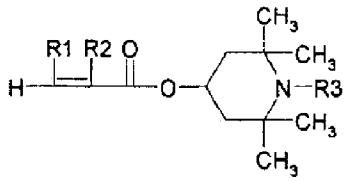
[0049] また、市販のヒンダードアミン系化合物、ＴＩＮＵＶＩＮ７７０、ＴＩＮＵＶＩＮ７８０、ＴＩＮＵＶＩＮ１４４、ＴＩＮＵＶＩＮ６２２ＬＤ、ＴＩＮＵＶＩＮ　ＮＯＲ　３７１、ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ９４４、ＵＶＩＮＵＬ５０５０Ｈ（以上、ＢＡＳＦ社製）、ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ１１９ＦＬ、（ＳＡＢＯ社製）、サノールＬＳ－７６５（三共（株）製）、ＭＡＲＫ　ＬＡ－６３、ＭＡＲＫ　ＬＡ－６８、ＭＡＲＫ　ＬＡ－６８、ＭＡＲＫ　ＬＡ－６２、ＭＡＲＫ　ＬＡ－６７、ＭＡＲＫ　ＬＡ－５７、ＬＡ－９００、ＬＡ－８１、ＮＯ－Ａｌｋｙｌ－１（以上、ＡＤＥＫＡ社製）、ＵＶ－３３４６、ＵＶ－３５２９、ＵＶ－３５８１、ＵＶ－３８５３、Ａ４００、Ａ４３０、Ａ４４０Ｐ（以上、サイテック社製）、ホスタビンＮ２０、ホスタビンＮ

２４、ホスタビンＮ３０、ホスタビン８４５、ホスタビンＮＯＷ、サンデュボアＰＲ－３１、ナイロスタッブＳ－ＥＥＤ（以上、クラリアント・ジャパン社製）等を使用することができる。これらのピペリジン環含有ヒンダードアミン化合物は、一種又は二種以上で用いられる。

[0050] 上記ヒンダードアミン系化合物の含有量は、農業用フィルム中の基材樹脂１００重量部に対して、０．００１～５重量部、好ましくは０．０１～１重量部である。該含有量が０．００１重量％未満では十分な効果が得られず、５重量％よりも多くても効果の向上がみられないばかりか、フィルムの物性を低下させるなどの悪影響を与える。

[0051] また、本発明の農業用フィルムには、エチレン（Ａ）と下記式（１）で表される環状アミノビニル化合物（Ｂ）との共重合体を添加することもできる。

[化1]



（１）

式（１）において、Ｒ１及びＲ２は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、Ｒ３は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表し、好ましくは、Ｒ１及びＲ２はそれぞれメチル基であり、Ｒ３は水素原子である。

[0052] 式（１）で表されるビニル化合物（Ｂ）は、公知の方法、例えば特公昭４７－８５３９号、特開昭４８－６５１８０号公報等に記載された方法にて合成することができる。

[0053] 式（１）で表されるビニル化合物（Ｂ）の代表例としては、４－アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－アクリロイルオキシ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、４－アクリロイルオキシ－１－エチル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－アクリロイルオキシ－１－プロピル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン

、４－アクリロイルオキシ－１－ブチル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－メタクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－メタクリロイルオキシ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、４－メタクリロイルオキシ－１－エチル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－メタクリロイルオキシ－１－ブチル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－クロトノイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－クロトノイルオキシ－１－プロピル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン等を挙げることができる。

[0054] 前記エチレン・環状アミノビニル化合物共重合体の好ましいものとしては、そのエチレン（Ａ）と環状アミノビニル化合物（Ｂ）との和に対する該（Ｂ）の割合が０．０００５～０．８５モル％、より好ましくは０．００１～０．５５モル％であるものが挙げられる。すなわち、本共重合体の好ましいものは、側鎖にヒンダードアミン基を有するビニルモノマー（環状アミノビニル化合物（Ｂ））の含有量が少ない割に高い光安定性を有するものである。環状アミノビニル化合物（Ｂ）の濃度は０．０００５モル％で充分に光安定化効果を発揮し、一方、０．８５モル％を超えると実質的に不経済となる傾向にある。

[0055] また、前記エチレン・環状アミノビニル化合物共重合体は、該共重合体中に（Ｂ）が２個以上連続せず、孤立して存在する割合が（Ｂ）の総量に対して８３％以上、好ましくは９０％以上であるものが好ましい。

[0056] 前記エチレン・環状アミノビニル化合物共重合体の含有量は、農業用フィルム中の基材樹脂１００重量部に対し、好ましくは０．５～１５重量部、特に好ましくは０．５～１０重量部である。この含有量が上記範囲未満では耐候性が劣るので好ましくなく、上記範囲を超えると経済性の点で好ましくない。

[0057] 使用可能な市販のエチレン・環状アミノビニル共重合体としては、ノバテック ＬＤ・ＸＪ１００Ｈ（日本ポリケム（株）製）等が挙げられる。

[0058] 紫外線吸収剤として、例えば、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２

－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－オクトキシベンゾフェノン、５，５’－メチレンビス（２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン）等の２－ヒドロキシベンゾフェノン類；２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ第三ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ第三ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’－第三ブチル－５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－第三オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’．５’－ジクミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２，２’－メチレンビス（４－第三オクチル－６－ベンゾトリアゾリル）フェノール、２－（クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェノール等の２－（２’－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、２，４－ジ第三ブチルフェニル－３’，５’－ジ第三ブチル－４’－ヒドロキシベンゾエート、２，４－ジ第三アミルフェニル－３’，５’－ジ第三ブチル－４’－ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル－３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類；２－エチル－２’－エトキシオキザニリド、２－エトキシ－４’－ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類；エチル－α－シアノ－β，β－ジフェニルアクリレート、メチル－２－シアノ－３－メチル－３－（ｐ－メトキシフェニル）アクリレート等のシアノアクリレート類；２－（４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－［（ヘキシル）オキシ］－フェノール、２－［４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジン－２－イル］－５－（オクチロキシ）フェノール等のトリアジン類等があげられる。これらの紫外線吸収剤は、一種又は二種以上で用いられる。

[0059] 紫外線吸収剤は、農業用フィルム中の基材樹脂１００重量部に対し好ましくは０．００１重量部より多く２重量部未満、更に好ましくは０．０１～１

重量部で添加することができる。含有量が上記範囲未満では耐候性改良効果が低く、上記範囲を超えると、ブリードアウトによる透明性低下等問題がある。

[0060] 本発明における実施態様１及び２の農業用フィルムには、従来の保温剤であるＭｇ、Ｃａ、Ａｌ、Ｓｉ及びＬｉの少なくとも１つの原子を含有する無機化合物（無機酸化物、無機水酸化物、ハイドロタルサイト類等）を使用することもできる。

[0061] 従来の保温剤としては、公知のものを使用できるが、例えば、下記の式（２）及び（３）で表されるハイドロタルサイト類の赤外線吸収剤がある。

$Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ （２）

$[Al_2(Li_{(1-x)} \cdot M_{(x+y)})(OH)_{6+y}]_2(An^-)_{2(1+x)/n} \cdot mH_2O$ （３）（式中、ＭはＭｇ及び／又はＺｎで、Ａはｎ価のアニオン、ｍは０又は正の数、ｘ及びｙは０≦ｘ＜１、０≦ｙ≦０．５の範囲である。）

[0062] 上記式（２）や（３）等で表される公知の赤外線吸収剤（保温剤）の入手方法は特に限定されず、市販のものを使用することができる。市販の赤外線吸収剤としては、例えば、ＤＨＴ４Ａ、アルカマイザー、マグセラー、ＳＹＨＴ－３（協和化学（株）製）、ＨＴ－Ｐ（堺化学（株）製）、オプティマ（戸田工業（株）製）やミズカラック（水澤化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0063] これら従来の保温剤は一種又は二種以上で組み合わせて用いることができる。用いることの出来る無機微粒子は特に制限はないが、成分：Ｓｉ，Ａｌ，Ｍｇ，Ｃａから選ばれた少なくとも１つの原子を含有する無機化合物を用いることが出来る。例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、燐酸リチウム、燐酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、アルミン酸カルシウム、アルミン酸マグネシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、アルミノ

珪酸カリウム、アルミノ珪酸カルシウム、カオリン、クレー、タルク、マイカ、ゼオライト、ハイドロタルサイト類化合物等が挙げられる。これらは結晶水を脱水したものであってもよい。

[0064] 上記無機微粒子は天然物であってもよく、また合成品であってもよい。また、上記無機微粒子は、その結晶構造、結晶粒子径などに制限されることなく使用することが可能である。

[0065] 上記無機微粒子の含有量は、農業用フィルム中の基材樹脂１００重量部に対し好ましくは０．１重量部より多く１５重量部未満、更に好ましくは１～１２重量部である。含有量が上記範囲未満では保温性改良効果が低く、上記範囲を超えると透明性低下等問題がある。

[0066] 上記の金属の有機酸塩、塩基性有機酸塩および過塩基性有機酸塩を構成する金属種としては、Ｌｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｃａ，Ｂａ，Ｍｇ，Ｓｒ，Ｚｎ，Ｃｄ，Ｓｎ，Ｃｓ，Ａｌ，有機Ｓｎがあげられ、有機酸としては、カルボン酸、有機リン酸類またはフェノール類があげられる。

[0067] 上記充てん剤としては、フィルムのベタツキを抑制するために、あるいは保温性をさらに高めるために、例えばシリカ、タルク、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイト、硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、カオリンクレー、マイカ、アルミナ、炭酸マグネシウム、アルミン酸ナトリウム、導電性酸化亜鉛、リン酸リチウムなどが用いられる。これらの充てん剤は１種用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0068] 上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、２，６－ジ第三ブチル－ｐ－クレゾール、２，６－ジフェニル－４－オクタデシロキシフェノール、ステアリル（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）－プロピオネート、ジステアリル（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ホスホネート、チオジエチレングリコールビス〔（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、１，６－ヘキサメチレンビス〔（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等

があげられる。

[0069] 上記硫黄系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、ジミリスチル、ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ（β－ドデシルメルカプトプロピオネート）等のポリオールのβ－アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類があげられる。

[0070] 上記ホスファイト系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト、トリス〔２－第三ブチル－４－（３－第三ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニルチオ）－５－メチルフェニル〕ホスファイト等があげられる。

[0071] 上記着色剤としては例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、アリザリンレーキ、酸化チタン、亜鉛華、群青、パーマネントレッド、キナクリドン、カーボンブラック等を挙げることができる。

[0072] 本発明の農業用フィルムは、上述した成分が組合わされて含有することができ、更に下記の任意成分を、必要に応じて含有させることができる。任意成分とは、その他安定剤、耐衝撃性改善剤、架橋剤、充填剤、発泡剤、造核剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、難燃剤、螢光剤、防黴剤、殺菌剤、金属不活性剤、離型剤、顔料、加工助剤などを挙げることができる。

[0073] 本発明の農業用フィルムは、各種添加剤を配合するには、各々必要量秤量し、リボンブレンダー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、単軸又は二軸押出機、ロールなどの配合機や混練機その他従来から知られている配合機、混合機を使用すればよい。このようにして得られた樹脂組成物をフィルム化するには、それ自体公知の方法、例えば、溶融押出し成形法（Ｔダイ法、インフレーション法を含む）、カレンダー加工、ロール加工、押出成型加工、ブロー成型、インフレーション成型、溶融流延法、加圧成型加工、ペースト加工、粉体成型等の方法を好適に使用することができる。

[0074] また、本発明の農業用フィルムがポリオレフィン系多層フィルムの場合は、上記の耐候性向上剤（ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤等）、耐候剤、赤外線吸収剤、保温剤等の各種添加剤は、全層に添加してもよく、また一部の層（中間層、又は中間層及び外層に中間層等）に添加することもできる。

[0075] また、本発明の農業用フィルムには、防曇性塗膜及びそれ以外の塗膜を形成することが出来る。例えば、農業用フィルムをハウスに被覆した際に内側になる面に防曇性塗膜を、外側になる面に防塵性塗膜を形成しても良い。

[0076] 防曇性塗膜としては、無機質コロイドゾル及び／又は熱可塑性樹脂等のバインダー樹脂を主成分とする組成物等が挙げられる。好ましくは無機コロイド物質と親水性有機化合物を主成分とした防曇性塗膜や無機コロイド物質とアクリル系樹脂を主成分とする防曇性塗膜を用いることができる。又、バインダー樹脂は添加しなくても良く、コロイダルシリカやコロイダルアルミナ等の無機物を積層しても良い。

[0077] 無機質コロイドゾルとしては、シリカ、アルミナ、水不溶性リチウムシリケート、水酸化鉄、水酸化スズ、酸化チタン、硫酸バリウム等の無機質水性コロイド粒子を、種々の方法で、水又は親水性媒体中に分散させた、水性ゾルが挙げられる。中でも好ましく用いられるのは、シリカゾルとアルミナゾルで、これらは、単独で用いても併用しても良い。

[0078] 無機質コロイドゾルとしては、その平均粒子径が５～１００ｎｍの範囲で選ぶのが好ましく、また、この範囲であれば、平均粒子径の異なる２種以上のコロイドゾルを組み合わせて用いても良い。平均粒子径をこの範囲にすることで被膜が白く失透したりすることがなく、無機質コロイドゾルの安定性においても良好である。

[0079] 無機質コロイドゾルは、その配合量をバインダー樹脂組成物の固形分重量の合計に対して、固形分としての重量比で０．２以上５以下、好ましくは０．５以上４以下にするのが好ましい。すなわち、配合量が少なすぎる場合は、十分な防曇効果が発揮できないことがあり、一方、配合量が多すぎる場合

は、防曇効果が配合量に比例して向上しにくいばかりでなく、塗布後に形成される被膜が白濁化してフィルムの光線透過率を低下させる現象があらわれ、また、被膜が粗雑で脆弱になることがあり、好ましくない。

[0080] バインダー樹脂としては、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。基材フィルムがポリオレフィン系フィルムの場合は、ポリオレフィン系フィルムとの相性から、特に、アクリル系樹脂、及び／又はウレタン系樹脂を用いることが好ましく、更に好ましくは後述する（ａ）親水性アクリル系重合体からなるもの、（ｃ）疎水性アクリル系樹脂からなるもの、（ｅ）疎水性アクリル系樹脂と、ポリウレタンエマルジョンからなるもの、が各々の特質を持ち、好ましい。

[0081] アクリル系樹脂としては、（ａ）親水性アクリル系重合体からなるもの、（ｂ）一分子内に疎水性分子鎖ブロックと親水性分子鎖ブロックとを含むブロック共重合体からなるもの、（ｃ）疎水性アクリル系樹脂からなるものが挙げられる。基材フィルムがポリオレフィン系フィルムの場合は、特に（ａ）が、初期の防曇濡れが早い点で基材フィルムとの相性に優れており好ましく、一方（ｃ）については、基材フィルムとの相性に優れており好ましい。

[0082] （ａ）の親水性アクリル系重合体としては、水酸基含有ビニル単量体成分を主成分（好ましくは６０重量％～９９．９重量％、更に好ましくは６５重量％～９５重量％とし）、酸基含有ビニル単量体成分を０．１～３０重量％含有する共重合体、その部分中和物または完全中和物が挙げられる。水酸基含有ビニル単量体成分としては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類があげられ、例えば、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどがあげられるが、これらに限定されない。これらは単独重合体であってもよく、これらヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類を主成分とし、これらと共重合しうる他の単量体との共重合体であってもよい。

[0083] これらヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類と共重合しうる酸基含

有単量体としては、カルボン酸類、スルホン酸類、ホスホン酸類が挙げられ、特に好ましくは、カルボン酸に属する（メタ）アクリル酸である。

[0084] その他の共重合体成分としては、たとえばスチレン、ビニルテルエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酸化ビニル、（メタ）アクリル酸エステル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ビニルピリジン等があげられる。

[0085] （ｃ）の疎水性アクリル系樹脂としては、少なくとも合計６０重量％のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル類からなる単量体、またはアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル類とアルケニルベンゼン類との単量体混合物及び０～４０重量％の共重合しうるα，β－エチレン性不飽和単量体とを、通常の重合条件に従って、例えば乳化剤の存在下に、水系媒質中で乳化重合させて得られる水分散性の重合体または共重合体を挙げることができる。

[0086] 疎水性アクリル系樹脂の製造に用いられるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル類としては、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸－ｎ－プロピルエステル、アクリル酸イソプロピルエステル、アクリル酸－ｎ－ブチルエステル等が挙げられ、一般には、アルキル基の炭素数が１～２０個のアクリル酸アルキルエステル及び／又はアルキル基の炭素数が１～２０個のメタクリル酸アルキルエステルが使用される。アルケニルベンゼン類としては、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

[0087] 疎水性アクリル系樹脂を得るために用いるα，β－エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等のα，β－エチレン性不飽和カルボン酸類；エチレンスルホン酸等のα，β－エチレン性不飽和スルホン酸類；２－アクリルアミド－２－メチルプロパン酸；α，β－エチレン性不飽和ホスホン酸類；アクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシエチル等の水酸基含有ビニル単量体；アクリロニトリル類；アクリルアマイド類；アクリル酸又はメ

タクリル酸のグリシジルエステル類等が挙げられる。これら単量体は、単独で用いても、または２種以上の併用でもよく、０～４０重量％の範囲で使用するのが好ましい。使用量が多すぎると、防曇性能を低下させることがあり、好ましくない。

[0088] アクリル系樹脂は、公知の乳化剤、例えば陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤の中から選ばれる１種もしくは２種以上の存在下、水系媒質中で、乳化重合させる方法、反応性乳化剤を用いて重合させる方法、乳化剤を含有せずオリゴソープ理論に基づいて重合させる方法等によって得ることができる。

[0089] アクリル系樹脂の製造に好ましく用いられる重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらは、単量体の仕込み合計量に対して０．１～１０重量％の範囲で使用することができる。

[0090] 疎水性アクリル系樹脂は、特に、ガラス転移温度が３５～８０℃のものを用いるのが好ましい。ガラス転移温度が低すぎると無機質コロイド粒子が数次凝集して不均一な分散状態をとりやすく、高すぎる場合、透明性のある均一な塗膜を得るのが困難となりやすい。

[0091] 疎水性アクリル系樹脂は水系エマルジョンとして用いるのが好ましい。各単量体を水系媒質中での重合によって得られた水系エマルジョンをそのまま使用しても良く、更にこのものに液状分散媒を加えて希釈したものでもよく、また上記のような重合によって生じた重合体を分別採取し、これを液状分散媒に再分散させて水系エマルジョンとしたものでもよい。

[0092] 一方、（ｄ）ウレタン系樹脂としては、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系のアニオン性ポリウレタンの水性組成物、エマルジョンが挙げられる。基材フィルムがポリオレフィン系フィルムの場合は、防曇性塗膜の基材フィルムとの密着性、耐水性及び耐傷付き性の点でポリカーボネート系のアニオン性ポリウレタンエマルジョンが好ましく、更なる防曇性塗膜の耐水性、耐傷付き性向上並びに防曇性を発現するまでの時間及び防曇

持続性の点でシラノール基を含有するポリカーボネート系のアニオン性ポリウレタンエマルジョンがより好ましい。これらは１種または２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0093] シラノール基を含有するポリカーボネート系のアニオン性ポリウレタンエマルジョンとは分子内に少なくとも１個のシラノール基を含有するポリウレタン樹脂と、硬化触媒として強塩基性第３級アミンとを含有してなり、具体的には水相中にシラノール基含有ポリウレタン樹脂及び前記強塩基性第３級アミンが溶解しているもの、又は微粒子状に分散しているコロイド分散系のもの（エマルジョン）をいう。

[0094] ポリウレタン水性組成物は、その配合量を固形分重量比で疎水性アクリル系樹脂に対して０．０１以上、２以下、更に好ましくは０．０１以上１以下にすることが好ましい。０．０１に満たないときには耐傷付き性の向上が見られにくく、また、防曇性を発現するまでの時間が長く、十分な防曇効果が発揮しにくい。また、多すぎるときは、耐傷付き性が配合量に比例して向上しにくいばかりでなく、塗布後に形成される塗膜が白濁化し光線透過率を低下させやすく、また、コスト面でも不利であり好ましくない。

[0095] 防曇性塗膜を形成するための防曇剤組成物を調製するときに、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子界面活性剤等の界面活性剤を添加することができる。このような界面活性剤は、以下のものを使用することができる。

[0096] 陰イオン系界面活性剤としては、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム等の脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル類；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩及びアルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ジアルキルスルホコハク酸塩；ジアルキルホスフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンサルフェート

塩等が挙げられる。

[0097] 陽イオン系界面活性剤としては、エタノールアミン類；ラウリルアミンアセテート、トリエタノールアミンモノステアレートギ酸塩；ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩等のアミン塩；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の第４級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0098] 非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルアルコール、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレン高級アルコールエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェノール、ポリオキシエチレンノニルフェノール等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類；ポリエチレングリコールモノステアレート等のポリオキシエチレンアシルエステル類；ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物；ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノベンゾエート等のソルビタン脂肪酸エステル類；ジグリセリンモノパルミテート、ジグリセリンモノステアレート等のジグリセリン脂肪酸エステル類；グリセリンモノステアレート等のグリセリン脂肪酸エステル類；ペンタエリスリトールモノステアレート等のペンタエリスリトール脂肪酸エステル類；ジペンタエリスリトールモノパルミテート等のジペンタエリスリトール脂肪酸エステル類；ソルビタンモノパルミテート・ハーフアジペート、ジグリセリンモノステアレート・ハーフグルタミン酸エステル等のソルビタン及びジグリセリン脂肪酸・２塩基酸エステル類；またはこれらとアルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオンオキサイド等の縮合物、例えばポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシプロピレンソルビタンモノステアレート等；ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド等のポリオキシエチレンアルキルアミ

ン・脂肪酸アミド類；シュガーエステル類等が挙げられる。

[0099] 高分子界面活性剤としては、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩、セルロースエーテル類等が挙げられる。

[0100] 界面活性剤の添加は、バインダー樹脂と無機質コロイドゾルとを容易にかつ速やかに均一に分散することができ、また無機質コロイドゾルと併用することにより、疎水性のポリオレフィン系樹脂フィルム表面に親水性を付与する機能を果たす。界面活性剤の添加量は、樹脂の固形分１００重量部に対し０．１～５０重量部の範囲で選ぶと良い。界面活性剤の添加量が少なすぎると、樹脂及び無機質コロイドゾルが十分に分散するのに時間がかかり、また、無機質コロイドゾルとの併用での防曇効果を十分に発揮しえず、一方界面活性剤の添加量が多すぎると塗布後に形成される被膜表面へのブリードアウト現象により被膜の透明性が低下し、顕著な場合は被膜の耐ブロッキング性の悪化や被膜の耐水性低下を引き起こす場合がある。

[0101] 防曇性塗膜を形成するための防曇剤組成物を調製するときに、架橋剤を添加することができる。架橋剤は、特にアクリル系樹脂同士を架橋させ、塗膜の耐水性を向上させる効果がある。架橋剤としては、フェノール樹脂類、アミノ樹脂類、アミン化合物類、アジリジン化合物類、アゾ化合物類、イソシアネート化合物類、エポキシ化合物類、シラン化合物類等が挙げられるが、特にアミン化合物類、アジリジン化合物類、エポキシ化合物類が好ましく使用できる。

[0102] 本発明に使用される防曇剤組成物には、必要に応じて、液状分散媒を配合することができる。かかる液状分散媒としては、水を含む親水性ないし水混合性溶媒がふくまれ、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、等の１価アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；ベンジルアルコール等の環式アルコール類；セロソルブアセテート類；ケトン類等が挙げられる。これら液状分散媒は単独で用いても併用しても良い。

[0103] 防曇剤組成物には、更に必要に応じて、消泡剤、可塑剤、造膜助剤、造粘

剤、顔料、顔料分散剤等の慣用の添加剤を混合することができる。また、アクリル系樹脂以外のバインダー成分として、たとえばポリエーテル系、ポリカーボネート系、ポリエステル系の水分散性ウレタン樹脂などを混合していてもよい。

[0104] 本発明の農業用フィルムの表面に防曇性塗膜を形成するには、一般に防曇性組成物の溶液または分散液をそれぞれドクターブレードコート法、ロールコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロッドコート法、バーコート法、ナイフコート法、ハケ塗り法等それ自体公知の塗布方法を採用し、塗布後乾燥すればよい。塗布後の乾燥方法は、自然乾燥及び強制乾燥のいずれの方法を採用してもよく、強制乾燥方法を採用する場合、通常５０～２５０℃、好ましくは７０～２００℃の温度範囲で乾燥すればよい。加熱乾燥には、熱風乾燥法、赤外線乾燥法、遠赤外線乾燥法、及び紫外線硬化法等適宜方法を採用すればよく、乾燥速度、安定性を勘案すれば熱風乾燥法を採用するのが有利である。

[0105] 防曇性塗膜の厚さは、農業用フィルム（以下「基材フィルム」ともいう）の１／１０以下を目安に選択するとよいが、必ずしもこの範囲に限定されるものではない。塗膜の厚さが基材フィルムの１／１０より大であると、基材フィルムと塗膜とでは屈曲性に差があるため、塗膜が基材フィルムから剥離する等の現象がおこりやすく、また、塗膜に亀裂が生じて基材フィルムの強度を低下させるという現象が生起し、好ましくない。

[0106] また、基材フィルムと防曇剤組成物に由来する塗膜との接着性が充分でない場合には、基材フィルムに表面処理を施しておいてもよい。表面処理の方法としては、コロナ放電処理、スパッタエッチング処理、ナトリウム処理、サンドブラスト処理等の方法が挙げられる。コロナ放電処理法は、針状あるいはナイフエッジ電極と対極間で放電を行わせ、その間に試料を入れて処理を行い、フィルム表面にアルデヒド、酸、アルコールパーオキサイド、ケトン、エーテル等の酸素を含む官能基を生成させる処理である。スパッタエッチング処理は、低気圧グロー放電を行っている電極間に試料を入れ、グロー

放電によって生じた正イオンの衝撃によりフィルム上に多数の微細な突起を形成するものである。サンドブラスト処理は、フィルム面に微細な砂を吹きつけて、表面上に多数の微細な凹凸を形成するものである。これら表面処理の中では、塗布層との密着性、作業性、安全性、コスト等の点から、コロナ放電処理が好適である。

[0107] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例

[0108] （１）積層フィルムの調製

３層インフレーション成形装置として３層ダイに１００ｍｍφ（（株）プラ工研製）を用い、押出機はチューブ外内層を３０ｍｍφ（（株）プラ技研製）２台、中間層を４０ｍｍφ（（株）プラ技研製）として、外内層押出し機温度１８０℃、中間層押し出し機温度１７０℃、ダイス温度１８０～１９０℃、ブロー比２．０～３．０、引取り速度３～７ｍ／分、厚さ０．１５ｍｍにて表１、表３～５に示した成分からなる３層の積層フィルム、及び厚さ０．１０ｍｍにて表２及び６に示した成分からなる３層の積層フィルムを得た。

なお、これらのフィルムは、ハウス展張時にチューブの端部を切り開いて使用するため、展開した際に製膜時のチューブ外層が展張時にはハウスの内層（内面）となる。

[0109] 〔配合〕 添加量は各表記載通り。

ＨＰ－ＬＤＰＥ：高圧ラジカル法触媒で製造した分岐状ポリエチレン（ＭＦＲ：０．８ｇ／１０分、密度０．９２２）宇部丸善ポリエチエレン製「Ｆ０２２ＮＨ」

メタロセンＰＥ：メタロセン触媒で製造したエチレン・αオレフィン共重合体（ＭＦＲ：２．０ｇ／１０分、密度０．９１３０７）日本ポリケム製カーネル「ＫＦ２７０」

ＥＶＡ１：エチレン・酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有量１５重量％、

ＭＦＲ２ｇ／１０分）

ＥＶＡ２：エチレン・酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有量５重量％、ＭＦＲ２ｇ／１０分）

ＥＶＡ３：エチレン・酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有量１５重量％、ＭＦＲ１．５ｇ／１０分）

[0110] 合成ハイドロタルサイトＡ：協和化学工業社製「ＤＨＴ－４Ａ」：Ｍｇ／ＡＩ比率＝４．３

合成ハイドロタルサイトＢ：協和化学工業社製「ＤＨＴ－６Ａ」：Ｍｇ／ＡＩ比率＝６．１

[0111] 紫外線吸収剤Ａ：ＢＡＳＦ製ｔｉｎｕｖｉｎ１５７７ＥＤ（２－（４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－［（ヘキシル）オキシ］－フェノール）

紫外線吸収剤Ｂ：サイテック社製ＵＶ－５３１（２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン）

[0112] エチレン・環状アミノビニル共重合体：日本ポリケム（株）製「ＸＪ１００」

[0113] 光安定剤Ａ：ｔｉｎｕｖｉｎ　ＮＯＲ　３７１ＦＦ（ＢＡＳＦ製光安定剤）

光安定剤Ｂ：キマソーブ９４４（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製光安定剤）

[0114] 天然シリカＡ：ＭＦ２０ＫＧ（日本ポリエチレン株式会社、天然シリカ２０％含有マスターバッチ）

合成ゼオライトＡ：ＥＡＺ－２０（株式会社プライムポリマー、合成ゼオライト２０％含有マスターバッチ）

合成ゼオライトＢ：ＥＡＺ－１０（株式会社プライムポリマー、合成ゼオライト１０％含有マスターバッチ）

合成ゼオライトＣ：ＥＡＺ－３０（株式会社プライムポリマー、合成ゼオライト３０％含有マスターバッチ）

[0115] （２）フィルムの表面処理

得られたチューブ状フィルムの外層表面を、放電電圧１２０Ｖ、放電電流４．７Ａ、ラインスピード１０ｍ／ｍｉｎでコロナ放電処理を行い、ＪＩＳ－Ｋ６７６８による「濡れ指数」を測定し、その値を確認した。

[0116] （３）防曇性塗膜の形成

コロイダルシリカと熱可塑性樹脂と架橋剤及び液状分散媒とを配合して防曇剤組成物を得た。

防曇剤組成物配合は以下の配合とした。

無機質コロイドゾル（コロイダルシリカ） ４．０

熱可塑性樹脂（サンモールＳＷ－１３１） ３．０

架橋剤（Ｔ．Ａ．Ｚ．Ｍ） ０．１

分散媒（水／エタノール＝３／１） ９３

（注）無機質コロイドゾルの配合量は、無機質粒子量で示し熱可塑性樹脂の配合量は重合体固形分量で示す。

コロイダルシリカ：日産化学社製スノーテックス３０、平均粒子径１５ｍμ

サンモールＳＷ－１３１：三洋化成社製アクリルエマルジョン

Ｔ．Ａ．Ｚ．Ｍ：相互薬工社製アジリジン系化合物

（２）で表面処理したフィルムの表面に、上記の防曇剤組成物を＃５バーコーターを用いて各々塗布した。塗布したフィルムを８０℃のオーブン中に１分間保持して、液状分散媒を揮発させ防曇性塗膜を形成した。得られた各フィルムの塗膜の厚みは約１μｍであった。

[0117] 上記で得られたフィルムを用いて試験を行った。なお、今回用いた樹脂、添加剤以外の組み合わせ、又は今回と異なるフィルム厚みでも、その要旨を変えない限り、同様の効果が得られる。各試験の測定法を以下に示す。

[0118] （１）口開き性

各サンプルの口開き性を上記インフレーション成形装置で作成したばかりのフィルムで評価した。

[0119] 口開き性評価：

方法＝チューブ状のフィルムの四隅をハサミで切り開き、２枚のフィルムの

片方を持って

持ち上げたときの状態を目視で評価

〇：特に力を加えなくてもフィルムの同士が自然にはがれる状態

×：フィルム同士がはがれにくく人為的に力を加えないと分離できない状態

[0120] （２）透視性

３層インフレーション成形により得られた積層フィルム（ハウス内層側表面に防曇性塗膜を形成（塗工）後）を、視覚透明度試験機（東洋精機社製）を用いて測定し、ＬＳＩ値（視覚透明度）を示した。ＬＳＩ値は、その値が低いほど、透視性が高いことを意味する。

[0121] （３）透明性：５５５ｎｍ直進光線透過率（５）及び全光線透過率（％）の測定

３層インフレーション成形により得られた積層フィルム（ハウス内層側表面に防曇性塗膜を形成（塗工）後）を、分光光度計（島津製作所製、Ｕ－２４５０型）により測定し、波長５５５ｎｍにおける直進光線透過率（％）を示した。

また、当該積層フィルムを、光光度計（島津製作所製、Ｕ－２４５０型）により測定し、波長５５５ｎｍにおける全光線透過率（％）を示した。

[0122] （４）ＨＡＺＥ

３層インフレーション成形により得られた積層フィルム（ハウス内層側表面に防曇性塗膜を形成（塗工）後）を、ヘイズメーター（東京電色社製、ＴＣ－Ｈ３ＤＰＫ）により測定し、ＨＡＺＥ値を示した。

[0123]

[表1]

表１　農業用ポリオレフィン系多層フィルムの評価結果（１５０μm厚）

層構成		総フィルム厚み　１５０μｍ					
		実施例１			比較例１		
		各層厚み（μｍ）			各層厚み（μｍ）		
		３０	９０	３０	３０	９０	３０
		ハウス 外　層	ハウス 中間層	ハウス 内　層	ハウス 外　層	ハウス 中間層	ハウス 内　層
配合		配合量（重量部）			配合量（重量部）		
原料樹脂	ＨＰ－ＬＤＰＥ メタロセンＰＥ ＥＶＡ１（VA15%, MFR=1）	１０ ９０	２ ９８	１０ ９０	１０ ９０	２ ９８	１０ ９０
赤外線吸収剤	合成ハイドロタルサイトＡ		８			８	
紫外線吸収剤	紫外線吸収剤Ａ		０．０６			０．０６	
光安定剤	ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾉﾋﾞﾆﾙ共重合体	６		６	６		６
	光安定剤Ａ		０．４			０．４	
ブロッキング防止剤	天然シリカＡ				２		１
	合成ゼオライトＡ	２		１			
表面処理（ハウス内面）		ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布		
５５５ｎｍ直進光線透過率（%）		８２．３			８１．３		
５５５ｎｍ全光線透過率（%）		８９．５			８９．４		
ＨＡＺＥ（%）		７．３			８．５		
ＬＳＩ値（視覚透明度）：低いほど良好		１３			２４		
保温性値：低いほど良好		１５			１５		
口開き性		○			○		

天然シリカＡ：ＭＦ２０ＫＧ（２０%濃度マスターバッチ）
合成ゼオライトＡ：ＥＡＺ－２０（２０%濃度マスターバッチ）
合成ハイドロタルサイトＡ：ＤＨＴ４Ａ
紫外線吸収剤Ａ：ｔｉｎｕｖｉｎ１５７７ＥＤ
ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾉﾋﾞﾆﾙ共重合体：ＸＪ１００Ｈ
光安定剤Ａ：ｔｉｎｕｖｉｎＮＯＲ３７１ＦＦ

[0124] [表2]

表２　農業用ポリオレフィン系多層フィルムの評価結果（１００μm厚）

層構成		総フィルム厚み　１００μｍ											
		実施例２			実施例３			実施例４			比較例２		
		各層厚み（μｍ）			各層厚み（μｍ）			各層厚み（μｍ）			各層厚み（μｍ）		
		２５	５０	２５	２５	５０	２５	２５	５０	２５	２５	５０	２５
		ハウス	ハウス	ハウス	ハウス	ハウス	ハウス	ハウス	ハウス	ハウス	ハウス	ハウス	ハウス
		外　層	中間層	内　層	外　層	中間層	内　層	外　層	中間層	内　層	外　層	中間層	内　層
配合		配合量（重量部）			配合量（重量部）			配合量（重量部）			配合量（重量部）		
原料樹脂	ＨＰ－ＬＤＰＥ	１０	２	１０	１０	２	１０	１０	２	１０	１０	２	１０
	メタロセンＰＥ	９０			９０			９０			９０		
	ＥＶＡ１（ＶＡ15%、MFR=1）		９８			９８			９８			９８	
	ＥＶＡ２（ＶＡ5%、MFR=1）			９０			９０			９０			９０
	合成ハイドロタルサイトＡ		１１			１１			１１			１１	
赤外線吸収剤													
紫外線吸収剤			０．１７			０．１７			０．１７			０．１７	
紫外線吸収剤Ｂ													
光安定剤	ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾋﾞﾆﾙ共重合体	６		６	６		６	６		６	６		６
	光安定剤Ｂ		０．４			０．４			０．４			０．４	
ブロッキング防止剤	天然シリカＡ										２		１
	合成ゼオライトＡ	３											
	合成ゼオライトＢ			１			１			１			
	合成ゼオライトＣ				３			４					
表面処理（ハウス内面）		ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布		
ＨＡＺＥ（%）		７．５			８．７			８．７			８．７		
ＬＳＩ値（視覚透明度）：低いほど良好		１６			２０			２３			２６		
口開き性		○			○			○			○		

天然シリカＡ：ＭＦ２０ＫＧ（２０%濃度マスターバッチ）
合成ゼオライトＡ：ＥＡＺ－２０（２０%濃度マスターバッチ）
合成ゼオライトＢ：ＥＡＺ－１０（１０%濃度マスターバッチ）
合成ゼオライトＣ：ＥＡＺ－３０（３０%濃度マスターバッチ）
合成ハイドロタルサイトＡ：ＤＨＴ４Ａ
紫外線吸収剤Ｂ：ＵＶ５３１
ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾋﾞﾆﾙ共重合体：ＸＪ１００Ｈ
光安定剤Ｂ：ｃｈｉｍａｓｓｏｒｂ９４４ＦＦ

[0125] [表3]

表３　農業用ポリオレフィン系多層フィルムの評価結果（１５０μm厚）

層構成		総フィルム厚み　１５０μm					
		実施例５			比較例３		
		各層厚み（μm）			各層厚み（μm）		
		３０	９０	３０	３０	９０	３０
		ハウス 外　層	ハウス 中間層	ハウス 内　層	ハウス 外　層	ハウス 中間層	ハウス 内　層
配合		配合量（重量部）			配合量（重量部）		
原料樹脂	ＨＰ－ＬＤＰＥ	１０	２	１０	１０	２	１０
	メタロセンＰＥ	９０		９０	９０		９０
	ＥＶＡ３（VA15%, MFR=1.5）		９８			９８	
赤外線吸収剤	合成ハイドロタルサイトＡ					８	
	合成ハイドロタルサイトＢ		８				
紫外線吸収剤	紫外線吸収剤Ａ		０．０６			０．０６	
光安定剤	ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾉﾋﾞﾆﾙ共重合体	６		６	６		６
	光安定剤Ａ		０．４			０．４	
ブロッキング防止剤	天然シリカＡ	２		１	２		１
表面処理（ハウス内面）		ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布		
５５５ｎｍ直進光線透過率（%）		８４．０			８０．９		
５５５ｎｍ全光線透過率（%）		９０．２			８９．４		
ＨＡＺＥ（%）		６．２			８．７		
ＬＳＩ値（視覚透明度）：低いほど良好		２５			２５		
保温性値：低いほど良好		１３			１６		
口開き性		○			○		

天然シリカＡ：ＭＦ２０ＫＧ（２０%濃度マスターバッチ）
合成ハイドロタルサイトＡ：ＤＨＴ４Ａ（Ｍｇ／ＡＩ比率＝４．３）
合成ハイドロタルサイトＢ：ＤＨＴ６Ａ（Ｍｇ／ＡＩ比率＝６．１）
紫外線吸収剤Ａ：ｔｉｎｕｖｉｎ１５７７ＥＤ
ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾉﾋﾞﾆﾙ共重合体：ＸＪ１００Ｈ
光安定剤Ａ：ｔｉｎｕｖｉｎＮＯＲ３７１ＦＦ

[0126] [表4]

表４　農業用ポリオレフィン系多層フィルムの評価結果（１５０μm厚）

層構成		総フィルム厚み　１５０μm											
		実施例５			実施例６			実施例７			実施例８		
		各層厚み（μm）			各層厚み（μm）			各層厚み（μm）			各層厚み（μm）		
		３０	９０	３０	３０	９０	３０	３０	９０	３０	３０	９０	３０
		ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層	ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層	ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層	ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層
配合		配合量（重量部）			配合量（重量部）			配合量（重量部）			配合量（重量部）		
原料樹脂	ＨＰ－ＬＤＰＥ	１０	２	１０	１０	２	１０	１０	２	１０	１０	２	１０
	メタロセンＰＥ	９０		９０	９０		９０	９０		９０	９０		９０
	ＥＶＡ１（VA15%, MFR=1）		９８			９８			９８			９８	
赤外線吸収剤	合成ハイドロタルサイトＡ												
	合成ハイドロタルサイトＢ		８			２			２０			３０	
紫外線吸収剤	紫外線吸収剤Ａ		０．０６			０．０６			０．０６			０．０６	
光安定剤	ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾉﾋﾞﾆﾙ共重合体	６		６	６		６	６		６	６		６
	光安定剤Ａ		０．４			０．４			０．４			０．４	
ブロッキング防止剤	天然シリカＡ	２		１	２		１	２		１	２		１
表面処理（ハウス内面）		ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布		
５５５ｎｍ直進光線透過率（%）		８４．０			８４．７			８１．０			８１．８		
５５５ｎｍ全光線透過率（%）		９０．２			９０．２			８９．６			８９．７		
ＨＡＺＥ（%）		６．２			５．８			８．２			８．０		
ＬＳＩ値（視覚透明度）：低いほど良好		２５			２４			２４			２４		
保温性値：低いほど良好		１３			３５			３			５		
口開き性		○			○			○			○		

天然シリカＡ：ＭＦ２０ＫＧ（２０%濃度マスターバッチ）
合成ハイドロタルサイトＡ：ＤＨＴ４Ａ（Ｍｇ／Ａｌ比率＝４．３）
合成ハイドロタルサイトＢ：ＤＨＴ６Ａ（Ｍｇ／Ａｌ比率＝６．１）
紫外線吸収剤Ａ：ｔｉｎｕｖｉｎ１５７７ＥＤ
ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾉﾋﾞﾆﾙ共重合体：ＸＪ１００Ｈ
光安定剤Ａ：ｔｉｎｕｖｉｎＮＯＲ３７１ＦＦ

[0127] [表5]

表５　農業用ポリオレフィン系多層フィルムの評価結果（１５０μm厚）

層構成		総フィルム厚み　１５０μm											
		実施例１			実施例９			実施例１０			実施例１１		
		各層厚み（μm）			各層厚み（μm）			各層厚み（μm）			各層厚み（μm）		
		３０	９０	３０	３０	９０	３０	３０	９０	３０	３０	９０	３０
		ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層	ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層	ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層	ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層
配合		配合量（重量部）			配合量（重量部）			配合量（重量部）			配合量（重量部）		
原料樹脂	ＨＰ－ＬＤＰＥ	１０	２	１０	１０	２	１０	１０	２	１０	１０	２	１０
	メタロセンＰＥ	９０		９０	９０		９０	９０		９０	９０		９０
	ＥＶＡ１（VA15%, MFR=1）		９８			９８			９８			９８	
赤外線吸収剤	合成ハイドロタルサイトＡ		８										
	合成ハイドロタルサイトＢ					２			２０			３０	
紫外線吸収剤	紫外線吸収剤Ａ		０．０６			０．０６			０．０６			０．０６	
光安定剤	ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾉﾋﾞﾆﾙ共重合体	６		６	６		６	６		６	６		６
	光安定剤Ａ		０．４			０．４			０．４			０．４	
ブロッキング防止剤	天然シリカＡ												
	合成ゼオライトＡ	２		１									
	合成ゼオライトＢ						１			１			１
	合成ゼオライトＣ				２．５			２．５			２．５		
表面処理（ハウス内面）		ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布		
５５５ｎｍ直進光線透過率（%）		８２．３			８４．７			８２．６			８２．２		
５５５ｎｍ全光線透過率（%）		８９．５			９０．２			８９．９			８９．７		
ＨＡＺＥ（%）		７．３			５．９			７．４			７．２		
ＬＳＩ値（視覚透明度）：低いほど良好		１３			１７			１８			１６		
保温性値：低いほど良好		１５			３６			５			３		
口開き性		○			○			○			○		

天然シリカＡ：ＭＦ２０ＫＧ（２０%濃度マスターバッチ）
合成ゼオライトＡ：ＥＡＺ－２０（２０%濃度マスターバッチ）
合成ゼオライトＢ：ＥＡＺ－１０（１０%濃度マスターバッチ）
合成ゼオライトＣ：ＥＡＺ－３０（３０%濃度マスターバッチ）
合成ハイドロタルサイトＡ：ＤＨＴ４Ａ
合成ハイドロタルサイトＢ：ＤＨＴ６Ａ（Ｍｇ／ＡＩ比率＝６．１）
紫外線吸収剤Ａ：ｔｉｎｕｖｉｎ１５７７ＥＤ
ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾉﾋﾞﾆﾙ共重合体：ＸＪ１００Ｈ
光安定剤Ａ：ｔｉｎｕｖｉｎＮＯＲ３７１ＦＦ

[0128] [表6]

表６　農業用ポリオレフィン系多層フィルムの評価結果（１００μm厚）

層構成		総フィルム厚み　１００μm											
		実施例１２			実施例１３			実施例１４			比較例４		
		各層厚み（μm）			各層厚み（μm）			各層厚み（μm）			各層厚み（μm）		
		２５	５０	２５	２５	５０	２５	２５	５０	２５	２５	５０	２５
		ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層	ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層	ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層	ハウス外層	ハウス中間層	ハウス内層
配合		配合量（重量部）			配合量（重量部）			配合量（重量部）			配合量（重量部）		
原料樹脂	ＨＰ－ＬＤＰＥ	１０	２	１０	１０	２	１０	１０	２	１０	１０	２	１０
	メタロセンＰＥ	９０			９０			９０			９０		
	ＥＶＡ１（VA15%, MFR=1）		９８			９８			９８			９８	
	ＥＶＡ２（VA5%, MFR=1）			９０			９０			９０			９０
赤外線吸収剤	合成ハイドロタルサイトＡ											１１	
	合成ハイドロタルサイトＢ		２			２０			３０				
紫外線吸収剤	紫外線吸収剤Ｂ		０．１７			０．１７			０．１７			０．１７	
光安定剤	ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾉﾋﾞﾆﾙ共重合体	６		６	６		６	６		６	６		６
	光安定剤Ｂ		０．４			０．４			０．４			０．４	
ブロッキング防止剤	天然シリカＡ										２		２
	合成ゼオライトＡ												
	合成ゼオライトＢ			１			１			１			
	合成ゼオライトＣ	２．５			２．５			２．５					
表面処理（ハウス内面）		ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布			ｺﾛﾅ処理/防曇塗膜塗布		
５５５ｎｍ直進光線透過率（%）		８３．４			８２．０			８１．６			７９．５		
５５５ｎｍ全光線透過率（%）		９０．６			８９．９			８９．６			８９．７		
ＨＡＺＥ（%）		６．８			７．９			８．１			１３．３		
ＬＳＩ値（視覚透明度）：低いほど良好		１８			１６			１６			２６		
保温性値：低いほど良好		４３			９			５			２２		
口開き性		○			○			○			○		

天然シリカＡ：ＭＦ２０ＫＧ（２０%濃度マスターバッチ）
合成ゼオライトＡ：ＥＡＺ－２０（２０%濃度マスターバッチ）
合成ゼオライトＢ：ＥＡＺ－１０（１０%濃度マスターバッチ）
合成ゼオライトＣ：ＥＡＺ－３０（３０%濃度マスターバッチ）
合成ハイドロタルサイトＡ：ＤＨＴ４Ａ
合成ハイドロタルサイトＢ：ＤＨＴ６Ａ（Ｍｇ／ＡＩ比率＝６．１）
紫外線吸収剤Ｂ：ＵＶ５３１
ｴﾁﾚﾝ・環状ｱﾐﾉﾋﾞﾆﾙ共重合体：ＸＪ１００Ｈ
光安定剤Ｂ：ｃｈｉｍａｓｓｏｒｂ９４４ＦＦ

[0129] 表１で示す通り、実施例１の合成ゼオライトをブロッキング防止剤に使用した１５０μｍ厚の農業用ポリオレフィン系多層フィルムは、比較例１の天然シリカをブロッキング防止剤に使用した１５０μｍ厚の農業用ポリオレフィン系多層フィルムに対して、透明性、透視性が良好である。

また、表２で示す通り、実施例２～４の合成ゼオライトを使用した１００μｍ厚の農業用ポリオレフィン系多層フィルムは、比較例２の天然シリカをブロッキング防止剤に使用した１００μｍ厚の農業用ポリオレフィン系多層フィルムに対して、透明性、透視性が良好である。フィルムへのブロッキング防止剤添加総量が、天然シリカより、合成ゼオライトの方が多い場合でも、透明性、透視性が良好で、且つ、口開き性についても実用上問題無いレベルを保っていることから、本発明に係る合成ゼオライトが樹脂との屈折率の適合性が高く、粒子形状が揃っているために、光の散乱が低減され、ブロッキング防止剤として使用した場合に、良好な透明性、透視性が得られることが分る。

更に、表３で示す通り、実施例５のＭｇ／ＡｌＩ比率が６．１の合成ハイドロタルサイトを保温剤に使用した１５０μｍ厚の農業用ポリオレフィン系多層フィルムは、比較例３のＭｇ／ＡｌＩ比率が４．３の合成ハイドロタルサイトを保温剤に使用した１５０μｍ厚の農業用ポリオレフィン系多層フィルムに対して、透明性が良好である。

また、表４で示すように、Ｍｇ／ＡｌＩ比率が６．１の合成ハイドロタルサイトを２、２０、３０重量部添加した場合においても、良好な保温性及び透明性が得られることが分かる。

表５及び６では、ブロッキング防止剤として、本発明に係る合成ゼオライトとＭｇ／ＡｌＩ比率が６．１の合成ハイドロタルサイトの保温剤とを組み合わせて使用した例が示されている。表５及び６の実施例９～１４で示されているように、透視性のみならず、透明性も良好な農業用ポリオレフィン系多層フィルムが得られることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 合成ゼオライトを含有する農業用フィルム。

[請求項2] ブロッキング防止剤として合成ゼオライトを含有する、請求項１に記載の農業用フィルム。

[請求項3] 少なくとも外層、中間層及び内層を有するポリオレフィン系多層フィルムである、請求項１又は２に記載の農業用フィルム。

[請求項4] 少なくとも内層に合成ゼオライトを含有する、請求項３に記載の農業用フィルム。

[請求項5] Ｍｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤を含有する請求項１～４のいずれか１項に記載の農業用フィルム。（Ｍｇ／ＡｌＩ比率とは、ＭｇＯ／Al_2O_3としてのモル比を示す。）

[請求項6] Ｍｇ／ＡｌＩ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤を含有する農業用フィルム。（Ｍｇ／ＡｌＩ比率とは、ＭｇＯ／Al_2O_3としてのモル比を示す。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A01G9/14(2006.01)i, *A01G13/02*(2006.01)i, *C08K3/34*(2006.01)i, *C08L23/00*(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)
A01G9/14

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2014-158465 A (Mitsubishi Plastics Agri Dream Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), paragraphs [0012] to [0032] & WO 2014-115811 A1	1-2,5-6 3-4
X Y	JP 2001-45884 A (Japan Polychem Corp.), 20 February 2001 (20.02.2001), paragraphs [0006] to [0010], [0032], [0041] (Family: none)	1-2 3-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 March 2016 (11.03.16)	22 March 2016 (22.03.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052785

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 98/24848 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 June 1998 (11.06.1998), page 9, lines 14 to 23; page 34, lines 5 to 12; page 70, line 19 to page 71, line 8; page 72, lines 10 to 21; page 80, line 8 to page 89, line 13 & EP 000879855 A1 page 5, lines 35 to 41; page 13, lines 2 to 7; page 24, lines 42 to 53; page 25, lines 18 to 28; page 31, line 50 to page 34, line 43 & CN 001213391 A	6 3-4 1-2,5
A	JP 6-256589 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 13 September 1994 (13.09.1994), (Family: none)	1-6
A	JP 2008-273031 A (Japan Polyethylene Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), (Family: none)	1-6
A	JP 2014-18109 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 03 February 2014 (03.02.2014), & CN 103538336 A	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052785

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention according to claim 1 relates to "an agricultural film containing synthetic zeolite".

The invention according to claim 6 relates to "an agricultural film containing a synthetic hydrotalcite-based heat retaining agent that has an Mg/Al ratio exceeding 4.5 (the Mg/Al ratio represents a molar ratio of MgO/Al_2O_3)".

It is obvious that there is no common special technical feature between the invention of claim 1 and the invention of claim 6.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５２７８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A01G9/14(2006.01)i, A01G13/02(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08L23/00(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.　A01G9/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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 2014-158465 A (三菱樹脂アグリドリーム株式会社) 2014.09.04, [0012]-[0032] & WO 2014-115811 A1	1-2,5-6 3-4
X Y	JP 2001-45884 A (日本ポリケム株式会社) 2001.02.20, [0006]-[0010],[0032],[0041] (ファミリーなし)	1-2 3-4

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日
１１．０３．２０１６	２２．０３．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｂ　６２０６
木村　隆一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３７

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
X Y A	WO 98/24848 A1（三井化学株式会社）1998.06.11, 9頁14-23行,34頁5-12行,70頁19行-71頁8行,72頁10-21行,80頁8行-89頁13行 & EP 000879855 A1, 5頁35-41行,13頁2-7行,24頁42-53行,25頁18-28行,31頁50行-34頁43行 & CN 001213391 A	6 3-4 1-2,5
A	JP 6-256589 A（日本化学工業株式会社）1994.09.13,（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2008-273031 A（日本ポリエチレン株式会社）2008.11.13,（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2014-18109 A（三菱樹脂株式会社）2014.02.03, & CN 103538336 A	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５２７８５

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、「合成ゼオライトを含有する農業用フィルム。」である。
請求項6に係る発明は、「Ｍｇ／Ａｌ比率が４．５より大きい合成ハイドロタルサイト系の保温剤を含有する農業用フィルム。（Ｍｇ／Ａｌ比率とは、ＭｇＯ／$Ａｌ_2Ｏ_3$としてのモル比を示す。）」である。
請求項1に係る発明と請求項6に係る発明との間に共通の特別な技術的特徴が存在しないことは明らかである。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。