

(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9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190618 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/04 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
B29C 48/15 (2019.01) *C08J 5/22* (2006.01)
B32B 27/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/008837
- (22) 国際出願日: 2024年3月7日(07.03.2024)
- (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 2023-038440 2023年3月13日(13.03.2023) 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: 窪田 智文 (KUBOTA, Tomofumi). 岡田 康則 (OKADA, Yasunori). 榎本 裕太 (ENOMOTO, Yuta).
- (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, FILM, LAYERED PRODUCT, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、フィルム、積層体、及びその製造方法

(57) Abstract: This resin composition contains: a copolymer (A) of a 3-hydroxybutyrate unit and another hydroxyalkanoate unit, in which the content of the other hydroxyalkanoate unit is 24 mol% or more; a copolymer (B) of a 3-hydroxybutyrate unit and another hydroxyalkanoate unit, in which the content of the other hydroxyalkanoate unit is not less than 1 mol% and less than 5 mol%; and a copolymer (C) of a 3-hydroxybutyrate unit and another hydroxyalkanoate unit, in which the content of the other hydroxyalkanoate unit is not less than 5 mol% and less than 24 mol%. The weight average molecular weight of the copolymer (A) is 100,000-500,000. At least one of the copolymer (A), the copolymer (B) and the copolymer (C), or all of these copolymers, is a product of a reaction with an organic peroxide.

(57) 要約: 他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が24モル%以上である、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(A)、他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が1モル%以上5モル%未満である、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(B)、及び、他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が5モル%以上24モル%未満である、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(C)を含有する。共重合体(A)の重量平均分子量が10万以上50万以下である。共重合体(A)、共重合体(B)、共重合体(C)のうち少なくとも1つ又は全てが、有機過酸化物との反応物である。

WO 2024/190618 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、フィルム、積層体、及びその製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、ポリ（3-ヒドロキシアリカノエート）系樹脂を含む樹脂組成物又はフィルム、該樹脂組成物のラミネート層を含む積層体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 石油由来プラスチックは毎年大量に廃棄されており、これらの大量廃棄物による埋立て処分場の不足や環境汚染が深刻な問題として取り上げられている。また近年、マイクロプラスチックが、海洋環境において大きな問題になっている。自然環境下で分解する生分解性プラスチックの普及が期待されている。

[0003] そのような生分解性プラスチックとしては、種々のものが知られている（特許文献1）が、特にポリヒドロキシアリカノエート（以下、PHAと称する場合がある。）系樹脂、中でも、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）単重合樹脂（以下、P3HBと称する場合がある。）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバレレート）共重合樹脂（P3HB3HVと称する場合がある）、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート）共重合樹脂（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-4-ヒドロキシブチレート）共重合樹脂（以下、P3HB4HBと称する場合がある。）等のポリ（3-ヒドロキシアリカノエート）（以下、PHAと称する場合がある。）系樹脂が、優れた海水分解性を有しており注目されている。

[0004] また、PHAを、紙等の生分解性を有する基材にラミネート加工して製造される積層体は、樹脂と基材の双方が優れた生分解性を有する材料であるため、環境保護の観点から極めて有望である。ラミネート加工の方法としては、T型ダイスを備えた押出機にPHA樹脂を投入し、フィルムに加工した後

、該フィルムを基材にラミネートする方法や、フィルム化を介することなく、同様の設備を用いて溶融させたPHA樹脂を、別途繰り出した基材に直接ラミネートして加工する押出ラミネート法などを選択できる。

[0005] 一方、特許文献2では、3-ヒドロキシヘキサノエート単位の含有割合が1～6モル%であるP3HB3HH(A)及び3-ヒドロキシヘキサノエート単位の含有割合が24モル%以上であるP3HB3HH(B)を含む樹脂成分と特定量の有機過酸化物との反応物を有する樹脂フィルムが、良好な機械特性と耐ブロッキング性を有し、良好な生産性で製造できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-200697号公報
特許文献2：国際公開第2022/044836号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らが検討したところ、P3HA系樹脂をT型ダイスを備えた押出機でフィルム化（以下、Tダイフィルム化と称する場合がある。）、または、基材上に直接P3HA系樹脂のラミネート層を形成する押出ラミネート加工する際、生産性の向上のため加工速度を上げると、フィルム又はラミネート層の流れ方向（以下、MD方向と称する場合がある）の厚みの変動したり、TD方向（MD方向に対し垂直方向）の長さがダイス幅に対して小さくなる（ネックインが大きい）など、改善の余地があることが分かった。

[0008] 本発明は、上記状況に鑑み、Tダイフィルム化や押出ラミネート加工の際に、生産速度を高めても、フィルム又はラミネート層の厚み変動やTD方向のネックインを抑制できるP3HA系樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、P3HA系樹脂組成物を、特定のモノマー組成を有する3種類のP3HB系共重合体から構成すると共に、他のヒドロキシアリカノエート単位の含有割合が最も高い共重合体の分子量を特定範囲に制御し、かつ、前記3種類のP3HB系共重合体のうち少なくとも1つを有機過酸化剤との反応物とすることにより、P3HA系樹脂組成物のTダイフィルム化や押出ラミネート加工の際に、生産速度を高めても、フィルム又はラミネート層の厚み変動やTD方向のネックインを抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち本発明は、ポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)系樹脂成分を含む樹脂組成物であって、

前記ポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)系樹脂成分が、

他のヒドロキシアリカノエート単位の含有割合が24モル%以上である、3-ヒドロキシブチレート単位と他のヒドロキシアリカノエート単位との共重合体(A)、

他のヒドロキシアリカノエート単位の含有割合が1モル%以上5モル%未満である、3-ヒドロキシブチレート単位と他のヒドロキシアリカノエート単位との共重合体(B)、及び、

他のヒドロキシアリカノエート単位の含有割合が5モル%以上24モル%未満である、3-ヒドロキシブチレート単位と他のヒドロキシアリカノエート単位との共重合体(C)、を含有し、

前記共重合体(A)の重量平均分子量が10万以上50万以下であり、

前記共重合体(A)、前記共重合体(B)、前記共重合体(C)のうち少なくとも1つ又は全てが、有機過酸化剤との反応物である、樹脂組成物に関する。

また本発明は、前記樹脂組成物を含むフィルムにも関し、また、前記樹脂組成物を含むラミネート層と、基材層とを含む、積層体にも関する。前記積層体は、成形体であってもよい。

さらに本発明は、前記樹脂組成物を、Tダイを用いて溶融押出成形する工

程を含む、フィルムの製造方法にも関し、また、前記積層体を製造する方法であって、前記基材層の少なくとも片面に前記ラミネート層を押し出ラミネート法により形成する工程を含む、積層体の製造方法にも関し、さらに、前記樹脂組成物をフィルムに成形する工程、及び、前記基材層の少なくとも片面に前記フィルムを配置し、ドライラミネート法、ノンソルベントラミネート法、又は熱ラミネート法のいずれかの方法で前記ラミネート層を形成する工程を含む、積層体の製造方法にも関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、Tダイフィルム化や押し出ラミネート加工の際に、生産速度を高めても、フィルム又はラミネート層の厚み変動やTD方向のネックインを抑制することができる。そのため、厚みおよび幅が均一なフィルム、又は厚みおよび幅が均一なラミネート層を有する積層体を、高い生産性で製造することができる。

また、当該積層体を用いることにより、品質が一定したフィルム又は積層体を歩留まり良く製造することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 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。

本実施形態に係る樹脂組成物は、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂を必須成分として含む樹脂組成物である。

[0013] [ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）（P3HA）系樹脂]

本実施形態に係る樹脂組成物に含まれるポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂は、生分解性を有する脂肪族ポリエステル（芳香環を含まないポリエステル）であり、一般式： $[-CHR-CH_2-CO-O-]$ で示される3-ヒドロキシアルカン酸繰り返し単位（式中、Rは C_nH_{2n+1} で表されるアルキル基で、nは1以上15以下の整数である。）を含むポリヒドロキシアルカノエートである。中でも、当該繰り返し単位を、全モノマー繰り返し単位（100モル%）に対して50モル%以上含むものが好ましく、より好

ましくは70モル%以上である。

[0014] P3HA系樹脂の中でも、特に入手しやすい、加工しやすい等の点で、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂(以下、「P3HB系樹脂」と称することがある。)を好ましく用いることができる。

[0015] 前記P3HB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(以下、「3HB」と称することがある。)を繰り返し単位とするポリエステル樹脂である。当該P3HB系樹脂は、3HBのみを繰り返し単位とするポリ(3-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が、本実施形態では、少なくとも、構成モノマーの含有割合が互いに異なる3種類の共重合体を含む。

[0016] 前記P3HA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」と称することがある。)、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」と称することがある。)、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)、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、結晶化度を变化させ、ヤング率、耐熱性などの物性を变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、P3HB3HH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P3HA系樹脂の中でも、P3HB3HH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] P3HB3HH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Green Planet」（登録商標）などが挙げられる。

[0019] 前記P3HB3HVは、3-ヒドロキシブチレート成分と3-ヒドロキシバリレート成分の比率によって融点、ヤング率などが変化するが、両成分が共結晶化するため結晶化度は50%以上と高く、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）に比べれば柔軟ではあるが、脆性の改良は不十分である。

[0020] 本実施形態に係る樹脂組成物に含まれるP3HA系樹脂成分全体に関して、P3HA系樹脂成分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およ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、フィルム、又は積層体のラミネート層の強度および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単位=99/1~80/20（モル%/モル%）であることが好ましく、97/3~85/15（モル%/モル%）がより好ましい。

[0021] P3HA系樹脂成分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、P3HA系樹脂成分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、P3HA系樹脂の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。

[0022] 本実施形態に係る樹脂組成物に含まれるP3HA系樹脂成分は、以下に示す、構成モノマーの含有割合が互いに異なる3種類のP3HA系樹脂を含む。

他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が24モル%以上である、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（A）、

他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が1モル%以上5モル%未

満である、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（B）、及び、

他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が5モル%以上24モル%未満である、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（C）

[0023] 共重合体（A）、共重合体（B）、及び共重合体（C）に含まれる他のヒドロキシアルカノエート単位としては、上述した通り、例えば、3-ヒドロキシヘキサノエート単位、3-ヒドロキシバリレート単位、4-ヒドロキシブチレート単位、3-ヒドロキシオクタノエート単位、3-ヒドロキシオクタデカノエート単位等が挙げられる。他のヒドロキシアルカノエート単位としては1種類のみが含まれてもよいし、2種類以上が含まれてもよい。また、共重合体（A）、共重合体（B）、及び共重合体（C）に含まれる他のヒドロキシアルカノエート単位は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。特に、共重合体（A）、共重合体（B）、共重合体（C）のうち少なくとも1つ又は全てにおける他のヒドロキシアルカノエート単位は、3-ヒドロキシヘキサノエートであることが好ましい。

[0024] 共重合体（A）は低結晶性のP3HA系樹脂であり、共重合体（B）は高結晶性のP3HA系樹脂である。共重合体（C）は、結晶性が共重合体（A）と共重合体（B）の間にある中結晶性のP3HA系樹脂である。

[0025] 一般に、高結晶性のP3HA系樹脂は生産性に優れるが機械強度が乏しい性質を有し、低結晶性のP3HA系樹脂は生産性に劣るが優れた機械特性を有する。両樹脂を併用すると、高結晶性のP3HA系樹脂が微細な樹脂結晶粒子を形成し、低結晶性のP3HA系樹脂が、該樹脂結晶粒子同士を架橋するタイ分子を形成すると推測される。上述した3種類の樹脂を組み合わせることで、フィルム、又は積層体のラミネート層の強度及び生産性が改善され得る。

[0026] 低結晶性の共重合体（A）を用いることで、特に、フィルム又はラミネート層の耐クラック性が改善され得る。

共重合体（A）に含まれる3-ヒドロキシブチレート単位の含有割合は、P3HA系樹脂成分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の平均含有割合よりも低いことが好ましい。

共重合体（A）における他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合は、24モル%以上99モル%以下であることが好ましく、24モル%以上50モル%以下がより好ましく、24モル%以上35モル%以下がさらに好ましく、24モル%以上30モル%以下が特に好ましい。

[0027] 共重合体（A）としては、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）、又は、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）が好ましく、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）がより好ましい。

[0028] 一方、高結晶性の共重合体（B）を用いることで、共重合体（A）の取扱い性を改善することができる。

共重合体（B）に含まれる3-ヒドロキシブチレート単位の含有割合は、P3HA系樹脂成分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の平均含有割合よりも高いことが好ましい。

共重合体（B）における他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合は、1モル%以上5モル%未満であることが好ましく、2モル%以上4モル%以下がより好ましい。

[0029] 共重合体（B）としては、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）、又は、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）が好ましく、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）がより好ましい。

[0030] 共重合体（A）と共重合体（B）の合計に対する各共重合体の割合は特に限定されないが、共重合体（A）の割合が40重量%以上90重量%以下で、共重合体（B）の割合が10重量%以上60重量%以下であることが好ましく、共重合体（A）の割合が55重量%以上75重量%以下で、共重合体（B）の割合が25重量%以上45重量%以下であることがより好ましい。

[0031] また、本実施形態に係る樹脂組成物に含まれるP3HA系樹脂成分の全量に対する共重合体(A)の含有割合は、15重量%以上45重量%以下であることが好ましい。この範囲内では、共重合体(A)による作用がより発現しやすく、生産速度を高めても、フィルム又はラミネート層の厚み変動やTD方向のネックインを抑制するという効果をより実現しやすい。下限値は、フィルム又はラミネート層の厚み変動やネックインをより抑制できるため、20重量%以上であることがより好ましく、25重量%以上がさらに好ましく、27重量%以上が特に好ましい。上限値は、43重量%以下であることがより好ましい。

[0032] 共重合体(A)と共重合体(B)に加えて、さらに共重合体(C)を用いることによって、P3HA系樹脂成分の固化が速くなるため、Tダイフィルム化や押出ラミネート加工の生産速度を高めることができる。

共重合体(C)における他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合は、5モル%以上24モル%未満であることが好ましく、5モル%以上22モル%以下がより好ましく、6モル%以上20モル%以下がさらに好ましく、6モル%以上18モル%以下が特に好ましい。上限値は15モル%以下であってもよいし、10モル%以下であってもよい。

[0033] 共重合体(C)としては、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)、又は、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)が好ましく、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)がより好ましい。

[0034] 共重合体(A)、共重合体(B)、及び共重合体(C)の合計に対する共重合体(C)の割合は特に限定されないが、1重量%以上99重量%以下が好ましく、5重量%以上90重量%以下がより好ましく、8重量%以上85重量%以下がさらに好ましい。下限値は、20重量%以上であってもよいし、30重量%以上であってもよいし、40重量%以上であってもよい。上限値は80重量%以下であってもよいし、70重量%以下であってもよい。フィルム又はラミネート層の厚み変動やネックインをより抑制できるため、共

重合体（C）の割合は、60重量%以下であることが好ましく、55重量%以下がより好ましく、50重量%以下がさらに好ましい。

[0035] 複数種のP3HA系樹脂のブレンド物を得る方法は特に限定されず、微生物産生によりブレンド物を得る方法であってよいし、化学合成によりブレンド物を得る方法であってよい。また、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等を用いて2種以上の樹脂を溶融混練してブレンド物を得てもよいし、2種以上の樹脂を溶媒に溶解して混合・乾燥してブレンド物を得てもよい。

[0036] P3HA系樹脂成分全体の重量平均分子量は、特に限定されないが、フィルム又はラミネート層の強度および生産性を両立する観点から、10万以上200万以下であることが好ましく、15万以上100万以下がより好ましく、20万以上50万以下が特に好ましい。上限は、40万以下であってもよいし、30万以下であってもよい。

[0037] 低結晶性の樹脂である共重合体（A）の重量平均分子量は、10万以上50万以下に設定する。共重合体（A）の重量平均分子量を50万以下に限定することによって、樹脂組成物のTダイフィルム化や押出ラミネート加工の際に、生産速度を向上させても、フィルム又はラミネート層の厚み変動やネックインを抑制することができ、高い生産性を達成することができる。一方、共重合体（A）の重量平均分子量が10万以上であることによって、生産性を確保しつつ、フィルム又はラミネート層の強度を確保することができる。好ましくは15万以上45万以下であり、より好ましくは20万以上40万以下である。下限値は、25万以上であってもよく、30万以上であってもよい。

[0038] 共重合体（B）と共重合体（C）それぞれの重量平均分子量は特に限定されない。しかし、共重合体（B）の重量平均分子量は、20万以上100万以下であることが好ましく、22万以上80万以下がより好ましく、25万以上60万以下がさらに好ましい。上限値は50万以下であってもよいし、40万以下であってもよい。

[0039] また、共重合体（C）の重量平均分子量は、10万以上250万以下であることが好ましく、15万以上200万以下がより好ましく、20万以上150万以下がさらに好ましい。上限値は100万以下であってもよいし、50万以下であってもよいし、40万以下であってもよいし、30万以下であってもよい。

[0040] 以上で述べたP3HA系樹脂の重量平均分子量は、有機過酸化物と反応させる前のP3HA系樹脂について測定される値である。

[0041] 重量平均分子量の測定方法は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）（島津製作所製「高速液体クロマトグラフ20Aシステム」）を用い、カラムにポリスチレンゲル（昭和電工社製「K-G 4A」、「K806M」）を用い、クロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算した場合の分子量として求めることができる。この際、検量線は、重量平均分子量31,400、197,000、668,000、1,920,000のポリスチレンを使用して作製する。当該GPCにおけるカラムとしては、前記分子量を測定するのに適切なカラムを使用すればよい。

[0042] [有機過酸化物]

本実施形態に係る樹脂組成物に含まれるポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂成分においては、共重合体（A）、共重合体（B）、共重合体（C）のうち少なくとも1つ又は全てが、有機過酸化物と反応して変性された反応物である。これによって、樹脂組成物のTダイフィルム化や押出ラミネート加工の際に、生産速度を向上させても、フィルム又はラミネート層の厚み変動やネックインを抑制することができ、高い生産性を達成することができる。特に、厚み変動やネックインを抑制する効果が顕著であるため、少なくとも、低結晶性の樹脂である共重合体（A）は、有機過酸化物との反応物であることが好ましい。

[0043] 共重合体（B）及び共重合体（C）はそれぞれ、有機過酸化物との反応物であってもよいし、有機過酸化物と反応させていない未変性物であってもよい。しかし、共重合体（B）は、共重合体（A）と共に、有機過酸化物との

反応物であることが樹脂組成物の生産上有利である。

[0044] 共重合体 (C) は、反応物、未変性物のいずれでもよい。フィルム又はラミネート層の耐クラック性を向上させる観点や、TD方向のネックインを抑制する観点からは、共重合体 (C) は、反応物であることが好ましい。また、樹脂組成物の溶融粘度を抑えて加工性を向上させる観点や、高速生産時の厚み変動をより抑制しやすい観点から、共重合体 (C) は、未反応物であることが好ましい。

[0045] 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、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、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ル)プロパン、2, 2

ージー 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、t -ブチルパーオキシ2 -エチルヘキサノエートが好ましい。有機過酸化物としては1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0046] 前記有機過酸化物の使用量は、発明の効果を考慮して適宜設定することができるが、前記樹脂組成物における前記有機過酸化物の総使用量が、共重合体(A) 100重量部に対する値として、1.0重量部以下であることが好ましく、0.8重量部以下が特に好ましい。下限は、0.1重量部以上が好ましく、0.2重量部以上が好ましく、0.3重量部以上がより好ましい。TD方向のネックインを抑制する観点や、フィルム又はラミネート層の耐クラック性を向上させる観点から、0.35重量部以上が好ましく、0.40重量部以上がより好ましく、0.50重量部以上が特に好ましい。

[0047] 有機過酸化物と反応させた後のP3HA系樹脂の重量平均分子量は、上述したような反応前のP3HA系樹脂の重量平均分子量よりも5万~15万程度高くなる範囲であることが好ましい。重量平均分子量の測定方法は上述した通りである。

[0048] 有機過酸化物と反応させた後の共重合体(A)の重量平均分子量は、15万以上65万以下程度であることが好ましく、20万以上60万以下程度がより好ましく、25万以上55万以下程度が特に好ましい。下限値は、30万以上であってもよい。

[0049] 有機過酸化物と反応させた後の共重合体を含むP3HA系樹脂成分全体の重量平均分子量は、15万以上250万以下であることが好ましく、20万以上150万以下がより好ましく、25万以上60万以下が特に好ましい。前記重量平均分子量を15万以上とすることにより、フィルム又はラミネート層の強度がより向上する傾向がある。一方、前記重量平均分子量を250万以下とすることにより、加工性がより向上し、成形がより容易となる傾向がある。

[0050] 本実施形態に係る樹脂組成物におけるP3HA系樹脂成分の含有量は、特に限定されないが、20重量%以上であることが好ましく、より好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上、より更に好ましくは60重量%以上、特に好ましくは70重量%以上である。P3HA系樹脂成分の含有量を20重量%以上とすることにより、樹脂組成物の生分解性がいっそう良好となる傾向がある。P3HA系樹脂成分の含有量の上限は特に限定されないが、100重量%以下であってもよく、99重量%以下であってもよい。

[0051] [他の樹脂]

本実施形態に係る樹脂組成物は、P3HA系樹脂以外の樹脂（「他の樹脂」と称する場合がある）を含んでいてもよい。他の樹脂としては、成形するに際し相溶性や成形加工性や機械特性を著しく低下させなければ特に限定されないが、樹脂組成物がP3HA系樹脂の特徴である生分解性を要求される用途に用いられる場合には、生分解性樹脂であることが好ましい。他の樹脂としては、例えば、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が重縮合した構造からなる脂肪族ポリエステルや、脂肪族化合物と芳香族化合物の両方をモノマーとする脂肪族芳香族ポリエステル等が挙げられる。

前者の例としては、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート（PBS）、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンサクシネートアジペート（PBSA）、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート等が挙げられる。

後者の例としては、ポリ（ブチレンアジペート-*c o*-ブチレンテレフタレート）（PBAT）、ポリ（ブチレンセバケート-*c o*-ブチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンアゼレート-*c o*-ブチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンサクシネート-*c o*-ブチレンテレフタレート）（PBST）等が挙げられる。

他の樹脂は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ

せて使用することもできる。

[0052] 本実施形態に係る樹脂組成物における他の樹脂の含有量は、特に限定されないが、P3HA系樹脂成分の総量100重量部に対して、250重量部以下であることが好ましく、より好ましくは100重量部以下であり、さらに好ましくは50重量部以下である。30重量部以下であってもよいし、10重量部以下であってもよいし、5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重量部であってもよい。

[0053] [その他の成分（添加剤）]

本実施形態に係る樹脂組成物は、その他の成分（添加剤）を含んでいてもよい。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。

以下、結晶核剤、滑剤、充填材、及び可塑剤について、さらに詳しく説明する。

[0054] （結晶核剤）

前記樹脂組成物は、結晶核剤も含んでもよい。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-ヒドロキシアルカノエート）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。

結晶核剤の使用量は、特に限定されないが、P3HA系樹脂成分の総量100重量部に対して、0.1～5重量部であることが好ましく、0.5～3重量部がより好ましく、0.7～1.5重量部がさらに好ましい。

[0055] (滑剤)

前記樹脂組成物は、滑剤も含んでもよい。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、P3HA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。

滑剤の使用量は、特に限定されないが、P3HA系樹脂成分の総量100重量部に対して、0.01～5重量部であることが好ましく、0.05～3重量部がより好ましく、0.1～1.5重量部がさらに好ましい。

[0056] (充填材)

前記樹脂組成物は、充填材を含有してもよい。充填材を含むことで、フィルム又はラミネート層をより高強度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、リン酸塩、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。

[0057] 前記充填材の含有量は、特に限定されないが、P3HA系樹脂成分の総量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、前記樹脂組成物は、充填材を含有しなくともよい。

[0058] (可塑剤)

前記樹脂組成物は、可塑剤を含んでもよい。前記可塑剤としては特に限定されないが、P3HA系樹脂との相溶性の観点から、分子内にエステル結合を有するエステル化合物を使用することが好ましい。

[0059] 可塑剤として使用可能なエステル化合物としては、例えば、変性グリセリン系化合物、二塩基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、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、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等が挙げられる。なかでも、変性グリセリン系化合物、二塩基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、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、又は、イソソルバイドエステル系化合物が好ましく、変性グリセリン系化合物が特に好ましい。また、前記エステル化合物としては、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。2種以上を組み合わせ使用する場合、それらエステル化合物の混合比率を適宜調整することができる。

[0060] 変性グリセリン系化合物としては、グリセリン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、グリセリンのモノエステル、ジエステル、又はトリエステルのいずれも使用することができるが、P3HA系樹脂成分との相溶性の観点から、グリセリンのトリエステルが好ましい。グリセリンのトリエステルのなかでも、グリセリンジアセトモノエステルが特に好ましい。グリセリンジアセトモノエステルの具体例としては、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノオレート、グリセリンジアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノデカノエート等を挙げることができる。前記変性グリセリン系化合物としては、理研ビタミン株式会社の「リケマール」（登録商標）PLシリーズや、「BIOCIZER」（登録商標）などが例示される。

[0061] 二塩基酸エステル系化合物の具体例としては、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス（2-エチルヘキシル）アジペート、ジイソノニ

ルアジペート、ジイソデシルアジペート、ビス〔2-（2-ブトキシエトキシ）エチル〕アジペート、ビス〔2-（2-ブトキシエトキシ）エチル〕アジペート、ビス（2-エチルヘキシル）アゼレート、ジブチルセバケート、ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジエチルサクシネート、混基二塩基酸エステル化合物などが挙げられる。

[0062] アジピン酸エステル系化合物としては、ジエチルヘキシルアジペート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペートなどが挙げられる。

[0063] ポリエーテルエステル系化合物としては、ポリエチレングリコールジベンゾエート、ポリエチレングリコールジカプリレート、ポリエチレングリコールジイソステアレートなどが挙げられる。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] エステル化合物として、特にP3HA系樹脂との相溶性の観点から、グリセリンジエステルが好ましく、グリセリンジアセトモノエステルがより好ましく、グリセリンジアセトモノラウレートが好ましい。

[0067] 可塑剤の配合量は、P3HA系樹脂成分の総量100重量部に対して、0.1重量部以上20.0重量部未満であることが好ましい。可塑剤の配合量を0.1重量部以上とすることで、フィルム又はラミネート層の強度を改善すると共に、実使用が可能な強度を積層体に付与することができる。また、可塑剤の配合量を20.0重量部未満とすることで、フィルム又は積層体の生産性を良好にすることができる。しかし、前記樹脂組成物は、可塑剤を含有しなくともよい。下限は0.2重量部以上であることが好ましく、0.3重量部以上がより好ましい。上限は10重量部以下であることが好ましく、5重量部以下がより好ましく、1重量部以下がさらに好ましい。

[0068] [溶融粘度及びドロウダウン時間]

本願において、本実施形態に係る樹脂組成物の溶融粘度 (η)、およびド

ローダウン時間 (t) は、以下のように定義される。

溶融粘度 (η) : 炉体径 0.955 mm のバレルの先に半径 1 mm、キャピラリー長さ 10 mm のオリフィスを取り付けたキャピラリーレオメーターを用いて、バレル設定温度 170°C、体積流量 0.716 cm³/分、せん断速度 122 s e c⁻¹ で測定した溶融粘度

ドロダウン時間 (t) : 前記溶融粘度を測定する際にオリフィスから吐出した樹脂組成物が 20 cm 落下するまでに要する時間。

[0069] 本実施形態に係る樹脂組成物の前記溶融粘度 (η) は適宜設定してよく、特に限定されない。しかし、該溶融粘度の上限は、Tダイフィルム化または押出ラミネート加工時に樹脂圧力を抑えて、生産を安定化させるため、1000 (Pa·s) 以下であることが好ましく、600 (Pa·s) 以下がより好ましく、500 (Pa·s) 以下が特に好ましい。前記溶融粘度の下限は、Tダイフィルム化または押出ラミネート加工時に分子鎖の絡み合いを増やして、フィルム又はラミネート層の厚み変動やTD方向のネックインをより抑制しやすいため、300 (Pa·s) 以上であることが好ましく、350 (Pa·s) 以上がより好ましく、400 (Pa·s) 以上が特に好ましい。

前記溶融粘度は、例えば、有機過酸化物の使用量や、各共重合体又はP3HA系樹脂成分全体の分子量、各共重合体の使用割合等によって上記範囲内に制御することができる。

[0070] 本実施形態に係る樹脂組成物の前記ドロダウン時間 (t) は適宜設定してよく、特に限定されない。しかし、該ドロダウン時間の上限は、45 (sec) 以下であることが好ましく、40 (sec) 以下がより好ましく、35 (sec) 以下が特に好ましい。下限は、10 (sec) 以上であることが好ましく、14 (sec) 以上がより好ましく、20 (sec) 以上が特に好ましい。前記ドロダウン時間を上記範囲内にすることにより、Tダイフィルム化または押出ラミネート加工時に厚み変動やネックインをより抑制しやすくなる傾向がある。

前記ドロウダウン時間は、有機過酸化物の使用量や、各共重合体又はP3HA系樹脂成分全体の分子量、各共重合体の使用割合等によって上記範囲内に制御することができる。

[0071] 本実施形態に係る樹脂組成物において、前記ドロウダウン時間 (t 、sec) と前記溶融粘度 (η 、Pa·s) との比 (t/η) は、 3.4×10^{-2} (sec/[Pa·s]) 以上 8.0×10^{-2} (sec/[Pa·s]) 以下であることが好ましい。上限は、 7.5×10^{-2} (sec/[Pa·s]) 以下であることがより好ましく、 7.0×10^{-2} (sec/[Pa·s]) 以下が特に好ましい。下限は、 3.5×10^{-2} (sec/[Pa·s]) 以上であることがより好ましく、 4.0×10^{-2} (sec/[Pa·s]) 以上がさらに好ましく、 5.0×10^{-2} (sec/[Pa·s]) 以上が特に好ましい。

[0072] ドロウダウン時間 (t) と溶融粘度 (η) の比が上記範囲内にあると、Tダイフィルム化または押出ラミネート加工において、樹脂組成物の溶融粘度と溶融張力が適正なバランスを有することになり、厚み変動やネックインを抑制して、均一な膜厚や幅のフィルム又はラミネート層を製造しやすくなる傾向がある。

[0073] <樹脂組成物の製造方法>

本実施形態に係る樹脂組成物は、P3HA系樹脂成分の一部又はP3HA系樹脂成分の全部と、有機過酸化物とを反応させる工程を少なくとも含む方法により製造することができる。理由は定かではないが、共重合体(A)、共重合体(B)、共重合体(C)のうち少なくとも1つ又は全てを有機過酸化物と反応させた反応物を含む樹脂組成物によると、積層体に好適に用いることができるフィルム又はラミネート層を製造することができる。

[0074] 前記P3HA系樹脂と前記有機過酸化物との反応は、両者を押出機内で溶融混練する工程(「溶融混練工程」)により実施することができる。また、前記P3HA系樹脂の溶液または前記P3HA系樹脂の水性分散液中で、前記P3HA系樹脂と前記有機過酸化物とを反応させる工程(「液中反応工程

」)によっても実施できる。

- [0075] 前記溶融混練工程に際しては、前記有機過酸化物は、固体状や液体状など様々な形態で添加することができる。希釈剤等によって希釈された有機過酸化物の溶液又は分散液の形態で添加してもよい。中でも、可塑剤としてエステル化合物を配合する場合には、該エステル化合物と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、P3HA系樹脂中で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くなるため好ましい。
- [0076] 前記溶融混練工程において使用するP3HA系樹脂としては、共重合体（A）、共重合体（B）、共重合体（C）のうち少なくとも1つ又は全てを使用すればよい。特に、共重合体（A）と、任意に共重合体（B）及び／又は（C）を使用することが好ましい。各共重合体としては、有機過酸化物との反応が施されていない共重合体を使用することが好ましい。
- [0077] 前記溶融混練工程では、P3HA系樹脂と有機過酸化物を押出機に投入して溶融混練を行なうが、これらの成分に加えて、上述したような結晶核剤、外滑剤、充填剤、可塑剤等の他の成分をあわせて押出機に投入して溶融混練を行なってもよい。しかしながら、本実施形態では、米国特許第9034989号に開示されているような2以上のラジカル反応性官能基（例えば、エポキシ基または炭素-炭素二重結合）等を有する架橋剤を添加せずに、溶融混練を行なうことが好ましい。
- [0078] 前記溶融混練工程にあたっては、P3HA系樹脂と有機過酸化物と、必要に応じその他成分とをそれぞれ個別に押出機に投入してもよいし、各成分を混合してから押出機に投入してもよい。特に、有機過酸化物とP3HA系樹脂をそれぞれ、押出機に投入することが好ましい。このような投入方法によれば、有機過酸化物の分散性が向上して、得られる成形体においてブツが生じにくくなり、Tダイフィルム化または押出ラミネート加工を品質良く安定して実施しやすくなる利点が得られる。
- [0079] 前記溶融混練工程では、P3HA系樹脂成分の全部を有機過酸化物と反応

させてもよい。また、P 3 H A系樹脂成分のうち一部を有機過酸化物と反応させて反応物を形成し、該反応物に残りのP 3 H A系樹脂を添加してさらに溶融混練してもよい。この場合、後から添加した残りのP 3 H A系樹脂は、有機過酸化物と反応しない。生産性や特性改善の点で、P 3 H A系樹脂成分の一部と有機過酸化物を反応させてから残りのP 3 H A系樹脂を添加することが好ましい。

[0080] 前記溶融混練工程における溶融混練は、公知乃至慣用の方法に従って実施可能であり、例えば、押出機（一軸押出機、二軸押出機）、ニーダー等を使用して実施することができる。溶融混練の条件は、特に限定されず適宜設定可能であるが、有機過酸化物が溶融混練中に反応を完了できる樹脂温度と滞留時間を設定することが好ましい。具体的には、ダイスの温度計にて測定した樹脂温度の上限は190℃以下であることが好ましく、180℃以下がより好ましく、170℃以下が特に好ましく、下限は120℃以上であることが好ましく、125℃以上がより好ましく、130℃以上が特に好ましい。また、押出機内での滞留時間の上限が700秒以下であることが好ましく、500秒以下がより好ましく、300秒以下が特に好ましく、下限が40秒以上であることが好ましく、50秒以上がより好ましく、60秒以上が特に好ましい。

[0081] 樹脂温度と滞留時間は押出機の設定温度とスクリー回転数やスクリー構成に影響されるが、例えば、樹脂温度180℃での滞留時間が20秒以上、又は、樹脂温度170℃での滞留時間が60秒以上となるように、押出機のパレル設定温度が150℃以上、180℃以下になるパレルゾーンを押出機の半分以上に設け、スクリー回転数を80rpm以上、200rpm以下に設定することが好ましい。一方、樹脂温度が180℃を超えるとP 3 H A系樹脂の劣化が促進される場合があるため、樹脂温度180℃での滞留時間が60秒以上にならないよう、例えば、押出機のパレル設定温度が120℃以上、160℃以下になるパレルゾーンを押出機の半分以下に設定することが好ましい。ダイスから出た樹脂のペレット化（例えば、ストランドカッ

ト、水中カットなどによるペレット化)を容易にするため、ダイス設定温度は、例えば120℃以上、160℃以下にすることで、固化不足によるカット不良や、ペレットの互着を低減することが好ましい。

[0082] 本実施形態に係る樹脂組成物は、これを更に成形(成形加工)することにより、各種の成形体(本実施形態に係る積層用樹脂組成物を成形してなる成形体)を得ることができる。特に本実施形態に係る樹脂組成物は、積層体を製造するためのフィルム製造や、基材上に直接押出ラミネート加工し積層体を製造する方法に好適に用いることができる。そのため、フィルムの貼り付け加工や押出ラミネート加工により製造される積層体を好適に製造することができる。

[0083] <積層体の製造方法>

本実施形態に係る樹脂組成物を用いて製造される積層体は、特に限定されないが、例えば、紙などの基材層と、その片面または両面に、ラミネート法によりP3HA系樹脂を含む樹脂層(ラミネート層)を形成することにより製造することができる。ラミネート法とは、圧着面を用いて、P3HA系樹脂を含む樹脂層を基材層に圧着した後、該P3HA系樹脂を含む樹脂層を前記圧着面から剥離することで、積層体を製造する方法である。前記圧着面とは、P3HA系樹脂を含む樹脂層と基材層を圧着できるものであればよく、板状の面や、ロールの表面等が挙げられる。

[0084] ラミネート法としては特に限定されないが、具体的には、溶融したP3HA系樹脂を含む樹脂組成物をTダイからフィルム状に押し出し、別途繰り出した紙などの基材層に直接ラミネートし、冷却ロールを用いて冷却圧着する押出ラミネート法や、Tダイを用いた溶融押出成形などによって予め作製しておいたP3HA系樹脂を含むフィルムを基材層の表面に配置して圧着するラミネート法(具体的には、熱ラミネート法、ドライラミネート法、ノンソルベントラミネート法)を挙げることができる。

[0085] (基材層)

前記基材層は、本実施形態に係る樹脂組成物を積層できるものである限り

特に限定されない。積層体全体の生分解性を高める観点から、前記基材層は、生分解性を有する層が好ましい。本願における生分解性とは、微生物の働きによって当該材料が水と二酸化炭素に分解され得る特性を指す。

生分解性を有する基材層としては、特に限定されないが、例えば、紙（主成分がセルロース）、セロハン、セルロースエステル；ポリビニルアルコール、ポリアミノ酸、ポリグリコール酸、プルラン等が挙げられる。耐熱性に優れ、安価である点から、紙又はセロハンが好ましく、紙が特に好ましい。紙の種類は、特に限定されず、積層体の用途に応じて適宜選択することができるが、具体的には、カップ原紙、未晒、晒、片艶などの各種処理をしたクラフト紙、上質紙、コート紙、薄葉紙、グラシン紙、板紙等が挙げられる。紙は、必要に応じて、耐水剤、撥水剤、無機物等の添加剤が添加されたものであってもよい。

[0086] 前記基材層は、予め、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、アンカーコート処理等の表面処理が施されているものであってもよい。これらの表面処理は、単独で行ってもよいし、複数の表面処理を併用してもよい。

[0087] 前記ラミネート法によりP3HA系樹脂を含む樹脂層を形成する場合、ラミネート法における加熱温度（以下、ラミネート温度ともいう）は、ラミネート時の本実施形態に係る樹脂組成物の温度が、当該樹脂組成物の融点（ T_m ）以上の温度かつ融点（ T_m ）より30℃高い温度未満の範囲の温度であることが好ましい。前記融点とは、示差走査熱量分析にて得られる結晶融解曲線において最も高温側の融点ピークのトップ温度を指す。ラミネート温度が融点未満であると、樹脂を十分に流動させることができず、基材層との接着力が十分でない傾向がある。また、ラミネート温度が融点より30℃高い温度以上であると、ラミネート後の樹脂層の固化速度が遅くなり、結果、圧着面からの剥離性が十分に得られなくなる傾向がある。具体的には、ラミネート温度は、160℃以上であることが好ましく、165℃以上がさらに好ましく、170℃以上が特に好ましい。また、ラミネート温度の上限は、180℃以下であることが好ましい。前記ラミネート温度が180℃以下であ

ると、P3HA系樹脂の熱分解を原因とする、ラミネート層の機械強度の低下を回避できる傾向がある。

[0088] 前記ラミネート温度に関しては、ラミネート時にP3HA系樹脂を含む樹脂組成物が前記範囲内の温度となるように、装置温度を設定すればよい。例えば、押出ラミネートの場合は、Tダイの温度を調整すれば良く、熱ラミネートの場合は、フィルムを貼り合わせる際の加熱ロールの温度などを調整すれば良い。

[0089] また、押出ラミネート法における冷却ロールの表面温度は、樹脂層を冷却圧着できる温度であれば特に限定されず、適宜決定することができる。冷却ロールの表面温度は、例えば、20～70℃であって良く、40～60℃であることが好ましい。上記範囲内であると、P3HA系樹脂成分の結晶化が促進され、その結果、冷却ロールへの粘着が減少し、短時間での固化を達成することができる。

[0090] 本実施形態に係るフィルムの厚さ、又は、本実施形態に係る積層体のラミネート層の厚さは、特に限定されないが、紙基材層への吸水を防止しながら、十分な柔軟性を確保する観点から、5～300 μm であることが好ましく、10～200 μm がより好ましい。

[0091] 〔成形体〕

本実施形態に係る積層体を用いて成形体（以下、本成形体ともいう）を製造することができる。本成形体は、ラミネート層の均一な膜厚または幅を有する積層体から形成されるため、生産性に優れ、また種々の用途において有利である。

[0092] 本成形体は、本積層体を含むものであれば特に限定されないが、例えば、紙、フィルム、シート、チューブ、板、棒、容器（例えば、ボトル容器）、袋、部品等が挙げられる。本成形体は、海洋汚染の対策の観点から、好ましくは、袋またはボトル容器である。

[0093] 本発明の一実施形態において、本成形体は、本積層体それ自体であってもよいし、本積層体を用い2次加工されたものであってもよい。

本積層体が2次加工されていることにより、それを含む本成形体は、ショッピングバッグ、各種製袋、食品・菓子包装材、カップ、トレー、カートン等の各種包装容器資材として（換言すれば、食品、化粧品、電子、医療、薬品等の各種分野で）、好適に利用することができる。本積層体は、基材への高い接着性および良好な耐熱性を有する樹脂組成物を含むために、液体を入れる容器、特に、即席麺、即席スープ、コーヒー等の飲食品カップ、総菜、弁当、電子レンジ食品等に用いるトレー等、温かい内容物を入れる容器として、より好ましい。

[0094] 上記の各種2次加工は、従来の樹脂ラミネート紙と同じ方法、すなわち、各種製袋機、充填包装機等を用いて行うことができる。また、紙カップ成型機、打抜き機、函機等の装置を用いて加工することもできる。これらの加工機において、積層体の接着方法は公知の技術を使用することができ、例えば、ヒートシール法、インパルスシール法、超音波シール法、高周波シール法、ホットエアシール法、フレイムシール法等が使用できる。

[0095] 本積層体のヒートシール温度は、接着法により異なる。本積層体のヒートシール温度は、シールバーを有する加熱式ヒートシール試験機を使用した場合、通常は250℃以下、好ましくは200℃以下、より好ましくは180℃以下である。上記範囲内であると、シール部近傍の樹脂の溶け出しを回避し、適当な樹脂層の膜厚の確保およびシール強度の確保を行うことができる。また、シールバーを有する加熱式ヒートシール試験機を使用した場合の下限値は、通常は130℃以上、好ましくは140℃以上、より好ましくは150℃以上である。上記範囲内であると、シール部における適当な接着を確保することができる。

[0096] 本積層体のヒートシール圧力は、接着法により異なる。本積層体のヒートシール圧力は、シールバーを有する加熱式ヒートシール試験機を使用した場合、通常は0.1MPa以上、好ましくは0.3MPa以上である。上記範囲内であると、シール部における適当な接着を確保することができる。また、シールバーを有する加熱式ヒートシール試験機を使用した場合の上限値は

、通常は0.5 MPa以下、好ましくは0.45 MPa以下である。上記範囲内であると、シール端部の膜厚の薄肉化を回避し、シール強度を確保することができる。

[0097] また、本発明の一実施形態において、本成形体は、その物性を改善するために、本成形体とは異なる材料から構成される成形体（例えば、繊維、糸、ロープ、織物、編物、不織布、紙、フィルム、シート、チューブ、板、棒、容器、袋、部品、発泡体等）と複合化することもできる。これらの材料も、生分解性であることが好ましい。

[0098] 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-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂成分を含む樹脂組成物であって、

前記ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂成分が、

他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が24モル%以上である、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（A）、

他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が1モル%以上5モル%未満である、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（B）、及び、

他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が5モル%以上24モル%未満である、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（C）、を含有し、

前記共重合体（A）の重量平均分子量が10万以上50万以下であり、

前記共重合体（A）、前記共重合体（B）、前記共重合体（C）のうち少なくとも1つ又は全てが、有機過酸化物との反応物である、樹脂組成物。

[項目2]

前記ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂成分の全量に対する前

記共重合体（A）の含有割合が、15重量%以上45重量%以下である、項目1に記載の樹脂組成物。

[項目3]

少なくとも前記共重合体（A）が、前記有機過酸化物との反応物である、項目1又は2に記載の樹脂組成物。

[項目4]

前記樹脂組成物における前記有機過酸化物の総使用量が、前記共重合体（A）100重量部に対して、0.1重量部以上1.0重量部以下である、項目1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

[項目5]

前記樹脂組成物は溶融粘度 $[\eta]$ が300Pa·s以上1000Pa·s以下である、項目1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

溶融粘度：炉体径0.955mmのバレルの先に半径1mm、キャピラリー長さ10mmのオリフィスを取り付けたキャピラリーレオメーターを用いて、バレル設定温度170℃、体積流量0.716cm³/分、せん断速度122sec⁻¹で測定した溶融粘度

[項目6]

前記樹脂組成物はドロウダウン時間が14sec以上45sec以下である、項目1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

ドロウダウン時間：溶融粘度を測定する際にオリフィスから吐出した樹脂組成物が20cm落下するまでに要する時間

[項目7]

前記樹脂組成物はドロウダウン時間 $[t]$ と溶融粘度 $[\eta]$ の比 (t/η) が 3.4×10^{-2} (sec/[Pa·s])以上 8.0×10^{-2} (sec/[Pa·s])以下である、項目1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。

溶融粘度：炉体径0.955mmのバレルの先に半径1mm、キャピラリー長さ10mmのオリフィスを取り付けたキャピラリーレオメーターを用いて、バレル設定温度170℃、体積流量0.716cm³/分、せん断速度1

22 sec⁻¹で測定した溶融粘度

ドロウダウン時間：前記溶融粘度を測定する際にオリフィスから吐出した樹脂組成物が20cm落下するまでに要する時間

[項目8]

前記共重合体(A)、前記共重合体(B)、前記共重合体(C)のうち少なくとも1つ又は全てにおける前記他のヒドロキシアルカノエート単位が、3-ヒドロキシヘキサノエートである、項目1~7のいずれかに記載の樹脂組成物。

[項目9]

項目1~8のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、フィルム。

[項目10]

項目1~8のいずれかに記載の樹脂組成物を含むラミネート層と、基材層とを含む、積層体。

[項目11]

前記基材層が生分解性を有する、項目10に記載の積層体。

[項目12]

前記基材層が紙である、項目10又は11に記載の積層体。

[項目13]

項目10~12のいずれかに記載の積層体を含む、成形体。

[項目14]

項目1~8のいずれかに記載の樹脂組成物を、Tダイを用いて溶融押出成形する工程を含む、フィルムの製造方法。

[項目15]

項目10~12のいずれかに記載の積層体を製造する方法であって、前記基材層の少なくとも片面に前記ラミネート層を押し出すラミネート法により形成する工程を含む、積層体の製造方法。

[項目16]

項目10~12のいずれかに記載の積層体を製造する方法であって、

前記樹脂組成物をフィルムに成形する工程、及び、

前記基材層の少なくとも片面に前記フィルムを配置し、ドライラミネート法、ノンソルベントラミネート法、又は熱ラミネート法のいずれかの方法で前記ラミネート層を形成する工程を含む、積層体の製造方法。

実施例

[0099] 以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0100] 実施例においては、以下の原料を使用した。

(P3HA系樹脂パウダー)

A-1：国際公開第2019/142845の実施例9に記載の方法に準じて得た、3-ヒドロキシヘキサノエート(3HH)組成が26.3モル%、GPCで測定される標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が70万であるポリ(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)(P3HB3HH)を加水分解させて得た重量平均分子量が36万であるP3HB3HH

尚、加水分解による分子量の調整は、P3HB3HHを金属容器に入れ、更にそれをプレッシャークッカー試験機(ESPEC株式会社製HAST CHAMBER EHS-221M)の中に入れ、190℃~200℃の温度で1時間~2時間処理することにより実施した。

A-2：国際公開第2019/142845の実施例9に記載の方法に準じて得た、3HH組成が25.8モル%、GPCで測定される標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が68万であるP3HB3HHを加水分解させて得た重量平均分子量が33万であるP3HB3HH

A'-1：国際公開第2019/142845の実施例9に記載の方法に準じて得た、3HH組成が25.8モル%、GPCで測定される標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が68万であるP3HB3HH

B-1：国際公開第2019/142845の実施例2に記載の方法に準じて得た、3HH組成が2.1モル%、GPCで測定される標準ポリスチレ

ン換算の重量平均分子量が70万であるP3HB3HHを加水分解させて得た重量平均分子量が36万であるP3HB3HH

B-2：国際公開第2019/142845の実施例2に記載の方法に準じて得た、3HH組成が2.0モル%、GPCで測定される標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が68万であるP3HB3HHを加水分解させて得た重量平均分子量が33万であるP3HB3HH

B-3：国際公開第2019/142845の実施例2に記載の方法に準じて得た、3HH組成が2.0モル%、GPCで測定される標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が68万であるP3HB3HH

C-1：国際公開第2019/142845の実施例1に記載の方法に準じて得た、3-ヒドロキシヘキサノエート(3HH)組成が6.0モル%、GPCで測定される標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が63万であるP3HB3HHを加水分解させて得た重量平均分子量が22万であるP3HB3HH

C-2：国際公開第2019/142845の実施例1に記載の方法に準じて得た、3-ヒドロキシヘキサノエート(3HH)組成が6.0モル%、GPCで測定される標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が63万であるP3HB3HH

C-3：国際公開第2019/142845の実施例1に記載の方法に準じて得た、3-ヒドロキシヘキサノエート(3HH)組成が6.0モル%、GPCで測定される標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が42万であるP3HB3HH

[0101] (有機過酸化物)

D-1：日油社製パーブチルI(トリブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート、1分間半減期温度：158.8℃)

[0102] (可塑剤)

E-1：理研ビタミン社製BIOCIZER

[0103] (添加剤)

F-1 : ペンタエリスリトール (三菱化学社製 : ノイライザー P)

F-2 : ベヘン酸アミド (日本精化社製 : BNT-22H)

[0104] 実施例および比較例において実施した評価方法に関して、説明する。

[溶融粘度]

溶融粘度 (η) は、島津製作所社製キャピラリーレオメーターを用いて、炉体径 0.955 mm のバレルの先に半径 1 mm、キャピラリー長さ 10 mm のオリフィスを取り付けたキャピラリーレオメーターを用いて、バレル設定温度 170°C、体積流量 0.716 cm³/分、せん断速度 122 s e c⁻¹ で測定した。

[0105] [ドローダウン時間]

前記溶融粘度を測定する際にオリフィスから吐出した溶融樹脂が 20 cm 落下するまでに要する時間を測定し、これをドローダウン時間 (DT) とした。

なお、メルトフラクチャーが生じて正確なドローダウン時間が測定できない場合は、「測定不可」とした。

[0106] [フィルムの評価]

(膜厚の変動率)

得られたフィルムの膜厚の変動率は以下の通り測定した。フィルムの、ある測定地点において、TD 方向 (幅方向) に 5 cm 間隔で 6~9 箇所について、JIS K 2650 に準拠した定圧厚さ測定器で各点の厚みを測定し、算術平均で膜厚の平均値を算出し、該平均値を、その測定地点における MD 膜厚とした。同様に、MD 方向に沿って 5 cm 間隔で、20 箇所の MD 膜厚を測定した。測定された MD 膜厚の中央値と、MD 膜厚の最大値と最小値の差 ($\Delta M a x - M i n$) から、下記数式で膜厚の変動率を算出した。

膜厚の変動率 (%) = (MD 膜厚の $\Delta M a x - M i n$) / (MD 膜厚の中央値) × 100

[0107] 膜厚の変動率の算出値に基づいて、積層体のラミネート層への適用性について下記基準で評価した。

◎：膜厚の変動率が、20%未満（適用性が優れている）

○：膜厚の変動率が、20%以上25%未満（適用可）

△：膜厚の変動率が、25%以上30%未満（適用可であるが、用途により不適の場合あり）

×：膜厚の変動率が、30%以上（適用不可）

[0108] （幅のネックイン率）

ダイスのリップ幅 $T=500\text{ mm}$ のTダイを用いて得られたフィルムの幅（TD方向の長さ/mm）を、MD方向に沿って5cm間隔で20箇所測定し、その中央値から、下記数式でネックイン率を算出した。

ネックイン率（%）＝ $[\text{ダイス幅（T）}-\text{フィルムの幅の中央値}] / \text{ダイス幅（T）} \times 100$

[0109] ネックイン率の算出値に基づいて、積層体のラミネート層への適用性について下記基準で評価した。

◎：ネックイン率が、25%以下（適用性が優れている）

○：ネックイン率が、26%以上35%以下（適用可）

△：ネックイン率が、36%以上45%以下（適用可であるが、用途により不適の場合あり）

×：ネックイン率が、46%以上（適用不可）

[0110] [積層体の評価]

（耐クラック性）

積層体のラミネート層に微細な割れがあると、その割れに薬剤が染み込むことで、着色が見られる。これを利用して、以下の方法により積層体の耐クラック性を評価した。

積層体のラミネート層を外側に向けて、MD方向に沿って90°折り曲げて屈曲部を形成し、その屈曲部に、エージレスシールチェック（三菱ガス化学製）を室温環境（15～25℃）で塗布した。前記薬品を塗布した後、十分に乾燥させた屈曲部を顕微鏡で40倍に拡大観察し、屈曲部に薬剤が染み込んで着色している程度に基づいて下記基準で評価した。また、同様に、T

D方向にも屈曲部を形成して同様の基準で評価を行った。

○：着色がほぼ見られない。

△：着色がわずかに見られる。

×：着色が多数見られる。

[0111] (実施例1)

<P3HA系樹脂ペレットの製造>

P3HAとしてA-2(24重量部)、B-2(16重量部)、有機過酸化物D-1(0.105重量部)、可塑剤E-1(0.42重量部)、添加剤F-1(1.0重量部)、F-2(0.5重量部)をメインフィーダーから、C-1(60重量部)をサイドフィーダーから同方向噛合型二軸押出機(東芝機械社製:TEM26SS(L/D=60))に投入し、バレル温度140~160℃、スクリー回転数100rpm、吐出量10kg/hrで熔融混練を実施した。この過程でメインフィーダーから投入したP3HA(A-2及びB-2)が、有機過酸化物との反応物である。ダイスから得られたストランドを、40~45℃の温水で満たした水槽に通して固化し、ペレタイザーで裁断することにより、P3HA系樹脂ペレット1を得た。得られたペレットを用いて、熔融粘度とドロダウンを評価し、その結果を表1に示した。また、表1では、有機過酸化物と反応させる前の各P3HA又はP3HA系樹脂成分全体の重量平均分子量も示した。

[0112] <熱ラミネート法による積層体の製造>

前記P3HA系樹脂ペレット1を、T型ダイスを装着した単軸押出機に投入し、押出直後の樹脂温度が163~167℃となる条件でT型ダイスから押出し、引き取り速度(フィルム加工速度)を22m/minまたは45m/minとして、60℃に設定した冷却ロールで引き取り、フィルム状に成形し、P3HAフィルムを得た。それぞれの加工速度で得られたフィルムについて、膜厚の変動率、及びネックイン率を評価し、その結果を表1に示した。

[0113] 更に、前記で得られたP3HAフィルムと目付210g/m²の原紙を、紙

面側に加熱ロール、P3HAフィルム側に冷却ロールが接するように挟み込み、P3HAフィルムの表面温度が170℃となるように条件を調整し、紙基材と、ラミネート層を含む積層体を得た。得られた積層体について、耐クラック性を評価し、その結果を表1に示した。

[0114] (実施例2～5)

配合を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にしてP3HA系樹脂ペレット2～5、フィルム、及び積層体を作製し、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1にまとめた。

[0115] (実施例6)

C-1をサイドフィーダーからではなく、メインフィーダーから投入したこと以外は、実施例1と同様にしてP3HA系樹脂ペレット6、フィルム、及び積層体を作製し、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1にまとめた。

尚、熔融混練の過程でメインフィーダーから投入したP3HA(A-2、B-2、及びC-1)が、有機過酸化物との反応物である。

[0116] (比較例1)

P3HAとしてA-2(24重量部)、B-2(16重量部)、可塑剤E-1(0.42重量部)、添加剤F-1(1.0重量部)、F-2(0.5重量部)をメインフィーダーから、C-1(60重量部)をサイドフィーダーから同方向噛合型二軸押出機(東芝機械社製:TEM26SS(L/D=60))に投入し、バレル温度140～160℃、スクリュウ回転数100rpm、吐出量10kg/hrで熔融混練を実施した。ダイスから得られたストランドを、40～45℃の温水で満たした水槽に通して固化し、ペレタイザーで裁断することにより、P3HA樹脂ペレット7を得た。

[0117] <熱ラミネート法による積層体の製造>

前記P3HA系樹脂ペレット7を、T型ダイスを装着した単軸押出機に投入し、押出直後の樹脂温度が163～167℃となる条件でT型ダイスから押し出し、引き取り速度(フィルム加工速度)を22m/minまたは45m

／mとして、60℃に設定した冷却ロールで引き取り、フィルム状に成形した。

フィルム加工速度22m/minでは、膜厚変動は大きいもののフィルムを成形することができたが、フィルム加工速度45m/minでは、加工中の膜厚変動やネックイン率が極めて大きく、フィルム状の成形体を連続的に得ることができなかった。

[0118] フィルム加工速度22m/minで得られたP3HAフィルムと目付210g/m²の原紙を、紙面側に加熱ロール、P3HAフィルム側に冷却ロールが接するように挟み込み積層体を作製しようとしたが、P3HAフィルムの膜厚のばらつきが大きいため、均一にラミネート加工を行うことができず、良好な積層体を得ることができなかった。

[0119] (比較例2)

P3HAとしてA'-1(36重量部)、B-3(24重量部)、C-2(10重量部)、C-3(30重量部)、有機過酸化物D-1(0.8重量部)、可塑剤E-1(0.42重量部)、添加剤F-1(1.0重量部)、F-2(0.5重量部)をメインフィーダーから同方向噛合型二軸押出機(東芝機械社製:TEM26SS(L/D=60))に投入し、バレル温度140~160℃、スクリー回転数100rpm、吐出量10kg/hrで熔融混練を実施した。この過程でメインフィーダーから投入したP3HA(A'-1、B-3、C-2、C-3)が、有機過酸化物との反応物である。ダイスから得られたストランドを、40~45℃の温水で満たした水槽に通して固化し、ペレタイザーで裁断することにより、P3HA系樹脂ペレット8を得た。

[0120] <熱ラミネート法による積層体の製造>

前記P3HA系樹脂ペレット8を、T型ダイスを装着した単軸押出機に投入し、押出直後の樹脂温度が163~167℃となる条件でT型ダイスから押し出し、引き取り速度(フィルム加工速度)を22m/minまたは45m/mとして、60℃に設定した冷却ロールで引き取り、フィルム状に成形し

た。

フィルム加工速度 22 m/min 及び 45 m/min のいずれの場合でも、加工中の膜厚変動やネックイン率が極めて大きく、フィルム状の成形体を連続的に得ることができず、良好な積層体も得ることができなかった。

[0121] [表1]

			HH比率 (mol%)	Mw	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	
樹脂組成物	配合	P3HA (A)	A-1	26.3	36万		24	24	24	30			
			A-2	25.8	33万	24					24	24	
		P3HA (A')	A'-1	25.8	68万								36
			P3HA (B)	B-1	2.1	36万		16	16	16	20		
				B-2	2.0	33万	16					16	16
		P3HA (C)	B-3	2.0	68万								24
			C-1	6.0	22万	60	60	60	60	50	60	60	
			C-2	6.0	63万								10
			C-3	6.0	42万								30
		反応前のP3HA全体のMw					26万	28万	28万	28万	29万	26万	26万
	有機過酸化物との反応物であるP3HA					(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)	全P3HA	-	全P3HA
	有機過酸化物 (D-1)		P3HA (A)/(A')100部に対する部		0.438	0.350	0.438	0.658	0.657	0.438		-	0.292
	可塑剤 (E-1)		P3HA全体100部に対する部		0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	添加剤 (F-1)				1	1	1	1	1	1	1	1	1
	添加剤 (F-2)				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
溶解粘度[η]		Pa·s			454	445	357	361	451	540	394	1105	
ドロウダウン時間[DT]		sec		16	15	21	22	32	34	13	36		
DT/ η		sec/[Pa·s]		3.5E-02	3.4E-02	5.9E-02	6.1E-02	7.1E-02	6.3E-02	3.3E-02	3.3E-02		
フィルム加工速度 22m/min	膜厚	MD膜厚の中央値	μm		45	37	35	33	33	39	18	フィルム成形不可	
		MD膜厚の最大値-最少値	μm		4	5	5	4	5	3	118		
		膜厚の変動率	%		8.9	13.5	14.3	12.1	15.2	7.7	655.6		
		評価			◎	◎	◎	◎	◎	◎	×		
	幅	幅の中央値	mm		300	293	345	352	390	382	280		
		ネックイン率	%		40	41	31	30	22	24	44		
		評価			△	△	○	○	◎	◎	△		
フィルム加工速度 45m/min	膜厚	MD膜厚の中央値	μm		36	37	42	29	29	35	フィルム成形不可	フィルム成形不可	
		MD膜厚の最大値-最少値	μm		4	8	8	6	5	9			
		膜厚の変動率	%		11.1	21.6	19.0	20.7	17.2	25.7			
		評価			◎	○	◎	○	◎	△			
	幅	幅の中央値	mm		325	285	324	362	387	380			
		ネックイン率	%		35	43	35	28	23	24			
		評価			○	△	○	○	◎	◎			
積層体耐クラック性	MD方向屈曲部			○	△	○	○	○	○	○	積層体製造不可	積層体製造不可	
	TD方向屈曲部			×	×	×	△	△	△	△			

[0122] 表1より以下のことが分かる。実施例1～6では、膜厚の変動やネックイン率が抑制されており、膜厚と幅が比較的均一なフィルム、及び積層体を得ることができた。一方、比較例1及び2では、膜厚の変動やネックイン率が大きく、膜厚と幅が比較的均一なフィルム、又は、積層体を得ることが困難であった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂成分を含む樹脂組成物であって、
- 前記ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂成分が、
- 他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が24モル%以上である、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（A）、
- 他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が1モル%以上5モル%未満である、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（B）、及び、
- 他のヒドロキシアルカノエート単位の含有割合が5モル%以上24モル%未満である、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（C）、を含有し、
- 前記共重合体（A）の重量平均分子量が10万以上50万以下であり、
- 前記共重合体（A）、前記共重合体（B）、前記共重合体（C）のうち少なくとも1つ又は全てが、有機過酸化物との反応物である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂成分の全量に対する前記共重合体（A）の含有割合が、15重量%以上45重量%以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 少なくとも前記共重合体（A）が、前記有機過酸化物との反応物である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記樹脂組成物における前記有機過酸化物の総使用量が、前記共重合体（A）100重量部に対して、0.1重量部以上1.0重量部以下である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記樹脂組成物は溶融粘度 $[\eta]$ が300Pa·s以上1000Pa·s以下である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

溶融粘度：炉体径0.955mmのバレルの先に半径1mm、キャピラリー長さ10mmのオリフィスを取り付けたキャピラリーレオメーターを用いて、バレル設定温度170℃、体積流量0.716cm³/分、せん断速度122sec⁻¹で測定した溶融粘度

[請求項6] 前記樹脂組成物はドロウダウン時間が14sec以上45sec以下である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

ドロウダウン時間：溶融粘度を測定する際にオリフィスから吐出した樹脂組成物が20cm落下するまでに要する時間

[請求項7] 前記樹脂組成物はドロウダウン時間 [t] と溶融粘度 [η] の比 (t/η) が 3.4×10^{-2} (sec/[Pa·s]) 以上 8.0×10^{-2} (sec/[Pa·s]) 以下である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

溶融粘度：炉体径0.955mmのバレルの先に半径1mm、キャピラリー長さ10mmのオリフィスを取り付けたキャピラリーレオメーターを用いて、バレル設定温度170℃、体積流量0.716cm³/分、せん断速度122sec⁻¹で測定した溶融粘度

ドロウダウン時間：前記溶融粘度を測定する際にオリフィスから吐出した樹脂組成物が20cm落下するまでに要する時間

[請求項8] 前記共重合体 (A)、前記共重合体 (B)、前記共重合体 (C) のうち少なくとも1つ又は全てにおける前記他のヒドロキシアルカノエート単位が、3-ヒドロキシヘキサノエートである、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物を含む、フィルム。

[請求項10] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物を含むラミネート層と、基材層とを含む、積層体。

[請求項11] 前記基材層が生分解性を有する、請求項10に記載の積層体。

[請求項12] 前記基材層が紙である、請求項10に記載の積層体。

[請求項13] 請求項10に記載の積層体を含む、成形体。

- [請求項14] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物を、Tダイを用いて溶融押出成形する工程を含む、フィルムの製造方法。
- [請求項15] 請求項10に記載の積層体を製造する方法であって、
前記基材層の少なくとも片面に前記ラミネート層を押し出ラミネート法により形成する工程を含む、積層体の製造方法。
- [請求項16] 請求項10に記載の積層体を製造する方法であって、
前記樹脂組成物をフィルムに成形する工程、及び、
前記基材層の少なくとも片面に前記フィルムを配置し、ドライラミネート法、ノンソルベントラミネート法、又は熱ラミネート法のいずれかの方法で前記ラミネート層を形成する工程を含む、積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/04(2006.01)i; **B29C 48/15**(2019.01)i; **B32B 27/10**(2006.01)i; **B32B 27/36**(2006.01)i; **C08J 5/22**(2006.01)i
 FI: C08L67/04; B32B27/36; B32B27/10; B29C48/15; C08J5/22 CFD

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)

C08L67/04; B29C48/15; B32B27/10; B32B27/36; C08J5/22

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.
X	WO 2022/044836 A1 (KANEKA CORP.) 03 March 2022 (2022-03-03) claims, paragraph [0020], examples	1-16
X	JP 2022-185793 A (KANEKA CORP.) 15 December 2022 (2022-12-15) claims, paragraph [0017], examples	1-16
A	WO 2022/054758 A1 (KANEKA CORP.) 17 March 2022 (2022-03-17) claims, examples	1-16

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
 “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

14 May 2024

Date of mailing of the international search report

04 June 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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/008837

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/044836 A1	03 March 2022	US 2023/0303828 A1 claims, paragraph [0031], examples	
		EP 4206283 A1	
JP 2022-185793 A	15 December 2022	(Family: none)	
WO 2022/054758 A1	17 March 2022	US 2023/0312916 A1 claims, examples	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 67/04(2006.01)i; B29C 48/15(2019.01)i; B32B 27/10(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i; C08J 5/22(2006.01)i FI: C08L67/04; B32B27/36; B32B27/10; B29C48/15; C08J5/22 CFD		
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）） C08L67/04; B29C48/15; B32B27/10; B32B27/36; C08J5/22 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
X	WO 2022/044836 A1 (株式会社カネカ) 03.03.2022 (2022-03-03) 特許請求の範囲、[0020]、実施例	1-16
X	JP 2022-185793 A (株式会社カネカ) 15.12.2022 (2022-12-15) 特許請求の範囲、[0017]、実施例	1-16
A	WO 2022/054758 A1 (株式会社カネカ) 17.03.2022 (2022-03-17) 特許請求の範囲、実施例	1-16
<input 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、一般的技术水準を示すもの “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	14. 05. 2024	国際調査報告の発送日 04. 06. 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） 谷合 正光 4W 7879 電話番号 03-3581-1101 内線 3448	

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/JP2024/008837

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/044836 A1	03.03.2022	US 2023/0303828 A1 特許請求の範囲、[0031]、実施例 EP 4206283 A1	
JP 2022-185793 A	15.12.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/054758 A1	17.03.2022	US 2023/0312916 A1 特許請求の範囲、実施例	