(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
2020年2月27日(27.02.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/040093 A1

(51) 国際特許分類:
A47G 21/18 (2006.01) *F16L 11/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/032298

(22) 国際出願日： 2019年8月19日(19.08.2019)

(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 2018-154019 2018年8月20日(20.08.2018) 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: 大倉 徹雄 (**OKURA, Tetsuo**).

(74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所 (**PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE**); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町１２３番地の１ 貿易ビル３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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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)）

(54) **Title:** POLY(3-HYDROXYBUTYRATE)-BASED RESIN TUBE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブ及びその製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a tube comprising a poly(3-hydroxybutyrate)-based resin, wherein the poly(3-hydroxybutyrate)-based resin tube has a wall thickness of 0.1-0.6 mm. The difference between the melting point peak temperature and the melting point peak end temperature in differential scanning calorimetric analysis of the poly(3-hydroxybutyrate)-based resin is preferably 10 ° C or greater. In production of the tube, there is preferably included a step in which, after the poly(3-hydroxybutyrate)-based resin is melted in an extruder, the resin is extruded from an annular die and injected into water, and it is preferable that the temperature of the annular die is set to a temperature between the melting point peak temperature and the melting point peak end temperature in differential scanning calorimetric analysis of the poly(3-hydroxybutyrate)-based resin.

(57) 要約：ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂からなるチューブであって、該チューブの肉厚が０．１～０．６ｍｍであるポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブ。前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の示差走査熱量分析における融点ピーク温度と、融点ピークの終了温度の差が１０℃以上であることが好ましい。前記チューブの製造では、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を押出機中で溶融した後、環状ダイから押出して水中に投入する工程を含み、前記環状ダイの温度を、前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の示差走査熱量分析における融点ピーク温度と、融点ピークの終了温度の間の温度に設定することが好ましい。

WO 2020/040093 A1

明　細　書

発明の名称 ：

ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブ及びそ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。そのようなプラスチック製品の一例として、特許文献１では、例えば、ポリ乳酸と、脂肪族ポリエステルおよび／または脂肪族－芳香族ポリエステルとからなる、ストローなどの管状成形品が開示されている。

[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経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。この様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（非特許文献１）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。

[0006] また最近では、漂流した廃棄ストローが生態系に与える影響が指摘され、

ストローの継続使用について、飲料メーカーなどにおいて議論されている。しかしながら、ストローはファッション性だけでなく、固形物が沈殿する飲料物や高粘度の飲料物などの吸引に対して有効であり、全面的な禁止ではなく継続使用が望まれている。

[0007] 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。

[0008] 特許文献２では、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）を含む材料を溶融混練して生分解性樹脂組成物を製造することが記載されており、その成形品の一例として、チューブに言及されているが、ストローとしての使用適用性や、海水分解性の観点からはまったく検討されていない。

[0009] チューブをストローとして使用するには、ストローとしての安全性を確保する観点から、チューブ端部を噛んだりしても割れにくく、また、飲料を飲む際に怪我をしにくいように、チューブがしなりやすいという特性を有する必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開２００５－３５０５３０号公報

特許文献2：特開２００４－３３１９１３号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：国連環境計画２０１５，ＢＩＯＤＥＧＲＡＤＡＢＬＥ　ＰＬＡＳＴＩＣＳ　＆　ＭＡＲＩＮＥ　ＬＩＴＴＥＲ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 従って、本発明は、しなりやすく、ストローとして好適に使用でき、かつ海水中でも速やかに分解し得るチューブを提供することを目的とするもので

ある。

課題を解決するための手段

[0013] 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）系樹脂からなり特定の肉厚を有するチューブが、しなりやすく、ストローとして好適に使用でき、かつ海水中でも速やかに分解し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] 即ち、本発明は、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂からなるチューブであって、該チューブの肉厚が０．１～０．６ｍｍであるポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブに関する。前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の示差走査熱量分析における融点ピーク温度と、融点ピークの終了温度の差が１０℃以上であることが好ましい。また、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－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）であることが好ましい。

[0015] また、本発明は、前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブを製造する方法であって、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を押出機中で溶融した後、環状ダイから押出して水中に投入する工程を含み、前記環状ダイの温度を、前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の示差走査熱量分析における融点ピーク温度と、融点ピークの終了温度の間の温度に設定する、製造方法に関する。前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の１６０℃における溶融粘度が１００００ｐｏｉｓｅ以上であることが好ましい。前記製造方法は、少なくとも２種類のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を混合する工程をさらに含むことが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、しなりやすく、ストローとして好適に使用でき、かつ海水中でも速やかに分解し得るチューブを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 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。

[0018] 本発明におけるポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂とは、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－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種または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。

[0019] 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）、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）、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。

[0020] 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、また上記したように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。

[0021] 前記ポリ（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）の繰り返し単位の組成比は、柔軟性と強度のバランスの観点から、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の組成比が８０／２０～９９／１（ｍｏｌ／ｍｏｌ）であることが好ましく、７５／１５～９７／３（ｍｏ１／ｍｏ１）であることがより好ましい。その理由は、柔軟性の点から９９／１以下が好ましく、また樹脂が適度な硬度を有する点で８０／２０以上が好ましいからである。

[0022] 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。

[0023] 前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシバリレート）は、３－ヒドロキシブチレート成分と３－ヒドロキシバレ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、脆性の改良は不充分である。

[0024] 一般に販売されているストローでは、異なる径を有する複数のチューブを接続して伸縮可能としたストローを構成するためのストッパー部を形成する加工や、チューブの途中での折り曲げを可能とする蛇腹部を形成する加工などの二次加工がチューブに対して施される場合がある。そのような二次加工は、チューブの所定部分を加熱して可塑化した後に付型することにより実現されるが、当該可塑化時においてもチューブの全体的形状は維持されることが望ましい。しかし、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂は、一般的に、加熱して可塑化すると、その形状を維持しにくいという特性を有しており、加熱による形状維持と付型性が両立しにくく、二次加工性に劣る問題があった。

[0025] 優れた二次加工性を付与するため、本発明では、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂として、示差走査熱量分析における融点ピーク温度と、融

点ピークの終了温度の差が１０℃以上であるポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を用いることが好ましい。当該温度差が１０℃以上であると、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を溶融させると同時に、一部の結晶を溶融させずに残存させることが容易になるためである。これによって、チューブを二次加工する際に、チューブの所定部分を加熱して可塑化しながら、チューブの全体的形状を維持することができ、二次加工によるチューブへの付型を容易に実現することができる。すなわち、加熱による形状維持と付型性を両立することができ、優れた二次加工性を達成することができる。そのため、ストローに折り曲げ部や伸縮構造を容易に持たせることができ、利便性の高いストローを提供することができる。

[0026] 以上説明した優れた二次加工性に加えて、後述するように溶融押出によってチューブを成形する際に、押出後の水中でのポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の固化を速めて、水圧によるチューブの偏平化を回避しやすくなる利点もある。

[0027] 前記温度差は、１２℃以上であることがより好ましく、１５℃以上であることがさらに好ましく、１８℃以上であることがよりさらに好ましい。前記温度差の上限は特に限定されないが、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の製造の容易さの観点から、５０℃以下であることが好ましく、４０℃以下であることがより好ましく、３５℃以下であることがさらに好ましく、３０℃以下であることがよりさらに好ましい。

[0028] 本発明において、示差走査熱量分析における融点ピーク温度と、融点ピークの終了温度は、以下の様に定義される。樹脂試料４～１０ｍｇをアルミパンに充填し、示差走査熱量分析器を用いて、窒素気流下、３０℃から１８０℃まで１０℃／分の速度で昇温して前記樹脂試料が融解した時に得られる吸熱曲線において、吸熱量が最大となった温度を融点ピーク温度とし、融点ピークが終了し吸熱が認められなくなった温度を融点ピークの終了温度、とした。なお、前記融点ピーク温度及び融点ピークの終了温度は、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブに含まれるポリ（３－ヒドロキシブチ

レート）系樹脂全体について測定される。

[0029] 前記融点ピーク温度と融点ピークの終了の温度差が１０℃以上であるポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂としては、融点ピークがブロードで高融点成分を含むポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を使用することができる。また、当該融点ピークがブロードで高融点成分を含むポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂と、融点特性が異なる他のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂とを組み合わせて使用することもできる。

[0030] 前記融点ピークがブロードで高融点成分を含むポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の具体的な製造方法としては、例えば、国際公開第２０１５／１４６１９４号に記載されているとおり、融点挙動が異なる少なくとも２種のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を、単一の微生物中で同時に生産させ、混合樹脂として得る方法がある。

[0031] 前記融点ピークがブロードで高融点成分を含むポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の製造方法は、少なくとも２種類のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を混合する工程をさらに含むことが好ましい。互いに融点挙動が異なる複数のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を混合することによって、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点ピークがよりブロードとなり、結果、得られるチューブに、より優れた二次加工性を付与することが可能となる。

[0032] 前記２種類のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を混合する工程においては、均一な樹脂組成を達成するため、当該２種類の樹脂を溶融混錬することが好ましい。溶融混錬する際の加熱温度は、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の溶融混錬が可能となる範囲で適宜設定することができるが、当該加熱温度は、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂全体が示す、融点ピーク温度と、融点ピークの終了温度の間の温度に設定することが好ましい。このような条件を採用することで、溶融樹脂中に結晶の一部が残存することにより、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の融点ピークがよりブロードとなり、また、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の溶

融粘度を高めることもできる。

[0033] 本発明のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブには、本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、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。

[0034] 前記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、３０重量部以下が好ましく、より好ましくは２０重量部以下である。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。

[0035] また、本発明のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブには、本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が含まれていてもよい。そのような添加剤としては、無機充填剤、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、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。

[0036] 本発明において、チューブとは、略一定の肉厚を有しており断面形状が略円形の壁面から構成され、内部が空洞になっている細長い円筒状の成形品のことをいう。本発明のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブの肉厚は、ストローとして飲料を飲む際の吸引で潰れることなく、適度な柔軟性を有していることから割れにくく、指先などを突いたりした際に怪我をし

にくく、かつ海水中でも速やかに生分解することから、０．１～０．６ｍｍの範囲であり、好ましくは０．２～０．４ｍｍである。

[0037] また本発明のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブの外径は、特に限定されないが、ストローとして飲料を飲む際の使用のしやすさから、２～１０ｍｍが好ましく、４～８ｍｍがより好ましく、５～７ｍｍがさらに好ましい。

[0038] 本発明のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブの断面形状は、略円形であるが、ストローとしての利用性の観点から、真円に近いほど好ましい。よって、該チューブの断面形状の偏平度［１００×（外径最大値－外径最小値）／外径最大値］は、１０％以下であることが好ましく、８％以下であることがより好ましく、５％以下であることがさらに好ましく、３％以下であることがよりさらに好ましい。なお、偏平度が０％であるとは、断面形状が真円であることを意味する。

[0039] また本発明のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブの長さは、特に限定されないが、ストローとして飲料を飲む際の使用のしやすさから、５０～３５０ｍｍが好ましく、７０～３００ｍｍがより好ましく、９０～２７０ｍｍがさらに好ましい。

[0040] 本発明のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブは、ストローとして好適に使用することができる。ストローとして使用される本発明のチューブは、二次加工されていないチューブであってもよいし、ストッパー部の形成や蛇腹部の形成などの二次加工が施されたチューブであってもよい。

[0041] 次に、本発明のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブを製造する方法について説明する。

[0042] 本発明のチューブは、例えば、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を押出機中で溶融した後、押出機出口に接続されている環状ダイから押出して水中に投入して固化させることでチューブ状に成形することによって製造することができる。

[0043] 一般的に、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂は、ポリプロピレン

など他の結晶性樹脂と比べて、結晶化速度が極めて遅い。そのため、冷却固化のための水中で水圧の影響を受けてポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブは偏平化しやすい（即ち、前記偏平度が大きくなりやすい）傾向がある。特に、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブの外径が大きく、肉厚が薄いものほど、水圧による扁平化が顕著になる傾向がある。そのため、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂から構成される薄肉チューブであって断面形状が真円に近いものの製造は困難であった。

[0044] 偏平化が抑制された薄肉チューブの成形加工を容易に実現するため、本発明では、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブの製造において、前記環状ダイの温度を、該ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の示差走査熱量分析における融点ピーク温度と、融点ピークの終了温度の間の温度に設定することが好ましい。この条件を採用することで、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を成形加工可能なレベルまで溶融させると同時に、溶融樹脂中に結晶の一部が残存することになり、これによって押出後の水中での結晶固化を迅速に進行させることができるため、水圧の影響によるチューブの扁平化を抑制することが可能となる。

[0045] また、本発明のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブの製造方法では、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂として、１６０℃における溶融粘度が１００００ｐｏｉｓｅ以上を示すポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を用いることが好ましい。このように溶融粘度が高いポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を用いることによって、固化時の水中での水圧の影響を抑制することができ、これによって、水中でのチューブの偏平化をさらに抑制することができる。前記溶融粘度は、１１０００ｐｏｉｓｅ以上であることがより好ましく、１２０００ｐｏｉｓｅ以上であることがさらに好ましく、１３０００ｐｏｉｓｅ以上であることがよりさらに好ましい。前記溶融粘度の上限は特に限定されないが、チューブの表面平滑性や環状ダイの圧力上昇防止の観点から、３００００ｐｏｉｓｅ以下であることが好ましい。なお、前記溶融粘度は、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹

脂チューブに含まれるポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂全体（無機充填剤等の添加剤を含むチューブである場合は、該添加剤を含む樹脂全体）について測定される値である。

[0046] また本発明のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブには、本発明の効果を損なわない範囲で、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、シリカ、その他の無機充填剤が１種または２種以上含まれていてもよい。

[0047] 前記無機充填剤の含有量は、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、３０重量部以下が好ましく、より好ましくは２０重量部以下である。無機充填剤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。無機充填剤を含有させると、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の溶融粘度が高くなり、かつ速い固化に寄与するため、チューブ形状の形成に有利になるため好ましい。

実施例

[0048] 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。

[0049] （使用した樹脂原料）

樹脂原料１：カネカ製、カネカ生分解性ポリマーＰＨＢＨ™ １５１Ｃ〔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）〕（融点ピーク温度：１２５℃、融点ピークの終了温度：１６７℃）

樹脂原料２：カネカ製、カネカ生分解性ポリマーＰＨＢＨ™ Ｘ１３１Ａ〔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）〕

[0050] （示差走査熱量分析評価）

樹脂試料４～１０ｍｇをアルミパンに充填し、示差走査熱量分析器を用いて、窒素気流下、３０℃から１８０℃まで１０℃／分の速度で昇温して前記樹脂試料が融解した時に得られる吸熱曲線において、吸熱量が最大となった温度を融点ピーク温度とし、融点ピークが終了し吸熱が認められなくなった温度を融点ピークの終了温度とした。

[0051] （溶融粘度の測定方法）

口径１ｍｍ、長さ１０ｍｍ、流入角４５°のオリフィスを装着し、１６０℃に加熱したキャピログラフ（シリンダー径１０ｍｍ）に樹脂試料１５ｇを充填し、５分間予熱した後に、ピストンを１０ｍｍ／ｍｉｎの速度で降下させて前記オリフィスから溶融樹脂を押出す際の、ピストンにかかる応力から、剪断速度１２２／ｓでの溶融粘度を算出した。

[0052] （チューブの形状評価）

チューブのある位置での外径の最大値と最小値をノギスで測定した。また該最大値と最小値の差を最大値で除して偏平度を算出した。

チューブの肉厚は、チューブ断面の任意の３箇所をノギスで測定し、算術平均で算出した。

[0053] （チューブのしなり性評価）

長さ２５０ｍｍに切り出したチューブの端部５０ｍｍを保持し、逆の端部をプッシュゲージを用いて１Ｎの力で押し、以下の基準で評価した。

〇：チューブのしなりによる端部の変位量が３０ｍｍ以上

×：チューブのしなりによる端部の変位量が３０ｍｍ未満。

[0054] （チューブの海水中での生分解性評価）

目開き８０μのメッシュで異物を除去した海水（兵庫県高砂市の港湾部から採取）６Ｌと、ＡＳＴＭ　Ｄ－７０８１に準じて３ｇの塩化アンモニウムと、０．６ｇのリン酸２カリウムとをプラスチックコンテナに入れ、２ｃｍ長に切り出したチューブを投入し、３ヵ月後の重量保持率を算出した。なお、海水は水温を２３℃に保った。

[0055] （チューブの二次加工性評価）

表３に記載の所定温度（１３０℃又は１４０℃）に設定した熱風オーブン中に、３０ｍｍの長さに切ったチューブを入れて５分間予熱した後、オーブンからチューブを取り出し、チューブ形状を目視で確認すると同時に、速やかにチューブ端部をクリップ（ＬＩＯＮ社製バインダークリップＮｏ．１０７）で挟んで、該端部に狭さく部位を形成し、そのまま１分間保持した後、

クリップを外して狭さく部位の融着の有無を目視で確認した。形状維持性と付型性は以下の基準で評価した。

[0056] （形状維持性）

○：予熱後も初期のチューブ形状が維持されている

×：予熱によってチューブ形状が変形した。

[0057] （付型性）

○：クリップで挟んで１分後に、狭さく部位が融着した

×：クリップで挟んで１分後に、狭さく部位が融着しなかった。

[0058] ［ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂ペレットの製造］

樹脂原料１と樹脂原料２を表１に示す配合比で混合し、両樹脂原料の合計１００重量部に対しペンタエリスリトール１重量部を配合してドライブレンドした。得られた樹脂材料を、シリンダー温度を１９０℃、ダイ温度を１５０℃に設定したφ２６ｍｍの同方向二軸押出機に投入して押出し、４５℃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１～３を得た。

[0059] また、上記と同様に得られた樹脂材料を、シリンダー温度及びダイ温度をそれぞれ１５０℃に設定した前記二軸押出機に投入して押出し、４５℃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４を得た。

各樹脂ペレットの製造条件及び融点特性を表１に示す。

[0060] [表1]

	配合		シリンダー温度	融点特性			溶融粘度
	樹脂原料1（重量部）	樹脂原料2（重量部）	（℃）	ピーク温度（℃）	終了温度（℃）	ピーク温度と終了温度の差（℃）	（poise）
樹脂ペレット1	0	100	190	142	150	8	8,100
樹脂ペレット2	25	75	190	141	161	20	8,700
樹脂ペレット3	50	50	190	139	165	26	8,800
樹脂ペレット4	50	50	150	137	165	28	13,900

[0061] ＜実施例１＞

環状ダイ（外径３ｍｍ）を接続したφ１２ｍｍの単軸押出機のシリンダー温度及びダイ温度をそれぞれ１４５℃に設定し、樹脂ペレット１を投入してチューブ状に押出し、環状ダイから３０ｍｍ離した位置にある３０℃の水槽に通すことで、外径３ｍｍ、肉厚０．２ｍｍのチューブを得た。得られたチューブは、外径最大値と外径最小値の差はほぼなく、真円の断面を有していた。評価結果を表２に示す。

[0062] ＜実施例２＞

加工に用いる樹脂ペレットを樹脂ペレット２に変更した以外は実施例１と同様にしてチューブを得た。得られたチューブの評価結果を表２に示す。

[0063] ＜実施例３＞

加工に用いる樹脂ペレットを樹脂ペレット３に変更し、シリンダー温度及びダイ温度をそれぞれ１４０℃に設定した以外は実施例１と同様にしてチューブを得た。得られたチューブの評価結果を表２に示す。

[0064] ＜比較例１＞

加工に用いる樹脂原料をポリ乳酸（ネイチャーワークス製Ｉｎｇｅｏ１０３６１Ｄ）に変更し、シリンダー温度及びダイ温度をそれぞれ１６０℃に設定した以外は実施例１と同様にしてチューブを得た。得られたチューブの評価結果を表２に示す。

[0065] [表2]

	樹脂ペレット	チューブ形状				しなり性	海水分解性
		外径最大値 (mm)	外径最小値 (mm)	偏平度 (%)	肉厚 (mm)		重量保持率 (%)
実施例1	樹脂ペレット1	3.0	2.9	3	0.2	○	0
実施例2	樹脂ペレット2	3.0	2.9	3	0.2	○	0
実施例3	樹脂ペレット3	3.0	3.0	0	0.2	○	0
実施例4	樹脂ペレット3	6.5	6.0	8	0.5	○	27
実施例5	樹脂ペレット4	6.3	6.1	3	0.3	○	0
比較例1	PLA	3.0	3.0	0	0.2	×	100
比較例2	樹脂ペレット3	6.3	6.2	2	0.7	×	65

[0066] 実施例１～３のチューブは偏平化しておらず断面が真円であり、しなり性

評価は〇であることから、割れにくく、ストローとして安全に使用できることが分かる。これに対し、ポリ乳酸で作製した比較例１のチューブはしなり性評価は×で、割れ易いことが分かる。また、実施例１～３のチューブは海水中で生分解するのに対し、比較例１のチューブは海水中で生分解が全く進行しなかったことが分かる。

[0067] ＜実施例４＞

環状ダイ（外径１１ｍｍ）を接続したφ４０ｍｍの単軸押出機のシリンダー温度及びダイ温度をそれぞれ１６０℃に設定し、樹脂ペレット３を投入してチューブ状に押出し、環状ダイから５０ｍｍ離した位置の水槽に通すことで、外径約６ｍｍ、肉厚０．５ｍｍのチューブを得た。得られたチューブは、水槽の水圧の影響で若干の偏平があり、この外径でこれ以上の薄肉化は困難だった。評価結果を表２に示す。

[0068] ＜比較例２＞

単軸押出機のスクリュー回転数を調整し、チューブの肉厚を０．７ｍｍとした以外は実施例４と同様にして外径６．３ｍｍのチューブを得た。得られたチューブの評価結果を表２に示す。

[0069] ＜実施例５＞

加工に用いる樹脂ペレットを樹脂ペレット４に変更した以外は実施例４と同様にして、外径６ｍｍ、肉厚０．３ｍｍのチューブを得た。評価結果を表２に示す。

[0070] 実施例４のチューブは、外径を大きくしたため偏平度が若干大きくなったが、ストローとして使用可能なレベルであった。また、肉厚は０．５ｍｍと比較的厚いが、海水中での生分解性を有していることが分かる。しなり性評価は〇であり、ストローとしての使用時に割れにくいことが分かる。一方、比較例２のチューブは、偏平度が低く形状は良好だが、肉厚が０．７ｍｍと厚いため、海水中での生分解性が十分ではなく、また、しなり性評価が×で、割れやすいことが分かる。

[0071] また、実施例５のチューブは、溶融粘度が高い樹脂を使用することにより

、大きい外径で薄肉化しても偏平度を低減できたことが分かる。

[0072] 実施例１～５と比較例２の比較により、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブは肉厚であるほど、海水中での生分解が遅くなることが判る。

[0073] 実施例１～３のチューブに関しては、さらに二次加工性を評価した。その結果を表３に示す。

[0074] [表3]

	チューブ材料				二次加工性			
	樹脂ペレット	ピーク温度（℃）	終了温度（℃）	ピーク温度と終了温度の差（℃）	130℃		140℃	
					形状維持性	付型性	形状維持性	付型性
実施例1	樹脂ペレット1	142	150	8	○	×	×	○
実施例2	樹脂ペレット2	141	161	20	○	○	○	○
実施例3	樹脂ペレット3	139	165	26	○	○	○	○

[0075] 使用した樹脂原料の融点ピーク温度と、融点ピークの終了温度の差が１０℃未満である実施例１のチューブは、予熱温度１３０℃では予熱時の形状維持性は良好であるものの予熱後の付型性が悪く、また、予熱温度１４０℃では予熱後の付型性は良好になったものの、予熱時の形状維持性が悪化した。このことより、実施例１のチューブは、予熱温度１３０℃及び１４０℃のいずれでも、予熱時の形状維持性と予熱後の付型性を両立できなかったことが分かる。これに対し、前記温度差が１０℃以上の実施例２及び３のチューブは、予熱温度１３０℃及び１４０℃のいずれでも、予熱時の形状維持性と予熱後の付型性を両立できており、二次加工性に優れることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂からなるチューブであって、該チューブの肉厚が０．１～０．６ｍｍであるポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブ。

[請求項2] 前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の示差走査熱量分析における融点ピーク温度と、融点ピークの終了温度の差が１０℃以上である、請求項１に記載のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブ。

[請求項3] 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－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）である、請求項１又は２に記載のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブ。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂チューブを製造する方法であって、

ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を押出機中で溶融した後、環状ダイから押出して水中に投入する工程を含み、

前記環状ダイの温度を、前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の示差走査熱量分析における融点ピーク温度と、融点ピークの終了温度の間の温度に設定する、製造方法。

[請求項5] 前記ポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂の１６０℃における溶融粘度が１００００ｐｏｉｓｅ以上である、請求項４に記載の製造方法。

[請求項6] 少なくとも２種類のポリ（３－ヒドロキシブチレート）系樹脂を混合する工程をさらに含む、請求項４又は５に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/032298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. A47G21/18(2006.01)i, F16L11/06(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)
Int.Cl. A47G21/18, F16L11/06

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2003-518998 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 17 June 2003, paragraph [0142] & WO 2001/049770 A1, page 29, lines 20-27 & US 2003/0217648 A1	1-5 6
Y A	JP 2006-136657 A (SHOWA DENKO PLASTIC PRODUCTS CO., LTD.) 01 June 2006, claim 1 (Family: none)	1-5 6

☒ 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
21 October 2019 (21.10.2019)	05 November 2019 (05.11.2019)

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/032298

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2014/188646 A1 (KANEKA CORP.) 27 November 2014, paragraphs [0061]-[0063], [0082] & US 2016/0090466 A1, paragraphs [0062]-[0064], [0084] & EP 3000846 A1	4-5 6
A	JP 2018-504292 A (BIO-TEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH & CO. KG) 15 February 2018, paragraphs [0116]-[0147] & US 2018/0345637 A1, paragraphs [0125]-[0159] & WO 2016/079244 A1	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３２２９８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A47G21/18(2006.01)i, F16L11/06(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.　A47G21/18, F16L11/06

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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 2003-518998 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー) 2003.06.17, 段落[0142] & WO 2001/049770 A1, 第29ページ第20行-第27行 & US 2003/0217648 A1	1-5 6
Y A	JP 2006-136657 A (昭和電工プラスチックプロダクツ株式会社) 2006.06.01, [請求項1] (ファミリーなし)	1-5 6

☑　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
２１．１０．２０１９	０５．１１．２０１９

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）　３Ｌ　４４１５
岩▲崎▼　則昌
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３３７

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
Y A	WO 2014/188646 A1（株式会社カネカ）2014.11.27, 段落[0061]-[0063], [0082] & US 2016/0090466 A1, 段落[0062]-[0064], [0084] & EP 3000846 A1	4-5 6
A	JP 2018-504292 A（バイオーテック ビオローギッシュ ナチューフェアパックンゲン ゲーエムベーハー ウント コンパニ カーゲー）2018.02.15, 段落[0116]-[0147] & US 2018/0345637 A1, 段落[0125]-[0159] & WO 2016/079244 A1	1-6