

(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 12 月 1 日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/190301 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
A01G 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065298
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 24 日(24.05.2016)
- (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 2015-105813 2015 年 5 月 25 日(25.05.2015) JP
- (71) 出願人: 信越ポリマー株式会社 (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 9 番 Tokyo (JP). 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構 (NATIONAL AGRICULTURE AND FOOD RESEARCH ORGANIZATION) [JP/JP]; 〒3058517 茨城県つくば市観音台三丁目 1 番地 1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 秀樹 (SUZUKI Hideki); 〒3310811 埼玉県さいたま市北区吉野町 1 丁目 4 0 6 番地 1 信越ポリマー株式会社内 Saitama (JP). 篠塚 信裕 (SHINODUKA Nobuhiro); 〒3310811 埼玉県さいたま市北区吉野町 1 丁目 4 0 6 番地 1 信越ポリマー株式会社内 Saitama (JP). 北本 宏子 (KIT-AMOTO Hiroko); 〒3058604 茨城県つくば市観音台三丁目 1 番地 3 国立研究開発法人農業・食

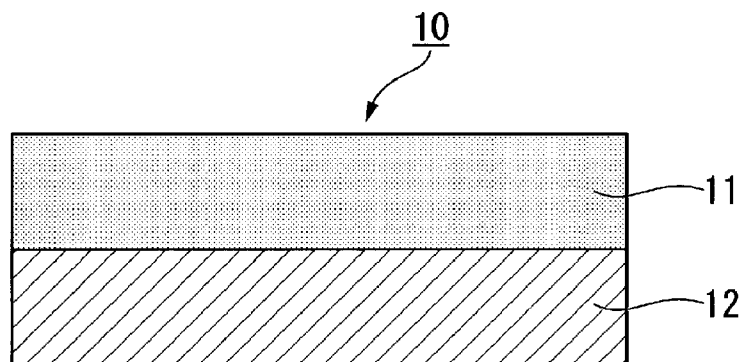
品産業技術総合研究機構 農業環境変動研究センター内 Ibaraki (JP). 小坂橋 基夫 (KOITABASHI Motoo); 〒3058604 茨城県つくば市観音台三丁目 1 番地 3 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構 農業環境変動研究センター内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: BIODEGRADABLE RESIN SHEET

(54) 発明の名称: 生分解性樹脂シート



(57) Abstract: The present invention provides a biodegradable resin sheet which can be subjected to degradation treatment in a timely and adequate manner. This biodegradable resin sheet comprises a first biodegradable resin layer and a second biodegradable resin layer, and the speed of degradation by degradation enzymes of the first biodegradable resin layer is faster than that of the second biodegradable resin layer. The biodegradable resin sheet preferably includes three or more biodegradable resin layers, and the first biodegradable resin layer is preferably positioned at the top surface layer.

(57) 要約: 本発明は、適時、適度に分解処理することができる生分解性樹脂シートを提供する。本発明の生分解性樹脂シートは、第 1 の生分解性樹脂層と第 2 の生分解性樹脂層を有する生分解性樹脂シートであり、前記第 1 の生分解性樹脂層の分解酵素による分解速度が、前記第 2 の生分解性樹脂層よりも速い。前記生分解性樹脂シートは、生分解性樹脂層を 3 層以上備えることが好ましく、前記第 1 の生分解性樹脂層が表面層に位置することが好ましい。



WO 2016/190301 A1



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

明 細 書

発明の名称：生分解性樹脂シート

技術分野

[0001] 本発明は、分解酵素での分解制御に適した生分解性樹脂シートに関する。

本願は、2015年5月25日に、日本出願された特願2015-105813号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 生分解性樹脂シートは、環境中に存在する微生物等の作用により分解し消滅するため、使用後、樹脂シートが残存して環境を汚染するようなことが少ない。そのため、生分解性樹脂シートは、農業用部材、建築用部材、食品用包装等、様々な用途に活用されている。

中でも、農業用部材として用いる場合、生分解性樹脂シートは、雑草の生育の抑制、作物の生育温度の制御、作物の害虫からの保護等に有効である。

[0003] 生分解性樹脂シートを農業用に用いる場合（この場合、「生分解性マルチフィルム」とも称する。）、使用開始後、日照や降雨の物理化学的な作用と、土壌の微生物等による生分解作用により生分解性樹脂シートの生分解が進む。生分解が進んだ後、次の耕運の際に、耕運機等により作物残渣を土に鋤き込むと同時に生分解性樹脂シートも断片化し、土壌中に埋め込むことができる。土壌中に埋め込まれた生分解性樹脂シートの断片は、土壌中の微生物の作用等により微生物の栄養として分解され、水と二酸化炭素になるため、土壌中に生分解性樹脂シートが残存し続けることはない。そのため、わざわざシートを除去する作業をしなくても、環境に影響を及ぼさずに次の耕作を行うことができる。

[0004] 我が国においては、非生分解性の農業用樹脂シートについては、産業廃棄物処理法に基づく処理が義務づけられている。また、完全分解性の生分解性樹脂シートについては、農業生産者が自ら土壌に鋤き込む場合、産業廃棄物の処理(中間処理)に該当するとして、同法に基づく処理基準を守るため、生

分解性樹脂シートが周囲に飛散することが無いようにしっかりと鋤き込むなど、飛散流出の防止が求められている。

[0005] これまで、生分解性樹脂シートの有用性を高めるために、土壌における生分解性樹脂シートの分解速度を制御する技術が開発されている。

例えば、特許文献1には、添加剤を添加するか、樹脂成分を選択することにより、分解速度の異なる第1の層と第2の層の少なくとも2層から形成された生分解性マルチフィルムが開示されている。

しかしながら、同文献に記載の生分解性マルチフィルムは、使用開始後から徐々に生分解が進み、しかも、添加剤の種類や樹脂成分の種類により生分解速度が異なる。そのため、同文献に記載の生分解性マルチフィルムを用いるには、生分解速度が異なる様々な生分解性マルチフィルムの中から、使用期間に合わせて最適な生分解速度の生分解性マルチフィルムを選択する必要がある。

[0006] しかし、作物の栽培環境は多様で、日照や降雨、畑土中の微生物の活性は、予測できない。そのため、使用者が予想していたよりも、作物収穫時に使用した生分解性マルチフィルムの生分解が充分でない場合があり、生分解性マルチフィルムの有用性を十分に享受できない。

生分解が充分に進んでいない生分解性マルチフィルムを耕運機で鋤き込むと、前記生分解性マルチフィルムが耕運機のロータリーに絡まり、耕運作業性が低下する。そのため、このような場合、生分解性マルチフィルムの生分解が充分に進むまで畑を使用できず、畑を効率よく活用することができない。あるいは、畑を効率よく活用するには、土壌から生分解性マルチフィルムを除去する作業を行うしかないが、この場合、除去した生分解性マルチフィルムの処理に困る。

また、使用者が予想していたよりも早く生分解性マルチフィルムが既に分解してしまう場合も、生分解性マルチフィルムの有用性を十分に享受し得ない。そのうえ、断片化した生分解性マルチフィルムが周囲に飛散する場合もある。

[0007] 一方、生分解性樹脂シートを適時に分解処理するために、近年、分解酵素を用いる方法が開発されている（特許文献2、3）。同文献で酵素分解の対象となった生分解性樹脂シートは、ポリブチレンサクシネート（以下、「PBS」と称する。）フィルム、ポリブチレンサクシネートアジペート（以下、「PBSA」と称する。）フィルム、PBS/PBSA混合フィルムである。いずれのフィルムも、1層の生分解性樹脂シートである。

[0008] しかしながら、同文献の方法では、分解酵素による生分解性樹脂シートの分解度が高すぎたり低すぎたりし、調整しにくい。例えば、同文献の生分解性樹脂シートを生分解性マルチフィルムとして用いる場合、生分解性樹脂シートの分解度が高すぎると、酵素分解した生分解性樹脂シートが断片化し、すき込む前に風であおられると周囲に飛散してしまう。一方、生分解性樹脂シートの分解度が低すぎると、耕運の際、生分解性樹脂シートが耕運機の爪に絡まり、耕運機の故障の原因となる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2012-205552号公報

特許文献2：特開2013-023643号公報

特許文献3：特開2010-99066号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は上記事情に鑑み、適時、適度に分解処理することができる生分解性樹脂シート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] 本発明の生分解性樹脂シートは、第1の生分解性樹脂層（単に第1の樹脂層とも云う）と第2の生分解性樹脂層（単に第2の樹脂層とも云う）の少なくとも2層を有する生分解性樹脂シート（単に樹脂シートとも云う）であり、前記第1の生分解性樹脂層の分解酵素による分解速度が、前記第2の生分

解性樹脂層よりも速い。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、適時、適度に分解処理することができる生分解性樹脂シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の生分解性樹脂シートの一実施形態を示す断面図である。

[図2]成分Aと成分Bを含む生分解性樹脂層の酵素分解過程の層表面の模式図である。

[図3]成分Aと成分Bを含む生分解性樹脂層を酵素分解した場合の層表面の走査型プローブ顕微鏡画像である。

[図4]成分Aのみを含む生分解性樹脂層を酵素分解した場合の層表面の走査型プローブ顕微鏡画像である。

[図5]本発明の生分解性樹脂シートの他の実施形態を示す断面図である。

[図6]本発明の生分解性樹脂シートの他の実施形態を示す断面図である。

[図7A]本発明の一実施形態の生分解性樹脂シートの圃場テスト結果を示す走査型プローブ顕微鏡画像である。

[図7B]本発明の一実施形態の生分解性樹脂シートの圃場テスト結果を示す走査型プローブ顕微鏡画像である。

[図7C]本発明の一実施形態の生分解性樹脂シートの圃場テスト結果を示す走査型プローブ顕微鏡画像である。

発明を実施するための形態

[0014] <生分解性樹脂シート>

本発明の生分解性樹脂シートの一実施形態を説明する。

[0015] (2層の生分解性樹脂層を備える生分解性樹脂シート)

図1に、本発明の生分解性樹脂シートの一実施形態を示す。本実施形態の生分解性樹脂シート10は、第1の生分解性樹脂層11と第2の生分解性樹脂層12を有し、第1の生分解性樹脂層11と第2の生分解性樹脂層12は積層されている。

ここで、前記第1の生分解性樹脂層11の分解酵素による分解速度は、前記第2の生分解性樹脂層12よりも速い。

分解速度とは、分解酵素で処理する前の生分解性樹脂シートの質量に対する分解酵素処理後の生分解性樹脂シートの質量の減少率(%)を示したものである。

同様に、第1の生分解性樹脂層の分解酵素による分解速度とは、分解酵素で処理する前の第1の生分解性樹脂層の質量に対する分解酵素処理後の第1の生分解性樹脂層の質量の減少率(%)を示したものである。第2の生分解性樹脂層についても同様である。

分解酵素による生分解性樹脂シートの質量減少率は、10%以上70%以下が好ましく、14%以上65%以下がより好ましい。

[0016] [分解酵素]

本発明において分解酵素とは、生分解性樹脂を分解できるペプチド又はタンパク質である。分解酵素による生分解性樹脂シートの分解は、主として加水分解による。分解酵素は、使用後の生分解性樹脂シートの分解を促進する処理に用いられる。

分解酵素としては、例えば、イネやムギ等から単離される酵母、糸状菌、放線菌等が産生する生分解性プラスチック分解酵素及びその変異体やホモログが挙げられる。

具体的には、特許第4915593号公報に開示される酵母 *Pseudozyma antarctica* (シュードザイマ・アンタークティカ) が産生する生分解性プラスチック分解酵素(以下、これを「PaE」という。)が挙げられる。前記PaEは、JCM10317株や、他の *Pseudozyma antarctica* から産生される。また、特許第5082125号公報に開示される糸状菌47-9株が産生する生分解性プラスチック分解酵素(PCLE)、特開2013-99号公報に開示される放線菌B12-1株が産生する生分解性プラスチック分解酵素等が挙げられるが、これら以外の分解酵素でもよい。分解酵素PaEやPCLEは、ポリブチレン

サクシネート（PBS）、ポリブチレンサクシネート・アジペート（PBSA）を強力に分解できる。分解酵素PaEやPCLEは、PBS、PBSA、PBAT〔ポリブチレンアジペート・テレフタレート〕を混合したシートも完全に分解する。また、放線菌B12-1株が産生する生分解性プラスチック分解酵素は、ポリ乳酸（PLA）に対する分解活性が高い。

中でも、分解酵素は、PBSA、PBS、及びPBATに対する分解活性が高いPaEが好ましい。

[0017] 分解酵素は、その分解酵素を産生する微生物の培養液や、微生物破砕液、あるいはこれらから抽出し、精製したものであってもよい。

また、分解酵素をコードする核酸を細菌、真核微生物、培養細胞等に組換えて、分解酵素を人工的に発現させ、それらの培養液または菌体抽出液から組み換え体を除去した溶液や、この溶液から抽出、精製したものであってもよい。この場合、分解酵素をコードする核酸は、熱や紫外線、pH変動等により失活しにくい安定的な分解酵素等が得られるように、変異が加えられたものであることが好ましい。

[0018] [生分解性樹脂]

本発明において、生分解性樹脂とは、使用時には製品中で樹脂としての機能を有し、土壤中、周囲、水中に存在する様々な微生物の働きにより分解されるものである。

具体的な生分解性樹脂としては、例えば、グリコール（ジオール）と多価カルボン酸との重縮合反応で得られる脂肪族ポリエステルに1,4-ブタンジオールとコハク酸から得られるPBS（例えば、ビオノーレ1000シリーズ（昭和電工（株）製）、GSPla（三菱化学（株）製））、PBSにアジピン酸を共重合したPBSA（例えば、ビオノーレ3000シリーズ（昭和電工（株）製））、エチレングリコールとコハク酸とから得られるポリエチレンサクシネート（PES）、ヒドロキシアルカン酸と多価カルボン酸とから得られる脂肪族ポリエステル共重合体のポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）（中でも、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) (PHBH) (例えば、アオニレックス((株)カネカ製))、脂肪族ポリエステルとテレフタル酸エステルの共重合体として1,4-ブタンジオールとアジピン酸とテレフタル酸との共重合体であるPBAT(例えば、エコフレックス ビー・エー・エス・エフ社製)、1,4-ブタンジオールとコハク酸とテレフタル酸の共重合体であるポリブチレンテレフタレートサクシネート(PBTS)(例えば、バイオマックス(デュポン社製))、PLA(例えば、REVODE(海正生物材料社製)、Ingeo(ネイチャーワークス社製))、ポリカプロラクトン(PCL)(例えば、CAPA6800(パーストープ社製))等が挙げられる。

第1の生分解性樹脂層11及び第2の生分解性樹脂層12は、第1の生分解性樹脂層11の分解酵素による分解速度が第2の生分解性樹脂層12よりも速い範囲で、上記例示するような公知の生分解性樹脂の中から選択された少なくとも1種を、生分解性樹脂組成として含む。

以下、第1の生分解性樹脂層11及び第2の生分解性樹脂層12について詳述する。

[0019] [第1の生分解性樹脂層11]

第1の生分解性樹脂層11に用いられる生分解性樹脂組成は、生分解性樹脂の中でも上述の分解酵素により分解可能なもの又は分解されやすいものであり、特に、分解酵素による分解速度が第2の生分解性樹脂層12に用いられる生分解性樹脂組成よりも速いものである。

[0020] 第1の生分解性樹脂層11に用いられる生分解性樹脂組成は、公知の生分解性樹脂の中でもPAEにより特に分解されやすい成分(以下、「成分A」という。)である、PBS、PBSA、PBAT、又はこれらのうち2種以上の混合物を含むのが好ましい。

また、第1の生分解性樹脂層11には、成分Aに加えて、公知の生分解性樹脂の中でも分解酵素により特に分解されにくい成分(以下、「成分B」という。)である、PHBH、PLA、又はこれらのうち2種以上の混合物を含ませてもよい。

成分Aと成分Bの組合せは、分解酵素、好ましくはPaEによる分解速度が、第2の生分解性樹脂層12における生分解性樹脂よりも速くなるように適宜選択すればよい。

[0021] 第1の生分解性樹脂層における成分Aの含有割合は、第1の生分解性樹脂層100質量%に対して、30質量%以上100質量%以下が好ましく、50質量%以上100質量%以下がより好ましく、65質量%以上100質量%以下がさらに好ましい。成分Aの含有割合が前記下限値以上であれば、分解酵素による分解速度がより速くなり、本発明による効果がより得られやすくなる。

[0022] 第1の生分解性樹脂層11には、酸化防止剤、紫外線防止剤、ブロッキング防止剤（例えば、タルクや高級脂肪酸塩等）、滑剤（高級脂肪酸金属塩、ワックス類等）、でんぷん類やコーンスターチ類、着色剤などの添加剤を適宜含ませてもよい。

[0023] [第2の生分解性樹脂層]

第2の生分解性樹脂層12に用いられる生分解性樹脂組成は、生分解性樹脂の中でも、分解酵素による分解速度が第1の生分解性樹脂層11に用いられる生分解性樹脂よりも遅いものである。また、第2の生分解性樹脂層12に用いられる生分解性樹脂組成は、分解酵素により分解されにくいものが好ましく、分解酵素により分解されないものがより好ましい。

[0024] 第2の生分解性樹脂層12に用いられる生分解性樹脂組成には、分解酵素による分解が開始しても生分解性樹脂シート10の分解断片が飛散しないように、生分解性樹脂シートの形状を維持させる点から、成分Bを含ませるのが好ましい。

また、第2の生分解性樹脂層12には、成分Aを含ませてもよい。

[0025] 第2の生分解性樹脂層12における成分Bの含有割合は、第1の生分解性樹脂層11よりも分解酵素による分解速度が遅くなるように考慮しつつ、第2の生分解性樹脂層100質量%に対して、10質量%以上100質量%以下が好ましく、35質量%以上100質量%以下がより好ましく、60質量

%以上100質量%以下がさらに好ましい。成分Bの含有割合が前記下限値以上であれば、生分解性シートの分解速度をコントロールしやすくなり、また、生分解性樹脂シートの分解断片の飛散防止効果がより向上する。また、成分Bの含有割合が前記上限値以下であれば、飛散防止効果が向上する。

[0026] 第2の生分解性樹脂層12には、酸化防止剤、紫外線防止剤、ブロッキング防止剤（例えば、高級脂肪酸塩等）、滑剤（高級脂肪酸金属塩、ワックス類等）、でんぷん類やコーンスターチ類、着色剤などの添加剤を適宜含ませてもよい。

[0027] [生分解性樹脂層に用いられる生分解性樹脂の組合せ]

第1の生分解性樹脂層に用いられる生分解性樹脂と第2の生分解性樹脂層に用いられる生分解性樹脂の好ましい組合せの例を、以下にまとめる。

（1）第1の生分解性樹脂層の分解酵素による分解速度が、第2の生分解性樹脂層よりも速い組合せ。

（2）第1の生分解性樹脂層が分解酵素により分解可能であり、かつ、第2の生分解性樹脂層が分解酵素により分解されない組合せ。

なお、これらの組合せの製造例を、後述の実施例で示す。

[0028] （生分解性樹脂シートの厚さ）

生分解性樹脂シート10における第1の生分解性樹脂層11及び第2の生分解性樹脂層12の合計の厚さ（生分解性樹脂シート10の全体の厚さ）は、0.005mm以上5.0mm以下であることが好ましく、0.01mm以上3.0mm以下であることがより好ましい。すなわち、生分解性樹脂シート10は、いわゆる「フィルム」と称される厚さのものも含まれる。生分解性樹脂シート10の全体の厚みが前記範囲内であれば、後述する成形方法における一般的な冷却方法により成形が可能でありシート成形性がよい。また、生分解性樹脂シート10の厚みが前記下限値以上であれば、シートの強度を確保できる。

[0029] 生分解性樹脂シート10における第1の生分解性樹脂層11及び第2の生分解性樹脂層12の厚さは適宜設定されるが、両層の厚さの合計が、上述の

生分解性樹脂シート 10 全体の厚さの好ましい範囲となるように設定するのが好ましい。

例えば、分解酵素による分解速度をより速くさせる場合には、生分解性樹脂シート 10 全体の厚さを薄くすればよく、さらに生分解性樹脂シート 10 全体の厚さが特定されている場合には、第 2 の生分解性樹脂層 12 の厚みに対する第 1 の生分解性樹脂層 11 の厚さの割合を高めればよい。また、第 2 の生分解性樹脂層を厚くする場合は第 1 の生分解性樹脂層の樹脂組成を分解酵素による分解速度が速いものとするれば全体の分解速度を速くすることが可能である。

また、第 2 の生分解性樹脂層 12 の厚さは、分解酵素により生分解性樹脂シート 10 を分解する際、生分解性樹脂シート 10 の分解断片が周囲に飛散するのを防止する点を留意しながら適宜設定される。例えば、用途が生分解性マルチフィルムであり、全体の厚さが 0.01 mm 以上 0.02 mm 以下である生分解性樹脂シートにおいては、第 2 の生分解性樹脂層 12 を 0.005 mm 以上 0.01 mm 以下に設定すれば、生分解性樹脂シートの形状を維持でき、分解断片が周囲に飛散しにくくなり、土壌への鋤き込みも容易になる。

[0030] (生分解性樹脂シートの製造方法)

上記生分解性樹脂シート 10 の製造方法としては、多層 T ダイ成形装置や多層インフレーション成形装置等を用い、第 1 の生分解性樹脂層と第 2 の生分解性樹脂層とを共押出成形して同時多層成形する方法（インフレーション法）が適用される。

[0031] (生分解性樹脂シートの分解方法)

生分解性樹脂シート 10 の分解方法は、分解酵素を生分解性樹脂シート 10 に付着させる工程を備える。

[0032] 生分解性樹脂シート 10 を分解酵素により分解処理する際、第 1 の生分解性樹脂層 11 又は第 2 の生分解性樹脂層 12 のいずれに分解酵素を付着させるか選択することができる。

ただし、分解酵素を第2の生分解性樹脂層12に付着させると、分解酵素が、第2の生分解性樹脂層12を浸透し、第1の生分解性樹脂層11に接触することが必要であり、そのために第2の生分解性樹脂層12には成分Aが含まれることが好ましい。さらに、分解酵素による生分解性樹脂シート10の分解速度は、分解酵素を第1の生分解性樹脂層11に付着させた場合に比べて遅くなる。したがって、生分解性樹脂シート10の分解処理をより短時間で行うことを望む場合には、第1の生分解性樹脂層11に分解酵素を付着させるのが好ましい。

なお、分解酵素を第2の生分解性樹脂層12に付着させた場合、第1の生分解性樹脂層11に付着させた場合に比べ、分解酵素による分解速度が遅くなるものの、後述する本発明による作用効果を損ねるほどではない。

[0033] 生分解性樹脂シート10を使用する際には、あらかじめ第1の生分解性樹脂層11又は第2の生分解性樹脂層12のいずれに分解酵素を付着させるかを決めておき、将来、分解酵素を付着させる層を表側に向けて前記生分解性樹脂シート10を展張するのがよい。例えば、生分解性樹脂シート10を土壌等の上に水平方向に展張して用いる場合であって、分解処理をより短時間で行うことを望む場合には、上方から分解酵素を生分解性樹脂シート10に付着させやすくするため、第1の生分解性樹脂層を上層にして展張する。

[0034] 分解酵素を生分解性樹脂シート10に作用させると、前記分解酵素による前記生分解性樹脂シート10の分解が開始する。この分解酵素の作用による生分解性樹脂シート10の分解は、液相での反応であり、主として、加水分解による。したがって、分解酵素を前記生分解性樹脂シート10に付着させる工程は、分解酵素が水溶液に溶解された状態で行うことが好ましい。

分解酵素が水溶液に溶解された状態にする方法としては、分解酵素を含む微生物培養濾液、その濃縮液若しくは希釈液、又は、あらかじめ水を含む溶媒に分解酵素を溶解して水溶液（以下、「分解酵素液」という。）としてから、前記分解酵素液を生分解性樹脂シート10に付着させる方法が挙げられる。この方法の他、生分解性樹脂シート10上で水を含む溶媒に粉末の分解

酵素を溶解させ、水溶液としてもよい。例えば、水を含む溶媒で生分解性樹脂シート10を湿らせておき、その湿らせた部分に粉末状の分解酵素を散布してもよいし、又は、生分解性樹脂シート10に粉末状の分解酵素を散布しておき、次いで水を含む溶媒を噴霧してもよい。

中でも、あらかじめ分解酵素液としてから、前記分解酵素液を生分解性樹脂シート10に付着させる方法が好ましい。

[0035] 分解酵素を溶解する溶媒としては、水を含み、酵素活性を失活させないものであれば、特に制限されない。

なお、前記希釈液は、分解酵素を溶解する溶媒と同じものを用いることができる。

[0036] 前記溶媒には、安定化剤、緩衝剤等の各種添加剤を含ませることができる。

[0037] 分解処理の時間は、30分以上2日以内が好ましく、3時間以上1日以内がより好ましく、5時間以上12時間以内がさらに好ましい。

分解処理の時間が前記下限値以上であれば、生分解性樹脂シート10の分解が充分となり、前記上限値以下であれば、次の作業を早く始められる。

[0038] 一般に、酵素は、ペプチド又はタンパク質であるため、高温又は紫外線等により失活しやすい。

[0039] (本発明による作用効果)

生分解性樹脂シートは、第1の生分解性樹脂層と第2の生分解性樹脂層の2層を有する。しかも、前記第1の生分解性樹脂層の分解酵素による分解速度は、該第2の生分解性樹脂層よりも速い。

[0040] 図2に、本発明の生分解性樹脂シートにおける生分解性樹脂層20（同図左）が、上述の成分Aと成分Bとが混在して含む場合の酵素分解過程の層表面の模式図を示す。成分Aが占めていた領域21が分解酵素により分解されると、成分Bが占めていた領域22が散在する状態となる（同図右）。この状態は走査型プローブ顕微鏡画像によっても確認できる（図3）。この結果から、PLAのようなPAE等の分解酵素により生分解され難くかつ土中で

の生分解時間が長い樹脂と、分解酵素により生分解されやすい樹脂とを混合して得た生分解性樹脂シートを土壌に使用した場合、分解酵素による処理によって、分解されやすい樹脂が先に分解され、生分解され難い樹脂が土壌中に散在する状態になると推定される。このようにして散在する生分解され難い樹脂は、土壌中の水分に触れる表面積が増えるため、生分解や加水分解が通常よりも早く進行するという効果が期待できる。

なお、成分 A のみを含む生分解性樹脂層では、P a E により分解された場合、分解されずに散在する樹脂はほとんどみあたらない（図 4 参照）。

[0041] 本発明においては、生分解性樹脂シートがこれら 2 層の生分解性樹脂層を有することにより、適時、分解酵素により生分解性樹脂シートを分解処理することができる。

例えば、本発明の生分解性樹脂シートを生分解性マルチフィルムとして用いる場合、作物の生長が予想外に速く、収穫が終わり、次の耕作を行いたくなったとき、本発明の生分解性樹脂シートの分解方法により、適時分解処理ができる。一方、作物の生長が予想外に遅く、収穫を予定よりも先に延ばしたくなったとき、生分解性樹脂シートが既に分解してしまい、生分解性樹脂シートの有用性を享受し得なくなることを低減できる。

また、本発明の生分解性樹脂シートは、従来の生分解性樹脂シートのように徐々に分解するものではないため、利用者の都合に合わせて用いることができる。例えば、本発明の生分解性樹脂シートの分解方法によれば、分解酵素を付着させて数時間で分解が充分に進むため、当日中に次の作業を行えるようになる。また、前日中に生分解性樹脂シートに分解酵素を付着させておき、翌日に次の作業、例えば、漉き込み作業を行えるようになる。

[0042] さらに、本発明においては、生分解性樹脂シートが上述の 2 層の生分解性樹脂層を有することにより、適度に、分解酵素により生分解性樹脂シートを分解処理することができる。

例えば、生分解性マルチフィルムとして用いる場合、生分解性樹脂シートの分解度が高すぎ、酵素分解した生分解性樹脂シートが粉々になり周囲に飛

散してしまうようなことは起こりにくい。一方、生分解性樹脂シートの分解度が低すぎ、漉き込み作業の際、生分解性樹脂シートが耕運機の爪に絡まり、耕運機の故障の原因となるようなことも起こりにくい。

[0043] <生分解性樹脂シートの他の実施形態>

本発明の生分解性樹脂シートの他の実施形態を説明する。

本発明の生分解性樹脂シートは、生分解性樹脂層を３層以上備えていてもよい。

[0044] (３層の生分解性樹脂層を備える生分解性樹脂シート)

図５，６に、本発明の生分解性樹脂シートの他の実施形態を示す。

図５は、３層の生分解性樹脂層を備える生分解性樹脂シート３０であり、前記３層のうち、各表面層が第１の生分解性樹脂層３１であり、芯層が第２の生分解性樹脂層３２である。

図６は、３層の生分解性樹脂層を備える生分解性樹脂シート４０であり、前記３層のうち、各表面層が第２の生分解性樹脂層４２であり、芯層が第１の生分解性樹脂層４１である。

第１の生分解性樹脂層３１，４１に用いられる生分解性樹脂組成は、上述の第１の生分解性樹脂層１１に用いられるものと同じであり、第２の生分解性樹脂層３２，４２に用いられる生分解性樹脂組成は、上述の第２の生分解性樹脂層１２に用いられるものと同じである。

[0045] 図６に示す生分解性樹脂シート４０であれば、分解酵素が、表面層の第２の生分解性樹脂層４２を浸透し、芯層の第１の生分解性樹脂層４１に接触するまでに時間がかかる。そのため、分解酵素による図６に示す生分解性樹脂シート４０の分解速度は、図５に示す生分解性樹脂シート３０よりも遅くなる。

したがって、所望の分解速度により、図５，６に示す生分解性樹脂シート３０，４０のいずれかを選択することができる。例えば、生分解性樹脂シートの分解処理をより短時間で行うことを望む場合には、図５に示す生分解性樹脂シート３０を選択するのが好ましい。

[0046] 上述の図5における第1の生分解性樹脂層31の2層及び上述の図6における第2の生分解性樹脂層42の2層は、それぞれ互いに分解酵素による分解速度が異なっているものでもよい。

すなわち、本実施形態においては、少なくとも、第1の生分解性樹脂層と第2の生分解性樹脂層とを1層ずつ備えていれば、上述の本発明による作用効果が得られる。

中でも、分解酵素による分解速度を上げるためには、第1の生分解性樹脂層が生分解性樹脂シートにおけるいずれかの表面層に位置するのが好ましい。特に、生分解性樹脂シートを土壌等の上に水平方向に展張して用いる場合には、上方から分解酵素を付着させやすくするため、第1の生分解性樹脂層は最上層であることがより好ましい。

[0047] 図5, 6に示す3層の生分解性樹脂層を備える生分解性樹脂シート30, 40であって、芯層を中心に上下対称の構造であれば、使用時に表裏を見分ける必要がないため、生分解性樹脂シートの表裏を逆にして使用する等の誤使用を防ぐことができる。

[0048] (4層以上の生分解性樹脂層を備える生分解性樹脂シート)

本発明の生分解性樹脂シートの他の実施形態としては、4層以上の生分解性樹脂層を備える生分解性樹脂シートが挙げられる。また、4層以上の生分解性樹脂層のうち、いずれか1層が第1の生分解性樹脂層であり、他の1層が第2の生分解性樹脂層であれば、これら以外の層がいずれの生分解性樹脂層であっても構わない。

すなわち、本実施形態においては、少なくとも、第1の生分解性樹脂層と第2の生分解性樹脂層とを1層ずつ備えていれば、上述の本発明による作用効果が得られる。

中でも、分解酵素による分解速度を上げるためには、第1の生分解性樹脂層が生分解性樹脂シートにおけるいずれかの表面層に位置するのが好ましい。特に、生分解性樹脂シートを土壌等の上に水平方向に展張して用いる場合には、上方から分解酵素を付着させやすくするため、第1の生分解性樹脂層

は最上層であることがより好ましい。

なお、本実施形態の第 1 の生分解性樹脂層に用いられる生分解性樹脂組成は、上述の第 1 の生分解性樹脂層 1 1 に用いられるものと同じであり、第 2 の生分解性樹脂層に用いられる生分解性樹脂組成は、上述の第 2 の生分解性樹脂層 1 2 に用いられるものと同じである。

[0049] <生分解性樹脂シートの用途>

本発明の生分解性樹脂シートの用途としては、特に限定されず、例えば、農業用、林業用、建築用、包装用、雑貨用等が挙げられる。中でも、生分解性樹脂シートを農業用とすれば、上述の本発明による作用効果が得られやすい。

実施例

[0050] 以下に、製造例を示して本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の製造例に限定されない。

<製造例>

表 1 に、生分解性樹脂層（No. 1～25）を構成する、生分解性樹脂組成（成分 A 及び成分 B の種類）と各組成の含有割合を示す。

[0051]

[0052] 表 2, 3 には、第 1 の生分解性樹脂層と第 2 の生分解性樹脂層を、表 1 で示した生分解性樹脂層（No. 1 ～ 25）からそれぞれ選択し、組合せて完成させた生分解性樹脂シートの製造例を示す。表 2 には、第 1 の生分解性樹脂層の分解酵素による分解速度が、第 2 の生分解性樹脂層よりも速い組合せの製造例を示し、表 3 には、第 1 の生分解性樹脂層が分解酵素により分解可能であり、かつ、第 2 の生分解性樹脂層が分解酵素により分解されない組合せの製造例を示す。

[0053]

[表2]

生分解性樹脂シートNo.	(1)-1	(1)-2	(1)-3	(1)-4	(1)-5	(1)-6
第1の生分解性樹脂層	No. 1	No. 1	No. 2	No. 2	No. 3	No. 6
第2の生分解性樹脂層	No. 9	No. 13	No. 9	No. 7	No. 12	No. 12
生分解性樹脂シートNo.	(1)-7	(1)-8	(1)-9	(1)-10	(1)-11	(1)-12
第1の生分解性樹脂層	No. 7	No. 7	No. 8	No. 8	No. 8	No. 8
第2の生分解性樹脂層	No. 15	No. 10	No. 7	No. 17	No. 14	No. 9
生分解性樹脂シートNo.	(1)-13	(1)-14	(1)-15	(1)-16	(1)-17	(1)-18
第1の生分解性樹脂層	No. 9	No. 9	No. 9	No. 9	No. 10	No. 10
第2の生分解性樹脂層	No. 21	No. 20	No. 15	No. 11	No. 22	No. 20
生分解性樹脂シートNo.	(1)-19	(1)-20	(1)-21	(1)-22	(1)-23	(1)-24
第1の生分解性樹脂層	No. 10	No. 10	No. 11	No. 11	No. 11	No. 13
第2の生分解性樹脂層	No. 15	No. 11	No. 21	No. 19	No. 14	No. 20
生分解性樹脂シートNo.	(1)-25	(1)-26	(1)-27	(1)-28	(1)-29	(1)-30
第1の生分解性樹脂層	No. 13	No. 14	No. 14	No. 16	No. 16	No. 18
第2の生分解性樹脂層	No. 15	No. 22	No. 17	No. 22	No. 20	No. 21

[0054]

[表3]

生分解性樹脂シートNo.	(2)-1	(2)-2	(2)-3	(2)-4	(2)-5	(2)-6
第1の生分解性樹脂層	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 7	No. 7
第2の生分解性樹脂層	No. 23	No. 24	No. 24	No. 25	No. 23	No. 24
生分解性樹脂シートNo.	(2)-7	(2)-8	(2)-9	(2)-10	(2)-11	(2)-12
第1の生分解性樹脂層	No. 7	No. 8	No. 8	No. 8	No. 9	No. 9
第2の生分解性樹脂層	No. 25	No. 23	No. 24	No. 25	No. 23	No. 24
生分解性樹脂シートNo.	(2)-13	(2)-14	(2)-15	(2)-16	(2)-17	(2)-18
第1の生分解性樹脂層	No. 9	No. 10	No. 10	No. 10	No. 11	No. 11
第2の生分解性樹脂層	No. 25	No. 23	No. 24	No. 25	No. 23	No. 24
生分解性樹脂シートNo.	(2)-19	(2)-20	(2)-21	(2)-22	(2)-23	(2)-24
第1の生分解性樹脂層	No. 11	No. 12	No. 12	No. 12	No. 14	No. 14
第2の生分解性樹脂層	No. 25	No. 23	No. 24	No. 25	No. 23	No. 24
生分解性樹脂シートNo.	(2)-25	(2)-26	(2)-27	(2)-28	(2)-29	(2)-30
第1の生分解性樹脂層	No. 14	No. 16	No. 16	No. 16	No. 20	No. 20
第2の生分解性樹脂層	No. 25	No. 23	No. 24	No. 25	No. 23	No. 25

[0055] <実施例>

[分解酵素による生分解性評価]

特開 2013-48563 号公報に記載されている方法で、P a E を含む *Pseudozyma antarctica* 培養液のろ過液を調整し、酵素活性に基づく濃度の測定を行った（測定方法は下記に示す）。その後、酵素の量が 1 U、5 U となるように 20 mM トリス塩酸緩衝液（pH 8.0）で調整した溶液 50 mL をねじ口瓶に入れた。次いで、前記溶液に各生分解性樹脂シート（3 cm × 3 cm）を入れ、23℃にて 24 時間静置した後、残存する生分解性樹脂シートを回収し、乾燥後の質量を測定し、溶液に入れる前の生分解性樹脂シートの質量に対する分解処理後の質量の減少率（％）を算出した。なお、分解酵素を加えず、20 mM トリス塩酸緩衝液（pH 8.0）のみの溶液に生分解性樹脂シートを入れ、上記のように静置した場合は、溶液に入れる前と静置後の生分解性樹脂シートの質量に変化はなかった。

〔酵素活性の測定方法〕

分解酵素液の酵素活性の測定は、特開 2013-23643 号公報に記載されている分解酵素の活性測定方法に従い行われた。具体的には、内径 10 mm の試験管に、20 mM の Tris-HCl 緩衝液（pH 6.8）と、基質として、所定量の PBSA エマルジョン EM-301 溶液を水に懸濁した液 30 μ L と、を添加して混合する。次いで、前記試験管に、分解酵素液（上記ろ過液）を適量添加し、ボルテックスで攪拌し、濁度計を用いて 660 nm における透過率を測定する。その後、30℃において、220 rpm で試験管を振とうしながら混合時及び混合後 15 分の透過率を求める。濁度計により得られた透過率を以下の式（I）により吸光度に変換し、得られた吸光度から以下の式（II）により酵素活性を求める。

$$A_t = -\log(X/100) \quad \cdots (I)$$

$$C = (A_0 - A_{15}) \times (\text{反応液中の酵素希釈率}) / 15 \text{ [U]} \quad \cdots (II)$$

（式（I）中、 A_t は時間 t （min）における吸光度を示し、 X は透過率を示す。式（II）中、 C は酵素活性を示し、 A_0 及び A_{15} は、それぞれ混合時及び混合後 15 分における吸光度を示す。）

この結果から得られた酵素活性を分解酵素液の力価〔U〕とする。

[0056] [実施例 1 ～ 5]

表 4 に示す生分解性樹脂シートの層構成に従い、表 1 の生分解性樹脂層を組み合わせ、図 5 に示すような 3 層の生分解性樹脂層を備える実施例 1 ～ 5 の生分解性樹脂シートを作製した。

各例の生分解性樹脂シートの 2 つの表面層（第 1 の生分解性樹脂層）の厚さはそれぞれ $5.4 \mu\text{m}$ 、芯層（第 2 の生分解性樹脂層）の厚さは $7.2 \mu\text{m}$ とした。すなわち、各例の生分解性樹脂シートの厚さは $18 \mu\text{m}$ であり、各層の厚さの比は 3 : 4 : 3 である。

なお、実施例 1 ～ 5 の生分解性樹脂シートにおける第 1 の生分解性樹脂層と第 2 の生分解性樹脂層の組合せは、それぞれ表 2 ～ 3 の (1) - 5、(1) - 6、(1) - 9、(1) - 19、(2) - 6 に示すものである。

[0057] [比較例 1, 2]

成分 A のみを含む生分解性樹脂層 No. 1 からなる厚さ $18 \mu\text{m}$ の単層の生分解性樹脂シート（比較例 1）を作製した。

生分解性樹脂層 No. 1 に代えて、生分解性樹脂層 No. 3 を用いたこと以外は比較例 1 と同様にして比較例 2 の生分解性樹脂シートを作製した。

表 4 に各例の生分解性樹脂シートの層構成を示す。

また、各例の生分解性樹脂シートを用いて、上記の分解酵素による生分解性評価試験を行った。表 4 に生分解性評価試験の結果を示す。

[0058]

[表4]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	
生分解性樹脂シート の層構成	表面層（第1の生分解性樹脂層）	No. 3	No. 6	No. 8	No. 10	No. 7	No. 1 （単層）	No. 3 （単層）	
	芯層（第2の生分解性樹脂層）	No. 12	No. 12	No. 7	No. 15	No. 24			
	表面層（第1の生分解性樹脂層）	No. 3	No. 6	No. 8	No. 10	No. 7			
	評価結果	質量減少率（%）	分解酵素液（1U）	59.3	23.0	18.0	14.0	15.0	79.0
分解酵素液（5U）			62.0	60.0	63.6	61.0	55.0	捕集不能	
備考		シート形態を維持						シート形態を維持できず	

[0059] 実施例 1 は第 1 の生分解性樹脂層中の成分 A 比率が高いため、1 U の分解酵素液で約 60 % の分解が可能であり、表面層中の成分 A がほぼ分解されたことがわかる。

また、実施例 2 ～ 5 は表面層中に P B A T あるいは成分 B が含まれるため 1 U の分解酵素液と 5 U の分解酵素液を用いた場合では質量減少率に差があるが、5 U の分解酵素液では表面層中の成分 A がほぼ分解されたことがわかる。

これら実施例 1 ～ 5 の生分解性樹脂フィルムは表面層が分解されても中間層が分解されずにシート形態を維持していた。

一方、成分 A のみを含む生分解性樹脂層からなる単層の生分解性樹脂シート（比較例 1、2）は、5 U の分解酵素液では、酵素液中で分解されて小片状態となり質量測定のための試料を捕集することができなかった。

このように、本発明の生分解性樹脂シートは分解酵素で分解してもシート形状を維持することが容易である。

[0060] [実施例 6]

第 1 の生分解性樹脂層を表面層とし、第 2 の生分解性樹脂層を芯層とする層比が表面層：芯層：表面層＝1：2：1 である 3 層の生分解性樹脂層を備えた厚さが 18 μ m の生分解性樹脂シートをインフレーション法により製造した。前記生分解性樹脂シートにおける第 1 の生分解性樹脂層と第 2 の生分解性樹脂層の組合せは、表 2 の生分解性樹脂シート No. (1) - 11 の組合せに従った。この生分解性樹脂シートを幅 950 mm × 長さ 5 m に裁断したものを実施例 6 の生分解性樹脂シートとした。

実施例 6 の生分解性樹脂シートを、一般的なマルチフィルムの展張方法により畑に展張し、5 月初旬から 8 月初旬にわたり約 4 か月間維持した。この際、作物は栽培せずに前記生分解性樹脂シートが畑表面を覆うようにした。また、生分解性樹脂の分解性は土壌の状態（存在する微生物など）に影響されるため、事前に本畑の土壌中に上記生分解性樹脂シートのサンプル片を埋設して分解状態を調べた。前記サンプル片は 4 か月埋設された後でも完全に

分解されずシートの形態が維持されることを確認した。

上記畑に展張された状態で約4か月間維持された実施例6の生分解性樹脂シートに対し、畑に触れていない側の表面層に分解酵素液を散布して分解状態を観察した。前記分解酵素液としては、10Uの酵素力価を有する酵素液を原液とし、この原液100mLにイオン交換水900mLを加え総量1000mLとしたものを用いた。前記分解酵素液の散布方法としては、前記分解酵素液1000mLの全量を、実施例6の生分解性樹脂シートの表面積0.5m²に対してほぼ均一となるように散布した。同様にして、実施例6の生分解性樹脂シートの表面積2m²に対して前記分解酵素液を散布した。なお、上記分解酵素液1000mL中には力価として1000Uの分解酵素が含まれる。この分解酵素液の全量を実施例6の生分解性樹脂シートの表面積0.5m²に対して散布したため、前記生分解性樹脂シートの単位面積あたりに作用させた分解酵素の力価は2000U/m²である。

上記分解酵素液の散布は18時頃に行い、翌日9時に測定用の試料を採取した。その際、生分解性樹脂シートはシート形態を維持しており分解による飛散などは生じなかった。

製造直後、上記約4か月間の展張後、及び前記展張後に分解酵素液を散布した後のそれぞれの生分解性樹脂シートについて、JIS Z1702に準拠して引張試験を行った。なお、試験片はダンベル状とし、引張速度は500mm/minとした。

表5に引張試験による破壊強度及び伸びの測定結果を示す。

[0061]

[表5]

		製造直後の 生分解性樹脂シート	展張後の 生分解性樹脂シート	分解酵素液散布後の 生分解性樹脂シート
破壊強度 (MPa)	縦方向	55	16	11
	横方向	51	14	8
伸び (%)	縦方向	450	20	6
	横方向	720	11	2

[0062] 畑に展張されたことで分解が進んだ展張後の生分解性樹脂シートは、破壊

強度及び伸びが製造直後のものと比較して大幅に低下していた。前記展張後の生分解性樹脂シートに上記のように分解酵素液を散布した結果、破壊強度及び伸びがさらに低下した。

[0063] 図7A～Cに、実施例6の生分解性樹脂シートの共焦点レーザ顕微鏡による表面観察画像を示す。図7Aは、約4か月間の展張後の生分解性樹脂シートの表面観察画像、図7Bは、前記展張後の生分解性樹脂シートに分解酵素液を散布した後の表面観察画像、図7Cは、図7Aの生分解性樹脂シートの畑の土壌に接触していた面の表面観察画像である。図7A、Bに示すように、分解酵素液を散布した生分解性樹脂シートの表面は分解が進んでいた。また、図7Cに示すように生分解性樹脂シートの土壌に接触していた面は、土壌による分解が進んでいた。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の生分解性樹脂シートは、例えば、農業用部材、林業用部材、建築用部材、包装用部材、雑貨等に好適に使用できる。具体的には、生分解性マルチフィルム、燻蒸用シート、緩衝材、ゴミ袋、レジ袋、バリア性包装材等に使用できる。

符号の説明

[0065] 10, 30, 40 生分解性樹脂シート；
11, 31, 41 第1の生分解性樹脂層；
12, 32, 42 第2の生分解性樹脂層；
20 生分解性樹脂層；
21 成分Aが占めていた領域；
22 成分Bが占めていた領域

請求の範囲

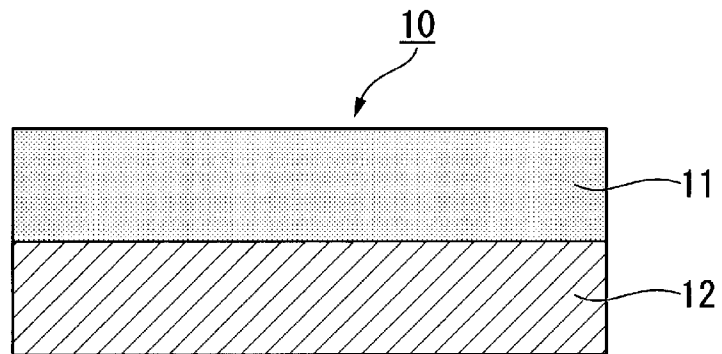
- [請求項1] 第1の生分解性樹脂層と第2の生分解性樹脂層を有する生分解性樹脂シートであり、前記第1の生分解性樹脂層の分解酵素による分解速度が、前記第2の生分解性樹脂層よりも速い、生分解性樹脂シート。
- [請求項2] 生分解性樹脂層を3層以上備える、請求項1に記載の生分解性樹脂シート。
- [請求項3] 前記第1の生分解性樹脂層が表面層に位置する、請求項2に記載の生分解性樹脂シート。
- [請求項4] 農業用である、請求項1～3のいずれか一項に記載の生分解性樹脂シート。
- [請求項5] 生分解性樹脂組成は、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート・アジペート、ポリブチレンアジペート・テレフタレート、又はこれらのうち2種以上の混合物から選択される分解酵素により分解されやすい成分Aと、
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、ポリ乳酸、又はこれらのうち2種以上の混合物から選択される分解酵素により分解されにくい成分Bとを含有することを特徴とする、請求項1に記載の生分解性樹脂シート。
- [請求項6] 前記第1の生分解性樹脂層に用いられる生分解性樹脂組成は、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート・アジペート、ポリブチレンアジペート・テレフタレート、又はこれらのうち2種以上の混合物から選択される成分Aを含有することを特徴とする、請求項1に記載の生分解性樹脂シート。
- [請求項7] 前記第1の生分解性樹脂層における前記成分Aの含有割合は、第1の生分解性樹脂100質量%に対して、30質量%以上100質量%以下であることを特徴とする、請求項5又は6に記載の生分解性樹脂シート。
- [請求項8] 前記第2の生分解性樹脂層における前記成分Bの含有割合は、第2

の生分解性樹脂 100 質量％に対して、10 質量％以上 100 質量％以下である、請求項 5 に記載の生分解性樹脂シート。

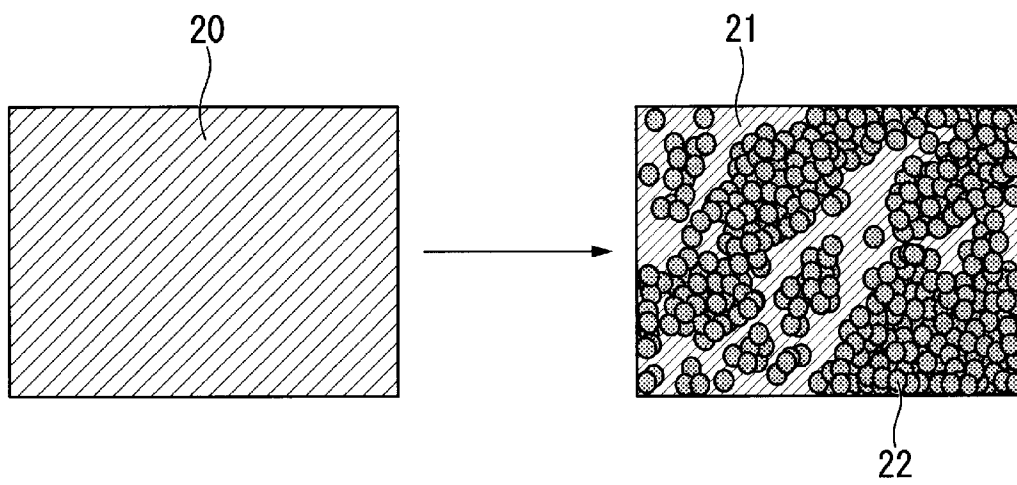
[請求項 9] 生分解性樹脂シートにおける第 1 の生分解性樹脂層及び第 2 の生分解性樹脂層の厚さの合計が、0.005 mm 以上 5.0 mm 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 8 に記載の生分解性樹脂シート。

[請求項 10] 分解酵素による生分解性樹脂シートの質量減少率が、10％以上 70％以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の生分解性樹脂シート。

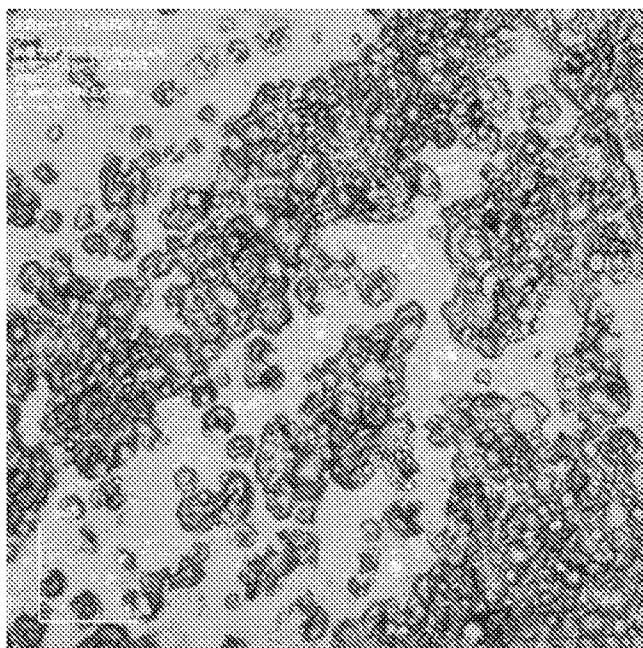
[図1]



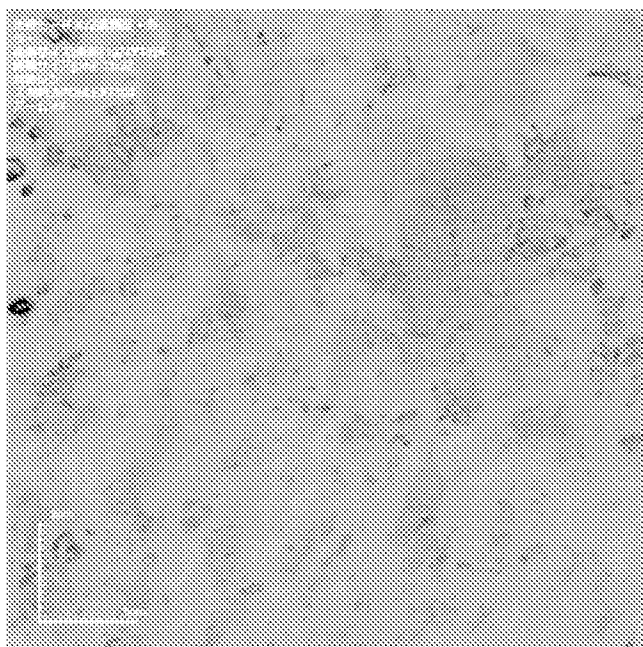
[図2]



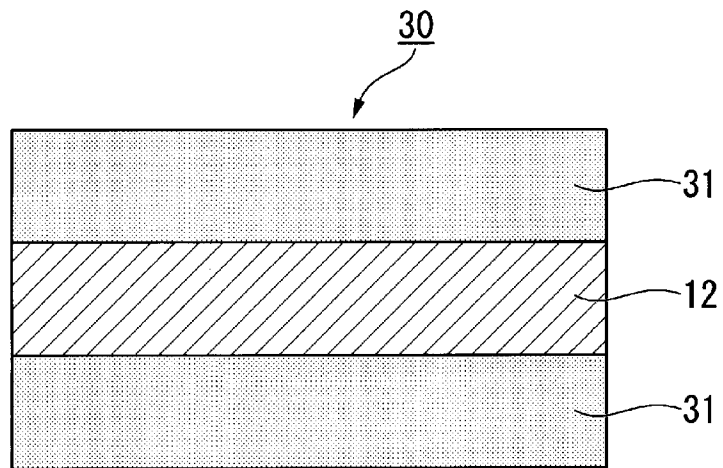
[図3]



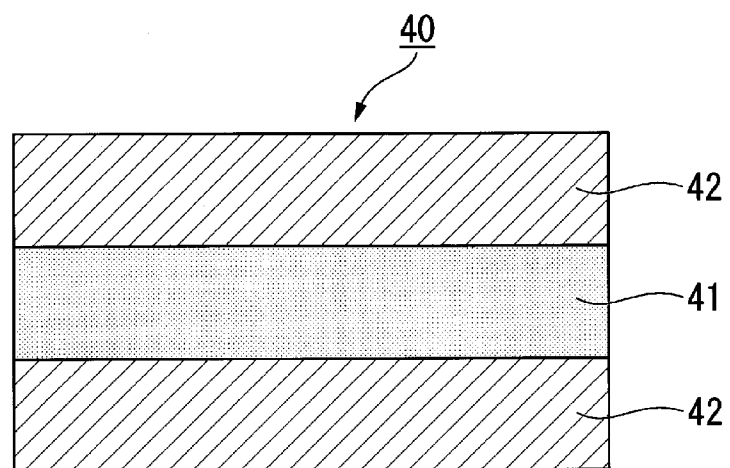
[図4]



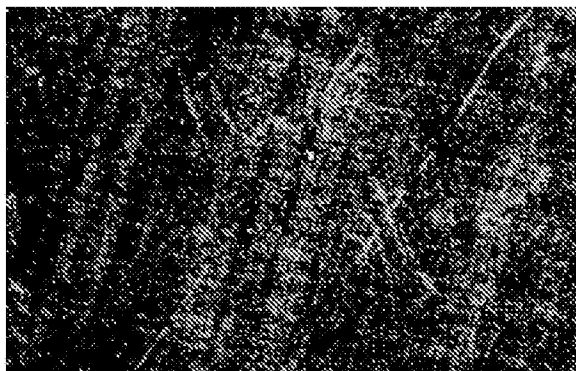
[図5]



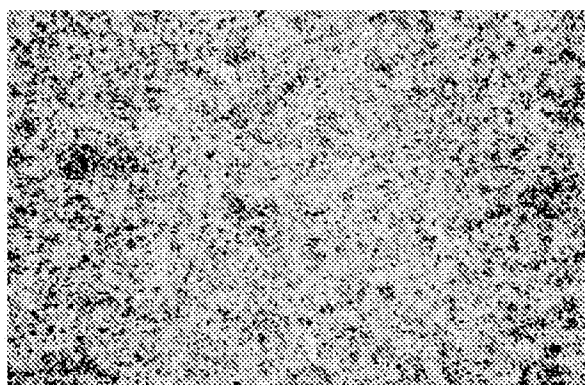
[図6]



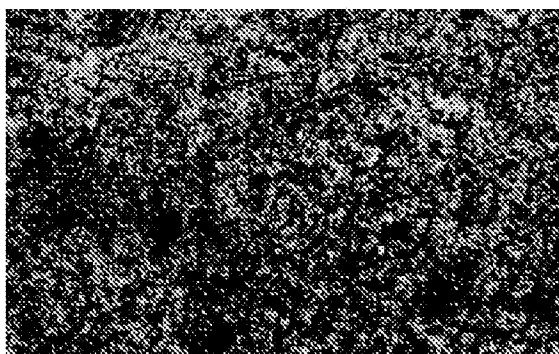
[図7A]



[図7B]



[図7C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01)i, A01G13/00(2006.01)i, C08L67/00(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)

B32B1/00-43/00, A01G11/00-15/00, C08L67/00-67/08

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	JP 2014-144553 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 14 August 2014 (14.08.2014), claim 1; paragraphs [0005], [0017], [0021], [0024], [0042]; examples (Family: none)	1-10
X A	JP 2012-205552 A (CI Kasei Co., Ltd.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims 1, 6; paragraphs [0009], [0028] to [0032]; example 4 (Family: none)	1-7, 9, 10 8

☒ 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
02 August 2016 (02.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065298

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-237225 A (Mikado Chemical Manufacturing Co.), 08 September 2005 (08.09.2005), claims 1, 2; paragraphs [0007], [0024] to [0027], [0033]; examples (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7, 9, 10 2, 5, 8
X A	JP 2005-271272 A (Achilles Corp.), 06 October 2005 (06.10.2005), claim 1; paragraphs [0001], [0002], [0005], [0013], [0018]; examples (Family: none)	1-4, 6-10 5
X A	JP 11-080524 A (Gunze Ltd.), 26 March 1999 (26.03.1999), claim 4; paragraphs [0001], [0004], [0025], [0026]; examples (Family: none)	1-4, 6-10 5
X A	JP 2010-149493 A (Toray Saehan Inc.), 08 July 2010 (08.07.2010), claims 1, 3, 6; paragraph [0006]; examples & KR 10-2010-0073479 A	1, 2, 5, 6, 8-10 3, 4, 7
A	JP 2002-335780 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 26 November 2002 (26.11.2002), paragraph [0010] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, A01G13/00(2006.01)i, C08L67/00(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. B32B1/00-43/00, A01G11/00-15/00, C08L67/00-67/08

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	JP 2014-144553 A（信越ポリマー株式会社） 2014.08.14, 請求項 1, [0005], [0017], [0021], [0024], [0042], 実施例 (ファミリーなし)	1-10
X A	JP 2012-205552 A（シーアイ化成株式会社） 2012.10.25, 請求項 1, 6, [0009], [0028]-[0032], 実施例 4 (ファミリーなし)	1-7, 9, 10 8

☒ 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

02.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中川 裕文

4 S

5580

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 A	JP 2005-237225 A (みかど化成株式会社) 2005.09.08, 請求項 1, 2, [0007], [0024]-[0027], [0033], 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 7, 9, 10 2, 5, 8
X A	JP 2005-271272 A (アキレス株式会社) 2005.10.06, 請求項 1, [0001], [0002], [0005], [0013], [0018], 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-10 5
X A	JP 11-080524 A (グンゼ株式会社) 1999.03.26, 請求項 4, [0001], [0004], [0025], [0026], 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-10 5
X A	JP 2010-149493 A (トーレ セハン インク) 2010.07.08, 請求項 1, 3, 6, [0006], 実施例 & KR 10-2010-0073479 A	1, 2, 5, 6, 8-10 3, 4, 7
A	JP 2002-335780 A (大倉工業株式会社) 2002.11.26, [0010] (ファミリーなし)	1-10