

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2022-62759  
(P2022-62759A)

(43)公開日 令和4年4月21日(2022.4.21)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード(参考)
B 2 9 C	55/14 (2006.01)	B 2 9 C	55/14
B 2 9 C	48/305 (2019.01)	B 2 9 C	48/305
C 0 8 J	5/18 (2006.01)	C 0 8 J	5/18
C 0 8 L	101/16 (2006.01)	C 0 8 L	101/16
C 0 8 L	67/04 (2006.01)	C 0 8 L	67/04
審査請求 未請求 請求項の数		12	O L (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-170874(P2020-170874)	(71)出願人	000000941
(22)出願日	令和2年10月9日(2020.10.9)		株式会社カネカ
			大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
		(74)代理人	110000556
			特許業務法人 有古特許事務所
		(72)発明者	上坂屋 直也
			大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内
		F ターム(参考)	4F071 AA43 AA81 AA86 AB03 AB17 AB21 AB22 AB24 AB25 AB26 AC08 AC12 AE11 AE17 AH04 BA01 BB06 BB08 BC01 BC12 4F207 AA24 AB11 AB16 AB18
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二軸延伸フィルムの製造方法

## (57)【要約】

【課題】ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む二軸延伸フィルムを、生産性良く製造すること。

【解決手段】ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含むフィルム原料を押出機で溶融した後、フィルム状に成形し、成形したフィルムを、MD方向及びTD方向それぞれに、延伸倍率1.1倍以上で、連続的に引き延ばすことにより、二軸延伸フィルムを得る。前記MD方向での前記フィルムの連続的な引き延ばしは、前記フィルムを搬送する複数のロール間でロールの回転速度に差をつけることで実施することができる。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む二軸延伸フィルムを製造する方法であつて、

前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含むフィルム原料を押出機で溶融した後、フィルム状に成形する工程、及び、

成形したフィルムを、MD方向及びTD方向それぞれに、延伸倍率1.1倍以上で、連続的に引き延ばすことにより、二軸延伸フィルムを得る工程を含む、製造方法。

**【請求項 2】**

前記MD方向での前記フィルムの連続的な引き延ばしは、前記フィルムを搬送する複数のロール間でロールの回転速度に差をつけることで実施する、請求項1に記載の製造方法。 10

**【請求項 3】**

前記成形工程の後、前記延伸工程の前に、成形したフィルムを搬送しながら冷却ロールで冷却する工程をさらに含む、請求項1又は2に記載の製造方法。

**【請求項 4】**

前記成形工程から前記延伸工程までを、連続プロセスで実施する、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

**【請求項 5】**

前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含むフィルム原料を押出機で溶融してから二軸延伸フィルムを得るまで、前記フィルム原料及び前記フィルムの温度が、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂のガラス転移温度(Tg)より10低い温度以上、175以下の範囲内にある、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。 20

**【請求項 6】**

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)を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

**【請求項 7】**

前記フィルム原料がさらに充填材を含有し、前記充填材の含有量は、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂100重量部に対して1～100重量部である、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。 30

**【請求項 8】**

前記充填材が無機充填材である、請求項7に記載の製造方法。

**【請求項 9】**

前記無機充填材が、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、磷酸塩、酸化物、水酸化物、窒化物、及びカーボンブラックから選択される少なくとも1種を含む、請求項8に記載の製造方法。

**【請求項 10】**

前記充填材が有機充填材である、請求項7に記載の製造方法。

**【請求項 11】**

前記二軸延伸フィルムの厚みが10～200μmである、請求項1～10のいずれか1項に記載の製造方法。 40

**【請求項 12】**

前記フィルム状への成形を、溶融したフィルム原料をTダイから押出すことにより実施する、請求項1～11のいずれか1項に記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む二軸延伸フィルムの製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

10

20

30

40

50

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

#### 【0003】

一方で、廃棄プラスチックが引き起こす環境問題がクローズアップされ、特に海洋投棄や河川などを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】

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。

#### 【0007】

一方、薄くて高強度のフィルムを製造する技術として、フィルムを二軸延伸する方法が知られている。

特許文献1では、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂を溶融してフィルム状に成形し、一定時間をかけて結晶化させた後、二本のロールに挟み込んでロール圧延することにより一次延伸し、さらに前記圧延時の温度より高い温度で二次延伸することにより、二軸延伸フィルムを製造する方法が記載されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

【特許文献1】特開2006-168159号公報

30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

特許文献1に記載された方法によると、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を主成分とする二軸延伸フィルムを製造することができる。

しかし、該文献に記載された製造方法では、延伸を行う前に、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を結晶化させるアニール工程を実施することが必須である。このアニール工程には12時間といった長時間を要することが記載されており、フィルムを連続的なプロセスで製造することができず、生産性に劣るという問題がある。

更に、前記一次延伸は、フィルムを二本のロールに挟み込んで圧力をかけるロール圧延によって実施するため、その際にフィルムがロールに貼り付いてしまうという問題もある。

#### 【0010】

本発明は、上記現状に鑑み、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む二軸延伸フィルムを、生産性良く製造する方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ロール圧延ではなく、フィルムの引き延ばしによって延伸工程を実施することにより、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む二軸延伸フィルムを、生産性良く製造できることを見出し、本発明を完成

40

50

するに至った。

【0012】

即ち、本発明は、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む二軸延伸フィルムを製造する方法であって、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含むフィルム原料を押出機で溶融した後、フィルム状に成形する工程、及び、成形したフィルムを、MD方向及びTD方向それぞれに、延伸倍率1.1倍以上で、連続的に引き延ばすことにより、二軸延伸フィルムを得る工程を含む、製造方法に関する。

好ましくは、前記MD方向での前記フィルムの連続的な引き延ばしは、前記フィルムを搬送する複数のロール間でロールの回転速度に差をつけることで実施する。

好ましくは、前記製造方法は、前記成形工程の後、前記延伸工程の前に、成形したフィルムを搬送しながら冷却ロールで冷却する工程をさらに含む。 10

好ましくは、前記成形工程から前記延伸工程までを、連続プロセスで実施する。

好ましくは、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含むフィルム原料を押出機で溶融してから二軸延伸フィルムを得るまで、前記フィルム原料及び前記フィルムの温度が、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂のガラス転移温度(Tg)より10低い温度以上、175以下の範囲内にある。

好ましくは、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)を含む。

好ましくは、前記フィルム原料がさらに充填材を含有し、前記充填材の含有量は、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂100重量部に対して1~100重量部である。 20

より好ましくは、前記充填材が無機充填材であり、さらに好ましくは、前記無機充填材が、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、磷酸塩、酸化物、水酸化物、窒化物、及びカーボンブラックから選択される少なくとも1種を含む。また、より好ましくは、前記充填材が有機充填材である。

好ましくは、前記二軸延伸フィルムの厚みが10~200μmである。

好ましくは、前記フィルム状への成形を、溶融したフィルム原料をTダイから押出すことにより実施する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む二軸延伸フィルムを、生産性良く製造する方法を提供することができる。好適な実施形態によれば、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む二軸延伸フィルムを、連続的に、生産性良く製造することができる。 30

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0015】

一実施形態は、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含む二軸延伸フィルムの製造方法に関する。

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。 40

【0016】

前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の具体例としては、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート) 50

、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。

#### 【0017】

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

#### 【0018】

ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)の市販品としては、株式会社カネカ「カネカ生分解性ポリマーPHBH」(登録商標)などが挙げられる。

#### 【0019】

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、脆性の改良は不充分である。

#### 【0020】

ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂が、3-ヒドロキシブチレート単位と他のヒドロキシアルカノエート単位との共重合体を含む場合、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を構成する全モノマー単位に占める3-ヒドロキシブチレート単位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、二軸延伸フィルムの強度と生産性を両立する観点から、3-ヒドロキシブチレート単位/他のヒドロキシアルカノエート=99/1~80/20(モル%/モル%)が好ましく、97/3~85/15(モル%/モル%)がより好ましい。

#### 【0021】

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

#### 【0022】

ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂は、構成モノマーの種類及び/又は構成モノマーの含有割合が互いに異なる少なくとも2種のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の混合物であることが好ましい。この場合、少なくとも1種の高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂と、少なくとも1種の低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を組み合わせて使用することがより好ましい。

#### 【0023】

一般に、高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂は生産性に優れるが機械強

10

20

30

40

50

度が乏しい性質を有し、低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)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、高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂が微細な樹脂結晶粒子を形成し、低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)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。これらの樹脂を組み合わせて使用することで、二軸延伸フィルムの強度及び生産性が改善され得る。

#### 【0024】

前記高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂に含まれる3-ヒドロキシブチレート単位の含有割合は、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の混合物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。

10

高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂が3-ヒドロキシブチレート単位と他のヒドロキシアルカノエート単位を含む場合、該高結晶性の樹脂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、1~5モル%が好ましく、2~4モル%がより好ましい。

#### 【0025】

前記高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂としては、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。

20

#### 【0026】

また、前記低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂に含まれる3-ヒドロキシブチレート単位の含有割合は、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の混合物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。

低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂が3-ヒドロキシブチレート単位と他のヒドロキシアルカノエート単位を含む場合、該低結晶性の樹脂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、24~99モル%が好ましく、24~50モル%がより好ましく、24~35モル%がさらに好ましく、24~30モル%が特に好ましい。

30

#### 【0027】

前記低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂としては、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】

高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂と低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を併用する場合、両樹脂の合計量に対する各樹脂の使用割合は特に限定されないが、前者が10重量%以上60重量%以下で、後者が40重量%以上90重量%以下であることが好ましく、前者が25重量%以上45重量%以下で、後者が55重量%以上75重量%以下であることがより好ましい。

40

#### 【0029】

好適な実施形態によると、前記高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂と、前記低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂に加えて、さらに、結晶性が両樹脂の中間にある中結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を組み合わせて使用することが好ましい。

#### 【0030】

中結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂が3-ヒドロキシブチレート単位と他のヒドロキシアルカノエート単位を含む場合、該中結晶性の樹脂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、6モル%以上24モル%未満であることが好ましく、6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

50

ましく、6モル%以上18モル%以下が好ましい。

【0031】

前記中結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂としては、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。

【0032】

前記中結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂をさらに併用する場合、高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂、低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂、及び、中結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の合計に対する中結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の割合は、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。

10

【0033】

2種以上のポリ(3-ヒドロキシブチレート)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もよい。また、押出機、ニーダー、バンパリーミキサー、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良い。

20

【0034】

ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂全体の重量平均分子量は、特に限定されないが、二軸延伸フィルムの強度と生産性を両立する観点から、20万～200万が好ましく、25万～150万がより好ましく、30万～100万が更に好ましい。

【0035】

また、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂が2種以上のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の混合物である場合、該混合物を構成する各ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の重量平均分子量は、特に限定されない。しかし、前述した高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂と低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂とを併用する場合、高結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の重量平均分子量は、二軸延伸フィルムの強度と生産性を両立する観点から、20万～100万が好ましく、22万～80万がより好ましく、25万～60万が更に好ましい。一方、低結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の重量平均分子量は、二軸延伸フィルムの強度と生産性を両立する観点から、20万～250万が好ましく、25万～230万がより好ましく、30万～200万が更に好ましい。また、前述した中結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂をさらに使用する場合、中結晶性のポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の重量平均分子量は、二軸延伸フィルムの強度と生産性を両立する観点から、20万～250万が好ましく、25万～230万がより好ましく、30万～200万が更に好ましい。

30

【0036】

なお、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の重量平均分子量は、クロロホルム溶液を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(島津製作所社製HPLC GPC system)を用い、ポリスチレン換算により測定することができる。該ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるカラムとしては、重量平均分子量を測定するのに適切なカラムを使用すればよい。

40

【0037】

ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂の製造方法は特に限定されず、化学合成による製造方法であってもよいし、微生物による製造方法であってもよい。中でも、微生物による製造方法が好ましい。微生物による製造方法については、公知の方法を適用できる。例えば、3-ヒドロキシブチレートと、その他のヒドロキシアルカノエートとのコポリマー生産菌としては、P3HB3HVおよびP3HB3HH生産菌であるアエロモナス・キヤ

50

ビエ (Aeromonas caviae)、P3HB4HB生産菌であるアルカリゲネス・ユートロファス (Alcaligenes eutrophus) 等が知られている。特に、P3HB3HHに関し、P3HB3HHの生産性を上げるために、P3HA合成酵素群の遺伝子を導入したアルカリゲネス・ユートロファス AC32株 (Alcaligenes eutrophus AC32, FERM BP-6038) (T. Fukui, Y. Doi, J. Bacteriol., 179, p4821-4830 (1997)) 等がより好ましく、これらの微生物を適切な条件で培養して菌体内にP3HB3HHを蓄積させた微生物菌体が用いられる。また前記以外にも、生産したいポリ (3-ヒドロキシブチレート) 系樹脂に合わせて、各種ポリ (3-ヒドロキシブチレート) 系樹脂合成関連遺伝子を導入した遺伝子組み換え微生物を用いても良いし、基質の種類を含む培養条件の最適化をすればよい。

10

## 【0038】

フィルム原料又は前記二軸延伸フィルムは、充填材を含有しないものであってもよいが、充填材を含有することが好ましい。充填材を含むことで、より高強度の二軸延伸フィルムとすることができます。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、磷酸塩、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。

20

## 【0039】

前記充填材の含有量は、特に限定されないが、ポリ (3-ヒドロキシブチレート) 系樹脂 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。

## 【0040】

前記フィルム原料としては、前記ポリ (3-ヒドロキシブチレート) 系樹脂を、過酸化物等の樹脂と反応する原料 (変性用原料) で変性させた樹脂を用いることができる。

変性させた樹脂をフィルム原料として用いる場合は、予め樹脂と変性用原料を反応させた原料をフィルムに成形してもよいし、樹脂に変性用原料を混合し、フィルム成形時に反応させてもよい。また、樹脂と変性用原料を反応させる際には、樹脂の全部を変性用原料と反応させてもよいし、樹脂の一部を変性用原料と反応させて変性樹脂を得た後、残りの未変性の樹脂を前記変性樹脂に添加してもよい。

30

## 【0041】

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

## 【0042】

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サイド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ビス (2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ヘキシルパーオキシビラート、t-ブチルパーオキシビラート、ジ (3,5,5-トリメチルヘキサノイル) パ-オキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、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サイド、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) パーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、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

40

50

- プチルパーオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート、t - プチルパーオキシアセテート、t - プ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 - プチルパーオキシシクロヘキシ ) プロパン、2 , 2 - ジ - t - プチルパーオキシブタン等が挙げられる。中でも、t - プチルパーオキシ 2 - エチルヘキシルカーボネート、t - プチルパーオキシイソプロピルカーボネートが好ましい。更にこれら有機過酸化物を 2 種類以上組み合わせたものも使用可能である。

#### 【 0 0 4 3 】

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

10

#### 【 0 0 4 4 】

前記フィルム原料又は前記二軸延伸フィルムには、発明の効果を損なわない範囲で、ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート ) 系樹脂以外の他の樹脂が含まれていてもよい。そのような他の樹脂としては、例えば、ポリ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。

20

#### 【 0 0 4 5 】

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、 20 重量部以下がより好ましく、 10 重量部以下がさらに好ましい。他の樹脂の含有量の下限は特に限定されず、 0 重量部以上であって良い。

#### 【 0 0 4 6 】

前記フィルム原料又は前記二軸延伸フィルムは、該フィルムを 80 以上で保存した時にブリードアウトする添加剤を含有しないことが好ましい。国際公開第 2015 / 052876 号にてペントエリスリトールを添加したサンプルが 23 、湿度 50 % 以下にて 1 ヶ月保存後、ブリードアウトしないことが判明しているが、 80 以上の保存条件下ではブリードアウトする可能性がある。そのため、前記フィルム原料又は前記二軸延伸フィルムは、ペントエリスリトールを含有しないことが好ましい。また、ペントエリスリトール等の結晶核剤を含有しなくとも、後述する製造方法を採用することによって、生産性良く二軸延伸フィルムを製造することができる。

30

#### 【 0 0 4 7 】

前記フィルム原料又は前記二軸延伸フィルムは、発明の効果を阻害しない範囲で、ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート ) 系樹脂と共に使用可能な添加剤を含んでもよい。そのような添加剤としては顔料、染料などの着色剤、活性炭、ゼオライト等の臭気吸収剤、バニリン、デキストリン等の香料、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。

40

#### 【 0 0 4 8 】

次に、一実施形態に係る二軸延伸フィルムの製造方法について説明する。

一実施形態に係る二軸延伸フィルムの製造方法は、前記ポリ ( 3 - ヒドロキシブチレート ) 系樹脂を含むフィルム原料を押出機で溶融した後、フィルム状に成形する工程、及び、成形したフィルムを、 M D 方向及び T D 方向それぞれに、延伸倍率 1.1 倍以上で、連続的に引き延ばすことにより、二軸延伸フィルムを得る工程を含む。

#### 【 0 0 4 9 】

50

一般に、前記 M D 方向は、機械方向、流れ方向、又は長尺方向とも呼ばれ、前記 T D 方向は、M D 方向に対して垂直の方向であり、垂直方向、又は幅方向とも呼ばれる。

【 0 0 5 0 】

前記フィルム状への成形は、溶融したフィルム原料を 2 本以上のロールで挟み込むこと、即ちカレンダー法により実施してもよいし、溶融したフィルム原料を丸型ダイからチューブ状に押し出し内部に空気を入れて膨らませること、即ちインフレーション成形法により実施してもよいし、また、溶融したフィルム原料を T ダイから押出すこと、即ち押出成形法により実施してもよい。厚みが均一なフィルムを製造するためには、押出成形法が好ましい。

【 0 0 5 1 】

フィルム状に成形した後、該フィルムを搬送しながら冷却ロールで冷却する工程を実施することが好ましい。この冷却工程を実施することにより、延伸工程を実施する前に、前記ポリ (3 - ヒドロキシブチレート) 系樹脂の一部の結晶化を進行させることができる。当該冷却工程は、1 本以上の冷却ロール上でフィルムを冷却する工程であってもよいし、または、2 本の冷却ロールでフィルムを挟み込むことにより冷却する工程であってもよい。尚、当該冷却ロール工程は、フィルムに圧力をかけてロール圧延を実施する工程ではない。

10

【 0 0 5 2 】

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、冷却ロール表面で充分に結晶固化せず冷却ロールに粘着しやすい傾向がある。そこで、前記冷却ロールの温調は、ポリ (3 - ヒドロキシブチレート) 系樹脂の結晶化をある程度進行させ、冷却ロールへの粘着を回避する目的で、40 ~ 100 であることが好ましい。

20

【 0 0 5 3 】

その後、フィルムを M D 方向に連続的に引き延ばし、かつ、T D 方向に連続的に引き延ばすことで二軸延伸フィルムを得ることができる。本願において、フィルムを引き延ばすとは、フィルムを特定の面方向に引っ張ることを指す。2 本のロールでフィルムを挟み込むロール圧延など、フィルムの厚み方向に圧力を加えて延伸することは除外される。M D 方向での引き延ばしと T D 方向での引き延ばしは、連続的に順次行ってもよいし、同時に行ってもよい。連続的に順次行う場合、その順序は限定されない。

30

【 0 0 5 4 】

M D 方向での引き延ばしは、特に限定されないが、例えば、ロール縦延伸機を用いて、フィルムを搬送する複数のロール間で、ロールの回転速度に差を付けることによって実施することができる。この時、所望の延伸温度にフィルムを温調する手段として、回転速度の遅いロールを延伸温度に温調しフィルム温調をする方式、ロール間に I R ヒーターなど補助加熱手段を用いて延伸温度にフィルムを温調する方式、ロール間にオーブンを設け、延伸温度に温調したオーブン内にてフィルムを温調する方式、などがある。

【 0 0 5 5 】

T D 方向での引き延ばしは、特に限定されないが、例えば、クリップ式テンター等の横延伸機を用いてフィルムの幅方向両端をクランプして T D 方向に引っ張ることで実施することができる。テンター式横延伸機については、所望の延伸温度に温調したオーブン内にてフィルムを温調することができる。

40

【 0 0 5 6 】

前記延伸工程での延伸倍率は 1.1 倍以上が好ましく、1.2 倍以上がより好ましく、1.3 倍以上がさらに好ましく、1.4 倍以上が特に好ましい。延伸倍率の上限は特に限定されないが、3.0 倍以下が好ましい。

【 0 0 5 7 】

前記成形工程から前記延伸工程までを、連続プロセスで実施することが好ましい。ここで、連続プロセスとは、前記フィルム状に成形する工程を行った後、特許文献 1 に記載のように長時間を要する結晶化工程 (具体的には、氷水に入れて急冷した後、40 で 12 時

50

間アニールを行う工程)を実施せずに、前記延伸工程を実施することを指す。但し、前記連続プロセスとは、成形工程と延伸工程を順次実施する場合の他、成形工程、冷却ロールを用いた冷却工程、延伸工程をこの順序で順次実施する場合も含む。

【0058】

好適な実施形態では、前記延伸工程に付する前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂は完全に結晶化しているものではない。しかし、一部の結晶は溶融せずにフィルム中に残存しており、樹脂の結晶と溶融物が混在している。このようなフィルムに対して前記延伸工程を実施することによって、二軸延伸が容易になり、フィルムがより延伸されやすい利点が得られる。それと共に、生産性を低下させ得る特許文献1に記載の結晶化工程(アニール工程)を実施しないにも関わらず、延伸工程中及びその後に、残存した結晶が起点となって、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂全体の結晶化が進行しやすくなる。

10

【0059】

以上の観点から、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂を含むフィルム原料を押出機で溶融してから前記二軸延伸フィルムを得るまで、前記フィルム原料及び前記フィルムの温度が、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )より10低い温度以上であって、かつ175以下である範囲内に收まるように製造条件を設定することが好ましい。該温度が175を超えると、該製造過程でポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂中の結晶を残存させることができず、結果、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂全体の結晶化が進行しにくくなり、二軸延伸フィルムの生産性が低下する場合がある。また、前記温度が、前記ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )より10低い温度未満であると、フィルム状への成形や所定倍率の延伸を十分に実施できなくなる恐れがある。前記温度は40以上170以下がより好ましく、60以上165以下がさらに好ましい。

20

【0060】

製造される二軸延伸フィルムの厚みは、特に限定されず、当業者が適宜設定することができるが、該フィルムの均一な肉厚、外観、強度、軽量性等の観点から、10~200 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、15~150 $\mu\text{m}$ がより好ましく、20~100 $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0061】

前記二軸延伸フィルムは、薄くても高強度のため、ヒートシール性フィルム、ツイストフィルム、その他の包装用フィルムとして好適に用いることができる。

30

【実施例】

【0062】

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。

【0063】

実施例及び比較例においては、以下の原料を使用した。

(ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂)

A-1: P3HB3HH(平均含有比率3HB/3HH=97.2/2.8(モル%/モル%)、重量平均分子量は66万g/mol、ガラス転移温度は6)

40

国際公開第2019/142845号の実施例2に記載の方法に準じて製造した。

A-2: X131A(カネカ生分解性ポリマーPHBH(登録商標))(平均含有比率3HB/3HH=94/6(モル%/モル%)、重量平均分子量は60万g/mol、ガラス転移温度は6)

A-3: P3HB3HH(平均含有比率3HB/3HH=71.8/28.2(モル%/モル%)、重量平均分子量は66万g/mol、ガラス転移温度は1)

国際公開第2019/142845号の実施例9に記載の方法に準じて製造した。

【0064】

(フィルムの厚みの評価)

フィルムのTD方向に沿って10cmおきに10箇所で、ノギスを用いて厚みを測定し、

50

10箇所の厚みの算術平均値を算出してフィルムの厚みとした。

【0065】

(ガラス転移温度の測定法)

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

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

10

【0066】

[ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂ペレットP-1の製造]

A-1 8重量部、A-2 80重量部、A-3 12重量部、さらに滑剤としてベヘン酸アミド(日本精化社製:BNT-22H)0.5重量部をドライブレンドした。得られた樹脂材料を、シリンダー温度及びダイ温度を150に設定した26mmの同方向二軸押出機に投入して押し出し、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P-1を得た。該樹脂ペレットP-1のガラス転移温度は5であった。

20

【0067】

[ポリ(3-ヒドロキシブチレート)系樹脂ペレットP-2の製造]

A-1 36重量部、A-3 54重量部、有機過酸化物としてt-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート(日油社製、パーブチルI)0.15重量部、及び、滑剤としてベヘン酸アミド(日本精化社製:BNT-22H)0.5重量部をドライブレンドした。得られた樹脂材料を、シリンダー温度及びダイ温度を150に設定した26mmの同方向二軸押出機に投入し、さらにA-2 10重量部を該押出機にサイドフィーダーにて投入して押し出し、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P-2を得た。該樹脂ペレットP-2のガラス転移温度は3であった。

30

【0068】

<実施例1>

幅1400mmのTダイを接続した65mm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に設定した。

当該単軸押出機に前記樹脂ペレットP-1を投入してTダイにてフィルム状に押し出し、成形したフィルムを、設定温度50の冷却ロールにて冷却後、引き取りロールにて引き取り、連続的に、ロール縦延伸機にて延伸温度100で、縦(MD)方向に延伸倍率が1.5倍になるように延伸した後、更に、連続的に、クリップ式テンター横延伸機にて延伸温度100で、横(TD)方向に延伸倍率が1.5倍になるように延伸した。二軸延伸後のフィルムを50に冷却し、幅方向端部をスリットすることで、幅1500mm、厚み30μmの二軸延伸フィルムを得た。尚、以上のプロセスは連続的に実施した。

40

【0069】

<実施例2>

樹脂ペレットにP-2を用いたこと、縦延伸時の延伸温度を90、横延伸時の延伸温度を90とした以外は実施例1と同様にプロセスは連続的に実施して、幅1500mm、厚み30μmの二軸延伸フィルムを得た。

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I テーマコード(参考)  
C 0 8 K 3/013(2018.01) C 0 8 K 3/013  
C 0 8 K 5/00 (2006.01) C 0 8 K 5/00  
B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 L 7:00

F ターム(参考) AB19 AG01 AR06 KA01 KA17 KK64 KL84 KM16 KW21  
4F210 AA24 AB11 AB16 AB18 AB19 AG01 AR06 AR12 AR20 QA02  
QA03 QC06 QG01 QG18  
4J002 CF181 DA036 DE016 DE216 DF016 DG046 DJ006 FD016 FD140 GG00  
4J200 AA18 BA15 CA01 DA17 EA22