

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4430503号
(P4430503)

(45) 発行日 平成22年3月10日(2010.3.10)

(24) 登録日 平成21年12月25日(2009.12.25)

(51) Int.Cl. F 1
B 3 2 B 27/36 (2006.01) B 3 2 B 27/36

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-286565 (P2004-286565)	(73) 特許権者	000206473 大倉工業株式会社 香川県丸亀市中津町 1 5 1 5 番地
(22) 出願日	平成16年9月30日 (2004. 9. 30)	(72) 発明者	河野 吉紀 香川県丸亀市中津町 1 5 1 5 番地 大倉工業株式会社内
(65) 公開番号	特開2006-15720 (P2006-15720A)	(72) 発明者	阪内 邦夫 香川県丸亀市中津町 1 5 1 5 番地 大倉工業株式会社内
(43) 公開日	平成18年1月19日 (2006. 1. 19)	(72) 発明者	松田 禎雄 香川県丸亀市中津町 1 5 1 5 番地 大倉工業株式会社内
審査請求日	平成19年8月21日 (2007. 8. 21)	(72) 発明者	中北 浩隆 香川県丸亀市中津町 1 5 1 5 番地 大倉工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2004-163096 (P2004-163096)		
(32) 優先日	平成16年6月1日 (2004. 6. 1)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性二軸延伸フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ乳酸系重合体 (A) からなる両外層と、脂肪族 - 芳香族共重合ポリエステル系樹脂 (B) からなる中間層を有する二軸延伸積層フィルムであって、
全層におけるポリ乳酸系重合体 (A) と脂肪族 芳香族共重合ポリエステル系樹脂 (B) の合計量が 1 0 0 重量%であって、ポリ乳酸系重合体 (A) の割合が 1 5 ~ 5 5 重量%、脂肪族 芳香族共重合ポリエステル系樹脂 (B) が 4 5 ~ 8 5 重量%であり、グリセリン中での縦方向及び横方向の収縮率が 9 0 で 3 0 % 以上、 1 1 0 で 5 0 % 以上であることを特徴とする生分解性二軸延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、生分解性を有する熱収縮性ポリエステル系二軸延伸フィルムに関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

従来から包装分野において多量の熱収縮性フィルムが収縮包装に使用されている。熱収縮性フィルムに用いられる合成樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂やポリエチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂などが挙げられる。しかしながら、これらの合成樹脂からなる熱収縮性フィルムは、包装材としての用を終えた後に自然環境中に投棄

されると、その化学的安定性のため分解されることなく、自然環境に長期にわたって残留し環境汚染の一因になっている。また、最近ではゴミ減量化の観点から生ゴミのコンポスト化が推進されており、熱収縮フィルムによる収縮包装は食品容器の包装にも頻繁に利用されている。しかしながら、包装された食品容器を取り出すために破り取ったフィルムの厚みが薄く生ゴミに混入した場合、分別は困難であり、生ゴミのコンポスト化の妨げになっている。

【0003】

このような状況のなか、ポリ乳酸系重合体やラクトン類を開環重合したり、ジカルボン酸とジオールを重縮合して得られる生分解性を有する脂肪族系ポリエステル樹脂から熱収縮性フィルムを得る試みが行われている。

10

適切な結晶性を有するポリ乳酸系重合体を使用することにより、延伸加工性、収縮性及び透明性に優れた熱収縮性フィルムを得ることが可能であるが、フィルムに柔軟性がなく脆く裂けやすいという問題があった。ポリ乳酸系重合体に可塑剤を添加することによって、フィルムに柔軟性を付与することは可能であるが、ブリードアウトした可塑剤によって包装した商品が汚染されるという問題があった。

一方、ラクトン類を開環重合したり、ジカルボン酸とジオールを重縮合して得られる脂肪族系ポリエステル樹脂は、ポリ乳酸系重合体と比較して柔軟性はあるものの、延伸性及び透明性が劣るという問題があった。

【0004】

20

そこで、特許文献1には、L-乳酸とD-乳酸の組成比が94：6～79：21であるポリ乳酸(a)からなる両外層を有し、主として脂肪族多価アルコールと脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体から合成された脂肪族ポリエステル(b)、あるいは上記ポリ乳酸(a)と脂肪族ポリエステル(b)の混合物(c)、からなる層を少なくとも一層有し、全層におけるポリ乳酸(a)と脂肪族ポリエステル(b)の重量割合が、(a)：(b) = 30：70～75：25である多層フィルムを、少なくとも一方向に延伸することによって得られる生分解性熱収縮積層フィルムが記載されている。この構成によって得られる生分解性熱収縮積層フィルムは透明性やヒートシール性にも優れたものであるが、フィルムの柔軟性は未だ十分とは言えず収縮包装した際にフィルムのコーナー部分が十分に収縮しないで突起状になった所謂、角が硬く残ることとなり美しい包装体を得られないという問題があった。さらに、延伸加工が可能な条件範囲が狭く、低温収縮性も劣るため角が大きく残り、角を小さく収縮させようとすると高温でフィルムの収縮を行わなければならないフィルムが溶融して白化してしまうという問題もあった。

30

【特許文献1】特開2001-47583号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明はこのような状況に鑑みなされたもので、延伸加工性及び低温収縮性に優れ、更に商品を収縮包装した際の包装仕上がりなど収縮包装適性に優れた生分解性ポリエステル系二軸延伸フィルムを提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本願発明者らは鋭意検討を行った結果、ポリ乳酸系重合体(A)からなる両外層と、脂肪族-芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)からなる中間層を設けることによって、上記課題が解決された生分解性二軸延伸フィルムが得られることを見出し本発明に至った。

即ち本発明は、

ポリ乳酸系重合体(A)からなる両外層と、脂肪族-芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)からなる中間層を有する二軸延伸積層フィルムであって、

全層におけるポリ乳酸系重合体(A)と脂肪族-芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)

50

の合計量が100重量%であって、ポリ乳酸系重合体(A)の割合が15~55重量%、脂肪族芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)が45~85重量%であり、グリセリン中での縦方向及び横方向の収縮率が90で30%以上、110で50%以上であることを特徴とする生分解性二軸延伸フィルムが提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明の生分解性二軸延伸フィルムは延伸性が優れているのみならず、低温収縮性や柔軟性に優れているので収縮包装に使用すれば、広い包装条件範囲で美しい包装体を得ることが可能となるという効果がある。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の内容を詳細に説明する。

本発明にはL-乳酸またはD-乳酸の単独重合体や共重合体、または単独重合体の混合物であるポリ乳酸系重合体(A)が使用される。例えば、構造単位がL-乳酸であるポリL-乳酸や、構造単位がD-乳酸であるポリD-乳酸、L-乳酸とD-乳酸の共重合体であるポリLD-乳酸などが挙げられる。

【0009】

また、前記ポリ乳酸系重合体(A)は、重縮合法や開環重合法などの従来公知の方法で製造されたものを使用することができる。例えば、L-乳酸やD-乳酸またはこれらの混合物を直接脱水重縮合することで任意の組成を持つポリ乳酸系重合体(A)が得られる。また、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤なども用いながら、所定の触媒存在下で開環重合して任意の組成を持つポリ乳酸系重合体(A)を得られる。上記ラクチドには、L-乳酸の二量体であるL-ラクチド、D-乳酸の二量体であるD-ラクチド、L-乳酸とD-乳酸の二量体であるLD-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合することにより任意の組成、すなわち様々な結晶性を有する重合体を得ることができる。

20

ポリLD-乳酸は、L-乳酸またはD-乳酸の主構造を構成するいずれか一方の構造単位が90%以上占めるものが、好適な延伸加工性や熱収縮性を発現するための結晶性を有しているので好ましい。L-乳酸またはD-乳酸の主構造を構成するいずれか一方の構造単位が90%未満では、結晶性が低いために耐熱性が劣り熱収縮する際に包装体に熱が余分に加わった場合、フィルムが溶融して白化するため好ましくない。

30

【0010】

一方、本発明に用いられる脂肪族芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)としては、ジカルボン酸成分として脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸、ジオール成分として脂肪族ジオールを重縮合して得られる脂肪族芳香族共重合ポリエステル系樹脂が挙げられる。例えば、脂肪族ジカルボン酸としてアジピン酸、芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸、脂肪族ジオールとして1,4-ブタンジオールを重縮合して得られる脂肪族芳香族共重合ポリエステル系樹脂が好適に利用される。さらに、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸の割合が30~60mol%であるものがより好適に利用される。テレフタル酸の割合が60mol%より多いと柔軟性及び生分解性が低下し、一方、30mol%未満だと製膜性が低下するために好ましくない。

40

上記のような樹脂としては、BASF社から市販されている「エコフレックス」(商品名)などを例示することができる。

【0011】

本発明の生分解性二軸延伸フィルムは、両外層にポリ乳酸系重合体(A)からなる層と、脂肪族芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)からなる中間層を有している。ポリ乳酸系重合体(A)を両外層に使用することで、透明性及び光沢に優れた生分解性二軸延伸フィルムが得られる。脂肪族芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)を両外層に、ポリ

50

乳酸系重合体(A)が中間層に設けられた構成にした場合、透明性及び光沢が悪化するの
で好ましくない。本発明の二軸延伸フィルムは、商品の収縮包装に用いられ、商品が埃な
どによって汚染されるのを防止すると共に、収縮包装を行うことによってディスプレイ効
果を高める目的もあり、透明性及び光沢が劣るフィルムでは、ディスプレイ効果が得られ
ない。

【0012】

本発明の生分解性二軸延伸フィルムに使用されるポリ乳酸系重合体(A)の割合が15
~55重量%、脂肪族芳香族共重合ポリエステル(B)が45~85重量%である。た
だし、ポリ乳酸系重合体(A)と脂肪族芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)の合計
量は100重量%である。

10

脂肪族芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)の割合が45重量%未満であれば得ら
れたフィルムのヤング率が1600MPa以上になり柔軟性が低下し、収縮包装を行った
際に収縮しきらないで残った角の部分がより硬くなるので好ましくない。一方、ポリ乳
酸系重合体(A)の割合が15%未満だとフィルムの柔軟性は増すものの滑り性が悪化し製
膜時のハンドリングが悪く、生産性が著しく低下するため好ましくない。

【0013】

本発明の生分解性二軸延伸フィルムは、ポリ乳酸系重合体(A)からなる両外層と、脂
肪族芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)からなる中間層を有し、全層におけるポリ
乳酸系重合体(A)と脂肪族芳香族共重合ポリエステル系樹脂(B)の合計量が100
重量%であって、ポリ乳酸系重合体(A)の割合が15~55重量%、脂肪族芳香族共
重合ポリエステル系樹脂(B)が45~85重量%であれば層構成は特に限定されない。
例えば、(A)/(B)/(A)の三層構成でも良いし、(A)/(B)/(A)/(B)
)/(A)の様な五層構成でも良い。

20

【0014】

また、本発明の生分解性二軸延伸フィルムは、グリセリン中での縦方向及び横方向の収
縮率が90で30%以上、110で50%以上である。

90グリセリン中での収縮率が30%以上、つまり低温収縮性に優れていれば、収縮
包装の際のフィルム収縮温度の設定を低く、加熱時間も短く設定できるので、熱によっ
て変質しやすい被包装物の包装に好適に利用される。110グリセリン中での収縮率は
そのフィルムの最終収縮率に近い値を示しており、この値が50%未満だと収縮包装した際
にフィルムのコーナー部分が十分に収縮しないで硬い突起状になった所謂、角が発生し
たり、被包装体と接する部分が十分に収縮しきらないでシワが発生したりして美しい包装体
が得られない。

30

【0015】

本発明の生分解性二軸延伸フィルムの厚みは、5~300μmであることが好ましい。
軟包装の用途に使用する場合には、10~50μmであることがより好ましい。

【0016】

なお、本発明の生分解性二軸延伸フィルムには、本発明の目的を損なわない範囲におい
て、酸化防止剤や紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、粘着性付与剤、
防曇剤、耐電防止剤、各種充填剤などの従来公知の添加剤を配合しても良い。

40

【0017】

本発明の生分解性二軸延伸フィルムは、従来公知の方法によって製造される。例えば、
サーキュラーダイを備えた複数の押出機から各々の樹脂を押し出して得られたチューブ状
の未延伸フィルムを同時二軸延伸することによって製造することができる。また、T型ダ
イスを備えた複数の押出機から各々の樹脂を押し出して得られたフラットな未延伸フィ
ルムをテンター延伸機によって同時二軸延伸、或いは逐次二軸延伸することによっても製造
することができる。

【実施例】

【0018】

50

以下、実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下に記載される事項によって限定されるものではない。なお、本発明における評価方法は以下の通りである。

【0019】

[熱収縮性]

フィルムを裁断して、MD（長手方向）、TD（横方向）ともに100mmの正方形の試験片を作成する。この試験片を90℃、110℃に設定したグリセリン中に30秒間浸漬した後、試験片のMDおよびTDの寸法（L）を測定して下記の式を用いて収縮率を算出する。

10

収縮率（％）＝ $100 \times (100 - L) / 100$ [L：所定温度に設定されたグリセリン中に30秒間浸漬した後の試験片の長さ（mm）]

[透明性（ヘーズ）]

ASTM D 1003に準拠して、株式会社村上色彩技術研究所製HM-150にて測定する。

[光沢（グロス）]

ASTM D 2457に準拠して、株式会社村上色彩技術研究所製GM-26PROにて測定する。

[ヤング率]

ASTM D 882に準拠して、引張速度50mm/minで測定する。

20

[製膜性]

生分解性二軸延伸フィルムを製造する際の延伸加工性及び生産性を、下記の判断基準に基づき総合的に評価した。

○：良好

×：不良

[包装仕上り]

各種フィルムで包装した直径11cm、高さ5cmの円柱状の粘着テープを、130℃に設定した熱風トンネルで5秒間加熱収縮した後の包装仕上がりを、角の大きさ及び硬さについて下記の判断基準に基づき官能的に評価した。

30

○：良好

△：やや不良

×：不良

【0020】

実施例及び比較例には以下の樹脂を使用した。

<ポリ乳酸系重合体>

L-乳酸：96％、D-乳酸：4％からなるポリ乳酸（三井化学社製、商品名：レイシアH440、密度： 1.25 g/cm^3 ）・・・以下PLAと略称する。

<脂肪族-芳香族ポリエステル系樹脂>

40

1,4-ブタンジオールとアジピン酸、テレフタル酸の共重合体であるポリブチレンアジペートテレフタレート共重合体（BASF社製、商品名：エコフレックスFBX701、密度： 1.26 g/cm^3 ）・・・以下PBATと略称する。

<脂肪族ポリエステル系樹脂>

1,4-ブタンジオールとアジピン酸、コハク酸の共重合体であるポリブチレンサクシネートアジペート共重合体（昭和高分子社製、商品名：ピオノーレ#3001、密度： 1.26 g/cm^3 ）・・・以下PBSAと略称する。

【0021】

[実施例1～3]

50

エルカ酸アミド（滑剤）200ppmを含有するPLAを両外層にし、PBATを中間層とした。三台の押出機及び下向きサーキュラーダイを備えた多層チューブラー延伸機に上記組成物を供給し、押出し後、直ちに20℃の水で冷却し、チューブ状の三層未延伸フィルムを得た。次いで、該未延伸フィルムを余熱炉で80℃に加熱した後、同じく80℃に保たれた延伸炉で縦横いずれも4.0倍の倍率で同時二軸延伸を行い17μmのフィルムを得た。こうして得られた延伸フィルムは表1に示した通りである。また、得られた生分解性二軸延伸フィルムの性能評価結果も併せて表1に示す。

【0022】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
層構成比（外層/中間層/外層）（%）		10/80/10	15/70/15	25/50/25
樹脂構成比（重量%）	PLA(両外層)	20	30	50
	PBAT(中間層)	80	70	50
ヘーズ（%）		0.8	1.0	0.7
グロス（%）		131	128	133
ヤング率（MPa）		900/1010	1050/1100	1500/1550
収縮率（%）	90℃	43/49	46/53	36/38
	110℃	60/65	60/66	61/69
製膜性		○	○	○
包装仕上り （角の状態）	大きさ	○	○	○
	硬さ	○	○	○

※ヤング率、収縮率：MD/TD

【0023】

[比較例1、2]

PLAとPBATの割合が異なる以外は、実施例と同様にして延伸フィルムを得た。

[比較例3]

中間層をPBSAとした以外は実施例3と同様にして延伸フィルムを得た。

[比較例4]

PBATを両外層、エルカ酸アミド（滑剤）200ppmを含有するPLAを中間層とした以外は実施例2と同様にして延伸フィルムを得た。

得られた延伸フィルムについて、実施例と同様にして性能評価を行い、その結果を表2に示す。

【0024】

10

20

30

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
層構成比 (外層/中間層/外層) (%)		5/90/5	30/40/30	15/70/15	35/30/35
両外層樹脂		PLA	PLA	PLA	PBAT
樹脂構成比 (重量%)	PLA	10	60	30	30
	PBAT	90	40	0	70
	PBSA	0	0	70	0
ヘーズ (%)		1.2	0.8	1.1	14.5
グロス (%)		125	131	130	70
ヤング率 (MPa)		710/800	1960/2080	1700/1690	1100/1150
収縮率 (%)	90°C	42/46	43/48	39/40	43/49
	110°C	45/55	59/67	69/69	62/64
製膜性		×	○	○	×
包装仕上り (角の状態)	大きさ	評価せず	△	△	評価せず
	硬さ	評価せず	×	△	評価せず

※ヤング率、収縮率：MD/TD

10

20

【0025】

実施例 1 ~ 3 では、透明性、光沢、柔軟性、収縮特性、製膜性、収縮包装の包装仕上がりに優れた生分解性二軸延伸フィルムが得られたが、比較例 1 では、製膜性に劣ったもの、比較例 2 及び 3 では、柔軟性と包装仕上がりに劣ったもの、比較例 4 では、透明性、光沢、製膜性に劣ったものしか得られなかった。

【0026】

なお、以上の実施例、比較例においては得られたサンプルの透明性、光沢、熱収縮性、製膜性、包装仕上がりに着目し、生分解性及びヒートシール性についてはあえて言及しなかったが、本発明において用いられる 2 種の合成樹脂の特性上、生分解性二軸延伸フィルムが完全な生分解性及びヒートシール性を有することは自明である。

30

【産業上の利用可能性】

【0027】

本発明の生分解性二軸延伸フィルムは延伸性や低温収縮性が優れているのみならず、ポリ乳酸系重合体からなるフィルムの欠点である硬さや脆さがなく、柔軟性に優れているので収縮包装に使用すれば、収縮包装した際にフィルムのコーナー部分が十分に収縮しないで硬い突起状になった所謂、角や、空気抜きのためのピンホールからフィルム破れが発生することなく、広い包装条件範囲で美しい包装体を得ることが可能となる。

フロントページの続き

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開2002-234117(JP,A)
特開平08-039744(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B1/00-43/00