

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4836194号
(P4836194)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int.Cl.		F I			
CO8J	5/18	(2006.01)	CO8J	5/18	CFD
CO8L	67/04	(2006.01)	CO8L	67/04	ZBP
CO8L	67/02	(2006.01)	CO8L	67/02	
B32B	27/36	(2006.01)	B32B	27/36	
CO8L	101/16	(2006.01)	CO8L	101/16	

請求項の数 16 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-511697 (P2006-511697)	(73) 特許権者	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(86) (22) 出願日	平成17年3月30日(2005.3.30)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/006011	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
(87) 国際公開番号	W02005/095499	(72) 発明者	板田 光善 三重県鈴鹿市三日市南2-12-5
(87) 国際公開日	平成17年10月13日(2005.10.13)	(72) 発明者	鋤柄 正幸 三重県鈴鹿市郡山町2077-3
審査請求日	平成20年3月27日(2008.3.27)	審査官	岡▲崎▼ 忠
(31) 優先権主張番号	特願2004-109852 (P2004-109852)		
(32) 優先日	平成16年4月2日(2004.4.2)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性の改善された透明な生分解性樹脂延伸フィルム及び樹脂製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

乳酸単位を50重量%以上有するポリ乳酸系樹脂(A)、及び、コハク酸単位及びエチレングリコール単位を50重量%以上有する融点T_m(JIS-K7121に準拠)が200以下のポリエチレンサクシネート系樹脂(B)との組成物(C)からなるフィルムにおいて、下記式(1)、(2)、(5)を全て満足し、かつ組成物(C)を溶融押出して製膜する際に、最終的なフィルムの厚みが押し口金(ダイリップ)間隔に対して1/200倍以上1/40倍以下の範囲の厚みになる様に、少なくとも1軸方向に延伸することによって得られたことを特徴とする生分解性樹脂延伸フィルム。

$$(1) O_H = [(100 \times O_A \times O_B) / (O_A \times X_B + O_B \times X_A)]$$

$$(2) O_C < O_H$$

$$(5) H a z e \leq 40$$

但し、ポリ乳酸系樹脂(A)とポリエチレンサクシネート系樹脂(B)の合計重量を100とした場合の重量比率(単位%)をそれぞれX_A, X_Bとした。又、H a z e(曇り度)の単位は%(ASTM-D1003-95に準拠)、O_Aはポリ乳酸系樹脂(A)の酸素透過率、O_Bは脂肪族ポリエステル(B)、O_Cは組成物(C)の酸素透過率(実測値)、O_HはO_AとO_Bの調和平均(計算値)(単位(cc×μm)/(m²・day・atm)、ASTM D3985に準拠、23 相対湿度65%雰囲気下で測定)である。

【請求項2】

乳酸単位を50重量%以上有するポリ乳酸系樹脂(A)、及び、コハク酸単位及びエチ

レングリコール単位を50重量%以上有する融点 T_m (JIS-K7121に準拠)が200以下のポリエチレンサクシネート系樹脂(B)との組成物(C)からなるフィルムにおいて、下記式(3)~(5)を全て満足することを特徴とする生分解性樹脂延伸フィルム。

$$(3) 90 > X_A > 25、且つ、10 < X_B < 75$$

$$(4) O_C < 5000$$

$$(5) Haze < 40$$

但し、ポリ乳酸系樹脂(A)とポリエチレンサクシネート系樹脂(B)の合計重量を100とした場合の重量比率(単位%)をそれぞれ X_A 、 X_B とした。又、Haze(曇り度)の単位は%(ASTM-D1003-95に準拠)、 O_C は組成物(C)の酸素透過率(実測値)、(単位(cc \times μ m)/(m²·day·atm)、ASTM D3985に準拠、23 相対湿度65%雰囲気下で測定)である。

【請求項3】

下記式(6)、(7)を全て満足することを特徴とする請求項1又は2記載の生分解性樹脂延伸フィルム。

$$(6) 10000 > O_A > 25000$$

$$(7) 100 > O_B > 5000$$

但し、 O_A はポリ乳酸系樹脂(A)、 O_B はポリエチレンサクシネート系樹脂(B)の酸素透過率(単位(cc \times μ m)/(m²·day·atm)、ASTM D3985に準拠、23 相対湿度65%雰囲気下で測定)である。

【請求項4】

請求項1又は2に記載の生分解性樹脂延伸フィルムを少なくとも1層含むフィルムからなることを特徴とする生分解性樹脂製品。

【請求項5】

融点 T_m (JIS-K7121に準拠)が200以下の脂肪族ポリエステル系樹脂を50重量%以上有する層を少なくとも1層含むフィルムからなることを特徴とする請求項4に記載の生分解性樹脂製品。

【請求項6】

ASTM D3985に準拠して、23、相対湿度65%の雰囲気下で測定した酸素透過度が250cc/(m²·day·atm)以下であり、JIS Z1707に準拠して測定したシール強度がフィルムの長手方向(MD方向)、幅方向(TD方向)共に15N/15mm以上であるフィルムからなることを特徴とする請求項4に記載の生分解性樹脂製品。

【請求項7】

ASTM D3985に準拠して、23、相対湿度65%の雰囲気下で測定した酸素透過度が200cc/(m²·day·atm)以下であり、フィルム厚みが10~200 μ mの範囲内であるフィルムからなることを特徴とする請求項4に記載の生分解性樹脂製品。

【請求項8】

ASTM D882に準拠して測定した引張強度がフィルムのMD方向、TD方向共に25MPa以上であるフィルムからなることを特徴とする請求項4に記載の生分解性樹脂製品。

【請求項9】

濁度計(ASTM-D1003-95)で測定したHazeが40%以下であるフィルムからなることを特徴とする請求項4に記載の生分解性樹脂製品。

【請求項10】

多層フィルムであって、熱可塑性生分解性樹脂からなるシール層が多層フィルムの少なくとも一表面を形成していることを特徴とする請求項4に記載の生分解性樹脂製品。

【請求項11】

インフレーション法によって製膜されたフィルムからなることを特徴とする請求項4に

10

20

30

40

50

記載の生分解性樹脂製品。

【請求項 1 2】

包装用フィルムであることを特徴とする請求項 4 ~ 1 1 のいずれかに記載の生分解性樹脂製品。

【請求項 1 3】

袋であることを特徴とする請求項 4 ~ 1 1 のいずれかに記載の生分解性樹脂製品

【請求項 1 4】

ラミネート材料であることを特徴とする請求項 4 ~ 1 1 のいずれかに記載の生分解性樹脂製品。

【請求項 1 5】

オストミーバッグであることを特徴とする請求項 4 ~ 1 1 のいずれかに記載の生分解性樹脂製品。

【請求項 1 6】

エアバッグ緩衝材であることを特徴とする請求項 4 ~ 1 1 のいずれかに記載の生分解性樹脂製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱シール性の生分解性樹脂との溶融混練や共押出が容易で、ガスバリア性が改善された透明な生分解性樹脂延伸フィルム、及び、それを用いた包装用フィルムや袋、ラミネート材料、オストミーバッグ等の樹脂製品、特に、生分解性を有し、優れた耐圧縮クリープ性と耐圧強度を有する透明性の高いエアバッグ緩衝材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

合成高分子化合物はその優れた特性からプラスチックとして広範囲に使用されるようになったが、その使用量の増加と共に廃棄物量も増大しており、この廃棄プラスチックをどのように処理するかが大きな社会問題になっている。焼却処理すると発熱量が大きいため焼却炉を傷めやすいこと、有害物質を生成するおそれがあること等の問題点があり、埋め立て処理すると腐らないために、いつまでも環境中に残留するという問題点もある。更に、分別、回収、再生のコストを考えるとリサイクルだけでは完全な問題解決は困難である。

【0003】

このような環境問題への関心が高まる中で、環境への負荷を低減して、自然環境を保護するために、廃棄後に自然環境下で分解する生分解性プラスチックが求められるようになってきている。

【0004】

これまでに知られている生分解性プラスチックとしては、澱粉系ポリマー、微生物によって生産された脂肪族ポリエステル系樹脂、化学合成による脂肪族ポリエステル系樹脂、及びそれらの化学構造を一部変性したタイプの樹脂、生分解性の脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂などが知られている。そのうち、ガスバリア性や透明性の良好な素材として、ポリビニルアルコール（PVOH）系樹脂、ポリグリコール酸（PGA）系樹脂等があり、例えば、特許文献1（特開2004-203036号公報）には熱シール性の良好な熱可塑性生分解性樹脂との積層体が開示されているが、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリグリコール酸系樹脂等は、いずれも融点 T_m が200以上と高く加工温度も約230~260程度であることから、熱シール性の良好な熱可塑性生分解性樹脂である脂肪族ポリエステル系樹脂（例えば、ポリブチレンサクシネート系樹脂等）や脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂（例えば、ポリ（ブチレンテレフタレート/アジペート）系樹脂等）等の加工温度（約160~200程度）より高くなるために、これらを共押出や溶融混練等をする場合、熱シール性生分解性樹脂の熱劣化や流れ斑等の問題があり、ガスバリア性と熱シール性を兼ね備えた透明な包装用フィルムや袋等の生分解性樹脂製品の製造が困難であった。

10

20

30

40

50

【0005】

加工温度が約160～200 程度で、熱シール性の良好な熱可塑性生分解性樹脂である脂肪族ポリエステル系樹脂や脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂等と熔融混練可能な生分解性樹脂組成物として、例えば、特許文献2（特開平9-111107号公報）や特許文献3（特表2004-506792号公報）にはポリ乳酸（PLA）系重合体とガラス転移点Tgが0 以下である生分解性脂肪族ポリエステルとからなるポリマーブレンド及びフィルムが開示されており、又、特許文献4（特開2001-114997号公報）の比較例や特許文献5（米国特許5883199号）には、ポリ乳酸系樹脂とポリエチレンサクシネート系樹脂とからなるポリマーブレンド及びフィルムが開示されているが、特定の樹脂の組み合わせと、ダイリップ出口からの延伸倍率（面積倍率）を特定の範囲に延伸することによって、混合前の樹脂単独よりガスバリア性が大きく改善されることは何も開示されておらず、透明性に劣るという問題がある。

10

殊に、特許文献6（特開2000-204142号公報）には、4000（cc×μm）/（m²・day・atm）未満のガスバリア性のあるポリエチレンサクシネート系樹脂を含む成形体が開示されているが、ポリ乳酸系樹脂との混合に関する開示はなく、透明性に劣るという問題がある。

【0006】

一般にガスバリア性と熱シール性を兼ね備えた透明なフィルムによる樹脂製品として、包装用フィルムや袋、ガス透過調節するラミネート材料等が挙げられるが、例えば、医療用材料として、オストミー（人工肛門形成術）及びノまたはウロストミー（人工膀胱形成術）に使用されるバッグまたはポーチが広く使用されている。従来これらのフィルム材料は、概して多層構造中に極めて優れた遮断性を示す塩化ビニリデン系樹脂の層を有し、塩素を含有しているので環境問題が生じることから、特許文献7（特開2000-211075号公報）にはポリビニルアルコール（PVOH）系樹脂と融点Tmが125 の生分解性エステル-アミドコポリマーの生分解性共押出積層フィルムが開示されているが、ポリビニルアルコール系樹脂の成形温度が高い為に生分解性エステル-アミドコポリマーが熱劣化や流れ斑等を起こし、製造が困難な場合があった。

20

【0007】

更に、ガスバリア性と熱シール性を兼ね備えた透明なフィルムからなる樹脂製品として、使用前に場所を取らず保存でき、必要な時に空気等のガスを用いて簡単に膨張できて緩衝性能を発揮でき、しかも使用時に内容物を確認でき、更には使用後に空気を抜く事で減容が可能である、袋状の密閉型バラ状エアバッグ緩衝材、複数のエアバッグが連結された連続式密封型エアバッグ緩衝材、自己シール性の逆止弁つきエアバッグ緩衝材など、封入された気体の圧縮時の反発弾性を利用したフィルムからなるエアバッグ式の緩衝材が近年注目されている。

30

【0008】

特許文献8（実願昭57-104753号公報）にはプラスチック製包装用緩衝体が開示されているが、中空ユニットを連結して成形する事でユニット相互が一体として作用すると共に、少ない原料で得られる安価な緩衝材とすることを目的としているが、緩衝材としての耐圧縮クリープ性、耐圧強度については述べられておらず、素材も生分解性ポリマーについては何も開示されていない。また、特許文献9（特開平4-154570号公報）には、膨張可能でセルフシール型の弁を備えたエアバッグ緩衝材シートに関する開示がある。ヒートシール性があり、非通気性で、可とう性と、ある程度の機械的強度を有する材料として、ナイロンとポリエチレンのラミネートフィルムが開示されているが、生分解性を有するポリマーからなるフィルムで実用上十分な耐圧縮クリープ性と耐圧強度を有するエアバッグ緩衝材は開示されていない。また、特許文献10（特許第2670210号公報）には環状の多角形状に膨張可能なエアバッグ緩衝材が、特許文献11（特許第3149130号公報）には、多数連続したエアバッグの連結方向に沿って開封帯を取り付けたエア緩衝材が開示されているが、生分解性ポリマーを用いたエアバッグ緩衝材は開示されていない。

40

50

【 0 0 0 9 】

つまり、熱シール性の良好な素材である、融点 T_m が200以下の脂肪族ポリエステル系樹脂と溶融混練や共押出が可能で、ガスバリア性及び透明性の改善された生分解性樹脂延伸フィルム、及び、それを用いた包装用フィルムや袋、オストミーバッグ等の樹脂製品、更には、荷重を受けた状態で長時間保持されても中のガスを保持して緩衝性能が持続する耐圧縮クリープ性に優れ、且つ耐圧強度に優れ実用上十分な緩衝性能を長期間持続でき、しかも使用時に内容物を確認できるような透明な生分解性エアバッグ緩衝材は未だ見出されていない。

【特許文献1】特開2004-203036号公報

【特許文献2】特開平9-111107号公報

【特許文献3】特表2004-506792号公報

【特許文献4】特開2001-114997号公報

【特許文献5】米国特許5883199号公報

【特許文献6】特開2000-204142号公報

【特許文献7】特開2000-211075号公報

【特許文献8】実願昭57-104753号公報

【特許文献9】特開平4-154570号公報

【特許文献10】特許第2670210号公報

【特許文献11】特許第3149130号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は、熱シール性の生分解性樹脂との溶融混練や共押出が容易なガスバリア性の改善された透明な生分解性樹脂延伸フィルム、及び、それを用いた包装フィルム、袋、ガス透過調節するラミネート材料、オストミーバッグ等の樹脂製品、特には、生分解性で、優れた耐圧縮クリープ性と耐圧強度を有する透明性の良好なエアバッグ緩衝材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】

【 0 0 1 1 】

生分解性樹脂において、熱シール性の生分解性樹脂との溶融混練や共押出が容易で優れたガスバリア性を有する透明なものは無く、且つ、使用時に耐圧強度を有し内容物の確認ができる樹脂製品（例えば、エアバッグ緩衝材）を得るには、引張強度が高くシール強度も高い透明なフィルムが必要であり、前記課題を解決するにはこれらを全て満たす生分解性樹脂延伸フィルムが必要である。

【 0 0 1 2 】

本発明者等は、前記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、シール強度の良好な低融点の熱可塑性生分解性樹脂と溶融混練可能な、加工温度が230未満の生分解性樹脂において、特定の樹脂の組み合わせと、ダイリップ出口からの延伸倍率を特定の範囲にすることによって、混練前の樹脂単独よりガスバリア性が高度に改善される透明性の良好な生分解性樹脂延伸フィルムを見出した。更には、該延伸フィルムからなる樹脂製品のひとつとして、特定の酸素透過度を有し、且つ荷重を受けた状態で長時間保持されても中のガスを保持して緩衝性能が持続する耐圧縮クリープ性や耐圧強度に優れ、実用上十分なる緩衝性能を長期間持続できる透明性の改善された生分解性樹脂延伸フィルムを用いた生分解性エアバッグ緩衝材を見出し、本発明を完成した。

【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明は下記の通りである。

1) 乳酸単位を50重量%以上有するポリ乳酸系樹脂(A)、及び、コハク酸単位及びエチレングリコール単位を50重量%以上有する融点 T_m (JIS-K7121に準拠)が200以下のポリエチレンサクシネート系樹脂(B)との組成物(C)からなるフィルムにおいて、下記式(1)、(2)、(5)を全て満足し、かつ組成物(C)を溶融

10

20

30

40

50

押出して製膜する際に、最終的なフィルムの厚みが押し出し口金（ダイリップ）間隔に対して $1/200$ 倍以上 $1/40$ 倍以下の範囲の厚みになる様に、少なくとも1軸方向に延伸することによって得られたことを特徴とする生分解性樹脂延伸フィルム。

$$(1) O_H = [(100 \times O_A \times O_B) / (O_A \times X_B + O_B \times X_A)]$$

$$(2) O_C < O_H$$

$$(5) \text{H a z e} = 40$$

但し、ポリ乳酸系樹脂（A）と脂肪族ポリエステル（B）の合計重量を100とした場合の重量比率（単位%）をそれぞれ X_A 、 X_B とした。又、H a z e（曇り度）の単位は%（ASTM - D 1003 - 95に準拠）、 O_A はポリ乳酸系樹脂（A）の酸素透過率、 O_B は脂肪族ポリエステル（B）、 O_C は組成物（C）の酸素透過率（実測値）、 O_H は O_A と O_B の調和平均（計算値）（単位 $(cc \times \mu m) / (m^2 \cdot day \cdot atm)$ ）、ASTM D 3985に準拠、23 相対湿度65%雰囲気下で測定）である。

2) 乳酸単位を50重量%以上有するポリ乳酸系樹脂（A）、及び、コハク酸単位及びエチレングリコール単位を50重量%以上有する融点 T_m （JIS - K 7121に準拠）が200 以下のポリエチレンサクシネート系樹脂（B）との組成物（C）からなるフィルムにおいて、下記式（3）～（5）を全て満足することを特徴とする生分解性樹脂延伸フィルム。

$$(3) 90 > X_A > 25、且つ、10 < X_B < 75$$

$$(4) O_C < 5000$$

$$(5) \text{H a z e} = 40$$

但し、ポリ乳酸系樹脂（A）とポリエチレンサクシネート系樹脂（B）の合計重量を100とした場合の重量比率（単位%）をそれぞれ X_A 、 X_B とした。又、H a z e（曇り度）の単位は%（ASTM - D 1003 - 95に準拠）、 O_C は組成物（C）の酸素透過率（実測値）、（単位 $(cc \times \mu m) / (m^2 \cdot day \cdot atm)$ ）、ASTM D 3985に準拠、23 相対湿度65%雰囲気下で測定）である。

3) 下記式（6）、（7）を全て満足することを特徴とする1)又は2)記載の生分解性樹脂延伸フィルム。

$$(6) 10000 \leq O_A \leq 25000$$

$$(7) 100 \leq O_B \leq 5000$$

但し、 O_A はポリ乳酸系樹脂（A）、 O_B は脂肪族ポリエステル（B）の酸素透過率（単位 $(cc \times \mu m) / (m^2 \cdot day \cdot atm)$ ）、ASTM D 3985に準拠、23 相対湿度65%雰囲気下で測定）である。

4) 1)又は2)に記載の生分解性樹脂延伸フィルムを少なくとも1層含むフィルムからなることを特徴とする生分解性樹脂製品。

5) 融点 T_m （JIS - K 7121に準拠）が200 以下の脂肪族ポリエステル系樹脂を50重量%以上有する層を少なくとも1層含むフィルムからなることを特徴とする4)に記載の生分解性樹脂製品。

6) ASTM D 3985に準拠して、23、相対湿度65%の雰囲気下で測定した酸素透過度が $250 cc / (m^2 \cdot day \cdot atm)$ 以下であり、JIS Z 1707に準拠して測定したシール強度がフィルムの長手方向（MD方向）、幅方向（TD方向）共に $15 N / 15 mm$ 以上であるフィルムからなることを特徴とする4)に記載の生分解性樹脂製品。

7) ASTM D 3985に準拠して、23、相対湿度65%の雰囲気下で測定した酸素透過度が $200 cc / (m^2 \cdot day \cdot atm)$ 以下であり、フィルム厚みが $10 \sim 200 \mu m$ の範囲内であるフィルムからなることを特徴とする4)に記載の生分解性樹脂製品。

8) ASTM D 882に準拠して測定した引張強度がフィルムのMD方向、TD方向共に $25 MPa$ 以上であるフィルムからなることを特徴とする4)に記載の生分解性樹脂製品。

9) 濁度計（ASTM - D 1003 - 95）で測定した H a z e が40%以下であるフ

10

20

30

40

50

フィルムからなることを特徴とする4)に記載の生分解性樹脂製品。

10) 多層フィルムであって、熱可塑性生分解性樹脂からなるシール層が多層フィルムの少なくとも一表面を形成していることを特徴とする4)に記載の生分解性樹脂製品。

11) インフレーション法によって製膜されたフィルムからなることを特徴とする4)に記載の生分解性樹脂製品。

12) 包装用フィルムであることを特徴とする4)～11)のいずれかに記載の生分解性樹脂製品。

13) 袋であることを特徴とする4)～11)のいずれかに記載の生分解性樹脂製品

14) ラミネート材料であることを特徴とする4)～11)のいずれかに記載の生分解性樹脂製品。

15) オストミーバッグであることを特徴とする4)～11)のいずれかに記載の生分解性樹脂製品。

16) エアーバッグ緩衝材であることを特徴とする4)～11)のいずれかに記載の生分解性樹脂製品。

【発明の効果】

【0014】

本発明によって、熱シール性をもつ生分解性樹脂との共押出や熔融混練等が容易で、優れたガスバリア性を有する透明性の高い生分解性樹脂延伸フィルムが得られる。そして、該延伸フィルムを用いて包装フィルム、袋、ガス透過調節するラミネート材料、オストミーバッグ等の生分解性樹脂製品が得られ、その一つである生分解性エアーバッグ緩衝材は、使用後に減容できる上、廃棄時にも生分解することから自然環境保護の観点で有効であり、且つ荷重を受けた状態で長時間中のガスを保持することにより、緩衝性能が持続する優れた耐圧縮クリープ性、大きな荷重にも耐える優れた耐圧強度を有し、実用上十分な緩衝性能を長期間持続できる透明性の向上したエアーバッグ緩衝材であるので、内容物を確認でき、比較的重量物の保管にも、長期間の保管にも安定した緩衝性能を発揮できるという効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明で用いられる乳酸単位を50重量%以上有するポリ乳酸系樹脂(A)とは、ポリ乳酸単独重合体および乳酸単位を50重量%以上含有する共重合体であって、ポリ乳酸単独重合体および乳酸と他のヒドロキシカルボン酸およびラクトン類等からなる群より選ばれる化合物との共重合体であることが好ましく、加工温度は乳酸によるエステル結合の熱劣化の点から230未満のものが好ましい。フィルムの耐熱性および透明性の観点から、ポリ乳酸単独重合体および乳酸単位の含有量は50重量%以上であり、好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは、90重量%以上を含む共重合体又はそれら共重合体の混合物である。

【0016】

乳酸には光学異性体として、L-乳酸とD-乳酸が存在し、それらが重合してできるポリ乳酸には、D-乳酸単位が約10重量%以下でL-乳酸単位が約90重量%以上、又はL-乳酸単位が約10重量%以下でD-乳酸単位が約90重量%以上であるポリ乳酸で、光学純度が約80重量%以上の結晶性ポリ乳酸と、D-乳酸単位が10重量%～90重量%でL-乳酸単位が90重量%～10重量%であるポリ乳酸で、光学純度が約80重量%以下の非晶性ポリ乳酸とがあることが知られている。光学純度が85重量%以上の結晶性ポリ乳酸単独、又は光学純度が85重量%以上の結晶性ポリ乳酸と光学純度が80重量%以下の非晶性ポリ乳酸とからなる混合物が好ましい。

【0017】

乳酸との共重合成分として用いられる単量体として、例えば、以下のものが使用できる。ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙

10

20

30

40

50

げられる。また、脂肪族環状エステルとしては、グリコリド、ラクチド、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンおよびこれらにメチル基などの種々の基が置換したラクトン類等が挙げられる。また、ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等、多価アルコールとしては、ビスフェノール/エチレンオキサイド付加反応物などの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテルグリコール等が挙げられる。

10

【0018】

ポリ乳酸系樹脂(A)の重合方法としては、縮合重合法、開環重合法などの公知の方法を採用できる。また、ポリイソシアネート、ポリエポキシ化合物、酸無水物、多官能酸塩化物などの結合剤を使用して分子量を増大する方法を用いることもできる。

ポリ乳酸系樹脂(A)の重量平均分子量は10000~1000000の範囲が好ましい。分子量が10000以上では機械的物性の優れたフィルムが得られ、1000000以下だと熔融粘度が低く、通常の加工機械で物性の安定したフィルムが得られる。ポリ乳酸系樹脂(A)は他の生分解性樹脂に比べて、曇り度(ASTM-D1003-95に準拠)が約4%未満、及び、光沢度(ASTM-D2457-70に準拠:45度)が130%以上、引張弾性率(ASTM-D882-95aに準拠)が約3~5GPaと透明性や光沢性と剛性に優れており、特に、それを延伸又は熱処理加工した製品は、引張破断強度(ASTM-D882-95aに準拠)が約70~300MPaと機械的強度が強く、例えばフィルム・シート状物の場合、巻回フィルムの連続裁断加工等の機械適性や透明性に優れている。一方、ガラス転位温度T_gは約60℃で他の生分解性樹脂の中では高いことから、室温(23℃)では脆性であり、柔軟性や可撓性に欠け、酸素透過率O_Aが10000 O_A 25000とガスバリア性に劣る性質を持つ。

20

【0019】

本発明で用いられる脂肪族ポリエステル(B)とは、JIS-K6950(2000)又はJIS-K6951(2000)又はJIS-K6953(2000)又はOEC D-301C又はISO-17556の少なくともどれか1つに準拠して測定した生分解度が各試験法記載期間内で60%(理論値)以上であることが好ましく、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸等から選ばれる炭素数2~6の脂肪族ジカルボン酸単位と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール等から選ばれる炭素数2~3の脂肪族グリコール単位の和を50重量%以上有し、好ましくは80重量%以上有する、融点T_m(JIS-K7121に準拠)が200℃以下の結晶性の生分解性ポリマーである。また、脂肪族ポリエステル(B)中の脂肪族ジカルボン酸単位と脂肪族グリコール単位は、重量比で1:1であることが好ましい。

30

【0020】

脂肪族ポリエステル(B)の融点T_m(JIS-K7121に準拠)は、熱シール性の良好な生分解性樹脂との熔融混練や共押出加工等が容易で、これらに関わる熱劣化や流れ斑等の問題がないことから200℃以下である。又、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸、グリコリド、ラクチド、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンおよびこれらにメチル基などの種々の基が置換したラクトン類等の脂肪族環状エステル単量体等を共重合成分として更に用いてもよい。

40

好ましい脂肪族ポリエステル(B)とは、コハク酸単位及びエチレングリコール単位を主成分(合計80重量%以上)として得られるポリエチレンサクシネート系樹脂である。特に好ましい例としては、ポリエチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネートに第3成分として5重量%未満のアジピン酸を共重合したポリ(エチレンサクシネート/アジペ

50

ート)等が挙げられる。

【0021】

本発明のポリ乳酸系樹脂(A)及び脂肪族ポリエステル(B)との組成物(C)からなる生分解性樹脂延伸フィルムとは、下記式のように、組成物(C)の酸素透過率 O_C が混合前のポリ乳酸系樹脂(A)と脂肪族ポリエステル(B)の酸素透過率の調和平均値 O_H より小さく、ガスバリア性が向上したものである。

$$O_H = [(100 \times O_A \times O_B) / (O_A \times X_B + O_B \times X_A)] > O_C$$

但し、ポリ乳酸系樹脂(A)と脂肪族ポリエステル(B)の合計重量を100とした場合の重量比率(単位%)をそれぞれ X_A , X_B とした。又、 O_A はポリ乳酸系樹脂(A)、 O_B は脂肪族ポリエステル(B)、 O_C は組成物(C)の酸素透過率(実測値)、 O_H は酸素透過率の調和平均(計算値)(単位(cc \times μ m)/(m²·day·atm)、ASTM D3985に準拠、23 相対湿度65%雰囲気下で測定)である。

一般に平均値には、n個のデータをすべて加えてnで割って求める相乗平均(算術平均)、n個のデータをすべて掛けその1/n乗根で求める相乗平均(幾何平均)、逆数の算術平均(相乗平均)に対する逆数である調和平均があり、「相乗平均 相乗平均 調和平均」の関係が成り立つ。

【0022】

本発明者らは、驚くべきことに、本発明の組成物(C)からなる生分解性樹脂延伸フィルムの酸素透過率 O_C が、ポリ乳酸系樹脂(A)と脂肪族ポリエステル(B)の酸素透過率から算出される一番値の小さな平均値である調和平均値 O_H より小さくなること、言い換えると、特定の生分解性樹脂の組み合わせと、ダイリップ出口からの延伸倍率(面積倍率)を特定の範囲にすることで、予想以上に向上したガスバリア性を発現し、透明性も良好で、加工温度が230 未満である生分解性樹脂延伸フィルムを見出し、本発明に至ったのである。

【0023】

好ましい混合組成比 $X_A : X_B$ は90 : 10 ~ 10 : 90、より好ましくは90 : 10 ~ 25 : 75の範囲内であり、この範囲内において酸素透過率 O_C 及び透明性(Haze)が向上し、良好なガスバリア性を示す。

具体的には、酸素透過率がポリ乳酸系樹脂(A)で10000(cc \times μ m)/(m²·day·atm)以上25000(cc \times μ m)/(m²·day·atm)以下、脂肪族ポリエステル(B)で100(cc \times μ m)/(m²·day·atm)以上5000(cc \times μ m)/(m²·day·atm)以下の範囲であることが好ましく、ポリ乳酸系樹脂(A)と脂肪族ポリエステル(B)の組成物である(C)の酸素透過率は、(A)や(B)単体単独よりも良好なガスバリア性である5000(cc \times μ m)/(m²·day·atm)未満を示し、更には、Hazeが40%以下と、透明性も(B)より優れた性能を示す。

【0024】

本発明に用いる組成物(C)は、ポリ乳酸系樹脂(A)と脂肪族ポリエステル(B)を、それぞれ同一の押出機に計量しながらホッパーに投入し直接混合して成形する、予め計量してドライブレンドした原料をホッパーに投入して成形する、或いは、計量混合した原料を二軸押出機を用いて熔融混練し、ストランド形状に押し出してペレット化したものを成形する等の方法により得られる。いずれの方法で組成物(C)を得るにしても、(C)の分解による分子量低下を考慮する必要があるが、均一に混合させるためには後者を選択することがより好ましい。

【0025】

本発明の組成物(C)からなる生分解性樹脂延伸フィルムを用いた生分解性樹脂製品とは、該延伸フィルムからなる層を少なくとも1層含む共押出成形等の熱熔融成形によって得られる単層または多層フィルムからなることが好ましく、より好ましくは、融点 T_m (JIS-K7121に準拠)が200 以下の脂肪族ポリエステル系樹脂を50重量%以上有する層を少なくとも1層含むフィルムからなる。具体的には、食品や非食品などの各

10

20

30

40

50

種製品を包装し輸送や保存するための包装用フィルムや袋、ガス透過調節機能付等のラミネート材料、オストミー（人工肛門形成術）及び/またはウロストミー（人工膀胱形成術）等に使用されるオストミーバッグ等の医療用材料、何度もガスを追加注入できる逆支弁付等の形状をしたエアバッグ緩衝材等のガスバリア性用途材料として使用されるものである。

【0026】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムは、ASTM D3985に準拠して、23、相対湿度65%の雰囲気下で測定した酸素透過度が $250\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $200\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下のフィルムであり、更に好ましくは $150\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下のフィルムであり、最も好ましくは $120\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下のフィルムである。例えば、23、相対湿度65%の雰囲気下で測定した酸素透過度が $250\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下であるフィルムからなるエアバッグ緩衝材では、耐圧縮クリープ性が優れ、荷重下でエアバッグを長時間保持しても内部のガスが抜けず、高い緩衝性能を示す。

10

【0027】

23、相対湿度65%の雰囲気下で測定した酸素透過度が $250\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下のフィルムによるエアバッグ緩衝材等の樹脂製品を得るためには、融点200以下である熱シール性を持つ生分解性樹脂との共押し・熔融混練が容易な、上述のガスバリア性の向上した生分解性樹脂組成物を使用することが好ましく、本発明の目的に反しない限り、雲母やモンモリロナイトなどの層状ケイ酸塩をナノ分散させたポリマー、およびこれらポリマー複数の混合物などを使用することが出来、そのポリマーのガスバリア性に応じてフィルムの厚さを計算して使用することで、目的とする酸素透過度のフィルムを得ることができる。

20

【0028】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムは、JIS Z1707に準拠して測定したシール強度がフィルムのMD方向、TD方向共に $15\text{N}/15\text{mm}$ 以上であることが好ましい。より好ましくはシール強度がMD方向、TD方向共に $20\text{N}/15\text{mm}$ 以上であるフィルムであり、更に好ましくはシール強度がMD方向、TD方向共に $25\text{N}/15\text{mm}$ 以上のフィルムである。例えば、シール強度がMD方向、TD方向共に $15\text{N}/15\text{mm}$ 以上のフィルムからなるエアバッグ緩衝材では、耐圧強度が高くなる傾向にあり、大きな荷重が掛かった場合にエアバッグが破裂する可能性が低くなる。

30

【0029】

シール強度の大きなフィルムを得るためには、1)フィルムの引張強度を高める。2)シール層を有する多層フィルムとする。3)シール層とシール層が接する層との層間剥離強度の強い樹脂の組み合わせを選択する。4)シール層の厚さを好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $6\mu\text{m}$ 以上にする。5)単層フィルムであれば、好ましくは140以下の融点を有するポリマーを15重量%以上含むポリマーブレンドにする、などの方法がある。シール強度はJIS Z1707に準拠して、シール圧力 0.5MPa 、シール時間0.2秒の条件でヒートシールして測定した。

40

【0030】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムのシール層に用いられる熱シール性の良好な熱可塑性生分解性樹脂としては、熱可塑性の澱粉系ポリマー、微生物によって生産された脂肪族ポリエステル系樹脂、化学合成による脂肪族ポリエステル系樹脂、及びそれらの化学構造を一部変性したタイプの樹脂、生分解性の脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂、およびこれらの樹脂に可塑剤を加えた樹脂、これらの樹脂同士をブレンドした樹脂混合物などが挙げられる。好ましくは非晶性のポリ乳酸系樹脂、およびガラス転移温度 T_g が10以下であるポリ乳酸系樹脂(A)以外の生分解性ポリエステルであり、より好ましくは、ガラス転移温度 T_g が10以下で、融点が140以下である結晶性ポリマーか又は非晶性のポリマーであり、さらに好ましくは、ガラス転移温度 T_g が10以下で融

50

点が120以下の結晶性ポリマーか非晶性のポリマーである。特に好ましい例としては、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)、ポリエチレンサクシネート、ポリ(エチレンサクシネート/アジペート)、ポリ(ブチレンテレフタレート/アジペート)等が挙げられる。

【0031】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムは、ASTD D882に準拠して測定した引張強度がフィルムのMD方向、TD方向共に25MPa以上であることが好ましい。より好ましくは30MPa以上のフィルムであり、さらに好ましくは35MPa以上のフィルムである。例えば、MD方向かTD方向共に25MPa以上のフィルムからなるエアバッグ緩衝材は、引張強度の弱い方向でフィルムがシール部分より先に破断することがなく、耐圧強度が高い傾向に有る。フィルムの引張強度を高くするには、引張強度の高いポリマーを選択すること、および同じポリマーを用いたフィルムであれば製膜時により大きな倍率で延伸配向を行なうことである。

10

【0032】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムは、ASTM D1003に準拠して測定した曇り度(Haze)が40%以下であることが好ましい。より好ましくはHazeが30%以下のフィルムであり、更に好ましくはHazeが20%以下のフィルムである。Hazeが40%以下だとフィルムの透明性が高い。例えば、エアバッグ緩衝材で保護される物品が小さな物の場合にも内容物を確認することができ、物品を取り忘れるという問題等を生じにくい。

20

Hazeが40%以下であるフィルムを得るためには、1)製膜時にフィルムを急冷したり、核剤を添加するなどの方法でフィルム中にできる球晶をできるだけ小さくする方法、2)ポリマーブレンド層において海島のミクロ相分離状態を形成する場合には、島となるドメインの大きさを可視光線の波長以下である300~350nmより小さくするために、混練性の良い二軸押出機を用いて混練する方法や、ブレンドするポリマーの粘度をコントロールして選択したり、相容化剤を使用するなどの方法を併用しても良い。

【0033】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムには、上記の樹脂の他に、可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、および紫外線吸収剤、防曇剤、帯電防止剤、防錆剤などの公知の添加剤を、本発明の要件と特性を損なわない範囲で配合することが可能である。特にフィルムに柔軟性が必要となる用途の場合には、必要に応じて可塑剤などを添加してフィルムに柔軟性を付与することが好ましい。可塑剤としては、当業界で一般に用いられているものから選択使用でき、樹脂組成物に10重量%程度添加してもブリードアウトしないものが好ましい。例えば、脂肪族多価カルボン酸エステル、脂肪酸多価アルコールエステル、オキシ酸エステル、エポキシ系可塑剤等が含まれる。具体例としては、トリアセチン(TA)、トリブチリン(TB)、ブチルフタリルブチルグリコレート(BPBG)、アセチルクエン酸トリブチル(ATBC)、ジオクチルセバケート(DBS)、トリエチレングリコールジアセテート、グリセリンエステル類、オレイン酸ブチル(BO)、アジピン酸エーテル・エステル、エポキシ化大豆油(ESO)、等が挙げられる。

30

【0034】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムは、単層または多層フィルムである。特にフィルム本体の物性を維持しながらフィルムの表面特性のみを改良する場合には、必要最小限の厚みにコントロールした表層のみに機能を発現する添加剤を加えて、中間層はフィルム物性を維持する組成からなる多層フィルムとすることで、フィルム本体の物性の変化を最小限にしながら目的とする表面特性を付与できるので好ましい。特に好ましくは表層に有機物および、または無機物の滑り剤、帯電防止剤、防曇剤などを含む層を有する多層フィルムである。また、表層にブロッキング防止剤を含む層を持つ層構成にすることで、加工時の延伸前の樹脂及び延伸後のフィルムのブロッキング、シワを防止でき、加工性が向上するので好ましい。

40

尚、本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムに使用する原料樹脂としては、上

50

記したバージン原料以外に該樹脂製膜時に発生するトリム屑等を再度加工してペレット化、又は微粉化したリサイクル原料を単独で、又は該バージン原料に混入して使用することができる。

【0035】

次に、本発明の生分解性樹脂延伸フィルムの製造方法について述べる。

本発明の生分解性樹脂延伸フィルムの製膜方法としては、Tダイより冷却ロールにキャストされる方法、インフレーション法やテンター法などの従来公知の製膜方法にて、一軸延伸、或いは、同時又は逐次二軸延伸する方法等がある。詳しくは、(1)押出されたチューブ状またはシート状の樹脂を熔融状態からインフレーション法又はキャスト法により熔融延伸して製膜する方法、(2)押出されたチューブ状又はシート状の樹脂を熔融状態から急冷して非晶状態に近い状態で固化させた後、続いてそのチューブ状又はシート状の樹脂をガラス転移温度以上融点以下に再加熱してインフレーション法又はロール・テンター法で延伸する冷間延伸法で製膜する方法、或いは熔融延伸又は冷間延伸の後にフィルム熱収縮性の抑制の為にフィルムを把持した状態で熱処理を行ってフィルムを得る方法等によって得られる。

【0036】

フィルムの延伸倍率としては、延伸方法に関わらず、押し口金(ダイリップ)間隔に対して、最終のフィルムの厚みが $1/200 \sim 1/40$ の範囲になる様に、少なくとも1軸方向に熔融延伸または冷間延伸することが好ましい。

殊に、冷間延伸法において、熔融状態から急冷し非晶状態に近い状態で固化させたもの(本発明ではパリソンと呼ぶ)を再加熱後に冷間延伸する場合は、ポリ乳酸系樹脂を熔融状態にて押し、口金(ダイリップ)間隔に対してパリソンの厚みが $1/2$ 倍 $\sim 1/20$ 倍の範囲になる様に、面積倍率で2倍 ~ 20 倍になる様に少なくとも1軸方向に熔融延伸後に、パリソンに対してMD方向(フィルムの長手方向)及びTD方向(フィルムの幅方向)それぞれに $1.5 \sim 6$ 倍冷間延伸して、最終的にダイリップ間隔に対して延伸フィルムの厚みが $1/200$ 倍 $\sim 1/40$ 倍の範囲になる様に、ダイ出口からの面積倍率で40倍 ~ 200 倍の範囲になる様に少なくとも1軸方向に延伸することが好ましい。(以下、押し口金(ダイリップ)出口直後のフィルム又はシートの面積/最終の延伸フィルム又はシートの面積の比を、「ダイ出口からの面積倍率」という。)ダイ出口からの面積倍率で40倍以上ではポリ乳酸系樹脂(A)と脂肪族ポリエステル(B)の分散状態が良好になり、ガスバリア性や透明性が向上する。一方、ダイ出口からの面積倍率が200倍以下であれば、延伸安定性が維持され、安定した製膜が行なえる。

【0037】

好ましい製造方法はインフレーション法である。このインフレーション法のメリットは設備費が比較的安価で操作が容易であること、適用樹脂の範囲が広いこと、大量生産には向かないが、中規模の生産、多品種な生産に適すること、成形条件をコントロールすることでフィルムの長手方向(MD方向)および横方向(TD方向)のバランスの取れたフィルムが得られること、Tダイ法に比べて耳口が少ないこと、チューブ状で得られるので包装用の袋としてシームレスの袋が得られ、底シールのみでよく便利であること、一端を切り開いて広幅のフィルムにもでき、また両端を切って2枚のフィルムにすることもできること、空気の吹き込み量の調整でフィルム幅を広範囲に変えられることなどである。

【0038】

また、テンター法による製膜技術は、インフレーション法に比べてフィルムの厚み斑が少なく、また単位時間あたりの生産量を大きくできる点、およびフィルムの厚みが厚い場合にはテンター法でないと製膜できない点でインフレーション法に比べて有利であるが、設備建設費はインフレーション法の設備に比べて数倍以上となり、また、少品種大量生産には向くが、フィルムの市場規模が比較的小さく、多品種少量生産の必要な場合、および厚みが薄くなりインフレーション法が適用できるようになるとインフレーション法が経済的に有利になってくる。

【0039】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムをインフレーション法で得るためには、原料となる生分解性ポリマーを所定の樹脂組成、樹脂温度、樹脂押出量に設定し、注入する空気量、ダイ出口のフィルム冷却速度およびできたフィルムを巻き取る速度をピンチロールの回転速度でコントロールするなどして目的とする厚さのフィルムを得る。多層フィルムを得るためには、多層ダイを用いて、各層の樹脂組成、押出機の押出速度をコントロールして、上記と同様に目的とする厚さ、組成、層構成の多層フィルムを得る。

【0040】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムの製膜後の最終的な厚みは、好ましくは10～200 μmであり、より好ましくは15～150 μmであり、特に好ましくは20～130 μmである。フィルム厚みが10 μm以上だと、ガス保持性、シール強度、耐圧縮クリープ性、耐圧強度が高い。また、フィルム厚みが200 μm以下だと、材料コストの点で経済的に有利になり、さらに、エアバッグ緩衝材の場合は柔軟性が向上して取り扱いやすくなる傾向にある。

【0041】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムは、エアバッグのような袋状物を形成するためにヒートシールを行なう場合は、熱収縮を起こさないように製膜後に熱処理を行なう方が好ましい。その方法としては、インフレーション法で製膜されたフィルムであれば、製膜後に内部に気体を密封して圧力を保持し、フィルムを緊張状態にしたまま外部より熱風等で加熱、熱処理する方法、または一旦フラットフィルムに切り出した後にクリップで両端を把持した状態で熱処理ゾーンを通過させる方法、または熱ロールに接触させて熱処理する方法等が挙げられる。Tダイキャスト法であれば、そのまま、クリップで両端を把持した状態で熱処理ゾーンを通過させる方法、または熱ロールに接触させて熱処理する方法などがある。好ましい熱処理条件としては、フィルムのガラス転移温度 T_g 以上、融点 T_m 以下の温度範囲で、1秒以上熱処理する方法であり、特に好ましくは $T_g + 5$ 以上、融点以下の温度範囲で2秒以上熱処理する方法である。熱収縮率を下げる目的で、TD方向、及び/又はMD方向に張力を緩和させて熱処理することも熱収縮率を低下させるのに有効である。

【0042】

本発明の生分解性樹脂製品に用いられるフィルムは、例えば緩衝材として使用される場合に、保護される物品によっては帯電防止剤、滑り剤およびブロッキング防止剤などのコーティングを行って使用することが好ましい。この場合、帯電防止剤、滑り剤およびブロッキング防止剤などを、フィルムの表面に均一に塗布するためには、塗布面となるフィルム表面をコロナ処理により親水化処理することが好ましい。この親水化処理によって、塗膜の均一性が向上し、帯電防止性や滑り性が効率的に発揮される。その際の表面張力としては、400 μN/cm～600 μN/cmの範囲が好ましい。

【実施例】

【0043】

本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例および比較例で用いた評価方法について以下に説明する。

(1) ポリ乳酸重合体のD、L乳酸組成、光学純度

ポリ乳酸重合体の光学純度は、前述の通りポリ乳酸重合体を構成するL-乳酸及び/又はD-乳酸単量体単位の構成比率から下記式により計算される。

光学純度(%) = $| [L] - [D] |$ 、但し、 $[L] + [D] = 100$

($| [L] - [D] |$ は $[L] - [D]$ の絶対値を表す。)

ポリ乳酸重合体を構成するL-乳酸及び/又はD-乳酸単量体単位の構成比率は、試料を1N-NaOHでアルカリ分解後に1N-HClで中和して蒸留水で濃度調整した加水分解試料(液)について、光学異性体分離カラムを装着した島津製作所製の高速液体クロマトグラフィー(商品名、HPLC: LC-10A-VP)にて、紫外線UV254nmでのL-乳酸とD-乳酸の検出ピーク面積比(垂線法による面積測定)から、ポリ乳酸重合体を構成するL-乳酸の重量比率[L](単位%)、ポリ乳酸重合体を構成するD-乳

酸の重量比率 [D] (単位 %) を求め、1 重合体当り 3 点の算術平均 (四捨五入) をもって測定値とした。

【 0 0 4 4 】

(2) ポリ乳酸重合体の重量平均分子量 M w

東ソー製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置 (G P C : データ処理部、商品名 G P C - 8 0 2 0、検出器、商品名 R I - 8 0 2 0) を用いて、以下の測定条件で、標準ポリスチレンを用いてポリスチレン換算して重量平均分子量 M w を求め、1 重合体当り 3 点の算術平均 (四捨五入) をもって測定値とした。

カラム：昭和電工製、商品名 S h o d e x K - 8 0 5 と K - 8 0 1 の連結カラム
[7 . 8 m m 径 6 0 c m 長]

溶離液：クロロホルム

試料溶液濃度：0 . 2 w t / v o l %

試料溶液注入量：2 0 0 μ l

溶媒流速：1 m l / 分

カラム・検出器温度：4 0

(3) ガラス転移点 (T g)、融点 (T m)

J I S - K - 7 1 2 1 及び J I S - K - 7 1 2 2 に準拠して、示差走査熱量計 (D S C) で - 1 0 0 から 2 0 0 まで昇温して、T g、T m を測定した。すなわち、標準状態 (2 3 6 5 % R H) で状態調節 (2 3 1 週間放置) したサンプルから約 1 0 m g を切り出した後、パーキンエルマー (P e r k i n - E l m e r) 社製の示差走査熱量計 (熱流速型 D S C)、商品名 D S C - 7 型を用いて、窒素ガス流量 2 5 m l / 分、1 0 / 分で - 1 0 0 から 2 0 0 まで昇温し、描かれる D S C 曲線の昇温時の融解 (吸熱) ピーク頂点から融点 T m ()、昇温時の階段状変化部分曲線と各ベースライン延長線から縦軸方向に等距離にある直線との交点 (中間点ガラス転移温度) を T g (単位) として測定し、1 製品当り 4 点の算術平均 (四捨五入) をもって測定値とした。

【 0 0 4 5 】

(4) フィルムの全層厚み、各層厚み (μ m)

フィルムの全層厚みは、J I S - K - 7 1 3 0 に従い、マイクロメータを用いて測定、各層厚みは顕微鏡で多層フィルムの断面を観察して測定した。

(5) 酸素透過度 (c c / (m ² · d a y · a t m))

フィルムの酸素透過度は A S T M D 3 9 8 5 に従って、2 3 、相対湿度 6 5 % の雰囲気下で測定し、以下の様に、ポリ乳酸系樹脂 (A) と脂肪族ポリエステル (B) との組成物 (C) の酸素透過率の実測値 O _C と調和平均 (計算値) O _H の関係より 3 段階で評価した。

: O _C < (O _A 及び O _B) < O _H

: (O _A 又は O _B) < O _C < O _H

x : O _H < O _C

(6) シール強度 (N / 1 5 m m)

フィルムのシール強度は J I S Z 1 7 0 7 に従い、シール圧力を 0 . 5 M P a、シール時間を 0 . 2 秒として、8 0 からフィルムが溶断するまでの温度範囲で 1 0 ごとにシール強度を測定し、その最大値をそのフィルムのシール強度とした。シールバーは 1 / 2 インチ (約 1 2 . 7 ミリ) 幅の物を用いた。また、シール強度は M D 方向 (フィルム長手方向) と T D 方向 (フィルム幅方向) の両方の値を測定した。

【 0 0 4 6 】

(7) 引張強度 (M P a)

フィルムの引張強度は A S T M - D 8 8 2 に従って測定した。引張破断強度と引張降伏強度を測定して大きい方を引張強度とした。

(8) 曇り度 (H a z e、%)

標準状態 (2 3 6 5 % R H) で状態調節 (2 3 1 週間放置) したフィルムサンプルから試験片として 5 0 m m 角の正形状フィルムに切り出した後、A S T M D 1 0 0 3

10

20

30

40

50

- 95 に準拠して、日本電色工業製の濁度計（ヘーズメーター）、商品名NDH-1001DP型を用いて、曇り度（Haze：単位%）を標準状態で測定し、1種フィルム当たり6点の算術平均値（有効数字2桁）をもって測定値とした。以下の基準で評価した。

：Haze 40%で、透かして対象物の有無が確認できる実用レベルである。

x：40% < Hazeで、透かして対象物の有無が困難で問題のあるレベルである。

【0047】

（9）エアバッグ緩衝材の耐圧縮クリープ性テスト

幅200ミリに切り出したフィルムを縦方向（MD方向）に合掌貼りにヒートシールし、できたチューブに空気を入れながら縦の長さが130ミリのピロ-タイプのエアバッグになる様に上下もヒートシールした。ヒートシール条件は（6）で最高のシール強度を記録した温度で、シール圧力を0.5MPa、シール時間を0.2秒とした。こうして出来たエアバッグを縦120ミリ、幅50ミリ（面積60cm²）の長方形の加圧盤で挟んで、上の加圧盤の重さとあわせて6kgになる様におもりを載せて、23で相対湿度65%の雰囲気下で200日保持し、上に載せた加圧盤の下降度合いから圧縮クリープ（%）を下式で求めた。

圧縮クリープ（%）=（（テスト開始直後の上下加圧盤の間隔）-（テスト開始から200日後の上下加圧盤の間隔））÷（テスト開始直後の上下加圧盤の間隔）×100

圧縮クリープ（%）の測定結果から、用いたフィルムの耐圧縮クリープ性を以下の基準で評価した。

A：圧縮クリープが25%以下で、最も耐圧縮クリープ性が優れていて、長期使用及び/又は高荷重下で使用する緩衝材として十分に機能するレベル。

B：圧縮クリープが26～35%で、耐圧縮クリープ性が優れていて、長期使用及び/又は高荷重下で使用する緩衝材として機能するレベル。

C：圧縮クリープが36～50%で、耐圧縮クリープ性がやや劣り、長期使用及び/又は高荷重下で使用する緩衝材として機能するが少し劣るレベル。

x：圧縮クリープが50%を越えて、耐圧縮クリープ性に劣り、長期使用及び/又は高荷重下で使用する緩衝材として機能に問題がある場合があるレベル。

【0048】

（10）エアバッグ緩衝材の耐破裂性テスト

幅150ミリに切り出したフィルムを縦方向（MD方向）に合掌貼りにヒートシールし、できたチューブに空気を入れながら縦の長さが130ミリのピロ-タイプの空気袋になる様に上下もヒートシールした。ヒートシール条件は（6）で最高のシール強度を記録した温度で、シール圧力を0.5MPa、シール時間を0.2秒とした。こうしてできた空気袋を縦120ミリ、幅50ミリ（面積60cm²）の長方形の加圧盤で挟んで上から10mm/分の速度で加圧盤を押して荷重をかけて、破裂時の荷重を測定した。その結果を以下の基準で評価した。

A：荷重330Kg以上（破袋圧力55N/cm²以上）で破袋したフィルム

B：荷重270Kg以上（破袋圧力44N/cm²以上）で破袋したフィルム

C：荷重200Kg以上（破袋圧力33N/cm²以上）で破袋したフィルム

x：荷重200Kg未満（破袋圧力33N/cm²未満）で破袋したフィルム

（11）総合判定

本発明の生分解性樹脂延伸フィルム（単層フィルム）に関する評価は、酸素透過率と曇り度により以下の基準で、 \square 、 \square 、xの3段階で評価した。又、本発明の生分解性樹脂製品に関する評価は、耐圧縮クリープ性テストと耐破裂性テストの評価結果から以下の基準でA～xの4段階評価した。

生分解性延伸樹脂フィルム（単層フィルム）に関する評価

：全てでガスバリア性及び透明性に優れ、課題は高水準に達成される。

：xが無くてがある場合で、課題は達成されており、実用レベル。

x：xがある場合で、課題は達成されていない。

生分解性樹脂製品（多層フィルム製品）に関する評価

10

20

30

40

50

A：耐圧縮クリープ性テストと耐破裂性テストのどちらか一つがAで残りがA以上で、長期使用及び/又は高荷重下で使用するエアバッグ緩衝材用フィルムとして優れている。

B：耐圧縮クリープ性テストと耐破裂性テストのどちらか一つがBで残りがB以上で、長期使用及び/又は高荷重下で使用するエアバッグ緩衝材用フィルムとして中程度に優れている。

C：耐圧縮クリープ性テストと耐破裂性テストのどちらか一つがCで残りがC以上で、長期使用及び/又は高荷重下で使用するエアバッグ緩衝材用フィルムとして実用できる最低限度である。

x：耐圧縮クリープ性テストと耐破裂性テストのどちらか一つか両方がxで、長期使用及び/又は高荷重下で使用するエアバッグ緩衝材用フィルムとして使用するには問題がある場合があるレベル。

【0049】

以下の実施例および比較例に用いた生分解性ポリマーは表1に示したポリマーであり、株式会社島津製作所製ポリ乳酸であるラクティ5000（商品名）、ラクティ9030（商品名）、ラクティ9800（商品名）、昭和高分子社製ポリ（ブチレンサクシネート/アジペート）であるピオノーレ#3001（商品名）、株式会社日本触媒製ポリ（エチレンサクシネート/アジペート）であるルナーレSE-P5000（商品名）、株式会社日本触媒製ポリエチレンサクシネートであるルナーレSE-P3000D（商品名）、BAS F社製脂肪族芳香族コポリエステルであるエコフレックス（商品名）を用いた。これらのポリマーは全て既に生分解性が確認されているポリマーである。ただし、本発明における樹脂の組成がこれに限定されるものではない。

【0050】

[参考例1～3、実施例1～3及び比較例1]

参考例1～3は、表1に示した本発明で使用するポリ乳酸系樹脂（A）及び脂肪族ポリエステル（B）をそれぞれ単体でフィルムに製膜した際の物性結果である。実施例1～3及び比較例1においては、表1に示したポリ乳酸であるラクティ5000（商品名）、ラクティ9030（商品名）、ラクティ9800（商品名）、ポリブチレンサクシネートアジペートであるピオノーレ#3001（商品名）、ポリエチレンサクシネート系樹脂であるルナーレSE-P5000（商品名）、ルナーレSE-P3000D（商品名）を用いて、表2の組成にドライブレンドして、単軸押出機より外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径を105ミリ、リップクリアランス2.5ミリの単層の円筒ダイより押し出し、チューブ状に押し出された熔融樹脂に冷却リングより約25のエアーを吹き付けながらチューブ内へエアーを注入してバブルを形成し、得られたフィルムをピンチロールへ導きチューブ状のフィルムをフラット状2枚のフィルムとして巻き取りロールで巻き取った。次に、バブルが安定してから、樹脂押出速度、バブル中へのエアー注入量、ピンチロールにおけるフィルム巻き取り速度を微調整し、表2に示した最終厚みの単層フィルムを得た（ダイ出口からの面積倍率は約8.3倍）。フィルムの酸素透過度（ガスバリア性）及び曇り度（透明性）の評価結果を同表に示した。実施例である本発明の生分解性樹脂延伸フィルムは、良好なガスバリア性と透明性を両立できることが分かる。

【0051】

[比較例2]

比較例2では、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径を105ミリ、リップクリアランス0.8ミリの単層の円筒ダイに変更した以外は参考例1～3、実施例1～3及び比較例1と同様にして、表2に示した最終厚みの単層フィルムを得た（ダイ出口からの面積倍率は約2.7倍）。フィルムの酸素透過度（ガスバリア性）及び曇り度（透明性）の評価結果を同表に示した。プレス成形や射出成形等の様な延伸倍率（ダイ出口からの面積倍率）の無い又は低い従来技術（特許文献4及び特許文献5等）の領域である比較例2では、ガスバリア性と透明性は改善されていないことが分かる。

【0052】

[実施例 4 及び比較例 3]

実施例 4 及び比較例 3 では、参考例 1 ~ 3、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 と同様にして、表 1 に示した原料ポリマーを用いて、表 3 ~ 5 に示した組成にドライブレンドして、単軸押出機により表 3 ~ 5 の組成になる様に各層の押出機をコントロールして、3 層ダイを用いて溶融樹脂を押し出した。押し出し時には、外側ダイリップ直径 110 ミリ、内側ダイリップ直径を 105 ミリ、リップクリアランス 2.5 ミリの 3 層の円筒ダイより押し出し、表 3 ~ 5 に示した最終厚みのフィルムを得(ダイ出口からの面積倍率は約 42 ~ 100 倍)、エアバッグ緩衝材の物性評価結果を同表に示した。実施例である本発明の生分解性樹脂製品は、良好なガスバリア性や強度(耐圧縮性と耐破裂性)と透明性を全て満足していることが分かる。

10

【 0 0 5 3 】

【 表 1 】

生分解性ポリマー		カタログ物性値					備考
名称	記号	Mw	D	OP	Tg	Tm	
ラクティ 5000 (高結晶性ポリ乳酸)	D1	20万	1	98	61	173	島津製作所 製品
ラクティ 9030 (結晶性ポリ乳酸)	D4	17万	4	92	60	149	島津製作所 製品
ラクティ 9800 (非晶性ポリ乳酸)	D20	12万	20	60	50	—	島津製作所 製品
ルナーレ SE-P 5000 (ポリエチレンサクシネートアジベート)	Lu5				-11	94	日本触媒 製品
ルナーレ SE-P 3000D (ポリエチレンサクシネート)	Lu3				-11	100	日本触媒 製品
ピオノーレ #3001 (ポリブチレンサクシネート)	Bio				-45	95	昭和高分子 製品
エコフレックス (脂肪族芳香族ポリエステル)	Eco				-30	110	BASF 製品

(脚注) Mw = 重量平均分子量 (T=Thousand); D = D体含有量 (%);
OP = 光学純度 (%); Tg = ガラス転移温度 (°C); Tm = 融点 (°C)

20

【 0 0 5 4 】

30

【表 2】

番号	樹脂組成		面積倍率	厚み	酸素透過度	酸素透過率	調和平均	Haze (%)	総合判定		
参考例	1-1	D20		83	30	535	16,050	—	○ 1	—	
	1-2	D4				580	17,400	—	○ 2	—	
	1-3	D1				585	17,550	—	○ 2	—	
	2-1	Lu5				160	4,800	—	×45	—	
	2-2	Lu3				90	2,700	—	×55	—	
	3	Bio				800	24,000	—	○30	—	
実施例	1-1	D20 +Lu5	75%+25%			95	○ 2,850	10,120	○ 6	○	
	1-2		50%+50%			80	○ 2,400	7,390	○25	○	
	1-3		25%+75%			145	○ 4,350	5,820	○35	○	
	2-1	D4 +Lu5	90%+10%			290	△ 8,700	13,780	○ 3	△	
	2-2		75%+25%			145	○ 4,350	10,505	○ 8	○	
	2-3		50%+50%			100	○ 3,000	7,525	○20	○	
	2-4		25%+75%			170	△ 5,100	5,860	○30	△	
	3-1	D1 +Lu3	75%+25%			75	○ 2,250	7,390	○ 8	○	
	3-2		50%+50%			45	○ 1,350	4,680	○30	○	
	3-3		25%+75%			105	△ 3,150	3,425	○40	△	
	比較例1-1	D4+Bio	75%+25%				700	×21,000	18,685	○ 5	×
	比較例 2	D4+Lu5	50%+50%			27	255	× 7,650	7,525	×50	×

(単位) 厚み = μm ; 酸素透過度 = $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$;酸素透過率 = $\text{cc} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$; 調和平均 = $\text{cc} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 調和平均 O_H は、 $O_H = (100 \times O_A \times O_B) / (O_A \times X_B + O_B \times X_A)$

【 0 0 5 5 】

【表 3】

番号		実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	実施例 4-5	
樹脂組成	第1層(最外層)樹脂 (重量%)	Bio 100%	Bio 100%	Bio 100%	Lu5 100%	Lu5 100%	
	第2層(中間層)樹脂 (重量%)	D4+Lu5 75%+25%	D4+Lu5 75%+25%	D4+Lu5 75%+25%	D4+Lu5 75%+25%	D4+Lu5 75%+25%	
	第3層(最内層)樹脂 (重量%)	Bio 100%	Bio 100%	Bio 100%	Lu5 100%	Lu5 100%	
層構成	第1層 (μm)	11	7	10	12	8	
	第2層 (μm)	38	36	30	36	34	
	第3層 (μm)	11	7	10	12	8	
	全層厚み (μm)	60	50	50	60	50	
ダイ出口からの面積倍率		42	50	50	42	50	
物性	酸素透過度 (23°C, 65%RH) ($\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$)		110	115	140	75	85
	シール強度 (N/15mm)	MD	37	29	35	30	32
		TD	35	28	32	28	30
	引張強度 (MPa)	MD	46	48	45	45	46
		TD	42	44	42	43	44
	Haze (%)		○ 22	○ 15	○ 18	○ 23	○ 17
	耐圧縮性クリープ		A	A	B	A	A
耐破裂性		A	A	A	A	A	
総合判定		A	A	B	A	A	

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

【 表 4 】

番号		実施例 4-6	実施例 4-7	実施例 4-8	実施例 4-9	比較例 3	
樹脂組成	第1層(最外層)樹脂 (重量%)	Lu5 100%	Bio 100%	Bio 100%	Eco 100%	Bio 100%	
	第2層(中間層)樹脂 (重量%)	D4+Lu5 75%+25%	D4+Lu5 65%+35%	D4+Lu5 80%+20%	D4+Lu5 75%+25%	D4+Bio 75%+25%	
	第3層(最内層)樹脂 (重量%)	Lu5 100%	Bio 100%	Bio 100%	Eco 100%	Bio 100%	
層構成	第1層(μm)	6	12	12	12	12	
	第2層(μm)	18	36	36	36	36	
	第3層(μm)	6	12	12	12	12	
	全層厚み(μm)	30	60	60	60	60	
ダイ出口からの面積倍率		83	42	42	42	42	
物性	酸素透過度(23℃,65%RH) (cc/(m ² ·day·atm))		160	80	180	110	600
	シール強度 (N/15mm)	MD	17	38	40	35	35
		TD	16	36	39	30	33
	引張強度 (MPa)	MD	47	43	50	50	45
		TD	44	40	46	35	43
	H a z e (%)		○ 10	○ 24	○ 22	○ 35	○ 25
	耐圧縮性クリープ		C	A	C	A	×
耐破裂性		C	A	A	A	A	
総合判定		C	A	C	A	×	

10

20

【 0 0 5 7 】

30

【表 5】

番号		実施例 2-2	比較例 1-1	比較例 1-2	
樹脂組成	第1層(最外層)樹脂 (重量%)	D4+Lu5 75%+25%	D4+Bio 75%+25%	Lu5 100%	
	第2層(中間層)樹脂 (重量%)				
	第3層(最内層)樹脂 (重量%)				
層構成	第1層(μm)	単層	単層	単層	
	第2層(μm)				
	第3層(μm)				
	全層厚み(μm)				
ダイ出口からの面積倍率		83	83	50	
物性	酸素透過度(23℃,65%RH) (cc/(m ² ·day·atm))	145	700	95	
	シール強度 (N/15mm)	MD	17	18	23
		TD	16	16	14
	引張強度 (MPa)	MD	49	56	34
		TD	40	42	21
	H a z e (%)		○ 8	○ 5	× 45
	耐圧縮性クリープ		B	×	A
耐破裂性		C	C	×	
総合判定		C	×	×	

10

20

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明のガスバリア性の向上した透明な生分解性樹脂延伸フィルム、及び包装用フィルムや袋、ラミネート材料、オストミーバッグ等の樹脂製品等に利用でき、特に、その一つであるエアバッグ緩衝材は、緩衝材として使用後に廃棄処分する際に減容できるだけでなく生分解するため、自然環境保護の観点から有利であり、且つ、荷重を受けた状態で長時間保持されても中のガスを保持して緩衝性能が持続する優れた耐圧縮クリープ性と、大きな荷重にも耐える優れた耐圧強度を有し、実用上十分な緩衝性能を長期間持続できる環境問題対応型の透明性の良好なエアバッグ緩衝材分野で好適に利用できる。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-151907(JP,A)
特開2002-037868(JP,A)
特開平11-302424(JP,A)
特開2001-151906(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/18
B32B 27/00-27/42
C08L 67/00-67/04
101/16