

(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 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/158736 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/16 (2006.01) C08K 3/26 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08K 3/30 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059598
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 25 日(25.03.2016)
- (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 2015-066001 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015) JP
特願 2015-066002 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁
目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 青山 滋(AOYAMA Shigeru); 〒5208558 滋
賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社
滋賀事業場内 Shiga (JP). 山内 英幸(YAMAUCHI
Hideyuki); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1
番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP).
▲浜▼▲崎▼ 莉沙(HAMASAKI Risa); 〒5208558
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会
社滋賀事業場内 Shiga (JP). 吉田 昌平(YOSHIDA
Shohei); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番
1 号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 坂
本 純(SAKAMOTO Jun); 〒5208558 滋賀県大津

市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業
場内 Shiga (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH
PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新
橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディ
ング 10 階 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, JP, 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,
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: BIODEGRADABLE WHITE FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 生分解性白色フィルムおよびその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a biodegradable white film having excellent moisture permeability, flexibility, concealing ability, mechanical properties and workability. The biodegradable white film of the present invention comprises a biodegradable resin A and a filler B, and the filler B includes a filler b1 which is a filler having a void-forming ability and a filler b2 which is a filler having a high refractive index, such that, when Wb1 is the amount of the filler b1 and Wb2 is the amount of the filler b2, the amount of Wb1 + Wb2 is 3-25 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the biodegradable resin A, and Wb1/Wb2 is 2-20.

(57) 要約: 本発明は、透湿性、柔軟性、隠蔽性、機械特性、及び加工性に優れた生分解性白色フィルムを提供する。本発明の生分解性白色フィルムは、生分解性樹脂 A、及び充填剤 B を含み、充填剤 B が、ボイド形成能を有する充填剤である充填剤 b1 と高屈折率の充填剤である充填剤 b2 を含有し、充填剤 b1 の含有量を Wb1、充填剤 b2 の含有量を Wb2 とした場合に、生分解性樹脂 A 100 質量部に対して、Wb1 + Wb2 が 3 質量部以上 25 質量部以下であり、Wb1 / Wb2 が 2 以上 20 以下である。



WO 2016/158736 A1

明 細 書

発明の名称：生分解性白色フィルムおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、透湿性、柔軟性、隠蔽性、機械特性、及び加工性に優れた生分解性白色フィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境意識の高まりのもと、プラスチック製品の廃棄による土壤汚染問題や、焼却による二酸化炭素増大に起因する地球温暖化問題が注目されている。前者への対策として、種々の生分解性樹脂の研究が、そして後者への対策として、焼却しても大気中に新たな二酸化炭素の負荷を与えないバイオマス（植物由来原料）からなる樹脂が盛んに研究、開発されている。

[0003] その両者の要求を満足し、かつ、コスト面でも比較的有利な樹脂としては、例えばポリ乳酸系樹脂が注目されている。ポリ乳酸系樹脂を、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂に代表される軟質フィルム用途に代替適用しようとする、隠蔽性や柔軟性、耐衝撃性に欠けるため、これらの特性を改善し、実用化するために各種の試みがなされている。

[0004] 例えば、特許文献1には、ポリ乳酸系樹脂、充填剤、および一般的なポリエステル系可塑剤を含むシートを、少なくとも一軸延伸して得られる多孔シートやその製造方法が開示されており、ポリ乳酸系樹脂以外の熱可塑性樹脂を添加することにより柔軟性を付与しつつ、粒子を多量に添加し、高倍率に延伸して多孔化を行っている。また、特許文献2には、ポリ乳酸系樹脂、ポリ乳酸系樹脂以外の熱可塑性樹脂、および充填剤を含むシートを延伸して得られる多孔フィルムが開示されている。

[0005] 特許文献3には、生分解性ポリエステル樹脂と、充填剤と、可塑剤とを含有する樹脂組成物を溶融成形する際に、第1の冷却工程と第2の冷却工程とを経て行い、その後延伸する多孔性シートの製造方法が開示されており、同様に粒子多量添加、延伸による多孔化で透湿性を付与したフィルムを得る方

法が公開されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2012/023465号

特許文献2：日本国特開2007-112867号公報

特許文献3：日本国特開2009-144105号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、前述の特許文献1および2に記載の技術においては、柔軟性や透湿性に優れた多孔フィルムは得られるものの、隠蔽性などの性能は十分ではなかった。具体的には、特許文献1および2に記載の発明においては、十分な柔軟性や高い透湿性のあるフィルムが得られるが、粒子を多量に添加した上で高倍率に縦横二軸延伸を行っているため、製膜時に破れが発生しやすいこと、製膜条件の範囲が狭いという問題がある。また、得られたフィルムも機械特性に乏しいものであり、耐衝撃性、柔軟性、及び隠蔽性が不十分であることが問題となる。その結果、生産性向上の目的で高速で連続加工する際に変形しやすく搬送が困難となったり、特にフィルムの幅方向の機械特性が乏しいため搬送やカットなどの加工をする際に裂けて破断しやすい等の問題がある。

[0008] 特許文献3に記載の発明においては、柔軟性について検討されているが、実用上好ましい軟質フィルムの代表的な素材であるポリオレフィンと同等レベルの柔軟性を付与することは出来ていない。

[0009] すなわち、十分な透湿性、柔軟性に加え、隠蔽性、機械特性、及び加工性にも優れた高バイオマス度であるフィルムの発明は、未だに達成されていなかった。

[0010] 本発明は、係る従来技術の背景に鑑み、透湿性、柔軟性、隠蔽性、機械特性、及び加工性に優れた生分解性白色フィルムを提供することを、その課題

とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するため、本発明は、下記の構成からなる。

- 1) 生分解性樹脂A、及び充填剤Bを含む生分解性白色フィルムであって、前記充填剤Bが、ボイド形成能を有する充填剤である充填剤b1と高屈折率の充填剤である充填剤b2を含有し、前記充填剤b1の含有量を W_{b1} 、前記充填剤b2の含有量を W_{b2} とした場合に、前記生分解性樹脂A 100質量部に対して、 $W_{b1} + W_{b2}$ が3質量部以上25質量部以下であり、 W_{b1} / W_{b2} が2以上20以下である、生分解性白色フィルム。
- 2) 前記充填剤b1が、炭酸カルシウム及び硫酸バリウムのうちの少なくとも1つであり、前記充填剤b2が、酸化チタン及び酸化亜鉛のうちの少なくとも1つである、前記1)に記載の生分解性白色フィルム。
- 3) ヤング率が最も大きい方向（方向a）のヤング率（GPa）を E_a 、方向aと同一の面内で直交する方向（方向b）のヤング率を E_b としたとき、 E_a / E_b が1.2以上2.5以下であり、かつ、方向bの破断伸度が100%以上500%以下である、前記1)又は2)に記載の生分解性白色フィルム。
- 4) 前記生分解性樹脂Aが、ポリ乳酸系樹脂を含む、前記1)～3)のいずれか一つに記載の生分解性白色フィルム。
- 5) 前記生分解性樹脂Aが、ポリ乳酸系樹脂、及びポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂を含み、前記生分解性樹脂Aを100質量%としたときに、前記ポリ乳酸系樹脂の含有量が10質量%以上95質量%以下であり、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂の含有量が5質量%以上90質量%以下である、前記1)～4)のいずれか一つに記載の生分解性白色フィルム。
- 6) 前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂が、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、ポリエステル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、脂肪族ポリエステル系樹脂、及び脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる

少なくとも1つの樹脂である、前記5)に記載の生分解性白色フィルム。

7) ヤング率が最も大きい方向(方向a)のヤング率 E_a が1.5 GPa以下であり、かつ少なくとも片側表面の表面自由エネルギーが70 mN/m以下である、前記1)～6)のいずれか一つに記載の生分解性白色フィルム。

8) 生分解性樹脂A、及び充填剤Bを含む生分解性白色フィルムであって、ヤング率が最も大きい方向(方向a)のヤング率(GPa)を E_a 、方向aと同一の面内で直交する方向(方向b)のヤング率を E_b としたとき、 E_a が2 GPa以下であり、 E_a/E_b が1.2以上2.5以下であり、かつ、方向bの破断伸度が100%以上である、生分解性白色フィルム。

9) 前記生分解性樹脂Aが、ポリ乳酸系樹脂を含む、前記8)に記載の生分解性白色フィルム。

10) 前記生分解性樹脂Aが、ポリ乳酸系樹脂、及び、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂を含み、前記生分解性樹脂Aを100質量%としたときに、前記ポリ乳酸系樹脂の含有量が10質量%以上95質量%以下であり、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂の含有量が5質量%以上90質量%以下である、前記8)又は9)に記載の生分解性白色フィルム。

11) 前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂が、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、ポリエステル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、脂肪族ポリエステル系樹脂、及び脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂である、前記10)に記載の生分解性白色フィルム。

12) 前記生分解性樹脂A 100質量部に対して、前記充填剤Bを1質量部以上50質量部以下含む、前記8)～11)のいずれか一つに記載の生分解性白色フィルム。

13) 少なくとも片側表面の表面自由エネルギーが70 mN/m以下である、前記8)～12)のいずれか一つに記載の生分解性白色フィルム。

14) 前記生分解性樹脂A、及び前記充填剤Bを溶融混練することで樹脂組成物を得る溶融混練工程、前記樹脂組成物を溶融させ口金から吐出させて未延伸フィルムを得る溶融押出工程、前記未延伸フィルムを少なくとも一方向に延伸して延伸フィルムを得る延伸工程、及び前記延伸フィルムを加熱する熱処理工程をこの順に有する、前記1)～13)のいずれか一つに記載の生分解性白色フィルムの製造方法であって、前記延伸工程において、前記生分解性樹脂Aの融点を T_m (°C)としたとき、 $T_m - 160$ (°C)以上 $T_m - 95$ (°C)以下の範囲で、1.5倍以上4倍以下に延伸する、生分解性白色フィルムの製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明により、透湿性、柔軟性、隠蔽性、機械特性、及び加工性に優れた生分解性白色フィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の生分解性白色フィルムおよびその製造方法について詳細に説明する。

尚、本明細書において、質量で表される全ての百分率や部は、重量で表される百分率や部と同様である。

[0014] 本発明の第一の実施形態である第一の生分解性白色フィルムは、生分解性樹脂A、及び充填剤Bを含む生分解性白色フィルムであって、前記充填剤Bが、ボイド形成能を有する充填剤である充填剤b1と高屈折率の充填剤である充填剤b2を含有し、前記充填剤b1の含有量を W_{b1} 、前記充填剤b2の含有量を W_{b2} とした場合に、前記生分解性樹脂A 100質量部に対して、 $W_{b1} + W_{b2}$ が3質量部以上25質量部以下であり、 W_{b1} / W_{b2} が2以上20以下であることを特徴とする。以下、第一の生分解性白色フィルムを、本発明の第一の生分解性白色フィルム、又は第一の本発明ということがある。

[0015] 本発明の第二の実施形態である第二の生分解性白色フィルムは、生分解性樹脂A、及び充填剤Bを含む生分解性白色フィルムであって、ヤング率が最

も大きい方向（方向 a）のヤング率（ GPa ）を Ea 、方向 a と同一の面内で直交する方向（方向 b）のヤング率を Eb としたとき、 Ea が $2GPa$ 以下であり、 Ea/Eb が 1.2 以上 2.5 以下であり、かつ、方向 b の破断伸度が 100% 以上であることを特徴とする。以下、第二の生分解性白色フィルムを、本発明の第二の生分解性白色フィルム、又は第二の本発明ということがある。

[0016] また、本発明の第一の生分解性白色フィルムと本発明の第二の生分解性白色フィルムを総称して、本発明の生分解性白色フィルムという。

[0017] 以下に、本発明を実施するための望ましい形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0018] 本発明の第一の生分解性白色フィルムは、生分解性樹脂 A、及び充填剤 B を含み、前記充填剤 B が、ボイド形成能を有する充填剤である充填剤 b1 と高屈折率の充填剤である充填剤 b2 を含有し、前記充填剤 b1 の含有量を $Wb1$ 、前記充填剤 b2 の含有量を $Wb2$ とした場合に、前記生分解性樹脂 A 100 質量部に対して、 $Wb1 + Wb2$ が 3 質量部以上 25 質量部以下であり、 $Wb1/Wb2$ が 2 以上 20 以下であることが重要である。

[0019] また、本発明の第二の生分解性白色フィルムは、分解性樹脂 A、及び充填剤 B を含み、ヤング率が最も大きい方向（方向 a）のヤング率（ GPa ）を Ea 、方向 a と同一の面内で直交する方向（方向 b）のヤング率を Eb としたとき、 Ea が $2GPa$ 以下であり、 Ea/Eb が 1.2 以上 2.5 以下であり、かつ、方向 b の破断伸度が 100% 以上であることが重要である。

[0020] 本発明の生分解性白色フィルムは、JIS-K7136（2000）に基づいて測定したヘイズが 70% 以上であることが重要であり、本発明においてはヘイズが 70% 以上のフィルムを白色フィルムという。ヘイズを 70% 以上とすることで、例えば本発明の第一の生分解性白色フィルムを包装材料、衛生材料等に用いた場合に内包物や汚物の透けを防止することができ、良好な外観とすることができる。なお、ヘイズの上限は特に限定されないが、実質的に 99.9% 以下である。

- [0021] 本発明の生分解性白色フィルムは、生分解性樹脂Aを含むことが重要である。生分解性樹脂Aは、生分解性を有する樹脂であれば特に限定されない。なお、本発明でいう「生分解性を有する樹脂」とは、JIS K6950（2000年版）、JIS K6951（2000年版）、JIS K6953-1（2011年版）、JIS K6953-2（2010年版）、JIS K6955（2006年版）のいずれかで試験した場合に、1年以内に60%以上の分解を生じる樹脂を意味する。
- [0022] 生分解性樹脂Aとしては、例えば、脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂、多糖類、ポリビニルアルコール系樹脂、デンプンを含むポリマー、後述するブロック共重合体などが使用できる。
- [0023] 脂肪族ポリエステル系樹脂の具体例としては、ポリ乳酸系樹脂、ポリグリコール酸、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・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・3-ヒドロキシバリレート）、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、及びポリ（ブチレンサクシネート・アジペート）などが挙げられる。
- [0024] 脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂の具体例としては、ポリ（エチレンサクシネート・テレフタレート）、ポリ（ブチレンサクシネート・テレフタレート）、及びポリ（ブチレンアジペート・テレフタレート）などが挙げられる。
- [0025] 多糖類の具体例としては、酢酸セルロースなどのセルロース系樹脂およびキトサンなどのグルコサミン系樹脂が挙げられる。
- [0026] デンプンを含むポリマーの具体例としては、熱可塑性デンプンや、ノバモント社の生分解性樹脂「“Mater-Bi”（登録商標）」などの澱粉系生分解性樹脂などが挙げられる。
- [0027] これらの中でも、バイオマス性、コスト、および加工性などの観点から、生分解性樹脂Aが、ポリ乳酸系樹脂を含むことが好ましく、結晶性ポリ乳酸系樹脂と非晶性ポリ乳酸系樹脂の混合物を含むことがより好ましい。ポリ乳

酸系樹脂の市販品としては、例えば、Nature Works社製の“Ingeo”（登録商標）Biopolymerが挙げられる。結晶性ポリ乳酸系樹脂を含有することにより、フィルムの形状保持性、耐熱性、耐ブロッキング性が向上する。

[0028] ポリ乳酸系樹脂とは、L-乳酸ユニットおよび／又はD-乳酸ユニットを主たる構成成分とする重合体を指し、ここで、主たる構成成分とするとは、重合体100質量%中において、L-乳酸ユニットとD-乳酸ユニットを合わせた乳酸ユニット全体（以下、全乳酸ユニット、又は単に乳酸ユニットということがある）の質量割合が50%を超えることを意味する。乳酸ユニットの質量割合は、バイオマス性の観点から、重合体全体を100質量%としたときに70質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。なお、ポリ乳酸系樹脂のうち、重合体中の全乳酸ユニットを100mol%としたときに、L-乳酸ユニットの含有割合が50mol%を超え100mol%以下のものをポリL-乳酸といい、重合体中の全乳酸ユニットを100mol%としたときに、D-乳酸ユニットの含有割合が50mol%を超え100mol%以下のものをポリD-乳酸という。

[0029] なお、ポリ乳酸系樹脂には、後述のポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂（生分解性樹脂a）に記載する、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントとを有するブロック共重合体、ポリエステル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体は含まれないものとする。

[0030] 結晶性ポリ乳酸系樹脂とは、ポリ乳酸系樹脂を100℃の温度下に24時間放置した後、昇温速度20℃/分の条件で25℃から250℃で示差走査熱量計（DSC）にて測定を行った場合、ポリ乳酸成分に由来する結晶融解ピークが観測されるポリ乳酸系樹脂のことをいう。非晶性ポリ乳酸系樹脂とは、同様の条件で測定を行った場合に、明確な融点が観察されないポリ乳酸系樹脂のことをいう。

[0031] ポリL-乳酸は、D-乳酸ユニットの含有割合によって、樹脂自体の結晶性が変化する。具体的には、ポリL-乳酸中のD-乳酸ユニットの含有割合

が大きくなれば、ポリL-乳酸の結晶性は低下して非晶に近づき、逆に、ポリL-乳酸中のD-乳酸ユニットの含有割合が小さくなれば、ポリL-乳酸の結晶性は高くなる。同様に、ポリD-乳酸も、L-乳酸ユニットの含有割合によって、樹脂自体の結晶性が変化する。具体的には、ポリD-乳酸中のL-乳酸ユニットの含有割合が大きくなれば、ポリD-乳酸の結晶性は低下して非晶に近づき、逆にポリD-乳酸中のL-乳酸ユニットの含有割合が小さくなれば、ポリD-乳酸の結晶性は高くなる。

[0032] 本発明のポリL-乳酸中のL-乳酸ユニットの含有割合、あるいは、本発明のポリD-乳酸中のD-乳酸ユニットの含有割合は、生分解性白色フィルムの機械特性を維持する観点から、全乳酸ユニットを100mol%としたときに80mol%以上100mol%以下であることが好ましく、85mol%以上100mol%以下であることがより好ましい。

[0033] ポリ乳酸系樹脂は、乳酸と乳酸以外の他の単量体ユニットを共重合させて得られる共重合体であってもよい。ここで、他の単量体ユニットとしては、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、ヘプタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールなどのグリコール化合物、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸などのジカルボン酸、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、カプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、およ

び1, 5-オキセパン-2-オンなどのラクトン類を挙げることができる。

なお、本発明の生分解性白色フィルムを生分解性が必要な用途に使用する際には、上記した単量体ユニットの中でも、生分解性を有する成分を選択することが好ましい。

[0034] 上記の他の単量体ユニットの共重合量は、生分解性白色フィルムの機械特性を維持する観点から、ポリ乳酸系樹脂の重合体中の単量体ユニット全体を100mol%としたときに、0mol%以上30mol%以下であることが好ましく、0mol%以上10mol%以下であることがより好ましい。

[0035] また、ポリ乳酸系樹脂は、主成分がポリL-乳酸の場合はポリD-乳酸を、また、主成分がポリD-乳酸の場合はポリL-乳酸を混合したものとすることも、生分解性白色フィルムの耐熱性を向上させる観点から好ましい態様である。混合するポリD-乳酸またはポリL-乳酸の量は、生分解性白色フィルム中のポリ乳酸系樹脂の合計を100質量%としたときに、20質量%以上50質量%未満が好ましく、30質量%以上50質量%未満がより好ましい。このようにポリD-乳酸またはポリL-乳酸を混合するとステレオコンプレックス結晶が形成され、このステレオコンプレックス結晶は、通常のポリ乳酸の結晶(α 結晶)よりも融点が高くなるため、生分解性白色フィルムの耐熱性が向上する。なお、ここでいう主成分とは、生分解性白色フィルム中のポリ乳酸系樹脂の合計を100質量%としたときに、50質量%を超える成分(ポリL-乳酸またはポリD-乳酸)を意味する。

[0036] 本発明の生分解性白色フィルムに用いられるポリ乳酸系樹脂の質量平均分子量は、生分解性白色フィルムの実用的な機械特性、耐水性、および分解性を満足させる観点から、50,000以上240,000以下であることが好ましく、60,000以上200,000以下であることがより好ましく、70,000以上160,000以下であることが特に好ましい。ここでいう質量平均分子量とは、クロロホルム溶媒を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定を行い、ポリメチルメタクリレート換算法で計算して得られる分子量をいう。

- [0037] 本発明の生分解性白色フィルムにおいて、ポリ乳酸系樹脂の合計を100質量%としたとき（結晶性ポリ乳酸系樹脂と非晶性ポリ乳酸系樹脂の合計を100質量%としたとき）に、結晶性ポリ乳酸系樹脂の質量割合は5質量%以上60質量%以下であることが好ましく、10質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、20質量%以上40質量%以下であることがさらに好ましい。
- [0038] 本発明の生分解性白色フィルムは、透湿性と分解性を向上させる観点から、ポリ乳酸系樹脂、及びポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂（以下、生分解性樹脂aという）を含むことがより好ましい。
- [0039] 生分解性樹脂aとしては、ポリ乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂、多糖類、デンプンを含むポリマー、ポリビニルアルコール系樹脂の他、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリ（メタ）アクリレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリイソプレン、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、エポキシ変性ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン、オレフィン－アクリル共重合ポリマー、エポキシ変性オレフィン－アクリル共重合ポリマー、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、ポリオレフィンエラストマー、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、ポリエステル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、ポリプロピレングリコールセバシン酸エステルなどのポリエステル系可塑剤、ポリアルキレンエーテル系可塑剤、エーテルエステル系可塑剤およびアクリレート系可塑剤などを使用することができる。
- [0040] 生分解性樹脂aとしては、生分解性白色フィルム全体の生分解性を維持する観点からは、生分解性に優れるものを用いることが好ましい。さらに、可塑剤の耐ブリードアウト性、延伸フィルムの耐熱性、および耐ブロッキング性の観点からは、常温（20℃±15℃）で固体状、すなわち、融点が35

℃を超えるものを用いることが好ましい。また、ポリ乳酸系樹脂との熔融加工温度を合わせるという観点からは、融点が150℃以下であるものを用いることが好ましい。

[0041] 上記3つの観点から、生分解性樹脂aは、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、ポリエステル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、ポリ乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル系樹脂、及び脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂であることがさらに好ましい。また、脂肪族ポリエステル系樹脂としてはポリブチレンサクシネート、脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂としてはポリ（ブチレンアジペート・テレフタレート）が特に好ましい。また、中でもポリブチレンサクシネートが最も好ましい。なお、少なくとも1つの樹脂とは、これらの樹脂を単独で用いても、複数を混合して用いてもよいことを指す。

[0042] また、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂（生分解性樹脂a）として、後述するポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、ポリエステル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体を用いる場合、結晶性ポリ乳酸系樹脂はこれらブロック共重合体が有するポリ乳酸系セグメントと共晶を形成することで、耐ブリードアウト性に大きな効果を発揮する。一方、ポリ乳酸系樹脂として非晶性ポリ乳酸系樹脂を含有することにより、フィルムの透湿性、柔軟性、耐ブリードアウト性の向上に好適である。ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、ポリエステル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体が分散できる非晶部分を提供していることが影響している。

[0043] 本発明の生分解性白色フィルムがポリ乳酸系樹脂及び生分解性樹脂aを含む場合、バイオマス性の観点から、前記生分解性樹脂Aを100質量%としたときに、ポリ乳酸系樹脂の含有量が10質量%以上95質量%以下であり、前記生分解性樹脂aの含有量が5質量%以上90質量%以下であることが

好ましく、ポリ乳酸系樹脂の含有量が20質量%以上70質量%以下であり、前記生分解性樹脂aの含有量が30質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。

[0044] ここでいう生分解性樹脂aの含有量は、生分解性樹脂aとして複数の成分を含有する場合には、複数の生分解性樹脂aの合計量を意味する。生分解性樹脂aが脂肪族ポリエステル系樹脂及び／又は脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂の場合は、脂肪族ポリエステル系樹脂と脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂の合計量がより好ましくは10質量%以上60質量%以下、更に好ましくは20質量%以上50質量%以下である。また、生分解性樹脂aがブロック共重合体の場合は、10質量%以上50質量%以下、更に好ましくは15質量%以上40質量%以下である。

[0045] 本発明の生分解性白色フィルムは、充填剤Bを含むことが重要である。充填剤Bとは、諸性質を改善するために基材として加えられる物質、あるいは増量、増容、製品のコスト低減などを目的として添加する不活性物質をいう。

[0046] 本発明の第一の生分解性白色フィルムにおいて、透湿性や隠蔽性の向上、及び強度や伸度などの機械特性の維持の観点から、充填剤Bが、ボイド形成能を有する充填剤（以下、充填剤b1ということがある）、および高屈折率の充填剤（以下、充填剤b2ということがある）を含むことが重要である。ここで、ボイド形成能を有する充填剤とは、以下の手順により測定した、フィルム全体の断面積に対する空隙の総面積の割合が5%以上となる充填剤をいう。

[0047] 先ず、フィルムの製造に用いる生分解性樹脂A中に20質量%の濃度で充填剤を含有させてシート状に成形した後、そのシートを該生分解性樹脂Aのガラス転移温度+10℃で4倍に一軸方向に延伸して得られた一軸延伸フィルムをその延伸方向と平行かつフィルム面と垂直な面で切断し、走査型顕微鏡にて3000倍に拡大した断面写真を撮影した。次いで、得られた断面写真のフィルム部分の質量（X）を測定した後、目視により空隙であると認識

できる部分を、カッター等を用いて断面写真より切り出し、その質量（Y）を測定した。最後に、Yの値をXの値で除して、フィルム全体の断面積に対する空隙の総面積の割合を算出した。なお、ここでいう生分解性樹脂Aのガラス転移温度とは、生分解性樹脂Aが複数のガラス転移温度を示す場合は、最も高いガラス転移温度を指す。充填剤b1としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素などが挙げられる。充填剤b1は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0048] 高屈折率の充填剤とは、充填剤の屈折率が2.0以上である充填剤をいう。ここでいう屈折率とは、無機化学ハンドブック（技報堂 1965年）に記載の屈折率であり、範囲で示されているものについては、高い方の値でもって本願における屈折率とする。具体的には、充填剤b2としては、例えば、ルチル型酸化チタン（屈折率：2.90）、アナターゼ型酸化チタン（屈折率：2.50）、酸化亜鉛（屈折率：2.00）、チタン酸鉛（屈折率：2.70）、硫化亜鉛（屈折率：2.37）、酸化ジルコニウム（屈折率：2.40）などが挙げられる。充填剤b2は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、上記の無機化学ハンドブックに記載のない充填剤Bの屈折率については、レーザ回折式粒子径分布測定装置SALD-2300（株）島津製作所製）にて測定される回折・散乱光の強度分布パターンから、データ解析ソフトウェアWinSALDI（（株）島津製作所製）にて光強度再現法により計算される屈折率の値とする。

[0049] なお、ボイド形成能を有し、かつ屈折率が2.0以上のものについては、充填剤b1とする。

[0050] 充填剤b1を含むことで、フィルムが適度に多孔化するためフィルムの透湿性を向上させることができ、また、充填剤b2を含むことで、フィルムの隠蔽性が向上し、また、強度や伸度などの機械特性を維持することができる。

[0051] なお、フィルムの透湿性向上、強度や伸度などの機械特性の維持、白色性

付与、低コスト化の観点から、充填剤 b 1 は、炭酸カルシウム及び硫酸バリウムのうちの少なくとも 1 つであることが好ましい。また、強度、伸度といった機械特性の維持、白色性付与、低コスト化の観点から、充填剤 b 2 は、酸化チタン及び酸化亜鉛のうちの少なくとも 1 つであることが好ましい。

[0052] 本発明の第一の生分解性白色フィルムにおいて、透湿性や隠蔽性の向上、及び強度や伸度などの機械特性の維持の観点から、充填剤 b 1 の含有量を W_{b1} 、充填剤 b 2 の含有量を W_{b2} とした場合に、生分解性樹脂 A 100 質量部に対して、 $W_{b1} + W_{b2}$ が 3 質量部以上 25 質量部以下であり、 W_{b1} / W_{b2} が 2 以上 20 以下であることが重要である。

[0053] $W_{b1} + W_{b2}$ を 3 質量部以上とすることでフィルムの隠蔽性を向上させることが可能となり、25 質量部以下とすることでフィルムの機械特性を維持することが可能となる。より好ましくは 10 質量部以上 20 質量部以下、更には、15 質量部以上 20 質量部である。また、 W_{b1} / W_{b2} を 2 以上とすることでフィルムの透湿度を高めることが可能となり、 W_{b1} / W_{b2} を 20 以下とすることで機械特性を維持することが可能となる。より好ましくは 5 以上 20 以下である。

[0054] 本発明の第二の生分解性白色フィルムは、充填剤 B を 1 質量部以上 50 質量部以下含むことが好ましい。より好ましくは 3 質量部以上 25 質量部以下であり、より好ましくは、10 質量部以上 20 質量部以下、更に好ましくは 15 質量部以上 20 質量部以下である充填剤 B は上記のものを単独で用いても構わないし、上記のうちの 2 種類以上のブレンドであっても構わない。特に、充填剤 B として上記充填剤を組み合わせる場合、目的に応じて必要な機能をフィルムに付与する充填剤を選択することが出来る。充填剤 B が 2 種類以上のブレンドである場合、充填剤 b 1 を含むことでフィルムを適度に多孔化させて透湿性を向上でき、また、充填剤 b 2 を含むことで白色性、隠蔽性、反射性のより高いフィルムとなるので、透湿性と、強度や伸度といった機械特性との両立が可能となる。

[0055] 充填剤 B の平均粒径は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されない

が、フィルムの透湿性向上の観点から、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。充填剤Bの平均粒径を $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることで、充填剤をフィルム中に高充填することが可能となり、充填剤Bの平均粒径を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることで、フィルムの延伸性が良好となる。その結果、フィルムは多孔化し、透湿性に優れたものとなる。なお、ここでいう平均粒径とは、レーザ回折散乱式の方法で測定される累積分布50%平均粒子径とする。

[0056] 本発明の充填剤Bは、必要に応じて、水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、グリシジル基、酸無水物基、カルボジイミド基及びオキサゾリン基から選択される少なくとも1種以上の官能基を有する化合物で表面処理することができる。表面処理することにより、生分解性樹脂との親和性が向上し、充填剤の凝集抑制および分散性向上に効果があり、樹脂組成物中に均一に分散させることができるようになる。

[0057] また、本発明においては、樹脂組成物中での充填剤Bの分散性を向上させるため、さらに分散剤を添加することが好ましい。

[0058] 本発明の生分解性白色フィルムには、本発明の効果を損なわない範囲で前述した以外の添加剤を含有してもよい。例えば、公知の酸化防止剤、結晶核剤、有機滑剤、紫外線安定化剤、末端封鎖剤、着色防止剤、艶消し剤、抗菌剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、抗酸化剤、イオン交換剤、粘着性付与剤、消泡剤、着色顔料、染料などが使用できる。

[0059] また本発明の生分解性白色フィルムには、生分解性樹脂A以外の熱可塑性エラストマーCを少量添加することも、表面自由エネルギーを 70 mN/m 以下として、他素材との貼り合わせの際に密着性を向上させるために好ましく行われる。生分解性樹脂A以外の熱可塑性エラストマーCとは、融点以上に加熱すると熱可塑性の性質を示す一方、常温ではゴム弾性の性質を示すポリマーであり、かつ前述の生分解性試験にて、1年以内に60%未満の分解を生じる樹脂のことである。具体的には、ポリエステル系エラストマー、ポ

リスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマーなどが挙げられる。特に生分解性樹脂Aとしてポリ乳酸系樹脂を選択した場合は、分散性が良好でかつ、密着性向上に優れるということから、アクリル系エラストマーが好ましい。本発明の生分解性白色フィルムに好ましく用いることができるアクリル系エラストマーとしては、例えば、クラレ（株）製「“クラリティー”（登録商標）」が挙げられる。

[0060] 生分解性樹脂A以外の熱可塑性エラストマーCの含有量は、生分解性樹脂Aの含有量100質量部に対して1質量部以上30質量部以下であることが好ましく、さらに好ましくは2質量部以上25質量部以下、特に好ましくは5質量部以上20質量部以下である。

[0061] さらに、より生分解性を高め、かつ密着性も高めるためには、本発明の生分解性白色フィルムは、層中の生分解性樹脂A100質量部に対して、熱可塑性エラストマーを含まない又は0質量部より多く5質量部未満含む層（層1）と、層中の生分解性樹脂A100質量部に対して、熱可塑性エラストマーを1質量部以上30質量部含む、さらに好ましくは2質量部以上25質量部、特に好ましくは5質量部以上20質量部以下含む層（層2）を含む積層構成を有し、層2が層1よりも熱可塑性エラストマーを多く含み、かつ少なくとも片側表層が層2である態様が、より好ましい。中でも、層2がフィルムの両側最表面にある態様がさらに好ましい。ここで、層2が層1よりも熱可塑性エラストマーを多く含むとは、層2中の生分解性樹脂A100質量部としたときの、層2における熱可塑性エラストマーの含有量（質量部）が、層1中の生分解性樹脂A100質量部としたときの、層1における熱可塑性エラストマーの含有量（質量部）よりも大きいことを意味する。

[0062] 本発明の第一の生分解性白色フィルムは、高速での連続加工における変形を抑制する観点から、ヤング率が最も大きい方向（方向a）のヤング率（GPa）を E_a 、方向aと同一の面内で直交する方向（方向b）のヤング率を E_b としたとき、 E_a/E_b が1.2以上2.5以下であることが好ましく

、1.3以上2.3以下であることがより好ましく、1.3以上2.0以下であることが特に好ましい。

[0063] また、第二の生分解性白色フィルムは、本発明の生分解性白色フィルムは、 E_a/E_b が1.2以上2.5以下であることが重要である。 E_a/E_b は、より好ましくは1.3以上2.0以下である。 E_a/E_b を1.2以上2.5以下とすることによって、高速で連続加工における変形を抑制することが可能となり、搬送性を付与することができる。

[0064] 一般的に、フィルムが延伸されると延伸された方向のヤング率が上昇するため、ヤング率が最も大きい方向は、通常、延伸倍率の最も高い方向となる。すなわち、方向aは、延伸倍率の最も高い方向となる。

[0065] E_a/E_b を1.2以上2.5以下とする方法は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、例えば、未延伸フィルムを一方向にのみ延伸する方法や、未延伸フィルムを直交する二方向に異なる倍率で延伸する方法が挙げられる。中でも、少ない工程で E_a/E_b を容易に調節する観点から、未延伸フィルムを一方向にのみ延伸する方法がより好ましい。未延伸フィルムを一方向に延伸する場合、延伸倍率を大きくすることで、 E_a/E_b を大きくすることができる。また、未延伸フィルムを直交する二方向に延伸する場合は、延伸倍率の差を大きくすることで、 E_a/E_b を大きくすることができる。

[0066] 第二の生分解性白色フィルムは、 E_a が2 GPa以下であるのが重要である。なお、ここでいうヤング率が最も大きい方向（方向a）とは、フィルムのヤング率をフィルム面内に10°毎に方向を変えて測定し、得られる値が最大になる方向のことである。

E_a は、より好ましくは1.5 GPa以下、更に好ましくは1.0 GPa以下である。なお下限については特に制約はないが、実質的には0.5 GPa以上である。 E_a のヤング率を2 GPa以下とすることで、ポリ乳酸特有のシャリシャリした感覚が抑えられ、各種用途に好適に用いることが可能となる。

- [0067] 第一の生分解性白色フィルムは、同様の観点から、 E_a が 2 GPa 以下であることが好ましく、 1.5 GPa 以下であることがより好ましく、 1.0 GPa 以下であることがさらに好ましい。下限については特に制約はないが、実質的には 0.5 GPa 以上である。
- [0068] 方向 a のヤング率 E_a を 2 GPa 以下とするための方法としては特に限定されないが、生分解性樹脂Aとしてポリ乳酸系樹脂と生分解性樹脂 a とを併用して、その種類および含有量を前述した好ましいものとする、後述する製造方法の中で、延伸工程における倍率を好ましい範囲とすることが挙げられる。これら方法は複数を組み合わせることも好ましく行われる。
- [0069] 本発明の生分解性白色フィルムは、高速連続加工での裂けや破断を抑制する観点から、方向 b の破断伸度が 100% 以上であることが好ましく、より好ましくは 150% 以上、更に好ましくは 200% 以上、特に好ましくは 300% 以上である。なお、破断伸度の上限はとくに制約は無いが、組成物や、延伸フィルムの特性上、実質上 500% 程度となる。
- [0070] 方向 b の破断伸度を 100% 以上とする方法は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、例えば、延伸倍率の最も高い方向と、それに同一面内で直交する方向の延伸温度、倍率を制御する方法が挙げられる。方向 b の破断伸度は、延伸温度を低くすることにより、又は方向 a の延伸倍率を小さくすることにより、大きくすることができる。
- [0071] 本発明の生分解性白色フィルムは、目付が 10 g/m^2 以上 50 g/m^2 以下であることが好ましい。目付は、より好ましくは 15 g/m^2 以上 40 g/m^2 以下、更に好ましくは 15 g/m^2 以上 30 g/m^2 以下である。目付を 10 g/m^2 以上とすることで製膜安定性に優れたフィルムとすることができ、 50 g/m^2 以下とすることで生分解性に優れたフィルムとすることができる。
- [0072] 本発明の生分解性白色フィルムは、透湿度が $400\text{ g/(m}^2\cdot\text{day)}$ 以上であることが好ましい。透湿度を $400\text{ g/(m}^2\cdot\text{day)}$ 以上とすることで、透湿性が不足し、フィルムの高湿度側に結露が発生するなどの問題を

抑制することができる。透湿度は、より好ましくは $500\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上であり、さらに好ましくは $600\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上である。なお、透湿度の上限は特に限定されないが、用いる樹脂および一軸延伸品の特性から $10,000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下である。

[0073] 透湿度を $400\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上とするための方法は特に限定されないが、充填剤Bを前述した好ましい含有量とすること、生分解性樹脂Aとしてポリ乳酸系樹脂と生分解性樹脂aを含有し、その種類および含有量を前述した好ましいものとする、後述する製造方法の中で、熱処理工程における温度を好ましい範囲とすること、延伸工程における倍率を好ましい範囲とすることが挙げられる。また、より好ましくは、これら方法の複数を組み合わせる方法であり、さらに好ましくは、これら方法の全てを組み合わせる方法である。

[0074] 本発明の生分解性白色フィルムは、フィルム厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。フィルム厚みを $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることで、フィルムとした際のコシが強くなり、形状保持性に優れるだけでなく、取り扱い性に優れ、また、ロール巻姿や巻出し性が良好となる。フィルム厚みを $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることで柔軟性、分解性に優れるものとなる。フィルム厚みは、 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0075] 本発明の生分解性白色フィルムは、少なくとも片側表面の表面自由エネルギーが $70\text{ mN}/\text{m}$ 以下であることが好ましい。少なくとも片側表面の表面自由エネルギーを $70\text{ mN}/\text{m}$ 以下とすることにより、他素材との貼り合わせの際に密着性を向上させることが可能となる。表面自由エネルギーは、より好ましくは $60\text{ mN}/\text{m}$ 以下、更に好ましくは $50\text{ mN}/\text{m}$ 以下である。また、表面自由エネルギーは小さいほどよく、下限値に特に制限はないが、密着性を向上させる観点からは $25\text{ mN}/\text{m}$ 程度あれば十分である。

[0076] 表面自由エネルギーを $70\text{ mN}/\text{m}$ 以下とする方法は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されないが、例えば、上述のように生分解性樹脂A以

外の熱可塑性エラストマーCを添加する方法が挙げられる。

[0077] 本発明の生分解性白色フィルムが層1と層2の積層構成の場合、層1の厚み T_1 と層2の厚み T_2 の比 T_1/T_2 は1以上20以下が好ましく、更に好ましくは2以上10以下、特に好ましくは、4以上8以下である。なおここで、層1、層2それぞれが複数ある場合は、各層の合計厚みをそれぞれ T_1 、 T_2 とする。 T_1/T_2 を1以上20以下又は上記の好ましい範囲とすることによって、高いバイオマス度を維持したままフィルムに密着性を付与することが可能となる。

[0078] 本発明の生分解性白色フィルムが層1と層2の積層構成の場合、表層に位置する層2の厚みは $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましい。より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下である。表層に位置する層2の厚みを $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下又は上記の好ましい範囲とすることによって、良好な密着性をフィルムに付与することが可能となる。

[0079] 次に、本発明の生分解性白色フィルムの製造方法について、生分解性樹脂Aとしてポリ乳酸系樹脂を用いる例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。

[0080] 本発明の生分解性白色フィルムの製造方法は、前記生分解性樹脂A、及び前記充填剤Bを溶融混練することで樹脂組成物を得る溶融混練工程、前記樹脂組成物を溶融させ口金から吐出させて未延伸フィルムを得る溶融押出工程、前記未延伸フィルムを少なくとも一方向に延伸して延伸フィルムを得る延伸工程、及び前記延伸フィルムを加熱する熱処理工程をこの順に有する、生分解性白色フィルムの製造方法であって、前記延伸工程において、前記生分解性樹脂Aの融点を T_m (°C) としたとき、 $T_m - 160$ (°C) 以上 $T_m - 95$ (°C) 以下の範囲で、1.5倍以上4倍以下に延伸する。

[0081] 生分解性樹脂Aの一つであるポリ乳酸系樹脂の原料としては、L-乳酸またはD-乳酸が必須であり、乳酸以外のヒドロキシカルボン酸、ラクチドやグリコリド等のヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、ジカルボン酸

類、グリコール類等を加えてもよい。

[0082] ポリ乳酸系樹脂は、上記原料を直接脱水縮合する方法、または上記環状エステル中間体を開環重合する方法によって得ることができる。また、ラクチド等の環状エステル中間体をオクチル酸錫等の触媒を用い開環重合する方法によってもポリ乳酸系樹脂が得られる。

[0083] 本発明の生分解性白色フィルムの製造方法は、工程が少なくかつ生産性が高いことから、生分解性樹脂A、及び充填剤Bを溶融混練することで樹脂組成物を得る溶融混練工程を有する。

[0084] 溶融混練工程に用いる混合機は、本発明の効果を損なわない限り特に制限はなく、ニーダー、ロールミル、バンバリーミキサー、単軸または二軸押出機等の通常使用されている公知の混合機を用いることができる。中でも、生産性の観点から、単軸または二軸押出機を用いることが好ましい。

[0085] 溶融混練工程における温度は、生分解性樹脂Aの種類にもよるが、例えば生分解性樹脂としてポリ乳酸系樹脂を用いる場合は、ポリ乳酸系樹脂の劣化を防ぐ観点から、150℃以上240℃以下の範囲が好ましく、180℃以上220℃以下の範囲がより好ましい。

[0086] 本発明の生分解性白色フィルムの製造方法においては、例えば、溶融混練工程により得られた生分解性樹脂A、充填剤Bを含む樹脂組成物を一旦ペレット化し、再度溶融混練してもよい。このとき、溶融混練中の加水分解を抑制する観点から、ペレット中の水分量を質量基準で500ppm以下とすることが好ましく、200ppm以下とすることがより好ましい。ペレット中の水分量を質量基準で500ppm以下とする方法としては、例えば、ペレットを好適な条件で乾燥する方法等が挙げられる。生分解性樹脂Aがポリ乳酸系樹脂である場合の好適な条件は、温度が60℃以上100℃以下、乾燥時間が6時間以上である。また、生分解性樹脂Aがポリ乳酸系樹脂である場合、ペレット中の乳酸オリゴマー量を低減させる観点から、真空度10Torr以下の高真空下で真空乾燥する方法も好ましい。

[0087] 本発明の生分解性白色フィルムの製造方法は、溶融混練工程で得られた樹

脂組成物を溶融させ口金から吐出させて未延伸フィルムを得る溶融押出工程を有する。

[0088] 溶融押出工程における口金は、本発明の効果を損なわない限り特に制限はなく、採用する製膜方法に応じて適切なものを選択すればよい。本発明の生分解性白色フィルムの製造方法は、延伸性や製造コストの観点から、インフレーション法が好ましい。インフレーション法を採用する場合、口金は環状ダイスを用いることが好ましい。

[0089] 本発明の生分解性白色フィルムの製造方法において、インフレーション法を採用する場合は、溶融混練工程により得られた樹脂組成物を押出機にて溶融押出して環状ダイスに導き、環状ダイスから押し出す。その後、環状ダイスの中央から乾燥エアーを供給してバブルを形成し、さらにエアーリングにより均一に空冷固化させ、ニップロールでフラットに折りたたみながら所定の速度で引き取った後、必要に応じて両端、または片方の端を切り開いて巻き取る。

[0090] このとき、バブルのブロー比は、フィルムの分解性、幅取り、及びバブルの安定性の観点から、1.3以上3.5以下が好ましい。バブルのブロー比を1.3以上とすることで、安定したバブルを形成でき、良好な幅でフィルムを得ることができる。一方、バブルのブロー比を3.5以下とすることで、良好な分解性を有するフィルムを得ることができる。また、バブルのドロー比は、フィルムの分解性や形状保持性の観点から、15以上50以下が好ましい。

[0091] 本発明の生分解性白色フィルムの製造方法は、溶融押出工程により得られた未延伸フィルムを少なくとも一方向に延伸して延伸フィルムを得る延伸工程を有する。ここで、少なくとも一方向に延伸するとは、一方向または複数方向に延伸することをいう。

[0092] 本発明の生分解性白色フィルムの製造方法においては、未延伸フィルムを一方向にのみ延伸しても、直交する二方向に延伸してもよいが、少ない工程で、 E_a/E_b や方向bの破断伸度を所望の範囲とすることができるため、

未延伸フィルムを一方向にのみ延伸することが好ましい。

[0093] そしてヤング率の比である E_a / E_b を 1.2 以上 2.5 以下とする方法は特に限定されないが、少なくとも一方向に延伸する方法が好適に用いられ、特に一方向にのみ延伸する方法がより好ましい（以下、最も高倍率に延伸された方向を延伸方向といい、その延伸方向と同一面内で直交する方向を直交方向という）。

[0094] 前述の口金から吐出させて作製された未延伸フィルムを一方向に延伸することにより、延伸方向のヤング率（ GPa ）を高めることができ、延伸方向がヤング率の最も大きな方向である方向 a となり、結果として E_a / E_b を 1.2 以上とすることが出来る。

[0095] 未延伸フィルムを延伸する方法としては、例えば、ロールの周速差を利用したロール延伸、幅方向の両端部をクリップで把持して延伸パターンに沿ったレール上を走行させるテンター延伸が挙げられる。本発明の生分解性白色フィルムの製造方法においては、フィルムを一方向に延伸するにあたり何れの方法も用いることができるが、生産性および装置構成の簡便さの観点から、ロール延伸を用いることが好ましい。なお、幅方向とは、フィルムの搬送面に平行であり、フィルム製造時にフィルムが進行する方向（長手方向ということがある）と直交する方向を指す。

[0096] 未延伸フィルムをロール延伸する場合、通常、未延伸フィルムを加熱ロールで延伸を行う温度まで昇温させた後、周速差の異なる複数の延伸ロールで長手方向に延伸する。昇温には、赤外線ヒーターなど補助的な加熱手段を併用することもできる。また、延伸は周速差の異なる 2 本のロールを用いて 1 段階で行っても、周速差の異なる 3 本以上のロールを用いて多段階で行ってもよい。

[0097] 本発明の生分解白色フィルムの製造方法の延伸工程においては、製膜安定性の観点から、生分解性樹脂 A の融点を T_m （℃）としたとき、 $T_m - 160$ （℃）以上 $T_m - 95$ （℃）以下の範囲で延伸する。さらに、透湿性、隠蔽性、及び機械特性を向上させることも考慮すると、 $T_m - 130$ （℃）以上

$T_m - 80$ (°C) 以下の範囲で延伸することが好ましく、 $T_m - 100$ (°C) 以上 $T_m - 75$ (°C) 以下の範囲で延伸することが特に好ましい。

[0098] ここでいう生分解性樹脂Aの融点 T_m (°C) とは、生分解性樹脂Aを 100°C の熱風オーブン中で24時間加熱した後に、示差走査熱量計RDC220を用い、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で 25°C から 250°C まで昇温した際の結晶融解ピークのピーク温度をいう。なお、生分解性樹脂Aに複数の成分が含まれるために、結晶融解ピークが複数確認される場合は、最も温度が高いピークの温度を生分解性樹脂Aの融点 T_m (°C) とする。

[0099] また、 $T_m - 160$ (°C) 以上 $T_m - 95$ (°C) 以下の範囲で延伸するとは、延伸ロール温度を $T_m - 160$ (°C) 以上 $T_m - 95$ (°C) 以下の範囲として延伸することであり、延伸ロール温度の詳細な測定方法については後述する。

[0100] 本発明の生分解白色フィルムの製造方法の延伸工程においては、方向bの破断伸度を適切な範囲とする観点から、昇温した未延伸フィルムを、1.5倍以上4倍以下に延伸し、1.5倍以上2.5倍以下に延伸することが好ましい。延伸倍率を4倍より高くすると、方向bの破断伸度が必要以上に低下することがある。なお、多段階で延伸を行った場合、延伸倍率とは各段階の延伸倍率の積を意味する。

[0101] 本発明の生分解白色フィルムの製造方法の延伸工程においては、未延伸フィルムを一方向にのみ延伸することが好ましいが、一方向の延伸倍率が1.5倍以上4倍以下であれば、必要に応じて二方向に延伸を行ってもよい。

[0102] 未延伸フィルムを二方向に延伸する場合、延伸倍率が1.5倍以上4倍以下でない方向の延伸倍率は、フィルムにヤング率の異方性を発現させることと製膜安定性を両立させる観点から、1.0倍より大きく1.5倍未満とするのが好ましい。

[0103] 本発明の生分解性白色フィルムの製造方法は、延伸フィルムを加熱する熱処理工程を有することが重要である。延伸フィルムを、延伸した方向の長さを固定した緊張下、または、延伸した方向に弛緩しながら熱処理することで

、延伸フィルムに寸法安定性を付与することができる。この熱処理工程の好ましい熱処理温度は、生分解性樹脂Aの種類にもよるが、生分解性樹脂Aがポリ乳酸系樹脂である場合においては50℃以上110℃以下である。

[0104] 本発明の生分解性白色フィルムの製造方法における熱処理条件は、生分解性樹脂Aの種類にもよるが、生分解性樹脂Aがポリ乳酸系樹脂である場合、フィルムに寸法安定性を付与する観点から、熱処理温度を50℃以上110℃以下、熱処理時間を0.2秒以上30秒以下とすることが好ましい。また、延伸した方向に弛緩しながら熱処理する場合、フィルムに寸法安定性を付与する観点から、その弛緩率は1%以上10%以下であることが好ましく、3%以上5%以下であることがより好ましい。

[0105] 本発明の生分解性白色フィルムは、隠蔽性、柔軟性、透湿性、機械特性、及び加工性を要求される用途に好適であり、さらには形状保持性及び生分解性を要求される用途にも好適である。具体的には、各種ラベル、カード、ラベル、粘着テープ、マルチフィルム等の農業用材料、薫蒸シート等の林業用材料、ベッド用シーツ、枕カバー、衛生ナプキンや紙おむつ等の衛生材料、雨天用衣類、手袋等の衣料材料、ゴミ袋や堆肥袋、あるいは野菜や果物等の食品用袋、工業製品用等の各種包装材料等に好ましく用いることができる。

実施例

[0106] 以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。

[0107] [測定及び評価方法]

実施例中に示す測定や評価は次に示す条件で行った。

[0108] (1) フィルムの充填剤含有率 (Wb1、Wb2)

フィルム1.0gを25℃のテトラヒドロフラン100mlに溶解した溶液を遠心分離機（（株）久保田製作所製、品名：高速冷却遠心機、型番：6000）にて5℃、10000rpmの条件で30分間遠心分離を行い、不溶成分を抽出採取した。50℃に加熱したホットプレート上で不溶成分を乾燥した後、0.1gを秤量し、これに硫酸、硝酸、及び過塩素酸を順次加え

ることで、不溶成分を加熱分解して有機物を除去し、硫酸白煙が生じるまで濃縮した。濃縮後のサンプルにフッ化水素酸を加えて、さらに200℃加熱して無機物を溶解し、希硝酸で加温溶解して放冷した。放冷後のサンプルを、希硝酸で20mlに希釈した。得られた溶液を希釈した後、SII・ナノテクノロジー製 シーケンシャル型ICP発光分光分析装置SPS4000を用いて、以下の測定条件でICP発光分光分析を行うことで、Ca、Tiを定量し、CaとTiのモル比を求めた。

<測定条件>

測定波長	Ca : 393.37 nm、Ti : 334.941 nm
高周波出力	1.3 kw
プラズマガス流量	16 L/min
補助ガス流量	0.5 L/min
キャリアガス流量	1.0 L/min
測光高さ	15 mm

[0109] ICP発光分光分析により得られたCaとTiのモル比を用いて、炭酸カルシウム量(Wb1)、酸化チタン量(Wb2)を下記式(a)、(b)から求めた。

式(a) 炭酸カルシウム量(Wb1) = Ca量(モル比) × 100 / 40

式(b) 酸化チタン量(Wb2) = Ti量(モル比) × 80 / 48
(Ca = 40 g/mol、CaCO₃ = 100 g/mol、Ti = 48 g/mol、TiO₂ = 80 g/molとして計算した。)

[0110] 式(a)、(b)により求めたWb1、Wb2から、Wb1+Wb2、Wb1/Wb2を算出した。

なお、ここに記載の方法は充填剤b1が炭酸カルシウム、充填剤b2が酸化チタンである場合のものであり、他の充填剤を用いる場合はICP発光分光分析で定量する対象及び計算式は異なる。また、充填剤が含まれない例(後述の比較例1)については、Wb1+Wb2は0質量部、Wb1/Wb2

は算出できないものとした。

[0111] (2) フィルムの機械特性 (方向 a のヤング率 E_a 、方向 b のヤング率 E_b 、方向 b の破断伸度)

先ず、フィルム面より任意に長さ 150 mm、幅 10 mm の長方形のサンプルを切り出した。次に、長さ方向と直前に切り出したサンプルの長さ方向とがなす角度が 10° となるように、フィルム面より同様の大きさ、形状のサンプルを切り出した。これをサンプル枚数が 19 枚となるまで、すなわち、最初のサンプルの長さ方向と最後のサンプルの長さ方向とがなす角度が 180° となるまで繰り返した。こうして得られたサンプルのヤング率を、オリエンテック社製 “TENSILON” (登録商標) UCT-100 を用いて、室温 23°C 、相対湿度 65%、初期引張チャック間距離 50 mm、引張速度 200 mm/分で、JIS K-7127 (1999 年版) に規定された方法に従って測定した。この測定を 5 度行い、ヤング率の平均値がもっとも大きかった方向を方向 a、同一の面内で直交する方向を方向 b とした。

そして、決定された方向 a、方向 b を長さ方向とする長さ 150 mm、幅 10 mm の長方形のサンプルをフィルム面より切り出し、各方向のヤング率及び方向 b の破断伸度を、オリエンテック社製 TENSILON (登録商標) UCT-100 を用いて、室温 23°C 、相対湿度 65%、初期引張チャック間距離 50 mm、引張速度 200 mm/分で、JIS K-7127 (1999 年版) に規定された方法に従って測定した。測定はそれぞれの方向について 10 回行い、得られた各測定値の平均値を、それぞれフィルムにおける方向 a のヤング率 (E_a GPa)、方向 b のヤング率 (E_b GPa)、方向 b の破断伸度 (%) とした。さらに、上記の方法で測定した方向 a、方向 b のヤング率から E_a/E_b を算出した。なお、 E_a 、 E_b 、及び E_a/E_b の値は、小数第 2 位を四捨五入して小数第 1 位までの値として算出した。方向 b の破断伸度は、1 の位を四捨五入した値とした。

[0112] (3) フィルムの柔軟性

(2) に記載の方法で求めたヤング率 E_a の値を柔軟性の指標として、以

下の基準でフィルムの柔軟性の評価を行った。なお、フィルムの柔軟性はAが最も優れている。

A : 1.5 GPa 以下

B : 1.5 GPa より大きく、2 GPa 以下

C : 2 GPa より大きい

[0113] (4) フィルムの透湿度

25℃、90%RHに設定した恒温恒湿装置にて、JIS Z0208 (1976) に規定された方法に従って透湿度 ($\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$) を測定した。この測定を3回行い、得られた値の平均値をフィルムの透湿度とし、以下の基準で評価した。なお、フィルムの透湿度はAが最も優れている。

A : 600 $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上

B : 500 $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上、600 $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満

C : 400 $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上、500 $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満

D : 400 $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満

[0114] (5) 生分解性樹脂Aの融点 (T_m)

後述の生分解性樹脂Aを個別に100℃の熱風オーブン中で24時間加熱させた後に、セイコーインスツル社製示差走査熱量計RDC220を用い、試料5mgをアルミニウム製受皿にセットし、25℃から昇温速度20℃/分で250℃まで昇温した際の結晶融解ピークのピーク温度を、生分解性樹脂Aの融点 T_m (℃) とした。なお、生分解性樹脂Aに複数の成分が含まれるために、結晶融解ピークが複数確認される場合は、最も温度が高いピークの温度を生分解性樹脂Aの融点 T_m (℃) とした。また、組成物がフィルム等の形態で得られる場合は、フィルムを用いて同様に測定を行い、得られた結晶融解ピークのピーク温度を、フィルムの融点 T_m (℃) とした。

[0115] (6) フィルムのヘイズ (白色性)

JIS-K7136 (2000) に準じて、日本電色工業社製ヘイズメーターNDH2000を用いてヘイズを測定した。得られた値の平均値をフィルムのヘイズとして、以下の基準で評価した。なお、フィルムのヘイズはA

が最も優れている。

A : 80%以上

B : 70%以上、80%未満

C : 70%未満

[0116] (7) フィルムの全光線透過率（隠蔽性）

(6)と同様の方法で全光線透過率の測定を3回行った。得られた値の平均値をフィルムの全光線透過率として、以下の基準で評価した。なお、フィルムの全光線透過率はAが最も優れている。

A : 60%以下

B : 60%より大きく、70%以下

C : 70%より大きい

[0117] (8) フィルムの反射率

分光光度計U-4100（（株）日立製作所製）に付属の積分球を用いた基本構成で、装置付属の酸化アルミニウムの副白板を基準として、波長400nm～800nmの条件下におけるフィルムの反射率を測定した。なお、反射率はフィルムの両面についてそれぞれ3回行い、各面における反射率の平均値を求め、高い方の数値を当該フィルムの反射率とした。その値を用い、以下の基準で実用評価を行った。なお、反射率は大きな値程好ましい。

A : 40%以上

B : 30%以上、40%未満

C : 30%未満

[0118] (9) 延伸ロール温度

横河メータ&インスルメンツ株式会社製DIGITAL THERMOMETER (TX10)で、延伸ロール温度を測定した。測定は、ロールの回転を停止して、ロールの中央部分で行った。

[0119] (10) 表面自由エネルギー

以下のI)～V)の手順で測定を行った。

I) フィルムの表裏を区別するため、フィルム表面のうち一方をA表面とし

、もう一方の表面をB表面と定めた。まずA表面について23℃、65%RH下で、接触角CA-D型（協和界面科学（株）製）を用いて、水を測定液として、フィルム表面における測定液の接触角を測定した。1つの測定面に対し5回測定を行い、その相加平均値を接触角 θ （°）とした。

II) 次いで、エチレングリコールを測定液とした以外は、I)と同様の条件及び方法で、フィルム表面におけるエチレングリコールの接触角 θ （°）を求めた。

III) 次いで、ヨウ化メチレンを測定液とした以外は、I)と同様の条件及び方法で、フィルム表面におけるヨウ化メチレンの接触角 θ （°）を求めた。

IV) 測定液毎に下記式を立てた。

$$(\gamma_{Sd} \cdot \gamma_{Ld})^{1/2} + (\gamma_{Sp} \cdot \gamma_{Lp})^{1/2} + (\gamma_{Sh} \cdot \gamma_{Lh})^{1/2} = (1 + \cos \theta) / 2$$

ここで、 γ_{Ld} は測定液の分散力、 γ_{Lp} は測定液の極性力、 γ_{Lh} は測定液の水素結合力である。測定液が水の場合は、 $\gamma_{Ld} = 10.8 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{Lp} = 22.74 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{Lh} = 38.46 \text{ mN/m}$ であり、測定液がエチレングリコールの場合は、 $\gamma_{Ld} = 17.5 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{Lp} = 4.69 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{Lh} = 25.96 \text{ mN/m}$ であり、測定液がヨウ化メチレンの場合は、 $\gamma_{Ld} = 43.7 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{Lp} = 1.31 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma_{Lh} = 2.65 \text{ mN/m}$ である。また、 θ は測定面上での測定液の接触角を表す。

V) 上記の式に γ_{Ld} 、 γ_{Lp} 、 γ_{Lh} および θ を代入することによって得られる3元連立方程式を、 γ_{Sd} 、 γ_{Sp} 、 γ_{Sh} について解いた。

VI) γ_{Sd} 、 γ_{Sp} 、 γ_{Sh} の総和を測定面の表面自由エネルギー（mN/m）とした。

VII) フィルムのB表面についても、I)～VI)と同様の手順で測定を行い、表面自由エネルギーを算出した。

VIII) VI)で得られたフィルムA表面の表面自由エネルギーと、VII)

1) で得られたフィルムB表面の表面自由エネルギーのうち、より低い値を当該フィルムの表面自由エネルギーとして採用した。

[0120] (11) 剥離強度

幅20mm×15cmのフィルム片2枚を両面テープ(“ナイスタック”(登録商標)20MMX10M NW-20、ニチバン(株)製)で貼り合わせ、その剥離強度をJIS K 6854-3(1999年版)に記載の方法に則って測定した。測定を3回行い、得られた測定値の平均値を剥離強度(MPa)とし、以下の基準により評価した。

剥離強度が8MPa以上の場合：A

剥離強度が5MPa以上8MPa未満の場合：B

剥離強度が5MPa未満の場合：C

[0121] [生分解性樹脂A]

<ポリ乳酸系樹脂>

(A-1)

結晶性ポリ乳酸系樹脂、質量平均分子量=200,000、D体含有量=1.4モル%、融点=166℃、生分解度=99%(40日、JIS K6953-2(2010))

(A-2)

非晶性ポリ乳酸系樹脂、質量平均分子量=200,000、D体含有量=12.0モル%、融点=無し、生分解度=99%(40日、JIS K6953-2(2010))

なお、上記の質量平均分子量は 日本Waters(株)製、Waters 2690を用い、ポリスチレンを標準とし、カラム温度40℃、クロロホルム溶媒を用いて測定した。また、上記の融点は、(4)に記載の方法に従って求めた。

<ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂(生分解性樹脂a)>

(a-1)

ポリブチレンサクシネート樹脂(三菱化学社製、商品名“GSP1a”(登

録商標) A Z 9 1 T)、生分解度=85%(40日、J I S K 6 9 5 3-2(2010))

(a-2)

数平均分子量8,000のポリエチレングリコール62質量部とレーラクチド38質量部とオクチル酸スズ0.05質量部を混合し、攪拌装置付きの反応容器中で、窒素雰囲気下160℃で3時間重合することで、数平均分子量8,000のポリエチレングリコールの両末端に数平均分子量2,500のポリ乳酸セグメントを有するブロック共重合体を得た。生分解度=80%(300日、J I S K 6 9 5 3-2(2010年版))

[0122] [充填剤(B)]

(b1)

炭酸カルシウム(味の素ファインテクノ株式会社製、商品名“トップフロー”H200、平均粒径:1.7 μ m、表面処理剤:リン酸エステル系化合物)

(b2)

平均粒径200nmのルチル型酸化チタン粒子

[0123] [生分解性樹脂A以外の熱可塑性エラストマーC]

(c-1)

アクリル系熱可塑性エラストマー、商品名“クラリティ”(登録商標)LA2140

[0124] (実施例1~18、比較例1~4)

生分解性樹脂Aとして、結晶性ポリ乳酸系樹脂(A-1)7.5質量%、非晶性ポリ乳酸系樹脂(A-2)22.5質量%、ポリブチレンサクシネート樹脂(a-1)40質量%、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントとを有するブロック共重合体(a-2)30質量%を用い、前記生分解性樹脂A100質量部に対して、炭酸カルシウム(b1)、酸化チタン(b2)を表1又は2に示す含有量(Wb1、Wb2)の混合物をシリンダー温度190℃のスクリー径44mmの真空ベント付き2軸押出機に供し、

真空ベント部を脱気しながら熔融混練し、均質化した後にペレット化して組成物を得た。この組成物の融点 T_m を評価した結果を表 1 又は 2 に示す。

[0125] 上記で得られた組成物のペレットを、シリンダー温度 180°C の真空ベント付二軸押出機に供給し、直径 50 mm 、リップクリアランス 1 mm 、温度 160°C のスパイラル型環状ダイスより、ブロー比 2.1 にてバブル状に上向きに押出し、冷却リングにより空冷し、ダイス上方のニップロールで折りたたみながら引き取り、両端部をエッジカッターにて切断して 2 枚に切り開き、それぞれワインダーにて巻き取り、最終厚みが $40\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを得た。

この未延伸フィルムをロール式延伸機に導き、温度 50°C にて長手方向に表 1 又は 2 に示す倍率で延伸し、一度冷却ロール上で冷却した後に温度 50°C のロール上を通して熱処理を行い、フィルムを得た。得られたフィルムの物性を表 1 又は 2 に示した。

[0126] (実施例 19～30)

生分解性樹脂 A として、結晶性ポリ乳酸系樹脂 (A-1) 7.5 質量%、非晶性ポリ乳酸系樹脂 (A-2) 22.5 質量%、ポリブチレンサクシネート樹脂 (a-1) 40 質量%、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントとを有するブロック共重合体 (a-2) 30 質量%を用い、前記生分解性樹脂 A 100 質量部に対して、炭酸カルシウム (b1)、酸化チタン (b2) を表 3 に示す含有量 (W_{b1} 、 W_{b2}) とし、さらに熱可塑性エラストマー (C) を表 3 に示す含有量の混合物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法にてフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表 3 に示した。

[0127] (実施例 31～39)

層 1 の組成物として、生分解性樹脂 A として、結晶性ポリ乳酸系樹脂 (A-1) 7.5 質量%、非晶性ポリ乳酸系樹脂 (A-2) 22.5 質量%、ポリブチレンサクシネート樹脂 (a-1) 40 質量%、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントとを有するブロック共重合体 (a-2) 30 質量%を用い、前記生分解性樹脂 A 100 質量部に対して、炭酸カルシウム (

b 1)、酸化チタン (b 2) を表 4 に示す含有量 (W b 1、W b 2) とした混合物を用いた。また層 2 の組成物として、生分解性樹脂 A として、結晶性ポリ乳酸系樹脂 (A - 1) 7. 5 質量%、非晶性ポリ乳酸系樹脂 (A - 2) 22. 5 質量%、ポリブチレンサクシネート樹脂 (a - 1) 40 質量%、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントとを有するブロック共重合体 (a - 2) 30 質量%を用い、前記生分解性樹脂 A 100 質量部に対して、炭酸カルシウム (b 1)、酸化チタン (b 2) を表 4 に示す含有量 (W b 1、W b 2) とし、さらに熱可塑性エラストマー (C) を表 4 に示す含有量の混合物をそれぞれ実施例 1 と同様の方法でペレット化した。これら組成物の融点 T_m (°C) を評価した結果を表 4 に示す。上記で得られた組成物のペレットを、2 台の押出機を有するインフレーション機において、シリンダー温度 180°C の真空ベント付二軸押出機にそれぞれ供給し、直径 50 mm、リップクリアランス 1 mm、温度 160°C のスパイラル型環状ダイス内で合流させ、層 2 / 層 1 / 層 2 となるように合流させ、ブロー比 2. 1 にてバブル状に上向きに押出し、冷却リングにより空冷し、ダイス上方のニップロールで折りたたみながら引き取り、両端部をエッジカッターにて切断して 2 枚に切り開き、それぞれワインダーにて巻き取り、最終厚みが 40 μm のフィルムを得た。

この未延伸フィルムを実施例 1 と同様の方法にて、表 4 に示す倍率で延伸し、一度冷却ロール上で冷却した後に温度 50°C のロール上を通して熱処理を行い、フィルムを得た。得られたフィルムの物性を表 4 に示した。

[0128]

[表1]

表1		種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
			A-1+A-2 7.5+22.5	A-1+A-2 7.5+22.5	A-1+A-2 7.5+22.5	A-1+A-2 7.5+22.5	A-1+A-2 7.5+22.5	A-1+A-2 7.5+22.5	A-1+A-2 7.5+22.5	A-1+A-2 7.5+22.5	A-1+A-2 7.5+22.5	A-1+A-2 7.5+22.5	A-1+A-2 7.5+22.5
組成	生分解性樹脂(A) ポリ乳酸系樹脂(A-1,A-2)	質量%	a-1+a-2 40+30	a-1+a-2 40+30	a-1+a-2 40+30	a-1+a-2 40+30	a-1+a-2 40+30	a-1+a-2 40+30	a-1+a-2 40+30	a-1+a-2 40+30	a-1+a-2 40+30	a-1+a-2 40+30	a-1+a-2 40+30
	生分解性樹脂(A) ポリ乳酸以外(a-1,a-2)	種類	2	2	8	8	20	20	14	14	21	21	18
	充填剤(B) ポイド形成能を有する充填剤(Wb1)	質量部	1	1	2	2	5	5	2	2	3	3	2
	高屈折率充填剤(Wb2)	質量部	3	3	10	10	25	25	16	16	24	24	20
	Wb1+Wb2	質量部	2	2	4	4	4	4	7	7	7	7	9
熱特性	生分解性樹脂Aの融点(Tm)	℃	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
	延伸ロール温度	℃	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	縦延伸倍率	倍	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5
	厚み	μm	26	15	26	15	26	15	26	15	26	15	26
	ヤング率Ea	GPa	1.3	1.5	1.4	1.5	1.5	1.6	1.4	1.5	1.3	1.4	1.4
フィルム物性	柔軟性	評価	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	ヤング率Eb	GPa	1.0	0.9	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.9
	Ea/Eb	-	1.3	1.7	1.3	2.1	2	2	1.3	2.1	1.6	1.8	1.6
	方向b破断伸度	%	400	350	340	330	320	300	340	330	330	320	320
	透湿度	g/(m ² ・day)	400	420	430	480	530	650	480	550	510	620	490
	ヘイズ(白色性)	評価	C	C	C	C	B	A	C	B	B	A	C
		%	58	60	67	69	80	81	75	76	83	85	81
		評価	C	C	C	C	A	A	B	B	A	A	A
	全光線透過率(隠蔽性)	%	67	68	58	58	57	57	58	58	58	58	57
		評価	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
表面自由エネルギー	反射率	%	30	32	43	43	45	44	43	43	43	43	42
		評価	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	表面自由エネルギー	mN/m	80	80	77	77	75	75	76	76	75	75	75
		評価	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	剥離強度	MPa	5	3	3.5	3.5	4	4	4	4	4.5	4.5	4
		評価	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

[表2]

表2

	種類	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2
組成	生分解性樹脂(A) ポリ乳酸系樹脂(A-1,A-2)	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5
	質量%											
	生分解性樹脂(A) ポリ乳酸以外(a-1,a-2)	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2
	種類											
	質量%	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30
	充填料(B) ポイド形成能を有する充填料(Wb1)	18	22	22	19	19	12	12	0	1	25	55
	質量部											
	充填料(B) 高屈折率充填料(Wb2)	2	2	2	1	1	6	6	0	1	1	2
	質量部											
	Wb1+Wb2	20	24	24	20	20	18	18	0	2	26	57
熱特性	Wb1/Wb2	9	11	11	19	19	2	2	0	1	25	28
	生分解性樹脂Aの融点(Tm)	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
	延伸ロール温度	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	℃											
	縦延伸倍率	2.5	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	倍											
	厚み	15	26	15	26	15	26	15	26	26	26	26
	ヤング率Ea	1.5	1.4	1.5	1.4	1.5	1.5	1.6	2.5	2.4	1.2	1.1
	柔軟性	A	A	A	A	A	A	B	C	C	A	A
	ヤング率Eb	1.0	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.4	0.3
フィルム物性	Ea/Eb	1.9	1.6	1.9	1.6	1.9	2	2	3.6	3	3	3.7
	方向b破断伸度	310	350	330	320	310	320	300	500	480	70	50
	%											
	透湿度	600	500	610	490	600	510	620	100	150	750	800
	g/(m ² ・day)											
	評価	A	B	A	C	A	B	A	D	D	A	A
	ヘイズ(白色性)	82	85	86	79	80	73	75	40	50	85	86
	%											
	評価	A	A	A	B	A	B	B	C	C	A	A
	全光線透過率(隠蔽性)	58	58	58	58	58	55	56	75	72	45	43
	%											
	評価	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A
	反射率	41	42	42	40	40	45	44	15	22	45	47
	%											
	評価	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A
	表面自由エネルギー	75	75	75	75	75	75	75	82	81	75	72
	mN/m											
	評価	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	剥離強度	4	4.5	4.5	4	4	4	4	2	2	4.5	4.5
	MPa											
	評価	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B

[0130]

[表3]

表3

			実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
			種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類
組成	生分解性樹脂(A) ポリ乳酸系樹脂(A-1,A-2)	質量%	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2
		質量%	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5
	生分解性樹脂(A) ポリ乳酸以外(a-1,a-2)	種類	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2
		質量%	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30
	充填剤(B) ポイド形成能を有する充填剤(Wb1)	質量部	14	14	14	14	18	18	18	18	19	19	19	19
		質量部	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
	高屈折率充填剤(Wb2)	種類	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1
		質量%	1	5	20	30	1	5	20	30	1	5	20	30
	生分解性樹脂A以外の 熱可塑性樹脂(C)	質量%	16	16	16	16	20	20	20	20	20	20	20	20
		質量部	7	7	7	7	9	9	9	9	19	19	19	19
熱特性	Wb1/Wb2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		℃	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
	生分解性樹脂Aの融点(Tm)	℃	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		倍	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	延伸率	μm	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		GPa	1.5	1.5	1.3	1.3	1.5	1.5	1.3	1.3	1.5	1.5	1.3	1.3
	ヤング率Ea	評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		GPa	0.7	0.7	0.6	0.6	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	0.6
	ヤング率Eb	-	2.1	2.1	2.2	2.2	1.5	1.5	1.6	1.6	1.9	1.9	2.2	2.2
		%	330	330	330	330	310	310	310	310	310	310	310	310
フィルム物性	方向b破断伸び度	g/(m ² ・day)	550	540	500	440	600	590	550	490	600	590	550	490
		評価	B	B	B	C	A	B	B	C	A	B	B	C
	へイズ(白色性)	%	76	76	76	76	82	82	82	82	80	80	80	80
		評価	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
	全光線透過率(隠蔽性)	%	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
		評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	反射率	%	43	43	43	43	41	41	41	41	40	40	40	40
		評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	表面自由エネルギー	mN/m	68	65	63	62	67	64	62	61	67	64	62	61
		評価	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A
剥離強度		MPa	6	8	10	12	7	9	11	13	7	9	11	13
		評価	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A

[表4]

表4

			実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39
層1 組成	生分解性樹脂(A) ポリ乳酸系樹脂(A-1,A-2)	種類	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2
		質量%	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5
	生分解性樹脂(A) ポリ乳酸以外(a-1,a-2)	種類	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2
		質量%	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30
	充填剤(B) ホト形成能を有する充填剤(Wb1)	質量部	14	2	22	18	18	18	19	19	19
	充填剤(B) 高屈折率充填剤(Wb2)	質量部	2	1	2	2	2	2	1	1	1
	Wb1+Wb2	質量部	16	16	16	20	20	20	20	20	20
	Wb1/Wb2	-	7	7	7	9	9	9	19	19	19
熱特性	生分解性樹脂Aの融点(Tm)	℃	160	160	160	160	160	160	160	160	160
層2 組成	生分解性樹脂(A) ポリ乳酸系樹脂(A-1,A-2)	種類	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2	A-1+A-2
		質量%	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5	7.5+22.5
	生分解性樹脂(A) ポリ乳酸以外(a-1,a-2)	種類	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2	a-1+a-2
		質量%	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30	40+30
	充填剤(B) ホト形成能を有する充填剤(Wb1)	質量部	14	14	14	18	18	18	19	19	19
	充填剤(B) 高屈折率充填剤(Wb2)	質量部	2	2	2	2	2	2	1	1	1
	生分解性樹脂A以外の 熱可塑性樹脂(C)	種類	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1
		質量%	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Wb1+Wb2	質量部	16	16	16	20	20	20	20	20	20
	Wb1/Wb2	-	7	7	7	9	9	9	19	19	19
熱特性	生分解性樹脂Aの融点(Tm)	℃	160	160	160	160	160	160	160	160	160
製造 条件	延伸ロール温度	℃	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	縦延伸倍率	倍	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
フィルム 物性	厚み	μm	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	層1厚み T1	μm	14	13	10	14	13	10	14	13	10
	層2厚み T2	μm	1	2	5	1	2	5	1	2	5
	T1/T2	-	14	6.5	2	14	6.5	2	14	6.5	2
	ヤング率Ea	GPa	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	1.5	1.5	1.5
	柔軟性	評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ヤング率Eb	GPa	0.7	0.7	0.7	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8
	Ea/Eb	-	2.1	2.1	2.1	1.5	1.5	1.6	1.9	1.9	1.9
	方向b破断伸度	%	330	330	330	310	310	310	310	310	310
	透湿度	g/(m ² ・day)	550	550	550	600	600	600	600	600	600
		評価	B	B	B	A	A	A	A	A	A
	ヘイズ(白色性)	%	76	76	76	82	82	82	80	80	80
		評価	B	B	B	A	A	A	A	A	A
	全光線透過率(隠蔽性)	%	58	58	58	58	58	58	58	58	58
		評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	反射率	%	43	43	43	41	41	41	40	40	40
		評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	表面自由エネルギー	mN/m	62	63	63	62	62	62	62	62	62
		評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	剥離強度	MPa	6	10	10	7	11	11	7	11	11
		評価	B	A	A	A	A	A	A	A	A

[0132] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2015年3月27日出願の日本特許出願（特願2015-066001）及び2015年3月27日出願の日本特許出願（特願2015-066002）に基づくものであり、その内容

はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0133] 本発明によれば、柔軟性、透湿性、機械特性、加工性に優れた生分解性白色フィルムが提供される。本発明のフィルムは、主に柔軟性、透湿性、機械特性を必要とする用途に好ましく用いることができる。具体的には、各種ラベル、カード、ラベル、粘着テープ、マルチフィルム等の農業用材料、薫蒸シート等の林業用材料、ベッド用シーツ、枕カバー、衛生ナプキンや紙おむつ等の衛生材料、衣類、手袋等の衣料材料、ゴミ袋や堆肥袋、あるいは野菜や果物等の食品用袋、工業製品用等の各種包装材料等に好ましく用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 生分解性樹脂A、及び充填剤Bを含む生分解性白色フィルムであって、
- 前記充填剤Bが、ボイド形成能を有する充填剤である充填剤b1と高屈折率の充填剤である充填剤b2を含有し、前記充填剤b1の含有量を W_{b1} 、前記充填剤b2の含有量を W_{b2} とした場合に、前記生分解性樹脂A100質量部に対して、 $W_{b1} + W_{b2}$ が3質量部以上25質量部以下であり、 W_{b1} / W_{b2} が2以上20以下である、生分解性白色フィルム。
- [請求項2] 前記充填剤b1が、炭酸カルシウム及び硫酸バリウムのうちの少なくとも1つであり、前記充填剤b2が、酸化チタン及び酸化亜鉛のうちの少なくとも1つである、請求項1に記載の生分解性白色フィルム。
- [請求項3] ヤング率が最も大きい方向（方向a）のヤング率（ GPa ）を E_a 、方向aと同一の面内で直交する方向（方向b）のヤング率を E_b としたとき、 E_a / E_b が1.2以上2.5以下であり、かつ、方向bの破断伸度が100%以上500%以下である、請求項1又は2に記載の生分解性白色フィルム。
- [請求項4] 前記生分解性樹脂Aが、ポリ乳酸系樹脂を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の生分解性白色フィルム。
- [請求項5] 前記生分解性樹脂Aが、ポリ乳酸系樹脂、及びポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂を含み、
- 前記生分解性樹脂Aを100質量%としたときに、前記ポリ乳酸系樹脂の含有量が10質量%以上95質量%以下であり、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂の含有量が5質量%以上90質量%以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の生分解性白色フィルム。
- [請求項6] 前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂が、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、ポリエステ

ル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、脂肪族ポリエステル系樹脂、及び脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂である、請求項5に記載の生分解性白色フィルム。

[請求項7] ヤング率が最も大きい方向（方向a）のヤング率 E_a が $1.5 GPa$ 以下であり、かつ少なくとも片側表面の表面自由エネルギーが $70 mN/m$ 以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載の生分解性白色フィルム。

[請求項8] 生分解性樹脂A、及び充填剤Bを含む生分解性白色フィルムであって、

ヤング率が最も大きい方向（方向a）のヤング率（ GPa ）を E_a 、方向aと同一の面内で直交する方向（方向b）のヤング率を E_b としたとき、 E_a が $2 GPa$ 以下であり、 E_a/E_b が 1.2 以上 2.5 以下であり、かつ、方向bの破断伸度が 100% 以上である、生分解性白色フィルム。

[請求項9] 前記生分解性樹脂Aが、ポリ乳酸系樹脂を含む、請求項8に記載の生分解性白色フィルム。

[請求項10] 前記生分解性樹脂Aが、ポリ乳酸系樹脂、及び、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂を含み、

前記生分解性樹脂Aを 100 質量%としたときに、前記ポリ乳酸系樹脂の含有量が 10 質量%以上 95 質量%以下であり、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂の含有量が 5 質量%以上 90 質量%以下である、請求項8又は9に記載の生分解性白色フィルム。

[請求項11] 前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂が、ポリエーテル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、ポリエステル系セグメントとポリ乳酸系セグメントを有するブロック共重合体、脂肪族ポリエステル系樹脂、及び脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂である、請求項10に記

載の生分解性白色フィルム。

[請求項12] 前記生分解性樹脂A 100質量部に対して、前記充填剤Bを1質量部以上50質量部以下含む、請求項8～11のいずれか一項に記載の生分解性白色フィルム。

[請求項13] 少なくとも片側表面の表面自由エネルギーが70mN/m以下である、請求項8～12のいずれか一項に記載の生分解性白色フィルム。

[請求項14] 前記生分解性樹脂A、及び前記充填剤Bを溶融混練することで樹脂組成物を得る溶融混練工程、

前記樹脂組成物を溶融させ口金から吐出させて未延伸フィルムを得る溶融押出工程、

前記未延伸フィルムを少なくとも一方向に延伸して延伸フィルムを得る延伸工程、

及び前記延伸フィルムを加熱する熱処理工程をこの順に有する、請求項1～13のいずれか一項に記載の生分解性白色フィルムの製造方法であって、

前記延伸工程において、前記生分解性樹脂Aの融点を T_m (°C)としたとき、 $T_m - 160$ (°C)以上 $T_m - 95$ (°C)以下の範囲で、

1.5倍以上4倍以下に延伸する、生分解性白色フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/16(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K3/30(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)

C08L101/16, C08J5/18, C08J9/00, C08K3/22, C08K3/26, C08K3/30, C08L67/00

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)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-179881 A (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 12 September 2013 (12.09.2013), claims; paragraphs [0030], [0036]; examples (Family: none)	1-13 14
Y	JP 2004-99659 A (Toray Industries, Inc.), 02 April 2004 (02.04.2004), claims; paragraphs [0007], [0026], [0027]; examples (Family: none)	1-14
Y	JP 63-162755 A (Toray Industries, Inc.), 06 July 1988 (06.07.1988), claims; examples (Family: none)	1-14



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
12 April 2016 (12.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

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/JP2016/059598

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-295131 A (Toyobo Co., Ltd.), 09 November 1993 (09.11.1993), the entire specification (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/16(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K3/30(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（I P C））

Int.Cl. C08L101/16, C08J5/18, C08J9/00, C08K3/22, C08K3/26, C08K3/30, C08L67/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 A	JP 2013-179881 A（丸善石油化学株式会社）2013.09.12, 特許請求の範囲、[0030]、[0036]、実施例 ファミリーなし	1-13 14
Y	JP 2004-99659 A（東レ株式会社）2004.04.02, 特許請求の範囲、[0007]、[0026]、[0027]、実施例 ファミリーなし	1-14

☑ 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

1 2 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

繁田 えい子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 3 4 2

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	JP 63-162755 A (東レ株式会社) 1988. 07. 06, 特許請求の範囲、実施例 ファミリーなし	1-14
A	JP 5-295131 A (東洋紡績株式会社) 1993. 11. 09, 明細書全体 ファミリーなし	1-14