(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
2003 年10 月9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082981 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08L 67/04, B32B 27/36

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04093

(22) 国際出願日: 2003 年3 月31 日 (31.03.2003)

(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2002-099541 2002 年4 月2 日 (02.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都 千代田区丸の内 ２丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 比留間 隆 (HIRUMA,Takashi) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県 長浜市三ツ矢町 ５番８号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 大島 由美子, 外(OSHIMA,Yumiko et al.); 〒169-0075 東京都 新宿区 高田馬場1-20-10-203 進歩国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE POLYLACTIC ACID FILM

(54) 発明の名称: 熱収縮性ポリ乳酸系フィルム

(57) Abstract: A polylactic acid film for use in shrink packaging, shrink binding packaging, and other applications such as shrink labels. After shrinkage, the film can be inhibited from suffering shrinkage in the longitudinal stretch direction. The labels or the like hence retains the intact appearance. The polylactic acid film comprises at least one layer comprising as the main component a resin composition comprising a polylactic acid polymer and an aliphatic polyester resin (A) having a melting point of 100 to 170°C and a glass transition temperature of 0°C or lower. It has been stretched at least uniaxially.

(57) 要約: 収縮包装、収縮結束包装、収縮ラベル等に用いられるポリ乳酸系フィルムにおいて、収縮後、縦延伸方向の収縮を抑制することができ、ラベル等の外観が損なわれることがない。このポリ乳酸系フィルムは、ポリ乳酸系重合体と、融点が１００℃～１７０℃であり、ガラス転移温度が０℃以下である脂肪族ポリエステル樹脂Ａとの樹脂組成物を主成分とする層を少なくとも一層有し、かつ、少なくとも１軸に延伸したフィルムである。

WO 03/082981 A1

明　細　書

熱収縮性ポリ乳酸系フィルム

技術分野

本発明は、ポリ乳酸系フィルムに関し、特に、収縮包装、収縮結束包装、収縮ラベル等に用いられるポリ乳酸系フィルムに関する。

背景技術

収縮包装や収縮結束包装、収縮ラベル等に利用される熱収縮性フィルムの材料として、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、スチレン－ブタジエンブロック共重合体（ＳＢＳ）、ポリエステル系樹脂等が用いられてきた。これらプラスチック材料からなる熱収縮性フィルムは、使用後、収縮包装等した製品と共に使い捨てされるものであり、使用後、廃棄する際に、焼却又は埋立等の処分が問題となっている。例えば、ポリ塩化ビニルは焼却時に有害なガスを発生する。また、埋立処分においても、これらのプラスチック製品は化学的安定性が高いので自然環境下でほとんど分解されず半永久的に土中に残留し、ゴミ処理用地の能力を短期間で飽和させてしまう。また、自然環境中に投棄されると、景観を損なったり海洋生物等の生活環境を破壊する。

そこで、環境保護の観点から、近年においては、生分解性の材料の研究、開発が活発に行われている。その注目されている生分解性の材料の１つとして、ポリ乳酸がある。ポリ乳酸は生分解性であるので土中や水中で自然に加水分解が進行し、微生物により無害な分解物となる。また、燃焼熱量が小さいので焼却処分を行ったとしても炉をいためない。さらに、出発原料が植物由来であるため、枯渇する石油資源から脱却できる

等の特長も有している。

例えば、ポリ乳酸からなる熱収縮性フィルムが特開平５－２１２７９０号公報に開示されているが、この熱収縮性フィルムは収縮温度が１４０℃～１５０℃と高いので、特殊な用途にしか用いることができない。

また、ポリ乳酸は本来有する脆性のために、これをシート状やフィルム状にしても充分な強度が得られず、実用に供し難い。特に一軸延伸した収縮性フィルムは、未延伸方向の脆性が改良されないので、その方向に衝撃を受けると裂けやすい。耐破断性を付与するために、ポリ乳酸系重合体に脂肪族ポリエステルをブレンドすることが検討されている。

しかし、ポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルとを混合して形成したフィルムを一軸延伸した場合には、非延伸方向への収縮が発生する。例えば横方向に一軸延伸したフィルムを用いてＰＥＴボトル等の熱収縮ラベル等を形成すると、横方向に収縮するのみならず、その垂直方向（以後、このような収縮を「縦収縮」と称す）にも収縮が発生し、ラベルの外観が損なわれる。そのため、一軸延伸した場合には、その非延伸方向の収縮を抑制することができる熱収縮性ポリ乳酸系フィルムの開発が望まれていた。

発明の開示

そこで、上記の点に鑑み、本発明は、生分解性を有し、かつ、収縮後の外観が良好である熱収縮性ポリ乳酸系フィルムを提供することを目的とする。

以上の課題を解決するため、本発明の熱収縮性ポリ乳酸系フィルムは、ポリ乳酸系重合体と、融点が１００℃～１７０℃であり、ガラス転移温度が０℃以下である脂肪族ポリエステル樹脂Ａとの樹脂組成物を主成分とする層を一層以上有し、かつ、少なくとも１軸に延伸したフィルムで

あることを特徴とする。

ここで、樹脂組成物は、融点が５０℃～１００℃である脂肪族ポリエステル樹脂Ｂをさらに含むことができる。

また、樹脂組成物は、Ｄ－乳酸とＬ－乳酸の構成割合が質量比で９８：２～８５：１５または２：９８～１５：８５の範囲内であるポリ乳酸系重合体を５０質量％～９０質量％含み、前記脂肪族ポリエステル樹脂Ａを１０質量％～４０質量％含むことができる。

また、樹脂組成物を主成分とする層を中間層とし、ポリ乳酸を９０質量％以上含む層を外層として少なくとも１層有することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について説明する。

本発明の熱収縮性ポリ乳酸系フィルムは、ポリ乳酸系重合体と、融点が１００℃～１７０℃であり、かつ、ガラス転移温度が０℃以下である脂肪族ポリエステル（以下「脂肪族ポリエステルＡ」と称すこともある）との混合物を主成分とする層を少なくとも１層有する。

本発明において使用されるポリ乳酸系重合体は、構造単位がＬ－乳酸であるポリ（Ｌ－乳酸）、構造単位がＤ－乳酸であるポリ（Ｄ－乳酸）、構造単位がＬ－乳酸及びＤ－乳酸であるポリ（ＤＬ－乳酸）やこれらの混合体を主成分とするものをいう。本発明においては、さらには、後述する他のヒドロキシカルボン酸単位との共重合体であってもよく、また少量の鎖延長剤残基を含んでも良い。

ポリ乳酸系重合体は、Ｄ体とＬ体との構成割合が質量比で、Ｄ－乳酸：Ｌ－乳酸＝９８：２～８５：１５または２：９８～１５：８５の範囲内であることが好ましい。

Ｄ－乳酸とＬ－乳酸の構成割合が１００：０もしくは０：１００であ

るポリ乳酸系重合体は、結晶性が非常に高く、耐熱性、機械的物性に優れるが、熱収縮性フィルムを形成するために延伸すると、延伸配向による結晶化が進行し、熱収縮率を調整することが難しい。また、非結晶状態のフィルムが得られても、収縮時の熱によって結晶化が進行し、収縮仕上がり性が低下する。したがって、ポリ乳酸系重合体を用いて熱収縮性フィルムを得るためには、結晶性を適度に低下させることが好ましい。一般に、Ｄ－乳酸とＬ－乳酸との共重合体の場合には、その光学異性体の割合が増えるにつれて結晶性が低下することが知られており、その割合を調整することにより結晶性を低下させることができる。また、光学異性体の割合を調整する目的で、Ｄ－乳酸とＬ－乳酸の構成割合が異なる２種類以上のポリ乳酸をブレンドしても良い。

ポリ乳酸に共重合される上記他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体（Ｌ－乳酸に対してはＤ－乳酸、Ｄ－乳酸に対してはＬ－乳酸）、グリコール酸、３－ヒドロキシ酪酸、４－ヒドロキシ酪酸、２－ヒドロキシ－ｎ－酪酸、２－ヒドロキシ－３，３－ジメチル酪酸、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸、２－メチル乳酸、２－ヒドロキシカプロン酸等の２官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

ポリ乳酸系重合体の重合方法としては、縮合重合法、開環重合法等公知の方法を採用することができる。例えば、縮合重合法では、Ｌ－乳酸またはＤ－乳酸、あるいはこれらの混合物等を直接脱水縮合重合して任意の組成を有するポリ乳酸系重合体を得ることができる。

また、開環重合法（ラクチド法）では、乳酸の環状２量体であるラクチドを、必要に応じて重合調節剤等を用いながら、適当な触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。

本発明において使用されるポリ乳酸系重合体は、重量平均分子量が６

万～７０万であることが好ましく、より好ましくは８万～４０万、特に好ましくは１０万～３０万である。分子量が小さすぎると機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現されず、大きすぎると溶融粘度が高すぎて成形加工性に劣る。

次に脂肪族ポリエステルについて説明する。

本発明において脂肪族ポリエステルとは、脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体と脂肪族多価アルコールとを主成分とする脂肪族ポリエステルであり、生分解性を有することが好ましい。

脂肪族ポリエステルを構成する脂肪族ジカルボン酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられ、脂肪族多価アルコールとしては、エチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族ジオールが挙げられる。本発明において最も好適に用いられる脂肪族ジカルボン酸成分はコハク酸およびアジピン酸であり、脂肪族多価アルコール成分は１，４－ブタンジオールである。

融点が１００℃以上、１７０℃以下である脂肪族ポリエステルＡは、生分解性であることが好ましく、また、融点が１００℃以上、１４０℃以下であることが好ましい。融点が１００℃未満では、熱収縮時に脂肪族ポリエステルＡが融解し始めるので縦収縮が大きくなる。脂肪族ポリエステルＡの融点が１００℃以上であれば、蒸気シュリンカー等において設定される通常の温度領域、すなわちポリ乳酸系重合体が収縮する温度領域である６０℃～１００℃の範囲で、脂肪族ポリエステルＡは結晶状態を保つので、柱のような役割を果たし縦収縮を抑えることができるのである。

ポリ乳酸系重合体の融点は、Ｄ－乳酸とＬ－乳酸との構成割合によっても多少変動するが一般的に１７０℃付近であり、押出時の熱分解を抑

えるためには約１７０℃～約２００℃の範囲で押出温度を設定する必要がある。そのため脂肪族ポリエステルＡの融点が１７０℃以上では、ポリ乳酸系重合体及び脂肪族ポリエステルＡを含む樹脂組成物を押出成形する際に、樹脂組成物全てを十分に溶融することができなくなる。

脂肪族ポリエステルＡは、ガラス転移温度が０℃以下であることが好ましく、さらに耐破断性を付与する場合には、－２０℃以下であることがより好ましい。ガラス転移温度が０℃以下であれば特に限定されないが、最も好適に用いられる脂肪族ポリエステルＡとしては脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体と脂肪族多価アルコールを主成分とする脂肪族ポリエステルである。

脂肪族ポリエステルＡや後述する脂肪族ポリエステルＢを構成する脂肪族ジカルボン酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、またはこれらの無水物や誘導体が挙げられる。一方、脂肪族多価アルコール成分としては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族ジオール、またはこれらの誘導体が挙げられる。中でも好適に用いられる脂肪族ポリエステルＡは、脂肪族ジカルボン酸成分としてコハク酸と、脂肪族多価アルコール成分として１，４－ブタンジオールとから重合されるポリブチレンサクシネートである。

脂肪族ポリエステルＡは、その重合工程において、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、ジフェニル化合物、酸無水物等を使用しても構わない。重量平均分子量の好ましい範囲としては６万～３０万であることが好ましく、より好ましくは９万～２０万である。

脂肪族ポリエステルＡの溶融粘度の好ましい範囲はＭＦＲ（１９０

℃）値が１～４０程度が好ましく、より好ましくは、１～２０程度である。４０以上では、ポリ乳酸系重合体との混練性の低下、耐破断性の低下を招きやすくなるからである。

本発明において脂肪族ポリエステルＡは、融点が１００℃～１７０℃であり、ガラス転移温度が０℃以下であれば他の成分との共重合体であっても良い。例えば芳香族ジカルボン酸成分を含む芳香族脂肪族ポリエステルやカーボネート基を有する脂肪族ポリエステルカーボネート（例えば、１，４－ブタンジオール／コハク酸共重合体にカーボネート基を有する構造）等の生分解性樹脂を用いることができる。また、乳酸と脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオールの共重合系、例えばポリ乳酸ブチレンサクシネート等の生分解性樹脂を用いることも可能である。

本発明においては、ポリ乳酸系重合体および脂肪族ポリエステルＡをそれぞれ所定量の範囲内で混合することが好ましい。例えば、樹脂組成物中、ポリ乳酸系重合体が５０質量％以上、９０質量％以下の範囲内であり、脂肪族ポリエステルＡが１０質量％以上、４０質量％以下の範囲内で混合することが好ましい。

本発明においては、ポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルＡの他に、融点が５０℃以上、１００℃以下の脂肪族ポリエステル樹脂（以下、「脂肪族ポリエステルＢ」と称すこともある）を混合することができる。脂肪族ポリエステルＢは、生分解性であることが好ましく、例えば、ポリブチレンサクシネートアジペート（融点９４℃）、ポリカプロラクトン（融点６１℃）等が挙げられる。脂肪族ポリエステル樹脂Ｂをブレンドすることにより、フィルムの透明性や耐破断性を向上させることができる。ただし、脂肪族ポリエステルＢの混合量は、樹脂組成物中、５質量％以上、２０質量％以下の範囲内であることが好ましい。混合量が５質量％以上であれば、透明性や耐破断性を十分に向上させることができ、

２０質量％以下であれば、大きな縦収縮が生じず、収縮後の外観も良好に仕上がるからである。

また、融点が同一の脂肪族ポリエステル樹脂Ｂの中では、溶融粘度が低いもの、すなわちメルトフローレート（ＭＦＲ）が高い脂肪族ポリエステル樹脂Ｂを選択することが透明性向上の点から好ましい。

脂肪族ポリエステルＢは、その重合工程において、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、たとえば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、ジフェニル化合物、酸無水物等を使用しても構わない。

本発明に係る脂肪族ポリエステルＢにおいて好ましく用いられるポリブチレンサクシネートアジペートの重量平均分子量は、６万～３０万が好ましく、より好ましくは９万～２０万である。脂肪族ポリエステル樹脂Ｂの溶融粘度の好ましいＭＦＲ（１９０℃）値が１～４０であり、より好ましくは１～２０程度である。４０を越すとポリ乳酸系重合体との混練性の低下、耐破断性の低下を招きやすくなる。また、ポリカプロラクトンの好ましい溶融粘度のＭＦＲ（１９０℃）値の範囲は１～２０であり、より好ましくは１～１０程度である。

本発明においては、ポリ乳酸系重合体および脂肪族ポリエステルを含む樹脂組成物からなる層に他の層を１層以上積層することができる。例えば、ポリ乳酸系重合体を９０質量％以上含有する層を外層として設けることにより、透明性を向上させることができる。

ポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルとは延伸時の変形挙動が異なるので、両者を含むフィルムを延伸すると平面荒れが起こることがあり、透明性が大幅に低下する。この場合、ポリ乳酸系重合体の含有量が少なくなるほど平面荒れが起こり易くなり、透過光の拡散が起きてヘーズが上昇し、透明性が低下する。ポリ乳酸系重合体を９０質量％以上含有する外層を設けることにより、表面荒れを抑えることができるので、フィ

ルム表面での透過光の拡散を防ぐことができる。外層を構成するポリ乳酸系重合体の混合量は９０質量％以上であり、好ましくは９５質量％であり、さらに好ましくは１００質量％である。ポリ乳酸系重合体の混合量が９０質量％未満の外層では、フィルム延伸時の表面荒れを抑えることができず外層としての機能を果たさないからである。

外層に用いられるポリ乳酸系重合体は、上述した樹脂組成物に用いられるポリ乳酸系重合体と同一でも異なっていても良く、特に限定されない。ＰＥＴボトルや瓶ボトルに使用される熱収縮性ポリ乳酸系フィルムには、ラベリング後、ボトル等が擦れ合って、熱い状態のフィルムが融着し、穴があくことを回避するために、結晶性をある程度付与することが好ましい。

外層は、表面荒れの凹凸の高さを上回る程度の厚みであることが必要であり、例えば１μｍ以上であることが好ましく、さらに好ましくは２μｍ以上である。外層は両面に設けられていても良く、その厚みは同一でも異なっていても良い。また２つの外層は、同一組成でも異なっていても良い。両面の外層が同一厚み、同一組成であると、良好な収縮特性やカール防止性等が得られるので好ましい。

本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲で他の層を設けても良い。

本発明の熱収縮性ポリ乳酸系フィルムの各層を構成する樹脂組成物には、諸物性を調整する目的で、熱安定剤、光安定剤、光吸収剤、滑剤、可塑剤、無機充填剤、着色剤、顔料等を添加することができる。

次に、本発明の熱収縮性ポリ乳酸系フィルムを製造する方法について説明するが、これらに限定されるものではない。

ポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルＡとを主成分とし、必要に応じて脂肪族ポリエステルＢを含有する樹脂組成物を押出機によって溶融、

押出ししてフィルムを形成することができる。押出しに際しては、公知のＴダイ法、チューブラ法等を適用することができる。ただし、分解による分子量の低下を考慮して押出し温度を設定する必要がある。溶融押出しされた樹脂は、冷却ロール、空気、水等で冷却され、その後、熱風、温水、赤外線、マイクロウエーブ等の適当な方法で再加熱され、ロール法、テンター法、チューブラ法等によって、１軸または２軸に延伸される。

延伸温度は、ポリ乳酸系重合体のＬ体とＤ体との混合比等によって、また熱収縮性フィルムに要求される用途等に応じて適宜選択されるが、概ね７０℃～９５℃の範囲内である。

延伸倍率も混合比や用途等に応じて適宜選択されるが、主収縮方向においては１．５～６倍の範囲内で適宜決定されることが好ましい。また、縦収縮率を低く抑えつつ耐破断性を発現するためには、縦方向の延伸倍率を約１．０１～１．２０とすることが好ましい。ここで、主収縮方向とは、フィルムにおける長手方向と直角な方向（横方向）を意味し、縦方向とは、フィルムの流れ方向、すなわちフィルムの長手方向を意味する。

また、１軸延伸にするか、あるいは２軸延伸にするかは製品の用途等によって決定される。

例えばＰＥＴボトル等のラベルに使用する熱収縮性ポリ乳酸系フィルムは、横方向の一軸延伸を行うことが好ましいが、縦方向の収縮を完全に防止するためには、縦方向にわずかに延伸しておくことがさらに好ましい。脂肪族ポリエステルＢを添加しても耐破断性が十分に付与されない場合や、縦収縮率と縦方向の耐破断性との両立が困難な場合でも、縦方向にわずかに延伸しておくことにより、縦収縮を防ぐことができる。これは脂肪族ポリエステルの融点を規定することによって、縦延伸をか

けながら縦収縮を抑えることが可能となったためである。

熱収縮性ポリ乳酸系フィルムの主収縮方向の収縮率は、用途に応じて適宜決定されるが、ＰＥＴボトル等のラベルに使用する場合には、主収縮方向において、８０℃の温水によって１０秒間処理を行った場合の収縮率が３０％以上であることが好ましい。内容物の保護、ラベリング工程の高速化に対応するためには収縮率が４０％以上であることがさらに好ましい。

本発明において縦収縮率は、８０℃の温水によって１０秒間処理した場合の収縮率が７％以下であることが好ましく、さらに好ましくは５％以下である。縦収縮率が７％以上ではラベルの縦方向の収縮が目立ち、収縮仕上がり性を悪化させてしまうからである。縦収縮率は小さい方が好ましいが、収縮時の横シワ等を解消するためには少し縦収縮する方が好ましい場合もある。

本発明の熱収縮性ポリ乳酸系フィルムが積層体である場合には、他の層の樹脂組成物との共押出しを行うことにより積層体を形成することができる。例えば、ポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルＡを主成分として含む樹脂組成物を中間層用樹脂組成物とし、ポリ乳酸系重合体を９０質量％以上含む樹脂組成物を外層用樹脂組成物として、共押出しを行うことにより積層体を形成することができる。

実施例

以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例において、フィルムの流れ方向（縦方向）をＭＤ、その直交する方向（横方向）をＴＤと記す。

各実施例及び比較例で使用したポリ乳酸系重合体は以下のようにして製造した。

＜ポリ乳酸系重合体Ｉ（Ｄ体含有量：５．２％）の製造＞

ピューラックジャパン（株）製のＬ－ラクチド（商品名：ＰＵＲＡＳＯＲＢ　Ｌ）９０ｋｇおよび同社製のＤＬ－ラクチド（商品名：ＰＵＲＡＳＯＲＢ　ＤＬ）１０ｋｇに、オクチル酸スズ１５ｐｐｍを添加し、攪拌機と加熱装置を備えた５００Ｌのバッチ式重合槽に入れた。次いで窒素置換を行い、温度１８５℃、攪拌速度１００ｒｐｍで攪拌しつつ、６０分間重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを３段備えた三菱重工（株）製の４０ｍｍφ同方向２軸押出機に供給し、ベント圧４トル（Ｔｏｒｒ）で脱揮しながら、２００℃でストランド状に押し出し、ポリ乳酸系重合体のペレットを得た。得られたポリ乳酸系重合体の重量平均分子量は２０万であり、Ｌ体含有量は９４．８％であった。なお、ポリマーの重量平均分子量はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

＜ポリ乳酸系重合体Ⅱ（Ｄ体含有量：１０．３％）の製造＞

ピューラックジャパン（株）製のＬ－ラクチド（商品名：ＰＵＲＡＳＯＲＢ　Ｌ）８０ｋｇおよび同社製のＤＬ－ラクチド（商品名：ＰＵＲＡＳＯＲＢ　ＤＬ）２０ｋｇに、オクチル酸スズ１５ｐｐｍを添加し、攪拌機と加熱装置を備えた５００Ｌのバッチ式重合槽に入れた。次いで窒素置換を行い、温度１８５℃、攪拌速度１００ｒｐｍで攪拌しつつ、６０分間重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを３段備えた三菱重工（株）製の４０ｍｍφ同方向２軸押出機に供給し、ベント圧４Ｔｏｒｒで脱揮しながら、２００℃でストランド状に押し出し、ポリ乳酸系重合体のペレットを得た。得られたポリ乳酸系重合体の重量平均分子量は２０万であり、Ｌ体含有量は８９．７％であった。

（実施例１）

ポリ乳酸系重合体Ｉを３５質量％、ポリ乳酸系重合体IIを３５質量％、ポリブチレンサクシネート（昭和高分子（株）製の商品名：ビオノーレ＃１００３、融点１１４℃、ガラス転移温度－３２℃）を３０質量％混合して樹脂組成物を作製した。この樹脂組成物を押出機を用いて、２００℃で溶融混練し、Ｔダイを介して押出した後、約４３℃のキャスティングロールにて急冷し、未延伸シートを得た。この未延伸シートを長手方向（縦方向）に６５℃で１．０８倍にロール延伸し、次いで、幅方向（横方向）に７３℃で４倍に延伸し、約５０μｍ厚の熱収縮性フィルムを得た。

得られた熱収縮性フィルムについて、下記に示す評価を行った。その結果を表１に示す。

（評価及び測定方法）

（１）熱収縮率

フィルムを、ＭＤ１００ｍｍ、ＴＤ１００ｍｍの大きさに切り取り、８０℃の温水バスに１０秒間浸漬して収縮量を測定した。熱収縮率は、収縮前のフィルムの原寸に対する収縮量の比率を％値で表示した。

（２）引張破断伸度（耐破断性の評価）

日本工業規格ＪＩＳＫ７１２７に準拠し、引張速度２００ｍｍ／分で、雰囲気温度２３℃におけるフィルムのＭＤ方向の引張破断伸度を測定した。

（３）ヘーズ

日本工業規格ＪＩＳＫ７１０５に準拠して、フィルムのヘーズを測定した。

（４）収縮仕上がり性

フィルムに１０ｍｍ間隔の格子目を印刷し、このフィルムをＭＤ１００ｍｍ×ＴＤ２９８ｍｍの大きさに切り取った。フィルムのＴＤの両端を１０ｍｍ重ねて溶剤等で接着し、円筒状にした。この円筒状フィルムを、容量１．５リットルの円筒型ペットボトルに装着し、蒸気加熱方式の長さ３．２ｍ（３ゾーン）の収縮トンネル中を回転させずに約４秒間で通過させた。ただし、各ゾーンでのトンネル内雰囲気温度は蒸気量を蒸気バルブによって調整し、８０℃～９０℃の範囲とした。フイルム被覆後、下記基準に基づいて評価を行った。

評価基準：

○　収縮が十分で、シワ、アバタ、格子目の歪みがなく密着性が良好。

△　収縮は十分だが、シワ、アバタ、格子目の歪みが僅かにあるか、もしくは縦方向の収縮率が僅かに目立つ。但し、実用上問題なし。

×　横方向の収縮不足もしくは縦方向の収縮が目立ち、実用上問題である。

（実施例２）

ポリ乳酸系重合体Ｉを３５質量％、ポリ乳酸系重合体ＩＩを３５質量％、ポリブチレンサクシネート（昭和高分子（株）製の商品名：ビオノーレ＃１００３、融点１１４℃、ガラス転移温度－３２℃）を３０質量％混合して中間層用樹脂組成物を作製した。

次に、中間層用樹脂組成物と、外層用樹脂としてポリ乳酸系重合体Ｉとをそれぞれ所定温度で乾燥させた後押出機に投入し、溶融混合した。これを温度２００℃でＴダイを介して溶融押出しし、ダイ内で合流させて３層構成の溶融体を形成した後、約４３℃のキャスティングロールにて急冷し、外層／中間層／外層の２種３層構成の未延伸積層シートを得

た。この未延伸シートを長手方向に６５℃で１．０８倍にロール延伸し、次いで、幅方向に７３℃で４倍に延伸して約５０μｍ厚の熱収縮性フィルムを得た。

得られた熱収縮性フィルムについて、実施例１と同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

（実施例３）

実施例２において、中間層用樹脂組成物として混合されるポリブチレンサクシネートを昭和高分子（株）製の商品名：ビオノーレ＃１０１０（融点１１５℃、ガラス転移温度－３２℃）に変更した以外は実施例２と同様にして、２種３層構成（外層／中間層／外層）の未延伸積層シートを得た。この未延伸積層シートを長手方向に６５℃で１．０８倍にロール延伸し、次いで、幅方向に７３℃で４倍に延伸して、約５０μｍ厚の熱収縮性フィルムを得た。

得られた熱収縮性フィルムについて、実施例１と同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

（実施例４）

実施例２において、中間層用樹脂組成物として配合されるポリブチレンサクシネートを昭和高分子（株）製の商品名：ビオノーレ＃１００３（融点１１４℃、ガラス転移温度－３２℃）２０質量％に変更し、さらにポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製の商品名：セルグリーンＰ－Ｈ７、融点６１℃、ガラス転移温度、－５８℃）１０質量％混合して中間層用樹脂組成物とした以外は実施例２と同様にして、２種３層構成（外層／中間層／外層）の未延伸積層シートを得た。この未延伸積層シートを長手方向に６５℃で１．０８倍にロール延伸し、次いで、

幅方向に７３℃で４倍に延伸して、約５０μｍ厚の熱収縮性フィルムを得た。

得られた熱収縮性フィルムについて、実施例１と同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

（実施例５）

実施例２において、中間層用樹脂組成物として混合されるポリブチレンサクシネートを三菱化学（株）製の商品名：ＰＢＳＬ（融点１０８℃、ガラス転移温度－３０℃）３０質量％に変更した以外は実施例２と同様にして、２種３層構成（外層／中間層／外層）の未延伸積層シートを得た。この未延伸シートを長手方向に６５℃で１．１５倍にロール延伸し、次いで、幅方向に７０℃で４倍延伸し、約５０μｍ厚の熱収縮性フィルムを得た。

得られた熱収縮性フィルムについて、実施例１と同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

（実施例６）

実施例２において、中間層用樹脂組成物として、ポリ乳酸系重合体Ｉを３５質量％、ポリ乳酸系重合体ＩＩを３５質量％、ポリブチレンサクシネート（昭和高分子（株）製の商品名：ビオノーレ＃１００３、融点１１４℃、ガラス転移温度－３２℃）を２０質量％、ポリブチレンサクシネートアジペート（昭和高分子（株）製の商品名：ビオノーレ＃３００３、融点９４℃、ガラス転移温度－４５℃）を１０質量％混合したものに変更した以外は実施例２と同様にして、２種３層構成（外層／中間層／外層）の未延伸積層シートを得た。この未延伸積層シートを長手方向に６５℃で１．０８倍にロール延伸し、次いで、幅方向に７３℃で４倍

に延伸して、約５０μｍ厚の熱収縮性フィルムを得た。

得られた熱収縮性フィルムについて、実施例１と同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

（比較例１）

実施例２において、中間層用樹脂組成物として混合されるポリブチレンサクシネートをビオノーレポリブチレンサクシネートアジペート（昭和高分子（株）製の商品名：ビオノーレ＃３００３、融点９４℃、ガラス転移温度－４５℃）３０質量％に変更した以外は実施例２と同様にして、２種３層構成（表層／中間層／裏層）の未延伸積層シートを得た。この未延伸積層シートを長手方向に６５℃で１．０８倍にロール延伸し、次いで、幅方向に７０℃で４倍に延伸して、約５０μｍ厚の熱収縮性フィルムを得た。

得られた熱収縮性フィルムについて、実施例１と同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

（比較例２）

比較例１と同様にして、２種３層構成の未延伸積層シートを得た。比較例１と同様の未延伸積層シートを、長手方向に６５℃で１．０２倍にロール延伸し、次いで、幅方向に７２℃で４倍に延伸して、約５０μｍ厚の熱収縮性フィルムを得た。

得られた熱収縮性フィルムについて、実施例１と同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

（比較例３）

比較例１において、中間層用樹脂組成物として混合されるポリブチレ

ンサクシネートアジペートの替わりに、ダイセル化学工業（株）製の商品名：セルグリーンＰ－Ｈ７（融点６１℃、ガラス転移温度－５８℃）３０質量％に変更した以外は比較例１と同様にして、２種３層構成（外層／中間層／外層）の未延伸積層シートを得た。この未延伸シートを長手方向に６５℃で１．０１倍にロール延伸し、次いで、幅方向に７１℃で４倍延伸し、約５０μｍ厚の熱収縮性フィルムを得た。

得られた熱収縮性フィルムについて、実施例１と同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

（以下、余白）

（表１）

	縦延伸倍率	外層（質量%）	中間層（質量%）				熱収縮率（%）		引張破断伸度	ヘーズ	収縮仕上がり性
		ポリ乳酸Ｉ	ポリ乳酸		脂肪族ポリエステル		８０℃温水１０秒		(%)	(%)	
			Ⅰ	Ⅱ	A	その他	ＭＤ	ＴＤ			
実施例１	１．０８	—	３５	３５	#1003（３０）	—	３．６	５０．８	２５５	２２．８	○
実施例２	１．０８	１００	３５	３５	#1003（３０）	—	３．８	５０．５	２０４	６．５	○
実施例３	１．０８	１００	３５	３５	#1010（３０）	—	４．０	４９．７	１３４	５．７	○
実施例４	１．０８	１００	３５	３５	#1003（２０）	P-H7（１０）	５．０	４７．２	４１３	５．４	○
実施例５	１．１５	１００	３５	３５	PBSL（３０）	—	４．８	４０．５	３０４	１０．５	○
実施例６	１．０８	１００	３５	３５	#1003（２０）	#3003（１０）	５．１	４９．５	３０１	５．８	○
比較例１	１．０８	１００	３５	３５	—	#3003（３０）	８．３	４７．８	３８１	４．９	×
比較例２	１．０２	１００	３５	３５	—	#3003（３０）	７．２	４０．５	３６３	８．０	×
比較例３	１．０１	１００	３５	３５	—	P-H7（３０）	８．４	７２．０	２７９	５．９	×

１）　＃１００３：ビオノーレ＃１００３（昭和高分子（株）製、融点１１４℃、ガラス転移温度－３２℃）

２）　＃１０１０：ビオノーレ＃１０１０（昭和高分子（株）製、融点１１５℃、ガラス転移温度－３２℃）

３）　ＰＢＳＬ：三菱化学（株）製のポリブチレンサクシネート、融点１０８℃、ガラス転移温度－３０℃

４）　Ｐ－Ｈ７：セルグリーンＰ－Ｈ７（ダイセル化学工業（株）製、融点６１℃、ガラス転移温度－５８℃）

５）　＃３００３：ビオノーレ＃３００３（昭和高分子（株）製、融点９４℃、ガラス転移温度－４５℃）

表１から明らかなように、実施例１～６の熱収縮性フィルムは、熱収縮率、引張破断伸度、ヘーズおよび収縮仕上がり性の全てにおいて、良好な結果が得られた。特に、外層としてポリ乳酸系重合体Ｉを９０質量％以上含む層を積層した場合には、ヘーズの値が小さく、特に優れた透明性を有するものであることが分かった。

一方、比較例１～３の熱収縮性フィルムは、縦方向の収縮が大きく、収縮仕上がり性に問題があることが分かった。

本発明によれば、生分解性を有し、かつ、収縮後の外観が良好である熱収縮性ポリ乳酸系フィルムを提供することができる。

産業上の利用可能性

本発明は、生分解性を有するポリ乳酸系フィルムを熱収縮して得られる、収縮包装、収縮結束包装、収縮ラベル等に利用することができる。

請　求　の　範　囲

1．ポリ乳酸系重合体と、融点が１００℃～１７０℃であり、ガラス転移温度が０℃以下である脂肪族ポリエステル樹脂Ａとの樹脂組成物を主成分とする層を少なくとも一層有し、かつ、少なくとも１軸に延伸したフィルムであることを特徴とする熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

2．前記脂肪族ポリエステル樹脂Ａは、融点が１００℃～１４０℃であることを特徴とする請求項１記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

3．前記樹脂組成物が、融点が５０℃～１００℃である脂肪族ポリエステル樹脂Ｂをさらに含むことを特徴とする請求項２記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

4．前記脂肪族ポリエステル樹脂Ａは、ガラス転移温度が－２０℃以下であることを特徴とする請求項１記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

5．前記脂肪族ポリエステル樹脂Ａの溶融粘度は、ＭＦＲ値（１９０℃）が１～４０であることを特徴とする請求項１記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

6．前記樹脂組成物が、Ｄ－乳酸とＬ－乳酸の構成割合が質量比で９８：２～８５：１５または２：９８～１５：８５の範囲内であるポリ乳酸系重合体を５０質量％～９０質量％含み、前記脂肪族ポリエステル樹脂Ａを１０質量％～４０質量％含むことを特徴とする請求項１記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

7．前記樹脂組成物が、融点が５０℃～１００℃である脂肪族ポリエステル樹脂Ｂをさらに含むことを特徴とする請求項６記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

8．前記脂肪族ポリエステル樹脂Ｂが、前記樹脂組成物中、５から２０質量％配合されることを特徴とする請求項７記載の熱収縮性ポリ乳酸系

フィルム。

９．前記樹脂組成物を主成分とする層を中間層とし、ポリ乳酸を９０質量％以上含む層を外層として少なくとも１層有することを特徴とする請求項７記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

１０．前記樹脂組成物を主成分とする層を中間層とし、ポリ乳酸を９０質量％以上含む層を外層として少なくとも１層有することを特徴とする請求項６記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

１１．前記外層の厚みが１μｍ以上であることを特徴とする請求項１０記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

１２．前記樹脂組成物が、融点が５０℃～１００℃である脂肪族ポリエステル樹脂Ｂをさらに含むことを特徴とする請求項１記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

１３．前記脂肪族ポリエステル樹脂Ｂが、前記樹脂組成物中、５から２０質量％配合されることを特徴とする請求項１２記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

１４．前記樹脂組成物を主成分とする層を中間層とし、ポリ乳酸を９０質量％以上含む層を外層として少なくとも１層有することを特徴とする請求項１記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

１５．前記外層の厚みが１μｍ以上であることを特徴とする請求項１４記載の熱収縮性ポリ乳酸系フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08L67/04, B32B27/36

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)
Int.Cl[7] C08L67/00-67/02, C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-146523 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 29 May, 2001 (29.05.01), Column 1, lines 2 to 4; column 4, lines 20 to 25 (Family: none)	1-15
A	JP 9-111107 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 28 April, 1997 (28.04.97), Column 1, lines 2 to 5; column 4, lines 8 to 13 (Family: none)	1-15

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
17 April, 2003 (17.04.03)	30 April, 2003 (30.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０４０９３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｌ　６７／０４、Ｂ３２Ｂ　２７／３６

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｌ　６７／００－　６７／０２、Ｃ０８Ｌ　６７／０４

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　　１９２６－２００３年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　２００１－１４６５２３　Ａ（三菱樹脂株式会社） ２００１．０５．２９、第１欄第２－４行、第４欄第２０－２５行 （ファミリーなし）	１－１５
Ａ	ＪＰ　９－１１１１０７　Ａ（三菱樹脂株式会社） １９９７．０４．２８、第１欄第２－５行、第４欄第８－１３行 （ファミリーなし）	１－１５

☐ 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	国際調査報告の発送日
１７．０４．０３	30.04.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	９２６８
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	森川　聡		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５６		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）