

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
B32B 27/36
B32B 27/06

(11) 공개번호 10-2005-0102639
(43) 공개일자 2005년10월26일

(21) 출원번호 10-2005-7014688
(22) 출원일자 2005년08월10일
 번역문 제출일자 2005년08월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/001236 (87) 국제공개번호 WO 2004/069535
 국제출원일자 2004년02월06일 국제공개일자 2004년08월19일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00032684 2003년02월10일 일본(JP)

(71) 출원인 다마폴리 가부시기가이샤
 일본 도쿄도 도시마쿠 미나미이케부쿠로 2초메 27반 9고

(72) 발명자 나카무라, 타로
 일본 도쿄 도시마쿠 미나미이케부쿠로 2초메 27반 9고 다마폴리가부시
 키가이샤
 이와자키, 카트수노리
 일본 도쿄 도시마쿠 미나미이케부쿠로 2초메 27반 9고 다마폴리가부시
 키가이샤
 카토, 마사루
 일본 도쿄 도시마쿠 미나미이케부쿠로 2초메 27반 9고 다마폴리가부시
 키가이샤
 마루야마, 이사오
 일본 도쿄 도시마쿠 미나미이케부쿠로 2초메 27반 9고 다마폴리가부시
 키가이샤

(74) 대리인 김성기
 김진희

심사청구 : 없음

(54) 폴리락트산 다층 필름 및 그 성형방법

요약

2종의 폴리락트산(PLA)의 중간에 탄성율 50~1,000MPa인 유연한 생분해성 폴리에스테르계 수지를 배치하고, 다이스에서 함께 압출함으로써 폴리락트산 다층 필름을 제조한다. 매우 유연하지만 불투명하고 블로킹성을 갖는 생분해성 폴리에스테르계 수지를 중간층으로 하고, 양측을 투명하고 딱딱한 PLA로 샌드위치함으로써 PLA 단독인 경우의 결점인 주름, 느슨함, 필름의 신장 및 필름 임팩트가 생분해성 폴리에스테르계 수지층의 존재를 위해 개량되고, 반대로 생분해성 폴리에스테르계 수지층 단독인 경우의 결점인 투명성과 내블로킹성은 PLA로 샌드위치함으로써 개선된다.

명세서

기술분야

본 발명은 폴리락트산(이하, PLA라 함) 다층 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 PLA 무연신 필름의 큰 문제점인 필름이 딱딱하여 연장되지 않음에 의한 필름 성형 시의 주름, 느슨함의 해소와, 투명하고 내블로킹성, 저온 시일성 및 필름 임팩트가 양호한 PLA 다층 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

PLA는 탄산 가스와 물로부터 광합성에 의해 만들어지는 전분을 원료로 한 생분해성 수지로서, 연소에 의해 발생하는 열량도 적고, 더구나 흙 중이나 수중에서 자연스럽게 가수 분해하고, 계속해서 미생물에 의해 무해한 분해물이 되기 때문에, 환경에 우수한 가장 유망한 생분해성 수지라고 불리고 있고, 이에 더하여 식품 용도로 사용할 수 있는 것으로서 유일하게 미국 식품 의약국(FDA)에도 인가되어 있는 생분해성 수지이다.

그러나, PLA의 통상 시판되고 있는 등급의 용점은 약 165°C~175°C이지만, 용점이 높기 때문에 필름 성형 온도를 200°C 이상으로 높일 필요가 있고, 인플레이션 성형용 다이로부터 압출된 원통형의 수지(버블)가 변동되기 때문에 안정 성형이 곤란하였다. 또한, PLA는 T-다이 방식으로 시트를 성형 후, 세로와 가로로 이축 연신한 필름이 이미 시판되어 있지만, PLA의 이축 연신 필름은 저온 시일성이 없기 때문에 용단 시일 이외의 통상의 히트 시일을 할 수 없고, 투명성을 가지며, 알맞은 단단한 생분해성을 갖는 실란트 필름의 개발이 요망되고 있었다.

한편, PLA는 L-락트산과 D-락트산을 공중합시키면, 용점이 D-락트산의 공중합율과 함께 내려가기 때문에 성형 온도를 200°C 이하로 낮출 수 있다. 따라서, 저온 시일성을 개량하기 위해서는 L-락트산에 D-락트산을 공중합시킨 쪽이 유리하다. 또한, 저용점화에 의해 성형 온도도 그에 따라 낮아지고, 특히 인플레이션 방식으로 필름을 성형하는 경우, 용융 장력이 커져 버블이 보다 안정화되어 바람직하다.

그러나, PLA 단독의 경우, L-락트산과 D-락트산을 공중합시켜 PLA의 용점을 160°C로 낮추어도, 버블은 보다 안정화되지만 탄성율은 약 3,000MPa로 매우 높은 체이기 때문에 여전히 필름이 딱딱하고, 신도가 약 5%로 거의 연장되지 않기 때문에, 특히 인플레이션 방식으로 필름을 성형할 때에 주름과 느슨함이 발생하고, 상품 가치가 있는 필름의 안정 생산은 불가능하다. 이 주름, 느슨함 등의 문제는 성형 조건을 바꾼 것 만으로는 해결할 수 없고, 또한, 필름의 신장이 없기 때문에 필름 임팩트가 작고, 얇은 필름 성형 시에 파단되기 쉬웠다.

한편, 일본 특허 공개 공보 평9-157408호에는 미끄러짐 성능이 우수하고, 히트 시일 성능 및 용단 시트 성능이 우수함과 동시에 열안정성이 부여된 PLA 필름으로서, L-락트산과 D-락트산의 조성비가 100 : 0~94 : 6 또는 6 : 94~0 : 100인 폴리락트산계 중합체와, 유리 전이점(Tg)이 0°C 이하인 생분해성 지방족 폴리에스테르를 주성분으로 하고, 상기 생분해성 지방족 폴리에스테르의 함유량은 상기 폴리락트산계 중합체 100질량부에 대하여 3~70질량부이며, 또한, 적어도 1축 방향으로 연신된 후에 열처리가 실시된 연신 폴리락트산 필름이 개시되어 있다.

본 발명자들은 PLA 필름이 너무 딱딱함에 따른 문제점을 해결하기 위해서, 탄성율 70Mpa로 매우 부드러운 생분해성 폴리에스테르의 블렌드에 의한 개질을 시도하였다. 그러면, 블렌드율의 상승과 함께 PLA 필름은 유연해지지만, 40% 블렌드 해도 주름과 느슨함의 개량은 불충분하였다. 또한, 필름의 신장도 작고, 필름 임팩트도 20% 블렌드로 10J/cm로 개량의 정도가 작으며, 더구나 40%나 블렌드하면 투명성과 내블로킹성이 대폭 악화되어 상품 가치가 높은 필름을 얻을 수 없었다. 또한, 생분해성 폴리에스테르의 블렌드에 의해 FDA의 심사에는 패스하지 않게 되기 때문에, 식품용으로는 사용할 수 없게 된다는 문제점이 존재하고 있었다.

한편, 생분해성 폴리에스테르 단독으로는, 투명성 및 내블로킹성이 매우 나쁘고, 필름의 단단함도 없어 필름으로서의 상품 가치는 낮지만, 유연하여 필름의 신장과 필름 임팩트는 매우 양호한 것을 확인하였다. 또한, 투명성이 나쁜 이유는 생분해성 폴리에스테르 필름의 표면 거칠기이고 내부 헤이즈는 양호한 것도 확인할 수 있었다.

이상 설명한 바와 같이, 종래의 PLA 무연신 필름은 실용화하기 위해서는 많이 개량해야 한다는 문제점이 존재하고 있었다. 따라서, 본 발명의 목적은 투명성, 내블로킹성, 필름 신장 및 필름 임팩트가 우수하고, 또한 주름, 느슨함이 없는 표면이 PLA로 형성되어 있는 필름을 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은 상술한 바와 같이 PLA의 문제점을 해결하기 위해 여러 가지 실험을 거듭한 결과, PLA와 동일한 에스테르기를 갖는 생분해성 폴리에스테르를 PLA의 중간층에 갖고 와서 2중 3층 내지는 3중 3층막으로 함으로써 PLA 단독의 경우의 결점인 주름, 느슨함, 필름의 신장 및 필름 임팩트가 개량되고, 반대로 생분해성 폴리에스테르 단독인 경우의 결점인 투명성과 내블로킹성은 PLA로 샌드위치함으로써 개량된다고 판단하여, 역회전의 발상에서 본 발명을 완성하기에 이른 것이다.

본 발명의 제1 태양은, 2장의 PLA의 중간에 탄성율 50~1,000MPa의 유연한 생분해성 폴리에스테르계 수지층이 배치된 PLA 다층 필름을 특징으로 하는 것이다. 즉, 매우 유연하지만, 불투명하고 블로킹성을 갖는 생분해성 폴리에스테르계 수지를 중간층으로 하고, 양측을 투명하고 딱딱한 PLA로 샌드위치함으로써 PLA 단독인 경우의 결점인 주름, 느슨함, 필름의 신장 및 필름 임팩트가 생분해성 폴리에스테르계 수지층의 존재 때문에 개량되고, 반대로 생분해성 폴리에스테르계 수지층 단독인 경우의 결점인 투명성과 내블로킹성은 PLA로 샌드위치함으로써 개선되어, 주름, 느슨함이 발생하지 않고, 필름의 신장이 대폭 개량되며, 또한 투명성, 내블로킹성이 좋은 PLA 다층 필름이 얻어진다.

이러한 태양에 있어서는, 상기 2장의 폴리락트산 필름은 각각 폴리락트산의 종류가 동일하거나 또는 상이한 것이 바람직하다. 폴리락트산의 종류는 D-락트산과 L-락트산의 중합 비율, 분자량 및 용점 등에 따라 결정되는 것이다. 이러한 구성으로 함으로써, 양면이 동일한 조성인 2중 3층의 PLA 다층 필름 혹은 양면의 조성이 상이한 3중 3층의 PLA 다층 필름이 되기 때문에 다중 다양한 PLA 다층 필름이 얻어진다.

또한, 이러한 태양에 있어서는, 상기 2장의 PLA 필름은 각각 용점이 160℃ 이하인 L-락트산 및 D-락트산의 공중합체인 것이 바람직하다. 이러한 태양으로 하면, PLA의 용점이 낮기 때문에 용점에 대응하여 제조 시의 가열 온도를 낮게 할 수 있게 됨과 동시에 저온 히트 시일성도 양호해진다. 보다 바람직한 L-락트산 및 D-락트산의 공중합체의 용점은 110~140℃이다. 용점이 110℃ 미만인 것은 얻기 어렵고, 또한, 용점이 160℃를 넘는 것으로서는 성형시의 가열 온도가 높아져 버블이 불안정하게 되기 때문에 바람직하지 않다.

또한, 이러한 태양에 있어서는, 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지층이 용점이 90~150℃인 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 코폴리에스테르로 이루어지는 것이 바람직하다. 이 생분해성 지방족 폴리에스테르로서는, 예컨대 쇼와고분자주식회사 제의 비오놀레 PBSA# 3001(탄성율 350MPa, 용점 95℃)이나 PBS# 1903(탄성율 700MPa, 용점 115℃)이 적합하고, 생분해성 지방족-방향족 코폴리에스테르로서는 예컨대 BASF사의 에코플렉스 FBX7011(탄성율 70MPa, 용점 110℃)이 적합하다. 용점이 90℃ 미만이면 사용 시에 용융할 우려가 있기 때문에 바람직하지 않고, 또한 150℃을 넘는 것으로는 PLA 필름의 결점이 눈에 띄기 때문에 바람직하지 않다.

또한, 이러한 태양에 있어서는, 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지층에 결정핵제를 0.05질량%~1.5질량% 첨가한 것이 바람직하다. 이와 같이 생분해성 폴리에스테르계 수지층에 결정핵제를 첨가하면 생분해성 폴리에스테르계 수지층의 결정화 속도가 향상되기 때문에 얻어지는 PLA 다층 필름의 투명도가 증가한다. 이 경우, 결정핵제 첨가량이 0.05질량% 미만이면 결정핵제 첨가의 효과가 생기지 않기 때문에 바람직하지 않고, 또한, 1.5질량%를 넘어 첨가해도 첨가의 효과가 포화된다.

또한, 이러한 태양에 있어서는, 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지층의 두께가 전체의 20% 이상인 것이 바람직하다. 이러한 구성을 채용함으로써 PLA 다층 필름의 필름 임팩트, 주름 및 느슨함을 개선할 수 있다. 20% 미만에서는 개선의 정도가 적기 때문에 바람직하지는 않다. 보다 바람직하게는 40% 이상, 가장 바람직하게는 60% 이상이다.

또한, 본 발명의 제2 형태는 폴리락트산 다층 필름의 제조방법에 있어서, 2장의 PLA의 중간에 탄성율 50~1,000MPa의 유연한 생분해성 폴리에스테르계 수지를 배치하고, 다이스에서 함께 압출하는 것을 특징으로 하는 것이다. 이러한 제조방법을 채용함으로써, 상기 본 발명의 제1 형태에 나타난 성질을 갖는 PLA 다층 필름을 용이하게 제조할 수 있게 되고, 이에 더하여 PLA/생분해성 폴리에스테르계 수지 사이의 접착 강도도 양호해진다. 이것은 양자의 상용성이 좋은 것을 나타내고, 생분해성 폴리에스테르계 수지의 거칠기 해소에 의한 투명성의 대폭 개량에도 이어진다.

바람직하게는, 상기 2장의 폴리락트산 필름으로서 각각 폴리락트산의 종류가 동일하거나 또는 상이한 것을 이용하면 되고, 또한, 상기 2장의 PLA 필름으로서 각각 용점이 160℃ 이하인 L-락트산과 D-락트산의 공중합체를 이용하면 된다.

또한, 바람직하게는 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지로서 용점이 90~150℃인 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 코폴리에스테르를 이용하여, 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지층의 두께는 전체의 20% 이상으로 하면 된다. 이러한 방법을 채용함으로써, 동일하게 본 발명의 제1 태양에 나타난 성질을 갖는 PLA 다층 필름을 용이하게 제조할 수 있게 된다.

더욱 바람직하게는, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지인 용점이 90℃~150℃인 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 코폴리에스테르에 결정핵제를 0.5질량%~1.5질량% 첨가함으로써, 성형 조건(스크류 형상, 냉각 속도, 성형 속도, 성형 온도 등)에 따라서는 결정화 속도의 느림에 기인하는 투명성의 악화를 대폭 개량할 수 있음과 동시에, 버블의 안정성도 개량할 수 있었다. 이 경우, 결정핵제 첨가량이 0.05질량% 미만이면 결정핵제 첨가의 효과가 생기지 않기 때문에 바람직하지 않고, 또한 1.5질량%를 넘어 첨가해도 첨가의 효과가 포화된다.

또한, 상기 PLA 락트산 다층 필름을 인플레이션 방식 또는 T-다이 방식으로 필름 성형하는 것이 바람직하다. 이러한 방법을 채용하면, 용이하게 본 발명의 제1 태양에 나타난 PLA 다층 필름을 제조할 수 있게 된다. T-다이 방식보다도 인플레이션 방식 쪽이 장치가 소형이고 초기 투자도 적게 끝나, 소 로트, 타폼종인 경우 바람직하다.

한편, 본 발명의 제2 태양에 있어서는 성형 온도는 성형 방법에 따라 변하기 때문에 특별히 정하지 않지만, 인플레이션 방식의 경우 버블 안정성의 점에서 210℃ 이하, 보다 바람직하게는 190℃ 이하이다. T-다이 방식의 경우는 200℃ 이상 250℃ 이하가 적합하다.

실시에

이하, 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태를 실시예 및 비교예를 이용하여 설명하지만, 본 발명은 이것에 의해서 한정되는 것이 아니다.

(실시예 1)

다이스 직경 150mm의 3중 3층 인플레이션 성형 장치를 사용하고, 중간층에 지방족-방향족 코폴리에스테르의 BASF사 제 에코플렉스(용점 114℃, 탄성을 70MPa, 190℃ MFR4)를 사용하고, 양층의 외층에는 미쓰이 화학 주식회사의 PLA(용점 150℃, 탄성을 2,900MPa, 190℃ MFR3)를 이용하여 수지 온도 190℃에서 성형하였다. 한편, 이때 PLA에는 블로킹 방지를 위해서 평균 입자 지름 3 μ m의 실리카를 0.20질량% 첨가하였다.

얻어진 다층 필름의 두께는 10 μ m/20 μ m/10 μ m의 합계 40 μ m 이고, 이때의 제품 폭 440 mm(모서리 슬릿 앞의 굽힘 직경 470 mm), 받아들임 속도 30m/분이며, 에어링은 버블을 안정화시키기 위해서 벤추리 타입의 듀얼립, 3단 챔버로 성형하였다.

상기 PLA 다층 필름은 내블로킹, 미끄러짐, 유연성이 개량되고(탄성을 1,200MPa), 주름과 느슨함이 없는 투명성의 양호한 필름(헤이즈 8%)이며, 필름 신장(신도 300%), 필름 임팩트(100J/cm)는 양호하였다. 한편, 에코플렉스 단독으로는 필름 임팩트는 330J/cm로 양호하지만, 필름이 불투명하고(헤이즈 50%), 탈크 1.2질량%, 윤활제 0.05질량% 첨가해도 미끄러짐 불량으로 블로킹하였다.

(비교예 1)

중간층을 PLA로 한 1중 3층의 필름은 필름이 딱딱하고(탄성을 2,900 MPa), 상기 에어링의 조건이나 넙률 높이를 여러 가지 변경했지만, 주름, 느슨함이 발생하여 상품 가치가 있는 필름을 얻을 수 없었다. 또한, 필름의 신장이 없기 때문에(신도 5%) 필름의 모서리가 절단되기 쉽고 필름 임팩트도 작아(10J/cm) 연속 생산에도 문제가 있었다.

(비교예 2)

스크류 직경 50mm ϕ 의 단층 인플레이션 성형기를 사용하여 용점 130℃, 190℃ MFR3의 PLA를 수지 온도 170℃에서 성형하였다. 에어링 조건, 넙률 높이, 팽창비 등 여러 가지 성형 조건을 변경했지만, 필름이 약간 맥동하여 주름과 느슨함이 없는 양호한 필름이 얻어지지 않았다. 얻어진 필름은 실리카 0.25질량% 첨가하여, 투명하고 블로킹하지 않는 필름이 얻어졌지만 필름의 신장이 5%보다 작고, 필름 임팩트도 15J/cm로 작아 실용상 문제가 되는 레벨이었다.

(실시예 2)

실시에 1에서 PLA를 비교예 2에서 사용한 저융점 등급으로 변경하고, 수지 온도를 170℃로 낮추고 층두께비 8 μ m/24 μ m/8 μ m로 특수 폴리에스테르 수지의 비율을 높여 합계 40 μ m에서 성형하였다. 수지 온도를 낮춘 효과에 의해, 버블 안정성은 실시예 1보다 향상되고, 두께 불균일도 실시예 1의 R=10 μ m가 R=6 μ m로 개선되었다. 얻어진 필름의 물성은 실시예 1보다 저온 히트 시일성, 필름 신장(신도 400%), 필름 임팩트가 더욱 개선되고, 히트 시일 온도는 110℃에서 일정해지며(15N/15mm) 필름 임팩트는 200J/cm이었다.

(실시예 3)

실시예 2에서 중간층을 쇼와고분자주식회사의 비오놀레 PBSA# 1903(융점 115℃, 탄성율 700MPa, 190℃ MFR4.5)로 변경한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 성형 조건으로써 성형하였다. 비오놀레 #1903 단독으로는 불투명한 필름으로 상품 가치가 뒤떨어지고 있었지만, 상기 필름은 투명(헤이즈 9%)하고 블로킹도 하지 않아 주름과 느슨함이 없는 양호한 필름이 얻어졌다.

(실시예 4)

다이스 직경을 325mm의 3중 3층 대형 인플레이션 성형 장치로 변경하고, 내외장에 카길 다우사의 PLA(융점 125℃, D체의 물분율 7%, 탄성율 2,900MPa, 190℃ MFR3)를 사용하고, 중간층은 실시예 1과 동일한 BASF사 제 에코플렉스를 이용하여 수지 온도 190℃에서 성형하였다. 이 때, PLA에는 블로킹 방지와 미끄러짐성 개량을 위해 평균 입자 지름 3 μ m의 실리카를 0.4질량% 첨가하였다.

얻어진 다층 필름의 두께는 10 μ m/20 μ m/10 μ m의 합계 40 μ m이고, 이 때의 제품 폭 800 mm(모서리 슬릿 앞의 굽힘 직경 840 mm), 받아들임 속도 40m/분이며, 에어링은 챔버 없는 듀얼립 타입을 사용하여 버블 내부의 냉각도 행하였다.

그러나, 상기 다층 필름은 다른 물성은 실시예 1과 거의 동등하지만, 대형화와 성형 속도의 상승에 의해 투명성이 악화되었다(헤이즈 14%).

이 투명성의 악화의 원인은 중간층의 에코플렉스의 결정화 속도가 느린 것에 기인하고 있고, 결정핵제를 0.5질량% 첨가함으로써 투명성이 대폭 개량되고(헤이즈 7%), 버블 안정성도 약간 개량되었다.

이 때의 핵제로서는 PBT(폴리부틸렌테레프탈레이트)를 사용하고, DSC에 의한 에코플렉스의 결정화 온도는 61℃에서 81℃로 상승하였다(DSC의 냉각 속도 20℃/min). 한편, 결정핵제로서는 결정화 온도를 높여 결정화 속도를 빠르게 하는 것이면 PBT에 한정되는 것이 아니다.

이상 상술한 바와 같이, 본 발명에서 PLA 2축 연신 필름용의 투명하고 시일성이 양호한 실란트 필름이 생산 가능해지고, 종래 용단 시일밖에 제대(製袋)할 수 없었지만 통상의 제대기로 생분해성이 있고 투명성 양호한 백의 생산이 가능해져 식품용, 산업용, 농업용 등의 각종 분야에서 사용할 수 있다.

한편, 본 발명의 폴리락트산 필름은 당연한 것이지만, 실란트 필름뿐만 아니라 단체의 필름으로서도 각종 분야에서 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

2장의 폴리락트산 필름의 중간에 탄성율 50~1,000MPa인 유연한 생분해성 폴리에스테르계 수지층이 배치된 폴리락트산 다층 필름.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 2장의 폴리락트산 필름은 각각 폴리락트산의 종류가 동일하거나 또는 상이한 것인 폴리락트산 다층 필름.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 2장의 폴리락트산 필름은 각각 용점이 160℃ 이하인 L-락트산 및 D-락트산의 공중합체인 것인 폴리락트산 다층 필름.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지층이 용점이 90~150℃인 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 코폴리에스테르로 이루어지는 것인 폴리락트산 다층 필름.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지층에 결정핵제를 0.05질량%~1.5질량% 첨가한 것인 폴리락트산 다층 필름.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지층의 두께가 전체의 20% 이상인 것인 폴리락트산 다층 필름.

청구항 7.

폴리락트산 무연신 다층 필름의 제조방법으로서, 2장의 폴리락트산의 중간에 탄성을 50~1,000MPa인 유연한 생분해성 폴리에스테르계 수지를 배치하고, 다이스에서 함께 압출하는 것인 폴리락트산 다층 필름의 제조방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 2장의 폴리락트산으로서 각각 폴리락트산의 종류가 동일하거나 또는 상이한 것인 폴리락트산 다층 필름의 제조방법.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 2장의 폴리락트산으로서 각각 용점이 160℃ 이하인 L-락트산과 D-락트산의 공중합체를 이용한 것인 폴리락트산 다층 필름의 제조방법.

청구항 10.

제7항에 있어서, 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지로서 용점이 90~150℃인 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 코폴리에스테르를 이용한 것인 폴리락트산 다층 필름의 제조방법.

청구항 11.

제7항에 있어서, 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지층에 결정핵제를 0.05질량%~1.5질량% 첨가한 것인 폴리락트산 다층 필름의 제조방법.

청구항 12.

제7항에 있어서, 상기 생분해성 폴리에스테르계 수지층의 두께가 전체의 20% 이상인 것인 폴리락트산 다층 필름의 제조방법.

청구항 13.

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리락트산 다층 필름을 인플레이션 방식 또는 T-다이 방식으로 필름 성형하는 것인 폴리락트산 다층 필름의 제조방법.