

(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  
2013年5月23日(23.05.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/073403 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 67/02 (2006.01) C08L 3/10 (2006.01)  
C08K 5/04 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)  
C08L 3/02 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/078653
- (22) 国際出願日: 2012年11月5日(05.11.2012)
- (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 2011-250036 2011年11月15日(15.11.2011) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)  
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 市川 靖(ICHIKAWA, Yasushi); 〒1058518  
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工  
株式会社内 Tokyo (JP). 木村 秀治(KIMURA,  
Hideharu); 〒3720833 群馬県伊勢崎市富塚町10  
19 昭和電工株式会社 伊勢崎事業所内  
Gunma (JP). 手塚 勇樹(TETSUKA, Yuuki); 〒  
3720833 群馬県伊勢崎市富塚町1019 昭和  
電工株式会社 伊勢崎事業所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東  
京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂスト

ン虎ノ門ビル6階 特許業務法人大谷特許事務  
所 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,  
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LT, 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, 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, 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, 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 RESIN COMPOSITION, AND BIODEGRADABLE FILM

(54) 発明の名称: 生分解性樹脂組成物及び生分解性フィルム

(57) Abstract: A biodegradable resin composition containing a starch (a1), a condensation polymer (a2) of an aliphatic dicarboxylic acid and an aliphatic diol, an amorphous polylactic acid-based polymer (b), and an aliphatic aromatic polyester (c), wherein the mass ratio of a1/a2 is between 20/80 and 50/50, the mass ratio of (b) and a composition (A) containing the components other than (b) and (c) is between 95/5 and 50/50 when (A)/(b), and the mass ratio of [(A)+(b)]/(c) is between 98/2 and 85/15. A biodegradable film using said biodegradable resin composition.

(57) 要約: 澱粉(a1)、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体(a2)、非晶性ポリ乳酸系重合体(b)及び脂肪族芳香族ポリエステル(c)を含む生分解性樹脂組成物であって、質量比(a1/a2)が20/80~50/50であり、(b)及び(c)以外の成分からなる組成物(A)と(b)との質量比(A)/(b)が95/5~50/50であり、質量比[(A)+(b)]/(c)が98/2~85/15である生分解性樹脂組成物及びこれを用いた生分解性フィルム。



WO 2013/073403 A1

## 明 細 書

**発明の名称 : 生分解性樹脂組成物及び生分解性フィルム**

### 技術分野

[0001] 本発明は、生分解性樹脂組成物及びそれを用いた生分解性フィルムに関するものである。更に詳しくは、成形性、及び引裂強度、インパクト強度等の機械的特性が改善されると共に、ヒートシール特性等の製袋適性及び経済性に優れ、かつ適度な生分解速度を有する生分解性樹脂組成物、及びコンポストバッグ、農業用フィルム及び包装材料等に好適な前記生分解性樹脂組成物を用いた生分解性フィルムに関するものである。

### 背景技術

[0002] 生分解性樹脂は、水中や土中で有害物を生成することなく比較的容易に分解することが知られている。そのため、ゴミ処理問題等の環境保全の面から世界的に注目されている。これらの中でも、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とからなる脂肪族ポリエステル樹脂は、ポリエチレンに近い物性を有することもあって、この樹脂を成形して得られるフィルムは農業資材、土木資材、植生資材、包装材等のフィルム用途として将来が期待されている（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。

しかしながら、従来の生分解性フィルムは、いずれも引裂き強度、特にフィルムの機械（延伸）方向の引裂強度が十分ではなく実用上問題があった。

[0003] 一方、枯渇資源から再生可能資源への転換による循環型社会の構築が注目を集めるようになり、原料として石油から合成される材料でなく、天然物に由来する材料への関心が高まっている。現在、このような天然物に由来する材料として実用化されているものとして澱粉が挙げられる。

フィルムとしての成形性や物性を付与された澱粉として、エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉（特許文献 3）や澱粉エステル（特許文献 4）、更にポリエステルグラフト重合澱粉とポリエステルとのアロイ（特許文献 5）が提案されている。さらに澱粉を高度に変性すれば、フィルムとしての

成形性や物性を更に向上させることができると考えられるが、コスト的に現実的ではない。

また、澱粉の糊化物と熱可塑性樹脂を複合することも提案されている（例えば、特許文献 6 及び 7 参照）。更に加工澱粉を添加した系についても種々の提案がなされている（例えば、特許文献 8 ～ 11 参照）。

しかし、これらの組成物は、いずれも加熱溶融時の流動性が不十分であるため、押出成形により簡単な形状の成形物、例えば、厚肉のシート等を得ることはある程度可能であったが、射出成形により複雑な形状の物品を成形しようとする場合、流動性不良により所望の形状の成形物、例えば、薄肉のフィルムを成形することが困難となる。たとえ薄肉のフィルムを成形できたとしても、フィルム物性が実用的ではなかった。また、澱粉の糊化工程とブレンド工程とが別々に必要となり、製造コスト的に高くなる問題があった。

これらの問題を解決する方法として、酸化処理した糊化澱粉と生分解性樹脂との組成物が提案されている（特許文献 12）。これは、糊化と酸化とを同時に行う方法であるが、糊化のための水及び可塑剤の共存下において、酸化剤による澱粉の分解を制御したり、前記水、可塑剤、酸化剤及び樹脂を十分にブレンドすることは難しく、事実上製造コストが高くなるという問題がある。つまり、糊化と酸化とコンパウンドとを同時に行うと生分解性樹脂の分子量も低下し、フィルム成形性、及び物性を向上させることは困難である。

[0004] 例示されているように、成形時に酸化処理された糊化澱粉ペレットと生分解性樹脂ペレットとをドライブレンドで成形した場合、射出成形では問題にならないかもしれないが、薄肉のフィルム成形では、通常使用されるインフレーションフィルム成形における溶融押出機では混練りが不十分となるため成形性、物性に問題が生じる。また、特許文献 12 で使用されている酸化剤は過酸化物であり、糊化澱粉と生分解性樹脂との相溶性が不十分なことから樹脂組成物をフィルムに加工する際の成形性は十分には改善されない。

引用文献 13 ～ 15 は成形性、機械的特性が改良された酸化澱粉と生分解

性樹脂とからなる樹脂組成物、及びこれに添加剤、脂肪族芳香族ポリエステルを更に加えることが開示されている。しかし、いずれの方法においても、融点の高い乳酸系重合体を添加した場合のフィルム成形性、及びヒートシール特性については改善されていない。また、非晶性のポリ乳酸系重合体を用いることで成形性及びヒートシール性は改善されるが、引裂強度とインパクト強度が低下する点についても改善されていない。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平5－271377号公報  
特許文献2：特開平6－170941号公報  
特許文献3：特開平8－239402号公報  
特許文献4：特許第2939586号公報  
特許文献5：特開平9－31308号公報  
特許文献6：特開平1－217002号公報  
特許文献7：特開平2－14228号公報  
特許文献8：特開平3－56543号公報  
特許文献9：特開平3－70752号公報  
特許文献10：特開平3－74445号公報  
特許文献11：特開平3－74446号公報  
特許文献12：特許第3078478号公報  
特許文献13：特開2007-277353号公報  
特許文献14：特開2008-013602号公報  
特許文献15：特開2008-024764号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、成形性、及び引裂強度、インパクト強度等の機械的特性が改善されると共に、ヒー

トシール特性等の製袋適性及び経済性に優れ、かつ適度な生分解速度を有する生分解性樹脂組成物、及びこの生分解性樹脂組成物を用いた生分解性フィルムを提供する。

### 課題を解決するための手段

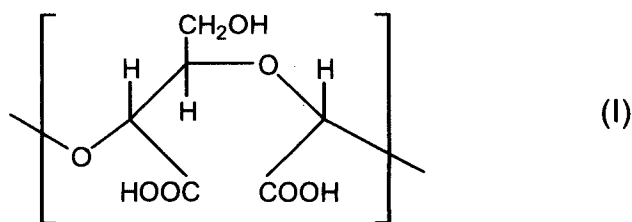
[0007] 本発明者等は、前記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、澱粉と脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体とを含む組成物に、非晶性ポリ乳酸系重合体と脂肪族芳香族ポリエステルとを加えることによって上記問題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下(1)～(11)を要旨とするものである。

(1) 澱粉(a1)、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体(a2)、非晶性のポリ乳酸系重合体(b)及び脂肪族芳香族ポリエステル(c)を含む生分解性樹脂組成物であって、澱粉(a1)と、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体(a2)との質量比(a1/a2)が20/80～50/50であり、非晶性ポリ乳酸系重合体(b)及び脂肪族芳香族ポリエステル(c)以外の成分からなる組成物(A)と非晶性のポリ乳酸系重合体(b)との質量比(A)/(b)が95/5～50/50であり、質量比{(A)+(b)}/(c)が98/2～85/15である生分解性樹脂組成物。

(2) 澱粉が下記一般式(I)で示される構造を有する酸化澱粉である、(1)に記載の生分解性樹脂組成物。

[0008] [化1]



(3) 縮合重合体(a2)がエチレングリコール及び／又は1,4-ブタン

ジオールとコハク酸及び／又はアジピン酸との縮合重合体である、(1)又は(2)に記載の生分解性樹脂組成物。

(4) 非晶性ポリ乳酸系重合体(b)がL-乳酸とD-乳酸との重合体であり、L-乳酸及びD-乳酸の含有量がいずれも94モル%以下である、(1)～(3)のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。

(5) 脂肪族芳香族ポリエステル(c)が芳香族ポリカルボン酸と脂肪族ポリオールとの縮合重合体及び／又は脂肪族ポリカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸と脂肪族ポリオールとの縮合重合体である、(1)～(4)のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。

(6) 澱粉が次亜塩素酸ナトリウムを用いて製造された酸化澱粉である、(1)～(5)のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。

(7) 更に高沸点の溶媒を含む、(1)～(6)のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。

(8) 更に可塑剤を含む、(1)～(7)のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。

(9) 可塑剤がポリグリセリン酢酸エステル、その誘導体、及びアジピン酸ジエステルから選ばれる少なくとも1種である、(8)に記載の生分解性樹脂組成物。

(10) ベント付き押出機で熔融混練することにより得られた組成物(A)を用いる、(1)～(9)のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。

(11) (1)～(10)のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物を用いる生分解性フィルム。

## 発明の効果

[0009] 本発明は、成形性、及び引裂強度、インパクト強度等の機械的特性が改善されると共に、ヒートシール特性等の製袋適性及び経済性に優れ、かつ適度な生分解速度を有する生分解性樹脂組成物、及びこの生分解性樹脂組成物を用いた生分解性フィルムを提供することができる。

本発明の生分解性フィルムは機械的特性、特に機械(延伸)方向の引裂強

度が強くコンポストバッグ、農業用フィルム及び包装材料等に好適であり、経済性、柔軟性にも優れる。

### 発明を実施するための形態

#### [0010] [生分解性樹脂組成物]

本発明の生分解性樹脂組成物は、澱粉（a 1）、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体（a 2）、非晶性ポリ乳酸系重合体（b）及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）を特定の割合で含む組成物である。以下、非晶性ポリ乳酸系重合体（b）及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）以外の成分をまとめて、組成物（A）として説明するが、配合の順序等は制限されるものではなく、澱粉（a 1）、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体（a 2）、非晶性ポリ乳酸系重合体（b）及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）以外の成分については、非晶性ポリ乳酸系重合体（b）又は脂肪族芳香族ポリエステル（c）の配合時に加えても良く、予め澱粉（a 1）と脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体（a 2）の配合時に加えておいても良い。本発明の生分解性樹脂組成物は、澱粉（a 1）と、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体（a 2）とを含有する組成物（A）、非晶性ポリ乳酸系重合体（b）及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）を特定の質量比で含むものであり、成形性、及び機械的特性が改善され、ヒートシール特性、経済性に優れると共に、適度な生分解性速度を有するため生分解性フィルムに好適に用いることができるものである。以下、本発明の生分解性樹脂組成物について詳細に説明する。

#### [0011] <組成物（A）>

##### （澱粉（a 1））

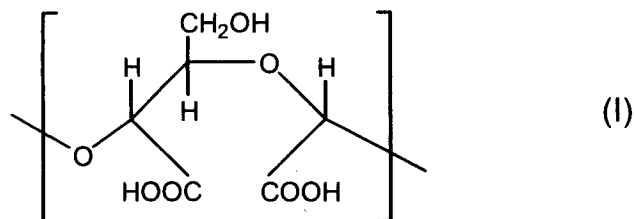
本発明に使用することができる澱粉（a 1）としては、特に制限はなく、例えば、馬鈴薯澱粉、コーンスターチ、甘薯澱粉、タピオカ澱粉、サゴヤシ澱粉、米澱粉、小麦澱粉等の未加工澱粉、各種エステル化澱粉、エーテル化澱粉、酸化澱粉等の加工澱粉等を挙げることができる。これらの中でも、酸化澱粉が好ましく、酸化澱粉としては、次亜塩素酸ナトリウムを用いて製造

された酸化澱粉の糊化物が好ましい。

酸化澱粉を糊化物としたものを澱粉（a 1）として用いることで、生分解性樹脂組成物をフィルムへ成形する際の成形性が良好になると共に、得られる生分解性フィルムの物性が向上する。

[0012] 酸化澱粉の糊化物を得るためには、まず、下記一般式（I）で示される構造、すなわち、澱粉中の一部のグルコース単位のC-2、C-3炭素間の結合を切断し、C-2及びC-3炭素のそれぞれにカルボキシル基を形成するための処理を行う。

[0013] [化2]



[0014] 澱粉中のグルコース単位を前記一般式（I）で示す構造に変換する方法としては、例えば、澱粉を次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸塩、さらし粉、過酸化水素、過マンガン酸カリウム及びオゾン等で酸化する方法を挙げることができる。

なお、過酸化物のような酸化剤で澱粉を酸化処理した場合、グリコシド結合の切断による解重合が生じてしまい、C-2及びC-3炭素間の結合の切断が十分に行なわれず、カルボキシル基の形成量が不十分となる。

[0015] 次亜塩素酸ナトリウム等による澱粉の酸化は、例えば、澱粉濃度が40～50質量％程度、好ましくは45質量％程度の水懸濁液をpH8～11程度に調整し、この水懸濁液に対して塩素濃度が8～12質量％、好ましくは10質量％程度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加して40～50℃程度で1～2時間程度反応させることにより行なうことができる。反応は常圧下、耐腐食性の反応容器中で攪拌しながら行なうことが好ましい。反応終了後、目的物は遠心脱水機等を用いて分離し、十分に水洗して乾燥させることによ

り得られる。

- [0016] 澱粉（a 1）中のカルボキシル基の量はカルボキシル基置換度（中和滴定法）で表すことができ、0.001～0.100が好ましく、0.010～0.035がより好ましい。

酸化澱粉としては市販のものを使用することもでき、例えば、王子コーンスターチ（株）製「エースA」及び「エースC」等を挙げることができる。

なお、澱粉を次亜塩素酸ナトリウムで酸化する方法は、例えば、「澱粉科学の辞典」（不破英次，株式会社朝倉書店，2003年3月20日，p408）、及び「澱粉科学ハンドブック」（二国二郎，株式会社朝倉書店，1977年7月20日，p501）等に記載されている。

- [0017]（脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体（a 2））

本発明において使用することができる脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体（a 2）は、脂肪族ポリカルボン酸又はその無水物と脂肪族ポリオール又はその無水物との縮合重合体を構成要素として含む樹脂であれば特に制限はない。なお、成形性の観点から熱可塑性の脂肪族ポリエステルであることが好ましい。

本発明において脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体（a 2）（以下、「脂肪族ポリエステル（a 2）」という。）は、化学合成系樹脂、微生物系樹脂（微生物により生産される樹脂）、天然物利用系樹脂等のいずれに属する樹脂でもよい。例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートーアジペート、ポリエチレンサクシネート等を挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明においては、フィルム成形性、物性及び入手の容易さの観点から、化学合成系脂肪族ポリエステルが好ましい。さらに、良好な成形品を得る観点から、融点が50～180℃であり、かつ質量平均分子量が50,000以上のものが好ましく、このような脂肪族ポリエステルはポリオール類と脂肪族ポリカルボン酸とを脱水共縮合させることにより得ることができる。

[0018] なお、本明細書における質量平均分子量とは、下記の装置、条件にて測定した値を意味する。

G P C 装置 : Shodex GPC SYSTEM-11 (昭和電工社製)

溶離液 :  $\text{CF}_3\text{COONa}$  5 mM / HFIP  
(ヘキサフロロイソプロパノール)

サンプルカラム : HFIP-800P 及び HFIP-80M × 2 本

リファレンスカラム : HFIP-800R × 2 本

ポリマー溶液 : 0.1 wt % HFIP sol.、200  $\mu\text{l}$

カラム温度 : 40°C 流量 1.0 ml / 分

圧力 : 30 kg /  $\text{cm}^2$

検出器 : Shodex RI

分子量スタンダード : PMMA (Shodex STANFARD M-75)

MFR (メルトフローレート) 測定は、JIS-K-7210 に準拠し、  
温度 190°C、荷重 2.16 kg にて行う。

[0019] ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、及びネオペンチルグリコール等が挙げられる。

脂肪族ポリカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸及びこれらの無水物等が挙げられる。

本発明においては、エチレングリコール及び／又は 1, 4-ブタンジオールと、コハク酸及び／又はアジピン酸との縮合重合体を脂肪族ポリエステルとして用いることが好ましい。

本発明における脂肪族ポリエステル (a 2) は、上記以外のその他成分として 3 官能又は 4 官能を有するポリオール、オキシカルボン酸及びポリカルボン酸等を共重合成分として含んでもよい。

このような脂肪族ポリエステル (a 2) の市販品としては、例えば、昭和高分子 (株) 製の「ビオノーレ」シリーズがよく知られており、好ましく使用することができる。

[0020] (澱粉 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) との質量比)

本発明の生分解性樹脂組成物における組成物 (A) は、澱粉 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) とを質量比 (a 1 / a 2) が 20 / 80 ~ 50 / 50 となるように含有するものである。澱粉 (a 1) の含有量が 20 未満であると経済性及び生分解性が悪化し、澱粉 (a 1) の含有量が 50 を超えると生分解性樹脂組成物を用いて得られる生分解性フィルムの物性が低下する。本発明において前記質量比は、30 / 70 ~ 50 / 50 が好ましく、40 / 60 ~ 50 / 50 がより好ましく、42 / 58 ~ 50 / 50 が更に好ましく、45 / 55 ~ 50 / 50 がより更に好ましい。

澱粉 (a 1) として酸化澱粉の糊化物を用いる場合においても、フィルムに加工する際の成形性の観点、及び得られる生分解性フィルムの物性の観点から前記と同様の質量比で用いることが好ましい。

[0021] 組成物 (A) 中の澱粉 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) との合計は、70 ~ 100 質量% が好ましく、80 ~ 100 質量% がより好ましく、90 ~ 100 質量% が更に好ましいが、澱粉 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) の他に、結晶性ポリ乳酸系重合体を含んでいてもよい。結晶性ポリ乳酸系重合体を含む場合の含有量は、組成物 (A) 中 10 質量% 以下が好ましく、5 質量% 以下がより好ましく、2 質量% 以下が更に好ましい。

なお、本明細書において「ポリ乳酸系重合体」とは、構造単位として L-乳酸及び / 又は D-乳酸を 50 モル% 以上含む重合体をいう。また、「結晶性ポリ乳酸系重合体」とは、DSC にて 190 °C で融解後、10 °C / min で 20 °C まで降温した後、10 °C / min で昇温して測定した場合に 130 °C 以上に融点ピークを示すポリ乳酸系重合体を示す。

[0022] (溶媒)

本発明の組成物 (A) は、必要に応じて水等の溶媒を用いてもよく、好ましい溶媒としては極性を有する高沸点の溶媒を挙げることができる。なお、本明細書における「高沸点」とは、1 気圧における沸点が 180 °C 以上のものを意味する。

前記高沸点の極性溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等を挙げることができる。中でも酸化澱粉の糊化物及び脂肪族ポリエステルとの相溶性、糊化能力及びコストのバランスの観点からグリセリンを用いることが好ましい。前記水等の溶媒は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0023] 前記水等の溶媒を使用する場合において、組成物（Ａ）中の溶媒の使用量は２～２０質量％が好ましく、２～１８質量％がより好ましく、２～１３質量％が更に好ましい。水の使用量を前記範囲とすることにより混練が容易になると共に、機械物性、成形性の悪化を抑制することができる。

[0024] （可塑剤）

本発明においては、生分解性樹脂組成物をフィルムに成形することを考慮して組成物（Ａ）に可塑剤を添加してもよい。特に、脂肪族ポリエステル（a 2）が更にポリ乳酸系重合体を含む場合に、可塑剤を添加すると優れた効果が発揮されるため好ましい。すなわち、引裂強度、耐衝撃性などの機械物性が向上する。

前記可塑剤としては、グリセリン誘導体が好ましく、特にポリグリセリン酢酸エステル及びその誘導体、アジピン酸ジエステル等が好ましい。

使用量は組成物（Ａ）中、１～１０質量％が好ましく、２～８質量％がより好ましい。添加量を１質量％以上とすることにより、フィルム物性、特に引張伸度、フィルムインパクト強度が改良され、１０質量％以下とすることにより可塑剤がブリードして外観不良となるのを防ぐことができる。

[0025] （組成物（Ａ）の製造方法）

本発明の生分解性樹脂組成物における組成物（Ａ）を製造する方法としては、一般的に熱可塑性樹脂を溶融混合する場合に用いられる押出機を使用して製造する方法が好ましい。

以下、本発明において好ましい澱粉（a 1）である酸化澱粉の糊化と、この酸化澱粉と脂肪族ポリエステル（a 2）との溶融混合とを同時に行って組

成物（A）を調製する方法の一例について説明する。

まず、装置としては、酸化澱粉の糊化、脱水、及び糊化された澱粉（a 1）と脂肪族ポリエステル（a 2）との溶融混合を同時に行うために、押出機が二軸スクリー方式であり、脱水のためのベントを備えているものを用いることが好ましい。

また、十分な製造量を確保するためには、スクリーL/Dが重要なファクターであり、32以上であることが好ましい。なお、本明細書において、「スクリーL/D」とは、スクリーの有効長さ（L）とスクリーの直径（D）との比を意味する。

脱水及び混合の効率的な方法としては、第1工程において加熱混合による酸化澱粉の糊化完了時に開放式のベントでガス、水分等を脱気し、押出機内の圧力上昇による逆流を防止し、更に第2工程において酸化澱粉の糊化物と脂肪族ポリエステルを更に混合しながら、真空ベントで脱水を行う方法を挙げることができる。なお、本明細書において、「第1工程」とは、ポリ乳酸系重合体以外の生分解性樹脂の溶融と澱粉の糊化を行う工程を意味し、「第2工程」とは、ポリ乳酸系重合体以外の生分解性樹脂と糊化した澱粉の混合と、水分の脱気を行う工程を意味する。

[0026] 前記2つの工程を1台の押出機で完結するためには、最低でもスクリーL/Dが32であることが肝要であり、よりスクリーL/Dの大きな装置では吐出量を多くすることが可能であるため製造コストを下げる事が可能となる。

前記第1工程では、脂肪族ポリエステル（a 2）の軟化温度（又は融点）に合わせて設定温度を60～150℃にすることが好ましく、80～140℃にすることがより好ましい。多くの脂肪族ポリエステル（a 2）は、前記温度範囲で軟化（溶融）するため酸化澱粉の糊化と同時に、糊化した酸化澱粉と脂肪族ポリエステルとの混合を溶融状態で行うことができる。

[0027] 第1工程での滞留時間は、30～180秒が好ましく、60～120秒がより好ましい。滞留時間を30秒以上とすることにより酸化澱粉の糊化を十

分に進行させることができ、180秒以下とすることにより分解を抑制して生産性を確保することができる。

第2工程では設定温度を130～180℃とすることが好ましく、150～170℃とすることがより好ましい。前記温度範囲とすることにより酸化澱粉の糊化物と脂肪族ポリエステルとが完全に溶融混合される。

第2工程での滞留時間は、30～120秒が好ましく、60～90秒がより好ましい。滞留時間を30秒以上とすることにより、糊化された酸化澱粉と脂肪族ポリエステルとの混合を十分に行うことができ、120秒以下とすることにより分解を抑制して生産性を確保することができる。

[0028] 以上のような手順により組成物(A)を得ることができるが、酸化澱粉の代わりに前述の未加工澱粉を使用して糊化、及び澱粉と脂肪族ポリエステルとの溶融混合とを行なう場合であっても同様の条件で行うことが可能である。

このようにして得られた組成物(A)を、脂肪族ポリエステル(a2)の軟化温度(又は融点)に合わせて設定した温度で、オーブン中、乾燥空気下で約24時間加熱することにより乾燥する。設定温度は50～110℃にすることが好ましく、60～100℃にすることがより好ましい。この段階で添加した水及び澱粉に含まれていた水は通常、0.4質量%程度以下となっているが、水を含有させる場合、その含有量はこれに限定されることなく、組成物(A)中で1.0質量%以下であればよく、好ましくは、0.5質量%以下、更に好ましくは0.3質量%以下である。

本発明において乾燥後の質量比(a1)/(a2)は、25/75～50/50が好ましく、30/70～50/50がより好ましい。

[0029] <非晶性ポリ乳酸系重合体(b)>

本発明における非晶性ポリ乳酸系重合体(b)とは、DSCにて190℃で融解後、10℃/minで20℃まで降温した後、10℃/minで昇温して測定した際に130℃以上の条件で融点ピークを示さないものを指し、この条件を満たすものであれば特に制限はない。

このような条件を満たす非晶性ポリ乳酸系重合体（b）としては、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸の両方である共重合体が挙げられる。

[0030] 前記非晶性ポリ乳酸系重合体（b）の重合方法としては、縮重合法、開環重合法等の公知の方法を採用することができる。例えば、縮重合法ではL-乳酸又はD-乳酸、あるいはこれらの混合物を、直接脱水縮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、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら適宜選択された触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、更にL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成を有する非晶性のポリ乳酸系重合体を得ることができる。

[0031] 本発明においては、耐熱性を向上させる等の必要に応じて少量の共重合成分を添加することもできる。共重合成分としては、テレフタル酸等の非脂肪族ジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の非脂肪族ジオール等を用いることができる。また、分子量を増大させることを目的として、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、酸無水物等を使用することもできる。

[0032] 本発明における非晶性ポリ乳酸系重合体（b）は、さらに $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸等の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、脂肪族ジオール／脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

前記他のヒドロキシー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ー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。

また、前記ポリ乳酸系重合体に共重合される脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

[0033] 非晶性ポリ乳酸系重合体 (b) の質量平均分子量は、6万～70万が好ましく、6万～40万がより好ましく、6万～30万が更に好ましい。質量平均分子量が前記範囲内であると、機械物性や耐熱性等の実用物性が向上すると共に、溶融粘度が高くなりすぎないため成形加工性が向上する。

[0034] 本発明における非晶性ポリ乳酸系重合体 (b) は、L-乳酸、D-乳酸を繰り返し単位として含むものであるが、L-乳酸及びD-乳酸の含有量がいずれも94モル%以下であることが好ましく、92モル%以下であることがより好ましい。含有量が前記範囲内であると、ポリ乳酸系重合体に結晶性が生じることがないため得られる生分解性樹脂組成物における分散性が向上し、成形性、物性が向上する。

[0035] 組成物 (A) と非晶性ポリ乳酸系重合体 (b) との混合方法について特に制限はなく、通常熱可塑性樹脂を混合するのに用いられる押出機を用いて行うことが可能である。なお、成形前に混練りすることも可能であるが、コストの観点から、成形時に各成分のペレットを混合し、成形機の中で溶融しながら混合することが好ましい。

[0036] <組成物 (A) と非晶性ポリ乳酸系重合体 (b) との質量比>

本発明における組成物 (A) と非晶性ポリ乳酸系重合体 (b) との質量比 (A/b) は95/5～50/50である。非晶性ポリ乳酸系重合体 (b) の比率が5未満であると生分解速度が速くなり過ぎると共に、フィルム物性 (ヤング率) が低下する。一方、非晶性ポリ乳酸系重合体 (b) が50を超えると、製造コストが上昇し、また、生分解速度が遅くなり過ぎ、加水分解による劣化が促進される。さらに、生分解性フィルムを製造する際の成形性が悪化すると共に、フィルムの引裂強度、引張破断伸度が低下する。このような観点から前記質量比は、90/10～50/50がより好ましい。

[0037] <脂肪族芳香族ポリエステル (c) >

本発明の生分解性樹脂組成物における脂肪族芳香族ポリエステル (c) は、芳香族ポリカルボン酸と脂肪族ポリオールとの縮合重合体、脂肪族ポリカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸と脂肪族ポリオールとの縮合重合体、もしくは脂肪族ポリカルボン酸と脂肪族ポリオール及び芳香族ポリオールとの縮合重合体、又はそれら縮合重合体の混合物を含むものであれば、特に制限はないが、成形性の観点から熱可塑性の脂肪族芳香族ポリエステルを用いることが好ましい。

[0038] 本発明における脂肪族芳香族ポリエステル (c) は、化学合成系樹脂、微生物系樹脂、天然物利用系樹脂等のいずれに属する樹脂でもよい。例えば、ポリブチレンサクシネートテレフタレート、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリブチレンサクシネートアジペートテレフタレート、ポリエチレンサクシネートテレフタレート、ポリエチレンアジペートテレフタレート等を挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

これらの中では、フィルム成形性及びフィルム物性の観点から、ポリブチレンアジペートテレフタレートが好ましい。

[0039] さらに脂肪族芳香族ポリエステル (c) としては、良好な成形品を得る観点から、融点が50～180℃であり、かつ質量平均分子量が50,000以上のものが好ましく、このような脂肪族芳香族ポリエステルは、通常、脂肪族ポリカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸と脂肪族ポリオールとを脱水共縮合、又は脂肪族ポリカルボン酸と脂肪族ポリオール及び芳香族ポリオールとを脱水共縮合させることにより得られる。

脂肪族ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。

芳香族ポリオールとしては、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA等が挙げられる。

芳香族ポリカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、及びこれらの無水物等が上げられる。

脂肪族ポリカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸並びにこれらの無水物等が挙げられる。

また、本発明における脂肪族芳香族ポリエステル（c）は、その他成分としてトリメチロールプロパンやペンタエリスリトールのような3官能又は4官能を有するポリオール、ジメチロールプロピオン酸のようなオキシカルボン酸、又はブタンテトラカルボン酸やトリメリット酸のようなポリカルボン酸を少量共重合したものでもよい。

脂肪族芳香族ポリエステルの市販品としては、例えば、BASF社製「Ecoflex」を挙げることができる。

[0040] 前記組成物（A）、非晶性ポリ乳酸系重合体（b）及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）とを混合する方法について特に制限はなく、通常熱可塑性樹脂で行われている押出機を用いて成形前に混練りする方法を挙げることができるが、コストの観点から、成形時にそれぞれの成分のペレットを混合し、成形機の中で溶融しながら混合することも可能である。

なお、組成物（A）、非晶性ポリ乳酸系重合体（b）及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）の混合は、前述のように組成物（A）と非晶性ポリ乳酸系重合体（b）とを予め混合してから脂肪族芳香族ポリエステル（c）を加える以外に、組成物（A）に対して非晶性ポリ乳酸系重合体（b）と脂肪族芳香族ポリエステル（c）を加えて混合してもよく、混合する順序に制限はない。

[0041] 本発明において、前記組成物（A）及び非晶性ポリ乳酸系重合体（b）と脂肪族芳香族ポリエステル（c）とは、生分解性樹脂組成物を成形して生分解性フィルムを製造する際の成形性と得られる生分解性フィルムの物性の観点から、質量比  $[\{(A) + (b)\} / (c)]$  が  $98/2 \sim 85/15$  となるように混合する。成分（c）の比率が2未満又は15を超えるとフィルムインパクト強度、引き裂き強度が著しく低下する。このような観点から前

記質量比は 95 / 5 ~ 90 / 10 が好ましい。

[0042] [生分解性フィルム]

本発明の生分解性フィルムは、前記本発明の生分解性樹脂組成物を用いたものであり、適度な生分解速度を有し、コンポストバッグ、農業用フィルム及び包装材料等に好適に使用することができる。

本発明の生分解性フィルムは、例えば、酸化澱粉の糊化物と脂肪族ポリエステルとを押出機を用いて溶融混合して組成物（A）を調製し、更にサイドフィードで非晶性ポリ乳酸系重合体（b）を添加することにより生分解性樹脂組成物とし、次いで、押出機出口を公知の水冷又は空冷インフレーション成形機に使用されるダイ、又はTダイ式フィルム成形機に使用されるダイに連結することにより連続して製造することができる。また、生分解性樹脂組成物をペレット化又はフレーク化した後、公知の水冷又は空冷インフレーション成形、Tダイ式フィルム押出成形機を用いて成形することにより製造してもよい。

[0043] また、本発明の生分解性フィルムは、所望により当該技術分野において通常用いられている添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、フィラー等を本発明の特性を損なわない範囲で添加してもよい。

具体的には、酸化防止剤としてはp-tert-ブチルヒドロキシトルエン、p-tert-ブチルヒドロキシアニソール等のヒンダードフェノール系酸化防止剤を挙げることができる。

熱安定剤としてはトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト等を挙げることができる。

紫外線吸収剤としてはp-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン等を挙げることができる。

帯電防止剤としてはN, N-ビス（ヒドロキシエチル）アルキルアミン、

アルキルアミン、アルキルアリールスルホネート、アルキルスルホネート等を挙げることができる。

難燃剤としてはヘキサブロモシクロドデカン、トリスー（２，３－ジクロロプロピル）ホスフェート、ペンタブロモフェニルアリルエーテル等を挙げることができる。

結晶化促進剤としてはタルク、ホロンナイトライト、ポリエチレンテレフタレート、ポリートランスシクロヘキサジメタノールテレフタレート等を挙げることができる。

フィラーとしてはクレー、タルク、炭酸カルシウム等の無機フィラー、セルロース粉、綿粉、木粉等の有機フィラーを挙げることができる。

[0044] 上記のように、生分解性樹脂組成物の調製に引き続いて連続してフィルムの製造を行うのではなく、一旦ペレット化又はフレーク化された生分解性樹脂組成物を用いてフィルムの製造を行う場合、インフレーション成形、Ｔダイ式フィルム押出成形機の設定温度は上記第２工程と同じ設定温度、すなわち、１３０～１８０℃程度、好ましくは、１４５～１７０℃とする。

本発明の生分解性フィルムは、前記フィルムを更に一軸又は二軸延伸したものであってもよい。

本発明の生分解性樹脂組成物は、それを生分解性フィルムに成形する際の成形性が改良されているので生産性が高く、かつ得られた生分解性フィルムは機械的特性、特にフィルムのインパクト強度が改良されているので生分解性を有するコンポストバッグ、農業用フィルム及び包装材料等に好適に用いられる。更に生分解性速度及び加水分解速度を調節することが可能であるため使用環境に応じた要求に対して低コストで迅速に対応することが可能である。

## 実施例

[0045] 以下に実施例及び比較例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の例になんら限定されるものではない。

[実施例１～７及び比較例１～６]

澱粉（a 1）と脂肪族ポリエステル（a 2）とを含む組成物（a）、及び非晶性のポリ乳酸系重合体（b）、脂肪族芳香族ポリエステル（c）等を表 1 のとおりに配合し、下記手順にしたがって生分解性フィルムを作成した。なお、表 1 中の配合量は質量部、配合比は質量比で示している。

比較例 4 及び 5 については、非晶性ポリ乳酸系重合体（b）の代わりに結晶性ポリ乳酸系重合体を用いており、それに係る数値は括弧書きで記してある。なお、本実施例及び比較例における組成物（a）は、ポリ乳酸系重合体及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）以外の成分をまとめたものである。すなわち、実施例 1～7 及び比較例 1～3，6 においては、組成物（A）と同じであるが、比較例 4，5 においては、組成物（A）から結晶性ポリ乳酸系重合体を除いたものとなっている。

#### [0046] <生分解性フィルムの製造手順>

ポリ乳酸系重合体及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）以外の原料や添加剤をスーパーミキサーで混合し、脱水のためのベントを備えたスクリー径 65 mm の同方向二軸押出機（スクリー L/D は 42）を用いて熔融混練して組成物（a）のペレットを得た。設定温度は第 1 工程が 80～140℃、第 2 工程が 150～180℃、第 1 工程の滞留時間は 60～90 秒、第二工程の滞留時間は 60～90 秒である。

組成物（a）の各ペレットを温度 70℃で 48 時間除湿空気循環式乾燥機で乾燥した。この組成物（a）のペレットとポリ乳酸系重合体のペレット及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）のペレットとをドライブレンドしたものをプラコー社製インフレーション成形機により厚さ 30 μm、折幅 300 mm（ブローアップ比＝3 相当）のフィルムを成形した。成形温度は 165℃とした。

なお、表 1 における水の配合量は、成分（a）の混合時に加えた水の量であるが、乾燥後のペレット中における水の含有量は約 0.3 質量％とした。

#### [0047] <使用原料>

（1）澱粉（a 1－1）

王子コーンスターチ（株）製の酸化澱粉「エースA」

カルボキシル基置換度：0.01

粘度：300±50BU

（ブラベンダー粘度、濃度20質量%、50℃1時間後測定）

水分12質量%（常圧加熱法105℃、4時間）

(2) 澱粉（a1-2）

王子コーンスターチ（株）製のコーンスターチ（生澱粉）

カルボキシル基置換度0

粘度1100±50BU

（ブラベンダー粘度、濃度8質量%、50℃1時間後測定）

水分12質量%（常圧加熱法105℃、4時間）

(3) 澱粉（a1-3）

王子コーンスターチ（株）製の酸化澱粉「エースC」

カルボキシル基置換度0.03

粘度200±50BU

（ブラベンダー粘度、濃度30質量%、50℃1時間後測定）

水分12質量%（常圧加熱法105℃、4時間）

(4) 脂肪族ポリエステル（a2-1）

昭和電工（株）製の脱水縮合型脂肪族ポリエステル

「ビオノーレ5001MD」

（融点；80℃、MFR；1.2g/10分）

（モノマーは、ブタンジオール、コハク酸、アジピン酸）

(5) 脂肪族ポリエステル（a2-2）

昭和電工（株）製の脱水縮合型脂肪族ポリエステル

「ビオノーレ3001MD」

（融点；95℃、MFR；1.2g/10分）

（モノマーは、ブタンジオール、コハク酸、アジピン酸）

(6) 非晶性ポリ乳酸系重合体（b-1）

Nature Works LLC製ポリ乳酸系重合体

Ingio4060D (融点; なし、MFR; 6.0g/10分)

L-乳酸含有量88モル%、D-乳酸含有量12モル%

(7) 結晶性ポリ乳酸系重合体 (z-1)

Nature Works LLC製ポリ乳酸系重合体

Ingio4032D

(融点; 160℃、MFR; 3.7g/10分)

L-乳酸含有量98.6モル%、D-乳酸含有量1.4モル%

(8) 結晶性ポリ乳酸系重合体 (z-2)

Nature Works LLC製ポリ乳酸系重合体

Ingio2002D

(融点; 150℃、MFR; 2.6g/10分)

L-乳酸含有量95.7モル%、D-乳酸含有量4.3モル%

(9) 脂肪族芳香族ポリエステル (c-1)

BASF (株) 製脱水縮合型脂肪族芳香族ポリエステル

「Ecoflex」 (融点; 120℃、MFR; 4.0g/10分)

(モノマーは、ブタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸)

(10) 水 : 脱イオン水

(11) 高沸点の溶媒 : グリセリン

(12) 可塑剤 (p-1)

理研ビタミン (株) 製ポリグリセリン酢酸エステル

[リケマールPL-710]

(13) 可塑剤 (p-2)

(株) ADEKA製アジピン酸ジエステル

[アデカサイザーRS-107]

[0048] なお、上記(4)～(9)の融点は、DSCにて190℃で融解後、10℃/minで20℃まで降温した後、10℃/minで昇温して測定した。  
JIS K7210に準拠し、温度190℃、荷重21.18Nの条件で測定

した。

また、生分解性樹脂組成物中のポリ乳酸系重合体樹脂のL体とD体含有量は、以下のようにして測定した。

すなわち、樹脂組成物を0.3 g秤量し、1 N-水酸化カリウム／メタノール溶液6 mLに加え、65℃にて充分攪拌する。次いで、硫酸450  $\mu$ Lを加えて、65℃にて攪拌し、ポリ乳酸系重合体を分解させサンプルとして5 mLを計り取る。このサンプルに純水3 mL、及び塩化メチレン13 mLを混合して振り混ぜる。静置分離後、下部の有機層を約1.5 mL採取し、孔径0.45  $\mu$ mのHPLC用ディスクフィルターでろ過後、Hewlett Packard製HP-6890 Series GC systemを用いてガスクロマトグラフィー測定する。乳酸メチルエステルの全ピーク面積に占めるD-乳酸メチルエステルのピーク面積の割合(%)を算出し、これをポリ乳酸系重合体樹脂のD体含有量(モル%)とし、この含有量からL体含有量(モル%)を算出した。

[0049] <評価方法>

(フィルム成形性)

以下の通り3段階評価とした。

○：バブルが安定し所定の寸法のフィルムが得られた場合

△：バブルが不安定で所定の寸法のフィルムを調節できなかった場合

×：バブルが立ち上がらずあるいはパンクが生じて成形できなかった場合

[0050] (フィルム物性)

下記引張破断強度、引張破断伸度、ヤング率、インパクト強度、ヒートシール強度、引裂強度の測定結果を元に4段階で評価した。

◎：引張破断強度20 MPa以上、引張破断伸度100%以上、ヤング率250 MPa以上、インパクト強度30 kJ/m以上、ヒートシール強度6 N/15 mm以上、引裂強度12 N/mm以上である場合

○：上記いずれか1項目を満たさない場合

△：上記いずれか2項目を満たさない場合

×：上記いずれか3項目を満たさない場合

インパクト強度とヒートシール強度以外の機械的特性は、いずれも縦方向（フィルム引き取り方向、MD）と横方向（TD）との両者について測定した。ヒートシール強度は縦方向のみ測定し、その値を用いて判定した。

[0051] それぞれの測定方法は以下の通りである。

- ・引張破断強度：JIS Z-1702に準じて測定した。
- ・引張破断伸度：JIS Z-1702に準じて測定した。
- ・ヤング率：ASTM D-822に準じて測定した。
- ・インパクト強度：JIS P-8134に準じて測定した。
- ・ヒートシール強度：JIS Z-0238に準じて測定した。
- ・引裂強度：後述の方法により測定した。

上記の機械的特性はフィルム成形性の評価が○あるいは△で、フィルムが得られた場合のみ各フィルムについて測定し、両方向とも上記基準を満たすかどうかを判定した。

[0052] （引裂強度）

振り子式エルメンドルフ引裂試験機（東洋精機(株)製）を用い、JIS P-8116に準じて測定したフィルムの引裂き強さ（N）をフィルム厚み（mm）で割り、引裂強度とし、これを元に3段階の評価を行った。

◎：100N/mmである場合

○：12N/mmである場合

×：12N/mm未満

[0053] ＜生分解速度（生分解性）＞

幅30mm、長さ90mm、厚み30μmのフィルムをプラスチック容器中のコンポストに埋設し、プラスチック容器を40℃のオーブンに10日間置いた後、質量減少量を測定して、その減少割合から農業用マルチ等に要求される性能を考慮して次の4段階で評価した。なお、生分解速度がフィルムの使用期間より著しく早い場合は、フィルムの破れや飛散等の問題を生じ、生分解速度が著しく遅い場合は、鋤き込んでも分解せずに残る問題がある。

- ◎：質量の減少率が10%以上30%未満
- ：質量の減少率が30%以上60%未満
- △：質量の減少率が60%以上80%未満
- ×：質量の減少率が80%以上又は10%未満

[0054]（加水分解速度（耐加水分解性））

各フィルムサンプルを60℃、95%RHの恒温恒湿器に入れ、1週間後に引張試験を実施し、MD引張破断伸度について初期物性（成形直後の物性）に対する保持率を求めた。これを元に以下の3段階の評価を行った。

- ：1週間後の保持率が80%以上
- △：1週間後の保持率が50%以上、80%未満
- ×：1週間後の保持率が50%未満

[0055]

[表1]

| 表1  | 組成物(a)<br>[配合量・質量部] |      |                   |      |                         |       |                         |     |           |     | 生分解性樹脂<br>組成物<br>[質量部] |     |            |     | 評価           |    |                             |            |                           |                                 |                           |             |          |           |                |                |                |   |   |
|-----|---------------------|------|-------------------|------|-------------------------|-------|-------------------------|-----|-----------|-----|------------------------|-----|------------|-----|--------------|----|-----------------------------|------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------|----------|-----------|----------------|----------------|----------------|---|---|
|     | 澱粉<br>(a1)          |      | 脂肪族<br>ポリエステル(a2) |      | a1/a2<br>[質量比]<br>(乾燥後) |       | a1/a2<br>[質量比]<br>(乾燥後) |     | 水の<br>配合量 |     | 高沸点の<br>溶媒の<br>配合量     |     | 可塑剤<br>(p) |     | ポリ乳酸系<br>重合体 |    | 脂肪族<br>芳香族<br>ポリエステル<br>(c) |            | (a)/(b)<br>(a)/(b)<br>(c) |                                 | フィルム<br>成形性               |             | 引裂<br>強度 |           | 生分解<br>速度      |                | 加水<br>分解<br>速度 |   |   |
|     | 種類                  | 配合量  | 種類                | 配合量  | 種類                      | 配合量   | 種類                      | 配合量 | 種類        | 配合量 | 種類                     | 配合量 | 種類         | 配合量 | 結晶性<br>/非晶性  | 種類 | 種類                          | 組成物<br>(a) | ポリ<br>乳酸系<br>重合体          | 脂肪族<br>芳香族<br>ポリエ<br>ステル<br>(c) | (a)/(b)<br>(a)/(b)<br>(c) | フィルム<br>成形性 | 引裂<br>強度 | 生分解<br>速度 | 加水<br>分解<br>速度 | 加水<br>分解<br>速度 | 加水<br>分解<br>速度 |   |   |
|     |                     |      |                   |      |                         |       |                         |     |           |     |                        |     |            |     |              |    |                             |            |                           |                                 |                           |             |          |           |                |                |                |   |   |
|     |                     |      |                   |      |                         |       |                         |     |           |     |                        |     |            |     |              |    |                             |            |                           |                                 |                           |             |          |           |                |                |                |   |   |
| 実施例 | 1                   | a1-1 | 40                | a2-1 | 47                      | 46/54 | 43/57                   | 7   | 3         | p-1 | 3                      | 非晶性 | b-1        | c-1 | 80           | 10 | 89/11                       | 90/10      | ○                         | ◎                               | ◎                         | ◎           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ |   |
| 比較例 | 2                   | a1-1 | 40                | a2-1 | 47                      | 46/54 | 43/57                   | 7   | 3         | p-1 | 3                      | 非晶性 | b-1        | c-1 | 50           | 40 | 56/44                       | 90/10      | △                         | ◎                               | ○                         | ◎           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
|     | 3                   | a1-1 | 43                | a2-1 | 44                      | 49/51 | 46/54                   | 7   | 3         | p-1 | 3                      | 非晶性 | b-1        | c-1 | 85           | 10 | 89/11                       | 95/5       | ○                         | ◎                               | ◎                         | ◎           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
|     | 4                   | a1-1 | 30                | a2-1 | 57                      | 34/66 | 32/68                   | 7   | 4         | p-2 | 3                      | 非晶性 | b-1        | c-1 | 45           | 40 | 53/47                       | 85/15      | ○                         | ○                               | ○                         | ○           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
|     | 5                   | a1-1 | 40                | a2-2 | 47                      | 46/54 | 43/57                   | 7   | 4         | p-1 | 3                      | 非晶性 | b-1        | c-1 | 65           | 25 | 72/28                       | 90/10      | ○                         | ○                               | ○                         | ○           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
|     | 6                   | a1-3 | 40                | a2-1 | 47                      | 46/54 | 43/57                   | 7   | 4         | p-1 | 3                      | 非晶性 | b-1        | c-1 | 65           | 25 | 72/28                       | 90/10      | ○                         | ◎                               | ○                         | ◎           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
|     | 7                   | a1-2 | 30                | a2-1 | 61                      | 33/67 | 30/70                   | 7   | 3         | p-1 | 3                      | 非晶性 | b-1        | c-1 | 65           | 25 | 72/28                       | 90/10      | △                         | ○                               | ○                         | ◎           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
| 比較例 | 1                   | a1-1 | 40                | a2-1 | 47                      | 46/54 | 43/57                   | 7   | 3         | p-1 | 3                      | -   | -          | c-1 | 90           | 0  | 100/0                       | 90/10      | ○                         | ×                               | ◎                         | ×           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
|     | 2                   | a1-1 | 40                | a2-1 | 47                      | 46/54 | 43/57                   | 7   | 3         | p-1 | 3                      | 非晶性 | b-1        | -   | 75           | 25 | 75/25                       | 100/0      | ○                         | ◎                               | ×                         | ×           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
|     | 3                   | a1-1 | 40                | a2-1 | 47                      | 46/54 | 43/57                   | 7   | 3         | p-1 | 3                      | 非晶性 | b-1        | c-1 | 45           | 25 | 64/36                       | 70/30      | ○                         | ×                               | ×                         | ×           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
|     | 4                   | a1-1 | 40                | a2-1 | 47                      | 46/54 | 43/57                   | 7   | 3         | p-1 | 3                      | 結晶性 | z-1        | c-1 | 65           | 25 | 72/28                       | (90)/10    | ○                         | △                               | ×                         | ×           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
|     | 5                   | a1-1 | 40                | a2-1 | 47                      | 46/54 | 43/57                   | 7   | 3         | p-1 | 3                      | 結晶性 | z-2        | c-1 | 65           | 25 | 72/28                       | (90)/10    | ○                         | ×                               | ×                         | ×           | ○        | ○         | ○              | ○              | ○              | ○ | ○ |
|     | 6                   | a1-1 | 40                | a2-1 | 47                      | 46/54 | 43/57                   | 7   | 3         | p-1 | 3                      | 非晶性 | b-1        | c-1 | 30           | 60 | 33/67                       | 90/10      | ×                         | -                               | -                         | -           | -        | -         | -              | -              | -              | - | - |

[0056] 表1に示されている結果から、本発明の生分解性樹脂組成物及び生分解性フィルムは比較例のものと比べて成形性、機械的特性が改善されると共に、

ヒートシール特性に優れ、かつ適度な生分解速度を有することがわかる。

### 産業上の利用可能性

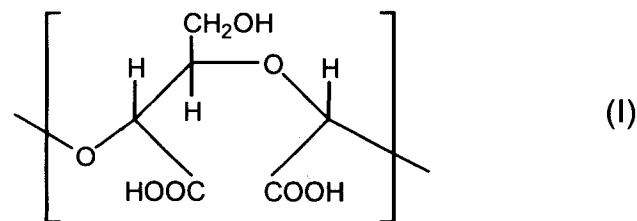
[0057] 本発明の生分解性樹脂組成物及び生分解性フィルムは適度な生分解速度及び加水分解速度を有しており、生分解性フィルムは引裂き強度、特に機械（延伸）方向の引裂き強度が強く、コンポストバッグ、農業用フィルム及び包装材料等として好適に使用される。

## 請求の範囲

[請求項1] 澱粉（a 1）、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体（a 2）、非晶性ポリ乳酸系重合体（b）及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）を含む生分解性樹脂組成物であって、澱粉（a 1）と、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の縮合重合体（a 2）との質量比（a 1 / a 2）が20 / 80～50 / 50であり、非晶性ポリ乳酸系重合体（b）及び脂肪族芳香族ポリエステル（c）以外の成分からなる組成物（A）と非晶性のポリ乳酸系重合体（b）との質量比（A） / （b）が95 / 5～50 / 50であり、質量比 {（A） + （b）} / （c）が98 / 2～85 / 15である生分解性樹脂組成物。

[請求項2] 澱粉が下記一般式（I）で示される構造を有する酸化澱粉である、請求項1に記載の生分解性樹脂組成物。

[化1]



[請求項3] 縮合重合体（a 2）がエチレングリコール及び／又は1，4-ブタンジオールとコハク酸及び／又はアジピン酸との縮合重合体である、請求項1又は2に記載の生分解性樹脂組成物。

[請求項4] 非晶性ポリ乳酸系重合体（b）がL-乳酸とD-乳酸との重合体であり、L-乳酸及びD-乳酸の含有量がいずれも94モル%以下である、請求項1～3のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。

[請求項5] 脂肪族芳香族ポリエステル（c）が芳香族ポリカルボン酸と脂肪族ポリオールとの縮合重合体及び／又は脂肪族ポリカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸と脂肪族ポリオールとの縮合重合体である、請求項1～4のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。

- [請求項6] 澱粉が次亜塩素酸ナトリウムを用いて製造された酸化澱粉である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。
- [請求項7] 更に高沸点の溶媒を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。
- [請求項8] 更に可塑剤を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。
- [請求項9] 可塑剤がポリグリセリン酢酸エステル、その誘導体、及びアジピン酸ジエステルから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 8 に記載の生分解性樹脂組成物。
- [請求項10] ベント付き押出機で溶融混練することにより得られた組成物（A）を用いる、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の生分解性樹脂組成物を用いる生分解性フィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/078653

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/02(2006.01)i, C08K5/04(2006.01)i, C08L3/02(2006.01)i, C08L3/10  
(2006.01)i, C08L67/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

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)

C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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 | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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

CA/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 11-222528 A (Mitsubishi Plastics, Inc.),<br>17 August 1999 (17.08.1999),<br>claims 1 to 6; paragraphs [0006], [0024],<br>[0030] to [0034]<br>& US 6326440 B1 & EP 1033383 A1<br>& WO 1999/025758 A1 | 1-11                  |
| Y         | JP 2008-13602 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.),<br>24 January 2008 (24.01.2008),<br>claims 1 to 12; paragraphs [0001], [0007] to<br>[0008], [0011], [0015] to [0016]<br>(Family: none)                  | 1-11                  |

☒ 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  
18 January, 2013 (18.01.13)

Date of mailing of the international search report  
12 February, 2013 (12.02.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/078653

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2010/074185 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>01 July 2010 (01.07.2010),<br>claims 1 to 15; paragraphs [0010], [0021],<br>[0037], [0054], [0057], [0061] to [0062],<br>[0064], [0068], [0089], [0112]<br>& EP 2380932 A1 & JP 2011-26538 A | 1, 3-5, 11            |
| A         | JP 2009-167370 A (Gifu Agrifoods Kabushiki<br>Kaisha),<br>30 July 2009 (30.07.2009),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                                          | 1-11                  |
| A         | JP 2003-160675 A (Asahi Kasei Corp.),<br>03 June 2003 (03.06.2003),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                                                           | 1-11                  |
| A         | JP 2003-138029 A (Asahi Kasei Corp.),<br>14 May 2003 (14.05.2003),<br>paragraph [0005]<br>(Family: none)                                                                                                                                       | 1-11                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L67/02(2006.01)i, C08K5/04(2006.01)i, C08L3/02(2006.01)i, C08L3/10(2006.01)i,  
C08L67/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

## 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. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

CA/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 11-222528 A (三菱樹脂株式会社) 1999.08.17, 請求項 1-6,<br>【0006】 , 【0024】 , 【0030】 - 【0034】 & US 6326440 B1 & EP 1033383<br>A1 & WO 1999/025758 A1 | 1-11           |
| Y               | JP 2008-13602 A (昭和高分子株式会社) 2008.01.24, 請求項 1-12,<br>【0001】 , 【0007】 - 【0008】 , 【0011】 , 【0015】 - 【0016】 (ファミ<br>リーなし)                     | 1-11           |

☒ 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 8 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 2 . 2 0 1 3

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)

鈴木 亨

4 J

3 5 5 6

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                            |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | WO 2010/074185 A1 (三菱化学株式会社) 2010.07.01, 請求項 1-15, [0010], [0021], [0037], [0054], [0057], [0061]-[0062], [0064], [0068], [0089], [0112] & EP 2380932 A1 & JP 2011-26538 A | 1, 3-5, 11     |
| A                     | JP 2009-167370 A (岐阜アグリフーズ 株式会社) 2009.07.30, 全文 (ファミリーなし)                                                                                                                  | 1-11           |
| A                     | JP 2003-160675 A (旭化成株式会社) 2003.06.03, 全文 (ファミリーなし)                                                                                                                        | 1-11           |
| A                     | JP 2003-138029 A (旭化成株式会社) 2003.05.14, 【0005】 (ファミリーなし)                                                                                                                    | 1-11           |