

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7090555号

(P7090555)

(45)発行日 令和4年6月24日(2022.6.24)

(24)登録日 令和4年6月16日(2022.6.16)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 5/18 (2006.01)

C 0 8 J 5/18

C F D

C 0 8 L 67/04 (2006.01)

C 0 8 L 67/04

C 0 8 L 31/04 (2006.01)

C 0 8 L 31/04

D

B 3 2 B 27/22 (2006.01)

B 3 2 B 27/22

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30

Z

請求項の数 12 (全46頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-560770(P2018-560770)

(86)(22)出願日 平成29年5月4日(2017.5.4)

(65)公表番号 特表2019-522693(P2019-522693
A)

(43)公表日 令和1年8月15日(2019.8.15)

(86)国際出願番号 PCT/US2017/031043

(87)国際公開番号 WO2017/200756

(87)国際公開日 平成29年11月23日(2017.11.23)

審査請求日 令和2年5月1日(2020.5.1)

(31)優先権主張番号 62/339,432

(32)優先日 平成28年5月20日(2016.5.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/352,643

(32)優先日 平成28年6月21日(2016.6.21)

最終頁に続く

(73)特許権者 505005049

スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3

3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト

オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー

エム センター

(74)代理人 100130339

弁理士 藤井 憲

(74)代理人 100110803

弁理士 赤澤 太朗

(74)代理人 100135909

弁理士 野村 和歌子

(74)代理人 100133042

弁理士 佃 誠玄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 配向されたポリ乳酸ポリマー系フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ乳酸ポリマー、ポリビニルアセレートポリマー及び可塑剤の総量に基づいて、

5 0 ~ 8 0 重量%の範囲の量の半結晶性ポリ乳酸ポリマーと、

5 ~ 4 0 重量%の範囲の量の示差走査熱量計で測定したときに少なくとも2 5 及び5 0

以下のガラス転移温度(T g)中間点を有するポリビニルアセレートポリマーと、

1 ~ 2 0 重量%の範囲の量の可塑剤と、

の混合物を含み、配向された、フィルム。

【請求項 2】

前記ポリビニルアセレートポリマーが、4 5 以下のT g中間点を有する、請求項1に記載のフィルム。

【請求項 3】

前記ポリビニルアセレートポリマーが、5 0 , 0 0 0 g / モル ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 g /
モルの範囲の分子量を有する、請求項1又は2に記載のフィルム。

【請求項 4】

前記フィルムが二軸配向又は一軸配向されている、請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 5】

1 k H z での誘電正接が少なくとも0 . 0 0 7 であるか、又は、前記誘電正接が、2 0 ~
2 0 , 0 0 0 H z の範囲の周波数に対して少なくとも0 . 0 0 7 である、請求項1 ~ 4 の

いずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 6】

前記配向されたフィルムが、120 で3%未満の5分間収縮率を示す、請求項1～5のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 7】

前記配向されたフィルムが、1ミクロン厚さ当たり0.1%未満のヘイズを示す、請求項1～6のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 8】

前記配向されたフィルムが、589nmで1.455より大きいz方向屈折率を示すか、又は、少なくとも0.005の全複屈折を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載のフィルム。

10

【請求項 9】

前記混合物が単一のTgを示し、前記単一のTg中間点が40～65の範囲である、請求項1～8のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 10】

前記配向されたフィルムが、40～65の範囲のTg中間点及び5～25の範囲のTg中間点を示す、請求項1～9のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 11】

前記配向されたフィルムが、10～60%の結晶化度を示す、請求項1～10のいずれか一項に記載のフィルム。

20

【請求項 12】

請求項1～11のいずれか一項に記載のフィルムと、前記フィルムの主表面に近接して配置された接着剤とを含む、物品。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

一実施形態では、半結晶性ポリ乳酸ポリマーと、示差走査熱量計で測定したときに少なくとも25のガラス転移温度(Tg)中間点を有するポリビニルアセテートポリマーと、可塑剤と、の混合物を含み、配向されたフィルムが記述される。

【0002】

30

別の実施形態では、半結晶性ポリ乳酸ポリマーと、示差走査熱量計で測定したときに少なくとも25のTg中間点を有するポリマーと、可塑剤と、の混合物を含み、混合物は、単一のTg中間点を示し、単一の中間点Tgは40～65の範囲であり、フィルムは配向されており、配向されたフィルムは、40～65の範囲の高温側Tg中間点及び5～25の範囲の低温側Tg中間点を示す、フィルムが記述される。

【図面の簡単な説明】

【0003】

【図1】各種比較例の配向されたフィルムの、周波数の関数としての誘電正接である。

【図2A】各種実施形態の配向されたフィルムの、周波数の関数としての誘電正接である。

【図2B】各種実施形態の配向されたフィルムの、周波数の関数としての誘電正接である。

40

【図3】各種実施形態のフィルムの計算済み屈折率分散曲線(refractive index dispersion curves)である。

【発明を実施するための形態】

【0004】

ここでは、ポリ乳酸ポリマーを含む配向されたフィルムが記述される。本配向されたフィルムはモノリシックフィルムであっても、又は多層フィルムのフィルム層であってもよい。

【0005】

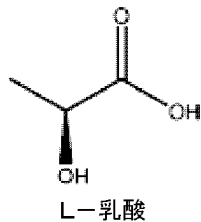
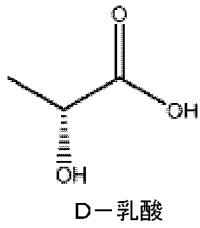
乳酸は、コーンスターチ又は甘蔗糖の細菌発酵によって得られた再生可能材料であり、よって天然の、又は言い換えれば「バイオマス」材料と考えられる。乳酸には、L-乳酸((S)-乳酸としても知られる)及びD-乳酸((R)-乳酸としても知られる)の2種

50

類の光学異性体があり、以下に示す。

【 0 0 0 6 】

【 化 1 】



10

【 0 0 0 7 】

乳酸のポリエステル化により、ポリ乳酸（ P L A ）ポリマーが生成する。

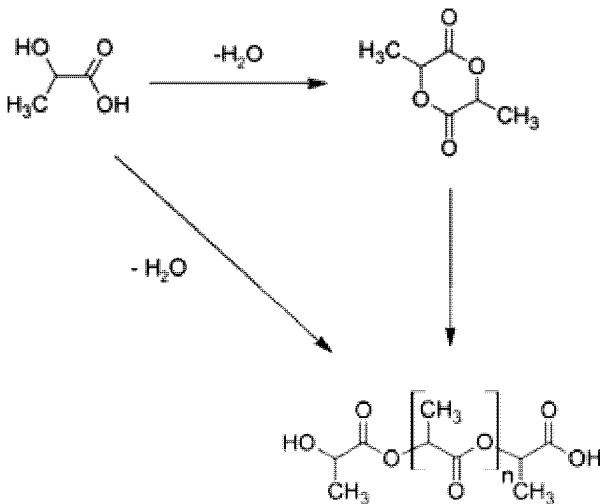
【 0 0 0 8 】

より典型的には、乳酸は、典型的には、以下に示すように、環状ラクチドモノマーに変換され、ラクチドは開環重合する。

20

【 0 0 0 9 】

【 化 2 】



30

【 0 0 1 0 】

結果として得られるポリマー材料は、典型的にはポリラクチドポリマー又はポリ（乳酸）ポリマーと呼ばれる。

40

【 0 0 1 1 】

結晶化度、ひいては多くの重要な特性は、使用される L 環状ラクチドモノマーに対する、D 及び / 又はメソ - ラクチドの比によって主に調節される。同様に、乳酸の直接のポリエステル化によって調製されたポリマーでは、結晶化度は、L - 乳酸から誘導された重合単位に対する、D - 乳酸から誘導された重合単位の比によって主に調節される。

【 0 0 1 2 】

本明細書に記載の物品の配向されたフィルムは、一般に、単独で、又は少なくとも 1 種の非晶質 P L A ポリマーと組み合わせて、少なくとも 1 種の半結晶性 P L A ポリマーを含む。用語「半結晶性 P L A」とは、結晶性を発達させる機能を有する P L A ポリマーを意味する。半結晶性 P L A ポリマー及び非晶質 P L A ポリマーは両方とも、一般に、低濃度の

50

、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド）とともに、高濃度の、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド）を含む。

【0013】

半結晶性PLAポリマーは、典型的には、少なくとも90、91、92、93、94、又は95wt%（重量%）の、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド）、及び10、9、8、7、6、又は5重量%以下の、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。更にその他の実施形態では、半結晶性PLAポリマーは、少なくとも96重量%の、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド）、及び4、3、又は2重量%未満の、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。同様に、フィルムは、フィルム中の半結晶性PLAポリマーの濃度に応じて、更に低濃度の、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。例えば、フィルム組成物が、約2重量%のD-ラクチド及び/又はメソ-ラクチドを有する、半結晶性PLAを15重量%含む場合、フィルム組成物は、約0.3重量%のD-ラクチド及び/又はメソ-ラクチドを含む。フィルムは、一般に、9、8、7、6、5、4、3、2、1.5、1.0、0.5、0.4、0.3、0.2、又は0.1重量%以下の、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。半結晶性PLAの好適な例としては、Natureworks（商標）Ingeo（商標）4042D及び4032Dが挙げられる。これらのポリマーは、約200,000g/molの分子量Mw、約100,000g/molのMn、及び約2.0の多分散度を有すると文献に記載されている。

10

20

【0014】

あるいは、半結晶性PLAポリマーは、少なくとも90、91、92、93、94、又は95重量%の、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド）、及び10、9、8、7、6、又は5重量%以下の、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。更にその他の実施形態では、半結晶性PLAポリマーは、少なくとも96重量%の、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド）、及び4、3、又は2重量%未満の、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。同様に、フィルムは、フィルム中の半結晶性PLAポリマーの濃度に応じて、更に低濃度の、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。例えば、フィルム組成物が、約2重量%のL-ラクチド及び/又はメソ-ラクチドを有する、半結晶性PLAを15重量%含む場合、フィルム組成物は、約0.3重量%の、L-ラクチド及び/又はメソ-ラクチドを含む。フィルムは、一般に、9、8、7、6、5、4、3、2、1.5、1.0、0.5、0.4、0.3、0.2、又は0.1重量%以下の、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。このような半結晶性PLAの例は、「Synterra（商標）PDLA」として入手可能である。

30

【0015】

配向されたフィルム組成物は、半結晶性PLAとブレンドした非晶質PLAポリマーを更に含んでもよい。非晶質PLAは、典型的には、90重量%以下の、L-乳酸から誘導された重合単位、及び10重量%より多い、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。いくつかの実施形態では、非晶質PLAは、少なくとも80又は85重量%の、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド）を含む。いくつかの実施形態では、非晶質PLAは、20又は15重量%以下の、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。好適な非晶質PLAとしては、Natureworks（商標）Ingeo（商標）4060Dグレードが挙げられる。このポリマーは、約180,000g/molの分子量Mwを有することが文献に記載されている。

40

【0016】

あるいは、非晶質PLAは、典型的には、90重量%以下の、D-乳酸から誘導された重

50

合単位、及び10重量%より多い、L乳酸から誘導された重合単位（例えばL-乳酸ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。いくつかの実施形態では、非晶質PLAは、少なくとも80又は85重量%の、D-乳酸から誘導された重合単位（例えばD-ラクチド）を含む。いくつかの実施形態では、非晶質PLAは、20又は15重量%以下の、L-乳酸から誘導された重合単位（例えばL-ラクチド及び/又はメソ-ラクチド）を含む。

【0017】

典型的には、PLAポリマーはホモポリマーであると考えられる。しかし、PLAポリマーは、PLAポリマーのT_gが本明細書に記載の範囲内であり、かつPLAポリマーが半結晶性であれば、比較的低濃度の他のモノマーから誘導された繰返し単位を任意に含んでもよい。PLAポリマーの、他のモノマーから誘導された繰返しの総濃度は、典型的には、10、9、8、7、6、又は5重量%以下である。いくつかの実施形態では、PLAポリマーの、他のモノマーから誘導された繰返しの総濃度は、典型的には、4、3、2、1又は0.5重量%以下である。

10

【0018】

PLAポリマーは、好ましくは、210、質量2.16kgで、25、20、15、又は10g/分以下のメルトフローレート（ASTM D1238に従って測定される）を有する「フィルムグレード」ポリマーである。いくつかの実施形態では、PLAポリマーは、210で10又は9g/分未満のメルトフローレートを有する。メルトフローレートは、PLAポリマーの分子量に関連している。PLAポリマーは典型的には、ポリスチレン標準物質（standards）を用いてゲル浸透クロマトグラフィによって測定される、少なくとも50,000g/mol、75,000g/mol、100,000g/mol、125,000g/mol、150,000g/molの重量平均分子量（M_w）を有する。いくつかの実施形態では、分子量（M_w）は、400,000g/mol、350,000g/mol又は300,000g/mol以下である。

20

【0019】

PLAポリマーは、典型的には、約25～150MPaの範囲の引張強度、約1000～7500MPaの範囲の引張弾性率、及び少なくとも3、4、又は5から約10又は15%までの範囲の引張伸びを有する。いくつかの実施形態では、PLAポリマーの破断点引張強度は少なくとも30、35、40、45又は50MPaである。いくつかの実施形態では、PLAポリマーの引張強度は125、100又は75MPa以下である。いくつかの実施形態では、PLAポリマーの引張弾性率は少なくとも1500、2000、2500又は3000MPaである。いくつかの実施形態では、PLAポリマーの引張弾性率は7000、6500、6000、5500、5000、又は4000MPa以下である。このような引張及び伸び特性は、ASTM D882によって測定することができ、典型的には、このようなPLAポリマーの製造業者又は供給業者から報告されている。

30

【0020】

PLAポリマーは一般に、以下の実施例に記載されている試験方法の通り示差走査熱量計（DSC）により測定することができる、約50～65の範囲のガラス転移温度（T_g）中間点（半値）を有する。いくつかの実施形態では、T_g中間点（半値）は少なくとも51、52、53、54又は55である。

40

【0021】

半結晶性PLAポリマーは、典型的には、140～175、180、185又は190の範囲の（例えばピーク最大値）融点を有する。いくつかの実施形態では、（例えばピーク最大値）融点は少なくとも145、150又は155である。典型的には半結晶性PLAを、単独で、又は非晶質PLAポリマーと組み合わせて含むPLAポリマーは、180、190、200、210、220又は230の温度で熔融加工することができる。

【0022】

一実施形態では、PLAポリマーは結晶化してステレオコンプレックスを形成することができる（Macromolecules, 1987, 20(4), pp 904～906

50

）。P L Aステレオコンプレックスは、P L L A（主としてL - 乳酸又はL - ラクトド単位から重合したP L Aホモポリマー）を、P D L A（主としてD - 乳酸又はD - ラクトド単位から重合したP L Aホモポリマー）とブレンドすると形成される。P L Aのステレオコンプレックス結晶は、この結晶の融点が210～250の範囲であるため興味深い。ステレオコンプレックスP L A結晶の融解温度が高くなると、P L A系材料の熱安定性が高向上する。P L Aステレオコンプレックス結晶により、P L Aホモポリマーの結晶体が有効に核生成することも知られている（Polymer, Volume 47, Issue 15, 12 July 2006, Page 5430）。この核生成効果は、P L A系材料の全体の結晶化度（percent crystallinity）を増加させ、ひいては材料の熱安定性が高向上する。

10

【0023】

配向されたフィルム組成物は、典型的には、半結晶性P L Aポリマー又は半結晶性P L Aと、非晶質P L Aとのブレンドを、P L Aポリマー、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、少なくとも40、45又は50重量%の量で含む。P L Aポリマーの総量は、典型的には、P L Aポリマー、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー、及び可塑剤の総重量の90又は85重量%未満であり、いくつかの実施形態では、80、79、78、77、76又は75重量%未満である。配向されたフィルム又はフィルム層が添加剤をほとんど又は全く含まない場合、全ての配向されたフィルム又はフィルム層はちょうど記載した濃度のP L Aポリマーを含んでもよい。

【0024】

20

配向されたフィルム組成物が少なくとも1種の半結晶性P L Aと少なくとも1種の非晶質P L Aとのブレンドを含む場合、半結晶性P L Aの量は、典型的には、P L Aポリマー、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、少なくとも50、55又は60重量%である。いくつかの実施形態では、非晶質P L Aポリマーの量は、P L Aポリマー、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、5、10又は15重量%から、30、35又は40重量%以下の範囲である。

【0025】

配向されたフィルム組成物は、ポリビニルアセテートポリマーなどの少なくとも1種の第2のポリマーを更に含む。理論に束縛されるものではないが、第2のポリマーは、P L Aポリマー、可塑剤又はそれらの組み合わせと混和性であると考えられる。第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーを含めることにより、可塑剤の濃度を可塑剤の移行（plasticizer migration）なしで増加させる（75839WO003に記載の通り）ことができるように、P L Aと可塑剤との相溶性を改善できる。可塑剤と組み合わせで第2のポリマー（例えばポリビニルアセテート）を含めることにより、更に結果として得られる（例えば二軸）配向されたフィルムのヘイズを低下させ、またその収縮率も低下させることができる。可塑剤と組み合わせで第2のポリマー（例えばポリビニルアセテート）を含めることにより、更に結果として得られる（例えば二軸）配向されたフィルムの誘電正接を低下させることもできる。多くのP L A系フィルムは、「うるさい（noisy）」ものとして説明される。誘電正接が小さいフィルムはよりうるさくなく、又は換言すれば、屈曲時又は取り扱い時の静かな（quiet）フィルムである。

30

40

【0026】

第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーは一般に、0、5又は10より高い、より典型的には少なくとも15、20、25、30、35又は40のT gの、実施例にて記載した試験方法の通り示差走査熱量計（DSC）により測定されたT g中間点（半値）を有する。第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーのT g中間点（半値）は、典型的には80、75、70、65、60、55、50又は45以下である。

【0027】

第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーは、典型的には、25,000g/mol、30,000g/mol、35,000g/mol、40,000g/mol、又は45,0

50

00g / モルより大きい重量平均分子量又は数平均分子量（ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）を用いて測定し、ポリスチレン（PS）標準物質を用いて検量した）を有する。いくつかの実施形態では、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの分子量は、少なくとも50,000g / モル、55,000g / モル又は60,000g / モルである。15,000又は25,000g / モルの分子量を有するポリビニルアセテートポリマーを含むPLA系フィルムは、時間の経過とともに増粘になり、ブロックする傾向を持ち得る。この傾向は、ブロッキング防止剤（antiblocking agent）を添加することにより克服され得る。しかし、ブロッキング防止剤を含めることによりヘイズを増加させる可能性がある。

【0028】

いくつかの実施形態では、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの分子量は、少なくとも75,000g / モル、100,000g / モル、125,000g / モル又は150,000g / モルである。他の実施形態では、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの分子量は、少なくとも175,000g / モル、200,000g / モル、225,000g / モル又は250,000g / モルである。いくつかの実施形態では、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの分子量は、2,000,000g / モル、1,500,000g / モル、1,000,000g / モル又は500,000g / モル以下である。分子量が大きすぎなければ、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーは、熔融加工温度の低下を促進し、それによりPLAポリマーの劣化を低減することができる。

【0029】

第2のポリマーは好ましくは、ポリビニルアセテートポリマーである。ポリビニルアセテートポリマーは、典型的にはホモポリマーである。しかし、ポリビニルアセテートポリマーのTgが前述の範囲内であるという条件で、ポリマーは、比較的低濃度の、他のモノマーから誘導された繰返し単位を含んでもよい。他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸及びメチルアクリレートなどのアクリルモノマー、ビニルクロライド及びビニルピロリドンなどのビニルモノマー、並びにエチレンなどのC₂～C₈アルキレンモノマーが挙げられる。ポリビニルアセテートポリマーの、他のモノマーから誘導された繰返しの総濃度は、典型的には、10、9、8、7、6、又は5重量%以下である。いくつかの実施形態では、ポリビニルアセテートポリマーの、他のモノマーから誘導された繰返しの総濃度は、典型的には、4、3、2、1又は0.5重量%以下である。ポリビニルアセテートポリマーは、典型的には、低レベルで加水分解されている。ビニルアルコール単位に加水分解されたポリビニルアセテートポリマーの重合単位は、一般に、ポリビニルアセテートポリマーの、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1又は0.5モル%以下である。

【0030】

ポリビニルアセテートポリマーは、商品名VINNAPAS（商標）（Wacker, Chemie AG, Muenchen, Germany）、及び商品名VINAVIL（商標）（Americas Corporation, West Chicago, IL）をはじめとして、様々な供給元から市販されている。PLAと組み合わせる前、このようなポリビニルアセテートポリマーは、（例えば白色の）固体粉末又は無色のビーズ形態であることが多い。いくつかの実施形態では、ポリビニルアセテートポリマー（PLAポリマーと組み合わせる前は例えば粉末）は水再分散性ではない。

【0031】

単一の第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー又は2種以上の第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの組み合わせを利用することができる。

【0032】

配向されたフィルム中に存在する第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの総量は、PLAポリマー、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、少なくとも約1、2、3、4、5重量%であり、かつ典型的には約50

10

20

30

40

50

、45、又は40重量%以下である。いくつかの実施形態では、配向されたフィルム中に存在する第2の（例えば、ポリビニルアセテート）ポリマーの総量は、少なくとも6、7、8、9、又は10重量%である。いくつかの実施形態では、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーの濃度は、35、30、25、又は20重量%以下である。

【0033】

いくつかの実施形態では、配向されたフィルムは、（代理人整理番号75839WO003に記載の試験方法に従って）80で24時間エージングした（aged）ときに可塑剤の移行を示さない。この特性は、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマーが含まれることに起因する。

【0034】

配向されたフィルム組成物は、典型的には、可塑剤を更に含む。配向されたフィルム中の可塑剤の総量は、典型的には、PLAポリマー、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー、及び可塑剤の総重量に基づいて、少なくとも1、2、3、又は4重量%である。いくつかの実施形態では、可塑剤の濃度は、フィルム組成物の20、19、18、17、16、又は15重量%以下である。

【0035】

PLAを可塑化可能な様々な可塑剤が、当該技術分野において記載されている。可塑剤は一般に25で液体であり、典型的には、約200g/mol～10,000g/molの範囲の分子量（低分子量ポリマー可塑剤の場合Mw）を有する。いくつかの実施形態では、可塑剤の分子量は5,000g/mol以下である。他の実施形態では、可塑剤の分子量は、4,000、3,000、2,000又は1,000g/mol以下である。可塑剤の様々な組み合わせを利用することができる。

【0036】

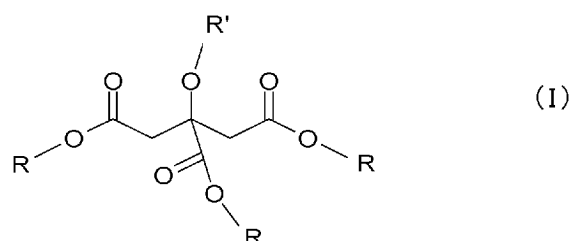
可塑剤は、好ましくは、1つ以上のアルキルエステル基若しくは脂肪族エステル基又はエーテル基を含む。典型的には、多官能性エステル及び/又はエーテルが好ましい。ジブチルフタレートなどのアルキルフタレートは、脂肪族エステル基を含むが、多くの好ましい実施形態では、可塑剤はフタレート可塑剤ではなく、他の芳香族基がなくてもよい。これらとしては、アルキルリン酸エステル、ジアルキルエーテルジエステル、トリカルボン酸エステル、エポキシ化油及びエステル、ポリエステル、ポリグリコールジエステル、アルキルアルキルエーテルジエステル、脂肪族ジエステル、アルキルエーテルモノエステル、クエン酸エステル、ジカルボン酸エステル、植物油及びそれらの誘導体、並びにグリセリンのエステルが挙げられる。このような可塑剤には一般に、芳香族基及びハロゲン原子がなく、生分解性であることが予期される。このような可塑剤は、通常、C₂～C₁₀の炭素鎖長を有する、直鎖又は分枝アルキル末端基を更に含む。

【0037】

一実施形態では、可塑剤は、以下の式（I）

【0038】

【化3】



[式中、

Rは独立して、同じであっても又は異なってもよいアルキル基であり、

R'はH又は（C₁～C₁₀）アシル基である。] で表されるバイオ系クエン酸系可塑剤である。

【 0 0 3 9 】

Rは、典型的には、独立して、C₁ ~ C₁₀の炭素鎖長を有する直鎖又は分枝アルキル基である。いくつかの実施形態では、RはC₂ ~ C₈又はC₂ ~ C₄直鎖アルキル基である。いくつかの実施形態では、R'はアセチルである。他の実施形態では、少なくとも1つのRは、C₅以上の炭素鎖長を有する分枝アルキル基である。いくつかの実施形態では、分枝アルキル基は8以下の炭素鎖長を有する。

【 0 0 4 0 】

代表的なクエン酸系可塑剤としては、例えば、トリエチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、トリヘキシルシトレート、アセチルトリヘキシルシトレート、トリオクチルシトレート、アセチルトリオクチルシトレート、ブチルトリヘキシルシトレート、アセチルトリス - 3 - メチルブチルシトレート、アセチルトリス - 2 - メチルブチルシトレート、アセチルトリス - 2 - エチルヘキシルシトレート、及びアセチルトリス - 2 - オクチルシトレートが挙げられる。他の代表的なクエン酸系可塑剤は、Vertellus Specialties, Incorporated, Indianapolis, INから商品名CITROFLEX A - 4 PLASTICIZER (商標)で入手可能なアセチルトリ - n - ブチルシトレートである。

【 0 0 4 1 】

別の実施形態では、可塑剤は、ポリエチレングリコール骨格及びエステルアルキル末端基を含む。ポリエチレングリコール部分の分子量は、典型的には少なくとも100、150又は200 g / モル、かつ1,000 g / モル以下である。いくつかの実施形態では、ポリエチレングリコール部分は、900、800、700、又は600 g / モル以下の分子量を有する。例としては、Hallstar (Chicago, IL)から商品名「Teg Me R (商標) 809」で入手可能なポリエチレングリコール(400)ジ - エチルヘキサノエート、及びHallstar (Chicago, IL)から商品名「Teg Me R (商標) 804」で入手可能なテトラエチレングリコールジ - エチルヘキサノエートが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

別の実施形態では、可塑剤は、Eastman (Kingsport, TN)からAdmex (商標) 6995として市販されているものなど、ポリマーアジペート(即ち、アジピン酸から誘導されたポリエステル)として特徴付けることができる。

【 0 0 4 3 】

別の実施形態では、可塑剤は、米国特許第8,158,731号に記載されているものなど、置換又は非置換の脂肪族ポリエステルであり、本明細書に参照により組み込まれる。

【 0 0 4 4 】

いくつかの実施形態では、脂肪族ポリエステル可塑剤は、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、及び/又はセバシン酸から誘導し得る繰り返し単位を含む。いくつかの実施形態では、本明細書に開示されるポリマーブレンドのポリエステルは、1,3 - プロパンジオール及び/又は1,2 - プロパンジオールから誘導し得る繰り返し単位を含む。いくつかの実施形態では、本明細書に開示されるポリマーブレンドのポリエステルは、1 - オクタノール、1 - デカノール、及び/又はそれらの混合物から誘導し得る1つ又は2つの停止剤単位を含む。いくつかの実施形態では、本明細書に開示されるポリマーブレンドのポリエステルは、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、及び/又はセバシン酸から誘導し得る繰り返し単位と、1,3 - プロパンジオール及び/又は1,2 - プロパンジオールから誘導し得る繰り返し単位と、1 - オクタノール、1 - デカノール、及び/又はそれらの混合物から誘導し得る1つ又は2つの停止単位とを含む。

【 0 0 4 5 】

いくつかの実施形態では、脂肪族ポリエステル可塑剤は、以下の式

【 0 0 4 6 】

10

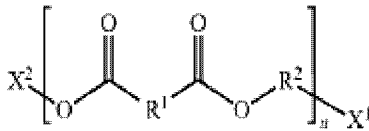
20

30

40

50

【化 4】



[式中、 n は 1 ~ 1000 であり、 R^1 は、共有結合及び 1 ~ 18 個の炭素原子を有する置換又は非置換の脂肪族炭化水素基からなる群から選択され、 R^2 は 1 ~ 20 個の炭素原子を有する置換又は非置換の脂肪族炭化水素基であり、 X^1 は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-\text{R}^1$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 及び $-\text{O}_2\text{C}-\text{R}^1-\text{CO}_2\text{R}^3$ からなる群から選択され、 X^2 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{R}^2-\text{OH}$ 、及び R^3 からなる群から選択され、 R^3 は 1 ~ 20 個の炭素原子を有する置換又は非置換の脂肪族炭化水素基である。] を有する。いくつかの実施形態では、ポリエステルは上記式を有し、ただし、 X^1 が $-\text{OH}$ 又は $-\text{O}_2\text{C}-\text{R}^1-\text{CO}_2\text{H}$ である場合、 X^2 は R^3 である。

10

【 0047】

繰り返し単位の数 n は、脂肪族ポリエステル可塑剤が前述の分子量を有するように選択される。

【 0048】

いくつかの実施形態では、 R^1 、 R^2 及び / 又は R^3 はアルキル基である。 R^1 アルキル基は、例えば、1 ~ 18 個の炭素原子、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、2 ~ 7 個の炭素原子、2 ~ 6 個の炭素原子、2 ~ 5 個の炭素原子、2 ~ 4 個の炭素原子、及び / 又は 3 個の炭素原子を有し得る。例えば、 R^1 は、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 及び $-(\text{CH}_2)_8-$ からなる群から選択することができる。 R^2 アルキル基は、例えば、1 ~ 20 個の炭素原子、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、2 ~ 7 個の炭素原子、2 ~ 6 個の炭素原子、2 ~ 5 個の炭素原子、2 ~ 4 個の炭素原子、及び / 又は 3 個の炭素原子を有し得る。例えば、 R^2 は、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 及び $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ からなる群から選択することができる。 R^3 アルキル基は、例えば、1 ~ 20 個の炭素原子、1 ~ 18 個の炭素原子、2 ~ 16 個の炭素原子、3 ~ 14 個の炭素原子、4 ~ 12 個の炭素原子、6 ~ 12 個の炭素原子、8 ~ 12 個の炭素原子、及び / 又は 8 ~ 10 個の炭素原子を有し得る。例えば、 R^3 はまた、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 及び $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ を含む混合であってもよい。

20

30

【 0049】

いくつかの実施形態では、 R^1 は、1 ~ 10 個の炭素を有するアルキル基であり、 R^2 は 1 ~ 10 個の炭素を有するアルキル基であり、 R^3 は 1 ~ 20 個の炭素を有するアルキル基である。他の実施形態では、 R^1 は、2 ~ 6 個の炭素を有するアルキル基であり、 R^2 は 2 ~ 6 個の炭素を有するアルキル基であり、 R^3 は 8 ~ 12 個の炭素を有するアルキル基である。更に他の実施形態では、 R^1 は、2 ~ 4 個の炭素を有するアルキル基であり、 R^2 は 2 ~ 3 個の炭素を有するアルキル基であり、 R^3 は 8 ~ 10 個の炭素を有するアルキル基である。更に他の実施形態では、 R^1 は、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 及び $-(\text{CH}_2)_8-$ からなる群から選択され、 R^2 は、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 及び $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ からなる群から選択され、 R^3 は、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 及び $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ を含む混合物である。

40

【 0050】

脂肪族ポリエステル可塑剤は、約 0 ~ 約 20、例えば、約 0.001 ~ 約 10、約 0.01 ~ 約 7、約 0.05 ~ 約 5、約 0.1 ~ 約 3、約 0.2 ~ 約 2、約 0.3 ~ 約 1、約 2 ~ 約 20、約 5 ~ 約 20、約 8 ~ 約 20、約 10 ~ 約 20、及び / 又は約 12 ~ 約 18 の酸価を有し得る。ポリエステルはまた、約 20 より高い酸価を有し得る。ポリエステルの酸価は、ポリエステルサンプル 1 g 中の遊離酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数を測定する、既知の方法によって測定することができる。

【 0051】

50

酸価が低い可塑剤は、フィルムの貯蔵寿命安定性及び／又は耐久性のために好ましい場合がある。いくつかの実施形態では、可塑剤の酸価は、10、9、8、7、6、5、4、3、2又は1以下であることが好ましい。

【0052】

脂肪族ポリエステル可塑剤は、約0～約110、例えば、約1～約40、約10～約30、約15～約25、約30～約110、約40～約110、約50～約110、及び／又は約60～約90の水酸基価を有し得る。ポリエステルはまた、約110より高い水酸基価を有し得る。ポリエステルの水酸基価は、ASTM試験方法D4274に記載されている方法などの、水酸基を測定する既知の方法により測定できる。

【0053】

1つの代表的な脂肪族ポリエステル可塑剤は、Hallstar (Chicago, IL) から商品名「HALLGREEN R-8010 (商標)」として入手可能である。

【0054】

いくつかの実施形態では、可塑剤コンパウンド (plasticizer compound) の総重量に対する水酸基の重量パーセントは10、9、8、7、6、5、4、3、2、1重量%以下である。いくつかの実施形態では、可塑剤コンパウンドは水酸基を含まない。よって本実施形態では、可塑剤はグリセロールでも水でもない。

【0055】

低ヘイズが考慮されない場合、結晶化速度を加速するために、核形成剤もまたPLAフィルム組成物中に任意で存在し得る。好適な核形成剤としては、例えば無機鉱物、有機化合物、有機酸及びイミドの塩、PLAの加工温度より高い融点を有する微細化結晶性ポリマー、並びに前述のものの2つ以上の組み合わせが挙げられる。好適な核形成剤は典型的には、少なくとも25ナノメートル、又は少なくとも0.1ミクロンの平均粒径を有する。2種以上の異なる核形成剤の組み合わせを使用してもよい。

【0056】

有用な核形成剤の例としては、例えば、タルク (含水ケイ酸マグネシウム - $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ 又は $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、酸化亜鉛、サッカリンナトリウム塩、ケイ酸カルシウム、安息香酸ナトリウム、チタン酸カルシウム、芳香族スルホン酸塩誘導体、窒化ホウ素、銅フタロシアニン、フタロシアニン、サッカリンナトリウム塩、アイソタクチックポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

【0057】

有機核形成剤が存在する場合、核形成剤は、典型的には、フィルム組成物の総重量に基づいて、少なくとも約0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.1、0.15又は0.2重量%から、約1、2、3、4又は5重量%以下の範囲の濃度である。核形成剤が、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛及びタルクなどの無機酸化物充填剤である場合、濃度はより高くてもよい。

【0058】

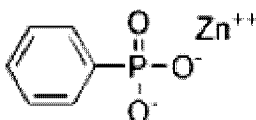
一実施形態では、核形成剤は、フェニルホスホン酸亜鉛、フェニルホスホン酸マグネシウム、4-tert-ブチルフェニルホスホン酸二ナトリウム、及びジフェニルホスフィン酸ナトリウムなどのリン含有芳香族有機酸の塩として特徴付けることができる。

【0059】

1つの有利な核形成剤は、以下の化学式

【0060】

【化5】



10

20

30

40

50

を有するフェニルホスホン酸亜鉛であり、日産化学工業から商品名「Ecopromote（商標）」で入手可能である。

【0061】

いくつかの実施形態では、無機充填剤を使用して、保管及び輸送中にフィルムの層又はロールがブロッキング又はスティッキングするのを防ぐことができる。無機充填剤としては、表面改質されているか、又はされていないかのいずれかの、粘土及び鉱物が挙げられる。例としては、タルク、ケイソウ土、シリカ、マイカ（雲母）、カオリン、二酸化チタン、パーライト、及びウォラストナイトが挙げられる。

【0062】

低ヘイズが所望される場合には、配向されたフィルムは典型的には、核形成剤、並びにヘイズを増加させる他の添加剤、例えば、100又は200ナノメートルより大きい粒径を有するものを実質的に含まない。本実施形態では、核形成剤の濃度は、0.01、0.005、0.001重量%未満、又は0である。更に、ヘイズを増加させる他の添加剤の濃度も、典型的には0.01、0.005、0.001重量%未満である。

【0063】

有機バイオマテリアル充填剤としては、改質されているか、又はされていないかのいずれかの、様々な林産物及び農産物が挙げられる。例としては、セルロース、コムギ、デンプン、変性デンプン、キチン、キトサン、ケラチン、農産物から誘導されたセルロース系材料、グルテン、穀粉及びグアーガムが挙げられる。「穀粉」という用語は、一般に、1種の同じ植物資源に由来するタンパク質含有画分及びデンプン含有画分を有するフィルム組成物に関し、タンパク質含有画分及びデンプン含有画分は互いに分離されてない。穀粉中に存在する典型的なタンパク質は、グロブリン、アルブミン、グルテニン、セカリン、プロラミン、及びグルテリンである。典型的な実施形態では、フィルム組成物は、穀粉などの有機バイオマテリアル充填剤をほとんど又は全く含まない。よって、有機バイオマテリアル充填剤（例えば、穀粉）の濃度は、典型的には、全フィルム組成物の10、9、8、7、6、5、4、3、2、又は1重量%未満である。

【0064】

ヘイズを低下させるために、非混和性充填剤とポリマーブレンドとの間の屈折率の不一致を低減することが、有効な戦略である。配向されたフィルムにおいて、厚さ方向の屈折率は典型的には、屈折率異方性の最も低い主値である。いくつかの実施形態では、589nmで1.455よりも大きい厚さ方向の屈折率（即ち、z方向の屈折率）を有する配向されたPLA系ブレンドフィルムを形成することが有利であり得る。

【0065】

配向されたフィルムは、1種以上の従来の添加剤を任意に含有してもよい。添加剤としては、例えば、抗酸化剤、安定剤、紫外線吸収剤、潤滑剤、加工助剤（例えばスリップ剤、ブロッキング防止剤）、静電気防止剤、着色剤、耐衝撃助剤（impact resistance aid）、充填剤（例えばケイソウ土）、艶消し剤、難燃剤（例えばホウ酸亜鉛）、顔料（例えば二酸化チタン）などが挙げられる。充填剤又は顔料のいくつかの例としては、酸化亜鉛、二酸化チタンなどの無機酸化物、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、金属粉末、雲母、黒鉛、タルク、セラミック微小球、ガラス又はポリマービーズ又は気泡、繊維、デンプンなどが挙げられる。

【0066】

いくつかの実施形態では、配向されたフィルムは、脂肪酸誘導体などのブロッキング防止剤又は「スリップ」剤を含む。1つの好適なブロッキング防止剤は、Sukano Polymers Corporation（Duncan, SC）から商品名SUKANO DC S511（商標）で入手可能なものなど、PLAポリマー、5～10重量%の脂肪酸誘導体及び20～40重量%のシリカの混合物である。しかし、スリップ剤微粒子を含めることにより、わずかなヘイズを導入する可能性があり、フィルムの光透過率を低下させ得る。このスリップ剤材料を含む1つだけの外層を有する多層フィルムをキャスト（cast）し、フィルム構成におけるヘイズを低下させることが有利であり得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

存在する場合、添加剤の量は、少なくとも 0 . 1、0 . 2、0 . 3、0 . 4 又は 0 . 5 重量 % であり得る。いくつかの実施形態では、添加剤の量は、5、4、3、2、又は 1 重量 % 以下である。他（例えば不透明なフィルム）の実施形態では、（例えば充填剤又は顔料）添加剤の量は、全フィルム組成物の 25、20、15、10 又は 5 重量 % 以下である。他の実施形態では、添加剤の濃度は、全フィルム組成物の 40 重量 % 又はそれ以上までの範囲であり得る。

【 0 0 6 8 】

本配向されたフィルムはモノリシックフィルムであっても、又は多層フィルムのフィルム層であってもよい。

【 0 0 6 9 】

配向されたフィルムがモノリシックフィルムである場合、フィルムの厚さは、典型的には、少なくとも 10、15、20、又は 25 ミクロン (1 m i l) ~ 250 ミクロン (10 m i l) 又は更には 500 ミクロン (20 m i l) までの厚さである。いくつかの実施形態では、フィルムの厚さは、500、250、200、150、100、50、又は 25 ミクロン以下である。フィルムは個別の枚葉の形態であっても、又は（例えば、連続している）ロール品の形態であってもよい。

【 0 0 7 0 】

配向されたフィルムが多層フィルムのフィルム層である場合、多層フィルムは、典型的には前述の通りの厚さを有する。しかし、（例えば P L A 系）フィルム層の厚さは、10 ミクロン未満であってもよい。多層フィルムは、共押出成形された構成であっても、又は接着による積層など他の方法で積み重ねられた構成であってもよい。P L A 系フィルム組成物は、類似の又は異なる材料の追加の層と一緒に共押出成形することができる。一般に、本発明の少なくとも 1 つの配向された P L A 系層を含む多層は、2、3、5、10、50、又はそれ以上の層を含むことができる。

【 0 0 7 1 】

一実施形態では、本明細書に記載の P L A 系フィルム組成物を含むフィルム層は外層であり、即ち換言すればスキン層である。スキン層の上に第 2 の（例えばコア）フィルム層が配置される。第 2 のフィルム層は、典型的にはスキン層と異なる組成を有する。第 2 の（例えばコア）フィルム層は、異なる濃度であるが、スキン層と同じ成分を含んでもよい。第 2 の（例えばコア）フィルム層は、スキン層とは異なる成分を含んでもよい。例えば、一実施形態では、コア層は、非晶質 P L A ポリマーを含んでもよい。コア層の片面又は両面に、コア層と最外スキン層との間の他の中間層など、更なる共押出成形した層を有することが考慮される。

【 0 0 7 2 】

一実施形態では、配向された P L A フィルムは、スキン層 / コア層 / スキン層の 3 層フィルムのような共押出成形した多層構造を含み、2 つの外側共押出成形したスキン層は同じ組成であり、コア層は異なる組成である。本実施形態では、スキン層又はコア層は本明細書に記載の配向された P L A フィルムを含んでもよい。

【 0 0 7 3 】

多層構造の一実施形態では、スキン層は、ポリビニルアセテートポリマー及び / 又は可塑剤がない状態で P L A を含むか、又は P L A からなり得る。

多層構造の別の実施形態では、スキン層は、ポリヒドロキシブチレート - バレレート、ポリカプロラクトン、ポリブチレン - アジペート - c o - テレフタレート、ポリブチレン - サクシネート、ポリブチレン - サクシネート - アジペート、又はそれらの混合物などの他の生分解性ポリマーを含有してもよい。

【 0 0 7 4 】

配向された P L A 系フィルムを製造する一般的なプロセスは、例えば、米国特許第 5 4 4 3 7 8 0 号及び米国特許第 6 1 3 6 9 0 5 号、並びに L i m e t a l . , P r o c e s s T e c h n o l o g i e s f o r P o l y (l a c t i c a c i d) , P r o g

10

20

30

40

50

ress in Polym. Sci., 33 (2008), pp 820 ~ 852 による総説論文により当該技術分野において説明されている。本方法は、本明細書に記載のように、半結晶性ポリ乳酸ポリマー、第2の（例えばポリビニルアセテート）ポリマー、及び可塑剤の（例えば混和性）混合物を含むモノリシックフィルム又はフィルム層を提供することと、フィルムが配向されるように少なくとも一方向にフィルムを伸張することを含む。本混合物の混和性は、キャストされた非配向されたフィルムの形態の組成物が本実施例に記載の試験方法に従って測定された単一のT_gを示すことにより明示される。キャストされた非配向されたフィルムの形態の組成物は、典型的には、少なくとも40、41又は42 から47、48、49、50 又はそれ以上までの範囲の単一のT_g中間点（半値）を示す。いくつかの実施形態では、T_g中間点（半値）は、55、60又は65 までの範囲である。

10

【0075】

PLAは、感湿樹脂であり、分解を防止するために押出成形の前又はその間に乾燥されるべきである。乾燥は、当該技術分野において既知の任意の方法によって行われ得る。1つの既知の手段は、押出成形機に送達される前に樹脂を乾燥させるため、オーブン（oven）、若しくはより高度な加熱された真空及び/又は乾燥剤ホッパードライヤーを利用する。典型的には、ポリマーは、250、200、150、100又は50 ppm未満の水分量まで乾燥される。PLAの乾燥は、典型的には、PLAポリマーの半結晶グレードでは70 ~ 100 の温度範囲で起こる。非晶質グレードは、典型的には、融解ブレンド（melt blending）又は押出成形の前にポリマーペレット同士がスティッキングするのを防止するためにT_g（典型的には約60 ）未満で乾燥される。別の手段は、押出成形されている間に樹脂から水分を除去するために、真空孔付き二軸押出成形機を利用する。乾燥時間及び温度は、ホッパードライヤー又はオーブンによる乾燥中に、熱分解又はスティッキングするのを防ぐために制限されるほうがよい。加えて、感湿樹脂とともに押出成形される樹脂は、感湿共押出成形した（例えばPLA）樹脂への損傷を防ぐために更に乾燥される。ここでも、このことは押出成形中に達成することができるが、これは、ポリビニルアセテートのような低ガラス転移温度（T_g）ポリマーと液体可塑剤とを組み合わせた場合に特に有利である。

20

【0076】

場合によっては、混合後、PLA系フィルムを、非配向されたフィルムを得る方法によって形成することができる。いくつかの実施形態では、PLA系フィルム組成物をプレス機に送り、次に圧縮し固化して枚葉のPLAフィルムを形成する。他の実施形態では、PLA系フィルム組成物は、ダイを通して、好適な冷却温度に維持されたキャストイングロール上に押し出して、連続長のPLA系フィルムを形成することができる。

30

【0077】

配向されたPLA系フィルムが押出成形により形成される場合、条件は、ポリマー樹脂送達流を連続的及び安定的な方法で、適切に送達、融解、混合及びポンプ移送するように選択される。いくつかの実施形態では、別途のプロセスで（例えばブラベンダー、ミキサー、混練機、又は押出成形機を用いて）材料を予め化合することが有利であり得る。第2のプロセスで、化合され再ペレット化された材料を押し出して、フィルムを形成する。いずれの場合も、ポリビニルアセテートのような低ガラス転移温度（T_g）材料を添加する場合には、積極的な供給スロート（throat）冷却を利用して、供給スロートの詰まりを防止することが多い。当該技術分野において既知の適正なスクリュ設計により、種々の成分を確実に混合できる。液体材料は、例えば100 超まで予熱され、独立した質量流量計を備えていることが多いポンピングシステムを使用して能動供給ポートを通して導入され得る。このような液体材料は、最終混合ゾーン前、かつ真空乾燥ゾーン前でも導入されてもよい。押出成形温度は、本明細書に記載のPLA系フィルム組成物の融解温度（T_m）よりも大きくなるように選択される。押出成形温度は、典型的には融解温度よりも少なくとも20、30、40、又は50 高い。押出成形温度が低すぎると、押出成形安定性を得ることが難しい。押出成形温度が高すぎると、組成物が熱分解される場合がある。したが

40

50

って、最終溶解流温度は、温度範囲の下限における凍結、結晶化又は不当に高い圧力低下を避け、温度範囲の上限における分解を避ける範囲内で選択される。例えば、ポリ乳酸樹脂は、70 で8時間乾燥され、次いでポリビニルアセテートとともに90 以下まで積極的に冷却された押出成形機のスロートに送達され、その後、ゾーン温度又は溶融温度が好ましくは175 ~ 230 、より好ましくは185 ~ 205 の最終設定まで上昇する押出成形機へと送達される。

【0078】

押出成形機からの流れを追うと、溶解流は次いで望ましくない粒子及びゲルを除去するために濾過される。ポリエステルフィルム製造の当該技術分野において既知の主要及び二次フィルターが使用されてもよく、メッシュ寸法は1 ~ 30マイクロメートルの範囲である。先行技術が、フィルムの清浄さ及び表面特性に対し、このような濾過の重要性を示しているが、本発明におけるその意義は同様に、層均一性にも拡張される。多層共押出成形の場合、それぞれの溶解流は、ポリマー流量を連続的かつ均一に調節するため使用されるギアポンプなどにネック管を通して搬送される。均一な溶解流温度を確保するために、ギアポンプから多層フィードブロックへと溶解物を運搬するネック管の端部に、静的混合ユニットが配置され得る。全体の溶解流ができるだけ均一に加熱され、加工中の均一な流れ及び最小限の劣化の両方を確実にする。

【0079】

フィルムは、ダイから直接チルホイール(chill wheel)にキャストされるか又は吹き付けられ、その後急冷される。ダイオリフィスは、円形又は線状のスリットを有することができる。ダイ温度は典型的には、最終押出成形及びメルトトレイン(melt train)の温度とおよそ同じである。

【0080】

フィルムをロール上に直接キャストする場合、フィルムは、ニップ間にキャストしても、又は静電ピンニングにより補助された単一の急冷ホイールにキャストされてもよく、その詳細はポリエステルフィルム製造の技術分野において周知である。静電ピンニング装置のパラメータを設定する際には、注意を払うべきである。フィルムの押出成形方向に沿った周期的なキャストウェブ厚さの変動は、しばしば「ピンニングチャター(pinning chatter)」とも呼ばれ、最小限にされる。電流、電圧、ピンニングワイヤの太さ、並びにダイ及びキャストイングチルロールに対するピンニングワイヤの位置の調整は、全て影響があることが分かっており、当業者が状況に応じて選択する。フィルムが静電ピンニングを用いて急冷ロールにキャストされる場合、フィルムはウェブ全体にわたって均一な厚さになるようにキャストされても、又はダイリップ制御を使用して、ウェブ厚さのプロファイルを意図的に形成してもよい。こうしたプロファイルは、フィルム処理の終わりまでに均一性を改善できる。他の実施形態では、キャストされた厚さが均一であれば、フィルム処理が終わる時点で最良の均一性が得られる。処理機器の振動を制御することも、キャストフィルムの「チャター(chatter)」を減少させる上で重要である。

【0081】

フィルムの一方向の主表面は、反対側的主表面と異なる表面性状及び/又は異なる結晶化度及び/又は他の特性を有することができる。この違いは、片方の面ではホイール接触により、また他方の面では単に空気接触によるものであり得る。これは、一部の用途では望ましく、他の用途では望ましくない可能性がある。このような差を最小限にすることが所望される場合、ニップロールをキャストイングロールと組み合わせて使用し、急冷を促すか、又はそうしなければキャストフィルムの空気側となる面に平滑化を提供できる。表面ヘイズを最小限にするためには、キャストイングホイール及び任意選択のニップロールの両方に滑らかな仕上げが所望される。

【0082】

キャストイングロールは、艶消し表面などの構造化した表面を有することができる。更に、PLA系フィルムをエンボス加工して、配向前又は後に構造化した表面を付与することもできる。

10

20

30

40

50

【0083】

キャストリングホイール温度は、キャストリングロールの急冷中に生じる結晶化レベルにも強い影響を与える。ヘイズを低下させるために、通常、ホイールに結露を生じさせることなくこの急冷温度を最小限にすることが好ましい。したがって、周囲条件に応じて15 ~ 30 のキャストリングホイール温度が典型的には好ましい。

【0084】

非配向されたフィルムは、例えば既知の方法に従うバッチ又は連続伸張処理を用いて一軸又は二軸伸張されてよい(例えばL. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, 「Processing Technologies for Poly(lactic acid)」, Progress in Polymer Science 33 [2008] 820 ~ 852 参照)。伸張用途のための2つの主な面内方向は典型的には、連続供給伸張処理(continuously fed stretching process)のための流れ方向(MD)及び横方向(TD)と呼ばれる。流れ方向とは、押出成形から巻取りまでのフィルム移動方向である。バッチプロセスにおいて、これらの用語は、実際のキャストフィルムをこれらの基準に対応する方法で伸張するためにデバイス内で配向させることによって適用され得る。

【0085】

長手方向伸張のための連続プロセスは、例えば、いわゆる長さ方向配向機(length orienter)にて引張ローラによって行うことができる。フィルムは加熱され、最終的にはこれらのローラの角速度の比の増加によって伸張され、その後急冷される。横方向伸張は、テーターオープン(tenter oven)で行うことができる。テーターオープンは、フィルムをその縁部で把持した後、フィルムがMDに沿って進行し続けるにつれてTDにおけるその把持部間の距離を増大させる。所望であれば、種々の既知の「サイモ-ビアクス(simo-biax)」テンターを用いて、フィルムを同時に二軸配向することができる。

【0086】

温度は、材料の特性平均最長緩和時間(characteristic average longest relaxation time)に大きな影響を与えるため、所定の材料が弱い(非配向)フロー又は強い(配向)フローを受けるか否かを決定する主要な要因である。特性平均最長緩和時間の温度依存性は、周知のWLF式により定量化できる[J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1970 参照]。この式は、3つのパラメータ、 c_1 、 c_2 及び T_0 を含む。 T_0 は、ガラス転移温度(T_g)と関連付けられていることが多い。多くのポリマーに対する第1の推定値として適用可能である c_1 及び c_2 の近似「普遍」値を使用し、WLF式は、緩和時間と温度との大きな依存性を示す。例えば、比較値としてガラス転移温度(T_g)よりも5 高い温度での緩和時間を用いて、 T_g よりも10、15、及び20 高い温度での緩和時間はそれぞれ約20倍、250倍、及び2000倍短い。WLFパラメータのより高い精度は、経験的な曲線フィッティング法を使用することにより、得ることができる。したがって、第1の近似まで、特性時間に対する温度効果の最も重要な単一パラメータは T_g である。ウェブ温度と T_g との温度差が大きければ大きいほど、特性時間は小さくなり、それにより延伸フローは弱くなる。PLAブレンドのガラス転移温度(T_g)は、後述されるDSCを用いて測定できる。このように、伸張温度は典型的には、本明細書に記載のPLA系フィルム組成物の(例えば中間点)ガラス転移温度(T_g)よりも少なくとも1、5、10、20、30、40又は50 高い。伸張温度が低すぎる場合には、伸張が困難な場合があるが、伸張温度が高すぎる場合には、厚さ及び機械的強度の均一性が損なわれ得る。ポリマー粘弾性についての周知の温度/時間の原理を考慮して、延伸温度も処理の延伸速度に応じて調整される。典型的な延伸速度は、10 ~ 10,000 % / 秒であり得る。高温及び/又は低ひずみ速度では、ポリマーは分子がほとんど又は全く配向されない粘稠な液体のように延伸された場合に流動する傾向がある。低温及び/又は高ひずみ速度では、ポリマーは固体のように同様な分子配向を伴って弾性的に延伸する傾向がある。分子配向を達成するために、フィルムは所定の温度に対し

10

20

30

40

50

て十分に速く延伸されなければならない。所定の P L A ブレンド組成物の反応は、処理の延伸温度、延伸速度及び延伸倍率を調節することにより変更することができる。実質的な分子配向を誘導するために十分に短い時間かつ／又は十分に冷たい温度で行われる処理は、配向又は強力な延伸処理である。分子配向がほとんど又は全く生じないように十分に長い時間をかけて、かつ／又は十分に熱い温度で行われる処理は、非配向又は弱い処理である。強いフローを介した配向を実現するために、伸張温度は、一般に、ひずみ誘起結晶化の開始前の T g よりも 40 以下、より好ましくは 30 以下高い温度として選択される。更に、この議論は、結晶化前、特にひずみ誘起結晶化前の延伸処理に最も関連することが繰り返し述べられる。結晶化が生じた後、結晶の存在は、緩和時間を更に遅れさせ、さもなければ弱いフローを強いフローに変換することができる。したがって、長さ方向の配向に順次続くテンター内の温度は、典型的には、長さ方向の配向機内の温度よりも高くなるが、一軸テンター処理又は同時二軸処理における初期温度は、これらの中間となる。

【 0 0 8 7 】

P L A 及びポリビニルアセテート樹脂の両方並びに可塑剤の選択は、結果として得られるポリマーブレンドの緩和時間に影響する。結果として得られるガラス転移温度 (T g) 以外に、重量平均分子量も特に重要な因子である。所定の組成物について、特性時間は、分子量が絡み合い閾値よりも十分に大きいポリマーに対する分子量の関数として増加する (典型的には分子量の 3 ~ 3 . 5 乗) 傾向にある。 N a t u r e W o r k s , L L C , M i n n e t o n k a , M N から入手可能な I n g e o (商標) グレード 6 0 6 2 D 、 4 0 3 2 D 及び 4 0 6 0 は、このような絡み合った P L A ポリマーの例である。同様に、 W a c k e r から入手可能な V i n n a p a s (商標) グレード B 6 0 、 U H W F S 2 及び U H W F S 2 5 は、絡み合いポリビニルアセテートポリマーの例である。非絡み合いポリマーについては、特性時間は分子量のより弱い関数として増加する傾向にある。低分子量可塑剤は、ガラス転移温度 (T g) をずらすだけでなく、絡み合い密度を弱め、特性最長緩和時間を低減させる傾向がある。このように、脆性及び相分離などの有害な影響が現れない限り、このような低分子量材料の添加を使用してレオロジー性質を調整することもできる。

【 0 0 8 8 】

別の重要なパラメータは、延伸倍率によって特徴付けられる延伸処理の程度である。本明細書で使用する場合、延伸倍率とは、所定の方向における最終寸法対初期寸法の比を意味する。強力な延伸処理は、典型的には、十分な配向を達成する、例えば、ひずみ誘起結晶化の閾値を超え、それによって P L A 材料の高複屈折を得るように十分な持続時間 (即ち、十分に高い延伸倍率) を必要とする。これにより、延伸シーケンスの間の瞬間的なひずみ速度の集合であるひずみ速度履歴プロファイルが延伸処理を決定するために考慮される。延伸処理全体にわたる瞬間的なひずみ速度の蓄積により、最終延伸倍率が決定される。温度及びひずみ速度延伸プロファイル履歴は、ポリマーでひずみ誘起結晶化が開始した延伸倍率、所定の特性時間及びそのポリマーの過冷却の判断を手助けする。 P L A については、実験的証拠により、この開始時延伸倍率は、ひずみが高速である場合に 1 . 5 ~ 2 との間の制限を有することが示唆されている。低速のひずみでは、キャストイング中の結晶化が無視できる程度のフィルムに対して、 P L A の開始時延伸倍率は 3 超であり得る。配向の最終レベルは、最終延伸倍率対開始時延伸倍率の比と相関関係を持つことが多い。

【 0 0 8 9 】

キャストフィルムが核形成剤を含む場合、結果として得られる分子緩和の抑制を伴う結晶化が伸張前に存在している可能性がある。すると、どの伸張も強いフロー状況を呈し得る。結晶化度が高すぎなければ、配向されたフィルムは、場合によっては、ポリプロピレンの加工と同様にフィルムをその融点付近で延伸することによって更に形成することができる。

【 0 0 9 0 】

流れ方向及び／又は横方向の伸張は、単一の段階又は複数の段階で行うことができる。いくつかの実施形態では、 P L A 系フィルムは、フィルムの流れ方向 (M D) 、横方向 (T D) のいずれか、又は両方において、少なくとも 1 . 5 、 2 . 0 、 2 . 5 、 3 . 0 、 3 .

10

20

30

40

50

5又は4倍の延伸倍率で一軸延伸又は二軸延伸される。場合によっては、延伸される横方向は、より大きい程度まで、典型的には、8、7、6又は5倍以下である。これらの高い延伸倍率は、TD方向に沿って手で引き裂くことができるフィルムを製造するのに特に有用である。

【0091】

いくつかの実施形態では、PLA系フィルムは、横方向に一軸伸張される。本実施形態では、PLA系フィルムは流れ方向に少し延伸されてもよい。例えば、フィルムの流れ方向(MD)の延伸倍率は、典型的には、2.0、1.5、1.4又は1.3未満である。

【0092】

他の実施形態では、PLA系フィルムは、横方向及び流れ方向の両方で二軸伸張される。本実施形態では、PLA系フィルムは、フィルムの横方向(TD)及び流れ方向(MD)両方において少なくとも2.0、2.5、3.0、3.5又は4倍の延伸倍率で延伸される。

【0093】

時として、完成したフィルム上を測定した1つ以上の特性が流れ方向及び横方向において同一の値を有するようにフィルムを延伸することが望ましい。このようなフィルムは「バランスの取れた(balanced)」フィルムと呼ばれることが多い。流れ方向及び横方向のバランスは、二軸配向されたフィルム製造の技術分野において周知の技術を用いた処理条件を選択することによって達成することができる。典型的には、検討される処理パラメータとしては、流れ方向配向の予熱温度、伸張温度及び延伸倍率、テンター予熱温度、テンター伸張温度及びテンター延伸倍率、並びに、時としてテンターの伸張後ゾーンに関連するパラメータが挙げられる。他のパラメータも重要であり得る。典型的には、適切な条件の組み合わせに到達するように設計された実験が実行され、分析される。当業者は、このような各フィルムの構成及びそこに製造される予定の各フィルムラインの個別の評価を行う必要性を認識するであろう。

【0094】

フィルムは、フィルムの伸張温度より高くかつ結晶融点未満の温度で伸張後にヒートセットされてもよい。伸張後に、フィルムはヒートセット前、その間及び/又はその後にひずみが緩和されてもよい。このようなひずみ緩和は、例えば伸張処理においてフィルムを保持する把持要素の間隔が小さくなることによる延伸倍率の物理的低下である。この例は、テンターレールのいわゆる「トーイン(toe-in)」である。このようなひずみ緩和は、バッチ又は連続的操作のいずれかについて、本明細書で「トーイン」と総称できる。トーインは、一方向、例えばTDで、又はMD及びTDの両方で行なわれてもよい。同時二軸テンターは、連続フィルムの伸張処理においてこのような二方向トーインを行うことができる。フィルムは更に、フィルムロールへと巻き取られ、所望により所望の幅に細断してもよい。

【0095】

ヒートセットは、寸法安定性(温度及び湿度の双方に関して)及び層間接着などの他の特性を向上させるのにも有用であり得る。最終的に、巻取り前の急冷における張力条件も、収縮率などの物理的特性に影響を与え得る。トーイン(横方向延伸倍率の低下)を介して低下した巻取り張力及び低下したクロスウェブ張力は更に収縮率を低減できる。フィルムロールの巻取り後の熱処理及び再巻取りを用いて、寸法安定性及びロール形成を改善することもできる。したがって、寸法安定性の種々の特性(例えば高温時収縮率及び熱膨張の可逆係数)は、PLA及びポリビニルアセテートポリマーの選択に加えて、種々の処理条件によって影響される。このようなパラメータとしては、ヒートセット温度、ヒートセット持続時間、ウェブ冷却中などのヒートセット前、その間及びその後の程度及び配置の両方における横方向の寸法緩和(「トーイン」)、ウェブ張力、及びにロールへと巻取った後のヒート「ソーク」(又はアニーリング)が挙げられるが、これらに限定されない。再び、設計された実験は、当業者により行われ、所定の寸法安定性必要条件のセット、所定のフィルム組成、及び所定のフィルムラインについての最適な条件を決定できる。

【 0 0 9 6 】

最後に、種々の処理ゾーンにおける予熱、伸張、及びヒートセット中のフィルム温度は、ロール加熱（例えば長さ方向配向機内）及びオープンのゾーニング（例えばテンター内）によって制御することができることに留意したほうがよい。更に、クロスウェブ及びダウンスウェブ両方の加熱は、赤外線ヒータを使用した処理の任意の時点で更に制御できる。当業者は、赤外線加熱のゾーニング及び制御についての多くの選択肢を認識するであろう。また、赤外線による縁部加熱と、キャストウェブのクロスウェブ厚さプロファイルの変化とを組み合わせることができることも明らかである。

【 0 0 9 7 】

P L A系フィルム組成物の多層共押出成形は、当技術分野において既知の通り、正確で均一な安定した層を生成するための一般的な考慮を含む。一般に、均一で形の良い層をもたらす共押出成形は多層流動安定性を必要とする。このことは、一定の許容誤差内になるように種々の層の材料間の粘度及び弾性などのレオロジー性質を整合させるか又はバランスをとることによって達成される。要求される許容誤差又はバランスのレベルは、また、例えばフィードブロック、マルチプライヤー及び/又はダイにおいて、内部スキン層（例えば保護境界層「P B L」）及び種々の流路の壁付近の高せん断ゾーンに存在する最終スキン層のために選択される材料に依存する。低弾性の流動安定性については、高粘度材料と低粘度材料との典型的な比は、フィードブロック、マルチプライヤー及び/又はダイの典型的な処理条件では4 : 1以下、好ましくは2 : 1以下、最も好ましくは1 . 5 : 1以下である。P B L及びスキン層に低粘度材料を使用することにより、通常、流動安定性が向上する。

【 0 0 9 8 】

多層フィードブロックに入る全てのポリマーが、同じ又は非常に近い溶解温度であることが、多くの場合において好ましい。理想の溶解加工温度が一致しない2つのポリマーが共押出成形される場合、これは加工の妥協（process compromise）を必要とする。この点で有用であると発見された1つの技術は、従来の処理温度でより多くの感温樹脂のメルトトレインを開始し、その後、例えばフィードブロック又はダイへの材料層接触時のみ又はその直前で、メルトトレイン温度を他の共押出成形層に望ましい高温まで上昇させることである。温度制御はフィードブロック内、またダイリップでのキャストイングにつながるその後のフローにおいて重要である。

【 0 0 9 9 】

せん断速度は、粘度及び弾性などの他のレオロジー性質に影響を与えることが観察される。流動安定性は、時として、共押出成形したポリマーの粘度（又は他のレオロジー関数）対せん断速度曲線の相対的な形状を整合させることによって改善するようである。換言すれば、このような曲線間の最大不整合の最小化は、流動安定性のための適切な目標となり得る。したがって、このフローにおける様々な段階での温度差は、そのフローの途中でせん断速度又は他の流速差のバランスをとるのに役立つ。これにより、温度均一性がしばしば所望されるが、場合によっては、フィードブロックにおける意図的な温度勾配又はフィード流における約40℃までの温度差を用いて、クロスウェブ層の厚さの分布を狭めるか又は広げることができる。種々の外側（即ち「スキン」）層及び内側（即ち「コア」）層内へのフィード流も、フィードブロック平均温度とは異なる温度に設定できる。多くの場合、外側又はスキン層は、フィード流温度よりも40℃高い温度に設定され、これらの外側層における粘度又は弾性を低下させ、例えばコア層の縁部封止（edge encapsulation）を低減させることができる。時々、外側層温度は、約40℃まで低下し、それらとフロー流の残りの間のレオロジー整合を改善することができる。例えば、低粘度スキンの温度を低下させることによって、粘度整合を向上させ、流動安定性を向上させることができる。そうでないときは、弾性効果を整合させる必要がある。当業者にとっては、良好な共押出成形のための粘度及び他のレオロジー的整合は、減粘剤及び増粘剤の種々の組み合わせを用いて実現できることが明らかでもある。減粘剤としては、低分子量（例えばポリビニルアセテート）ポリマー及び可塑剤が挙げられ、増粘剤としては、充填剤及びいわゆる鎖延

10

20

30

40

50

長剤添加剤、例えば、BASFから入手可能なJoncryl（商標）を挙げることができる。ポリエステルのための他の鎖延長剤としては、無水物（例えば無水マレイン酸、無水フタル酸及びピロメリット酸二無水物）、エポキシド、及びイソシアネート官能化分子が挙げられるが、これらに限定されない。

【0100】

材料の配向／非配向反応を考慮して材料及び処理条件を選択することにより、種々の層の材料が延伸適合性を有するようにフィルムを構成することができる。即ち、多層を伸張させて、本明細書に記載のPLA系組成物の配向された層を有するフィルムを得ることができる。延伸の温度は、一般に、各層がそのガラス転移温度（ T_g ）を上回るように選択される。当技術分野で周知の時間／温度の原理を用いて、延伸速度も同様に設定される。また、各成分層のモノリシックフィルムの挙動を目安として用い、空隙（voiding）、亀裂及び破損を避けるように延伸倍率が設定される。このようにして、多層フィルムは、空隙、亀裂及び／又は破損なしに伸張できる。更に、温度及び速度は、フィルム層のPLA系組成物のための強い配向フローを生じるように選択される。延伸条件は、種々の層の異なる粘弾性特性を利用するために選択することもできる。

10

【0101】

1組の多層構造において、多層は、類似の延伸特性の、例えば、異なる添加剤を含み、可塑剤、ポリビニルアセテート含有量及びPLAの間の重量％組成の変化を補う、種々のPLA系組成物の層を含む。

【0102】

別の組の多層構造では、多層は、類似の配向温度及び延伸倍率を有する他の材料を含む。

20

【0103】

更に別の組の多層構造では、PLAブレンド層材料は配向されており、複屈折性であり、他の層の少なくとも一部は本質的に配向されていない状態である。即ち、この処理は、PLAブレンド材料のための強力な延伸処理及びこれら他の材料のための弱い延伸処理である。

【0104】

別の考察では、多層フィルム中の層の間の接着は、延伸によってしばしば悪影響を受け、伸張したフィルムはしばしば、それらが製造されたキャストウェブよりもはるかに層の剥離を非常に受けやすい。材料の選択、延伸倍率の最終レベル及び種々の層の最終的な厚さを含む加工条件は、フィルムの他の所望の特性との層間接着性を最適化して、バランスをとるように考慮することを必要とする。

30

【0105】

配向されたフィルム及びフィルム組成物は、実施例に記載の試験方法により測定される様々な特性を有することができる。

【0106】

一般に、強い流動変形を受けるポリマーの複屈折（即ち、誘電テンソルの2つ以上の主方向間の屈折率の差）は、延伸倍率とともに増加する傾向がある。典型的には、異方性屈折率の主方向は、2つの直交する面内方向及び厚さ方向である。場合によっては、2つの面内主方向は、例えば、フィルムの中心、又はこのような中心部分から切り取られたロールの中心における、2つの延伸方向MD及びTDによって近似することができる。いわゆる「ボウバック（bowback）」のような処理の不均一性及び不均一な温度場は、クロスウェブ位置の関数としてこれら主軸の回転を引き起こす可能性がある。（光軸の均一な方向性は、通常歩留まり及び性能向上に望ましい。このようなそりや回転を制限するプロセス、例えば張力制御又は機械的若しくは熱的方法による分離を使用できる）。このような状況下で、主値は測定された最高直交値及び最低直交値である。考察を簡単にするために、本発明の記述において、MD及びTDの面内屈折率は、面内主方向の屈折率にぴったりと近似すると仮定されている。本発明の一般的な場合においては、主方向に沿った主値は、複屈折の計算のための有効値である。

40

【0107】

50

本発明の配向されたフィルムに組み込まれた P L A ブレンドの場合、伸張により伸張方向に沿って屈折率を増加させ、非伸張方向においては屈曲率を低下させる傾向がある。配向されたとき、これらのポリマーブレンドは、複屈折、即ち、主屈折率の異方性の組由来の複屈折を示す。3つの複屈折は、これらの3つの主な屈折率、即ち、2つの面内方向間の面内複屈折、M D 面外複屈折（M D と厚さの屈折率の差として定義される）、及び T D 面外複屈折（T D と厚さの屈折率の差として定義される）由来であり得る。後者2つの複屈折の差が最初に生じることに留意されたい。屈折率の絶対レベルは、混合物間で変化することが多いため、複屈折はしばしば、比較のためのより有用な指標であり得る。厚さの屈折率は、典型的には配向後に最も低いため、面外複屈折は、相対的な配向全体のレベルを特徴付けるのに最も有用である（屈折率に対する主方向が M D 及び T D から離れるように回転する一般的な場合には、面外複屈折及び全複屈折（total birefringence）を計算するために主値、即ち、面内最大値及び面内最小値が使用される）。面外複屈折の総和は、ここでは「全複屈折」として定義され、全配向レベルの有用な指標でもある。I n g e o（商標）4 0 3 2 D のような低 D - ラクチド含有量の高分子樹脂を使用して製造された純粋な P L A の非常に高度に配向されたフィルムは、少なくとも 0 . 0 0 5、0 . 0 1 0、0 . 0 1 5、0 . 0 2 0、0 . 0 2 5、0 . 0 3 0、0 . 0 3 2 又はそれ以上の全複屈折を達成することができる。

【 0 1 0 8 】

機械的特性及び光学特性の両方が複屈折と相関することが多い。したがって、複屈折の制御は、複屈折の制御に対する第 1 の近似に変わることが多い（弾性係数は、異方性材料の高次テンソルであるため、このような特性は、発達した半結晶ネットワークの形態のような追加の考慮事項によっても影響される）。ひずみ誘起結晶化のため、所定の延伸処理の場合、この複屈折がより劇的に増加し始める特定の延伸倍率があり得る。結晶化の開始後、継続的な核形成の相対量の変化及び更なる延伸による成長のため、この勾配が再び変化し得る（例えば低下する）。本発明の P L A 系組成物では、非配向されたポリマーブレンドの典型的な屈折率は、6 3 2 . 8 n m で 1 . 4 5 ~ 1 . 4 7 である。本発明の配向されたフィルムは、典型的には、6 3 2 . 8 n m で少なくとも 0 . 0 0 5、より好ましくは少なくとも 0 . 0 1 の少なくとも 1 つの面外複屈折を示す。本発明の配向されたフィルムはまた、高い全複屈折を示す。全複屈折をフィルム中の全 P L A 含有量に対して調整すると（即ち、測定された全複屈折をブレンド中の P L A の重量分率で除して「有効」全複屈折を得る）、本発明のフィルムは、純 P L A の値に近い有効全複屈折を得ることができる。これは、可塑剤が P L A の結晶化動力学に及ぼすと予想される影響を考慮すると、驚くべき結果である。本発明のフィルムの有効全複屈折は、典型的には 0 . 0 1 5 以上である。二軸配向されたフィルムの場合、有効全複屈折は好ましくは、少なくとも 0 . 0 2 0、より好ましくは少なくとも 0 . 0 2 2、更により好ましくは 0 . 0 2 5 以上である。

【 0 1 0 9 】

フィルムが一軸伸張されるか、又は非対称に二軸伸張され、またフィルムが十分に薄い（例えば 1 5 ~ 7 5 ミクロンの厚さ）場合、フィルム又はフィルムを含む積層体は、主伸張方向に沿って手で引き裂くことができてもよい。こうした場合、フィルムは、きちんとした引き裂き開始及びこの軸に沿うかなり直線的な引き裂き伝播を示すことができる。加えて、フィルムは引き裂き開始に対して直交方向に抵抗を示し得る。

【 0 1 1 0 】

伸張条件は、熱収縮率に影響を及ぼす。フィルムが一軸配向される場合、収縮率は典型的には、3 % よりわずかに大きい率から 4 . 5 % をわずかに大きい率までの範囲である。しかしながら、本明細書に記載の二軸配向された P L A 系フィルムが、1 2 0 で 3 % 未満の 5 分間収縮率を示すことができる。いくつかの実施形態では、配向された P L A 系フィルムが、1 2 0 で 2 . 5 又は 2 % 未満の 5 分間収縮率を示す。

【 0 1 1 1 】

ポリビニルアセテートポリマーの分子量も、熱収縮率に影響し得る。いくつかの実施形態では、ポリビニルアセテートは、3 0 , 0 0 0 g / モル、4 0 , 0 0 0 g / モル又は 5 0

10

20

30

40

50

、0.00 g / モルを超える分子量を有する。

【0112】

本明細書に記載の配向されたフィルムは、透明であることができ、低いヘイズを有する。いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、低いヘイズは、高い結晶均一性、及び高分子量 P V A c を含む組成物中のより多くの微細な結晶中心の存在に関連し得る。ヘイズは、表面特徴 (surface features) 及びバルク特徴 (bulk features) の両方に関連し得る。いくつかの実施形態では、P L A ポリマー、ポリビニルアセテートなどの第 2 のポリマー及び可塑剤の混合物又は配向されたフィルムのヘイズは 1 ミクロンフィルムの厚さ当たり 0.30、0.35、0.20、0.15、0.10 % ヘイズ未満である。本発明の一軸配向されたフィルムの多くは、1 ミクロンフィルムの厚さ当たり 0.15 又は 0.10 % ヘイズ未満のヘイズを示す。本発明の二軸配向されたフィルムの多くは、1 ミクロンフィルムの厚さ当たり 0.050、0.045、0.040、0.035、0.030 又は 0.025 % ヘイズ未満の全体ヘイズを示す。いくつかの実施形態では、P L A ポリマー、ポリビニルアセテートなどの第 2 のポリマー及び可塑剤の混合物又は配向されたフィルムのヘイズは 0 よりも大きく、1 ミクロンフィルムの厚さ当たり少なくとも 0.005 又は 0.0010 % ヘイズであり得る。

10

【0113】

誘電緩和によって測定された誘電正接は、例えば、消費者が使用中に経験し得るように手で振ったときに音をたてるフィルムの高音のカサカサとした音を聞くことによって知覚される、伸張したフィルムの騒音 (noisiness) と相関すると分かっている。誘電正接は、可聴範囲 (例えば 20 ~ 20,000 Hz) 及びそれを超える周波数で定量化することができる。誘電正接が小さいほど、フィルムは所定の周波数で刺激されたときにうるさくなる (louder/noisier)。高音周波数のための 1 つの特に有用な目安は 1000 Hz であり、これは古典的なソプラノのハイ C (1046.5 Hz) に非常に近い。結晶化度が非常に低いキャストされた非配向された純 P L A フィルムは、1000 Hz で 0.0035 未満の誘電正接を有するが、配向された半結晶の純 P L A フィルムは一般に、1000 Hz で 0.003、0.025 又は 0.002 未満などのより低い誘電正接を有する。好ましい配向された半結晶性フィルムは、典型的には、1000 Hz で 0.005 超、0.007 超又は 0.010 超の誘電正接を有する。いくつかの好ましい配向された半結晶性フィルムは、典型的には、20 ~ 20,000 Hz の範囲の可聴スペクトルにわたって、0.005 超、0.007 超又は 0.010 超の誘電正接を有する。

20

30

【0114】

誘電正接は、ポリビニルアセテートの分子量が減少するにつれて増加するように見える。したがって、音の減衰は、分子量の増加とともに改善する表面粘着性、収縮率及び光学ヘイズなどの多くの他の特性とは対照的に、分子量の減少とともに改善する。一定の P L A 含有量で、ポリビニルアセテートの相対的な割合を増加させ、可塑剤の濃度を減少させることにより、音の減衰を更に向上させることができる。しかし、可塑剤の量は、他の考慮事項によりバランスをとらなければならない。例えば、少量、例えば少なくとも 1 重量%、好ましくは少なくとも 4 重量% がきれいな押出成形及び例えば二量体及び他のくずの蓄積が少ないキャストリングに役立つことが分かっている。したがって、これらの成分間の最適な組成バランスは、所望の特性の特定のバランスに応じて選択することができる。

40

【0115】

本明細書に記載の配向された P L A 系フィルムは、包装用フィルム又はテープバックングなどの様々な製品に使用することができる。

【0116】

一軸配向された P L A 系フィルムは、実施例に記載された試験方法によって測定され得るように、手による引き裂き性を示すことができる。いくつかの実施形態では、配向されたフィルムは、きれいに裂ける (延ばされたフィルムのぎざぎざしたこぶ又は伸張部分がフィルム縁部での引き裂き開始部位から 2 mm 以内の、フィルムの変形ゾーンとして定義される)。これらの特性は、包装用フィルム、テープバックング及び他の用途に特に有利で

50

あり得る。

【 0 1 1 7 】

二軸配向された P L A 系フィルムは、典型的には実施例に記載された試験方法によって測定され得る、引き裂き抵抗性である。いくつかの実施形態では、配向されたフィルムは、アンチスライバー (anti-slivering) 特性を有する引き裂き抵抗性として特徴付けることができ、これはフィルムが伸張されるか又は別様に変形されるが、縁部で破断を形成しないことを意味する。

【 0 1 1 8 】

配向されたフィルムは、A S T M D 8 8 2 - 1 0 に記載されている標準的な引張及び伸張試験を利用して評価することができる。

10

【 0 1 1 9 】

配向されたフィルムは、A S T M D 8 8 2 - 1 0 による標準引張試験を用いて評価することができる。フィルムの破断点引張強度は、典型的には (二軸配向されたフィルムでは流れ方向及び横方向の両方において) 少なくとも 5 0 、 1 0 0 又は 1 5 0 M P a であり、典型的には、フィルムを製造するために利用される P L A 及びポリビニルアセテートポリマーの引張強度未満である。いくつかの実施形態では、引張強度は、5 0 0 、 4 0 0 、 3 0 0 又は 2 0 0 M P a 以下である。(二軸配向されたフィルムでは流れ方向及び横方向の両方における) フィルムの破断点伸びは、典型的には少なくとも 2 0 、 2 5 又は 3 0 % である。いくつかの実施形態では、伸びは 2 5 0 又は 2 0 0 % 以下である。横方向の伸びは流れ方向の伸びよりも大きくてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、流れ方向の伸びは 2 5 ~ 1 0 0 % の範囲である一方、横方向の伸びは 1 5 0 ~ 2 5 0 % の範囲である。フィルムの引張弾性率は、典型的には少なくとも 5 0 0 、 1 0 0 0 、 1 5 0 0 又は 2 0 0 0 M P a である。いくつかの実施形態では、引張弾性率は 5 0 0 0 、 4 0 0 0 又は 3 0 0 0 M P a 以下である。流れ方向の引張弾性率は、横方向の引張弾性率よりも大きくてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、流れ方向の引張弾性率は 2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 M P a である一方、横方向の引張弾性率は少なくとも 1 0 0 0 M P a であるが 2 0 0 0 M P a 未満である。

20

【 0 1 2 0 】

いくつかの実施形態では、手で引き裂き可能な一軸配向されたフィルムは、1 0 ~ 5 0 M P a の範囲の流れ方向及び横方向の両方における破断点引張強度を有し、いくつかの実施形態では 4 5 、 4 0 、 3 5 、 3 0 又は 3 5 M P a 以下である。一軸配向されたフィルムの横方向の破断点伸びは、流れ方向の破断点伸びより小さくてもよい。いくつかの実施形態では、伸びは、横方向に 7 5 % 未満であり、流れ方向に 7 5 ~ 1 5 0 % の範囲である。横方向の引張弾性率は、典型的には、流れ方向の引張弾性率よりも高い。いくつかの実施形態では、横方向の引張弾性率は 2 5 0 0 ~ 5 0 0 0 M P a 又はそれ以上の範囲であり、流れ方向の引張弾性率は 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 M P a の範囲であってもよい。

30

【 0 1 2 1 】

(例えば、二軸) 配向されたフィルムは、2 つの T g を示すことができる。P L A 、ポリビニルアセテート及び可塑剤の混和性混合物と関連すると考えられる第 1 の T g 中間点は、本組成物、及びこのような組成物から調製されたキャストされた非配向されたフィルムと同じ範囲にある。したがって、第 1 の T g 中間点は、典型的には、少なくとも 4 0 、 4 1 又は 4 2 から 4 7 、 4 8 、 4 9 、 5 0 又は更には 5 5 、 6 0 又は 6 5 までの範囲である。第 2 の T g は、典型的には、0 、 1 、 2 、 3 、 4 又は 5 よりも高く、1 0 、 1 5 、 2 0 又は 2 5 までの範囲であり得る。配向されたフィルムは結晶化度を有すると分かった。結晶化度は、典型的には、少なくとも 5 、 1 0 、 1 5 、 2 0 、 2 5 又は 3 0 % から 4 5 又は 5 0 % までの範囲であった。P L A の重量 % 基準で結晶化度を調整すると (測定された結晶化度を P L A の重量分率で除する)、実施例フィルム 6 a ~ 1 0 a の結晶化度はそれぞれ 5 6 % 、 5 5 % 、 5 6 % 、 5 6 % 及び 5 7 % であると分かった。

40

【 0 1 2 2 】

本明細書に記載の配向された P L A 系フィルムは、(例えば、感圧) 物品のバックング及

50

び／又はカバーフィルムとしての使用に適している。したがって、他の実施形態では、本明細書に記載の配向されたP L A系フィルムと、配向されたP L A系フィルムの主（平坦な）表面に近接して配置された接着剤（例えば層）とを含む物品が記述される。接着剤は、配向されたP L A系フィルムに直接適用されてもよく、又はプライマーが配向されたP L A系フィルムと接着剤との間に配置されてもよい。物品は個別の枚葉の形態であっても、又は（例えば、連続している）ロール品の形態であってもよい。

【0123】

P L A系フィルムは、隣接する感圧接着剤層とより良好に接着させるために、通常の表面処理に供してもよい。表面処理としては、例えば、オゾンへの曝露、火炎への曝露、高圧電撃曝露、電離放射線処理、及び他の化学的又は物理的な酸化処理が挙げられる。化学的
10
表面処理としてはプライマーが挙げられる。好適なプライマーの例としては、塩素化ポリオレフィン、ポリアミド、米国特許第5,677,376号、同第5,623,010号に開示されている変性ポリマー、並びに国際公開第98/15601号及び国際公開第99/03907号に開示されているもの、並びに他の変性アクリルポリマーが挙げられる。一実施形態では、プライマーは、3M Companyから「3M（商標）Primer 94」として入手可能な、アクリレートポリマー、塩素化ポリオレフィン及びエポキシ樹脂を含む、有機溶媒系プライマーである。

【0124】

天然又は合成のゴム系感圧接着剤、アクリル感圧接着剤、ビニルアルキルエーテル感圧接着剤、シリコーン感圧接着剤、ポリエステル感圧接着剤、ポリアミド感圧接着剤、ポリ
20
-オレフィン、ポリウレタン感圧接着剤、及びスチレンブロックコポリマー系感圧接着剤などの様々な（例えば感圧）接着剤を、P L A系フィルムに適用することができる。感圧接着剤は一般に、室温（25℃）で動的粘弾性測定により測定することができる、1 Hzの周波数での 3×10^6 ダイン/cm未満の貯蔵弾性率（ E' ）を有する。

【0125】

ある実施形態では、感圧接着剤は、天然ゴム系である場合があり、これは、天然ゴムエラストマーが、接着剤のエラストマー成分の少なくとも約20重量%を、構成することを意味する（充填剤、粘着付与剤などを全く含まない）。更なる実施形態では、天然ゴムエラストマーは、接着剤のエラストマー成分の少なくとも約50重量%、又は少なくとも約80重量%を構成する。いくつかの実施形態では、天然ゴムエラストマーは、1つ以上のブ
30
ロックコポリマー熱可塑性エラストマー（例えば、Kraton Polymers（Houston, TX）から商品名KRATONで入手可能な一般的種類）と混合され得る。特定の実施形態では、天然ゴムエラストマーは、少なくとも1つの粘着付与樹脂とともに、天然ゴムエラストマーと組み合わせ、スチレン-イソプレンラジカルブロックコポリマーと混合してもよい。この種類の接着剤組成物は、米国特許公開第2003/0215628号（Mara）において更に詳細に開示されており、参照により組み込まれる。

【0126】

感圧接着剤は、有機溶媒系、水性エマルジョン、（例えば米国特許第6,294,249号に記載されているものなどの）ホットメルト、感熱性、並びに化学線（例えば電子ビーム、紫外線）硬化性感圧接着剤であってもよい。感熱接着剤は、感圧接着剤について先に
40
記載したのと同じ分類のものから調製することができる。しかし、それらの成分及び濃度は、接着剤が感圧性ではなく感熱性であるか、又はこれらの組み合わせになるように選択される。

【0127】

いくつかの実施形態では、この接着剤層は、再配置可能な接着剤層である。用語「再配置可能」とは、少なくとも初期において、接着能を実質的に損なわずに、基材に繰り返し接着し、取り外すことが可能であることを指す。再配置可能な接着剤は通常、少なくとも初期において、従来の強力な粘着性のP S Aの剥離強度よりも低い、基材表面に対する剥離強度を有する。好適な再配置可能な接着剤としては、両方ともMinnesota Mining and Manufacturing Company（St. Paul, Mi
50

Minnesota, USA) により製造された CONTROLTAC Plus Film ブランド及び SCOTCHLITE Plus Sheeting ブランドで使用する接着剤の種類が挙げられる。

【0128】

接着剤層は、構造化した接着剤層、又は少なくとも1つの微細構造化した表面を有する接着剤層も有し得る。このような構造化した接着剤層を含むフィルム物品を、基材表面に適用すると、チャンネル又は同様構造のネットワークがフィルム物品と基材表面との間に存在する。このようなチャンネル又は同様構造の存在により、接着剤層を通して水平方向に空気が通り抜けることができ、これにより、適用中のフィルム物品及び表面基材の下から空気を抜くことができる。

10

【0129】

トポロジ的構造化した接着剤はまた、再配置可能な接着剤を提供するのにも使用され得る。例えば、比較的大規模な接着剤エンボス加工によって、感圧接着剤/基材接触面積が永続的に低減することにより、感圧接着剤の接着強度も低減することが記載されている。様々なトポロジとしては、凹面及び凸面のV字溝、ダイヤモンド、カップ、半球、コーン、噴火口形、及びその他の3次元形状で、接着剤層の底表面よりも有意に小さな上表面を有するものが挙げられる。一般に、これらのトポロジは、平滑な表面の接着剤層に比べ、より低い剥離接着値を有する、接着シート、フィルム及びテープを提供する。多くの場合において、このトポロジ的構造化した表面の接着剤はまた、接触時間の増加に伴う接着の構築が遅いことも示されている。

20

【0130】

微細構造化した接着表面を有する接着剤層には、接着表面の機能部分全体にわたって均一に分布し、かつ接着表面から外向きに突出した、接着剤又は複合接着剤「ペグ」が含まれ得る。このような接着剤層を備えたフィルム物品は、基材表面上に配置したときに、再配置可能なシート材料を提供する(米国特許第5,296,277号を参照)。このような接着剤層は、保管及び加工中に接着剤ペグを保護するため、一致した微細構造化した剥離ライナーも必要とする。微細構造化した接着表面の形成は、例えば、対応する微細エンボス型付模様(micro-embossed pattern)の剥離ライナー上に接着剤をコーティングすることによって、又は、国際公開第98/29516号に記載されている通り、対応する微細エンボス型付模様の剥離ライナーに対して、接着剤(例えばPSA)を押し付けることによって、達成することもできる。

30

【0131】

望ましい場合、接着層は、複数の接着剤サブ層を含んでもよく、組み合わせた接着層アセンブリを得ることができる。例えば、接着層は、連続的又は不連続なPSAの被覆層又は再配置可能な接着剤とともに、ホットメルト接着剤のサブ層を含み得る。

【0132】

アクリル感圧接着剤は、溶液重合、塊状重合、又は乳化重合などのフリーラジカル重合技術によって製造することができる。アクリルポリマーは、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、又はグラフトポリマーなどの任意の種類のものであってよい。重合は、一般に使用される重合開始剤及び連鎖移動剤のいずれを用いてもよい。

40

【0133】

アクリル感圧接着剤は、1~14個の炭素原子、好ましくは平均4~12個の炭素原子を含有する(例えば非第三級)アルコールから得られる、1つ以上の(メタ)アクリレートエステルモノマーである重合単位を含む。モノマーの例としては、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール; 3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘブタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘブタノ

50

ール、1 - ドデカノール、1 - トリデカノール、1 - テトラデカノールなどの非第三級アルコールと、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかとのエステルが挙げられる。

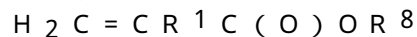
【0134】

アクリル感圧接着剤は、1つ以上の低T_g（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を含み、即ち、反応してホモポリマーを形成したときの（メタ）アクリレートモノマーは、0

以下のT_gを有する。いくつかの実施形態では、低T_gモノマーは、-5 以下、又は-10 以下のT_gを有する。これらのホモポリマーのT_gは、多くの場合、-80 以上、-70 以上、-60 以上又は-50 以上である。

【0135】

低T_gモノマーは、次の式



[式中、R¹はH又はメチルであり、R⁸は1～22個の炭素を有するアルキル、又は2～20個の炭素及び酸素若しくは硫黄から選択される1～6個のヘテロ原子を有するヘテロアルキルである。]を有し得る。アルキル基又はヘテロアルキル基は、直鎖、分枝、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。

【0136】

例示的な低T_gモノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t - ブチルアクリレート、n - ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - メチルブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、4 - メチル - 2 - ペンチルアクリレート、n - オクチルアクリレート、2 - オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソトリデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、及びドデシルアクリレートが挙げられる。

【0137】

低T_gヘテロアルキルアクリレートモノマーとしては、2 - メトキシエチルアクリレート及び2 - エトキシエチルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0138】

典型的な実施形態では、アクリル感圧接着剤は、6～20個の炭素原子を含む、アルキル基を有する、少なくとも1つの低T_gモノマーである重合単位を含む。いくつかの実施形態では、低T_gモノマーは、7個又は8個の炭素原子を含む、アルキル基を有する。例示的なモノマーとしては、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、n - オクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、及び、2 - オクチル（メタ）アクリレートなどの、（メタ）アクリル酸と再生可能資源から誘導されたアルコールとのエステルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0139】

アクリル感圧接着剤は、典型的には、重合単位の総重量（即ち、無機充填剤又は他の添加剤を除く）に基づいて、少なくとも50、55、60、65、70、75、80、85、90重量%以上の、0 未満のT_gを有する単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を含む。

【0140】

アクリル感圧接着剤は、少なくとも1つの高T_gモノマーを更に含んでもよく、即ち、（メタ）アクリレートモノマーは反応してホモポリマーを形成する場合に0 より高いT_gを有する。高T_gモノマーは、より典型的には、5 、10 、15 、20 、25 、30 、35 、又は40 より高いT_gを有する。高T_g単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば、t - ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s - ブチルメタクリレート、t - ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イ

10

20

30

40

50

ソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、ベンジルメタクリレート、3, 3, 5トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、N - オクチルアクリルアミド及びプロピルメタクリレート又は組み合わせが挙げられる。

【0141】

アクリル感圧接着剤は、極性モノマーの重合単位を更に含んでもよい。代表的な極性モノマーとしては、例えば、酸官能性モノマー（例えばアクリル酸、メタクリル酸）、ヒドロキシル官能性（メタ）アクリレート）モノマー、窒素含有モノマー（例えばアクリルアミド）、及びそれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、アクリル感圧接着剤は、少なくとも0.5、1、2又は3重量%、かつ典型的には10重量%以下の、アクリルアミドなどの極性モノマー及び/又は（メタ）アクリル酸などの酸官能性モノマーの重合単位を含む。

10

【0142】

感圧接着剤は、必要に応じて1種以上の好適な添加剤を更に含んでもよい。添加剤の例は、架橋剤（例えば多官能性（メタ）アクリレート架橋剤（例えばTMPTA）、エポキシ架橋剤、イソシアネート架橋剤、メラミン架橋剤、アジリジン架橋剤など）、粘着付与剤（例えば、フェノール変性テルペン並びにロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステルなどのロジンエステル、並びにC5及びC9炭化水素粘着付与剤）、増粘剤、可塑剤、充填剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、静電気防止剤、界面活性剤、均染剤、着色剤、難燃剤、及びシランカップリング剤である。

20

【0143】

（例えば、感圧）接着剤層は、様々な一般的なコーティング方法、（例えばグラビア）ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、（例えばロータリ又はスリット）ダイコーティング、（例えばホットメルト）押出コーティング、及び印刷によって、フィルム上に配置することができる。接着剤は、本明細書に記載のPLAフィルムに直接適用してもよく、又は剥離ライナーを使用して転写コーティングしてもよい。剥離ライナーを使用する場合は、接着剤は、ライナー上にコーティングしてフィルムに積層するか、又は、フィルム上にコーティングしてその後接着剤層に剥離ライナーが適用される。接着剤層は、連続層として、又はパターン化不連続層として、適用することができる。接着剤層は、典型的には、約5～50µmの厚さを有する。

30

【0144】

一実施形態では、剥離ライナーは、典型的には、オルガノシリコン化合物、フルオロポリマー、ポリウレタン及びポリオレフィンなどの低表面エネルギー化合物でコーティング又は変性された、紙又はフィルムを含む。この剥離ライナーはまた、接着剤をはじく化合物を添加したか、又は添加していない、ポリエチレン、ポリプロピレン、PVC、ポリエステルから製造されたポリマーシートであり得る。上述のように、剥離ライナーは、接着剤層に対して構造を付与するための、微細構造化した又は微細エンボス型付模様を有し得る。

【0145】

いくつかの実施形態では、シート、ロール又はテープ物品は、シート又はテープがロールになったときに、感圧接着剤の最外の（露出）表面が低接着性バックサイズに接触するように、PLAバックングの第1の主面上に設けられた低接着性バックサイズを備える。

40

【0146】

様々な低接着性バックサイズ組成物、例えばシリコン、ポリエチレン、ポリカルバメート、ポリアクリルなどが当該技術分野で記載されている。

【0147】

低接着性バックサイズの組成物（例えば、感圧接着剤の組成物と組み合わせられる）は、適切なレベルの剥離をもたらすように選択される。いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、ちょうど米国特許公開第2014/0138025号に記載されているよう

50

にその上に配設された塗料を定着させる能力を、高めることもできる。

【 0 1 4 8 】

低接着性バックサイズに含むために好適であり得る、例示的な材料の一般的な分類としては、例えば、(メタ)アクリルポリマー、ウレタンポリマー、ビニルエステルポリマー、ビニルカルバメートポリマー、フッ素含有ポリマー、シリコン含有ポリマー、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 1 4 9 】

いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、有機溶媒系溶液又は水性エマルジョンである。

【 0 1 5 0 】

いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、アクリル接着剤と同じ(メタ)アクリレートモノマーから調製され得るアクリル組成物を含み得る。しかし、低接着性バックサイズ組成物は、典型的には、低濃度の、オクタデシルアクリレートなどの低T_gモノマーと、高濃度の、アクリル酸などの高T_gモノマーとを含む。いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、オクタデシルアクリレートなどの低T_gモノマーの重合単位を40、45又は50重量%～約60重量%の範囲で含む。本明細書に記載の低接着性バックサイズに関する重量%は、別段の記載がない限り、有機溶媒又は水性溶媒を全く含まない総固形分に対してである。

【 0 1 5 1 】

このような組成物は、米国特許第3,011,988号(Luedkeら)に更に詳述されており、参照により組み込まれる。

【 0 1 5 2 】

いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、例えば、結晶性ポリマーセグメントを生じる大量のモノマー単位を含む組成物において、識別可能な結晶融点(T_m)を含む場合がある。このようなT_mは、T_gの代わりに、又はこれと一緒に存在し得る。いくつかの実施形態では、T_m(存在する場合)は、例えば、20～60の範囲であり得る。

【 0 1 5 3 】

いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、少なくともいくつかの(メタ)アクリル酸基を含み得る。いくつかの実施形態では、(メタ)アクリル酸基の濃度は、2、3、4又は5重量%から10、15又は20重量%の範囲である。

【 0 1 5 4 】

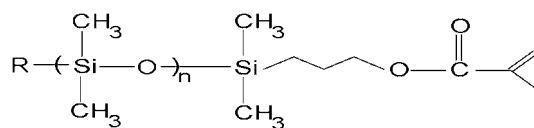
いくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、シリコン含有材料を含み得る。様々な実施形態では、このような材料は、非シリコン(例えば、(メタ)アクリレート)側鎖を有するシリコン主鎖、シリコン側鎖を有する非シリコン(例えば、(メタ)アクリレート)主鎖、シリコン単位及び非シリコン(例えば、(メタ)アクリレート)単位を含むコポリマー主鎖などを含み得る。シリコンポリ尿素材料、シリコンポリ尿素ポリウレタン材料、シリコンポリオキサミド材料、シロキサンイニフータ誘導組成物などがまた好適であり得る。

【 0 1 5 5 】

ある実施形態では、低接着性バックサイズのシリコン含有材料は、式I

【 0 1 5 6 】

【化6】



$n=100\sim 300$ 、[式中、Rは、H又はアルキル基である。]

式I

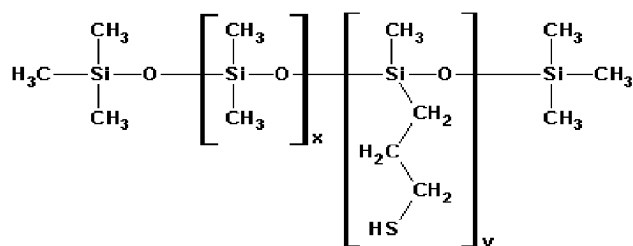
【 0 1 5 7 】

ある実施形態では、低接着性バックサイズのシリコン含有材料は、式IIa、IIb、

若しくは I I c

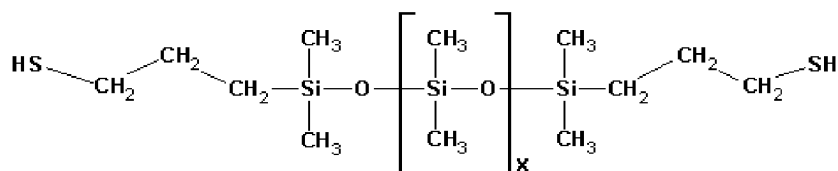
【 0 1 5 8 】

【 化 7 】



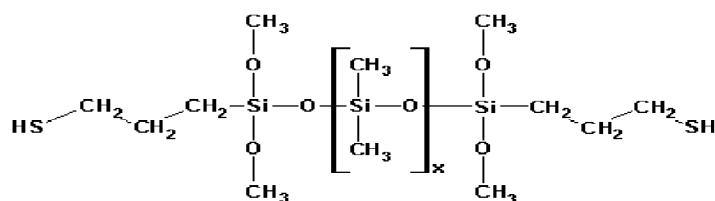
$x=20\sim 1000$ 及び $y=1\sim 10$

式 IIa



$x=20\sim 1000$

式 IIb



$x=20\sim 1000$

式 IIc

の一般式を有する、メルカプト官能性シリコンマクロマー、又はこれらの組み合わせの反応生成物を含む。

【 0 1 5 9 】

メルカプト官能性シリコンマクロマー、及びこのようなマクロマーを使用する低接着性バックサイズ組成物の製造の更なる詳細は、米国特許第 5, 032, 460 号 (Kantner ら) に見出すことができ、本明細書に参照により組み込まれる。

【 0 1 6 0 】

様々な実施形態では、上記のシリコンマクロマーのいずれかが、メタ (アクリル) モノマー、及び / 又は任意の他のビニルモノマーと組み合わせて使用され得る。このようなモノマーは、例えば、上記のガラス転移温度の範囲のいずれかを達成するために使用され得る。いくつかの実施形態では、(例えば式 IIa の) シリコンマクロマーは、全反応物の約 15 ~ 35 重量%で使用され得、反応物の残部は、少なくとも 1 つの高 T_g (メタ) アクリルモノマー、少なくとも 1 つの低 T_g (メタ) アクリルモノマー、及び少なくとも 1 つの (メタ) アクリル酸モノマーを含む。特定の実施形態では、低 T_g モノマーはメチルアクリレートであり、高 T_g モノマーはメチルメタクリレートであり、(メタ) アクリル酸モノマーはメタクリル酸である。更なる実施形態では、このような組成物において、(例えば式 IIa の) シリコンマクロマーは、約 20 ~ 30 重量%で使用される。

【 0 1 6 1 】

シリコンマクロマーを含むいくつかの実施形態では、低接着性バックサイズは、2、3、4 又は 5 重量%から 10、15 又は 20 重量%の範囲の (メタ) アクリル酸基を含む。

【 0 1 6 2 】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、感圧接着剤及び低接着性バックサイズ（存在する場合）の成分は、表面への良好な接着をもたらすように選択されるが、（例えば目に見える）残留物を残すことなく中程度の力で除去可能でもある。

【 0 1 6 3 】

他の実施形態では、本明細書に記載の配向されたフィルムは、接着剤層のない前述の低接着性バックサイズを含む。したがって、他の実施形態では、本明細書に記載の配向された P L A 系フィルムと、配向された P L A 系フィルムの主（平坦な）表面に近接して配置された低接着性バックサイズとを含む、物品が記述される。低接着性バックサイズは、配向された P L A 系フィルムに直接適用されてもよく、又はプライマーが配向された P L A 系フィルムと接着剤との間に配置されてもよい。（例えば、感圧）接着剤が存在する場合、フィルム又は物品の反対側の主表面上に低接着性バックサイズが存在する。物品は個別の枚葉の形態であっても、又は（例えば、連続している）ロール品の形態であってもよい。

10

【 0 1 6 4 】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の配向されたフィルムは、第 2 の層上に配置されるか、又は第 2 の層に（例えば、接着剤を用いて）付着され得る。第 2 の層は、接着剤と配向された P L A 系フィルムとの間に配置されたバックキングであってもよく、かつ／又は第 2 の層は、配向された P L A 系フィルムの反対側の主表面上に配置された透明カバーフィルムであってもよい。物品が第 2 のバックキングを備える場合、（例えば感圧）接着剤は、バックキングの主表面に近接して配置されてもよい。また、物品が第 2 のカバーフィルムを備える場合、低接着性バックサイズは、第 2 のカバーフィルムに近接して配置されてもよい。

20

【 0 1 6 5 】

バックキングは、様々な可撓性及び非可撓性（例えば予備成形されたウェブ）の基材を含むことができ、それには、ポリマーフィルム、金属箔、発泡体、紙、及びこれらの組み合わせ（例えば、金属化ポリマーフィルム）が挙げられるが、これらに限定されない。ポリマーフィルムとしては、例えば、ポリオレフィン、例えば、ポリプロピレン（例えば二軸配向された）、ポリエチレン（例えば高密度又は低密度）、ポリビニルクロライド、ポリウレタン、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、ポリメチル（メタ）アクリレート（P M M A）、ポリビニルブチラール、ポリイミド、ポリアミド、フルオロポリマー、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、エチルセルロース、及びポリ乳酸（P L A）などのバイオ系材料が挙げられる。

30

【 0 1 6 6 】

別の実施形態では、配向されたフィルム又はバックキングは、金属又は金属酸化物層を更に備えることができる。金属の例としては、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、パラジウム、亜鉛、スズ、ニッケル、銀、銅、金、インジウム、ステンレス鋼、クロム、チタンなどが挙げられる。金属酸化物層に用いられる金属酸化物の例としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化カルシウム、酸化カドミウム、酸化銀、酸化金、酸化クロム、酸化ケイ素、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化白金、酸化パラジウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化バリウムなどが挙げられる。これらの金属及び金属酸化物は、単独で、又は 2 つ以上の組み合わせでを使用することができる。これらの金属及び／又は金属酸化物の層は、真空蒸着、イオンプレATING、スパッタリング、及び C V D（C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n）などの公知の方法により形成することができる。金属及び／又は金属酸化物層の厚さは、典型的には、5 n m から、1 0 0 又は 2 5 0 n m 以下の範囲である。

40

【 0 1 6 7 】

バックキングの厚さは、典型的には、少なくとも 1 0、1 5、2 0 又は 2 5 ミクロン（1 ミル）、かつ典型的には 5 0 0 ミクロン（2 0 ミル）以下の厚さである。いくつかの実施形態では、バックキングの厚さは、4 0 0、3 0 0、2 0 0 又は 1 0 0 ミクロン以下である。第 1 のフィルム層及び第 2 の（例えばフィルム）層の厚さは、バックキングと同じであって

50

もよい。しかし、第1及び/又は第2の(例えばフィルム)層は、特にバックングと組み合わせて用いる場合、10ミクロン未満でよい。いくつかの実施形態では、第1及び/又は第2のフィルム層は、典型的には少なくとも250nm、500nm、750nm、又は1ミクロンである。バックング及び全体としてのフィルムは、典型的には巻取り品(roll-good)の形態であるが、個別の枚葉の形態であってもよい。

【0168】

いくつかの実施形態では、第2の層(例えばバックング又はカバーフィルム)は、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリ(メタ)アクリルポリマー、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー)樹脂などの熱可塑性ポリマーフィルムである。いくつかの実施形態では、バックング、カバーフィルム又はフィルム全体は透明であり、可視光透過率が少なくとも90パーセント(%)である。

【0169】

いくつかの実施形態では、バックング、カバーフィルム又は全体のフィルムは適合している。「適合」とは、フィルムを湾曲部若しくは突起の周りに引き延ばせるよう、又はフィルムを破損若しくは剥離することなく凹みに押し入れられるように、基材表面上の湾曲部、凹み又は突起に適応可能であるように、フィルム又はフィルム層が十分に柔軟かつ可撓性であることを意味する。また、適用後にフィルムが基材表面から剥離又は遊離(ポップアップと呼ばれる)しないことが望ましい。

【0170】

好適で適合している第2のフィルム層としては、例えば、ポリビニルクロライド(PVC)、可塑化ポリビニルクロライド、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、フルオロポリマーなどが挙げられる。例えば、熱可塑性ポリウレタン及びセルロースエステルを含め、他のポリマーブレンドも場合により好適である。

【0171】

いくつかの実施形態では、フィルムは、テープを、テープの湾曲部分の引き延ばされた領域の引き裂きなしに略平坦な平面にある(例えば曲率半径7.5cmの)連続的な湾曲形状に湾曲させることができることを意味する、「横方向に湾曲可能」となるように十分に適合している。横方向に湾曲可能なテープの例が、米国特許公開第2014/0138025号の図15に示されている。

【0172】

実施例で使用される用語の定義

フィルムは、「x」方向とも称される流れ方向(MD)に沿ってキャストされ、巻き取られた。フィルムは、MDに沿って流れ方向延伸倍率(MDDR)まで伸張され、かつ/又は「y」方向とも称される横方向(TD)に沿って横方向延伸倍率(TDDR)まで伸張される。厚さ方向は「z」方向とも称される。これらの方向は、伸張の、及び伸張された部分の中央からとったサンプルの特性(屈折率など)のためのおよその主方向である。したがって、これらの方向はサンプルのデカルト座標系も定義する。

【0173】

試験方法

材料及びフィルムのガラス転移温度は示差走査熱量計(DSC)を用いて測定された。材料を秤量し、TA InstrumentsのアルミニウムDSCサンプルパンに載せることにより、試料を分析のために準備した。試料は、標準モード(10/分で-90~180)で加熱-冷却-加熱法を用いて、TA Instruments Q2000(SN#130)示差走査熱量計(TA Instruments, New Castle, DE, USA)を用いて分析した。上限温度範囲は、予め形成された結晶構造を溶解するように選択される。データ収集後、Universal Analysis Software Packageを使用して熱転移を評価した。観察した全てのガラス転移(Tg)、吸熱ピーク又は発熱ピークを評価した。ガラス転移温度は、標準熱流量(HF)曲線における階段状変化を用いて評価した。転移の開始温度、中間温度(半値)、及び終了温度

10

20

30

40

50

、並びにガラス転移で観察された熱容量の変化を記録した。1つの値しか言及されていない場合、これはガラス転移の中間点（半値）の値である。キャストされ配向されたフィルムの場合、第1の加熱サイクルの中間点（半値）値が報告された。PLA及びPVAcポリマーの場合、第2の加熱サイクルの中間点（半値）値が報告された。一般に、第1の加熱サイクルを使用して、フィルム及びフィルムを製造したプロセスの影響を受けたその特性を分析する一方、第2の加熱サイクルを使用して、樹脂及び樹脂混合物の特性を分析し、既存のフィルムからこれらの特性を識別した。どのピーク遷移も評価し、ピーク面積値及び/又はピークの最低温度/最高温度を測定した。ピーク積分結果をサンプル重量に対して正規化し、J/gで報告した。フィルムの初期結晶化度は、これらのピーク積分を理論的融解熱、即ち93.1 J/gでスケールリングすることによって評価した(Poly lactic Acid Technology, D. E. Henton et al, 2005, pps. 527~578 参照)。

10

【0174】

3つの主方向における屈折率は、Metricon Prism Coupler (Metricon, Piscataway, NJ, USA)を用いて測定した。別段の記載がない限り、測定は632.8 nmで行った。場合によっては、それぞれ404 nm、532 nm及び632.8 nmで3つの異なるレーザを使用して屈折率測定を行った。これらの特定の場合には、図3に示すように、波長に対する屈折率分散曲線は、これらのデータを、例えばF. A. Jenkins and H. E. White, Fundamentals of Optics, 4th ed., McGraw-Hill, Inc. (1981)に記載されるコーシーの式にフィッティングすることにより推定した。これらの特定の場合については、直接推定値は、典型的には標準的なアッペ屈折計(例えばAtago Company Ltd., Tokyo, Japanから入手したNAR-1T SOLID)が計測した屈折率である、589 nmで測定されるであろう屈折率から作成された。分散曲線は、厚さ方向において632.8 nm値から589 nm値まで0.0015~0.0020の屈折率の増加を示唆している。特定のサンプルについて分散曲線が得られなければ、所定のサンプルの632.8 nmでの測定値に0.0015の低い方の補正値を加算して、表に報告された値を得た。

20

【0175】

パーセント(%)透過率、ヘイズ及び透明度は、Hazegard Plus-TM (BYK Gardner, Silver Spring, MD, USA)で測定した。

30

【0176】

フィルム収縮率の測定は、一般に、ここに記載されているような変更を加えてASTM D1204に従って行なった。フィルム上の対向する測定線の対の印をフィルム上の各方向につけた。それらの間隔を加熱前及び加熱後に測定して間隔の変化を測定した。収縮率は、長さの負の変化を初期間隔で除した(またパーセンテージで表した)ものとして計算した。サンプルの初期の長さは、線の間隔を測定するために使用した試験及び機器に応じて、2~20 cmの範囲であった。例えば、光学式ゲージを使用して、線の間隔を非常に正確に測定した。フィルムは、概ね、両方の面内方向(MD及びTD)において拘束されていなかった。試験されるフィルムにコーンスターチをまぶし、フィルムが試験装置にスティッキングするのを防止し、アルミニウムパンに置いた。フィルム試料を入れたパンを120 で5分間予熱したバッチ式オーブン(batch oven)に置き、取り除いて冷却した後、フィルム試料を測定した。一般に、報告された収縮率の測定値は、二軸延伸フィルムについてはMD値及びTD値の両方を平均した3つの試料の平均であり、一軸延伸フィルムについてはMD及びTDで独立して示した。

40

【0177】

誘電特性及び導電率の測定は、Novocontrol Technologies (Montabaur, Germany)のAlpha-A High Temperature Broadband Dielectric Spectrometerモジュール式測定システムを用いて行なった。試験は、試験用物質を含む3層サンドイッチを作成した直

50

径40mmの金めっき平行板を利用した試料セルBDS 1200を用いて実施した。間隔dの平行板電極間に各試料を準備した。ここで、dはmmでの試験用物質の厚さであった。複素誘電率（誘電率及び誘電損失と同一）は、電極の電圧差（Vs）及び電流（Is）の位相敏感測定（phase sensitive measurement）から評価した。周波数領域測定は、0.01Hz～20MHzの離散周波数で行った。10ミリオームから 1×10^4 オームまでのインピーダンスが最大4.2ボルトACまで測定された。全ての測定は、この機器を使用するための推奨範囲内であった。この手順では、1.0ボルトの固定AC電圧を使用した。誘電正接の値は、誘電損失と誘電率との比から計算した。誘電正接は、試料表面と金めっき電極との間の空気によって引き起こされる誤差ポケット（error pocket）に対してさほど敏感ではない。これらの測定の手順は、ASTM D150によって手引きされており、Novocontrol Alpha - A High Temperature Broadband Dielectric Spectrometerは、ASTM D150に従って動作するように設計されている。

【0178】

引張測定は、一般にASTM D882-10に従う方法を用いて、選択されたフィルムについてMD及びTDで行った。

【0179】

フィルムの手による引き裂き性は、定性試験を用いて行った。フィルムは、縁部がMD及びTDと一致するように、幅及び長さが少なくとも2インチの正方形又は長方形の片に切り取った。所定のフィルム片は、各手の人差し指及び各手の親指が触れるように、各手の人差し指及び対向する親指で把持した。このようにして、各手の人差し指間の接触線は、例えばMD又はTD方向に沿う意図された引き裂きの方向を画定した。フィルムは、裂かれる縁部が意図された引き裂き方向に直交であり、指の腹をフィルムの平坦な表面上に完全に残した状態で縁部の近くに配置されるように位置決めした。フィルムは、両手のこれらの指でしっかりと把持された。引き裂きを開始させるために、把持している指は、少なくとも180度の範囲に対して1秒当たり少なくとも360度の速度でフィルムの縁部を回転軸として用いて反対方向へと回転させた。フィルムが裂ける場合、フィルムは手で引き裂けるものだと考えられた。フィルムは、フィルムが伸張しているか又は別様に變形されているが縁部から始まる引き裂きを形成していない場合、引き裂き抵抗性であると考えられた。フィルムは、延ばされたフィルムのぎざぎざしたこぶ又は伸張部分がフィルム縁部での引き裂き開始部位から2mm以内であった場合きれいに裂けると考えられた。フィルムを手で引き裂くことができる場合、フィルムはその後依然として把持した指による保持を用いて反対方向にフィルムをそっと引っ張ることによって裂いた。このように、引き裂き伝播の方向性及び容易性を書き留めた。フィルムは、フィルムが伸張しているか又は別様に變形されているが縁部で破断を形成していない場合、アンチスライバー特性を有する引き裂き抵抗性であると考えられた。

【実施例】

【0180】

以下の比較例及び実施例では、別段の指定がない限り、ポリ乳酸（PLA）ポリマーは、Nature Works LLC（Minnetonka, MN USA）から入手可能なIngeo（商標）4032Dであり、可塑剤はHallstar Co.（Chicago, IL, USA）から入手可能なHallgreen（商標）R-8010可塑剤であった。

【0181】

Ingeo（商標）4032D PLAポリマー及びVinnapas（商標）B60 PVAcのTgは、前述のDSC試験法を用いて測定された。Ingeo（商標）4032D PLAポリマーの半値Tgは54 であると測定された。Vinnapas（商標）B60 PVAcポリマーの半値Tgは43 であると測定された。

【0182】

比較例1：純ポリ乳酸フィルム

10

20

30

40

50

比較例 1 A については、ポリ乳酸 (P L A) 樹脂は、樹脂ペレットを押出成形機のスロートに供給することによって、Berstorf 25mm 二軸押出成形機 (Krauss Maffei Berstorf GmbH, Hannover, Germany) を用いて押出成形した。ペレットを押出成形前に 70 で 8 時間を超えて乾燥させ、更に真空を押出成形機に印加した。温度は押出成形機バレルに沿って 202 の最終ゾーン温度まで単調に増加した。熔融物は、また 202 に設定されたメルトトレイン及びダイを通して搬送され、最終的に、27 まで冷却されたクロムめっきキャストリングホイール上に静電ピンニングによってキャストされた。キャストフィルムは、約 250 ミクロンの最終的な厚さを有し、比較的低いヘイズ及び高い透明度を有していた。1000 Hz での誘電正接が 0.0034 であると分かった。

10

【 0 1 8 3 】

次いで、キャストフィルムを伸張して、KARO IV (商標) パッチ式伸張機 (Bruckner Maschinenbau GmbH & Co. KG, Siegsdorf, Germany より入手可能) を用いて二軸配向されたフィルムを調製した。フィルムは、キャストロールの MD 方向が KARO IV の MD 方向と同じになるように、パンタグラフ型把持機構に挿入した。フィルムを伸張温度 85 で 120 秒間予熱し、MD 及び TD において同時に名目上の (nominal) 初期速度 100 % / s でそれぞれ 4.0 及び 4.0 のピーク延伸倍率まで延伸した。次いで、フィルムを 10 % / s の速度でそれぞれ 3.5 及び 3.5 の最終延伸倍率まで縮めた。緩和したフィルムを 155 で 20 秒間、10 % / s でヒートセットし、その後、30 秒間拘束したまま室温まで急冷した。1000 Hz での誘電正接が 0.0021 であると分かった。したがって、誘電正接は低下し、これは、配向後にフィルムがよりうるさくなったことを意味する。誘電正接の周波数応答を図 1 に示す。

20

【 0 1 8 4 】

比較例 1 B では、約 450 ミクロンの厚さを除いて比較例 1 A と同様に調製されたキャストフィルムを連続延伸処理を用いて延伸した。キャストフィルムを長さ方向配向機に搬送し、60 の初期温度まで予熱し、更に赤外線ランプで加熱し、3.3 の延伸倍率まで伸張した。次いで、このフィルムを従来のテンターに搬送し、80 まで予熱し、ピーク名目上の延伸倍率 4.4 まで横方向に延伸した。フィルムは、名目上のひずみが約 0.5 低下し、155 でヒートセットされ、ヒートセット後及び急冷中に更に名目上のひずみが約 0.1 低下し、細断及びフィルムロールへの巻き取り前の最終名目上の延伸倍率は 3.8 であった。最終的な伸張され配向されたフィルムは約 35 ミクロンの厚さであり、厚さ方向の屈折率は 1.445 であった。フィルムは 2.0 % のヘイズ、例えば、1 ミクロン当たり 0.058 % を示した。室温での機械式試験は、MD においては 570 kpsia (3931 MPa) の弾性率、46 % の破断点伸び及び 15.3 kpsia (105 MPa) の破断強度を示し、TD においては 665 kpsia (4588 MPa) の弾性率、52 % の破断点伸び及び 22.6 kpsia (156 MPa) の破断強度を示した。1000 Hz での誘電正接は 0.0020 であり、配向後もよりうるさくなることが分かった。誘電正接の周波数応答を図 1 に示す。

30

【 0 1 8 5 】

比較例 2 : P V A c のみを含む P L A

97 重量 % のポリ乳酸 (P L A) 樹脂及び 3 重量 % のポリビニルアセテート (Wacker Chemie AG, Muenchen, Germany から入手可能な Vinnapas (商標) B5) のブレンドを、Berstorf 25mm 二軸押出成形機 (Krauss Maffei Berstorf GmbH, Hannover, Germany) を用いて、樹脂ペレットを 90 に冷却した押出成形機のスロートに供給することによって押出成形した。温度は押出成形機バレルに沿って 202 の最終ゾーン温度まで単調に増加した。熔融物は、また 202 に設定されたメルトトレイン及びダイを通して搬送され、最終的に、27 まで冷却されたクロムめっきキャストリングホイール上に静電ピンニングによってキャストされた。キャストされた厚さは約 600 ミクロンであった。

40

50

【0186】

次いで、キャストフィルムを伸張して、KARO IV（商標）バッチ式伸張機（Bruckner Maschinenbau GmbH & Co. KG, Siegsdorf, Germanyより入手可能）を用いて二軸配向されたフィルムを調製した。フィルムは、キャストロールのMD方向がKARO IVのMD方向と同じになるように、パンタグラフ型把持機構に挿入した。フィルムを伸張温度80 で120秒間予熱し、MD及びTDにおいて同時に名目上の初期速度100%/sでそれぞれ3.5及び3.5のピーク延伸倍率まで延伸した。最終的なフィルムは、約60ミクロンの厚さであった。MD、TD及び厚さ方向の屈折率は、633nmで1.458、1.459及び1.450であった。ヘイズは2.9%、例えば1ミクロン当たり0.048%であった。周波数の関数としての誘電正接を図1に示し、1000Hzにおける値は0.0025である。誘電正接の周波数応答を図1に示す。

10

【0187】

比較例3：可塑剤のみを含むPLA

比較例3Aについては、90重量%のポリ乳酸（PLA）樹脂及び10重量%の可塑剤のブレンドをBerstorff 25mm二軸押出成形機（KraussMaffei Berstorff GmbH, Hannover, Germany）を用いて押出成形した。乾燥したPLAペレットを、重量式フィーダを用いて一定の質量流速で押出成形機のスロートに供給した。可塑剤は、流量計（例えばITW Dynatec, Hendersonville, TN, USAから入手可能なDynamelt-TM Sシリーズの接着剤供給ユニット）を備えた加熱ポンプを使用して押出成形機のパレル混合ゾーンに注入した。温度は押出成形機パレルに沿って202 の最終ゾーン温度まで単調に増加した。溶融物は、また202 に設定されたメルトトレイン及びダイを通して搬送され、最終的に、27 まで冷却されたクロムめっきキャストリングホイール上に静電ピンニングによってキャストされた。フィルムは、約250ミクロンの最終的な厚さになるようにキャストされた。屈折率は、633nmにおいて1.4597の値で等方性であった。1000Hzでの誘電正接が、比較例1のキャストフィルムと同様に、0.0031であると分かった。誘電正接の周波数応答を図1に示す。

20

【0188】

次いで、キャストフィルムを伸張して、KARO IV（商標）バッチ式伸張機（Bruckner Maschinenbau GmbH & Co. KG, Siegsdorf, Germanyより入手可能）を用いて二軸配向されたフィルムを調製した。フィルムは、キャストロールのMD方向がKARO-TM IVのMD方向と同じになるように、パンタグラフ型把持機構に挿入した。フィルムを伸張温度76 で120秒間予熱し、MD及びTDにおいて同時に名目上の初期速度100%/sでそれぞれ4.0及び4.0のピーク延伸倍率まで延伸した。次いで、フィルムを10%/sの速度でそれぞれ3.5及び3.5の最終延伸倍率まで縮めた。緩和したフィルムを155 で20秒間ヒートセットし、その後、30秒間拘束したまま室温まで急冷した。周波数の関数としての誘電正接を図1に示し、1000Hzにおける値は0.0047である。

30

【0189】

比較例3Bについては、80重量%のポリ乳酸（PLA）樹脂及び20重量%の可塑剤のブレンドを、比較例3Aと同様に、フィルムになるようにキャストし、配向されたフィルムになるように更に伸張した。キャストフィルム及び伸張したフィルムは両方とも、手触りが脂っぽく、これは可塑剤が過剰に充填されていることを示した。

40

【0190】

比較例3Cについては、83.3重量%のポリ乳酸（PLA）樹脂及び16.7重量%の可塑剤のブレンドを、比較例3Aと同様に、フィルムになるようにキャストした。KARO-TM IVを用いて、フィルムを伸張温度65 で120秒間予熱し、MD及びTDにおいて同時に名目上の初期速度100%/sでそれぞれ4.0及び4.0のピーク延伸倍率まで延伸し、155 で20秒間ヒートセットし、その後、30秒間拘束したまま室

50

温まで急冷した。キャストフィルム及び伸張したフィルムは、手触りが脂っぽくなく、この可塑剤及びPLAのみを含むフィルムへの推定最大充填量を実現した。周波数の関数としてのサンプル平均した誘電正接を図1に示し、1000Hzにおける値は0.0062である。誘電正接の周波数応答を図1に示す。

【0191】

実施例1～5：PLA、PVAc及び可塑剤を含むキャストフィルム

フィルムの第1の組は、押出成形キャストイングによって調製された。これらは最終的な配向されたフィルムの前駆体であるため、「キャストフィルム」と称する。組成及びキャストフィルムの性質を表1に要約する。

【0192】

【表1】

表1:

実施例番号	PVAc	PVAc MW (g/mol)	RI	%透過率	%ヘイズ	%透明度
1	B1.5	15,000	1.4604	93.8	2.01	99.1
2	B5	25,000	1.4595	94.6	1.71	99.6
3	B60	65,000	1.4595	95.1	1.19	99.7
4	UW2FS	160,000	1.4605	94.6	1.01	99.6
5	UW25FS	460,000	1.4598	94.4	2.01	95.8

【0193】

実施例1～5は、74重量%のポリ乳酸、16重量%のポリビニルアセテートポリマー及び10重量%の可塑剤を含む組成物であった。選択されたポリビニルアセテート(PVAc)は、Wacker Chemie AG, Muenchen, Germanyから入手可能な、表1に指定される種々の等級のVinnapas(商標)であった。表1の分子量(MW)(ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いて測定し、ポリスチレン(PS)標準物質を用いて検量した)は、対応するWacker Technical Data Sheetsから得た。キャスト屈折率(RI)を632.8nmで測定した。

【0194】

ポリマー材料は、2つの重量式フィードを用いて一定の質量流速で樹脂ペレットを押出成形機のスロートに供給することによって、Berstorff 25mm二軸押出成形機(KraussMaffei Berstorff GmbH, Hannover, Germany)を用いて押出した。スロートを90℃まで冷却した。可塑剤は、流量計(例えばITW Dynatec Hendersonville, TN, USAから入手可能なDynamelt™ Sシリーズの接着剤供給ユニット)を備えた加熱ポンプを使用して押出成形機のパレル混合ゾーンに注入した。温度は押出成形機パレルに沿って202℃の最終ゾーン温度まで単調に増加した。溶融物は、また202℃に設定されたメルトリイン及びダイを通して搬送され、最終的に、27℃まで冷却されたクロムめっきキャストイングホイール上に静電ピンニングによってキャストされた。このように、全てのキャストウェブは、約250ミクロンの最終的な厚さになるようにキャストした。キャストフィルムのヘイズ、透明度及び屈折率を測定し、表1に報告した。

【0195】

キャストフィルム実施例1～5を前述の方法に従ってDSCを用いて分析した。測定は、各キャストフィルムの規定された単一のT_gを明らかにした。全てのキャストフィルムについて、開始温度は少なくとも40℃であり、終点は50℃以下であった。実施例フィルム1～5について、中間点(半値)T_gは、それぞれ42℃、43℃、43℃、42℃及び47℃であった。これらのガラス転移値を用いて、実施例6～10の次の伸張条件を導いた。更に、それぞれのピーク面積の分析は約0 J/gの正味面積を示し、即ちキャストフィルムはできあがった状態で各々が非晶質であった。

【0196】

これらの実施例の各キャストフィルムについて誘電正接を測定した。いずれの場合においても、1 kHzにおける値は0.005以下であると分かった。

【0197】

実施例6～10：伸張後のひずみ緩和が様々である二軸配向されたフィルム

キャストフィルム前駆体実施例1～5を伸張して、KARO IV（商標）バッチ式伸張機（Bruckner Maschinenbau GmbH & Co. KG, Siegsdorf, Germanyより入手可能）を用いてそれぞれ二軸配向されたフィルム実施例7～12を調製した。最適化した条件を見つけるために、異なるピーク延伸倍率レベル及び異なるひずみ緩和段階の種々の延伸プロファイルを用いた。全ての場合について、フィルムは、第1の段階においてピーク名目上の延伸倍率まで伸張された。ほとんどの場合、その後、初期ひずみ緩和を実行し、ヒートセット中に名目上の延伸倍率を有効値まで減少させた。第3に、場合によっては、最終ひずみ緩和を実行し、急冷時に名目上の延伸倍率を再び最終名目上の延伸倍率まで（「第2のトーイン」として示される量だけ）再び減少させた。

【0198】

このようにして、条件は、（a）同時二軸テンターを用いて（例えば、Bruecknerから入手可能なLISMLラインを用いて）製造できるか、又は（b）長さ方向配向機でMD配向を、次に従来のテンターでTD配向を用いる逐次処理を用いて製造できる、「最良のケース」のシナリオをシミュレーションしてほぼ最適化された。したがって、ケース（a）では、フィルムを二軸伸張してから、MD及びTDの両方における二軸ひずみ低減（トーイン）を行い、その後ヒートセットを行うのに対し、ケース（b）では、フィルムを二軸伸張してから、TDにおいてのみひずみ低減（トーイン）を行い、その後ヒートセットを行った。このようにして、キャストフィルム実施例1～5を伸張して、それぞれ延伸プロファイル（a）及び（b）の両方のための実施例の配向されたフィルム6～10を調製した。したがって、フィルムは、キャストロールのMD方向がKARO IVのMD方向と同じになるように、パンタグラフ把持機構に挿入した。フィルムを伸張温度で120秒間予熱し、MD及びTDにおいて同時に名目上の初期速度100%/sで、ケース（a）では4×4、ケース（b）では3.5×3.8のピーク延伸倍率まで延伸した。伸張温度は、全てのフィルムについて72であった。次いで、フィルムを10%/秒の速度で3.5×3.5の最終名目上の延伸倍率まで縮めた。最後に、フィルムを155で20秒間ヒートセットし、その後、30秒間拘束したまま室温まで急冷した。表2は、ケース（a）及び（b）の両方に関するこれらの実施例フィルム各々について、得られた有効全複屈折（ETB）、測定%ヘイズ、1ミクロン当たり%ヘイズ、収縮率%及び推定厚さ（又は「z」）、589nmでの屈折率を示す。

【0199】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2:

実施例	ETB	%ヘイズ	1ミクロン当たり%H	%収縮	nz、厚
6a	0.027	5.3	0.25	3.9	1.454
7a	0.026	6.3	0.27	3.9	1.454
8a	0.026	2.5	0.12	3.1	1.454
9a	0.026	0.71	0.031	2.5	1.456
10a	0.026	0.50	0.023	2.8	1.455
6b	0.026	2.3	0.12	4.4	1.454
7b	0.026	3.6	0.17	3.9	1.454
8b	0.026	4.2	0.18	2.5	1.454
9b	0.026	0.70	0.034	2.5	1.455
10b	0.026	0.50	0.025	3.7	1.455

10

【0200】

これらのフィルムの有効全複屈折が約 0.026 であるとすれば、組成上の重み付けをしていないこれらのフィルムの全複屈折は約 0.019 であった。

20

【0201】

表 2 のデータから明らかなように、ケース (a) は、期待され得たようにケース (b) よりも良好な収縮率の結果を達成するが、いずれのケースでも一般的な傾向が維持され、ヘイズ及び収縮率は、一般に、ポリビニルアセテートの分子量が増加するにつれて低下する。最も低い収縮率は、実施例フィルム 9a 及び 9b で得られた。

【0202】

ケース (a) の配向されたフィルムを前述の方法に従って DSC を用いて分析した。2 つの Tg は明白であった。PLA、ポリビニルアセレート及び可塑剤の混合物と関連すると考えられる高温側 Tg 中間点は、実施例 6a ~ 10a それぞれで、48、47、48、46 及び 46 であると分かった。低温側 Tg は、実施例 6a ~ 10a それぞれで 8、11、12、16 及び 15 であった。配向されたフィルムは、約 40% の非常に高い結晶化度を有すると分かった。PLA の重量%基準で結晶化度を調整すると、実施例フィルム 6a ~ 10a の結晶化度はそれぞれ 56%、55%、56%、56% 及び 57% であると分かった。したがって、実施例のフィルムは、PLA 重量基準で高度に配向された純 PLA フィルムの結晶化度と同等の結晶化度を達成した。

30

【0203】

実施例 6 ~ 10 のフィルムに関する誘電正接を測定した。比較例 1 の純 PLA は 1 kHz で 0.003 未満の誘電損失を示し、実施例 1 ~ 5 のキャストフィルムは 1 kHz で 0.005 未満の誘電正接を示すが、実施例 6 ~ 10 の伸張され配向されたフィルムは全て 1 kHz で 0.007 を超える誘電正接を有していた。一定の重量組成では、実施例 6 ~ 10 によれば、誘電正接 (音の減衰) は、ポリビニルアセテートの分子量が減少すると一般に増加し、1000 Hz での誘電正接がそれぞれ 0.0177、0.0175、0.0136、0.0126 及び 0.0109 であることが示されている。この特性に関して、より低い分子量のポリビニルアセレートが利点を提示するように見える。誘電正接の 0.01 ~ 1000 KHz (10 ~ 1,000,000 Hz) の周波数応答を図 2A に示す。

40

【0204】

最後に、図 3 は、波長の関数としてのいくつかの例示されたフィルムの屈折率データを示す。描かれた屈折率は、厚さ、即ち z 方向における偏光の有効指数である。データポイントは測定値である。曲線はコーシーの式にフィッティングされたデータである。この指数は、配向全体の有用な尺度である。図 4 は、少なくとも一部、例えば、1.456 の値を

50

有する実施例 9 a は、589 nm で推定される少なくとも 1.455 の「 n_z 」屈折率を有していたことを示す。

【0205】

実施例 11 ~ 12：伸張後のひずみ緩和が様々である一軸配向されたフィルム
キャストウェブ前駆体実施例 1 及び 4 を伸張して、KARO IV（商標）パッチ式伸張機を用いてそれぞれ一軸配向されたフィルム実施例 11 及び 12 を調製した。このデバイスの、名目上一方向にのみ延伸されたフィルムは、フィルムがその縁部に沿って物理的把持部によって部分的にしか支持されないため、直交方向内側に引き寄せられる傾向がある。例えば、フィルムが名目上 TD でのみ延伸される場合、MDDR は 1 未満に減少する。従来のテンターで予想される一軸伸張をシミュレーションするために、フィルムを両方向で同時に名目上延伸することにより、最終的に測定された MDDR における延伸倍率は伸張後、実際には 1 で維持された。したがって、フィルムは、キャストロールの MD 方向が KARO IV の MD 方向と同じになるように、パンタグラフ把持機構に挿入した。フィルムを伸張温度 76 で 120 秒間予熱し、MD 及び TD において同時に、TD では名目上の初期速度 100 % / s で、MD では同等の速度で、同時にそれらのピーク名目上の延伸倍率に達するように延伸した。次に、フィルムを、低減された最終 TDDR を得るように 10 % / s の TD 名目上の速度で種々の異なる延伸後ひずみ緩和スキーム下で 155 で 20 秒間ヒートセットして、その後、30 秒間拘束したまま室温まで急冷した。これらの実施例の得られたフィルムは約 50 ミクロンの厚さであった。したがって、実施例 6 ~ 10 と同様に、これらのフィルムに対してほぼ最適化された処理延伸条件が見出された。表 3 は、各実施例フィルムの 2 つの処理ケースを示す。

【0206】

【表 3】

表 3:

実施例	ETB	%ヘイズ	1ミクロン当たり%H	%MD収縮	%TD収縮	%平均収縮
11a	0.026	7.5	0.15	0.9	3.5	2.2
11b	0.027	7.9	0.16	0.7	3.1	1.9
12a	0.027	5.1	0.10	0.6	3.2	1.9
12b	0.027	6.0	0.12	0.5	3.1	1.8

【0207】

これらのフィルムの有効全複屈折が約 0.027 であるとすれば、組成上の重み付けをしていないこれらのフィルムの全複屈折は約 0.020 であった。

【0208】

ケース (a) では、フィルムを 5.8 のピーク延伸倍率まで伸張し、次いで最終延伸倍率 5.3 までひずみを減少させた。フィルムを、従来のテンターで伸張されたフィルムと一致する、最終的な真の延伸倍率がほぼ 1 に達するように、横断方向において名目上 1.35 に延伸した。ケース (b) では、フィルムを 6.0 のピーク延伸倍率まで伸張し、次いで最終延伸倍率 5.3 までひずみを減少させた。フィルムを、従来のテンターで伸張されたフィルムと一致する、最終的な真の延伸倍率がほぼ 1 に達するように、横断方向において名目上 1.40 に延伸した。再び、実施例 6 ~ 10 と同様に、実施例 12 のより高い分子量のポリビニルアセテートは、実施例 11 のより低い分子量の類似物よりも低いヘイズ及び収縮率をもたらした。

【0209】

実施例フィルム 11 a、11 b、12 a 及び 12 b も手による引き裂き性について試験した。それぞれ、TD に沿ってきれいな引き裂き開始をもって手を引き裂けることが分かった。より高い延伸倍率は、一般に最もきれいな引き裂き開始を有していた。引き裂きもまた、TD 伸張軸に沿って滑らかかつ優先的に伝播続けた。最終的に、両方のフィルムは、MD においてアンチスライバー性であり、MD に沿って巻き取られたテープロールのた

めのテープ基材として使用されたときに、材料に縦裂き抵抗性を提供した。

【0210】

実施例13：異なるPVAc及び可塑剤の充填量を含む二軸配向されたフィルム

実施例5と同様のキャストウェブ前駆体を、同様に最も高い分子量のPVAcを用いて調製したが、79重量%のPLAとともに13重量%のPVAc及び8重量%の可塑剤のみを使用した。キャストフィルムを伸張して、KARO IV（商標）バッチ式伸張機を用いて二軸配向された実施例フィルム13を調製した。前述の実施例フィルム6～10と同様に、延伸条件をほぼ最適化するために種々の条件を検討した。実施例6～10からケース（b）を用いた最良の処理条件により、0.028の有効全複屈折（ETB）（全複屈折0.022に相当）、0.75%のヘイズ（1ミクロン当たり0.047%）、及び1.9%の平均収縮率がもたらされた。

10

【0211】

実施例13のフィルムに関する誘電正接対周波数（100～100,000Hz）を測定した。1000Hzにて、実施例13のフィルムは、0.0071の誘電正接を示す。誘電正接の周波数応答を図2Bに示す。

【0212】

実施例14：連続処理で調製された二軸配向されたフィルム及びロール

実施例4と同様のキャストウェブ前駆体を調製したが、73重量%のPLA及び1%のPLAスリップマスターバッチ、具体的にはSUKANO（商標）DC S511（Sukano Polymers Corporation Duncan, SCから入手可能）と共に18重量%のPVAc及び8重量%の可塑剤を使用した。

20

【0213】

キャストウェブを長さ方向配向機内に搬送し、114Fを超える初期温度まで予熱し、3.6倍に延伸した。次いで、このフィルムを従来のテンターに搬送し、151Fまで予熱し、名目上の延伸倍率4.2まで横方向に延伸した。フィルムは、名目上のひずみが約0.7低下し、155でヒートセットされ、更に名目上のひずみが約0.1低下し、細断及びフィルムロールへの巻き取り前の最終名目上の延伸倍率は3.8であった。

【0214】

結果として得られたフィルムは、50ミクロンの厚さで、0.64%の測定ヘイズを有していた。MD、TD及びzにおける屈折率は、632.8nmで測定してそれぞれ1.462、1.463及び1.453であり、0.026の有効全複屈折（全複屈折0.019に相当）をもたらしした。MD及びTDでの収縮率は、それぞれ4.0%及び2.3%として測定された。室温での機械式試験は、MDにおいては390kpsia（2689MPa）の弾性率、67%の破断点伸び及び27kpsia（186MPa）の破断強度を示し、TDにおいては265kpsia（1827MPa）の弾性率、146%の破断点伸び及び25kpsia（172MPa）の破断強度を示した。

30

【0215】

配向されたフィルムはDSCを用いて分析した。PLA、ポリビニルアセテート及び可塑剤に関連する第1のTg中間点は53.0であった。第2の低温側Tgは17.2であった。ここでも、配向されたフィルムは、非常に高い結晶化度を有すると分かった。PLAの重量%基準で結晶化度を調整すると、結晶化度は48%であると分かった。したがって、実施例のフィルムは、PLA重量基準で高度に配向された純PLAフィルムの結晶化度と同等の結晶化度を達成した。

40

【0216】

実施例14のフィルムに関する誘電正接対周波数（0.01～1,000kHz、即ち100～1,000,000Hz）を測定し、図2Bに示す。1000Hzにて、実施例14のフィルムは、0.01253の誘電正接を示した。

【0217】

実施例15：連続処理で調製された一軸配向されたフィルム及びロール

実施例14のキャストウェブを長さ方向配向機内に搬送し、50を超える初期温度まで

50

予熱し、1.15倍に延伸した。次いで、このフィルムを従来のテンターに搬送し、約57まで予熱し、ピーク名目上の延伸倍率5.4まで横方向に延伸した。フィルムは、名目上のひずみが0.3低下して最終延伸倍率5.1となり、155でヒートセットされ、フィルムロールへと巻き取られた。

【0218】

結果として得られたフィルムは、約40ミクロンの厚さで、1ミクロン当たり4.6%、即ち0.115%の測定ヘイズを有していた。MD、TD及びzにおける屈折率は、632.8nmで測定してそれぞれ1.454、1.470及び1.453であり、0.024の有効全複屈折（全複屈折0.018に相当）をもたらした。MD及びTDでの収縮率は、それぞれ6.0%及び7.2%として測定された。室温での機械式試験は、MDにおいては236kpsia（1627MPa）の弾性率、88%の破断点伸び及び3.5kpsia（24MPa）の破断強度を示し、TDにおいては608kpsia（4190MPa）の弾性率、48%の破断点伸び及び30.4kpsia（210MPa）の破断強度を示した。フィルムロールは、きれいな引き裂き開始を伴って横方向に手で引き裂き可能であり、MD方向の引き裂きには抵抗した（例えば、アンチスライバー性を示した）。

【0219】

実施例16及び17：代替の可塑剤

キャストウェブは、実施例1及び4のものと同様に調製したが、ポリ乳酸、ポリビニルアセテート及び可塑剤については同じ相対的重量パーセンテージを用いて、Hallgreen-TM R8010の代わりに代替の可塑剤であるジブチルフタレートと同様の割合で代わりに用いた。これらのキャストウェブを実施例6及び9と同様の手順で伸張して、それぞれ実施例フィルム16及び17を調製した。フィルムは、キャストロールのMD方向がKARO IV（商標）のMD方向と同じになるように、パンタグラフ型把持機構に挿入した。フィルムを伸張温度60で120秒間予熱し、MD及びTDにおいて同時に名目上の初期速度100%/sでMD及びTDの両方に対して3のピーク延伸倍率まで延伸した。次に、フィルムを、ひずみ緩和はせずに155で20秒間ヒートセットした。サンプルをその後、30秒間拘束したまま室温まで急冷した。120で5分後の二軸収縮率測定を、前述の実施例及び方法に従って行った。3つのサンプルのMD及びTDの平均収縮率は、実施例16及び17それぞれについて、標準偏差0.36%及び0.13%で3.2%及び2.8%であると分かった。フィルム16及び17は、それぞれ0.015%及び0.006%の標準偏差でそれぞれ0.79%及び0.53%のヘイズを示した。したがって、より高い分子量のポリビニルアセテートを含むフィルムは、この代替の可塑剤を用いたより低い分子量のポリビニルアセテートを含むフィルムよりも低いヘイズを有すると同時に、ここでも低い収縮率を示した。

【0220】

両方の実施例フィルムに関する音響測定を行った。1000Hzでの実施例16及び17の誘電正接はそれぞれ0.0086及び0.0043であると分かった。実施例16の誘電正接の周波数応答を図2Bに示す。

【0221】

実施例18：代替の可塑剤を用いた低PLA充填量（60%/25%/15%）

60%のPLA、25%のポリビニルアセテート及び15%のAdmex（商標）6995可塑剤（Eastman Chemical Co., Kingsport, TNから入手可能）を含むキャストフィルムを、前述の実施例の方法と同様にキャストした。KARO-TM IVを用いて、キャストフィルムを伸張して配向されたフィルムを調製した。KARO-TM IVを用いて、キャストフィルムを伸張温度65で120秒間予熱し、MD及びTDにおいて同時に名目上の初期速度100%/sでMD及びTDの両方に対して4のピーク名目上の延伸倍率まで延伸した。次いで、サンプルを室温まで冷却した。各方向の真の延伸倍率は3.5として測定された。有効全複屈折は0.023（全複屈折0.017に相当する）であると分かり、厚さ方向の屈折率は589nmで1.458と推定された。全ヘイズが2.1%（0.042%/ミクロン）であることが分かった。音

響測定を行い、得られた誘電正接は1000Hzで0.021であった。実施例18の誘電正接の周波数応答を図2Bに示す。

【0222】

実施例19：二軸配向されたフィルム並びに低接着性バックサイズ(「LAB」)、プライマー及びホットメルト接着剤の層を備えたテープ

実施例14のフィルムは、接着剤剥離特性のために片面が低接着性バックサイズ(LAB)で輪転グラビアコーティングされている。LABを乾燥させた後、接着剤のフィルムへの結合を改善するために、プライマーを低接着性バックサイズとは反対側のフィルム面に輪転グラビアコーティングする。約160°Fのドラインオープン(drying oven)の温度では、フィルムのしわが発生する可能性がある。約150°Fでの乾燥は、元々6インチ幅を測定しているフィルムでは、しわが発生せず、幅が約1/8インチ収縮した。アクリル接着剤を、ナイフコーティング法を用いて約1milの厚さでプライマーがコーティングされた面のPLAフィルムに適用する。120~130°Fで行われる接着剤の乾燥は、フィルムの寸法又は特性に目に見える変化をもたらし得ない。接着剤でコーティングされたPLAフィルムは、0.75インチ幅の接着テープロールへと剃刀で細断してもよい。

10

【0223】

実施例20：一軸配向されたフィルム及び低接着性バックサイズ(「LAB」)、プライマー及びホットメルト接着剤の層を備えたテープ

実施例15のフィルムは、接着剤剥離特性のために片面が低接着性バックサイズ(LAB)で輪転グラビアコーティングされている。LABを乾燥させた後、接着剤のフィルムへの結合を改善するために、プライマーを低接着性バックサイズとは反対側のフィルム面に輪転グラビアコーティングする。約160°Fのドラインオープン温度では、フィルムのしわが発生する可能性がある。約150°Fでの乾燥は、元々6インチ幅を測定しているフィルムでは、しわが発生せず、幅が約1/8インチ収縮した。アクリル接着剤を、ナイフコーティング法を用いて約1milの厚さでプライマーがコーティングされた面のPLAフィルムに適用する。120~130°Fで行われる接着剤の乾燥は、フィルムの寸法又は特性に目に見える変化をもたらし得ない。接着剤でコーティングされたPLAフィルムは、0.75インチ幅の接着テープロールへと剃刀で細断してもよい。

20

【0224】

材料

以下の表は、実施例21~22で利用可能な成分を記述している。

30

【0225】

40

50

【表 4】
表

呼称	説明	供給源
MA	メチルアクリレート	Arkema Inc., Philadelphia, PA
MMA	メチルメタクリレート	ルーサイトインターナショナル、日本
AA	アクリル酸	Arkema Inc., Philadelphia, PA
IOA	イソオクチルアクリレート	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
MAA	メタクリル酸	Dow Chemical, Midland, MI
IRGACURE 651	光開始剤	Ciba/BASF, Hawthorne, NY
IRGACURE 1076	光開始剤	Ciba/BASF, Hawthorne, NY
IOTG	イソオクチルチオグリコレート、連鎖移動剤	Ciba/BASF, Hawthorne, NY
KF-2001	メルカプト官能性シリコンマクロマー ($M_w=1000\sim15000$)	信越化学工業、東京、日本
架橋剤	スコーチ遅延剤を含む トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)アクリル酸エステル、商品名 「SARET SR519HP」で入手可能	Sartomer Americas, Exton, PA

10

【 0 2 2 6 】

20

実施例 2 1 . 二軸配向されたフィルム並びに低接着性バックサイズ (「 L A B 」) 、プライマー及びホットメルト接着剤の層を備えたテープ

実施例 1 4 のフィルムを、プライマー、低接着性バックサイズ (「 L A B 」) コーティング及びホットメルトアクリル接着剤を適用することによってテープロールにする。配向されたフィルムの両面に、約 5 0 ダイン / cm^2 のダインレベルまでの従来の方法及び装置を用いた空気コロナ処理を使用して、プライマーと L A B との結合を改善する。

【 0 2 2 7 】

剥離特性のため、溶媒系シリコンアクリレート低接着性バックサイズ (L A B) を使用する。 L A B は、6 0 / 1 0 / 5 / 2 5 の比の M A / M M A / M A A / K F - 2 0 0 1 から製造される。この反応は、米国特許公開第 2 0 1 4 / 0 1 3 8 0 2 5 号の実施例 (例えば、表 2 の L A B - S i - R) に記載されているものと概ね同様の手順を用いて、メチルエチルケトン中で行う。 L A B を、約 1 . 2 ガロン / 1 0 0 0 sq yds (約 5 . 4 リットル / 1 0 0 0 m^2) の使用率で直接グラビアロールを使用して配向されたフィルムバックングに適用し、1 5 0 ° F (約 6 6) で乾燥する。

30

【 0 2 2 8 】

プライマー層 (3 M T A P E P R I M E R 9 4) を、約 1 . 5 ガロン / 1 0 0 0 sq yds (約 6 . 8 リットル / 1 0 0 0 m^2) の使用率で直接グラビアロールを使用して配向されたフィルムに適用した後、1 5 0 ° F (約 6 6) で乾燥する。

【 0 2 2 9 】

ホットメルトアクリル P S A (9 8 . 2 5 重量部の I O T G 、 1 . 7 5 重量部の A A 、 0 . 0 1 5 重量部の I O T G 、 0 . 1 5 重量部の I R G A C U R E 6 5 1 、及び 0 . 0 4 重量部の I R G A C U R E 1 0 7 6 を含む) を米国特許第 6 , 2 9 4 , 2 4 9 号の実施例 1 の記載と概ね同様の手順を用いて調製し、配向されたフィルムバックングのプライマー面の上にコーティングする。ホットメルトアクリル接着剤は、マスキングテープの性能を改善するために、UV安定剤、抗酸化剤、E - ビーム助剤 (スコーチ遅延型 T M P T A) 、 D O T P 可塑剤、及び粘着付与樹脂を含有する。二軸押出成形機を使用して、成分をブレンドし、ホットメルトアクリル接着剤混合物を、回転ロッドダイを介して配向されたフィルムバックングに 9 . 5 グレイン / 2 4 sq i (4 0 g / m^2) のコーティング重量でコーティングする。コーティングされた接着剤に 4 . 0 M r a d の線量で低電圧 E - ビームを照射して、硬化テープを得る。

40

50

【 0 2 3 0 】

このようにしてコーティングされた配向されたフィルムバックキングを、スコアスリット技術によりテeproールに変換する。

【 0 2 3 1 】

実施例 2 2 . 一軸配向されたフィルム並びに低接着性バックサイズ (「 L A B 」) 、プライマー及びホットメルト接着剤の層を備えたテープ

実施例 1 5 のフィルムを、プライマー、低接着性バックサイズ (「 L A B 」) コーティング及びホットメルトアクリル接着剤を適用することによってテeproールにする。配向されたフィルムの両面に、約 5 0 ダイン / c m ² のダインレベルまでの従来の方法及び装置を用いた空気コロナ処理を使用して、プライマーと L A B との結合を改善する。

10

【 0 2 3 2 】

剥離特性のため、溶媒系シリコンアクリレート低接着性バックサイズ (L A B) を使用する。L A B は、6 0 / 1 0 / 5 / 2 5 の比の M A / M M A / M A A / K F - 2 0 0 1 から製造される。この反応は、米国特許公開第 2 0 1 4 / 0 1 3 8 0 2 5 号の実施例 (例えば、表 2 の L A B - S i - R) に記載されているものと概ね同様の手順を用いて、メチルエチルケトン中で行う。L A B を、約 1 . 2 ガロン / 1 0 0 0 s q y d s (約 5 . 4 リットル / 1 0 0 0 m ²) の使用率で直接グラビアロールを使用して配向されたフィルムバックキングに適用し、1 5 0 ° F (約 6 6) で乾燥する。

【 0 2 3 3 】

プライマー層 (3 M T A P E P R I M E R 9 4) を、約 1 . 5 ガロン / 1 0 0 0 s q y d s (約 6 . 8 リットル / 1 0 0 0 m ²) の使用率で直接グラビアロールを使用して配向されたフィルムに適用した後、1 5 0 ° F (約 6 6) で乾燥する。

20

【 0 2 3 4 】

ホットメルトアクリル P S A (9 8 . 2 5 重量部の I O A 、 1 . 7 5 重量部の A A 、 0 . 0 1 5 重量部の I O T G 、 0 . 1 5 重量部の I R G A C U R E 6 5 1 、及び 0 . 0 4 重量部の I R G A C U R E 1 0 7 6 を含む) を米国特許第 6 , 2 9 4 , 2 4 9 号の実施例 1 の記載と概ね同様の手順を用いて調製し、配向されたフィルムバックキングのプライマー側の上にコーティングする。ホットメルトアクリル接着剤は、マスキングテープの性能を改善するために、U V 安定剤、抗酸化剤、E - ビーム助剤 (スコーチ遅延型 T M P T A) 、D O T P 可塑剤、及び粘着付与樹脂を含有する。二軸押出成形機を使用して、成分をブレンドし、ホットメルトアクリル接着剤混合物を、回転ロッドダイを介して配向されたフィルムバックキングに 9 . 5 グレイ / 2 4 s q i (4 0 g / m ²) のコーティング重量でコーティングする。コーティングされた接着剤に 4 . 0 M r a d の線量で低電圧 E - ビームを照射して、硬化テープを得る。

30

【 0 2 3 5 】

このようにしてコーティングされた配向されたフィルムバックキングを、スコアスリット技術によりテeproールに変換する。

40

【図面】

【図 1】

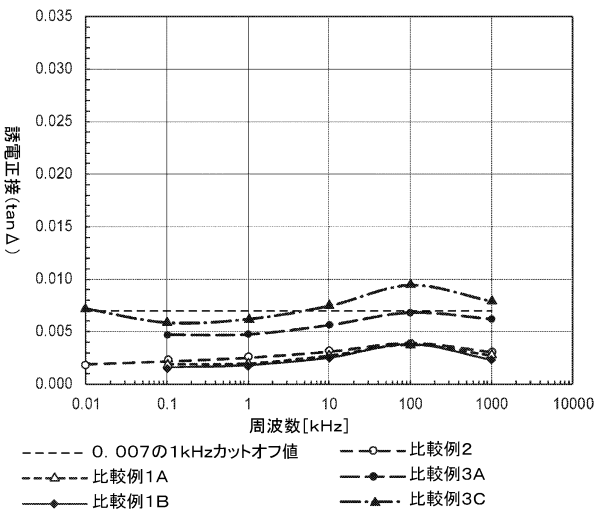


FIG. 1

【図 2 A】

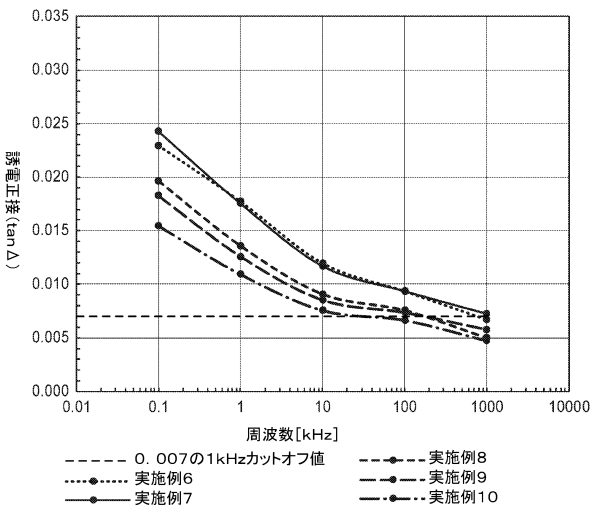


FIG. 2A

【図 2 B】

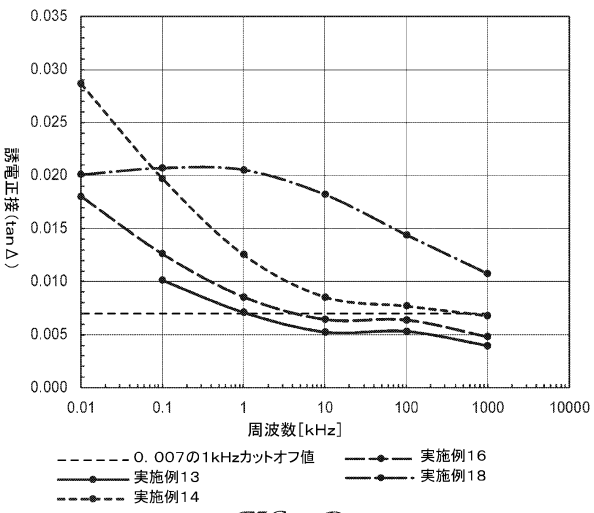


FIG. 2B

【図 3】

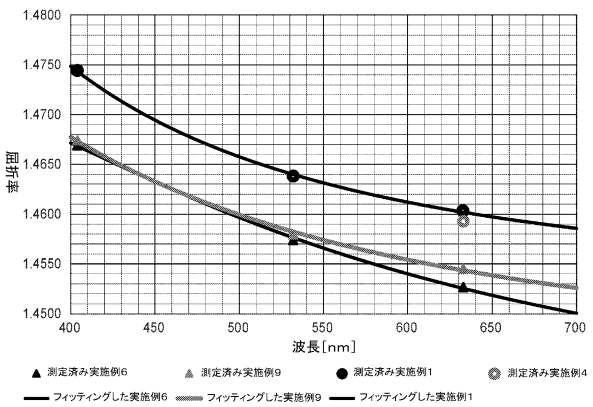


FIG. 3

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 27/36 (2006.01)

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 7/027(2019.01)

B 3 2 B 7/027

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(72)発明者 メリル, ウィリアム ダブリュ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 カリッシュ, ジェフリー ピー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ペルカ, パメラ エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 デーン, デレク ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ジヴォー, ブラッドリー エル.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 カドマ, イグナティウス エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ウィッテ, アンドリュー ジェイ.

アメリカ合衆国, ウィスコンシン州 5 3 7 0 4, マディソン, ライアン ストリート 1 9 0 # 2

審査官 大 わき 弘子

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 5 1 3 1 0 (J P , A)

特表 2 0 0 6 - 5 0 3 1 7 2 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 0 0 6 6 1 5 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 2 1 6 5 4 1 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 0 3 4 6 3 1 (J P , A)

特表平 0 4 - 5 0 4 7 3 1 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2、5 / 1 2 - 5 / 2 2、

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8、C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4、

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0