(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3572162号

(P3572162)

(45)発行日　平成16年9月29日(2004.9.29)　(24)登録日　平成16年7月2日(2004.7.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08J 9/00	C08J 9/00	CFDA
// C08L 101/16	C08J 9/00	ZBP
C08L 67:04	C08L 101/16	
	C08L 67:04	

請求項の数 11　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平9-34744
(22)出願日　平成9年2月19日(1997.2.19)
(65)公開番号　特開平9-291164
(43)公開日　平成9年11月11日(1997.11.11)
審査請求日　平成13年4月27日(2001.4.27)
(31)優先権主張番号　特願平8-43607
(32)優先日　平成8年2月29日(1996.2.29)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目３３番８号
(74)代理人　100084320
弁理士　佐々木　重光
(72)発明者　柏野　稔
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者　宮崎　景子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者　山岡　弘明
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】生分解性多孔質フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記（Ｉ）式で表わされる脂肪族オキシカルボン酸単位１．０～１０モル％、下記（II）式で表わされる１，４－ブタンジオール単位４５～４９．５モル％、および下記(III)式で表わされる脂肪族ジカルボン酸単位４５～４９．５モル％からなり、かつ、数平均分子量が１万～２０万である、脂肪族ポリエステル樹脂と充填材とからなる脂肪族ポリエステル樹脂組成物（可塑剤を含まない）を、溶融させてフィルムまたはシート状に成形後、延伸されたものであることを特徴とする生分解性多孔質フィルム。

【化１】



……（Ｉ）

{（Ｉ）式中、ｐは０または１～１０の整数である。}

【化２】

$$-O-(CH_2)_m-O- \quad \cdots\cdots (II)$$

{(II) 式中、mは２～１０の整数である。}

【化３】

$$-OC-(CH_2)_n-CO- \quad \cdots\cdots (III)$$

{(III)式中、nは０または１～１２の整数である。}

【請求項２】
脂肪族ポリエステル樹脂１００重量部に対して、充填剤２０～４００重量部の範囲で配合されたものである請求項１に記載の生分解性多孔質フィルム。
【請求項３】
脂肪族ポリエステル樹脂が、温度１９０℃におけるＭＦＲが０．０１～５０ｇ／１０分であり、融点が７０～１８０℃である、請求項１または請求項２に記載の生分解性多孔質フィルム。
【請求項４】
脂肪族オキシカルボン酸が乳酸であり、脂肪族ジカルボン酸がコハク酸である、請求項１ないし請求項３のいずれか１項に記載の生分解性多孔質フィルム。
【請求項５】
下記（Ｉ）式で表わされる脂肪族オキシカルボン酸単位１．０～１０モル％、下記（II）式で表わされる１，４－ブタンジオール単位４５～４９．５モル％、および下記(III）式で表わされる脂肪族ジカルボン酸単位４５～４９．５モル％からなり、かつ、数平均分子量が１万～２０万である、脂肪族ポリエステル樹脂と充填材とからなる脂肪族ポリエステル樹脂組成物（可塑剤を含まない）を、溶融させてフィルムまたはシート状に成形後、少なくとも一軸方向に１．５～８倍の延伸倍率に、脂肪族ポリエステル樹脂の融点ないしこの融点より１００℃低い温度の温度範囲内で選ばれた温度で延伸することを特徴とする、分解性多孔質フィルムの製造方法。
【化４】

$$-O-\underset{\displaystyle C_pH_{2p+1}}{\underset{|}{CH}}-CO- \quad \cdots\cdots (I)$$

{（Ｉ）式中、ｐは０または１～１０の整数である。}

【化５】

$$-O-(CH_2)_m-O- \quad \cdots\cdots (II)$$

{(II) 式中、mは２～１０の整数である。}

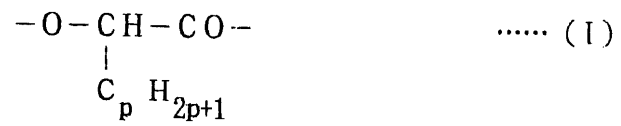
【化６】

$$-OC-(CH_2)_n-CO- \quad \cdots\cdots (III)$$

{(III)式中、ｎは０または１～１２の整数である。}

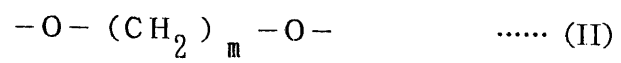
【請求項６】
請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる衣料用フィルム。
【請求項７】
請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる濾過材。
【請求項８】
請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる衛生・医療用材料。
【請求項９】
請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる農業用フィルム。
【請求項１０】
請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる包装材。
【請求項１１】
請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる合成紙。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、生分解性多孔質フィルムに関する。詳しくは、脂肪族ポリエステル樹脂に充填剤を配合してなる組成物を溶融させてフィルム状に成形し、このフィルム状の成形物を少なくとも一軸方向に延伸することにより、良好な外観と風合を有し、強度にも優れ、かつ、適度の通気性と透湿性を有するフィルムを提供するものである。このようなフィルムは、包装材、濾過材、合成紙、衛生・医療用材料、農業用など種々の用途に応用することができ、しかも、生分解性を有するため廃棄上の問題を低減することができる。
【０００２】
【従来の技術】
従来より、ポリオレフィン樹脂に充填材を配合し、溶融させてフィルム状に成形し、得られたフィルム状またはシート状の成形物を、一軸または二軸方向に延伸した多孔質フィルムが提案されている。これらの多孔質フィルムは、従来のポリオレフィンフィルムにはない通気・透湿機能を有するので、これら機能を活かし、各種包装材料、濾過材、衛生・医療用材料、農業用など種々の用途に用いられている。
【０００３】
しかしながら、これらのポリオレフィン樹脂からなる多孔質フィルムは、（ａ）使用後焼却処理する場合には、燃焼発熱量が大きく焼却炉を傷める、（ｂ）使用後埋め立て処理する場合には、永久に土壌に残存する、などの廃棄上の問題があった。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、従来の多孔質フィルムまたはシートの機能を十分に発揮し、しかも燃焼処理する場合に発熱量が小さく、埋め立て処理した場合には微生物などによる分解が可能（生分解性）で、廃棄上の問題がないフィルムまたはシートを提供することにある。

【０００５】
【課題を解決するための手段】
上記目的を達成するために、第１発明では、下記（Ｉ）式で表わされる脂肪族オキシカルボン酸単位１．０～１０モル％、下記（II）式で表わされる１，４－ブタンジオール単位４５～４９．５モル％、および下記(III) 式で表わされる脂肪族ジカルボン酸単位４５～４９．５モル％からなり、かつ、数平均分子量が１万～２０万である、脂肪族ポリエステル樹脂と充填材とからなる脂肪族ポリエステル樹脂組成物（可塑剤を含まない）を、溶融させてフィルムまたはシート状に成形後、延伸されたものであることを特徴とする生分解性多孔質フィルムを提供するものである。
【０００６】
【化７】



……（Ｉ）

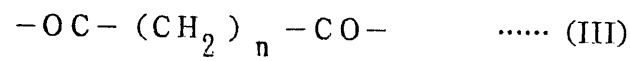
{（Ｉ）式中、ｐは０または１～１０の整数である。}
【０００７】
【化８】



…… (II)

{ (II) 式中、ｍは２～１０の整数である。}

【０００８】
【化９】



…… (III)

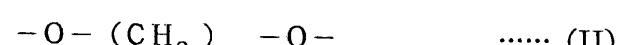
{ (III)式中、ｎは０または１～１２の整数である。}

【０００９】
また、第２発明では、下記（Ｉ）式で表わされる脂肪族オキシカルボン酸単位１．０～１０モル％、下記（II）式で表わされる１，４－ブタンジオール単位４５～４９．５モル％、および下記(III)式で表わされる脂肪族ジカルボン酸単位４５～４９．５モル％からなり、かつ、数平均分子量が１万～２０万である、脂肪族ポリエステル樹脂と充填材とからなる脂肪族ポリエステル樹脂組成物（可塑剤を含まない）を、溶融させてフィルムまたはシート状に成形後、少なくとも一軸方向に１．５～８倍の延伸倍率に、脂肪族ポリエステル樹脂の融点ないしこの融点より１００℃低い温度の温度範囲内で選ばれた温度で延伸することを特徴とする、分解性多孔質フィルムの製造方法。
【００１０】
【化１０】



……（Ｉ）

{（Ｉ）式中、ｐは０または１～１０の整数である。}
【００１１】
【化１１】



…… (II)

{ (II) 式中、ｍは２～１０の整数である。}

【００１２】
【化１２】

$$-OC-(CH_2)_n-CO- \quad \cdots\cdots (III)$$

{(III)式中、ｎは０または１～１２の整数である。}

【００１３】
【発明の実施の態様】
以下、本発明を詳細に説明する。
本発明において脂肪族ポリエステル樹脂は、脂肪族ジオールとジカルボン酸またはその誘導体を反応主成分とし、２官能脂肪族オキシカルボン酸を、脂肪族ジカルボン酸（またはその誘導体）１００モルに対し０．０４～６０モル共存させ共重合させたものである。さらには、主として脂肪族または脂環式ジオール、および脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体を、重縮合反応させる際に、乳酸に代表されるα－ヒドロキシカルボン酸タイプの２官能脂肪族オキシカルボン酸を、脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体１００モルに対し０．０４～６０モル共存させ、かつ、ゲルマニウム化合物からなる触媒を使用することにより得られた数平均分子量が１万～２０万である脂肪族ポリエステル樹脂である。重縮合反応させる際に、ゲルマニウム化合物からなる触媒を存在させ、乳酸などの２官能脂肪族オキシカルボン酸を適量用いることにより、重合速度が増大し、高分子量の脂肪族ポリエステルが得られる。
【００１４】
脂肪族ジオールとしては、$HO-(CH_2)_m-OH$（式中、ｍは２～１０の整数である。）に相当する脂肪族ジオールが好適である。具体的には、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、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。これらの脂肪族ジオールは、単独でも２種以上の混合物であってもよい。得られる樹脂の性質から、好ましいのは１，４－ブタンジオールまたはエチレングリコールであり、中でも特に好ましいのは１，４－ブタンジオールである。
【００１５】
ジカルボン酸としては、$HOOC-(CH_2)_n-COOH$（式中、ｎは０または１～１２の整数である。）に相当するジカルボン酸が好適である。具体的には、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、またはその誘導体としての低級アルキルエステル類、および酸無水物、例えば、無水コハク酸、無水アジピン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸（またはその誘導体）は、単独でも２種以上の混合物であってもよい。得られる樹脂の性質から、特に好ましいのは、コハク酸、無水コハク酸、またはコハク酸とアジピン酸の混合物である。
【００１６】
２官能脂肪族オキシカルボン酸としては、下式（ＩＶ）に相当する脂肪族α－ヒドロキシカルボン酸が好適である。
【００１７】
【化１３】

$$HO-\underset{\displaystyle C_pH_{2p+1}}{\underset{|}{CH}}-COOH \quad \cdots\cdots (IV)$$

{(IV) 式中、ｐは０または１～１０の整数であり、さらに
好ましくは１～５である。}

【００１８】
この２官能脂肪族オキシカルボン酸の具体例としては、乳酸、グリコール酸、２－ヒドロキシ－ｎ－酪酸、２－ヒドロキシカプロン酸、２－ヒドロキシ３，３－ジメチル酪酸、２

－ヒドロキシメチル酪酸、２－ヒドロキシイソカプロン酸、またはこれらの混合物が挙げられる。これら化合物に光学異性体が存在する場合には、Ｄ体、Ｌ体またはラセミ体のいずれでもよく、形態としては固体、液体または水溶液であってもよい。これらの中で特に好ましいのは、入手が容易な乳酸または乳酸水溶液である。

【００１９】

本発明に係る生分解性多孔質フィルムの原料となる脂肪族ポリエステル樹脂は、従来から知られている方法によって製造することができる。この脂肪族ポリエステル樹脂を製造する際の重縮合反応条件には、従来から採用されている適切な条件を組合せ設定することができ、特に制限されない。脂肪族ジオールの使用量は、脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体１００モルに対し実質的に等モルであるが、一般には、エステル化中の留出があることから、１～２０モル％過剰に用いられる。

【００２０】

添加される脂肪族オキシカルボン酸の量は、脂肪族オキシカルボン酸が少なすぎると重縮合反応生成物の分子量を高めることができず、多すぎると耐熱性、機械的特性などが不十分となり、いずれも好ましくない。脂肪族オキシカルボン酸の量は、脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体１００モルに対し、好ましくは０．０４～６０モル、より好ましくは１～４０モル、特に好ましくは２～２０モルである。脂肪族オキシカルボン酸の添加時期・方法は、重縮合開始以前であれば特に限定されず、例えば、（１）　あらかじめ触媒を脂肪族オキシカルボン酸溶液に溶解させた状態で添加する方法、（２）　原料仕込み時に触媒を添加すると同時に添加する方法、などが挙げられる。

【００２１】

脂肪族ポリエステル樹脂は、上記原料をゲルマニウム化合物からなる触媒の存在下に重縮合させることによって得られる。ゲルマニウム化合物としては、例えば、テトラアルコキシゲルマニウムなどの有機ゲルマニウム化合物、または酸化ゲルマニウムおよび塩化ゲルマニウムなどの無機ゲルマニウム化合物などが挙げられる。価格や入手の容易さなどから、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、またはテトラブトキシゲルマニウムなどが特に好ましい。ゲルマニウム化合物は、１種でも２種以上の混合物であってもよい。触媒のゲルマニウム化合物には、ポリエステル樹脂を製造する際に使用できる公知の他の触媒を併用することもできる。併用できる触媒は反応系に可溶の金属触媒であり、例えば、チタン、アンチモン、スズ、マグネシウム、カルシウム、亜鉛などの化合物が挙げられる。

【００２２】

これら触媒の使用量は、重縮合反応で使用されるモノマー量に対して０．００１～３重量％、より好ましくは０．００５～１．５重量％である。触媒の添加時期は、重縮合開始以前であれば特に限定されないが、原料仕込み時に同時に添加するか、または脂肪族オキシカルボン酸水溶液に触媒を溶解して添加するのが好ましい。中でも、触媒の保存性の観点から、脂肪族オキシカルボン酸に溶解して添加する方法が好ましい。

【００２３】

脂肪族ポリエステル樹脂を製造する際の温度、時間、圧力などの条件は、原料モノマーの組合せ、組成比、触媒の種類、量などの組合せにより変るが、温度は１５０～２６０℃、好ましくは１８０～２３０℃の範囲で選ぶのがよく、重合時間は２時間以上、好ましくは４～１５時間の範囲で選ぶのがよい。反応圧力は１０ｍｍＨｇ以下の減圧、好ましくは２ｍｍＨｇ以下の減圧とするのがよい。

【００２４】

脂肪族ポリエステル樹脂の組成比は、前記（II）式で表される１，４－ブタンジオール単位と、前記（III）式で表される脂肪族カルボン酸単位のモル比が、実質的に等しいことが必要である。（II）式で表される１，４－ブタンジオール単位と（III）式で表される脂肪族ジカルボン酸単位は、各々４５～４９．５モル％の範囲で選ぶのがよい。また（Ｉ）式で表される脂肪族オキシカルボン酸単位は、１．０～１０モル％の範囲で選ぶのがよい。脂肪族オキシカルボン酸が１０モル％を超えると、耐熱性、機械的特性が不十分であ

り、また１．０モル％未満であると、添加効果が現れない。

【００２５】

脂肪族ポリエステル樹脂には、本発明の目的・効果を損なわない限り、他の共重合成分を導入することができる。他の共重合成分としては、３官能以上の多価オキシカルボン酸、多価カルボン酸、多価アルコールなどが挙げられる。これら他の共重合成分を導入した場合には、脂肪族ポリエステル樹脂の溶融粘度を高めることができ、好ましい。他の共重合成分の具体例としては、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。得られる脂肪族ポリエステル樹脂の物性の観点から、リンゴ酸、トリメチロールプロパン、グリセリンなどが特に好ましい。

【００２６】

本発明に係る生分解性多孔質フィルムの原料となる脂肪族ポリエステル樹脂は、その数平均分子量（ＧＰＣ法によって測定した値をいう。）は、１万～２０万の範囲であり、好ましくは3万～２０万の範囲である。また、その融点は７０～１８０℃の範囲が好ましい。融点が７０℃未満であれると耐熱性が不十分であり、１８０℃を超えるものは製造が難しい。中でも好ましい融点の範囲は７０～１５０℃であり、さらに好ましくは８０～１３５℃である。さらに、温度１９０℃におけるＭＦＲ（ＪＩＳ　Ｋ７２１０に準拠して測定した値をいう。）は、０．０１～５０ｇ／１０分の範囲が好ましい。

【００２７】

原料樹脂に配合される充填剤は、無機充填剤および有機充填剤のいずれであってもよい。無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、アスベスト粉、シラスバルーン、ゼオライト、珪酸白土などが挙げられ、特に炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、珪藻土、硫酸バリウムなどが好適である。有機充填剤としては、木粉、パルプ粉などのセルロース系粉末が挙げられる。これらは単独でも２種以上の混合物であってもよい。

【００２８】

充填剤の平均粒径は、３０μ以下のものが好ましく、１０μ以下のものが更に好ましく、０．８～５μのものが最も好ましい。粒径が大きすぎると、延伸フィルムの気孔の緻密性が悪くなり、また粒径が小さすぎると、原料樹脂への分散性が悪く、成形性も劣る。充填剤は、原料樹脂への分散性、延伸性などの観点から、その表面は表面処理されているのが好ましい。この際の表面処理は、脂肪酸またはその金属塩などの物質によって処理されているのが好ましい。

【００２９】

原料樹脂と充填剤の配合割合は、樹脂１００重量部に対して充填剤２０～４００重量部の範囲で選ばれる。充填剤の割合が２０重量部未満であると、延伸フィルムに開孔が充分形成されず、多孔化の度合が低くなり、また、充填剤の割合が４００重量部を超えると混練性、分散性、フィルムまたはシート成形性が劣り、さらには延伸物の表面強度が低下し、いずれも好ましくない。充填剤の特に好ましい配合割合は、１００～３００重量部である。

【００３０】

なお、脂肪族ポリエステル樹脂には、本発明の目的、効果を損なわない種類および量の他の樹脂添加剤を、添加することができる。他の樹脂添加剤としては、熱安定剤、紫外線安定剤、染料、顔料、帯電防止剤、蛍光剤、滑剤、難燃剤などが挙げられる。

【００３１】

脂肪族ポリエステル樹脂と充填剤との混合は、各々所定量を秤量して混合機に入れ、充分に撹拌・混合し、均一に分散させればよい。この際に使用できる混合機としては、ドラム、タンブラー型混合機、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどが挙げられるが、ヘンシェルミキサーなどの高速撹拌型の混合機が好ましい。

【００３２】
上記方法で調製された混合組成物は、次に、溶融混練し一旦ペレット化した後フィルムまたはシート状物の成形に供するか、またはこの混合組成物を溶融混練して、直接フィルムまたはシート状物の成形に供することができる。混合組成物を溶融混練するには、従来公知の溶融混練装置、例えば、スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、二軸型混練機などを使用すればよい。
【００３３】
本発明に係る生分解性多孔質フィルムを得るには、上記方法で調製した樹脂組成物を溶融させて、フィルムまたはシート状に成形した後、延伸する方法による。樹脂組成物をフィルムまたはシート状に成形するには、熱可塑性樹脂をフィルムまたはシート状にする通常の成形方法に準じて行えばよい。例えば、円形ダイによるインフレーション成形法、Ｔ－ダイによるＴ－ダイ成形法、カレンダー成形法などが挙げられる。
【００３４】
未延伸フィルムまたはシートは、次いで、少なくとも一軸方向に延伸される。一軸延伸する際には、通常はロール延伸法が採用されるが、一軸方向（引取方向）を強調させたチューブラー延伸法であってもよいし、チューブラー法またはテンター二軸延伸法であってもよい。また、延伸方式は、一段延伸方式でも二段以上の多段延伸方式であってもよい。
【００３５】
上記未延伸フィルムまたはシートを延伸する際の温度は、上記樹脂組成物の融点以下で選ぶのが好ましく、更に好ましくは「融点より１００℃低い温度」ないし「融点より３℃低い温度」の範囲である。「融点より１００℃低い温度」以下の温度では、フィルムを延伸する際に延伸ムラが発生し、また「融点より３℃低い温度」以上の温度では、得られるフィルムの通気性が大きく低下し、いずれも好ましくない。延伸倍率は、少なくとも一軸方向に１．５～８倍の範囲で選ぶのが好ましい。延伸倍率が１．５倍未満では、延伸による効果が不十分であり、フィルムの多孔性および引っ張りは充分なものとはならない。また延伸倍率が８倍を越えると、延伸フィルムは延伸方向への過度の分子配向を有するものになり、フィルムの強度が低下し好ましくない。上記延伸倍率の範囲で特に好ましいのは、２～８倍の範囲である。延伸した後のフィルムには、通常の熱可塑性樹脂延伸フィルムにおけると同様に、熱処理、コロナ処理、フレーム処理などの後処理を施すこともできる。
【００３６】
本発明に係る多孔質フィルムは、強度にも優れ、良好な外観と風合を有し、かつ、適度の通気性と透湿性を有する。このような多孔質フィルムは、これらの特性を生かし、衣料用（防水用品、雨具など）、濾過材（空気除塵など）、衛生・医療用材料（使い捨てシーツ、オムツカバーなど）、農業用（種子包材、農業用シートなど）、一般包装材、合成紙など種々の用途に応用することができ、しかも、生分解性を有するため廃棄上の問題を低減することができる。
【００３７】
【実施例】
以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明はその趣旨を越えない限り、以下の記載例に限定されるのものではない。なお、以下に記載の例で得られたフィルムは、次に記載の方法によって各種物性を評価したものである。
【００３８】
１．延伸性：フィルム製造時の切断の有無、得られたフィルムの外観を目視観察する方法。観察結果は、次の基準で表示した。
◎：切断なし、均一延伸、延伸ムラなし、○：切断なし、延伸ムラ、殆どなし△：切断なし、延伸ムラ、ややあり、×：切断又は延伸ムラ大
２．柔軟性：得られたフィルムにつき手で触った際の感触・風合いで判定する方法。判定結果は、次の基準で表示した。
◎：極めて柔らかい、○：柔らかい、△：少し硬い、×：硬い
【００３９】

３．引張り強度：ＡＳＴＭ　８８２に準拠し、１０ｍｍ幅×５０ｍｍ長さの試験片につき、引張速度：５００ｍｍ／ｍｉｎの条件で測定する方法。
４．透湿度：ＪＩＳ　Ｚ０２０８に準拠して測定した。
５．通気度：ＪＩＳ　Ｐ８１１７に準拠して測定した。
【００４０】
６．重量保持率：最大容水量の６５％に調湿した耕作土を入れたカップに、試料フィルム（２ｃｍ×２ｃｍ片）を埋設し、３０℃、暗所静置でインキュベートを行った。３カ月後に試料フィルムを取り出し、水洗し、一昼夜乾燥した後重量を測定し、次の式により重量保持率を算出した。
重量保持率（％）＝（W_2／W_1）×１００
ここで、W_1は埋設前の初期重量、W_2は埋設後の重量を意味する。
【００４１】
［実施例１］
撹拌装置、窒素ガス導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量６００リットルの反応容器に、コハク酸を１３７ｋｇ、１，４－ブタンジオールを１１６リットル、酸化ゲルマニウム１重量％をあらかじめ溶解させた９０％ＤＬ－乳酸水溶液７．４３ｋｇ、結晶核剤としてスーパータルク０．２ｋｇをそれぞれ仕込み、窒素ガス雰囲気中、１２０～２２０℃で２時間重縮合反応させた。引き続いて容器内温を昇温させ、窒素ガスの導入を停止し、０．５ｍｍＨｇの減圧下で５時間脱グリコール反応を行った。この反応生成物を水中に押し出し、カッターで裁断した。得られた脂肪族ポリエステル樹脂は白色であり、収量は１８０ｋｇであった。
【００４２】
得られた脂肪族ポリエステル樹脂は、融点が１１０℃（ＤＳＣ法により、昇温速度１６℃／ｍｉｎ　、窒素ガス雰囲気下で測定）、数平均分子量（Ｍｎ）が６５，０００、重量平均分子量が１５０，０００であった。ここで、平均分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法によって測定したものである（東ソー社製のＨＬＣ－８０２０型ＧＰＣ装置を使用。カラムはＰＬｇｅｌ－５μ－ＭＩＸ。ポリスチレン換算。クロロホルム溶媒。）。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲによるポリマー組成は、乳酸単位３．１モル％、コハク酸単位４８．０モル％、１，４－ブタンジオール単位４８．９モル％であった。さらに、ＪＩＳ　Ｋ７２１０に準拠して測定したＭＦＲは、９．６ｇ／１０分であった。
【００４３】
上記の方法で得られた脂肪族ポリエステル樹脂１００重量部に、重炭酸カルシウム（平均粒径１．０μ、脂肪酸処理）２００重量部を加え、ヘンシェルミキサーで充分撹拌混合した。こうして得られた混合物組成物を、二軸混練機（東芝機械社製、ＴＥＭ３５Ｂ）によって溶融混練し、ペレットとした。
【００４４】
このペレットを、４０ｍｍφ押出機によって溶融させ、押出機の先端に装着した円形ダイによりチューブ状に押出し、このチューブに空気を吹き込むインフレーション成形法によって厚さ７０μのフィルムを得た。この際の成形条件は、次の通りとした。
シリンダー温度：１２０－１４０－１５０－１６０℃、ヘッド、ダイス温度：１６０℃、ダイス直径（Ｄ）：１００ｍｍ、引取速度：８ｍ／ｍｉｎ　、ブロー比：１．８、フロストライン高さ（ＦＬＨ）：１００ｍｍ
【００４５】
上記方法で得られたフィルムを、ロール延伸機によって、延伸温度を７０℃として、一軸方向に３．５倍延伸した。得られた延伸フィルムは、充填剤を含み多孔化されているので充分に白化したものであり、延伸ムラも殆どなく、通気性・透湿性を有し、表面外観の美麗な厚さ４５μｍのフィルムであった。この多孔質延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表－１に示す。
【００４６】
［実施例２］

実施例１で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を１３７ｋｇ、１，４－ブタンジオールを１１６リットル、酸化ゲルマニウム１重量％をあらかじめ溶解させた９０％ＤＬ－乳酸水溶液７．４３ｋｇ、リンゴ酸０．２３ｋｇをそれぞれ仕込み、窒素ガス雰囲気中、１２０～２２０℃で２時間重縮合反応させた。引き続いて容器内温を昇温させ、窒素ガスの導入を停止し、０．５ｍｍＨｇの減圧下で４時間脱グリコール反応を行った。この反応生成物を水中に押し出し、カッターで裁断した。得られた脂肪族ポリエステル樹脂は白色であり、収量は１８０ｋｇであった。

【００４７】

この脂肪族ポリエステル樹脂は、融点が１１１℃、数平均分子量（Ｍｎ）が７５，０００、重量平均分子量が１９０，０００であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲによるポリマー組成は、乳酸単位３．１モル％、コハク酸単位４８．１モル％、１，４－ブタンジオール単位４８．８モル％であった。さらに、ＭＦＲは５．０ｇ／１０分であった。

【００４８】

上記の方法で得られた脂肪族ポリエステル樹脂につき、実施例１におけると同様の手順でペレット化、フィルム化、延伸を行い、延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、多孔化され充分に白化したものであり、延伸ムラも殆どなく、通気性・透湿性を有し、表面外観は美麗であった。この多孔質延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表－１に示す。

【００４９】

［実施例３］

実施例１で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を１２３ｋｇ、アジピン酸を１７ｋｇ、１，４－ブタンジオールを１２１リットル、酸化ゲルマニウム１重量％をあらかじめ溶解させた９０％ＤＬ－乳酸水溶液７．４３ｋｇ、トリメチロールプロパン０．２３ｋｇを０．２ｋｇをそれぞれ仕込み、窒素ガス雰囲気中、１２０～２２０℃で２時間重縮合反応させた。引き続いて容器内温を昇温させ、窒素ガスの導入を停止し、０．５ｍｍＨｇの減圧下で５時間脱グリコール反応を行った。この反応生成物を水中に押し出し、カッターで裁断した。得られた脂肪族ポリエステル樹脂は白色であり、収量は１８０ｋｇであった。

【００５０】

この脂肪族ポリエステル樹脂は、融点が９０℃、数平均分子量（Ｍｎ）が６８０００、重量平均分子量が１７３０００であった。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲによるポリマー組成は、乳酸単位３．３モル％、コハク酸単位４３．３モル％、アジピン酸４．８モル％、１，４－ブタンジオール単位４８．６モル％であった。さらに、ＭＦＲは８．２ｇ／１０分であった。

【００５１】

上記の方法で得られた脂肪族ポリエステル樹脂につき、実施例１におけると同様の手順でペレット化、フィルム化、延伸を行い、延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、多孔化され充分に白化したものであり、延伸ムラも殆どなく、通気性・透湿性を有し、表面外観は美麗であった。この多孔質延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表－１に示す。

【００５２】

［実施例４］

実施例１に記載の例において、フィルムの延伸条件を次のように変更した他は、同例におけると同様にして延伸フィルムを得た。

＜延伸条件＞延伸方法：ロールテンター方式による二軸延伸、延伸倍率：３×３倍、延伸温度：７０℃

得られた延伸フィルムは、多孔化され充分に白化したものであり、延伸ムラも殆どなく、通気性・透湿性を有し、表面は美麗であった。この多孔質延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表－１に示す。

【００５３】

［比較例１］

実施例１に記載の例において、脂肪族ポリエステル樹脂に代えて低密度ポリエチレン（ＭＦＲ：１．３、密度：０．９２６、三菱化学社製、ＬＦ３４５Ｍ）を使用したほかは、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、多孔化され充分に白化したものであり、延伸ムラも殆どなく、通気性・透湿性を有し、表面は美麗であった。この多孔質延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表－２に示す。

【００５４】

［比較例２］

実施例１に記載の例において、延伸温度を５℃に変更した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、延伸ムラが発生し、使用に適さない物であった。この延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表－２に示す。

【００５５】

［比較例３］

実施例１に記載の例において、延伸温度を１１０℃に変更した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、多孔質化されなかった。この延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表－２に示す。

【００５６】

［比較例４］

実施例１に記載の例において、延伸倍率を１．３倍に変更した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、白化状態にムラが発生し、多孔質化が不十分であった。この延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表－２に示す。

【００５７】

［比較例５］

実施例１に記載の例において、延伸倍率を１０倍に変更した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、延伸ムラが大であり、かつ、一部にピンホールが発生し使用に適さない物であった。この多孔質延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表－２に示す。

【００５８】

【表１】

表－１

評価項目＼番号	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４
延　伸　性	○	○	○	◎
柔　軟　性	○	○	○	◎
引張強度(MD/TD) (kg/cm^2)	105/45	100/40	110/40	140/125
透湿度($g/m^2 \cdot D$)	4500	4350	4600	6100
通気度(sec/100cc)	650	620	530	260
重量保持率（%）	75	65	40	20

【００５９】

【表２】

表－２

評価項目＼番号	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５
延　伸　性	○	×	○	△	×
柔　軟　性	○	×	○	×	○
引張強度(MD/TD (kg/cm^2)	145/70	－	－	－	－
透湿度(g/m^2 ・D)	4200	－	－	－	－
通気度(sec/100cc)	640	－	－	－	－
重量保持率（%）	100	－	－	－	－

【００６０】
表－１および表－２から、次のことが明らかである。
（１）本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、製造の際に切断したり、延伸ムラが生じたりすることがなく、均一に延伸することができ、外観が美麗である。
（２）　本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、通気性・透湿性を有し、かつ、手で触ったときの感触・風合いが良好である。
（３）　本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、土壌中で生分解されるので、廃棄上の問題が解消される。
（４）　これに対して比較例のフィルムは、延伸性、柔軟性に劣り、土壌中で生分解されることもないので、廃棄上の問題がある。
【００６１】
【発明の効果】
本発明は、次のように特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。
１．本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、製造の際に切断したり、延伸ムラが生じたりすることがなく、製造が容易である。
２．本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、通気性・透湿性を有し、かつ、手で触ったときの感触・風合いが良好で、人体と接触する衣料用、医療用、衛生用品などの用途のほか、各種包装材料、濾過材、農業用資材として好適である。
３．本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、土壌中で生分解されるので、廃棄上の問題が低減される。

フロントページの続き

審査官　内田　靖恵

(56)参考文献　特開平０５－２０９０７３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０３１２２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２９１１６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１８８４４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08J 9/00
C08L 67/00-67/04