

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3753254号

(P3753254)

(45) 発行日 平成18年3月8日(2006.3.8)

(24) 登録日 平成17年12月22日(2005.12.22)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 67/04 (2006.01)	CO8L 67/04	ZBP
B29C 55/28 (2006.01)	B29C 55/28	
CO8K 5/10 (2006.01)	CO8K 5/10	
CO8L 101/16 (2006.01)	CO8L 101/16	
CO8L 67/02 (2006.01)	CO8L 67/04	

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-544551	(73) 特許権者	三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成11年3月5日(1999.3.5)	(74) 代理人	弁理士 苗村 新一
(86) 国際出願番号	PCT/JP1999/001074	(74) 代理人	弁理士 最上 正太郎
(87) 国際公開番号	W01999/045067	(72) 発明者	吉田 育紀 神奈川県横浜市戸塚区平戸3-42-7
(87) 国際公開日	平成11年9月10日(1999.9.10)	(72) 発明者	大淵 省二 神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541-1-2-1
審査請求日	平成15年11月6日(2003.11.6)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-53684		
(32) 優先日	平成10年3月5日(1998.3.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-53685		
(32) 優先日	平成10年3月5日(1998.3.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂組成物及びそれからなるフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ乳酸(a1)50~90重量%と、融点が80~250の生分解性を有する脂肪族ポリエステル(a2)10~50重量%からなる高分子成分(A)と該高分子成分(A)100重量部に対して、脂肪族多塩基酸エステル、脂肪族多価アルコールエステル及びオキシ酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも1種である生分解性を可塑剤(B)5~25重量部からなるポリ乳酸系樹脂組成物を、150~220の樹脂押出温度及び1.5~3.0の膨比でインフレーション成形して得られる、200~1000MPaの弾性率及び0.8~1.2の縦方向/横方向の引裂強度の比率を有する、60~120の温度で可塑剤のブリードアウトとフィルムのブロッキングがない、柔軟で、高温におけるフィルムの耐ブロッキング性及び耐ブリードアウト性に優れたポリ乳酸系樹脂インフレーションフィルム。

【請求項2】

脂肪族ポリエステル(a2)がポリブチレンサクシネートである請求項1記載のポリ乳酸系樹脂インフレーションフィルム。

【請求項3】

可塑剤(B)がアセチルトリブチルクエン酸、トリアセチン、ジブチルセバケート及びトリエチレングリコールジアセテートからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1又は2記載のポリ乳酸系樹脂インフレーションフィルム。

【請求項4】

10

20

ポリ乳酸 (a 1) 5 0 ~ 9 0 重量%と、融点が 8 0 ~ 2 5 0 の生分解性を有する脂肪族ポリエステル (a 2) 1 0 ~ 5 0 重量%からなる高分子成分 (A) と該高分子成分 (A) 1 0 0 重量部に対して、脂肪族多塩基酸エステル、脂肪族多価アルコールエステル及びオキシ酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である生分解性を有する可塑剤 (B) 5 ~ 2 5 重量部からなるポリ乳酸系樹脂組成物を、1 5 0 ~ 2 2 0 の樹脂押出温度及び 1 . 5 ~ 3 . 0 の膨比でインフレーション成形する、柔軟で、高温におけるフィルムの耐ブロッキング性及び可塑剤の耐ブリードアウト性に優れたポリ乳酸系樹脂インフレーションフィルムの製造方法。

【請求項 5】

脂肪族ポリエステル (a 2) がポリブチレンサクシネートである請求項 4 記載のポリ乳酸系樹脂フィルムの製造方法。

10

【請求項 6】

可塑剤 (B) がアセチルトリブチルクエン酸、トリアセチン、ジブチルセバケート及びトリエチレングリコールジアセテートからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 4 又は 5 記載のポリ乳酸系樹脂インフレーションフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ポリ乳酸系樹脂組成物及びそれからなるフィルムに関する。さらに詳しくは柔軟性、耐熱性に優れ、更には使用後、堆肥中での分解性に優れた乳酸形樹脂組成物及びそれからなるフィルムに関する。

20

背景技術

従来、柔軟性、耐熱性、耐水性に優れている樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂が知られており、ゴミ袋、包装袋等に使用されている。しかしながら、これらの樹脂は使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたこれらのプラスチック類により、景観が損なわれ、海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。

これに対し、熱可塑性樹脂で生分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸及び乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導されるポリエステル等が知られ、種々の用途への開発が行われている。

30

これらのポリマーの中で、特にポリ乳酸は、動物の体内で数カ月から 1 年以内に 1 0 0 % 生分解し、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約 1 年から数年で消滅し、その分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

さらに、ポリ乳酸は、近年、原料の L - 乳酸が発酵法により大量且つ安価に製造されるようになってきたことや、堆肥中での分解速度が速く、カビに対する抵抗性、食品に対する耐着臭性や耐着色性等の優れた特徴を有することにより、その利用分野の拡大が期待されている。

しかしながら、ポリ乳酸は剛性が高く、農業用マルチフィルムや食品包装用袋、ゴミ袋等のフィルムや包装材等、特に柔軟性が要求される用途には適切な樹脂とは言い難い。

40

また、柔軟性のある生分解性樹脂として、例えばポリブチレンサクシネートを用いて製造したインフレーションフィルムは、縦方向・横方向の引裂強度の異方性が大きく、縦方向の引裂強度が非常に弱いという特徴がある。引裂強度の低さ及び引裂強度の異方性は用途によっては問題が生じるため、ポリブチレンサクシネートのインフレーションフィルムもまた、農業用マルチフィルムや食品包装用袋、ゴミ袋等のフィルムや包装材等として適切ではない。

一般に、樹脂を軟質化する技術として、i) 可塑剤の添加、ii) コポリマー化、iii) 軟質ポリマーのブレンド等の方法が知られている。しかしながら、i) や ii) の方法では、十分な柔軟性を付与できなかったとしても、樹脂組成物のガラス転移温度が低下し、その結果、通常的环境温度によって結晶化、硬質化する等の物性変化を生じたり、加えて可塑剤を添

50

加する方法の場合は、可塑剤がブリードする等の問題が生じるため、これらの方法を実用化するには実質上いくつもの問題がある。

一方、iii)の方法では、本課題の一つである生分解性を考慮すると、ブレンドする樹脂としては柔軟性を有する生分解性樹脂に限定される。このような樹脂としては、例えばポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等が挙げられ、既に特開平8-245866号公報及び特開平9-111107号公報に開示されている。しかしながら、この方法ではポリ乳酸に十分な柔軟性(弾性率が1000MPa以下である)を付与するには、それらを多量(例えば、ポリブチレンサクシネートの場合は、60wt%以上)に添加する必要があり、その結果、ポリ乳酸の前記した様な特徴を損なってしまう。

10

ポリ乳酸はポリブチレンサクシネートと比較すると引裂強度の異方性は少ない。ポリ乳酸の特徴を損なうことなく、柔軟性と耐熱性を有し、さらに引裂強度の異方性がない生分解性フィルムは、従来技術によったのでは、なし得ないのが実情であった。

従って、本発明が解決しようとする課題は、柔軟性と耐熱性を併有し、さらに引裂強度の異方性のないことを特徴とする生分解性フィルムを提供することである。

より具体的には、本発明は、ゴミ袋、包装資材に使用されているポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルのような柔軟性と高温でのフィルムの耐ブロッキング性と可塑剤の耐ブロッキング性に優れ、その結果、優れた耐熱性を有し、なおかつ引裂強度の異方性がない。生分解性を有するフィルムを提供することを課題とする。

発明の開示

20

本発明者らは、ポリ乳酸について鋭意検討した結果、ポリ乳酸と特定の軟質性の脂肪族ポリエステルを混合し、この混合物に対し相溶性の良好な生分解性の可塑剤を混合することにより、上記課題を満足するポリ乳酸系樹脂組成物からなるフィルムを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の1つは、ポリ乳酸(a1)50~90重量%と融点が80~250の生分解性を有する脂肪族ポリエステル(a2)10~50重量%からなる高分子成分(A)と該高分子成分(A)100重量部に対して、生分解性を有する可塑剤(B)5~25重量部からなるポリ乳酸系樹脂組成物である。

また本発明の1つは、ポリ乳酸(a1)50~90重量%と融点が80~250の生分解性を有する脂肪族ポリエステル(a2)10~50重量%からなる高分子成分(A)と該高分子成分(A)100重量部に対して、生分解性を有する可塑剤(B)5~25重量部からなるポリ乳酸系樹脂組成物からなり、200~1000MPaの弾性率及び0.8~1.2の縦方向/横方向の引裂強度の比率を有する、60~120の温度で可塑剤のブリードとフィルムのブロッキングがない、柔軟で、高温における耐ブロッキング性及び耐ブリードアウト性の優れたポリ乳酸系樹脂フィルム、特にポリ乳酸系樹脂インフレーションフィルムである。

30

さらに本発明の1つは、ポリ乳酸(a1)50~90重量%と融点が80~250の生分解性を有する脂肪族ポリエステル(a2)10~50重量%からなる高分子成分(A)と該高分子成分(A)100重量部に対して、生分解性を有する可塑剤(B)5~25重量部からなるポリ乳酸系樹脂組成物を、150~220の樹脂押出温度及び1.5~3.0の膨比(blow-up ratio)でインフレーション成形する、柔軟で、高温における耐ブロッキング性及び耐ブリードアウト性の優れたポリ乳酸系樹脂フィルムの製造方法である。

40

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

[柔軟なフィルム]

本発明において柔軟なフィルムとは、JIS K6732に準じて求めた弾性率が200~1000MPaの範囲のものであり、農業用マルチフィルム、食品包装用袋、ゴミ袋等に好適に用いることができる。弾性率が1000MPaを越えると、フィルムは、柔軟性を失い固くなる。

50

[高温における耐ブロッキング性、耐ブリードアウト性を有するフィルム]

本発明のフィルムの高温における耐ブロッキング性、耐ブリードアウト性とは、60～120 の範囲で、可塑剤のブリードアウトとそれに伴うフィルム同士のブロッキングが起こらないことをいう。

一般に可塑剤を添加すると、可塑剤が成形体からしみだしてくる現象（ブリードアウト）が観察される場合がある。この可塑剤のブリードアウトは、高温であるほど起こりやすくなるので、より高温で可塑剤のブリードアウトがなければ、可塑剤を含むフィルムは、より広い温度範囲で使用が可能となり、耐熱性が優れることを意味する。

[引裂強度とその異方性]

本発明において、フィルムの引裂強度は、JIS P 8116 に準じて求めたものであり、厚み30 μmのフィルム16枚重ねたときに換算したものである。そしてその異方性とは、フィルムの縦方向と横方向の引裂強度が異なることをいい、縦方向/横方向の引裂強度の比率で表す。例えば、ポリブチレンサクシネートを用いて製造したインフレーションフィルムは、縦方向の引裂強度が非常に弱く、異方性が強い。

なお、本発明中でのフィルムの縦方向とは、押出時のダイスから出る樹脂の流れ方向に平行な方向のことをいい、横方向とは、押出時のダイスから出る樹脂の流れ方向に垂直な方向のことをいう。

[ポリ乳酸系樹脂組成物]

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物は、ポリ乳酸(a1)50～90重量%と融点が80～250 の生分解性を有する脂肪族ポリエステル(a2)10～50重量%からなる生分解性高分子成分(A)と該生分解性高分子成分(A)100重量部に対して、生分解性可塑剤(B)5～25重量部からなる。

[ポリ乳酸(a1)]

本発明において、ポリ乳酸の原料である乳酸の具体例としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状二量体であるラクタイドを挙げることができる。但し、得られたポリ乳酸は、L-乳酸とD-乳酸を混合して用いる場合、L-乳酸又はD-乳酸いづれかが75重量%以上であることが必要である。

本発明において使用されるポリ乳酸の製造方法の具体例としては、例えば、下記の方法が挙げられるがその製造方法に限定されない。

1) 乳酸を原料として、直接脱水重縮合する方法（例えば、USP 5,310,865号に示されている製造方法）。

2) 乳酸の環状二量体（ラクタイド）を溶融重合する開環重合法（例えば、米国特許2,758,987号に開示されている製造方法）。

3) 乳酸を触媒の存在下、脱水重縮合反応を行うことによりポリ乳酸を製造するに際し、少なくとも一部の工程で固相重合を行う方法。

また、上記の方法において、少量のグリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類のような多価アルコール類を共存させて、共重合させても良く、又ジイソシアネート化合物等のような結合剤（高分子鎖延長剤）を用いて分子量を上げてよい。

[脂肪族ポリエステル(a2)]

本発明において用いられる脂肪族ポリエステルは、下記の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族二価アルコール及び脂肪族二塩基酸を種々組み合わせることで製造できる生分解性を有するポリマーである。但し、本発明において用いられる脂肪族ポリエステルには、ポリ乳酸は含まれない。

本発明の脂肪族ポリエステルを製造するために用いられる脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等を挙げることができる。さらに、脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状エステル、例えば、グリコール酸の二量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルであるε-カプロラク톤を挙げることができる。これらは、単独で又は二種以上組合せて使用することがで

10

20

30

40

50

きる。

本発明の脂肪族ポリエステルを製造するために用いられる脂肪族二価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。

本発明の脂肪族ポリエステルを製造するために用いられる脂肪族二塩基酸の具体例としては、例えば、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。

脂肪族ポリエステルの製造方法の具体例としては、例えば、下記の方法が挙げられるがその製造方法に限定されない。

1) 脂肪族ヒドロキシカルボン酸を原料として、直接脱水重縮合する方法(例えば、USP 5,310,865号に開示されている製造方法)。

2) 脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状2量体、例えば、グリコライドと ϵ -カプロラク톤を、触媒の存在下、熔融重合する開環重合法(例えば、米国特許4,057,537号に開示されている製造方法)。

3) 脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸の混合物を、直接脱水重縮合する方法(例えば、米国特許5,428,126号に開示されている製造方法)。

4) ポリ乳酸と脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸とのポリマーを、有機溶媒存在下に縮合する方法(例えば、欧州特許公報0712880 A2号に開示されている製造方法)。

また、上記方法において、少量のグリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合させても良く、又ジイソシアネート化合物等のような結合剤(高分子鎖延長剤)を用いて分子量を上げてよい。

本発明において用いられる脂肪族ポリエステルは、それが生分解性であれば十分であるが、好ましくは80~250の融点を有する生分解性を有する脂肪族ポリエステルである。特に、結晶性を有し、軟質の脂肪族ポリエステルが好ましい。脂肪族ポリエステルの融点が80より低くなると、得られるポリ乳酸系樹脂組成物やそれから得られるフィルムの耐熱性が低下し、逆に250より高くなるとペレット化時の熔融温度が高くなるため、成分のポリ乳酸が劣化したり、着色する傾向に有るので好ましくない。好ましい脂肪族ポリエステルとしては、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリネオペンチルグリコールオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシ酪酸及び ϵ -ヒドロキシ酪酸と ϵ -ヒドロキシ吉草酸とのコポリマー等が挙げられ、特にポリエチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネートが好ましい。

[ポリ乳酸及び脂肪族ポリエステルの重量平均分子量(Mw)や分子量分布]

本発明において、ポリ乳酸及び脂肪族ポリエステルの重量平均分子量(Mw)や分子量分布は、実質的に、成形加工が可能であれば特に制限されない。本発明で使用するポリ乳酸及び脂肪族ポリエステルの重量平均分子量は、実質的に十分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量(Mw)で、1~100万が好ましく、3~50万がより好ましく、5~30万がさらに好ましい。一般的には、重量平均分子量(Mw)が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が100万を越える場合、取扱い困難となったり、不経済となったりする場合がある。

[高分子成分(A)]

本発明における高分子成分(A)は、ポリ乳酸(a1)に柔軟性を与え、さらに後述の可塑剤のブリードアウト及びそれによるフィルムのブロッキングを防止する目的で、脂肪族

10

20

30

40

50

ポリエステル (a 2) を添加することにより得られる。その混合量は、高分子成分 (A) 100重量部に対し、ポリ乳酸 (a 1) 90 ~ 50重量部 / 脂肪族ポリエステル (a 2) 10 ~ 50重量部が良く、好ましくは85 ~ 55重量部 / 15 ~ 45重量部、更に好ましくは80 ~ 60重量部 / 20 ~ 40重量部が良い。すなわち、高分子成分 (A) は、ポリ乳酸50 ~ 90重量%と脂肪族ポリエステル10 ~ 50重量%、好ましくは、ポリ乳酸55 ~ 85重量%と脂肪族ポリエステル15 ~ 45重量%、更に好ましくは、ポリ乳酸60 ~ 80重量%と脂肪族ポリエステル20 ~ 40重量%からなる。ポリ乳酸が90重量部、すなわち90重量%を越えた場合、柔軟性が不十分となる。たとえ後述する可塑剤で軟質化する方法を用いても、可塑剤が多量に必要となり、その結果、可塑剤のブリードアウトやフィルム同士のブロッキングが起きる等の問題が生じる。

10

逆に、ポリ乳酸が50重量部、すなわち50重量%より少ない場合、ポリ乳酸の有する堆肥中での易分解性やカビ抵抗性が低下する傾向があり、例えば、食器包装袋等の食品と接触するような用途へ用いられなくなる。また、得られたフィルムの引裂強度の異方性が強くなる。

[可塑剤 (B)]

本発明では、高分子成分 (A) に目的とする柔軟性 (弾性率 1000 MPa 以下) を付与する目的で、更に可塑剤を添加する必要がある。本発明において用いられる可塑剤 (B) は、生分解性を有し、更に、高分子成分 (A) との相溶性が良好である必要がある。このような可塑剤としては、脂肪族多価カルボン酸エステル、脂肪族多価アルコールエステル、オキシ酸エステル等が挙げられる。

20

脂肪族多価カルボン酸エステルとしては、例えば、ジメチルアジペート、ジ (2 - エチルヘキシル) アジペート、ジイソブチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジ (2 - エチルヘキシル) アジペート、ジブチルセバケート、ジ (2 - エチルヘキシル) セバケート等が挙げられる。

脂肪族多価アルコールエステルとしては、例えば、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノプロピオネート、ジエチレングリコールジプロピオネート、ジエチレングリコールモノブチレート、ジエチレングリコールジブチレート、ジエチレングリコールモノバレレート、ジエチレングリコールジバレレート、トリエチレングリコールモノアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールモノプロピオネート、トリエチレングリコールジプロピオネート、トリエチレングリコールモノブチレート、トリエチレングリコールジブチレート、トリエチレングリコールモノバレレート、トリエチレングリコールジバレレート、トリアセチン、グリセリントリプロピオネート等が挙げられる。

30

オキシ酸エステル類としては、例えば、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、アセチルトリブチルクエン酸等が挙げられる。

これ等是一種又は二種以上の混合物として用いることもできる。特に、トリアセチン、アセチルトリブチルクエン酸、ジブチルセバケート、トリエチレングリコールジアセテートは、高分子成分 (A) との相溶性に優れ好適に用いられる。

可塑剤 (B) の添加量は、高分子成分 (A) 100重量部に対し、5 ~ 25重量部、好ましくは7 ~ 20重量部、より好ましくは10 ~ 18重量部である。可塑剤量が5重量部より少ないと、可塑化効果が不十分となり目的の柔軟性を付与できなくなり、逆に25重量部より多いと、可塑剤のブリードアウトが生じる。

40

[添加剤]

本発明に係るポリ乳酸系樹脂組成物には、目的 (例えば、引張強度、耐熱性、耐候性等の向上) に応じて各種添加剤 (酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、難燃剤、内部離型剤、無機添加剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料等滑剤) などを添加することができる。

例えば、Tダイ成形、インフレーション成形等、フィルムやシートの成形では、フィルム、シートのブロッキング防止やすべり性を改良するために、無機添加剤や滑剤 (脂肪族カルボン酸アミド) を添加することが推奨される。

50

無機添加剤としては、シリカ (SiO_2)、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、カオリナイト、酸化亜鉛等が挙げられ、特にシリカが好適である。又、これ等は一種又は二種以上の混合物として用いることもできる。

無機添加剤の添加量は、一般的には、高分子成分 (A) 100 重量部に対し 0.05 ~ 15 重量部であり、好ましくは 0.5 ~ 10 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 5 重量部がよい。その添加量は目的とするフィルム成形時の成形性、得られたフィルムの耐ブロッキング性、フィルムの滑り性が良好となる最適量が適宜選択される。

滑剤としての脂肪族カルボン酸アミドには、「10889の化学商品(1989年、化学工業日報社、東京都中央区日本橋浜町)」の389頁右欄~391頁左欄に記載の「脂肪酸アミド」を包含する。

その記載は全て、引用文献及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開示の一部とし、明示した引用範囲を参照することにより、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項は開示とする。

脂肪族カルボン酸アミドの具体例としては、例えば、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、N-オレイルパルミトアミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N,N-エチレンビス(ステアロアミド)、N,N-メチレンビス(ステアロアミド)、メチロール・ステアロアミド、エチレンビスオレイン酸アמיד、エチレンビスベヘン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスラウリン酸アמיד、ヘキサメチレンビスオレイン酸アמיד、ヘキサメチレンビスステアリン酸アמיד、ブチレンビスステアリン酸アמיד、N,N-ジオレイルセバシン酸アミド、N,N-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N-ジステアリルセバシン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、N,N-ジステアリルイソフタル酸アミド、N,N-ジステアリルテレフタル酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ブチル-N-ステアリル尿素、N-プロピル-N-ステアリル尿素、N-アリル-N-ステアリル尿素、N-フェニル-N-ステアリル尿素、N-ステアリル-N-ステアリル尿素、ジメチロール油アמיד、ジメチルラウリン酸アמיד、ジメチルステアリン酸アמיד等が挙げられる。特に、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、N-オレイルパルミトアミド、N-ステアリルエルカ酸アミドが好適に用いられる。これらは一種又は二種以上の混合物であってもよい。

脂肪族カルボン酸アミドの添加量は、高分子成分 (A) 100 重量部に対して、0.05 ~ 10 重量部、好ましくは、0.1 ~ 7.0 重量部、さらに好ましくは 0.3 ~ 5.00、最も好ましくは 0.5 ~ 3 重量部がよい。その添加量は、無機添加剤の場合と同様に、目的とするインフレーション成形時の成形性や、得れたフィルム及びシートの耐ブロッキング性、滑り性が良好となる最適量が適宜、選択される。

[ポリ乳酸系樹脂組成物の製造方法]

本発明の乳酸系樹脂組成物は、ポリ乳酸 (a1) と脂肪族ポリエステル (a2) からなる高分子成分 (A) と可塑剤 (B) を、場合によっては他の添加剤とともに、高速攪拌機または低速攪拌機などを用いて均一に混合した後、十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機で溶融混練する方法により製造することができる。本発明のポリ乳酸系樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

[フィルムやシートの製造方法]

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物は、フィルムやシートの製造に好適な材料である。フィルムやシートの製造装置は通常のもので何ら差し支えなく使用することができる。本発明のポリ乳酸系樹脂組成物を、例えば、インフレーション成形、Tダイ成形、カレンダー成形、バルーン成形、溶媒キャスト成形、熱プレス成形等の成形方法により、フィルムやシートの成形に供することができる。

共押出法と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明のポリ乳酸系樹脂組成物からなる多層フィルムや本発明のポリ乳酸系樹脂組成物と他種のポリマーからなる多層フ

10

20

30

40

50

ィルムを、高い生産性で製造することができる。

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物からなるフィルム又はシートは、目的に応じて工程条件を設定することにより、ロール状、テープ状、カットシート状、板状、袋状（シームレス状）に製造することができる。

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物からなるフィルム又はシートは、さらに、延伸加工、真空成形等の二次元的又は三次元的な形状を賦与する二次的な加工にも好適な材料である。

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物からなるフィルムやシートは、堆肥中での分解速度が速く、カビに対する抵抗性、食品に対する耐着臭性や耐着色性にすぐれ、後述の種々の用途に利用できる。

[インフレーション成形]

特に、本発明に係るポリ乳酸系樹脂組成物は、インフレーションフィルムの製造に好適な材料である。インフレーション成形法を採用すると、本発明のポリ乳酸系樹脂組成物から、インフレーションフィルムが高い生産性で、相対的に安価に製造することができる。そして、インフレーションフィルムの形状が袋状（シームレス状）であるため、スーパーマーケット用持ち帰りバッグ、冷凍食品や精肉等の低温の食品パックに結露する水が周囲を濡らすことを防ぐための袋、コンポストバッグ等の袋やバッグの生産に好適である。

インフレーションフィルムの製造装置は通常のもので何ら差し支えなく使用することができるが、厚み精度、均一性をより発現させるために、スパイラルダイを用いることがより好ましい。また、一般的にインフレーションフィルムの成形においては、一軸のスクリュウを用いるのが好ましい。

本発明におけるポリ乳酸系樹脂組成物を用いたインフレーションフィルムの成形条件は、ポリ乳酸系樹脂組成物の組成やフィルムの厚みにもよるが、目的とする引裂強度を有するフィルムを得るために下記の樹脂押出温度及び膨比の範囲を組み合わせた条件下で行われる。

樹脂押出温度は150 ~ 220 の範囲であり、好ましくは170 ~ 200 の範囲である。150 未満では樹脂がダイスから出てきた時に樹脂温度が低いため、フィルムが膨らむ時に配向が強くなり、異方性が生じてくる。また、ポリ乳酸系樹脂組成物によっては温度が低すぎて押出そのものできない場合がある。220 を超えると熔融粘度が低くなりすぎてフィルムの引き取りが困難になる場合があり、また、樹脂が熱劣化する可能性がある。

樹脂押出温度の温度制御は、各温度において、 ± 5 以内に制御することが好ましい。温度制御が十分でない、得られるインフレーションフィルムに厚みむらが生じたり、強度のばらつきが生じたりする場合がある。

インフレーションフィルムの膨比は、1.5 ~ 3.0 の範囲である。好ましくは2.0 ~ 2.8 の範囲である。1.5 未満ではほとんど配向がかからないので得られたフィルムの強度が低くなる。3.0 を超えると異方性が大きくなり、またフィルムが製造中に破れやすくなる。

このようにして得られた本発明のインフレーションフィルムは、JIS K6732 に準じて求めた弾性率が200 ~ 1000 MPa を有し柔軟であり、引裂強度の異方性がなく、高温での可塑剤のブリードがなく、その結果、フィルムのプロッキングを生じない。

溶融してダイスから風船状に出てきた樹脂（バブル）は、適当な方法で冷やされるが、ポリ乳酸系樹脂の場合、空冷方式のほうがより一般的であり、好ましい。

冷却されたバブルはピンチロールで挟み込んで、フラットにして引き取るのが一般的である。

また、本発明のフィルムの引裂強度は、縦方向、横方向ともに、厚み30 μm のフィルム16枚重ねた場合に換算して20 ~ 1000 g であり、縦方向/横方向の引裂強度の比率が0.8以上1.2以下で異方性がない。

[フィルム又はシートの用途]

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物からなるフィルム及びシートは、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、化粧品・

10

20

30

40

50

化粧品用ラップフィルム、医薬品用ラップフィルム、生薬用ラップフィルム肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、農薬品用ラップフィルム、温室用フィルム、肥料用袋、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィルム、製版用フィルム、粘着テープ、テープ、防水シート、土嚢用袋、等として好適に使用することができる。

本発明のフィルム及びシートは、その特性を活かし、分解性が要求される用途に、特に、好適に使用することができる。

本発明のフィルム及びシートを、包装材料として食品・菓子用袋として密封して使用する際に、着色、着臭がなく、また、袋内に酸素吸着剤を中に入れておくことにより、保存期間・賞味期間を大幅に延長することができる。

10

実施例

以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明の技術範囲を越えない限り、これに限定されるものではない。

高分子成分(A)の重量平均分子量(Mw)、実施例中のフィルムの弾性率、可塑剤のブリードアウト性、フィルムのブロッキング性、フィルムの引張強度、カビ抵抗性及び生分解性は、以下に示す方法により測定した。

1) 重量平均分子量(Mw)

ポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、カラム温度40、クロロホルム溶媒で測定した。

2) フィルムの弾性率

フィルムの弾性率は、JIS K6732に準じて求めた。

20

3) 可塑剤のブリードアウトとフィルムのブロッキング

フィルムを45mm×30mmの大きさに切り出し、ガラス板の上に2枚重ねた。その上から金属板をのせ、さらに500gの錘をのせ、温度80、湿度75%の恒温恒湿機内に1時間放置した。その後、フィルムをデシケーター内に移し、室温に30分間放置した。その後、2枚のフィルムを剥がし、その剥がれるときの状態(ブロッキングの有無)と、可塑剤のブリードアウトを観察した。

フィルムのブロッキング

- ・・・ブロッキングなし
- ・・・若干ブロッキングしている

30

x・・・ブロッキングあり

可塑剤のブリード

- ・・・ブリードなし
- x・・・ブリードあり

4) 引裂強度

フィルムの縦方向及び横方向の引裂強度を、JIS P8116に準じて測定した。なお、本実施例及び比較例中での引裂強度は、すべて厚み30μmのフィルムを16枚重ねた状態に換算した。

5) カビ抵抗性

予め滅菌固化した培地上に、5cm×5cmのフィルムを置き、下記の供試菌の孢子懸濁液をスプレイ接種し、30の容器内で6カ月間培養し、カビの生育状態を観察評価した。

40

供試菌

Aspergillus niger

Rhizopus oryzae

Penicillium citrinium

Cladosporium cladosporioides

Chaetomium globosum

培地

無機塩寒天培地(JIS Z-2911により調整された)

50

硝酸アンモニウム	3.0 g
燐酸カリウム	1.0 g
硫酸マグネシウム	0.5 g
塩化カリウム	0.25 g
硫酸第一鉄	0.002 g
寒天	25 g

評価方法

○ : カビの生育が認められない。

△ : カビの生育面積が 1 / 3 以下

× : カビの生育面積が 1 / 3 より大きい

10

6) 生分解性

厚み 100 μm の 10 cm × 10 cm のプレスフィルムを作成し、これを温度 58 °C、水分量 60% の堆肥中に埋設し、経時変化を観察した。

評価方法

○ : 7 日以内に分解消滅

△ : 8 ~ 14 日で分解消滅

× : 15 ~ 25 日で分解消滅

× : 26 ~ 40 日で分解消滅

製造例 1

L-ラクタイド 400 g 及びオクタン酸第一スズ 0.04 g と、ラウリルアルコール 0.12 g を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で 2 時間脱気した。容器内を窒素ガスで置換した後、200 °C / 10 mmHg で 2 時間加熱攪拌した。

20

反応終了後、下部取り出し口からポリ乳酸の溶融物を抜き出し、空冷し、ペレタイザーにてカットした。得られたポリ乳酸は、収量 340 g、収率 85%、重量平均分子量 (Mw) 13.8 万であった。

製造例 2

Dien-Stark トラップを設置した反応器に、90% L-乳酸 10 kg、錫末 45 g を装入し、150 °C / 50 mmHg で 3 時間攪拌しながら水を留出させた後、150 °C / 30 mmHg でさらに 2 時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル 21.1 kg を加え、150 °C / 35 mmHg で共沸脱水反応を行い、留出した光と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2 時間後、反応機に戻す有機溶媒を 4.6 kg のモレキュラシーブ 3A を充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、130 °C / 17 mmHg で 20 時間反応を行い、重量平均分子量 (Mw) 15.0 万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル 44 kg を加え希釈した後、40 °C まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に 0.5 N-HCl 12 kg とエタノール 12 kg を加え、35 °C で 1 時間攪拌した後濾過し、60 °C / 50 mmHg で乾燥して、ポリ乳酸粉末 6.1 kg (収率 85%) を得た。この粉末を押し出機で溶融しペレット化し、ポリ乳酸を得た。このポリマーの重量平均分子量 (Mw) は 14.7 万であった。

30

40

製造例 3

Dien-Stark トラップを設置した反応器に、1,4-ブタンジオール 50.5 kg とコハク酸 66.5 kg、錫末 45 g を装入し、100 °C で 3 時間攪拌しながら水を留出させた後、150 °C / 50 mmHg でさらに 2 時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル 385 kg を加え、150 °C / 35 mmHg で共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2 時間後、反応機に戻す有機溶媒を 50 kg のモレキュラシーブ 3A を充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、130 °C / 17 mmHg で 15 時間反応を行い、重量平均分子量 (Mw) 14.0 万のポリブチレンサクシネート溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル 180 kg を加え希釈した後、40 °C まで冷却して、析出した結晶を濾

50

過した。この粉末に0.5N-HCl 200kgとエタノール200kgを加え、25で1時間攪拌した後濾過し、60 / 50mmHgで乾燥して、ポリブチレンサクシネート(以下PSB1と略す)91.5kg(収率94.8%)を得た。このPSB1の重量平均分子量(Mw)は13.8万であった。

実施例1~8

脂肪族ポリエステル(a1)として、製造例1、2で得られたポリ乳酸を、脂肪族ポリエステル(a2)として、製造例3で得られたPSB1、又は昭和高分子社製のピオノーレ#3001(PSB-2)を、可塑剤、無機添加剤としてSiO₂を、表-1に示す割合でヘンシェルミキサーで混合して、ポリ乳酸系樹脂組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160~210の条件にてペレット化した。用いられた可塑剤は以下のとおりである。

- ATBC・・・アセチルトリブチルクエン酸
- TEDA・・・トリエチレングリコールジアセテート
- TRAC・・・トリアセチン
- DBS・・・ジブチルセバケート

このペレットを60で10時間乾燥した後、40mmのインフレーション成形機(ダイス径40mm)にて、樹脂押出温度160~170、膨比2.5で成形し、折り径150mm、厚み30μmのインフレーションフィルムを作成し巻き取った。

得られたフィルムについて、弾性率、可塑剤のブリードアウト性とフィルムのブロッキング性、引裂強度、カビ抵抗性、生分解性を測定した。結果を表-2に示す。

表-1

	ポリ乳酸系樹脂組成物						無機充填剤 重量部
	高分子成分(A)				可塑剤		
	ポリ乳酸		ポリブチレンサクシネート		種類	重量部	
製造例	重量部	種類	重量部				
実施例1	2	80	PSB1	20	ATBC	17	3
実施例2	2	70	PSB2	30	ATBC	17	3
実施例3	2	60	PSB1	40	ATBC	13	3
実施例4	1	60	PSB2	40	TEDA	15	3
実施例5	1	60	PSB2	40	TRAC	15	3
実施例6	1	60	PSB2	40	DBS	15	3
実施例7	2	80	PSB1	20	ATBC	17	0
実施例8	2	70	PSB2	30	ATBC	17	0

表-2

	弾性率 (MPa)	可塑剤の ブリードアウト	フィルムの ブロッキング	引裂強度(g)		引裂強度比 縦方向/横方向
				縦方向	横方向	
実施例1	450	○	○	120	120	1.0
実施例2	370	○	○	110	120	0.9
実施例3	420	○	○	65	70	0.9
実施例4	350	○	○	80	85	0.9
実施例5	400	○	○	80	85	0.9
実施例6	410	○	○	80	85	0.9
実施例7	450	○	○	120	120	1.0
実施例8	370	○	○	110	120	0.9

表-2 (つづき)

	カビ抵抗性	生分解性
実施例1	◎	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○
実施例6	○	○
実施例7	○	○
実施例8	○	○

10

比較例1～16

種々の生分解性樹脂及び製造例1～3で得られたポリ乳酸とポリブチレンサクシネート(P S B - 1)又は昭和高分子社製のピオノーレ#3001(P S B - 2)の混合物に、可塑剤、無機添加剤としてSiO₂を表-3に示す割合でヘンシェルミキサーで混合して、ポリ乳酸系樹脂組成物を得た。この組成物から、樹脂押出温度と膨比を表-4のとおりとした以外は、実施例と同様にしてインフレーションフィルムを作成し、得られたフィルムについて弾性率、可塑剤のブリードアウト性とフィルムのブロッキング性、引裂強度、カビ抵抗性、生分解性等の各種測定を行った。結果を表-4に示す。用いられた可塑剤は以下のとおりである。

A T B C・・・アセチルトリブチルクエン酸
 L P・・・流動パラフィン
 D O P・・・ジオクチルフタレート
 T O T M・・・トリメリット酸トリオクテート
 S E・・・ステアリン酸エチル
 E D O・・・エポキシ化大豆油
 P T B・・・リン酸トリブチル

20

表-3

	ポリ乳酸系樹脂組成物						無機充填剤 重量部
	高分子成分(A)				可塑剤		
	ポリ乳酸		ポリブチレンサクシネート		種類	重量部	
	製造例	重量部	種類	重量部			
比較例1	1	100	—	0	ATBC	20	3
比較例2	2	85	PSB2	15	ATBC	30	3
比較例3	2	60	PSB2	40	—	0	3
比較例4	2	60	PSB2	40	ATBC	27	3
比較例5	1	40	PSB2	60	—	0	3
比較例6	—	0	PSB1	100	—	0	3
比較例7	2	80	PSB1	20	ATBC	17	3
比較例8	2	80	PSB1	20	ATBC	17	3
比較例9	2	80	PSB1	20	ATBC	17	3
比較例10	2	80	PSB1	20	ATBC	17	3
比較例11	1	80	PSB2	20	LP	15	3
比較例12	2	80	PSB2	20	DOP	15	3
比較例13	2	80	PSB2	20	TOTM	15	3
比較例14	1	80	PSB2	20	SE	15	3
比較例15	1	80	PSB2	20	EDO	15	3
比較例16	1	80	PSB2	20	PTB	15	3

30

40

表-4

	樹脂押出 温度(°C)	膨比	弾性率 (MPa)	可塑剤 のブリー	フィルムの ブロッキング
比較例1	160~170	2.5	750	×	×
比較例2	160~170	2.5	250	×	△
比較例3	160~170	2.5	1200	○	○
比較例4	160~170	2.5	180	×	△
比較例5	160~170	2.5	900	○	○
比較例6	160~170	2.5	300	○	○
比較例7	140~150	2.5	550	○	○
比較例8	220~230	2.5	製膜不能		
比較例9	160~170	1	厚みの制御困難		
比較例10	160~170	3.5	580	○	○
比較例11	160~170	2.5	*	ND	ND
比較例12	160~170	2.5	1500	×	×
比較例13	160~170	2.5	1600	ND	ND
比較例14	160~170	2.5	1300	×	×
比較例15	160~170	2.5	1400	×	×
比較例16	160~170	2.5	135	×	×

* : 可塑剤の分散不良で測定できず
 ND : データなし

表-4 (つづき)

	引裂強度 (g)		引裂強度比	カビ抵抗性	生分解性
	縦方向	横方向	縦方向/横方向		
比較例1	400	400	1.0	○	◎
比較例2	950	990	0.9	○	◎
比較例3	25	30	0.8	○	○
比較例4	810	850	0.9	○	○
比較例5	15	55	0.3	△	△
比較例6	10	60	0.2	×	×
比較例7	100	140	0.7	○	○
比較例8	製膜不能			○	○
比較例9	厚み制御困難			○	○
比較例10	85	160	0.5	○	○
比較例7	*	*	*	ND	ND
比較例8	30	40	1.3	ND	ND
比較例9	30	30	1	×	×
比較例10	50	60	1.2	ND	ND
比較例11	60	60	1	ND	ND
比較例12	80	100	1.3	ND	ND

* : 可塑剤の分散不良で測定できず
 ND : データなし

産業上の利用可能性

本発明に係るポリ乳酸系樹脂組成物からなるフィルム、特にインフレーションフィルムは、生分解性であり、柔軟性と高温での可塑剤の耐ブリードアウト性及びフィルムの耐ブロッキング性に優れ、引裂強度の異方性がなく、農業用マルチフィルム、ゴミ袋等に好適に使用できる。また、本発明のフィルムを食品包装用袋に使用したとき、カビの発生、着色、着色がなく、好適に使用できる。

フロントページの続き

- (51) Int.Cl. F I
 B 2 9 K 67/00 (2006.01) C 0 8 L 67:02
 B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 K 67:00
 B 2 9 L 7:00
- (72)発明者 北原 泰広
 神奈川県川崎市川崎区大島4 2 2 大島マンション302
- (72)発明者 渡辺 孝行
 神奈川県横浜市戸塚区平戸3 4 2 7 三井化学株式会社東戸塚寮509
- (72)発明者 相原 久
 神奈川県秦野市菩提332
- (72)発明者 中田 智之
 神奈川県横浜市戸塚区平戸3 4 2 7 三井化学株式会社東戸塚寮503
- (72)発明者 鈴木 和彦
 神奈川県横須賀市長坂3 1 8 2
- (72)発明者 味岡 正伸
 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町1172 3 302

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開平09 - 169896 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 5/10
 C08L 67/00 - 67/02
 C08L 67/04
 CA(STN)
 REGISTRY(STN)
 WPI/L(QUESTEL)