

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/122465 A1

(43) 国際公開日

2011年10月6日(06.10.2011)

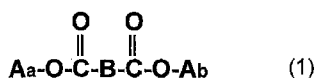
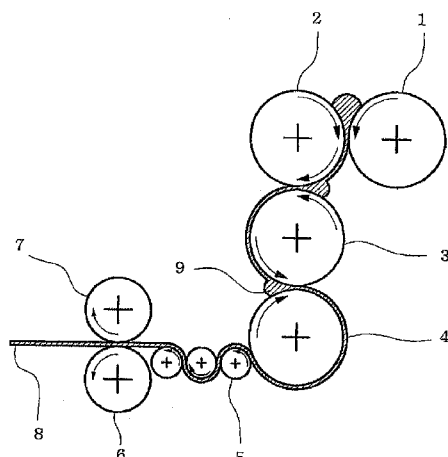
- (51) 国際特許分類:
C08L 67/04 (2006.01) *C08K 5/10* (2006.01)
B29C 43/24 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
B29C 43/52 (2006.01) *C08L 27/18* (2006.01)
B29C 47/88 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *B29L 7/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057322
- (22) 国際出願日: 2011年3月25日(25.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-078661 2010年3月30日(30.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千田洋毅 (SENDA, Hiroki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 石黒繁樹 (ISHIGURO, Shigeki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号南森町共同ビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: POLYLACTIC ACID FILM OR SHEET AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ポリ乳酸系フィルム又はシート、及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a film or sheet comprising a resin composition that contains: (A) polylactic acid; (B) an acidic functional-group-modified olefin polymer that has an acidic functional group and exhibits an acid value between 10 and 70 mgKOH/g and a weight-average molecular weight between 10,000 and 80,000; (C) a tetrafluoroethylene polymer; and (D) a dicarboxylic acid ester plasticizer containing a compound represented by general formula (1). By weight, the resin composition contains at least 8 and less than 40 parts of the dicarboxylic acid ester plasticizer (D) per 100 parts of polylactic acid (A). Also disclosed is a method for manufacturing the disclosed film or sheet via a melt film formation method. The symbols in the formula are described in the specification.

(57) 要約: ポリ乳酸 (A)、酸性官能基を含み、その酸価が 10 ~ 70 mg KOH/g であり、かつ、重量平均分子量が 10,000 ~ 80,000 である、酸性官能基変性オレフィン系ポリマー (B)、テトラフルオロエチレン系ポリマー (C)、及び、下記一般式 (1) で表される化合物を含むジカルボン酸エステル系可塑剤 (D) を含有し、ジカルボン酸エステル系可塑剤 (D) の含有量が、ポリ乳酸 (A) 100 重量部に対し、8 重量部以上 40 重量部未満である樹脂組成物からなるフィルム又はシート、及び溶融成膜法による該フィルム又はシートの製造方法。式中の各記号は、明細書に記載のとおりである。

WO 2011/122465 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：ポリ乳酸系フィルム又はシート、及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、ロール滑性を備え、かつ柔軟性に優れたポリ乳酸系フィルム又はシートに関する。

背景技術

[0002] ポリ乳酸樹脂は、バイオマスポリマーであるため、石油枯渇問題や二酸化炭素排出低減課題等を背景に、近年注目を集めている。

しかし、ポリ乳酸は、結晶化速度が遅く、通常の成膜手段では殆ど結晶化しない。例えば、ポリ乳酸を含有する樹脂組成物からなるフィルムは、ポリ乳酸のガラス転移温度である60℃程度以上では熱変形を起こし、フィルム形状を保持できないという耐熱性の問題を有していた。

[0003] ポリ乳酸の脆性を改善するため、可塑剤等を添加することは知られている。

しかし、一般に、ポリ乳酸と相溶性の良い可塑剤を添加すると、ポリ乳酸のガラス転移温度が低下し、フィルムの耐熱性が、ポリ乳酸単体よりもさらに低下する場合が多いため、ガラス転移温度以上の温度で使用することは困難となる。

特許文献1には、耐熱性を改良する方策として、可塑剤を添加したポリ乳酸を、そのガラス転移温度と融点の間の温度で成形することにより、耐熱性を向上する提案がなされている。しかしながら、結晶化に要する具体的な時間の記載がなく、実用可能な速度条件で連続成膜できるかは不明である。

また、ポリ乳酸に、可塑剤とポリアルキレングリコールさらにはスチレン系共重合体を添加することにより、射出成形性（成形に要する時間）が良好でかつ、ビカット軟化点が高い（耐熱性が高い）、柔軟な成形物を得る手法が提案されている（特許文献2）。

しかし、この手法では、相当量のスチレン系共重合体を添加する必要がある

り、バイオマス度を著しく低下させてしまう。また、80℃程度の耐熱性しかなく、家電や自動車の耐熱部品に対応できるほどの耐熱性は得られていない。

さらには、ポリ乳酸に特定の可塑剤と結晶核剤を添加した混和物を、押出機によって成膜し、一旦冷却したのちに、さらに60～100℃の工程を通過させることにより、結晶化させる手法が提案されている（特許文献3）。

しかし、この手法では、一度冷却固化してから、再度、加熱するため非効率である。

[0004] さらに、ポリ乳酸を含有する樹脂組成物を、金属ロールを用いてフィルム又はシートに熔融成膜する場合、該樹脂組成物のロール剥離性が不良であるために、金属ロールに粘着してフィルム又はシート化し難いという問題もあった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3865960号公報

特許文献2：特開2007-177213号公報

特許文献3：特許第4246196号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、高い結晶性を維持することによって、優れた耐熱性を有し、かつ柔軟性も備えるポリ乳酸系フィルム又はシート、並びに、かかるフィルム及びシートの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題に対して鋭意検討した結果、ポリ乳酸を熔融混練する温度範囲で熔融する特定のジカルボン酸エステル系可塑剤を用いることにより柔軟性を付与し、さらにテトラフルオロエチレン系ポリマーを配合して、ポリ乳酸の結晶性を向上させることにより、耐熱性及び柔軟性を備える

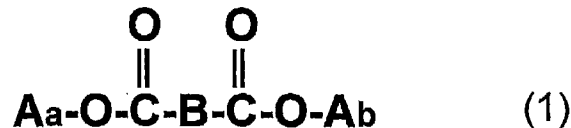
フィルムまたはシートが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち本発明は以下の通りである。

[0009] [1] ポリ乳酸（A）、酸性官能基を含み、その酸価が10～70mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が10,000～80,000である、酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）、テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）、及び、下記一般式（1）で表されるジカルボン酸エステル系可塑剤（D）を含有し、

当該ジカルボン酸エステル系可塑剤（D）の含有量が、ポリ乳酸（A）100重量部に対し、8重量部以上40重量部未満である樹脂組成物からなるフィルム又はシート。

[0010] [化1]



[0011] (式中、

Bは1,2-フェニレン基、または、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2-$ （但し、 m は0～6の整数を示す）であり、

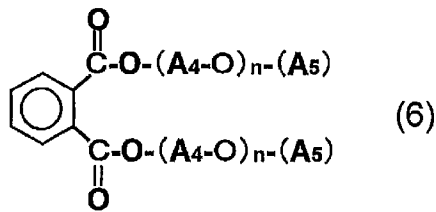
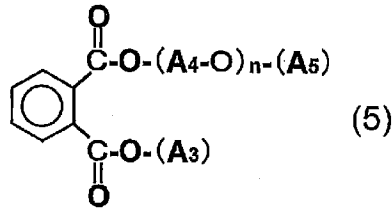
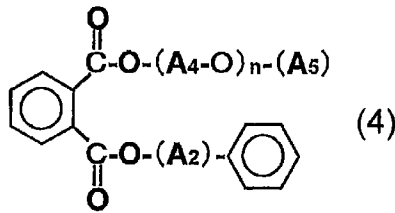
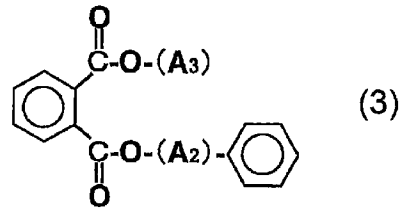
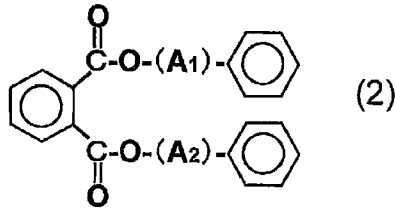
Aa及びAbは、それぞれ独立して、下記(1)～(3)から選ばれる（但し、Aa及びAbが共に下記(3)である化合物を除く）：

- (1) $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{Ac})-$ 、（但し、Acは炭素数1～4のアルキレン基）；
- (2) $(\text{Ae})-(\text{Ad-O})_n-$ 、（但し、Adは炭素数1～5のアルキレン基、Aeは炭素数1～7のアルキル基、 n は1～4の整数を示す）；及び
- (3) 炭素数1～14のアルキル基。）

[2] 当該ジカルボン酸エステル系可塑剤（D）が、一般式（2）～（6）で表される化合物から選ばれるフタル酸エステル系可塑剤（DP）であり、当該フタル酸エステル系可塑剤（DP）の含有量が、ポリ乳酸（A）100重量部に対し10重量部以上40重量部未満である、上記[1]記載のフィ

フィルム又はシート。

[0012] [化2]

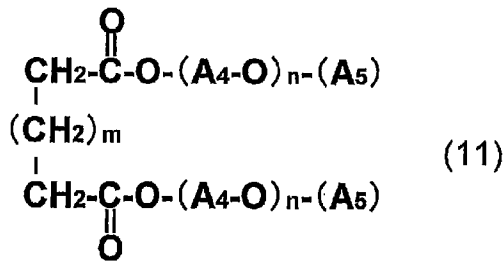
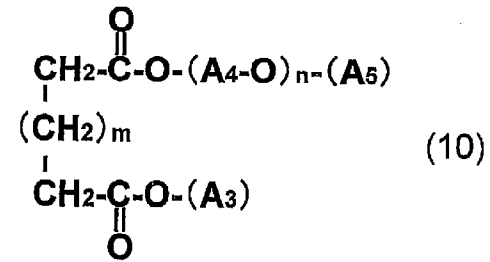
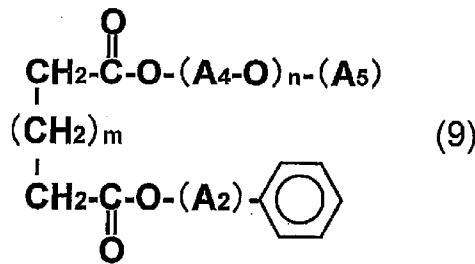
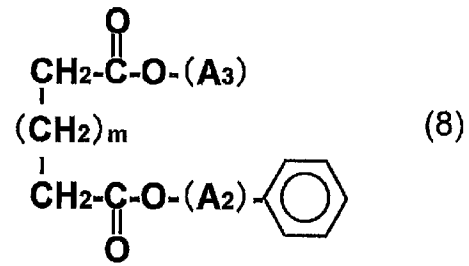
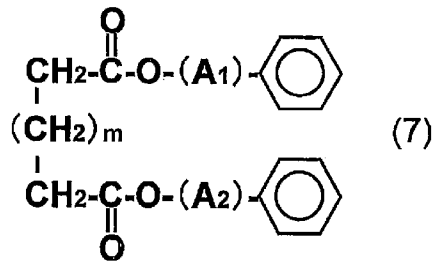


[0013] (式中、A 1 および A 2 は、同一または異なって、それぞれ炭素数 1～4 のアルキレン基を示し； A 3 は炭素数 1～14 のアルキル基を示し； A 4 は炭素数 1～5 のアルキレン基を示し； A 5 は炭素数 1～7 のアルキル基を示す。 n は 1～4 の整数を示す。)

[3] 当該ジカルボン酸エステル系可塑剤 (D) が、一般式 (7)～(11) で表される化合物から選ばれる脂肪族ジカルボン酸エステル系可塑剤 (DA) であり、当該脂肪族ジカルボン酸エステル系可塑剤 (DA) の含有量が、ポリ乳酸 (A) 100 重量部に対し 8～35 重量部である、上記 [1] 記載のフィルム又はシート。

[0014]

[化3]



[0015] (式中、A 1 および A 2 は、同一または異なって、それぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を示し； A 3 は炭素数 1 ~ 14 のアルキル基を示し； A 4 は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を示し； A 5 は炭素数 1 ~ 7 のアルキル基を示す。 n は 1 ~ 4 の整数を示し、 m は 0 ~ 6 の整数を示す。)

[4] 酸性官能基変性オレフィン系ポリマー (B) に含まれる酸性官能基が、カルボン酸無水物基である、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のフィルム又はシート。

[5] テトラフルオロエチレン系ポリマー (C) の含有量が、ポリ乳酸 (A) 100 重量部に対し、0.5 ~ 15.0 重量部である、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載のフィルム又はシート。

[6] 酸性官能基変性オレフィン系ポリマー (B) の含有量が、ポリ乳酸 (

A) 100重量部に対し、0.1～10.0重量部である、上記[1]～[5]のいずれかに記載のフィルム又はシート。

[7] 樹脂組成物が、さらに結晶化促進剤(E)を含有し、当該結晶化促進剤(E)の含有量が、ポリ乳酸(A)100重量部に対し、0.1～5.0重量部である、上記[1]～[6]のいずれかに記載のフィルム又はシート。

[8] JISC3005の加熱変形試験方法に準じて、120℃の温度雰囲気下で30分間、10Nの荷重を加えたときの変形率が、40%以下であり、

下記式(I)で求められる相対結晶化率が50%以上であることを特徴とする、上記[1]～[7]のいずれかに記載のフィルム又はシート。

$$\text{相対結晶化率(\%)} = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100 \quad (I)$$

(式中、 ΔH_c は成膜後のフィルム又はシートの昇温過程での結晶化に伴う発熱ピークの熱量であり、 ΔH_m は融解に伴う熱量を示す。)

[9] 引張破断伸びが100%以上であり、10%伸張時の応力残存率が40%以下であることを特徴とする、上記[1]～[8]のいずれかに記載のフィルム又はシート。

[10] 樹脂組成物を溶融成膜法により成膜することを含む、上記[1]～[9]のいずれかに記載のフィルム又はシートの製造方法であって、

溶融成膜時の樹脂組成物の温度が、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度(T_c) + 15℃の温度から、昇温過程での融解温度(T_m) - 5℃の間の温度であるか、又は、

溶融成膜された該樹脂組成物が、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度(T_c) - 25℃の温度から結晶化温度(T_c) + 10℃の間の温度における結晶化促進工程を経てから冷却固化されることを特徴とする、フィルム又はシートの製造方法。

[11] 溶融成膜時の該樹脂組成物の温度が、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度(T_c) + 15℃の温度から、昇温過程での融解温度(T_m) -

5°Cの間の温度であり、かつ、

溶融成膜された該樹脂組成物が、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度（ T_c ） -25°C の温度から結晶化温度（ T_c ） $+10^\circ\text{C}$ の間の温度における結晶化促進工程を経てから冷却固化されることを特徴とする、上記〔10〕記載のフィルム又はシートの製造方法。

〔12〕溶融成膜法が、溶融状態の樹脂組成物を2本の金属ロール間の空隙を通過させることで所望の厚さに成膜する手法である、上記〔10〕または〔11〕記載のフィルム又はシートの製造方法。

〔13〕結晶化促進工程が、金属ロールを用いて行われることを特徴とする、上記〔10〕～〔12〕のいずれかに記載のフィルム又はシートの製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、ロール滑性を備え、かつ、優れた耐熱性を維持しつつ、柔軟性が付与されたポリ乳酸系フィルム又はシートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]カレンダー成膜機の模式図である。

[図2]ポリッシング成膜機の模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のフィルム又はシートは、ポリ乳酸（A）、酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）、テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）及びジカルボン酸エステル系可塑剤（D）を含有する樹脂組成物からなる。本発明のフィルム又はシートは、透明、半透明及び不透明のものを含む。

本発明のフィルム又はシートの厚さは特に制限されないが、通常、 $10\sim 500\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $20\sim 400\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $30\sim 300\mu\text{m}$ である。

[0019] [ポリ乳酸（A）]

ポリ乳酸の原料モノマーである乳酸は、不斉炭素原子を有するため、光学異性体のL体とD体とが存在する。本発明で使用するポリ乳酸(A)は、L体の乳酸を主成分とした重合体である。製造時に不純物として混入するD体の乳酸の含有量が少ないものほど、高結晶性で高融点の重合体となるため、できるだけL体純度の高いものを用いるのが好ましく、L体純度が95%以上のものを用いるのがより好ましい。また、本発明で使用するポリ乳酸(A)は、乳酸以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。他のモノマー単位としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのグリコール化合物；シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸などのジカルボン酸；グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸；カプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1,5-オキセパン-2-オンなどのラクトン類を挙げることができる。このような他の共重合成分は、全モノマー成分に対し、0~30モル%であることが好ましく、0~10モル%であることが好ましい。

[0020] ポリ乳酸(A)の重量平均分子量は、例えば、1万~40万、好ましくは5万~30万、さらに好ましくは8万~15万である。また、ポリ乳酸(A)の190℃、荷重21.2Nにおけるメルトフローレート[JIS K-7210(試験条件4)]は、例えば、0.1~50g/10分、好ましく

は0.2～20g/10分、さらに好ましくは0.5～10g/10分、特に好ましくは1～7g/10分である。前記メルトフローレートの値が高すぎると、成膜して得られるフィルム又はシートの機械的特性や耐熱性が劣る場合がある。また、前記メルトフローレートの値が低すぎると、成膜時の負荷が高くなりすぎる場合がある。

[0021] なお、本発明において、「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるもの（ポリスチレン換算）をいう。GPCの測定条件は下記の通りである。

カラム：TSK gel SuperHZM-H/HZ2000/HZ1000

カラムサイズ：4.6mm I. D. ×150mm

溶離液：クロロホルム

流量：0.3ml/min

検出器：RI

カラム温度：40℃

注入量：10μl

[0022] ポリ乳酸の製造方法としては特に制限はないが、代表的な製造方法として、ラクチド法、直接重合法などが挙げられる。ラクチド法は、乳酸を加熱脱水縮合して低分子量のポリ乳酸とし、これを減圧下加熱分解することにより乳酸の環状二量体であるラクチドを得、このラクチドをオクタン酸スズ（II）等の金属塩触媒存在下で開環重合することにより、高分子量のポリ乳酸を得る方法である。また、直接重合法は、乳酸をジフェニルエーテル等の溶媒中で減圧下に加熱し、加水分解を抑制するため水分を除去しながら重合させることにより直接的にポリ乳酸を得る方法である。

[0023] ポリ乳酸（A）としては、市販品を使用できる。市販品として、例えば、商品名「レイシアH-400」、「レイシアH-100」（以上、三井化学社製）、商品名「テラマックTP-4000」、「テラマックTE-4000」（以上、ユニチカ社製）等が挙げられる。もちろん、ポリ乳酸（A）と

しては、公知乃至慣用の重合方法（例えば、乳化重合法、溶液重合法等）により製造したものをを用いてもよい。

[0024] [酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）]

本発明のフィルム又はシートの製造には、例えば、カレンダー成膜機等により、ポリ乳酸（A）含有樹脂組成物を溶融状態にし、金属ロール間の空隙を通過させて成膜することが必要であるため、かかる樹脂組成物は、金属ロール表面から容易に剥離できなくてはならない。本発明のフィルム又はシートに含有される酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）は、ポリ乳酸（A）含有樹脂組成物に所望のロール滑性（すなわち、ロールからの剥離性）を付与する滑剤としての効果を有する。

酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）の酸性官能基としては、例えば、カルボキシル基又はその誘導体基等が挙げられる。カルボキシル基の誘導体基とは、カルボキシル基から化学的に誘導されるものであって、例えば、カルボン酸の酸無水物基、エステル基、アミド基、イミド基、シアノ基等が挙げられる。好ましくは、カルボン酸無水物基である。

[0025] 酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）は、例えば、未変性ポリオレフィン系重合体に、上記の「酸性官能基」を含有する不飽和化合物（以下、酸性官能基含有不飽和化合物と略記する場合がある）をグラフト重合して得られる。

未変性ポリオレフィン系重合体としては、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレンと α -オレフィンの共重合体、プロピレンと α -オレフィンの共重合体等のポリオレフィン類のポリマー又はそれらのオリゴマー類；エチレン-プロピレングム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴム、低結晶性エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-メチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン-エチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合

体、ポリプロピレンとエチレン-プロピレングムのブレンド等のポリオレフィン系エラストマー類及びこれらの2種以上の混和物等が挙げられる。好ましくは、ポリプロピレン、プロピレンと α -オレフィンの共重合体、低密度ポリエチレン及びそれらのオリゴマー類であり、特に好ましくは、ポリプロピレン、プロピレンと α -オレフィンの共重合体及びそれらのオリゴマー類である。上記「オリゴマー類」としては、対応するポリマーから、熱分解による分子量減成法によって得られるもの等が挙げられる。かかるオリゴマー類は、重合法によっても得ることができる。

[0026] 酸性官能基含有不飽和化合物としては、例えば、カルボキシル基含有不飽和化合物、カルボキシル基の誘導体基含有不飽和化合物等が挙げられる。カルボキシル基含有不飽和化合物としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、クロロイタコン酸、クロロマレイン酸、シトラコン酸、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。また、カルボキシル基の誘導体基含有不飽和化合物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、クロロ無水イタコン酸、クロロ無水マレイン酸、無水シトラコン酸等のカルボン酸無水物基含有不飽和化合物；メチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド、マレイミド、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。好ましくは、カルボキシル基含有不飽和化合物、カルボン酸無水物基含有不飽和化合物であり、より好ましくは、カルボン酸無水物基含有不飽和化合物であり、さらに好ましくは、無水マレイン酸である。

[0027] 酸性官能基変性オレフィン系ポリマー(B)は、重量平均分子量が、10,000~80,000であることが重要であり、好ましくは、15,000~70,000、より好ましくは、20,000~60,000である。かかる重量平均分子量が、10,000未満ではフィルム又はシート成形後のブリードアウトの原因となり、80,000を超えるとロール混練中にポリ乳酸と分離するようになる。ここでブリードアウトとは、フィルム又はシート成形後に、時間経過により低分子量成分がフィルム又はシート表面に出

てくる現象をいう。本発明において「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるものをいう。

[0028] 酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）中の酸性官能基は、オレフィン系ポリマーのどの位置に結合していてもよく、その変性割合は特に制限されないが、酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）の酸価は通常10～70mg KOH/gであり、好ましくは20～60mg KOH/gである。かかる酸価が10mg KOH/g未満では、ロール滑性の向上効果が得られず、70mg KOH/gを超えると、ロールへのプレートアウトを引き起こす。ここでロールへのプレートアウトとは、金属ロールを用いて樹脂組成物を溶融成膜する際に、樹脂組成物に配合される成分又はその酸化、分解、化合もしくは劣化した生成物等が金属ロールの表面に付着又は堆積することをいう。なお、本発明において、「酸価」とは、JIS K 0070-1992の中和滴定法に準拠して測定されるものをいう。

[0029] 酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）は、酸性官能基含有不飽和化合物と未変性ポリオレフィン系重合体とを有機過酸化物の存在下で反応させることによって得られる。有機過酸化物としては、一般にラジカル重合において開始剤として用いられているものが使用できる。かかる反応は、溶液法、溶融法のいずれの方法によっても行うことができる。

溶液法では、未変性ポリオレフィン系重合体及び酸性官能基含有不飽和化合物の混合物を有機過酸化物とともに有機溶媒に溶解し、加熱することにより、酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）を得ることができる。反応温度は、好ましくは、110～170℃程度である。

溶融法では、未変性ポリオレフィン系重合体及び酸性官能基含有不飽和化合物の混合物を有機過酸化物と混合し、溶融混合して反応させることによって、酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）を得ることができる。溶融混合は、押し出し機、プラベンダー、ニーダー、バンバリミキサー等の各種混合機で行うことができ、混練温度は通常、未変性ポリオレフィン系重合体の融点～300℃の温度範囲である。

[0030] 酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）は、好ましくは無水マレイン酸基変性ポリプロピレンである。かかる酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）としては、市販品を用いることもでき、例えば、三洋化成工業株式会社製の「ユーメックス（登録商標）1010」（無水マレイン酸基変性ポリプロピレン、酸価：52 mg KOH/g、重量平均分子量：32,000、変性割合：10重量%）、「ユーメックス（登録商標）1001」（無水マレイン酸基変性ポリプロピレン、酸価：26 mg KOH/g、重量平均分子量：49,000、変性割合：5重量%）、「ユーメックス（登録商標）2000」（無水マレイン酸基変性ポリエチレン、酸価：30 mg KOH/g、重量平均分子量：20,000、変性割合：5重量%）等が挙げられる。

[0031] 酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）の含有量は特に制限されず、ポリ乳酸（A）100重量部に対して、通常、0.1～10.0重量部、ロールへのプレートアウトがないロール滑性効果の持続性とバイオマス度維持の観点から、好ましくは、0.1～5.0重量部、特に好ましくは、0.3～3.0重量部である。かかる含有量が、0.1重量部未満では、ロール滑性向上効果が得がたく、10.0重量部を超えると、添加量に応じた効果が得られず、またバイオマス度の低下が問題となる。ここでバイオマス度とは、フィルム又はシートの乾燥重量に対する使用したバイオマスの乾燥重量の割合のことである。また、バイオマスとは再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたものである。

[0032] [テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）]

本発明のフィルム又はシートに含有されるテトラフルオロエチレン系ポリマー（C）は、ポリ乳酸（A）含有樹脂組成物の熔融張力を向上させ、熔融成膜過程の流動場での配向結晶化を可能にすることで、ポリ乳酸（A）の結晶化を促進することができる。また、テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）はポリ乳酸（A）の結晶核剤としての効果を持ち合わせることから、成膜直後の樹脂組成物の温度を結晶化温度付近に設定することで、ポリ乳酸（

A) の結晶化をさらに促進することができる。よって、テトラフルオロエチレン系ポリマー (C) は、ポリ乳酸 (A) の結晶化を促進することにより、本発明のフィルム又はシートに耐熱性を付与することが可能である。

[0033] 本発明で使用するテトラフルオロエチレン系ポリマー (C) は、テトラフルオロエチレンの単独重合体又はテトラフルオロエチレンと他の単量体との共重合体であり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシアルカン (テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体)、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー (テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体)、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー (テトラフルオロエチレンとエチレンとの共重合体)、及びテトラフルオロエチレンとパーフルオロジオキソールとの共重合体等が挙げられる。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレンである。

[0034] テトラフルオロエチレン系ポリマー (C) のポリ乳酸 (A) に対する結晶核剤としての効果は、テトラフルオロエチレン系ポリマー (C) の結晶構造に依存していると考えられる。広角 X 線回折を行ったところ、ポリ乳酸 (A) の結晶格子の面間隔が 4.8 オングストロームであるのに対して、テトラフルオロエチレン系ポリマーの面間隔は 4.9 オングストロームであった。このことより、テトラフルオロエチレン系ポリマー (C) は、エピタキシー的作用を有することにより、ポリ乳酸 (A) の結晶核剤として働き得るものと考えられる。ここで、エピタキシー的作用とは、テトラフルオロエチレン系ポリマー (C) の表面でポリ乳酸 (A) が結晶成長し、テトラフルオロエチレン系ポリマー (C) の結晶表面の結晶面にそろえてポリ乳酸 (A) が配列する成長の様式をいう。

[0035] テトラフルオロエチレン系ポリマー (C) の面間隔は、テトラフルオロエチレンと他の単量体との共重合体であっても、テトラフルオロエチレン部の結晶形態に支配されるため、面間隔はいずれも同じである。従って、ポリテトラフルオロエチレンの結晶形態が維持でき、物性が大きく変わらない程度

であれば、共重合体中の他の単量体成分の量は特に限定されないが、通常、テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）中の他の単量体成分の割合が5重量%以下であることが望ましい。

[0036] テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）の重合方法は特に限定されないが、乳化重合が特に好ましい。乳化重合で得られたテトラフルオロエチレン系ポリマー（C）は、繊維化しやすいためポリ乳酸（A）中でネットワーク構造を取りやすくなり、ポリ乳酸（A）を含有する樹脂組成物の溶融張力を向上させ、溶融成膜過程の流動場でのポリ乳酸（A）の結晶化促進に効果的であると考えられる。

テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）の重量平均分子量は特に制限されず、通常100万～1000万、好ましくは200万～800万である。

[0037] また、ポリ乳酸（A）中に均一に分散させるために、上記「テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）」の粒子を、例えば（メタ）アクリル酸エステル系重合体のような、ポリ乳酸（A）との親和性が良好なポリマーで変性したものをを用いてもよい。このようなテトラフルオロエチレン系ポリマー（C）としては、アクリル変性ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）は、市販品を用いてもよく、例えば、ポリテトラフルオロエチレンの市販品としては、旭硝子株式会社製の「フルオン（登録商標）CD-014」、「フルオン（登録商標）CD-1」、「フルオン（登録商標）CD-145」等が挙げられる。アクリル変性ポリテトラフルオロエチレンの市販品としては、例えば、三菱レイヨン株式会社製の、メタブレン（登録商標）Aシリーズ（A-3000、A-3800等）が挙げられる。

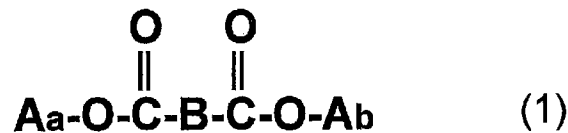
[0038] テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）の含有量は、ポリ乳酸（A）100重量部に対して通常0.5～15.0重量部、溶融張力向上効果とバイオマス度維持、及び良好な面状態を得るという観点から、好ましくは、0.7～10.0重量部、特に好ましくは、1.0～5.0重量部である。かかる含有量が、0.5重量部未満では、溶融張力向上の効果が得がたく、15

0重量部を超えると、添加量に応じた効果が得られず、またバイオマス度の低下が問題となる。

[0039] [ジカルボン酸エステル系可塑剤 (D)]

本発明のフィルム又はシートに含有されるジカルボン酸エステル系可塑剤 (D) は、ポリ乳酸 (A) を含有する樹脂組成物に所望の柔軟性を付与する可塑剤としての効果を有する。ジカルボン酸エステル系可塑剤 (D) は、下記一般式 (1) で表される化合物を含む。

[0040] [化4]



[0041] (式中、

Bは1, 2-フェニレン基、または、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2-$ (但し、mは0~6の整数を示す。) であり、

Aa及びAbは、それぞれ独立して、下記(1)~(3)から選ばれる (但し、Aa及びAbが共に下記(3)である化合物を除く) :

- (1) $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{Ac})-$ 、(但し、Acは炭素数1~4のアルキレン基) ;
- (2) $(\text{Ae})-(\text{Ad-O})_n-$ 、(但し、Adは炭素数1~5のアルキレン基、Aeは炭素数1~7のアルキル基、nは1~4の整数を示す) ; 及び
- (3) 炭素数1~14のアルキル基。)

[0042] 以下に、一般式 (1) における各基の定義について詳述する。

Acで示される「炭素数1~4のアルキレン基」とは、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基が挙げられ、好ましくはメチレン基である。

Adで示される「炭素数1~5のアルキレン基」は、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1, 1'-ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基等の直鎖状、分岐鎖状のものが挙げられ、好ましくは、エチレン基である。

A eで示される「炭素数1～7のアルキル基」は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、第3級ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基などが挙げられる。

「炭素数1～14のアルキル基」とは、炭素数1～14の直鎖または分枝鎖状の飽和炭化水素基を意味し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、イソウンデシル基、ドデシル基、イソドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、イソテトラデシル基等が挙げられ、好ましくは、炭素数1～8のアルキル基であり、より好ましくはブチル基、2-エチルヘキシル基である。

mは0～6の整数であり好ましくはm=2である。nは1～4の整数であり好ましくはn=2である。

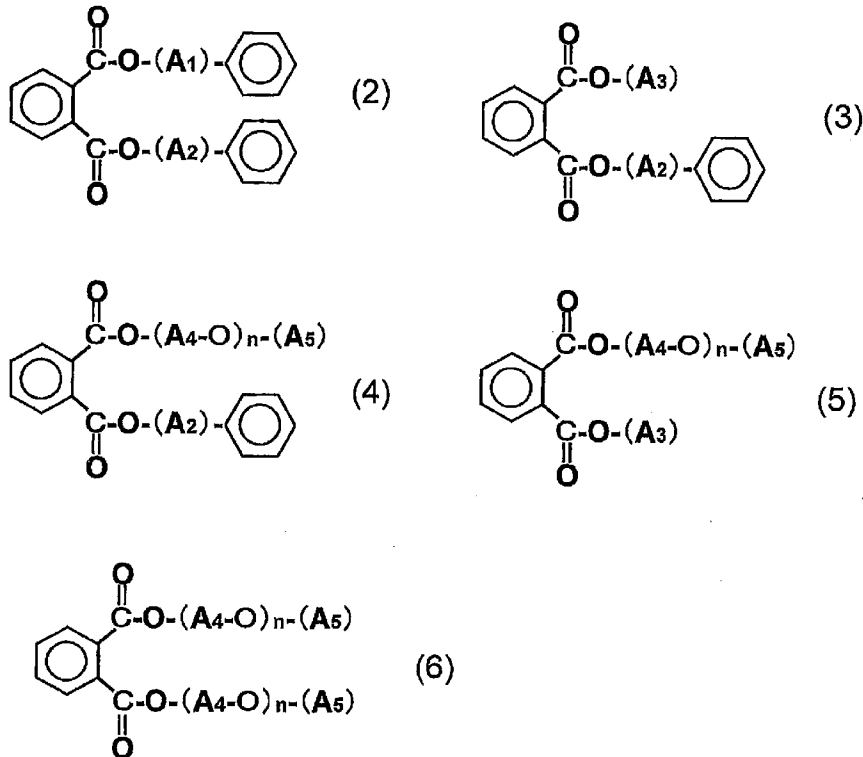
[0043] また、一般式(1)で表される化合物において、A a及びA bが、共に炭素数1～14のアルキル基である化合物は、本願発明のジカルボン酸エステル系可塑剤(D)には含まれない。すなわち、A a及びA bの少なくとも一方は、フェニレン基などのアリール基、または、オキシエチレン鎖などのオキシアリレン鎖を含むことが必要である。本願発明のジカルボン酸エステル系可塑剤(D)は、耐加水分解性が高く、かつ低揮発性あることにより、ポリ乳酸の加水分解の触媒的作用を防ぐことができ、少量添加でポリ乳酸に柔軟性を付与することができる。特に特定の配合量にすることにより、応力

緩和性をも付与することができる。また揮発性が低いことから成膜時の作業性に富み、性能の安定したポリ乳酸系柔軟フィルムまたはシートを得ることが出来る。

一方、A a 及び A b が共にアリール基やオキシアルキレン鎖を含まない低分子量の可塑剤は、可塑化効果が大きく、少量添加で柔軟性を得ることができるものの、ポリ乳酸の加工温度（およそ 150～180℃）では、揮発性が大きく、作業環境が悪化し、加えて、配合した可塑剤がフィルム中に残存せず性能が安定しないという問題がある。

[0044] 本発明のフィルムまたはシートに含まれるジカルボン酸エステル系可塑剤 (D) は、好ましくは下記一般式 (2) ～ (6) で表される化合物から選ばれるフタル酸エステル系可塑剤 (DP) である。

[0045] [化5]



[0046] 式中、A 1 および A 2 は、同一または異なって、それぞれ炭素数 1～4 のアルキレン基を示し； A 3 は炭素数 1～14 のアルキル基を示し； A 4 は炭素数 1～5 のアルキレン基を示し； A 5 は炭素数 1～7 のアルキル基を示す

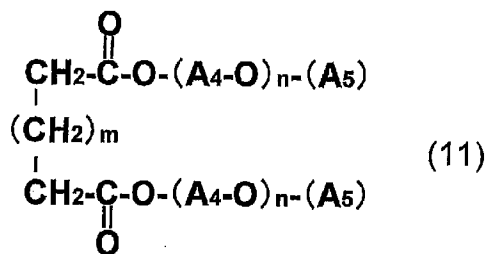
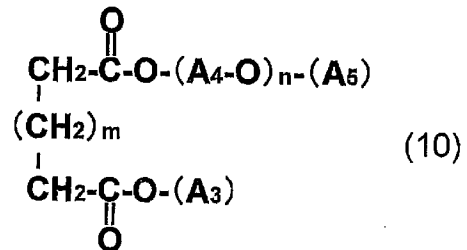
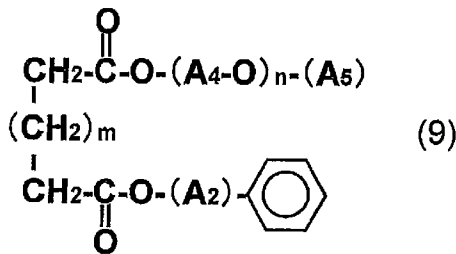
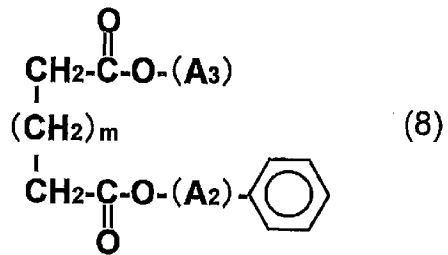
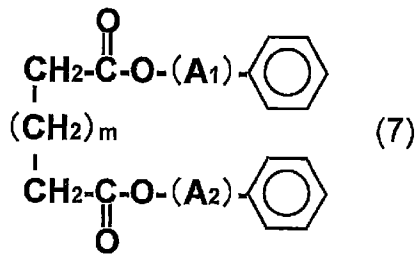
。 n は 1 ~ 4 の整数を示す。

「炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基」、「炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基」、「炭素数 1 ~ 7 のアルキル基」及び「炭素数 1 ~ 14 のアルキル基」は、前述の通りである。

[0047] 一般式 (2) ~ (6) で表される化合物としては、具体的には、例えば、エチルベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、(2-エチルヘキシル)ベンジルフタレート、(2-エチルヘキシル)ブチルジグリコールフタレート、ブチル(エチルジグリコール)フタレート、ビス(ブチルジグリコール)フタレート、ベンジル(ブチルジグリコール)フタレート等が挙げられる。

[0048] また、本発明のフィルムまたはシートに含まれるジカルボン酸エステル系可塑剤 (D) は、好ましくは下記一般式 (7) ~ (11) で表される化合物から選ばれる脂肪族ジカルボン酸エステル系可塑剤 (DA) である。

[0049] [化6]



[0050] 式中、A 1 および A 2 は、同一または異なって、それぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を示し； A 3 は炭素数 1 ~ 1 4 のアルキル基を示し； A 4 は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を示し； A 5 は炭素数 1 ~ 7 のアルキル基を示す。 n は 1 ~ 4 の整数を示し、 m は 0 ~ 6 の整数を示す。

「炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基」、「炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基」、「炭素数 1 ~ 7 のアルキル基」及び「炭素数 1 ~ 1 4 のアルキル基」は、前述の通りである。

[0051] 一般式 (7) ~ (1 1) で表される化合物としては、具体的には、例えば、(2 - エチルヘキシル) ベンジルアジペート、ブチルベンジルアジペート、(2 - エチルヘキシル) ベンジルアゼレート、(2 - エチルヘキシル) ベンジルセバケート、(2 - エチルヘキシル) ブチルジグリコールアジペート、ベンジル (メトキシエトキシエチル) アジペート、ビス (ブチルジグリコール) アジペート、ビス [2 - (2 - ブトキシエトキシ) エチル] アジペート等が挙げられる。

[0052] 上述のようにジカルボン酸エステル系可塑剤 (D) は、フタル酸エステル系可塑剤 (D P) と脂肪族ジカルボン酸エステル系可塑剤 (D A) とを包括して含む。

ジカルボン酸エステル系可塑剤 (D) の含有量は、ポリ乳酸 (A) 1 0 0 重量部に対して、好ましくは、8 重量部以上 4 0 重量部未満である。中でも、フタル酸エステル系可塑剤 (D P) の含有量は、ポリ乳酸 (A) 1 0 0 重量部に対して、通常、1 0 重量部以上 4 0 重量部未満であり、好ましくは 1 2 重量部以上 4 0 重量部未満であり、より好ましくは 1 5 ~ 3 8 重量部である。また、脂肪族ジカルボン酸エステル系可塑剤 (D A) の含有量は、ポリ乳酸 (A) 1 0 0 重量部に対して、通常、8 ~ 3 5 重量部であり、好ましくは 1 0 ~ 3 0 重量部であり、より好ましくは 1 2 ~ 2 7 重量部である。ジカルボン酸エステル系可塑剤 (D) の含有量が、8 重量部未満では、柔軟性付与効果が得がたく、4 0 重量部以上になると、プレートアウトが発生するとともに、ポリ乳酸の結晶化を阻害することにより耐熱性の低下が顕著となる

。

[0053] [結晶化促進剤 (E)]

本発明の樹脂組成物は、テトラフルオロエチレン系ポリマー (C) 以外に、他の結晶化促進剤 (E) を含んでもよい。結晶化促進剤 (E) は、結晶化促進の効果が認められるものであれば、特に限定されないが、ポリ乳酸 (A) の結晶格子の面間隔に近い面間隔を持つ結晶構造を有する物質を選択することが望ましい。結晶格子の面間隔がポリ乳酸 (A) の結晶格子の面間隔に近い物質ほど、ポリ乳酸 (A) の結晶核剤としての効果が高いからである。そのような結晶化促進剤 (E) としては、例えば、有機系物質であるポリリン酸メラミン、メラミンシアヌレート、フェニルホスホン酸亜鉛、フェニルホスホン酸カルシウム、フェニルホスホン酸マグネシウム、無機系物質のタルク、クレー等が挙げられる。中でも、最も面間隔がポリ乳酸 (A) の面間隔に類似し、良好な結晶化促進効果が得られるフェニルホスホン酸亜鉛が好ましい。

結晶化促進剤 (E) は、市販品を用いることができる。例えば、フェニルホスホン酸亜鉛の市販品としては、日産化学工業株式会社製の「エコプロモート」等が挙げられる。

[0054] 結晶化促進剤 (E) の含有量は、ポリ乳酸 (A) 100重量部に対して、通常、0.1~5重量部、より良好な結晶化促進効果とバイオマス度維持の観点から、好ましくは、0.3~3重量部である。かかる含有量が、0.1重量部未満では、結晶化促進の効果が得がたく、5重量部を超えると、添加量に応じた効果が得られず、またバイオマス度の低下が問題となる。

[0055] ポリ乳酸 (A) 含有樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて各種の添加剤を含有してもよい。このような添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、安定剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤、ドリップ防止剤等が挙げられる。

[0056] [機械物性]

本発明のフィルム又はシートの柔軟性の指標として、引張破断伸び及び応

力残存率を測定した。

本発明のフィルム又はシートにおいて、J I S K 7 1 6 1に記載の「プラスチック引張特性」の試験方法に準じて測定した引張破断伸びは、100%以上であることが好ましい。また、上記試験方法に準じて測定された10%変位時の応力残存率は40%以下であることが好ましい。引張破断伸び及び応力残存率が上記範囲であれば、柔軟で、かつ、延伸時に応力緩和されるフィルム又はシートを得ることができる。

柔軟性及び応力残存率が上記範囲内である本発明のフィルム又はシートは、ポリ乳酸(A)、酸性官能基変性オレフィン系ポリマー(B)、テトラフルオロエチレン系ポリマー(C)及び一般式(1)で示されるジカルボン酸エステル系可塑剤(D)の含有量をそれぞれ本発明で規定する範囲内にすることで実現できる。特に、ジカルボン酸エステル系可塑剤(D)の含有量を本発明で規定する範囲内とすることが重要である。

[0057] [加熱変形率]

本発明のフィルム又はシートの加熱変形率は、J I S C 3 0 0 5に記載の加熱変形試験方法に準じて測定する。

本発明のフィルム又はシートは、120°Cの温度雰囲気下で30分間、10Nの荷重を加えたときの変形率が40%以下であることが好ましい。

[0058] [相対結晶化率]

本発明のフィルム又はシートの相対結晶化率は、D S Cにて測定した、成膜後のフィルム又はシートのサンプルの昇温過程での結晶化に伴う発熱ピークの熱量 ΔH_c と、その後の融解に伴う熱量 ΔH_m から、以下の式(1)を用いて算出する。

$$\text{相対結晶化率 (\%)} = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100 \quad (1)$$

[0059] 本発明のフィルム又はシートは、相対結晶化率が50%以上であることが好ましい。

より好ましくは、本発明のフィルム又はシートは、J I S C 3 0 0 5の加熱試験方法に準じて、120°Cの温度雰囲気下で、30分間、10Nの荷重

を加えたときの変形率が40%以下であり、上記式(1)で求められる相対結晶化率が50%以上である。

[0060] かかる変形率が40%以下であり、かつ、相対結晶化率が50%以上である本発明のフィルム又はシートを得るには、ポリ乳酸(A)、酸性官能基変性オレフィン系ポリマー(B)、テトラフルオロエチレン系ポリマー(C)及び一般式(1)で示されるジカルボン酸エステル系可塑剤(D)の含有量をそれぞれ本発明で規定する範囲内にすること、中でも、テトラフルオロエチレン系ポリマー(C)の含有量及び当該ジカルボン酸エステル系可塑剤(D)の含有量を本発明で規定する範囲内にすることが重要である。また、本発明のフィルム又はシートの製造方法として、ポリ乳酸(A)含有樹脂組成物を溶融成膜法により成膜することを含む方法であって、溶融成膜時の該樹脂組成物の温度が、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度(T_c) + 15°Cの温度から、昇温過程での融解温度(T_m) - 5°Cの間の温度である、及び/又は、溶融成膜された該樹脂組成物が、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度(T_c) - 25°Cの温度から結晶化温度(T_c) + 10°Cの間の温度[好ましくは、結晶化温度(T_c) ± 10°C]における結晶化促進工程を経てから冷却固化される、ことを特徴とする製造方法(後述)を用いることも、変形率が40%以下であり、かつ、相対結晶化率が50%以上である本発明のフィルム又はシートの実現に重要である。

[0061] 本発明のフィルム又はシートは一般に用いられるフィルム又はシートと同様の用途に使用できるが、特に粘着フィルム又はシートの基材として好適に使用できる。

[0062] [フィルム又はシートの製造方法]

本発明のフィルム又はシートの製造方法は、特に制限されるものでなく、ポリ乳酸(A)含有樹脂組成物を溶融成膜法により成膜する方法が好ましい。例えば、本発明のフィルム又はシートは、二軸押出機などによる連続溶融混練機、又は加圧ニーダー、バンバリミキサー、ロール混練機などのバッチ式溶融混練機により、各成分を均一分散させたポリ乳酸(A)含有樹脂組成

物を作成し、これをTダイ法、インフレーション法などの押出法又はカレンダー法、ポリッシング法などにより成膜、冷却固化することにより製造することができる。かかる溶融成膜法としては、好ましくは、溶融状態の樹脂組成物が2本の金属ロール間の空隙を通過することで所望の厚さに成膜される手法であり、特に好ましくは、カレンダー法、ポリッシング法である。

本発明のフィルム又はシートの厚さはその用途に応じ、適宜調整されるが、通常10～500 μm 、好ましくは20～400 μm 、特に好ましくは30～300 μm である。

[0063] ポリ乳酸(A)含有樹脂組成物を溶融成膜法により成膜する場合、溶融成膜時の該樹脂組成物の温度(以下、溶融成膜時の樹脂温度という)は特に制限されないが、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度(T_c) + 15 $^{\circ}\text{C}$ の温度から、昇温過程での融解温度(T_m) - 5 $^{\circ}\text{C}$ の間の温度であることが好ましい。かかる温度に設定することにより、ポリ乳酸(A)の結晶化を促進し、本発明のフィルム又はシートが耐熱性を獲得しやすくなる。

例えば、該樹脂組成物をカレンダー法により溶融成膜する場合は、カレンダーロール圧延時の該樹脂組成物の温度(溶融成膜時の樹脂温度に相当する)を、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度(T_c) + 15 $^{\circ}\text{C}$ の温度から昇温過程での融解温度(T_m) - 5 $^{\circ}\text{C}$ の間の温度に設定する。このように融点以下の温度で圧延することにより、配向結晶化が促進される。この配向結晶化促進効果は、該樹脂組成物がテトラフルオロエチレン系ポリマー(C)を含有することにより格段に向上する。テトラフルオロエチレン系ポリマー(C)は、該樹脂組成物中でフィブリル化し、ネットワーク化すること、及びその結晶核剤としての効果の相乗効果により、配向結晶化を促進すると考えられる。従って、上記温度範囲で圧延することにより、本発明のフィルム又はシートは、平滑な表面状態とともに、配向結晶化促進効果により、良好な耐熱性(すなわち、相対結晶化率の低下抑制及び加熱変形率の上昇抑制)を実現することができる。

[0064] 本発明のポリ乳酸系フィルム又はシートの製造方法は、テトラフルオロエ

チレン系ポリマー（C）による結晶化促進効果をより有効にするために、さらに、溶融成膜後の温度条件を制御する工程を備えていてもよい。具体的には、溶融成膜された該樹脂組成物を、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度（ T_c ） -25°C の温度から結晶化温度（ T_c ） $+10^{\circ}\text{C}$ の間の温度 [好ましくは、結晶化温度（ T_c ） $\pm 10^{\circ}\text{C}$] に一旦保持することで結晶化を促進させる工程（以下、単に「結晶化促進工程」と略する場合がある）を経てから冷却固化させてもよい。すなわち、結晶化促進工程とは、溶融成膜された該樹脂組成物を、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度（ T_c ） -25°C の温度から結晶化温度（ T_c ） $+10^{\circ}\text{C}$ の間の温度 [好ましくは、結晶化温度（ T_c ） $\pm 10^{\circ}\text{C}$] に温度制御された状態に晒す工程であり、溶融成膜後の平滑な表面状態を保持したままで、該樹脂組成物の結晶化を促進し得る工程である。このような温度制御の方法は特に限定されないが、例えば、所定の温度に加熱可能なロールやベルト等に、溶融成膜した該樹脂組成物を直接接触させる方法が挙げられる。

特に、所定の温度に常に制御する観点から、溶融成膜された該樹脂組成物を、所定の表面温度の金属ロールと接触させることが望ましい。従って、当該工程においても、ポリ乳酸（A）含有樹脂組成物を金属ロールから簡単に剥離できる組成にすることが望ましく、この観点からも上述の酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）の添加が必要となる。

[0065] なお、結晶化促進工程の時間は、できるだけ長いほうが好ましく、最終的に該樹脂組成物の結晶化の度合いに依存するので、一概には指定できないが、通常2～10秒、好ましくは3～8秒である。

[0066] 上記結晶化促進工程においては、他の結晶核剤の添加等で樹脂組成物の降温過程での結晶化温度（ T_c ）が変化しても、予め、示差走査熱分析装置（DSC）で測定を行い、降温過程での結晶化に伴う発熱ピークの最高点温度を把握しておくことにより、常に最適な結晶化促進工程の温度条件を得ることができる。その際、該温度での加熱により得られるフィルム又はシートの形状変化は、ほとんど考慮する必要はないが、得られるフィルム又はシート

の加熱変形率が40%以下となるような温度であることが好ましい。

[0067] 本発明のポリ乳酸系フィルム又はシートの製造方法としては、好ましくは、ポリ乳酸(A)含有樹脂組成物を溶融成膜法により成膜することを含む方法であって、溶融成膜時の該樹脂組成物の温度(溶融成膜時の樹脂温度)が、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度(T_c) + 15°Cの温度から、昇温過程での融解温度(T_m) - 5°Cの間の温度である、及び/又は、溶融成膜された該樹脂組成物が、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度(T_c) - 25°Cの温度から結晶化温度(T_c) + 10°Cの間の温度[好ましくは、結晶化温度(T_c) ± 10°C]における結晶化促進工程を経てから冷却固化されることを特徴とする方法である。

[0068] 上記結晶化促進工程を含む本発明のポリ乳酸系フィルム又はシートの製造方法においては、結晶化促進工程で該樹脂組成物の結晶化を進めた後に冷却固化するため、内部応力が残存しにくく、得られたフィルム又はシートの使用時に極端な熱収縮を引き起こすことは無い。そのため、上記製造方法で成膜された本発明の高結晶化フィルムまたはシートは、ポリ乳酸の融点付近まで形状保持が可能であり、これまで使用できなかった耐熱性が必要な用途でも十分に使用可能となる。さらに、一度冷却固化した後に再度加熱するといった非効率な工程が不要になるため、上記製造方法は、経済性、生産性の面でも非常に有用な手法といえる。

[0069] 上記結晶化促進工程を含む本発明のポリ乳酸系フィルム又はシートの製造方法としては、溶融成膜工程から結晶化促進工程、冷却固化工程までを連続で行う方式が、処理時間の短縮となるため、生産性の面で望ましい。このような方法としては、カレンダー成膜機、ポリッシング成膜機等を用いる方法が挙げられる。

[0070] [カレンダー成膜]

図1に、かかる製造方法に用いられる一実施形態のカレンダー成膜機の模式図を示す。以下に、図1を詳細に説明する。

第1ロール(1)、第2ロール(2)、第3ロール(3)、第4ロール(

4) という、4本のカレンダーロール間で溶融状態の樹脂組成物を圧延して徐々に薄くしていき、最終的に第3ロール(3)と第4ロール(4)の間を通過した時に所望の厚さになるよう調製される。カレンダー成膜の場合、第1～第4ロール(1)～(4)における樹脂組成物の成膜が「溶融成膜工程」に相当する。また、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度(T_c) -25°C の温度から結晶化温度(T_c) $+10^{\circ}\text{C}$ の間の温度[好ましくは、結晶化温度(T_c) $\pm 10^{\circ}\text{C}$]に設定したテイクオフロール(5)は、溶融成膜された該樹脂組成物(8)が最初に接触するロール群を示し、1つまたは2つ以上(図1では3本)のロール群で構成され、第4ロール(4)から溶融状態の該樹脂組成物(8)を剥離する役割を果たす。このように、テイクオフロール(5)が複数のロールから構成され、各々のロールの温度調節が可能である場合、各々のロールの温度は同じであることが好ましいが、所望の温度範囲内であれば、異なっても良い。テイクオフロール(5)の本数は多いほうが、等温結晶化時間が長くなり、結晶化を促進するのに有利である。カレンダー成膜の場合、テイクオフロール(5)において、溶融成膜された該樹脂組成物(8)の結晶化が促進されるので、該樹脂組成物(8)がテイクオフロール(5)を通過する工程が「結晶化促進工程」に相当する。

二本の冷却ロール(6)及び(7)は、それらの間に該樹脂組成物(8)を通過させることにより該樹脂組成物(8)を冷却し、固化させるとともにその表面を所望の形状に成形する役割を果たす。そのため、通常は一方のロール(例えば、冷却ロール(6))が金属ロールで、該樹脂組成物(8)の表面形状を出すためにロール表面がデザインされたものであり、他方のロール(例えば、冷却ロール(7))としてゴムロールが使用される。なお、図中の矢印はロールの回転方向を示す。

[0071] [ポリッシング成膜]

図2に、かかる製造方法に用いられる一実施形態のポリッシング成膜機の模式図を示す。以下に、図2を詳細に説明する。

押出機(図示せず。)の押出機先端部(10)を、加熱した第2ロール(

2) 及び第3ロール(3)の間に配置し、予め設定された押し出し速度で、第2ロール(2)及び第3ロール(3)の間に溶融状態の樹脂組成物(8)を連続的に押し出す。押し出された樹脂組成物(8)は、第2ロール(2)及び第3ロール(3)の間で圧延されて薄くなり、最終的に第3ロール(3)と第4ロール(4)の間を通過した時に所望の厚さになるよう調製される。ポリッシング成膜の場合、第2～第4ロール(2)～(4)における樹脂組成物(8)の成膜が「溶融成膜工程」に相当する。その後、該樹脂組成物(8)の降温過程での結晶化温度(T_c) -25°C の温度から結晶化温度(T_c) $+10^{\circ}\text{C}$ の間の温度[好ましくは、結晶化温度(T_c) $\pm 10^{\circ}\text{C}$]に設定された3本のテイクオフロール(5)を通過し、最後に冷却ロール(6)及び(7)を通過することで、固化したフィルム又はシートが作製される。ポリッシング成膜の場合、テイクオフロール(5)を通過する工程が「結晶化促進工程」に相当する。

実施例

[0072] 以下、本発明について実施例及び比較例を挙げてさらに具体的に説明する。本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

[0073] 後述する表1に用いる材料名の略号を下記に示す。

[0074] [ポリ乳酸(A)]

A1: レイシア(登録商標)H-400(三井化学株式会社製)

[0075] [酸性官能基変性オレフィン系ポリマー(B)]

B1: 無水マレイン酸変性ポリプロピレン(重量平均分子量=49,000、酸価=26mg KOH/g): ユーメックス(登録商標)1001(三洋化成工業株式会社製)

B2: 無水マレイン酸変性ポリプロピレン(重量平均分子量=32,000、酸価=52mg KOH/g): ユーメックス(登録商標)1010(三洋化成工業株式会社製)

(B1)成分及び(B2)成分との比較のため、以下の(B')成分を検討した。

B' : 未変性の低分子量ポリプロピレン (重量平均分子量 = 23,000、酸価 = 0 mg KOH/g) : ビスコール (登録商標) 440P (三洋化成工業株式会社製)

[0076] [テトラフルオロエチレン系ポリマー (C)]

C1 : ポリテトラフルオロエチレン : フルオン (登録商標) CD-014 (旭硝子株式会社製)

C2 : アクリル変性ポリテトラフルオロエチレン : メタブレン (登録商標) A-3000 (三菱レイヨン株式会社製)

[0077] [フタル酸エステル系可塑剤 (DP)]

DP1 : ブチルベンジルフタレート : BBP (大八化学工業株式会社製)、分子量 314

DP2 : (2-エチルヘキシル) ベンジルフタレート : サンチサイザー 261A (フェロ・ジャパン社製)、分子量 370

(DP1) 及び (DP2) 成分との比較のため、以下のフタルエステル系可塑剤 (DP') を対比検討に用いた。

DP' : ビス (2-エチルヘキシル) フタレート : DOP (DIC株式会社製)、分子量 391

[脂肪族ジカルボン酸エステル系可塑剤 (DA)]

(DA1) ; ビス [2-(2-ブトキシエトキシ) エチル] アジペート : BXA (大八化学工業株式会社製)、分子量 435

(DA2) ; ベンジル (メトキシエトキシエチル) アジペート : DAIFATTY-101 (大八化学工業株式会社 登録商標)、分子量 338

(DA1) 及び (DA2) 成分との比較のため、以下のフタルエステル系可塑剤 (DA') を対比検討に用いた。

(DA') ; ジイソノニルアジペート : W-242 (DIC株式会社製)、分子量 398

[0078] [結晶化促進剤 (E)]

E1 : フェニルホスホン酸亜鉛 : エコプロモート (日産化学工業株式会社)

製)

[0079] 実施例 1

上記の原材料が表 1 に示す配合割合で配合された樹脂組成物を調製し、バンバリミキサーにて熔融混練を行った後、逆 L 型 4 本カレンダーにて厚さ 100 μm になるようにカレンダー成膜（熔融成膜）を行った。次に、図 1 のように熔融成膜工程の直後に、任意の温度に加熱可能なロール（テイクオフロール）を 3 本配し、熔融成膜された樹脂組成物が上下交互に通過できるようにすることで結晶化促進工程とした。その後冷却ロールを通過することで樹脂組成物を固化し、フィルムを作成した。熔融成膜時の樹脂組成物の温度（熔融成膜時の樹脂温度）は、図 1 における第 4 ロール（4）に相当するロールの表面温度とみなし、結晶化促進工程における樹脂組成物の温度は、図 1 の 3 本のテイクオフロール（5）の表面温度を略同一とし、その温度を結晶化促進温度とした。成膜速度は 5 m/min とし、実質的な結晶化促進工程の時間（テイクオフロール通過時間）は約 5 秒間であった。

[0080] 実施例 2 ~ 5

下記表 1 に示す配合割合で樹脂組成物を調製し、実施例 1 と同様の操作により実施例 2 ~ 5 のフィルムをそれぞれ作成した。

[0081] 比較例 1 ~ 7

下記表 1 に示す配合割合で樹脂組成物を調製し、実施例 1 と同様の操作により比較例 1 ~ 7 のフィルムをそれぞれ作成した。

実施例及び比較例で作製した試料の評価は下記のようにして行った。

[0082] <融解温度>

DSCにて測定した、成膜後の樹脂組成物の再昇温過程での融解に伴う吸熱ピークのトップ時の温度を融解温度（ T_m ；結晶融解ピーク温度ともいう）とした。

[0083] <結晶化温度>

DSCにて測定した、成膜後の樹脂組成物の 200°Cからの降温過程での結晶化に伴う発熱ピークのピークトップ時の温度を結晶化温度（ T_c ；結晶

化ピーク温度ともいう)とした。

[0084] <成膜性評価>

(1) 剥離性: 図1の第4ロール(4)からの溶融成膜された樹脂組成物の剥離性により評価し、テイクオフロール(5)で引き取り可能である状態を「○」、テイクオフロール(5)で引き取り不可である状態を「×」と、判定した。

(2) 耐揮発性: 成膜時の樹脂組成物を目視で観察し、揮発(白煙)が確認されない状態を「○」(なし)、揮発が確認される状態を「×」(あり)と、判定した。

(3) ロールへのプレートアウト: ロール表面の汚れを目視により評価し、ロール表面の汚れがない状態を「○」、ロール表面の汚れがある状態を「×」と判定した。

なお、比較例3については、剥離しなかったため、ロールへのプレートアウトの評価を行わなかった。

[0085] <相対結晶化率>

DSC(示差走査熱分析装置)にて測定した、成膜後のフィルムサンプルの昇温過程での結晶化に伴う発熱ピークの熱量 ΔH_c と、その後の融解に伴う熱量 ΔH_m から、以下の式(I)を用いて算出した。なお、比較例3については、剥離しなかったため、測定をしていない。

$$\text{相対結晶化率}(\%) = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100 \quad (I)$$

合否判定: 相対結晶化率50%以上を合格とする。

[0086] 融解温度(T_m)、結晶化温度(T_c)及び相対結晶化率の測定で使用したDSC及び測定条件は、以下の通りである。

装置: エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 DSC6220

条件: 測定温度域 $20^\circ\text{C} \rightarrow 200^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C} \rightarrow 200^\circ\text{C}$

(すなわち、まず 20°C から 200°C への昇温過程での測定に続けて、 200°C から 0°C への降温過程での測定を行い、最後に 0°C から 200°C への再昇温過程で

の測定を行った。)

昇温／降温速度：2℃／min

測定雰囲気：窒素雰囲気下（200ml／min）

なお、再昇温過程で、結晶化に伴う発熱ピークが無かったことから、2℃／minの降温速度で結晶化可能領域が100%結晶化するものと判断し、相対結晶化率の算出式の妥当性を確認した。

[0087] <加熱変形率>

JISC3005の加熱変形試験方法に準じ測定した。使用した測定装置及び測定条件は、以下の通りである。

装置：テスター産業株式会社製 加熱変形試験機

条件：試料サイズ：厚さ1mm×幅25mm×長さ40mm

（フィルムを総厚1mmになるように重ねた。）

測定温度：120℃

荷重：10N

測定時間：30分（再結晶化を考慮し、エージングなしで試験開始）

加熱変形率算出方法：試験前の厚みT1と試験後の厚みT2を測定し、以下の式(II)を用いて加熱変形率を算出した。なお、比較例3については、剥離しなかったため、測定をしていない。

$$\text{加熱変形率 (\%)} = (T1 - T2) / T1 \times 100 \quad (\text{II})$$

合否判定：40%以下を合格とする。

[0088] <引張破断伸び>

JISK7161のプラスチック引張特性の試験方法に準じて測定した。

使用した測定装置及び測定条件は、以下の通りである。

装置：引張試験機（オートグラフAG-20kNG、（株）島津製作所製）

試料サイズ：厚さ0.1mm×幅10mm×長さ100mm

なお、長さ方向に平行な方向がフィルム成膜時の流れ方向（

MD)

となるように切り出した。

測定条件：チャック間距離 50mm

引張速度 300mm/min

合否判定：上記の条件で各試料について測定し、フィルム破断時の伸び値を測定して引張破断伸びを得た。引張破断伸びが100%以上のものを合格と判定した。

[0089] <応力残存率>

応力緩和性の指標となる応力残存率については、JISK7161のプラスチック引張特性の試験方法に準じて測定した。

使用した測定装置及び測定条件は、以下の通りである。

装置：引張試験機（オートグラフAG-20kNG、（株）島津製作所製）

条件：試料サイズ：厚さ0.1mm×幅10mm×長さ100mm

なお、長さ方向に平行な方向がフィルム成膜時の流れ方向（MD）となるように切り出した。

チャック間距離 50mm

引張速度 300mm/min

測定：変位が10%となったところで変位を止め、その位置で保持する。

そのときの応力を100%とし、60秒後の応力値の残存量を読み取り、「応力残存率」を求めた。

合否判定：応力残存率が40%以下のものを合格と判定した。

[0090] 表1の組成表に基づいて作製した実施例1～5及び比較例1～7の各試験片についての評価結果を表2に示す。

[0091] 表2に示す評価結果から、本発明に係る実施例1～5のフィルムはいずれも引張破断伸びが100%以上であって、応力残存率が40%以下であることから柔軟性が確保されていた。さらに、相対結晶化率が高く、加熱変形率が抑制されていることにより耐熱性が確保されていることも確認された。加

えて、剥離性及び耐揮発性のいずれもが良好で、ロールへのプレートアウトも発生していなかった。

一方、本発明の一般式(1)のジカルボン酸エステル系可塑剤(D)に含まれない低分子量の可塑剤(すなわち、一般式(1)のA aおよびA bがアリール基やオキシアルキレン鎖を含まない可塑剤)を用いた比較例1及び2のフィルムはいずれも、可塑剤の揮発、及びロールへのプレートアウトが観察され、引張破断伸び及び応力緩和性も不十分であった。また、酸性官能基変性オレフィン系ポリマー(B)を含まない比較例3のフィルムは、ロールからの剥離性が不良であった。また、一般式(1)のジカルボン酸エステル系可塑剤(D)の配合量が不足していた比較例4及び5は引張破断伸び及び応力緩和性が不十分であった。一方、ジカルボン酸エステル系可塑剤(D)の配合量が過剰であった比較例6及び7は、いずれも耐熱性が不十分であった。すなわち、本発明に係る成分を含まないか、又は本発明の配合割合でない比較例1～7では、所望の柔軟性、耐熱性を全て満足するフィルムが得られなかった。

[0092]

[表1]

| 材料名 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B1 | | 1.0 | | 1.0 | | | 1.0 | | 0.5 | 1.0 | | |
| B2 | 2.0 | | 1.0 | | 3.0 | 2.0 | | | | | 1.0 | 1.0 |
| B' | | | | | | | | 2.0 | | | | |
| C1 | 8.0 | | | | 4.0 | 3.0 | | 3.0 | | 2.0 | | |
| C2 | | 5.0 | 3.0 | 4.0 | | | 5.0 | | 2.0 | | 8.0 | 7.0 |
| DP1 | | 25 | | | | | | 20 | 5 | | | |
| DP2 | 35 | | | | | | | | | | 50 | |
| DP' | | | | | | 35 | | | | | | |
| DA1 | | | 15 | | 25 | | | | | 5 | | |
| DA2 | | | | 20 | | | | | | | | 40 |
| DA' | | | | | | | 20 | | | | | |
| E1 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 3.0 | | 1.0 | | | | 3.0 | 2.0 |

単位:重量部

[表2]

| 評価 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 |
|-------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| フィルム厚さ(μm) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 樹脂組成物 DSCデータ (°C) | 融解温度 Tm | 156 | 158 | 161 | 160 | 162 | 160 | 159 | 167 | 165 | 148 | 151 |
| | 結晶化温度 Tc | 122 | 123 | 125 | 123 | 115 | 121 | 113 | 118 | 119 | 115 | 116 |
| 設定温度 (°C) | 溶融成膜時の 樹脂温度 | 150 | 150 | 150 | 150 | 155 | 150 | 150 | 155 | 155 | 140 | 140 |
| | 結晶化 促進温度 | 120 | 120 | 125 | 125 | 115 | 120 | 115 | 120 | 120 | 115 | 115 |
| 成膜性結果 | 剥離性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐揮発性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | ロールへの プレートアウト | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | - * | ○ | ○ | × | × |
| 相対結晶化率(%) | 65 | 72 | 76 | 75 | 70 | 65 | 72 | - * | 85 | 87 | 34 | 41 |
| 加熱変形率(%) | 31 | 25 | 22 | 25 | 28 | 31 | 23 | - * | 15 | 14 | 73 | 69 |
| 引張破断伸び(%) | 320 | 290 | 250 | 270 | 330 | 55 | 60 | - * | 11 | 13 | 340 | 290 |
| 応力残存率(%) | 9 | 13 | 24 | 21 | 17 | 52 | 58 | - * | 64 | 68 | 8 | 8 |

*1:剥離不良のため成膜不可。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明のフィルム又はシートは一般に用いられるフィルム又はシートと同様の用途に広く使用できるが、粘着フィルム又はシートの基材として特に好適に使用できる。

符号の説明

- [0095]
- 1 第1ロール
 - 2 第2ロール
 - 3 第3ロール
 - 4 第4ロール
 - 5 テイクオフロール
 - 6 冷却ロール
 - 7 冷却ロール
 - 8 樹脂組成物
 - 9 バンク（樹脂だまり）
 - 10 押出機先端部

請求の範囲

[請求項1]

ポリ乳酸（A）、

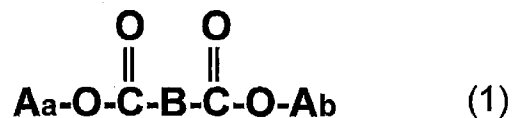
酸性官能基を含み、その酸価が10～70mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が10,000～80,000である、酸性官能基変性オレフィン系ポリマー（B）、

テトラフルオロエチレン系ポリマー（C）、及び、

下記一般式（1）で表されるジカルボン酸エステル系可塑剤（D）を含有し、

当該ジカルボン酸エステル系可塑剤（D）の含有量が、ポリ乳酸（A）100重量部に対し、8重量部以上40重量部未満である樹脂組成物からなるフィルム又はシート。

[化1]



（式中、

Bは1,2-フェニレン基、または、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2-$ （但し、mは0～6の整数を示す）であり、

Aa及びAbは、それぞれ独立して、下記(1)～(3)から選ばれる（但し、Aa及びAbが共に下記(3)である化合物を除く）：

(1) $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{Ac})-$ 、（但し、Acは炭素数1～4のアルキレン基）；

(2) $(\text{Ae})-(\text{Ad-O})_n-$ 、（但し、Adは炭素数1～5のアルキレン基、Aeは炭素数1～7のアルキル基、nは1～4の整数を示す）；及び

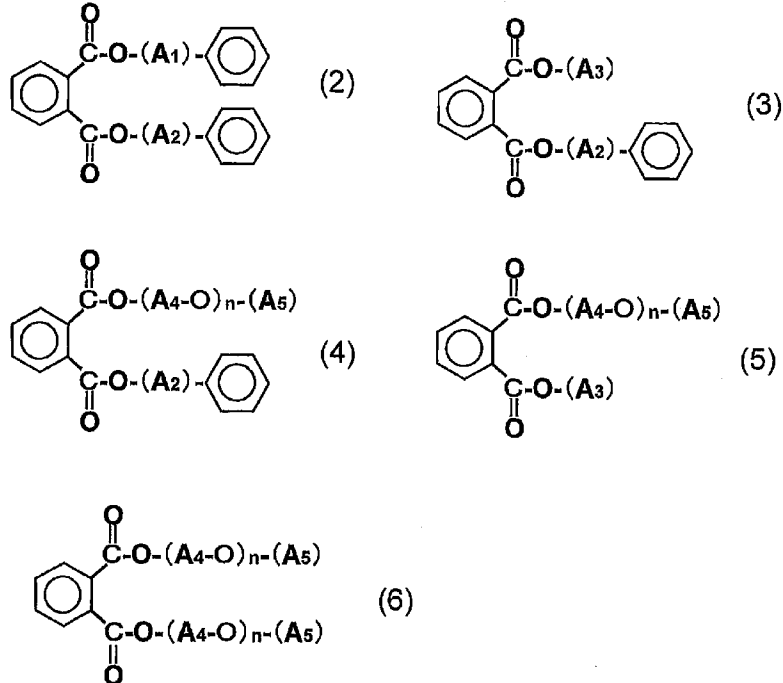
(3) 炭素数1～14のアルキル基。）

[請求項2]

当該ジカルボン酸エステル系可塑剤（D）が、一般式（2）～（6）で表される化合物から選ばれるフタル酸エステル系可塑剤（DP）

であり、当該フタル酸エステル系可塑剤（DP）の含有量が、ポリ乳酸（A）100重量部に対し10重量部以上40重量部未満である、請求項1記載のフィルム又はシート。

[化2]

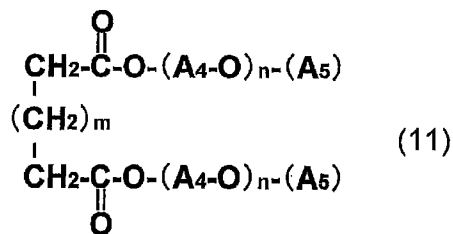
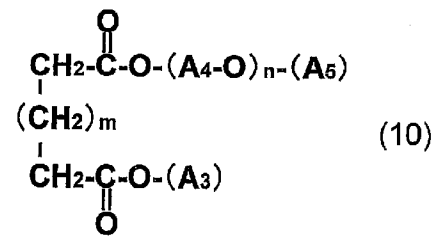
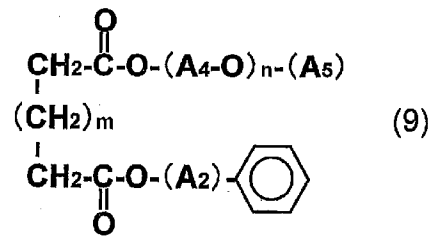
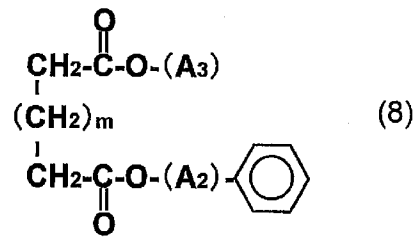
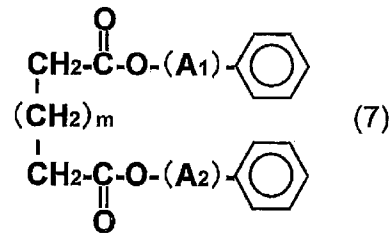


（式中、A1およびA2は、同一または異なって、それぞれ炭素数1～4のアルキレン基を示し；A3は炭素数1～14のアルキル基を示し；A4は炭素数1～5のアルキレン基を示し；A5は炭素数1～7のアルキル基を示す。nは1～4の整数を示す。）

[請求項3]

当該ジカルボン酸エステル系可塑剤（D）が、一般式（7）～（11）で表される化合物から選ばれる脂肪族ジカルボン酸エステル系可塑剤（DA）であり、当該脂肪族ジカルボン酸エステル系可塑剤（DA）の含有量が、ポリ乳酸（A）100重量部に対し8～35重量部である、請求項1記載のフィルム又はシート。

[化3]



(式中、A 1 および A 2 は、同一または異なって、それぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を示し； A 3 は炭素数 1 ~ 14 のアルキル基を示し； A 4 は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を示し； A 5 は炭素数 1 ~ 7 のアルキル基を示す。 n は 1 ~ 4 の整数を示し、 m は 0 ~ 6 の整数を示す。)

[請求項4] 酸性官能基変性オレフィン系ポリマー (B) に含まれる酸性官能基が、カルボン酸無水物基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のフィルム又はシート。

[請求項5] テトラフルオロエチレン系ポリマー (C) の含有量が、ポリ乳酸 (A) 100 重量部に対し、0.5 ~ 15.0 重量部である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のフィルム又はシート。

[請求項6] 酸性官能基変性オレフィン系ポリマー (B) の含有量が、ポリ乳酸 (A) 100 重量部に対し、0.1 ~ 10.0 重量部である、請求項

1～5のいずれか1項に記載のフィルム又はシート。

[請求項7]

樹脂組成物が、さらに結晶化促進剤（E）を含有し、
当該結晶化促進剤（E）の含有量が、ポリ乳酸（A）100重量部
に対し、0.1～5.0重量部である、請求項1～6のいずれか1項
に記載のフィルム又はシート。

[請求項8]

JISC3005の加熱変形試験方法に準じて、120℃の温度雰
囲気下で30分間、10Nの荷重を加えたときの変形率が、40%以
下であり、

下記式（I）で求められる相対結晶化率が50%以上であることを
特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のフィルム又はシー
ト。

$$\text{相対結晶化率（\%）} = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100 \quad (\text{I})$$

（式中、 ΔH_c は成膜後のフィルム又はシートの昇温過程での結晶化
に伴う発熱ピークの熱量であり、 ΔH_m は融解に伴う熱量を示す。）

[請求項9]

引張破断伸びが100%以上であり、10%伸張時の応力残存率が
40%以下であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に
記載のフィルム又はシート。

[請求項10]

樹脂組成物を溶融成膜法により成膜することを含む、請求項1～9
のいずれか1項に記載のフィルム又はシートの製造方法であって、

溶融成膜時の樹脂組成物の温度が、該樹脂組成物の降温過程での結
晶化温度（ T_c ）+15℃の温度から、昇温過程での融解温度（ T_m
）-5℃の間の温度であるか、又は、

溶融成膜された該樹脂組成物が、該樹脂組成物の降温過程での結晶
化温度（ T_c ）-25℃の温度から結晶化温度（ T_c ）+10℃の間
の温度における結晶化促進工程を経てから冷却固化されることを特徴
とする、フィルム又はシートの製造方法。

[請求項11]

溶融成膜時の該樹脂組成物の温度が、該樹脂組成物の降温過程での

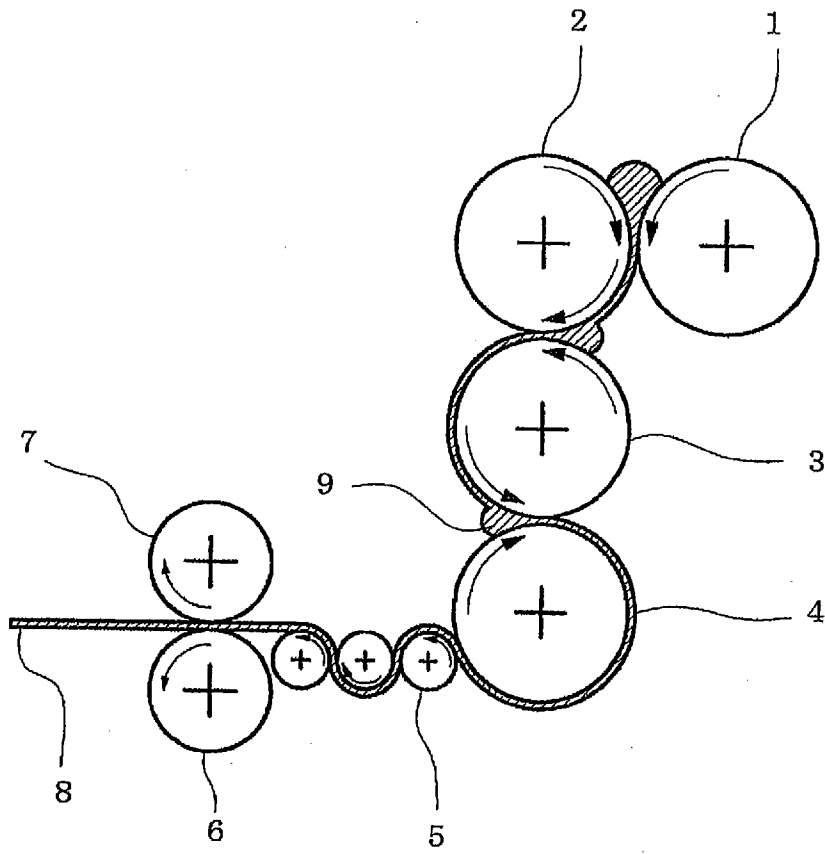
結晶化温度 (T_c) + 15°Cの温度から、昇温過程での融解温度 (T_m) - 5°Cの間の温度であり、かつ、

溶融成膜された該樹脂組成物が、該樹脂組成物の降温過程での結晶化温度 (T_c) - 25°Cの温度から結晶化温度 (T_c) + 10°Cの間の温度における結晶化促進工程を経てから冷却固化されることを特徴とする、請求項10記載のフィルム又はシートの製造方法。

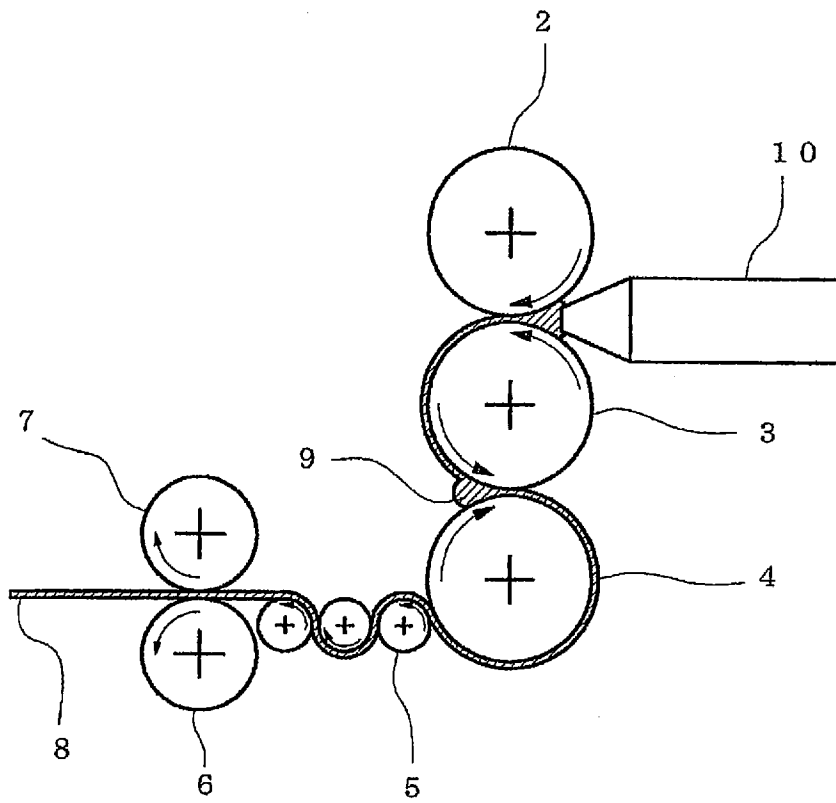
[請求項12] 溶融成膜法が、溶融状態の樹脂組成物を2本の金属ロール間の空隙を通過させることで所望の厚さに成膜する手法である、請求項10又は11に記載のフィルム又はシートの製造方法。

[請求項13] 結晶化促進工程が、金属ロールを用いて行われることを特徴とする、請求項10～12のいずれか1項に記載のフィルム又はシートの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057322

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L67/04(2006.01)i, B29C43/24(2006.01)i, B29C43/52(2006.01)i, B29C47/88(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)i, B29L7/00(2006.01)n</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|--|--|---|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08L67/04, B29C43/24, B29C43/52, B29C47/88, C08J5/18, C08K5/10, C08L23/26, C08L27/18, C08L101/16, B29L7/00</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 2006-16447 A (Toray Industries, Inc.), 19 January 2006 (19.01.2006), claims; paragraphs [0050], [0051], [0063], [0125], [0126], [0132], [0135], [0150] (Family: none) | 1-13 |
| A | JP 2007-130894 A (Kao Corp.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims; paragraphs [0013] to [0018], [0022] (Family: none) | 1-13 |
| A | JP 2008-13742 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; paragraphs [0025], [0037] to [0049] (Family: none) | 1-13 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 16 May, 2011 (16.05.11) | | Date of mailing of the international search report 24 May, 2011 (24.05.11) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer Telephone No. |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057322

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| P,A | WO 2010/038833 A1 (Nitto Denko Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), entire text & WO 2010/038833 A1 | 1-13 |
| P,A | JP 2011-52149 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims; paragraphs [0032], [0042], [0059], [0060], [0065] (Family: none) | 1-13 |

| <p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L67/04(2006.01)i, B29C43/24(2006.01)i, B29C43/52(2006.01)i, B29C47/88(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)i, B29L7/00(2006.01)n</p> | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--------------------------------|---|--|---|--|---|---------------------------|--|------------------------------|---|---|------|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L67/04, B29C43/24, B29C43/52, B29C47/88, C08J5/18, C08K5/10, C08L23/26, C08L27/18, C08L101/16, B29L7/00</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table> | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2011年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2011年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2011年 | | | | |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2011年 | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2011年 | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2011年 | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-16447 A (東レ株式会社) 2006.01.19, 特許請求の範囲, 【0050】, 【0051】, 【0063】, 【0125】, 【0126】, 【0132】, 【0135】, 【0150】 (ファミリーなし)</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-130894 A (花王株式会社) 2007.05.31, 特許請求の範囲, 【0013】 ~ 【0018】, 【0022】 (ファミリーなし)</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-13742 A (大阪瓦斯株式会社) 2008.01.24, 特許請求の範囲, 【0025】, 【0037】 ~ 【0049】 (ファミリーなし)</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table> | | | 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | A | JP 2006-16447 A (東レ株式会社) 2006.01.19, 特許請求の範囲, 【0050】, 【0051】, 【0063】, 【0125】, 【0126】, 【0132】, 【0135】, 【0150】 (ファミリーなし) | 1-13 | A | JP 2007-130894 A (花王株式会社) 2007.05.31, 特許請求の範囲, 【0013】 ~ 【0018】, 【0022】 (ファミリーなし) | 1-13 | A | JP 2008-13742 A (大阪瓦斯株式会社) 2008.01.24, 特許請求の範囲, 【0025】, 【0037】 ~ 【0049】 (ファミリーなし) | 1-13 |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | | | | | | | | | | | | |
| A | JP 2006-16447 A (東レ株式会社) 2006.01.19, 特許請求の範囲, 【0050】, 【0051】, 【0063】, 【0125】, 【0126】, 【0132】, 【0135】, 【0150】 (ファミリーなし) | 1-13 | | | | | | | | | | | | |
| A | JP 2007-130894 A (花王株式会社) 2007.05.31, 特許請求の範囲, 【0013】 ~ 【0018】, 【0022】 (ファミリーなし) | 1-13 | | | | | | | | | | | | |
| A | JP 2008-13742 A (大阪瓦斯株式会社) 2008.01.24, 特許請求の範囲, 【0025】, 【0037】 ~ 【0049】 (ファミリーなし) | 1-13 | | | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table> | | | 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 | 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | |
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | | | | | | | | | | | | | |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | | | | | | | | | | | | | |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | | | | | | | | | | | | | |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 | | | | | | | | | | | | | |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>16.05.2011</p> | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.05.2011</p> | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | <p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>柴田 昌弘</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p> | <table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>9 8 4 2</td> </tr> </table> | 4 J | 9 8 4 2 | | | | | | | | | | |
| 4 J | 9 8 4 2 | | | | | | | | | | | | | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| P, A | WO 2010/038833 A1 (日東電工株式会社) 2010.04.08, 全文 & WO 2010/038833 A1 | 1-13 |
| P, A | JP 2011-52149 A (大阪瓦斯株式会社) 2011.03.17, 特許請求の範囲, 【0032】, 【0042】, 【0059】, 【0060】, 【0065】 (ファミリーなし) | 1-13 |