

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-351629

(P2004-351629A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int. Cl.⁷

B32B 27/36

B32B 27/30

F1

B32B 27/36

B32B 27/30

ZBP

A

テームコード (参考)

4F100

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2003-148835 (P2003-148835)

(22) 出願日

平成15年5月27日 (2003.5.27)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 廣田 草人

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 上羽 功純

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 南口 尚士

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4F100 AK24B AK25B AK25J AK41A AL01B

EJ38 EJ38A EJ55 GB15 JA05B

JA07B JK01 JL12 JL12B JN01

YY00B

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系樹脂積層フィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた生分解性と透明性、および高い機械的強度を有し、かつ低温ヒートシール性を有するフィルムを提供する。

【解決手段】ポリ乳酸系樹脂フィルムの少なくとも一方の面にヒートシール性を有するアクリル系樹脂層が設けられた積層フィルムである。ポリ乳酸系樹脂フィルムは2軸配向フィルムであること、またアクリル系樹脂はエチレン性不飽和カルボン酸および/またはその無水物と(メタ)アクリル酸アルキルエステルを構成成分とすることが、好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ乳酸系樹脂フィルム of 少なくとも一方の面にヒートシール性を有するアクリル系樹脂層が設けられた積層フィルム。

【請求項 2】

ポリ乳酸系樹脂フィルムが、二軸配向フィルムである請求項 1 記載のポリ乳酸系樹脂系積層フィルム。

【請求項 3】

アクリル系樹脂が、エチレン性不飽和カルボン酸および/またはその無水物 5 ~ 30 重量%と、(メタ)アクリル酸アルキルエステル 70 ~ 95 重量%を構成成分とする請求項 1 または 2 記載の積層フィルム。 10

【請求項 4】

アクリル系樹脂が、重量平均分子量が 3,000 ~ 50,000、かつ、ガラス転移点(Tg)が 20 ~ 70 の範囲である請求項 3 記載の積層フィルム。

【請求項 5】

アクリル系樹脂層の厚さが 0.1 ~ 5 μm である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性を有するポリ乳酸系樹脂積層フィルムに関する。より詳細には包装資材に適した透明性、機械的強度、ヒートシール性を備えた生分解性を有するポリ乳酸系樹脂積層フィルムに関するものである。 20

【0002】

【従来の技術】生分解性フィルムは、土壤中で生分解により徐々にフィルムの崩壊や分解が進み、最後には微生物の作用で無害な分解物へと変化するものである。その代表的なものとしてポリ乳酸系樹脂フィルムが知られている。

【0003】

ポリ乳酸系延伸フィルムは、他の生分解樹脂フィルムと比較して機械的強度や透明性に優れており、また従来広く使用されてきたオレフィン系樹脂フィルムに比べ、焼却時の発生熱量も小さく、環境負荷が小さい利点がある。また非石油原料である植物由来原料(トウモロコシなど)を使用して樹脂が合成されるため、炭素循環の点でも環境負荷が小さい利点がある(例えば特許文献 1 ~ 3 参照)。 30

【0004】

一方、プラスチックフィルムを食品等の包装材料として利用する場合には、被包装物の密封のために、ヒートシール性が要求される。特に、高速で多数の包装体を作るために低いシール温度条件でヒートシールが可能な低温ヒートシール性が重要である。しかしながら、ポリ乳酸系樹脂フィルムは、低温で溶断シールは可能であるものの面シールでは、良好な接着強度、外観が得られない欠点があった。

【0005】

また、生分解樹脂フィルムとして、生分解性を有する芳香族ポリエステル樹脂配向フィルムの少なくとも一方の面にヒートシール性を有するアクリル系樹脂層が設けられたものがあるが、基材フィルムの樹脂は植物由来の原料を使用していないため、環境負荷が大きいという難点があった(特許文献 4 参照)。 40

【0006】

さらに、従来の配向ポリプロピレン(OPP)フィルムなどのポリオレフィン系延伸フィルムを基材とするの表面にヒートシール性フィルムは、フィルム基材のポリオレフィン系樹脂及び、ヒートシール層の樹脂が共に生分解性を有しておらず、前述のように焼却時の発熱量も大きかった。

【0007】

【特許文献 1】特表平 5 - 508819 号公報

【0008】

【特許文献2】特開平6-23836号公報

【0009】

【特許文献3】特開平7-205278号公報

【0010】

【特許文献4】特開2001-205768号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、生分解性を有し、環境対応性に優れ、包装材料として必要な優れた透明性と高い機械的強度を有し、かつ優れたヒートシール性を有するフィルムを提供することを課題とする。

10

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ポリ乳酸系樹脂フィルムの少なくとも一方の面にヒートシール性を有するアクリル系樹脂層が設けられた積層フィルムである。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の積層フィルムの基材層であるポリ乳酸系樹脂フィルムは、ポリ乳酸を主体とするポリマーからなるが、70重量%以上がポリ乳酸であることが好ましい。本発明に使用されるポリ乳酸系樹脂は、乳酸の単独重合体、または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸またはラクトンとの共重合体、あるいはこれらの組成物である。乳酸としては、L-乳酸、D-乳酸、またはそれ等の混合物である。ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、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及びこれらの誘導体があげられる。ラクトンとしてはカプロラクトン等が代表的なものとして挙げられる。

20

【0014】

ポリ乳酸系樹脂の重合は、前述のモノマーおよびコモノマーを縮合重合法、開環重合法等の方法によって行うことができる。重量平均分子量は、5万~30万の範囲が好ましい。

【0015】

フィルム成形に際しては、本発明の目的を損なわない範囲で、他の高分子材料、可塑剤、滑剤、無機充填剤、酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、顔料、染料等を添加することができる。また、製造時、加工時、使用時の走行性や取扱い性の点で粒子を添加することができる。粒子の添加量としては0.01~0.5重量%の範囲が好ましい。

30

【0016】

添加する粒子の種類としては、特に限定されないが、無機粒子、有機粒子、架橋高分子粒子などを挙げることができる。無機粒子としては、特に限定されないが炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化リチウムなどが挙げられる。有機粒子としては、シュウ酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩などが挙げられる。架橋高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル系モノマーの重合体が挙げられる。添加する粒子の平均粒径は、好ましくは0.01~2 μ mが好ましい。

40

【0017】

本発明におけるポリ乳酸系樹脂には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲内であれば各種の添加剤が含まれていてもよい。例えば、難燃剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤を配合することができる。

【0018】

また、本発明の基材フィルムは、一軸延伸フィルムであっても二軸延伸フィルムであっても構わないが、良好な機械的強度が得られるため、二軸延伸フィルムであることが好ましい。特に、二軸延伸フィルムとする場合、延伸方法は、インフレーション延伸法、ステンター逐次二軸延伸法、ステンター同時二軸延伸法が用いられる。

50

【0019】

本基材フィルムの表面は、適切にコーティングできるようにコロナ放電処理などの表面処理されていることが好ましい。フィルム表面の表面張力のレベルが35ダイン/cm以上が好ましく、特に好ましくは40~48ダイン/cmである。

【0020】

本発明で用いられるアクリル系樹脂層としては、ヒートシール性を有する樹脂であることが必要である。そのような樹脂は、アクリルモノマー、すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、およびそれらの誘導体からなる群から選ばれたモノマーの重合体であるが、それは単独重合体であっても、あるいは共重合体であってもよい。共重合体の場合には、アクリルモノマー間の2成分または3成分以上の重合体の他に、他の不飽和カルボン酸あるいはその誘導体を共に共重合した重合体であってもよい。

10

【0021】

好ましい様態は、エチレン性不飽和カルボン酸および/またはその無水物5~30重量%(a)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル70~95重量%(b)とを構成成分とするものである。エチレン性不飽和カルボン酸および/またはその無水物が30%を越えると耐水性が低下し、多湿条件下でヒートシール接着強度の低下やブロッキングが起こりやすくなり、5%未満では通常環境でのヒートシール接着強度が低下しやすくなる傾向があるためである。

【0022】

また、アクリル系樹脂は、重量平均分子量が3000~50000で、ガラス転移点(Tg)が20~70の範囲にある共重合体であることも好ましい。この場合には、低温でかつ広い温度領域でヒートシール性が十分に発揮され、また耐ブロッキング性も良好であるためである。本発明の共重合体の重量平均分子量は100、000以下、好ましくは3、000~50、000の範囲である。重量平均分子量が50、000を越えると低温ヒートシール接着性が悪くなり、3、000未満では接着強度が低下する。分子量の調節はドデシルメルカプタンやラウリルメルカプタンなど公知の連鎖移動剤を共重合体100重量部に対して0.05~5重量部添加することにより行うことができる。また、Tgは10~40の範囲であることがより好ましい。

20

【0023】

アクリル系樹脂層の樹脂の製造方法としては、水溶性保護コロイドを使用し、連鎖移動剤の存在下でモノマーを懸濁重合する方法、連鎖移動剤の存在下でモノマーを乳化重合する方法、また、有機溶媒又は水と有機溶剤との混合溶媒を使用し、連鎖移動剤の存在下で前記モノマーを溶液重合するなどの製造方法があげられる。

30

【0024】

本発明で用いるエチレン性不飽和カルボン酸および/またはその無水物としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。特に(メタ)アクリル酸が好ましい。これらはそれぞれ単独で用いるだけでなく、2種以上併用してもよい。

【0025】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル(メタ)アクリル酸オクタデシル等があげられ、特に炭素原子数1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

40

【0026】

さらに本発明の趣旨を損なわない範囲内において、適宜その他の重合性単量体として、ビニルエーテル、ビニルシアニド、芳香族ビニル化合物等や、架橋性単量体、例えばN-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールイタコン酸アミド、N-メチロールクロトン酸アミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、これらのメチロール基

50

をメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコールでエーテル化した不飽和単量体；(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド、イタコン酸アミド；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコールなどの側鎖に少なくとも1個の水酸基を有する不飽和単量体；グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基を側鎖に有する不飽和単量体等を用いても良い。

【0027】

なお、本発明ではヒートシール性を損なわない範囲内で、アクリル系樹脂に他の材料、例えばカルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の滑剤、シリカ、珪藻土、珪酸カルシウム、ベントナイト、粘土等の無機微粒子やPMM A、ポリエチレンなどで代表される有機系粒子などのアンチブロッキング剤、その他帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、その他の添加剤を適宜添加することができる。

10

【0028】

また、本発明で用いられるアクリル系樹脂層は、その厚さが0.1~5 μ mであることが好ましい。本発明の基材フィルムであるポリ乳酸系樹脂フィルムの厚さは、特に限定しないが、5 μ m~25 μ mが包装材料として機械的特性が良好であることから好ましい。アクリル系樹脂層は、前記ポリ乳酸系樹脂フィルムの片面あるいは両面に形成されており、その厚さは、基材層の持つ物性を損なうことなく必要なヒートシール接着強度を付与できる程度にできるだけ薄層であることが好ましく、用いるアクリル系樹脂の種類あるいは積層フィルムの用途によって調整される。通常、0.1~7 μ m(塗布量に換算して、0.1~7g/m²)、好ましくは0.3~3 μ m(塗布量に換算して、0.3~3g/m²)の範囲にあることが望ましい。この薄い被膜層は、それだけの厚さで十分なヒートシール接着強度が得られると共に、コーティング層にクラック等の形成を避けることができ、また基材層になっているポリ乳酸系樹脂フィルムの持つ優れた透明性や機械的強度をそのまま維持することができる。

20

【0029】

アクリル系樹脂層の形成方法は、薄くかつ均一な被膜を形成するために、コーティング法が好ましい。アクリル系樹脂は、水分散液の状態で作製し、そのままの状態で作成することが好ましく、特にエマルジョンでのコーティングが望ましい。必要に応じてアルコール等の有機溶剤や柔軟剤等をコーティング液に適宜添加することができる。コーティング液中のアクリル系樹脂の濃度は、5~40重量%が好ましい。

30

【0030】

コーティング方法は、ディッピング法、グラビアコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法等があげられる。特にグラビアコーティング法は高速度で均一被膜を成形する方法として適している。コーティング後の乾燥方法および条件に特に制限はないが、熱風乾燥機などを用い、乾燥温度は60~120、乾燥時間は5秒~1分程度が適当である。

【0031】

アクリル系樹脂のコーティング工程とポリ乳酸系樹脂フィルムの延伸工程とは、いずれを優先して行っても目的とする積層フィルムを得ることができる。すなわちポリ乳酸系樹脂フィルムを一軸ないし二軸に延伸した後にアクリル系樹脂をコーティングしても良いし、アクリル系樹脂をコーティングしてから延伸をおこなってもよい。

40

【0032】

上記の構成からなる積層フィルムは、生分解性、低環境負荷性、透明性と機械的強度に加えて、低温ヒートシール性、良好なヒートシール接着強度を有していることから、広く包装材料として好適に利用することができる。

【0033】

さらに、本発明の積層フィルムに、用途に応じて、アクリル系樹脂層とは反対側の面に、他の生分解性プラスチック樹脂層やシェラック樹脂、セルロース系樹脂などの生分解性天

50

然物層やインキ層を全面もしくは部分的に設けてもよい。その際、アンカ層、接着層を設けることも可能である。

【0034】

【実施例】

次に本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はそれら実施例によって何ら限定されるものではない。なお、得られたフィルムの物性評価は、次の試験方法で行った。

【0035】

[物性評価方法]

(a)ヘイズ：JIS K 6714に準拠した装置で測定した。測定面はアクリル系樹脂コーティング面の反対面である。

(b)ヒートシール接着強度：15mm幅の熱板を有するシーラーを用い、シール温度を90~120の間で10間隔に設定し、圧力0.1MPa、時間0.5秒の条件でフィルムのアクリル系樹脂コーティング面同士の貼合せを行った。その後、サンプル幅を15mmにカットし、引張速度200mm/分の条件でT型に剥離し、強度を測定した。

(c)土壌分解性：フィルムを土壌中に5ヶ月間放置し、フィルムの状態を観察した。

(d)ガラス転移温度(Tg)：下記装置および条件でフィルム試料について比熱測定を行い、JIS K 7121に従って決定した。

装置：TA Instrument社製温度変調DSC 測定条件：加熱温度：270~570K(RCS冷却法)

温度校正：高純度インジウムおよびスズの融点 温度変調振幅：±1K 温度変調周期：60秒 昇温ステップ：5K 試料重量：5mg 試料容器：アルミニウム製開放型容器(22mg)

参照容器：アルミニウム製開放型容器(18mg)

なお、ガラス転移温度は下記式により算出した。

ガラス転移温度 = (補外ガラス転移開始温度 + 補外ガラス転移終了温度) / 2

(実施例1)

ポリ乳酸系樹脂(D体=3%、密度1.3g/cm³、融点160、メルトフローレート10(g/10分190)を予備乾燥した後、210で熔融しTダイより押し出し、厚さ200μmの未延伸フィルムを作成した。次に、逐次二軸延伸装置にて、このフィルムを60で3.0倍縦延伸し、次いで70で4.5倍に横延伸し、引き続き140で20秒間ヒートセットを行った。その後、フィルム片面にコロナ放電処理を施し、厚さ20μmの二軸延伸フィルムを得た。

【0036】

次に、アクリル酸エチル170部、メタクリル酸メチル170部、アクリル酸60部を乳化重合し平均分子量5000の共重合体を得た。この分散液を用い、このアクリル系共重合体樹脂100重量部に、直径2ミクロンのPMMA粒子2.5重量部を配合した水分散体(固形分濃度：40重量%)を準備した。前記のポリ乳酸系樹脂配向フィルムのコロナ放電処理面側に、このアクリル系樹脂水分散体をメイヤーバーを用いてコーティングした。その後、80で20秒間熱風乾燥炉内で水を蒸発させ、厚さ約1μm(塗布量：1.2g/m²)の乾燥被膜を形成した。この積層フィルムの物性を測定した。結果を表1に示す。

【0037】

(比較例1)

実施例1で製造した厚み20μmのポリ乳酸系樹脂2軸延伸フィルムを、アクリル系樹脂等のコーティングを一切施すことなくそのまま用いて、実施例1と同様に物性測定を行った。その結果を表1に併せて示す。

【0038】

(比較例2)

市販のヒートシールポリプロピレンフィルム(東レ(株)製トレファンBO M304 20μm厚)を同様に測定した。その結果を表1に併せて示す。

10

20

30

40

50

【0039】

(比較例3)

実施例1の基材フィルムを市販のポリエチレンテレフタレート延伸フィルム(東レ(株)ルミラー P60 16 μ m厚)として、同様にコーティングした試料を作成し、測定した。結果を表1に併せて示す。

【0040】

(実施例2)

アクリル酸エチル120部、メタクリル酸メチル80部、アクリル酸30部を懸濁重合し平均分子量15000の共重合体を得た。これ以外は実施例1と同様に水分散体を作成しコーティングを行った。測定結果を表1に示す。

10

【0041】

(実施例3)

アクリル酸エチル30部、メタクリル酸メチル170部、アクリル酸30部を懸濁重合し平均分子量6000の共重合体を得た。これ以外は実施例1と同様に水分散体を作成しコーティングを行った。測定結果を表1に示す。

表1中の略語は次の通りである。PLA(ポリ乳酸系)、OPP(2軸配向ポリプロピレン)、PET(ポリエチレンテレフタレート)

【0042】

【表1】

	基材フィルム	シール層	ヘイズ(%)	ヒートシール接着強度(g/15mm)				生分解性
				90°C	100°C	110°C	120°C	
実施例1	PLA	アクリル系	4	40	200	220	250	形状崩れる
比較例1	PLA	なし	2	10	30	30	40	形状崩れる
比較例2	OPP	オレフィン系積層	3	0	10	200	300	形状変化なし
比較例3	PET	アクリル系	4	40	200	250	260	形状変化なし
実施例2	PLA	アクリル系	5	0	10	40	60	形状崩れる
実施例3	PLA	アクリル系	5	0	10	45	80	形状崩れる

10

20

30

【0043】

【発明の効果】本発明の積層フィルムは生分解性を有し、環境対応性に優れ、包装材料として必要な優れた透明性と高い機械的強度と優れたヒートシール性を有するフィルムを提供するものである。

40