

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4511099号
(P4511099)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int. Cl.

F I

B 6 5 D 65/46 (2006.01)	B 6 5 D	65/46	B R Q
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	B 6 5 D	65/46	B S F
C 0 8 K 5/103 (2006.01)	C 0 8 J	5/18	C F D
C 0 8 L 67/04 (2006.01)	C 0 8 K	5/103	
C 0 8 L 101/16 (2006.01)	C 0 8 L	67/04	

請求項の数 2 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-34976 (P2002-34976)
 (22) 出願日 平成14年2月13日(2002.2.13)
 (65) 公開番号 特開2003-231798 (P2003-231798A)
 (43) 公開日 平成15年8月19日(2003.8.19)
 審査請求日 平成17年2月1日(2005.2.1)
 審判番号 不服2007-25756 (P2007-25756/J1)
 審判請求日 平成19年9月20日(2007.9.20)

(73) 特許権者 000006172
 三菱樹脂株式会社
 東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
 (74) 代理人 100107939
 弁理士 大島 由美子
 (72) 発明者 田中 一也
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号
 三菱樹脂株式会社 長浜工場
 内
 (72) 発明者 高木 潤
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号
 三菱樹脂株式会社 長浜工場
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系樹脂組成物とそのシート状物、及び袋状製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主成分として、乳酸系樹脂67質量%～96質量%と、ジグリセリンテトラアセテートを4質量%～33質量%とを含む乳酸系樹脂組成物を用いて成るシート状物であって、少なくとも一方向に1.5～5.0倍の範囲内で延伸され、かつ、幅固定で熱処理されており、20における貯蔵弾性率が500MPa～3,000MPaであり、温度120で15分間加熱した後の加熱収縮率がTD及びMD共に10%以下である乳酸系樹脂シート状物であり、該乳酸系樹脂シート状物を用いて形成したことを特徴とする袋状製品。

【請求項2】

前記乳酸系樹脂シート状物が、温度40、湿度80%RHの雰囲気下に4週間保管された後の乳酸系樹脂の重量平均分子量保持率が80%以上であることを特徴とする請求項1に記載の袋状製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、乳酸系樹脂組成物とそのシート状物及び袋状製品に関し、特に、可塑剤を混合した乳酸系樹脂組成物とそのシート状物及び乳酸系樹脂シート状物から形成された袋状製品に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスチック製品等は使用後廃棄等されることが多く、焼却や埋立て等の処分が問題となっている。すなわち通常のプラスチックは、自然環境中で長期にわたって安定であり、しかも嵩比重が小さいため、廃棄物埋め立て処理地の短命化を促進したり、自然の景観や野生動植物の生活環境を損なうという問題点が指摘されていた。

そのため、自然環境下で経時的に分解、消失する材料の研究が行われている。このような材料として今日注目を集めているのは、生分解性プラスチックである。生分解性プラスチックは土壌中や水中で加水分解や生分解によって徐々に崩壊、分解し、最終的には微生物の作用によって無害な分解物となることが知られている。

実用化され始めている生分解性プラスチックとしては、ポリ乳酸、脂肪族ポリエステル、変性PVA、セルロースエステル化合物、デンプン変性体、及びこれらのブレンド体等があり、特に乳酸系樹脂はコストパフォーマンスが良く、植物由来原料から得られること等の点から大きな注目を集めている。

【0003】

乳酸系樹脂は、高剛性、透明性という特徴を活かし、ポリスチレン(P S)、ポリエチレンテレフタレート(P E T)等の代替品として、とりわけ、特開平7-207041号公報に開示されているように延伸フィルム分野において利用され始めている。

一方、汎用フィルムとして広く使われているプロピレン延伸フィルム(OPP)は、食品包装をはじめとする電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用フィルム、農業用フィルム、工業用保護フィルム、粘着テープ等に広く使われており、2次加工工程や実用において、フィルムの柔軟性、良好な溶断シール強度、耐熱性、湿熱耐久性等の特性が要求される。ところが乳酸系樹脂からなるフィルムは、OPPの代替品としては、硬すぎたり、溶断シール強度が低すぎる。特表平8-501584号公報、特開平7-177826号公報に、乳酸系樹脂に可塑剤を添加することにより柔軟性等を改良する技術が開示されている。しかし、これらの技術では、耐熱性(熱寸法安定性)が乏しかったり、湿熱耐久性が乏しく実用的でない。また、溶断シール袋の作製のためには、溶断シール機に対する適性が良好ではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、乳酸系樹脂が本来有している生分解性に加え、OPPに類似した物理的特性と、優れた耐熱性、湿熱耐久性を有するシート状物及び袋と、これらを製造するために用いられる乳酸系樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の乳酸系樹脂組成物は、主成分として、乳酸系樹脂67質量%~96質量%と、常圧における沸点が220以上であるか、あるいは5 Torr~10 Torrにおける沸点が170以上である可塑剤4質量%~33質量%とを含むことを特徴とする。

ここで、可塑剤はジグリセリンテトラアセテートであることができる。

また、さらにカルボジイミド化合物を、乳酸系樹脂と可塑剤との合計量100質量%に対し0.1質量%~10質量%の範囲内で混合することができる。

本発明の乳酸系樹脂シート状物は、上記乳酸系樹脂組成物からなるシート状物であって、少なくとも一方向に延伸されていることを特徴とする。

ここで、20における貯蔵弾性率は500 MPa~3,000 MPaであり、温度120で15分間加熱した後の加熱収縮率はTD及びMD共に10%以下であることが好ましい。

また、温度40、湿度80%RHの雰囲気下に4週間保管された後の乳酸系樹脂の重量平均分子量保持率が80%以上であることができる。

本発明の袋状製品は、蒸気乳酸系樹脂シート状物を用いて形成したことを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の乳酸系樹脂組成物は、乳酸系樹脂 67 質量% ~ 96 質量% と可塑剤 4 質量% ~ 33 質量% とを主成分として含む。ただし、乳酸系樹脂と可塑剤とは合計で 100 質量% となるように混合する。可塑剤の混合量が 4 質量% より少ないとシート状物の軟質化が進まず、33 質量% より多いと、シート状物を溶融押し出しする際に粘度が下がり過ぎたり、耐熱性が得られないという問題が生じる。したがって、可塑剤の混合量が上記範囲外では、OPP 類似のシート状物としての特性が付与されない。

【0007】

本発明に用いられる乳酸系樹脂は、構造単位が L - 乳酸であるポリ (L - 乳酸)、構造単位が D - 乳酸であるポリ (D - 乳酸)、構造単位が L - 乳酸及び D - 乳酸の両方である共重合体、すなわちポリ (DL - 乳酸) や、これらの混合体であり、さらには、 - ヒドロキシカルボン酸等の他のヒドロキシカルボン酸単位との共重合体であっても、脂肪族ジオール / 脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

ただし、乳酸系樹脂の D 乳酸 (D 体) と L 乳酸 (L 体) との構成比は、L 体 : D 体 = 100 : 0 ~ 90 : 10、もしくは、L 体 : D 体 = 0 : 100 ~ 10 : 90 であることが好ましい。D 体と L 体との構成比がこの範囲外では、シート状物の耐熱性が得難い。

【0008】

本発明においては、L 体と D 体との共重合比が異なる乳酸系樹脂をブレンドしてもよい。この場合には、複数の乳酸系樹脂の L 体と D 体との共重合比の平均値が上記範囲内に入るようにすれば良い。L 体又は D 体のホモポリマーと、共重合体をブレンドすることにより、ブリードのしにくさと耐熱性の発現とのバランスをとることができる。

【0009】

乳酸系樹脂に共重合される他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体 (L - 乳酸に対しては D - 乳酸、D - 乳酸に対しては L - 乳酸)、グリコール酸、3 - ヒドロキシ酪酸、4 - ヒドロキシ酪酸、2 - ヒドロキシ - n - 酪酸、2 - ヒドロキシ 3, 3 - ジメチル酪酸、2 - ヒドロキシ 3 - メチル酪酸、2 - メチル乳酸、2 - ヒドロキシカプロン酸等の 2 官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

乳酸系樹脂に共重合される脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

【0010】

乳酸系樹脂の重量平均分子量は、5 万 ~ 40 万の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは 10 万 ~ 25 万である。乳酸系樹脂の重量平均分子量が 5 万未満では実用物性が発現されにくく、40 万より大きい場合には溶融粘度が高すぎて成形加工性に劣ることがある。

【0011】

乳酸系樹脂の重合法としては、縮合重合法、開環重合法など公知のいずれの方法も採用することができる。例えば、縮合重合法では L - 乳酸又は D - 乳酸、あるいはこれらの混合物を、直接脱水縮合重合して任意の組成を有する乳酸系樹脂を得ることができる。

また、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、適宜選択された触媒を使用して乳酸系樹脂を得ることができる。ラクチドには L - 乳酸の 2 量体である L - ラクチド、D - 乳酸の 2 量体である D - ラクチド、さらに L - 乳酸と D - 乳酸からなる DL - ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性を有する乳酸系樹脂を得ることができる。

【0012】

さらに、必要に応じて耐熱性等を向上させるために、少量の共重合成分を添加することもでき、テレフタル酸等の非脂肪族ジカルボン酸、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物等の非脂肪族ジオール等を用いることもできる。

10

20

30

40

50

さらにまた、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用することもできる。

【0013】

乳酸系樹脂に、耐衝撃性や耐寒性を付与する目的で、ガラス転移温度（ T_g ）が0 以下の脂肪族ポリエステル樹脂、脂肪族芳香族ポリエステル樹脂等を、乳酸系樹脂に対して同量以下でブレンドすることもできる。

脂肪族ポリエステル樹脂としては、乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル樹脂、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル等が挙げられる。脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,4-シクロヘキサジメタノール等と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等の中から、それぞれ1種類以上を選択して縮合重合することにより得られる。必要に応じてイソシアネート化合物等でジャンプアップして所望のポリマーを得ることができる。また、耐熱性や機械的強度を高めるために、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸等の芳香族モノマー成分を50モル%以下の範囲で共重合することもできる。例えば、イーストマンケミカル社製のイースターバイオや、BASF社製のエコフレックス等が例示される。

環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルとしては、環状モノマーである ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -メチル- γ -バレロラクトン等から1種類以上

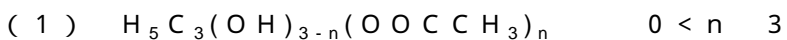
選択されて重合された脂肪族ポリエステル等が挙げられる。合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体等が挙げられる。

【0014】

本発明において「シート状物」とは、シート又はフィルムをいう。JISにおける定義上、シートとは薄く、一般にその厚さが長さや幅のわりに小さく平らな製品をいい、フィルムとは、長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通例、ロールの形で供給されるものをいう（JIS K 6900）。したがって、シートの中でも厚さの特に薄いものがフィルムであるといえる。しかし、シートとフィルムの境界は定かではなく、明確に区別しにくいので、本発明においては、上記のとおり、シートとフィルムの両方を含んだ概念として「シート状物」の用語を使用する。

【0015】

本発明に用いられる可塑剤は、相溶性や生分解性の観点から、下記(1)～(10)に示される化合物の中から少なくとも1種類選ばれてなることが好ましい。



これは、グリセリンのモノアセテート、ジアセテート又はトリアセテートであり、これらの混合物でも構わない。ただし、 n は3に近い方が好ましい。

(2) グリセリンアルキレート(アルキル基は炭素数2～20であり、水酸基の残基があってもよい)又はジグリセリントラアルキレート。例えば、グリセリントリプロピオネート、グリセリントリブチレート、ジグリセリントラアセテート、アセチル化モノグリセライド変性物(理研ビタミン(株)製のPL009)等が挙げられる。

(3) エチレングリコールアルキレート(アルキル基は炭素数1～20であり、水酸基の残基があってもよい)。例えば、エチレングリコールジアセテート等が挙げられる。

(4) エチレン繰り返し単位が5以下のポリエチレングリコールアルキレート(アルキル基は炭素数1～20であり、水酸基の残基があってもよい)。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等が挙げられる。

(5) 脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル(アルキル基は炭素数1～20)。例えば、ステアリン酸ブチル等が挙げられる。

(6) 脂肪族ジカルボン酸アルキルエステル(アルキル基は炭素数1～20であり、カルボキシル基の残基があってもよい)。例えば、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ(2

10

20

30

40

50

- エチルヘキシル)アゼレート等が挙げられる。

(7) 芳香族ジカルボン酸アルキルエステル(アルキル基は炭素数1~20であり、カルボキシル基の残基があってもよい)。例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等が挙げられる。

(8) 脂肪族トリカルボン酸アルキルエステル(アルキル基は炭素数1~20であり、カルボキシル基の残基があってもよい)。例えば、クエン酸トリメチルエステル等が挙げられる。

(9) 重量平均分子量2万以下の低分子量脂肪族ポリエステル。例えば、コハク酸とエチレングリコール/プロピレングリコール縮合体(大日本インキ(株)によって「ポリサイザ-」の商品名で販売されている)等が挙げられる。

(10) 天然油脂及びそれらの誘導體。例えば、大豆油、エポキシ化大豆油、ひまし油、桐油、菜種油等が挙げられる。

【0016】

可塑剤は、常圧(1気圧)における沸点が220以上であることが好ましく、さらに好ましくは250以上である。あるいは、5~10 Torrにおける沸点が170以上であることが好ましく、さらに好ましくは180以上である。常圧における沸点が220未満か、あるいは5~10 Torrにおける沸点が170未満では、耐熱性を得るために必要なD体とL体との比を有する乳酸系樹脂の融点との関係において、乳酸系樹脂を溶融押出加工する際に、押出温度で可塑剤が揮発しやすくなる。

また、可塑剤の溶解性パラメータ(SP値)が9.0~11.0の範囲内のものが、乳酸系樹脂に対する相溶性の観点から好ましい。本発明に用いられる可塑剤としては、ブリードのしにくさ、衛生性、経済性等の観点からジグリセリンテトラアセテート(5 Torrの沸点が193、SP値が10.3)が特に好ましい。

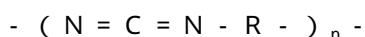
【0017】

乳酸系樹脂シート状物をOPPの代替品として使用するためには、湿熱耐久性を有することが必要である。乳酸系樹脂に可塑剤を入れた樹脂組成物は、通常、大気雰囲気下で空気中の水分の攻撃を受けて、乳酸系樹脂の重量平均分子量の低下が進行する。乳酸系樹脂の組成や可塑剤の種類にもよるが、シート状物を延伸することにより結晶化構造が成長して、分子が水の攻撃を受けにくくなり、温度40、湿度80%RHの雰囲気において4週間保管された後の乳酸系樹脂の重量平均分子量保持率が、実用上問題のない80%以上になる。なお、重量平均分子量保持率とは、所定温度、所定湿度下保管した後の重量平均分子量を保管前の重量平均分子量で割った値を百分率で示したものである。

【0018】

湿熱耐久性をさらに改良するためには、樹脂組成物に、乳酸系樹脂と可塑剤との総量100質量部に対し、カルボジイミド化合物を0.1~10質量部添加することが望ましい。かかる樹脂組成物を用いて形成されたシート状物は高い湿熱耐久性を有する。カルボジイミド化合物の添加量が0.1質量部以上であれば湿熱耐久性の改良効果が十分に発現され、10質量部以下であればカルボジイミド化合物のブリードアウトによりシート状物の外観不良や機械的物性の低下が生じることがなく、また生分解性が著しく損なわれることもない。

カルボジイミド化合物としては、下記一般式の基本構造を有するものが挙げられる。



ただし、上記一般式において、nは1以上の整数を示す。Rはその他の有機系結合単位を示し、例えば脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかであることができる。また、nが2以上の整数である場合に、2以上のRは同一でも異なってもよい。

高温多湿下における加水分解性を防止するためには、nが大きい方が好ましく、特にnが10~100の範囲内であることが好ましい。nが10未満では高温で速く失活する傾向にあり、100より大きいと、可塑剤を添加した時に白濁したり、耐加水分解性の改良効果が乏しかったり、製造コストが高くなる場合がある。また、常温大気中における耐加水分解性付与を目的とする場合には、nが1~30の範囲内であることが好ましい。かかる

10

20

30

40

50

範囲内であれば、低温での効果も得られる。

具体的には、例えば、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等、及び、これらの単量体が挙げられる。カルボジイミド化合物は、単独、又は、2種以上組み合わせて用いられる。

【0019】

本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、顔料、着色剤、滑剤、核剤、無機フィラー等の添加剤を添加することができる。

10

【0020】

次に、本発明の乳酸系樹脂シート状物の製造方法について説明する。乳酸系樹脂及び可塑剤等の混合は、同一の押出機にそれぞれの原料を投入して行うことができる。押出機の口金からそのまま押出して直接フィルムを作製する方法、あるいはストランド形状に押し出してペレットを作製した後、再度押出機を用いてフィルムを作製する方法がある。いずれの方法においても原料の分解による分子量の低下を考慮する必要があるが、均一に混合させるためには後者を選択することが好ましい。乳酸系樹脂はL-乳酸とD-乳酸の組成比によって融点が変わること、可塑剤の混合の割合によって樹脂組成物の融点が変わること等を考慮して、熔融押出温度を適宜選択することが好ましい。通常、100~250の温度範囲が選択される。

20

【0021】

熔融成形された生分解性のシート状物は、回転するキャストドラム(冷却ドラム)に接触させて急冷することが好ましい。乳酸系樹脂と可塑剤との混合割合や、これらの樹脂の性質によって適宜選択されることが好ましいが、例えば、キャストドラムの温度は60以下が適当である。キャストドラムの温度が60以下ならば、シート状物がキャストドラムに粘着して引き取れなかったり、ポリ乳酸部分の結晶化が促進されて延伸できなくなるという不都合な事態は生じない。従って、キャストドラムの温度が60以下において急冷し、ポリ乳酸部分を実質上非晶性にすることが好ましい。

【0022】

得られたシート状物は少なくとも一方向に延伸される。本発明の延伸フィルムは、通常の延伸フィルム成形法であれば、任意の方法をとることが可能である。原料となる樹脂組成物を同方向2軸押出機、ニーダー、ヘンシェルミキサー等を用い、予めブレコンパウンドしても構わないし、樹脂組成物を構成する乳酸系樹脂、可塑剤等をドライブレンドした後、押出機に投入しても構わない。可塑剤等の液状成分は固体成分をブレンドするときに同時にブレンドしても良いが、固体成分とは別に、ポンプ等を用いて押出機のベント口から注入してもよい。延伸方法としてはシート状物を周速差のある2個のロール間で延伸するロール延伸法や、テンターを用いクリップでシートを把持しながらクリップ列の列間隔を拡大させて延伸するテンター延伸法、チューブラー法、インフレーション法等が、適宜、必要に応じて組み合わせて採用される。二軸延伸する場合には、同時延伸法あるいは逐次延伸法が採用される。

30

延伸条件は、シート状物の温度が20~140であることが好ましく、さらに好ましくは40~110であり、延伸倍率が1.5倍~5.0倍の範囲内であることが好ましい。かかる範囲内であれば、シート状物の破断や白化が生じたり、ドロダウンが生じる等のトラブルが発生することがない。

40

【0023】

本発明の効果をより高めるためには、シート状物を延伸した後、幅固定で熱処理を行うことが望ましい。熱処理条件は、温度が70~160であることが好ましく、さらに好ましくは90~140、特に好ましくは100~140であり、処理時間が5秒~5分の範囲内であることが好ましい。温度が70未満では熱処理効果を得にくく、160

50

より上回るとシート状物がドロウダウンしやすい。処理時間が5秒未満では熱処理効果が得にくく、5分を上回ると熱処理設備が長大なものになり、経済性が低下する。

【0024】

乳酸系樹脂のD体とL体との比率選択、可塑剤の種類を選択、延伸及び熱処理等により、温度120で15分間加熱処理した後の加熱収縮率をTD、MD共に10%以下にすることができる。シート状物の加熱収縮率が、TDが10%以下、かつMDが10%以下であれば、耐熱性(熱寸法安定性)に優れ、印刷、製袋等の2次加工中や、場合によっては保管中にシート状物が収縮したり、波打ちやカール等の不具合が発生することもない。ここで、「TD」はシート状物の幅方向(横方向)を示し、「MD」はシート状物の長手方向(縦方向)を示す。

10

【0025】

本発明においては、動的粘弾性測定により周波数10Hz、温度20で測定したシート状物の貯蔵弾性率(E')が500MPa~3,000MPaの範囲内にあることが好ましい。貯蔵弾性率(E')が500MPa未満では、過度に柔らかくて変形しやすいので、印刷、製袋等の2次加工時にロールテンションによってシート状物が伸びて位置ずれやカールを起こしたり、自己支持性が乏しく商品のディスプレイ効果に劣る場合がある。また、貯蔵弾性率 E' が3,000MPaを越えると硬くて伸びにくいシート状物になるので、2次加工時にシワが入りやすかったり、使用時にカサカサした感じを受けることがある。OPP類似の特性や風合いを求める場合には、シート状物の貯蔵弾性率(E')が500MPa~3,000MPaの範囲内にあることが好ましい。

20

シート状物の貯蔵弾性率(E')をかかるとする範囲にするためには、可塑剤の量を4~33質量%の範囲内にするのが最も重要であるが、乳酸系樹脂の組成、可塑剤の種類、成形加工条件の組み合わせ等を適宜調整することにより、貯蔵弾性率を所定の範囲内にする事ができる。

【0026】

本発明の乳酸系樹脂組成物は乳酸系樹脂シート状物の原料として好適であり、形成された本発明の乳酸系樹脂シート状物は、OPPに類似の物性を有し、溶断シール加工に適しており袋状製品を製造することができる。可塑剤を含まない乳酸系樹脂を2軸延伸したシート状物は硬すぎて伸びにくいので寸法差の吸収しるが乏しく製袋時にシワが入りやすいが、本発明の乳酸系樹脂シート状物は製袋時にシワが入ることもなく良好に加工することができる。また、可塑剤を含まない乳酸系樹脂を2軸延伸したシート状物は溶断シール強度が出にくい、本発明の乳酸系樹脂シート状物は、OPPと同程度の溶断シール強度を有する。

30

【0027】

【実施例】

以下に実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は以下に記載される事項によって、限定されるものではない。

実施例中に示す測定値や評価は下記に示すような条件で測定等を行った。

【0028】

(1) 貯蔵弾性率(E')

40

岩本製作所(株)製の粘弾性スペクトロメーター「VES-F3」を用い、振動周波数10Hz、温度20で、シート状物のMDについて貯蔵弾性率を測定した。

(2) 引張強度と伸び

JIS K 7127に基づいて引張試験を行い、シート状物が破断した時の強度と伸びを測定した。試験サンプルとしては2号試験片を用い、引張り速度100mm/minで5回測定し、その平均値を求めた。

(3) 耐熱性(加熱収縮率)

シート状物片を120のオープン中に15分間吊り下げ、下記式に基づいて、加熱収縮率を求めた。ただし、オープンで加熱する前のシート状物の長さをL1、加熱処理後のシート状物の長さをL2とした。

50

加熱収縮率 (%) = (L1 - L2) / L1 × 100

(4) 湿熱耐久性 (重量平均分子量保持率)

あらかじめ乳酸系樹脂の重量平均分子量を測定したシート状物片を、温度 80、湿度 40% RH に調整した恒温恒湿槽 (タバイエスペック (株) 製、恒温恒湿器 LH-112) 中に 4 週間静置し、下記式に基づいて重量平均分子量保持率を求めた。重量平均分子量保持率が 80% 以上のものは湿熱耐久性に優れている。

湿熱試験後の重量平均分子量

重量平均分子量保持率 (%) = $\frac{\text{湿熱試験後の重量平均分子量}}{\text{湿熱試験前の重量平均分子量}} \times 100$

湿熱試験前の重量平均分子量

10

(5) 乳酸系樹脂の重量平均分子量

東ソー (株) 製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー「HLC-8120GPC」に、(株) 島津製作所製のクロマトカラム Shim-Pack シリーズの「GPC-800CP」を装着し、溶媒としてクロロホルムを、溶液濃度 0.2 wt/vol 質量% となるように、溶液注入量 200 μL、溶媒流速 1.0 mL/分、溶媒温度 40 で測定を行い、ポリスチレン換算により乳酸系樹脂の重量平均分子量を算出した。用いた標準ポリスチレンの重量平均分子量は、2,000,000、670,000、110,000、35,000、10,000、4,000、600 である。

(6) ヘイズ

20

JIS K 7105 に基づいて、全光線透過率及び拡散透過率を求め、以下の式を用いて算出した。

ヘイズ (%) = 拡散透過率 / 全光線透過率 × 100

(7) 溶断シール製袋機適性

トタニ技研 (株) 製の溶断シール製袋機「HK65V」において、幅 500 mm のシート状物をロール状に巻回したサンプルを用い、間口 100 mm × 長さ 250 mm のサイドシール袋を最適条件で 1000 枚作製した。得られた袋の外観を目視し、以下の評価基準に基づいて評価を行った。

評価基準：

シワやカールの発生がない袋が、900 ~ 1000 枚できた

30

シワやカールの発生がない袋が、700 ~ 899 枚できた

× シワやカールの発生がない袋が、699 枚以下しかできなかった

【0029】

(実施例 1)

まず、乳酸系樹脂を作製した。ピューラックジャパン社製の L-ラクチド (商品名「PURASORB L」) 97 kg と同社製の DL-ラクチド (商品名「PURASORB DL」) 3 kg に、オクチル酸スズを 15 ppm 添加し、攪拌機と加熱装置とを備えた 500 L のバッチ式重合槽に入れた。次いで窒素置換を行い、温度 185、攪拌速度 100 rpm で 60 分間重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを 3 段備えた三菱重工社製の 40 mm、同方向 2 軸押出機に供し、ベント圧 4 torr で脱気しながら、200

40

でストランド状に押し出してペレット化し、ペレット形状の乳酸系樹脂を得た。得られた乳酸系樹脂は、重量平均分子量が 20 万、L 体含有量が 98.6% であった。次に、得られた乳酸系樹脂と、可塑剤としてジグリセリントetraacetate (理研ビニル (株) 製のリケマール PL710) とを 87:13 (質量%) で混合し、三菱重工 (株) 製の 40 mm 小型同方向 2 軸押出機を用いて温度 180 でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを三菱重工 (株) 製の 110 mm 単軸押出機を用いて Tダイを介してバレル温度 200 で押し出し、30 のキャストイングロールを用いて急冷し、300 μm 厚のシート状物を得た。引き続き、三菱重工 (株) 製の逐次 2 軸テンターを用いて、温度 50 で MD、TD にそれぞれ延伸倍率 2.5 倍で延伸を行った後、140 で 15 秒熱処理を行い、膜厚 50 μm の延伸したシート状物を得た。

50

得られた乳酸系樹脂シート状物について、貯蔵弾性率（ E' ）、引張強度と伸び、加熱収縮率、ヘイズ、溶断シール製袋機適性の測定と評価を行った。その結果を表1に示す。

【0030】

（実施例2）

実施例1において製造した乳酸系樹脂と、可塑剤としてジグリセリンテトラアセテート（理研ビニル（株）製のリケマールPL710）とを84質量%：16質量%とした以外は実施例1と同様にして、乳酸系樹脂シート状物を作成した。得られた乳酸系樹脂シート状物について、実施例1と同様の測定と評価を行った。その結果を表1に示す。

【0031】

（参考例3，4）

実施例1において製造した乳酸系樹脂と、可塑剤としてアセチル化モノグリセライド変性物（理研ビタミン（株）製の「PL009」、5 Torrの沸点193、SP値9.70）とを、それぞれ87：13及び84：16の割合で混合した以外は実施例1と同様にして、参考例3及び参考例4の乳酸系樹脂シート状物を得た。得られた参考例3及び参考例4のシート状物のそれぞれについて、実施例1と同様の測定と評価を行った。その結果を表1に示す。

【0032】

（参考例5）

実施例1において製造した乳酸系樹脂と、可塑剤としてグリセリントリアセテート（大八化学（株）製の「トリアセチン」、常圧における沸点258、SP値10.24）とを、93：7の割合で混合した以外は実施例1と同様にして、参考例5の乳酸系樹脂シート状物を得た。得られた参考例5のシート状物について、実施例1と同様の測定と評価を行った。その結果を表1に示す。

【0033】

（比較例1，2）

実施例1において、可塑剤の添加量をそれぞれ3質量%、35質量%に変更した以外は実施例1と同様にして、比較例1及び比較例2の膜厚50 μm のシート状物を得た。得られたシート状物のそれぞれについて、実施例1と同様の測定と評価を行った。その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

10

20

30

	実施例 1	実施例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	比較例 1	比較例 2
可塑剤の添加率 (%)	13	16	13	16	7	3	35
E' (MPa)	2700	2100	2500	1500	3400	3600	120
引張強度 (MPa)	MD	120	119	161	214	158	26
	TD	58	79	122	103	145	34
伸び (%)	MD	141	232	217	145	102	423
	TD	237	289	172	266	98	398
加熱収縮率 (%)	MD	7.5	4.4	7.1	7.3	1.0	15.2
	TD	5.9	7.9	7.1	7.8	6.0	16.3
ヘイズ (%)	2.4	3.1	2.5	3.0	4.6	2.1	4.3
溶断シール製袋機適性	○	○	○	○	○	△	×

10

20

30

40

【0035】

(実施例6)

実施例1においてコンパウンドして得られたペレットに、スタバクゾール(バイエル社製の商品名「スタバクゾールP-100」、一般式 $-(N=C=N-R-N=C=N-R')$ $_n-$; 重合度 $n=28$ 、Rは2,5-ジイソプロピルフェニル基、R'はフェニル基である)を2.0質量部ドライブレンドした以外は実施例1と同様にして、乳酸系樹脂シート状物を得た。得られた乳酸系樹脂シート状物について湿熱耐久性試験を行った。その結果を表2に示す。

【0036】

50

(実施例7)

実施例1において得られたシート状物について湿熱耐久性の評価を行い、重量平均分子量保持率を求めた。その結果を表2に示す。

【0037】

(比較例3)

実施例1において製造した乳酸系樹脂と、可塑剤としてジグリセリンテトラアセテート(理研ビニル(株)製のリケマールPL710)とを87:13(質量%)で混合した。これを、三菱重工(株)製の40mm小型同方向二軸押出機を用いて180でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを三菱重工(株)製の110mm単軸押出機を用いてTダイを介してバレル温度200で押し出し、キャストイングロールを用いて30に急冷し、膜厚50μmの無延伸シート状物を得た。得られたシート状物について、実施例6と同様にして湿熱耐久性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

	実施例6	実施例7	比較例3
重量平均分子量保持率(%)	97	82	68

【0039】

表1から明らかのように、実施例1、2及び参考例3~5の乳酸系樹脂シート状物はMD及びTDの伸びがそれぞれ100%以上であり、耐破断性に優れており、また、加熱収縮率がMD及びTD共に10%以下であり、耐熱性(熱安定性)に優れていることが分かった。また、実施例1、2及び参考例3~5の乳酸系樹脂シート状物はヘイズが15%以下であり、透明性に優れていることが分かった。さらに、実施例1、2及び参考例3~5の乳酸系樹脂シート状物は貯蔵弾性率(E')が500~3,000MPaの範囲内であり、溶断シール製袋機適性が良好であることが分かった。

一方、比較例1のシート状物は貯蔵弾性率(E')が3,000MPaより大きいので伸びにくいシート状物であり、2次加工時にシワが入りやすいことが分かった。比較例2の乳酸系樹脂シート状物は、加熱収縮率がMD及びTDともに10%より大きく耐熱性に問題があり、また、貯蔵弾性率(E')が500MPaより小さいので、2次加工時にシート状物が伸びて位置ずれやカールが発生しやすく、溶断シール製袋機適性に劣っていることが分かった。

また、表2から明らかのように、本発明の乳酸系樹脂シート状物は貯蔵弾性率が80%以上であり、湿熱耐久性に優れていることが分かった。一方、比較例3の未延伸のシート状物は本発明の乳酸系樹脂シート状物より貯蔵弾性率が劣っていることが分かった。

なお、実施例2、参考例3~4の乳酸系樹脂シート状物についても湿熱耐久性の評価を行ったところ、重量平均分子量保持率は80%以上であった。

【0040】

【発明の効果】

以上の説明から明らかのように、本発明の乳酸系樹脂組成物を用いて形成された乳酸系樹脂シート状物や袋状製品は、OPPに類似した物理的特性を有し、耐熱性(熱安定性)、湿熱耐久性に優れている。本発明の乳酸系樹脂組成物はポリ乳酸系樹脂と可塑剤とを主成分とするため生分解性を有し、自然環境中に廃棄された場合でも生分解され、自然環境に悪影響を与えない。また、本発明の乳酸系樹脂組成物は熱収縮性フィルムとして従来使用されていたポリエチレン系樹脂等と比較して燃焼カロリーが低いので、仮に焼却処理された場合でも、焼却炉を傷めにくい。すなわち、本発明により、自然環境に負荷をかけない生分解性の、OPPに類似した物理的特性と優れた耐熱性、湿熱耐久性を有する乳酸系樹脂組成物、シート状物、袋状製品を提供することができ、包装材や工業材分野に適用する

ことができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 L 101/16 Z B P

合議体

審判長 小林 均

審判官 内田 靖恵

審判官 小野寺 務

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 3 6 6 5 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 7 3 2 0 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 9 8 9 0 8 (J P , A)
特表 2 0 0 0 - 5 0 6 2 0 4 (J P , A)
特表平 8 - 5 0 1 5 8 4 (J P , A)
特開平 7 - 1 1 8 5 1 3 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 8 3 4 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 3 8 1 1 8 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 7 3 5 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 8 0 7 0 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L1/00-101/14