

(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2008-19339

(P2008-19339A)

(43) 公開日 平成20年1月31日(2008.1.31)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|---------------------------------------|------------------|-------------|
| C08J 5/18 (2006.01) | C08J 5/18 C F D | 3E086 |
| C08L 67/00 (2006.01) | C08L 67/00 Z B P | 4F071 |
| C08L 101/16 (2006.01) | C08L 101/16 | 4F100 |
| B32B 27/36 (2006.01) | B32B 27/36 | 4J002 |
| B65D 65/46 (2006.01) | B65D 65/46 B R Q | 4J200 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 29 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2006-192123 (P2006-192123)

(22) 出願日 平成18年7月12日 (2006.7.12)

(71) 出願人 303046314

旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72) 発明者 鋤柄 正幸

三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成ラ
イフ&リビング株式会社内

(72) 発明者 板田 光善

三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成ラ
イフ&リビング株式会社内

(72) 発明者 益田 徹

三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成ラ
イフ&リビング株式会社内Fターム(参考) 3E086 BA02 BA15 BA29 BA33 BA35
BB90

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚性の改良された艶消しフィルムまたはシート

(57) 【要約】

【課題】良好な製膜安定性と加工適性と艶消し性と柔軟性を有し、且つ改良された防汚性、特に油性マジックの汚れも落とすことができる防汚性に優れた生分解性樹脂フィルム又はシートの提供。

【解決手段】ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a 1) を含む生分解性樹脂 (A) を $50 \sim 96.9$ 重量%、澱粉 (B) および/または変性澱粉 (C) を $3 \sim 40$ 重量%、可塑剤 (D) を $0.1 \sim 10$ 重量% ((A) と (B) と (C) と (D) の合計が 100 重量%) からなり、少なくとも片面の表面光沢度 (G l o s s : 45 度) が 60% 以下であることを特徴とする単層艶消しフィルムまたはシート。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a1) を含む生分解性樹脂 (A) を $50 \sim 96.9$ 重量%、澱粉 (B) および / または変性澱粉 (C) を $3 \sim 40$ 重量%、可塑剤 (D) を $0.1 \sim 10$ 重量% ((A) と (B) と (C) と (D) の合計が 100 重量%) からなり、少なくとも片面の表面光沢度 (Gloss: 45 度) が 60 % 以下であることを特徴とする単層艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 2】

生分解性樹脂 (A) が、ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a1) を $20 \sim 95$ 重量% とガラス転移温度 T_g が 30 以上である生分解性脂肪族ポリエステル (a2) を $5 \sim 80$ 重量% からなる混合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の単層艶消しフィルムまたはシート。

10

【請求項 3】

生分解性樹脂 (A) が、ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a1) を $30 \sim 95$ 重量% とガラス転移温度 T_g が 30 以上である生分解性脂肪族ポリエステル (a2) を $5 \sim 70$ 重量% からなることを特徴とする請求項 1 に記載の単層艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 4】

ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a1) の融点 T_m が 80 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の単層艶消しフィルムまたはシート。

20

【請求項 5】

ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a1) の融点 T_m が 90 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の単層艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 6】

更に、無機フィラー (E) および / または微粒子ポリマー (F) を、上記生分解性樹脂 (A)、澱粉 (B) および / または変性澱粉 (C)、可塑剤 (D) の合計 100 重量部に対して 10 重量部以下含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の単層艶消しフィルムまたはシート。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートが、表面光沢度 60 % 以下の面を少なくとも 1 つの外表面になる様に積層された構造を有することを特徴とする多層の艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートが、表面光沢度 60 % 以下の面を 1 つの外表面になる様に積層され、残りの 1 つの表面にガラス転移温度 T_g が 10 以下の生分解性ポリエステル (a3) を 40 重量% 以上含有する樹脂からなる層が積層された、少なくとも 2 層からなる構造を有することを特徴とする多層の艶消しフィルムまたはシート。

40

【請求項 9】

生分解性ポリエステル (a3) が、ガラス転移温度 T_g が 10 以下で融点 T_m が 120 以下である生分解性脂肪族芳香族ポリエステルであることを特徴とする請求項 8 に記載の多層の艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを製造する方法であって、該艶消しフィルムまたはシートの少なくとも片面に対して非接着性の樹脂を選択し、該艶消しフィルムまたはシートの該片面と該非接着性樹脂層とを接触させる様に共押出フィルム又はシートを製膜し、その後該非接着性樹脂層を剥がすことによって艶消しフィルムまたはシートを得ることを特徴とする艶消しフィルムまたはシートの製造方法。

50

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなるスクリーン。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートからなる包装用資材。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートからなる農業用資材。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる壁紙。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる壁紙の基材がエチレン - 酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリプロピレン系樹脂のいずれかである請求項 1 4 に記載の壁紙。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる室内装飾品。

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる日用品、学用品、文具、または手帳。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる紙製品。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる布製品、繊維製品またはテーブルクロス。

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる光拡散板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、良好な製膜安定性と加工適性を有し、且つ防汚性、特に油性マジックの汚れも落とすことができる防汚性と艶消し性に優れた生分解性樹脂フィルムまたはシートに関する。更には、防汚性と艶消し調（マットタイプ）の熱収縮性又は熱非収縮性のフィルムまたはシートおよびこれらを他素材と積層して得られる、包装用資材、育成ハウスやマルチフィルム等の農業用資材、光沢を抑えて高級で落ち着いた外観を呈する壁紙、スクリーン、室内装飾品、日用品、封筒、ファイルケース、カバー加工品等の学用品、文具、手帳、紙製品（紙容器、障子紙を含む）、布製品、繊維製品、テーブルクロス、光を拡散する光拡散板などに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等の様な樹脂材料を用いた、透明で光沢のある延伸フィルムが包装材料として幅広く使用されている。その一方で、迷光を嫌う壁紙やスクリーン、封筒や文具用各種ファイル等に従来から用いられている光沢を抑えた艶消しフィルム又はシートが、包装業界においても商品の魅力や購買意欲を高める効果があると云われ、要求されてきている。

艶消し性フィルム又はシートに関しては、例えば、特許文献 1 には、無機フィラーを 1 重量%以上含有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体からなる光沢度 60%以下の壁紙用艶消しフィルム、特許文献 2 には、特定粒径の無機又は有機粒子などの不活性粒子

10

20

30

40

50

を1重量%以上含有する光沢度35%以下で曇り度80%以下の包装用艶消し二軸延伸ポリエステルフィルム、特許文献3には、アニーリングされた光沢度30%以下で曇り度18%以下の艶消しポリプロピレンフィルムが開示されている。

【0003】

しかしながら、これらの樹脂材料の廃棄に関わる自然環境保護の観点から、燃焼熱量が低く、土壤中で分解し、且つ安全であるものが望まれており、ポリ乳酸系樹脂などの脂肪族ポリエステル等の生分解性樹脂を用いた製品、具体的にはフィルム・シートやボトルなどの容器や成形物、繊維、不織布、発泡体、それらを用いた複合材料等の研究が活発に行われているが、防汚性と艶消し性を改良した生分解性フィルムに関するものは少ない。

ガラス転位温度T_gが30以上の生分解性ポリエステル、例えばポリ乳酸系樹脂とガラス転位温度T_gが0以下の生分解性ポリエステルの混合物を主体としてなるポリ乳酸系樹脂からなるポリ乳酸系延伸フィルム又はシートに関しては、例えば、特許文献4等が開示されているが、いずれも耐衝撃性は改善されているが、実用レベルの防汚性と艶消し性を達成しているとは言えず問題がある。

10

【0004】

ポリ乳酸系樹脂と不活性粒子の混合物を主体としてなるポリ乳酸系樹脂からなるポリ乳酸系延伸フィルム及びシートに関しては、例えば、特許文献5には平均粒径0.6μmの炭酸カルシウム20重量%又はポリスチレン樹脂15重量%と酸化チタン5重量%(いずれも不活性粒子として20重量%)含有するポリ乳酸延伸フィルムであって、白色の不透明なフィルムが得られる事が開示されている。しかし、単に無機粒子や有機粒子を加えるだけでは艶消し性の良好なフィルムは得ることはできず、特許文献5には艶消し性の向上に関する開示は無い。

20

【0005】

また、特許文献6には生分解性樹脂を主成分とする艶消し性フィルム材料が開示されているが、このフィルムの具体例はポリ乳酸の二軸延伸フィルムの表面に艶消し剤を塗布することで艶消し性を出したフィルムであり、艶消し剤を生分解性樹脂に練り込んで溶融押出し成形加工する一般的製法については記述されているが、具体的な記述は無く、良好な製膜安定性と加工適性と防汚性を有する生分解性艶消し性フィルムを得るための樹脂組成に関しては一切開示されていない。

【0006】

また、特許文献7においては、ポリ乳酸系樹脂と化学変性澱粉からなる混合物を主体としてなるポリ乳酸系樹脂からなる艶消し性フィルムが開示されているが、得られるフィルムは引張破断時の伸びが小さく脆いフィルムとなり、特に20μm以下の薄いフィルムとして他素材とラミネート加工する場合には破断しやすいと言う問題点を有する。また、特に油性マジックの汚れを防ぐ防汚性もやや劣ると言う問題点を有する。

30

【特許文献1】特許第3172559号公報

【特許文献2】特開2002-200724号公報

【特許文献3】特許第3175306号公報

【特許文献4】特許第3138196号公報

【特許文献5】特開2001-49003号公報

40

【特許文献6】特開2004-66513号公報

【特許文献7】特開2004-131726号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、良好な製膜安定性と加工適性と艶消し性と柔軟性を有し、且つ改良された防汚性、特に油性マジックの汚れも落とすことができる防汚性に優れた生分解性樹脂フィルム又はシートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

生分解性樹脂を用いて、改良された防汚性を有しながら、艶消し性と製膜安定性と加工適性と柔軟性を有するフィルムを得るために、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステルからなる生分解性樹脂と澱粉および/または変性澱粉を特定の比率で含む混合物とすることで、良好な製膜安定性と加工適性と艶消し性と柔軟性を有し、且つ改良された防汚性、特に油性マジックの汚れも落とすことができる防汚性を有するフィルム又はシートとなることを見出し本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は下記の通りである。

1) ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a1) を含む生分解性樹脂 (A) を $50 \sim 96.9$ 重量%、澱粉 (B) および/または変性澱粉 (C) を $3 \sim 40$ 重量%、可塑剤 (D) を $0.1 \sim 10$ 重量% ((A) と (B) と (C) と (D) の合計が 100 重量%) からなり、少なくとも片面の表面光沢度 (Gloss: 45 度) が 60% 以下であることを特徴とする単層艶消しフィルムまたはシート。

2) 生分解性樹脂 (A) が、ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a1) を $20 \sim 95$ 重量% とガラス転移温度 T_g が 30 以上である生分解性脂肪族ポリエステル (a2) を $5 \sim 80$ 重量% からなる混合物を含むことを特徴とする単層艶消しフィルムまたはシート。

3) 生分解性樹脂 (A) が、ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a1) を $30 \sim 95$ 重量% とガラス転移温度 T_g が 30 以上である生分解性脂肪族ポリエステル (a2) を $5 \sim 70$ 重量% からなることを特徴とする 1) に記載の単層艶消しフィルムまたはシート。

【0010】

4) ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a1) の融点 T_m が 80 以上であることを特徴とする 1) ~ 3) のいずれかに記載の単層艶消しフィルムまたはシート。

5) ガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a1) の融点 T_m が 90 以上であることを特徴とする 1) ~ 3) のいずれかに記載の単層艶消しフィルムまたはシート。

6) 更に、無機フィラー (E) および/または微粒子ポリマー (F) を、上記生分解性樹脂 (A)、澱粉 (B) および/または変性澱粉 (C)、可塑剤 (D) の合計 100 重量部に対して 10 重量部以下含むことを特徴とする 1) ~ 5) のいずれかに記載の単層艶消しフィルムまたはシート。

7) 1) ~ 6) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートが、表面光沢度 60% 以下の面を少なくとも 1 つの外表面になる様に積層された構造を有することを特徴とする多層の艶消しフィルムまたはシート。

【0011】

8) 1) ~ 6) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートが、表面光沢度 60% 以下の面を 1 つの外表面になる様に積層され、残りの 1 つの表面にガラス転移温度 T_g が 10 以下の生分解性ポリエステル (a3) を 40 重量% 以上含有する樹脂からなる層が積層された、少なくとも 2 層からなる構造を有することを特徴とする多層の艶消しフィルムまたはシート。

9) 生分解性ポリエステル (a3) が、ガラス転移温度 T_g が 10 以下で融点 T_m が 120 以下である生分解性脂肪族芳香族ポリエステルであることを特徴とする 8) に記載の多層の艶消しフィルムまたはシート。

10) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを製造する方法であって、該艶消しフィルムまたはシートの少なくとも片面に対して非接着性の樹脂を選択し、該艶消しフィルムまたはシートの該片面と該非接着性樹脂層とを接触させる様に共押出フィルム又はシートを製膜し、その後該非接着性樹脂層を剥がすことによって艶消しフィルムまたはシートを得ることを特徴とする艶消しフィルムまたはシートの製造方法。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

1 1) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなるスクリーン。

1 2) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートからなる包装用資材。

1 3) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートからなる農業用資材。

1 4) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる壁紙。

1 5) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる壁紙の基材がエチレン - 酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリプロピレン系樹脂のいずれかである 1 4) に記載の壁紙。

1 6) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる室内装飾品。

1 7) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる日用品、学用品、文具、または手帳。

1 8) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる紙製品。

1 9) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる布製品、繊維製品またはテーブルクロス。

2 0) 1) ~ 9) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる光拡散板。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明の防汚性の改良された艶消しフィルムまたはシートは、主要成分である生分解性樹脂 (A) と澱粉 (B) および / または変性澱粉 (C) が生分解性を有するため使用後に廃棄する際にも自然環境保護の観点から有利であり、且つ表面が汚れた場合でも洗剤、水、消しゴムなどを用いて汚れを落とすことができ、特に油性マジックの汚れも落とすことができる汚れ防止機能を有し、且つ良好な製膜安定性と加工適性と柔軟性を有し、単独かまたは他素材と積層して用いられ、包装用資材や農業用資材に防汚性と艶消し性を付与する効果、また、壁紙、スクリーン、室内装飾品、日用品、学用品、文具、手帳、紙製品 (紙容器、障子紙を含む)、布製品、繊維製品およびテーブルクロス等に光沢を抑えて高級で落ち着いた外観と汚れ防止機能、光拡散板において光を拡散する機能を付与する効果がある。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明について、特にその好ましい態様を中心に、具体的に説明する。

本発明の改良された防汚性を有する艶消しフィルム又はシートは、最終的に微生物によって分解される生分解性樹脂 (A) と澱粉 (B) および / または変性澱粉 (C) と可塑剤 (D) を含む混合物を主体とする。本発明の改良された防汚性を有する艶消しフィルム又はシートを得るためには、ガラス転移温度 T_g が 1 0 以下の生分解性脂肪族ポリエステル (a 1) を含む生分解性樹脂 (A) と澱粉 (B) および / または変性澱粉 (C) と可塑剤 (D) の混合物の重量割合 (合計 1 0 0 重量 %) は、生分解性樹脂 (A) が 5 0 ~ 9 6 . 9 重量 %、澱粉 (B) および / または変性澱粉 (C) が 3 ~ 4 0 重量 %、可塑剤 (D) が 0 . 1 ~ 1 0 重量 % の範囲内である事が必要である。

【 0 0 1 5 】

好ましくは、生分解性樹脂 (A) が 5 2 ~ 9 6 . 9 重量 %、澱粉 (B) および / または変性澱粉 (C) が 3 ~ 4 0 重量 %、可塑剤 (D) が 0 . 1 ~ 8 重量 % の範囲内の混合物からなるフィルム又はシートであり、より好ましくは、生分解性樹脂 (A) が 6 0 ~ 9 2 . 9 重量 %、澱粉 (B) および / または変性澱粉 (C) が 7 ~ 3 5 重量 %、可塑剤 (D) が 0 . 1 ~ 5 重量 % の範囲内の混合物からなるフィルム又はシートであり、更に好ましくは、生分解性樹脂 (A) が 6 3 ~ 8 7 . 9 重量 %、澱粉 (B) および / または変性澱粉 (C

10

20

30

40

50

)が12~32重量%、可塑剤(D)が0.1~5重量%の範囲内の混合物からなるフィルム又はシートであり、特に好ましくは、生分解性樹脂(A)が68~82.9重量%、澱粉(B)および/または変性澱粉(C)が17~27重量%の範囲内であり、可塑剤(D)が0.1~5重量%の範囲内の混合物からなるフィルム又はシートである。

【0016】

澱粉(B)および/または変性澱粉(C)が40重量%を超えると、得られるフィルム又はシートの機械物性が劣り、フィルム又はシートが脆くなり製膜安定性が低下する傾向にあり、また、フィルム又はシートの柔軟性が低下して、エンボス加工等の凹凸のあるラミ品を生産する際にフィルム又はシートが凹凸に追従せずに凹凸転写性が悪くなる傾向、基材との密着性が悪くなる傾向にある。また、可塑剤(D)が10重量%を超えるとフィルムがブロッキングを起し易くなる傾向にある。よって製膜安定性が良好で、ブロッキングを起こさないフィルムを得るためには生分解性樹脂(A)は50重量%以上含まれることになる。

10

【0017】

また、澱粉(B)および/または変性澱粉(C)が3重量%未満では艶消し性が劣り、ASTM-D2457-70に準拠して測定した表面光沢度(グロス:45度)が60%以下の艶消し性の良好なフィルムは得難くなる。加えて、可塑剤(D)は澱粉(B)および/または変性澱粉(C)を生分解性樹脂(A)中に均一に分散させるためには0.1重量%以上必要である。よって、表面光沢度が60%以下で澱粉(B)および/または変性澱粉(C)が生分解性樹脂(A)中に均一に分散した混合物を得るためには、生分解性樹脂(A)は96.9重量%以下の量で含まれることになる。

20

【0018】

また、本発明の改良された防汚性を有する艶消しフィルムまたはシートに用いられる生分解性樹脂(A)は、ガラス転移温度T_gが10以下の生分解性脂肪族ポリエステル(a1)を含むことが必要である。汚れ防止を改良するために、特に油性マジックの汚れ防止性を改良するために、(a1)は脂肪族ポリエステルである必要がある。(a1)の含有量は、汚れ防止の観点から、生分解性樹脂(A)100重量%に対し、30重量%以上が好ましく、より好ましくは40重量%以上であり、更に好ましくは50重量%以上であり、更に好ましくは60重量%以上であり、最も好ましくは100重量%である。

30

【0019】

更に生分解性樹脂(A)は、全量(100重量%とする)の中にガラス転移温度T_gが10以下の生分解性脂肪族ポリエステル(a1)を20~95重量%、ガラス転移温度T_gが30以上である生分解性脂肪族ポリエステル(a2)を5~80重量%含む混合物からなり、(a1)+(a2)の合計が40~100重量%である混合物であることが引張弾性率の観点から好ましい。加えて、汚れ防止を改良するために、特に油性マジックの汚れ防止性を改良するために(a1)、(a2)が共に脂肪族ポリエステルであることが好ましい。より好ましい生分解性樹脂(A)は、全量(100重量%とする)の中に(a1)を30~95重量%、(a2)を5~70重量%含み、且つ(a1)+(a2)の合計が50~100重量%である混合物からなるものであり、更に好ましい生分解性樹脂(A)は、(a1)を40~95重量%、(a2)を5~60重量%含み、且つ(a1)+(a2)の合計が60~100重量%である混合物からなるものであり、更に好ましい生分解性樹脂(A)は、(a1)を50~95重量%、(a2)を5~50重量%含み、且つ(a1)+(a2)の合計が70~100重量%である混合物からなるものであり、特に好ましい生分解性樹脂(A)は、(a1)を60~95重量%、(a2)を5~40重量%含み、且つ(a1)+(a2)の合計が90~100重量%である混合物からなるものである。

40

【0020】

(a1)が20重量%未満、または(a2)が80重量%を超える場合では、加工適性が劣り、伸びの少ない脆いフィルムになる傾向にある。また、(a1)が95重量%以下で(a2)が5重量%以上の場合では、得られたフィルムまたはシートの引張弾性率は(

50

a 1) が 100 重量% の場合より高くなり、特に 20 μ m 以下の薄いフィルムにおいては、他の素材にラミネート加工する際に、フィルムを繰り出す時にフィルムが長手方向 (MD 方向) に伸び過ぎ幅方向 (TD 方向) に縮むことを抑制するので好ましい。加えて、生分解性樹脂 (A) において、(a 1) + (a 2) の合計が 40 重量% 未満である混合物からなる生分解性樹脂の場合、加工適性と伸びと防汚性のバランスが劣るフィルムになる傾向がある。

【0021】

本発明で用いられる生分解性脂肪族ポリエステル (a 1)、(a 2)、生分解性ポリエステル (a 3) およびこれらを包含する生分解性樹脂 (A) は、生分解性プラスチック研究会識別表示委員会が指定する生分解性試験 (OEC D 301C、JIS K 6950 (2000)、又は JIS K 6951 (2000) 又は JIS K 6953 (2000) の少なくともどれか 1 つに準拠して測定した生分解度が各試験法記載期間内で 60% 以上であるポリマーである。

10

【0022】

本発明で用いられる生分解性脂肪族ポリエステル (a 1)、(a 2) は、芳香族系単量体、すなわち芳香族ジオール、芳香族ジカルボン、芳香族ヒドロキシカルボン酸などの単量体を実質的に含まないポリエステルである。実質的に含まないとは、汚れ防止性能が低下しない範囲内の芳香族系単量体を含むことは可能で、好ましくは艶消し層に用いられる生分解性樹脂 (A) 100 重量% に対して芳香族系単量体の含量が 10 重量% 以下であり、より好ましくは 5 重量% 以下であり、更に好ましくは 3 重量% 以下であり、最も好ましくは含まないことである。芳香族系単量体の含量が増えると汚れ防止性、特に油性マジックに対する防汚性が低下する傾向にある。

20

【0023】

本発明で用いられるガラス転移温度 T_g が 10 以下である生分解性脂肪族ポリエステル (a 1) とは、酸脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として重縮合した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、菌体内で生合成されるポリ (ヒドロキシアルカン酸) などの脂肪族ポリエステルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の脂肪族ポリエステルであり、示差走査熱量測定 (JIS - K - 7121) でのガラス転移温度 T_g が 10 以下、好ましくは 0 以下、より好ましくは、-20 以下の生分解性ポリエステル 1 種または 2 種以上からなるポリマー組成物である。生分解性脂肪族ポリエステル (a 1) の T_g が 10 を超えると得られるフィルムの加工適性、伸びが低下する場合が多い。

30

【0024】

脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として重縮合した脂肪族ポリエステルとしては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸 (生分解性を妨げない範囲で、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族カルボン酸を含んでも良い) と、エチレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール (CHDM) 等の脂肪族ジオールの中からそれぞれ 1 種以上選んだ重縮合物が例として挙げられる。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、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 γ -メチル- γ -バレロラクトン等の環状モノマーの中から 1 種以上選んだ開環重合体が例として挙げられる。合成系脂肪族ポリエステルとしては、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の環状酸無水物とオキシラン類の共重合体が例として挙げられる。また、菌体内で生合成されるポリ (ヒドロキシアルカン酸) としては、ポリ (3 - ヒドロキシ酪酸)、ポリ (3 - ヒドロキシプロピオン酸)、ポリ (3 - ヒドロキシ吉草酸)、ポリ (3 - ヒドロキシ酪酸 - 3 - ヒドロキシ吉草酸) 共重合体、ポリ (3 - ヒドロキシ酪酸 - 3 - ヒドロキシヘキサ酸) 共重合体、ポリ (3 - ヒドロキシ酪酸 - 3 - ヒドロキシプロピオン酸) 共重合体、ポリ (3 - ヒドロキシ酪酸 - 4 - ヒドロキシ酪酸) 共重合体、ポリ (3 - ヒドロキシ酪酸 - 3 - ヒドロキシオクタン酸) 共重合体、ポリ (3 - ヒドロキシ酪酸 - 3 - ヒドロキシデカン酸) 共重合体等が例として

40

50

挙げられる。

【0025】

本発明で用いられるガラス転移温度 T_g が 10 以下の生分解性脂肪族ポリエステル (a1) として好ましく用いられるものは、ガラス転移温度 T_g が 10 以下で且つ融点 T_m が 80 以上の生分解性脂肪族ポリエステルであり、より好ましくはガラス転移温度 T_g が 10 以下で且つ融点 T_m が 90 以上の生分解性脂肪族ポリエステルであり、特に好ましくはガラス転移温度 T_g が 10 以下で且つ融点 T_m が 100 以上の生分解性脂肪族ポリエステルである。融点 T_m が高いほど特に油性マジックに対する汚れ防止性が優れる傾向にあり好ましい。また、生分解性脂肪族ポリエステルにおいては、結晶化度が高くなるほど汚れ防止性は向上する傾向にあるので、結晶化度の高い生分解性脂肪族ポリエステルが好ましい。

10

【0026】

すなわち、好ましい生分解性脂肪族ポリエステル (a1) としては、溶融延伸法 (例えばダイレクトインフレーション法) で得られたフィルムを示差走査熱量計 (DSC) を用いて昇温させながら求めた結晶融解時の吸熱量の絶対値 (H_m) から結晶化時の発熱量の絶対値 (H_c) を引いた値 ($H_m - H_c$)、すなわちフィルムが製膜後に有する結晶化度の指数が 20 J/g 以上となる生分解性脂肪族ポリエステルであり、より好ましくは ($H_m - H_c$) が 40 J/g 以上の生分解性脂肪族ポリエステルであり、更に好ましくは ($H_m - H_c$) が 50 J/g 以上の生分解性脂肪族ポリエステルであり、特に好ましくは ($H_m - H_c$) が 60 J/g 以上の生分解性脂肪族ポリエステルである。具体的にはポリブチレンコハク酸、ポリブチレンコハク酸アジピン酸共重合体、ポリブチレンコハク酸グルタル酸共重合体、ポリエチレンコハク酸、ポリエチレンコハク酸アジピン酸共重合体、ポリエチレンコハク酸グルタル酸共重合体などが挙げられる。また、菌体内で生合成されるポリ (ヒドロキシアルカン酸) は、ガラス転移温度 T_g が 10 以下で、且つ融点 T_m が 100 以上で結晶化度の高い生分解性脂肪族ポリエステルが多く、好ましい。

20

【0027】

生分解性脂肪族ポリエステル (a1) の重合方法としては、直接法、間接法などの公知の方法を採用できる。直接法では、例えば、脂肪族ジカルボン酸成分として上記ジカルボン酸化合物その酸無水物又は誘導体を選択し、脂肪族ジオール成分として上記ジオール化合物又はその誘導体を選択して重縮合を行う方法で、重縮合に際して発生する水分を除去しながら高分子量物を得ることができる。間接法では、直接法により重縮合されたオリゴマーに少量の鎖延長剤、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物を添加して高分子量化して得ることができる。生分解性脂肪族ポリエステル (a1) の重量平均分子量は、 2 万 ~ 50 万の範囲が好ましく、さらに好ましくは重量平均分子量 5 万 ~ 25 万の範囲である。分子量が 2 万より小さいと得られたフィルムにおいて機械的強度、衝撃強度等の実用物性の向上が十分でない場合があり、分子量が 50 万を越えると成形加工性に劣る場合がある。

30

【0028】

本発明で用いられるガラス転移温度 T_g が 30 以上である生分解性脂肪族ポリエステル (a2) とは、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として重縮合した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、菌体内で生合成されるポリ (ヒドロキシアルカン酸) などの脂肪族ポリエステルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種のポリエステルであり、示差走査熱量測定 (JIS-K-7121) でのガラス転移温度 T_g が 30 以上、好ましくは 40 以上、より好ましくは、 45 以上の生分解性ポリエステル 1 種または 2 種以上からなるポリマー組成物である。

40

【0029】

ガラス転移温度 T_g が 30 以上である生分解性脂肪族ポリエステル (a2) の例とし

50

て、ヒドロキシカルボン酸を縮合重合して得られた生分解性ポリエステルとしては、ポリ乳酸およびその共重合体が挙げられる。

ポリ乳酸およびその共重合体としては、ポリ乳酸単独重合体、乳酸単量体単位を50重量%以上含有する共重合体、またはそれらの混合物であって、ポリ乳酸単独重合体、乳酸と他のヒドロキシカルボン酸およびラクトン類からなる群より選ばれる化合物との共重合体、またはそれらの混合物である。乳酸単量体単位の含有量が50重量%未満の場合、フィルム防汚性が低下する傾向にある。好ましくはポリ乳酸単独重合体、乳酸単量体単位を80重量%以上含む共重合体又はそれらの混合物であり、さらに好ましくは、ポリ乳酸単独重合体、乳酸単量体単位を90重量%以上含む共重合体又はそれらの混合物である。

【0030】

ガラス転移温度T_gが30以上である生分解性脂肪族ポリエステル(a2)の重合方法としては、縮合重合法、開環重合法などの公知の方法を採用できる。また、ポリイソシアネート、ポリエポキシ化合物、酸無水物、多官能酸塩化物などの結合剤を使用して分子量を増大する方法を用いることもできる。

ガラス転移温度T_gが30以上である生分解性脂肪族ポリエステル(a2)の重量平均分子量は10000~1000000の範囲が好ましい。分子量が10000未満ではフィルムの機械的物性が不十分となる傾向があり、1000000を超えると熔融粘度が高くなり、通常の加工機械では物性の安定したフィルムが得られ難い。

【0031】

本発明で用いられるガラス転移温度T_gが10以下の生分解性ポリエステル(a3)はガラス転移温度T_gが10以下の生分解性脂肪族ポリエステル(a1)を含むものであるが、それ以外に生分解性ポリエステルの一部が生分解性を失わない範囲で芳香族化合物に置換された構造を持つ脂肪族芳香族ポリエステルからなる群より選ばれる脂肪族芳香族ポリエステルを含むものである。より好ましい(a3)としては、ガラス転移温度T_gが10以下で且つ融点T_mが120以下の生分解性ポリエステルである。ガラス転移温度T_gが10以下で、且つ融点T_mが120以下の生分解性ポリエステルは、熱を用いて他の基材に接着、ラミネートする際により低い温度で接着しやすいので好ましい。

【0032】

更に脂肪族芳香族ポリエステルは脂肪族ポリエステル単独より耐加水分解性に優れるため、耐久性の必要な用途ではより好ましい。よって、特に好ましい(a3)としては、ガラス転移温度T_gが10以下で、且つ融点T_mが120以下の脂肪族芳香族ポリエステルである。具体的な脂肪族芳香族ポリエステルの例としては、フタル酸などの芳香族ジカルボン酸とコハク酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸とエチレングリコール、ポリピレングリコール、ブタンジオールなどの脂肪族ジオールの共重合体があり、例としてはポリ(ブチレンサクシネート/テレフタレート)、ポリ(ブチレンアジペートテレフタレート)、ポリ(エチレンテレフタレート/アジペート)などが挙げられ、特に好ましくはポリブチレンアジペートテレフタレートである。

【0033】

本発明で用いられる澱粉(B)および/又は変性澱粉(C)としては、次の様な物が例として挙げられる。澱粉(B)としては、株式会社エヌ・ティー・エス発行の「植物代謝工学ハンドブック」(監修:新名 惇彦、吉田 和哉、発行者:吉田 隆、初版第一刷発行日:2002年6月25日)のページ40~43に述べられている様に、緑色植物の光合成反応によって生産されるバイオマスの一つであり、多くの植物の種子、根、塊茎などの組織に貯蔵される物質であり、植物界に広く分布し、特に米、麦、トウモロコシなどの穀類、馬鈴薯、サツマイモ、キャッサバなどのイモ類の貯蔵組織に大量蓄積され、古来より人類を始め多くの動物の食料となって来た物質で、アミロース(線状重合体)とアミロペクチン(分岐状重合体)の混合物である多様な種類の澱粉[分子式(C₆H₁₀O₅)_n]、例えば、コーンスターチ、ポテトスターチ、タピオカ澱粉、米澱粉、小麦澱粉、カッサバ澱粉等から得られる澱粉が挙げられる。また、変性澱粉(C)としては、上記のような各種の澱粉からの誘導体として、破壊化澱粉、澱粉エステル、澱粉エーテル、または

10

20

30

40

50

ポリエステルグラフト重合澱粉などの澱粉誘導体が挙げられる。好ましい変性澱粉(C)の例としては、澱粉エステルに分類される澱粉脂肪酸エステルが挙げられる。澱粉(B)および/又は変性澱粉(C)を含む艶消し性フィルムは、熱によるラミネート加工後も艶消し性が消え難いため好ましい。

【0034】

本発明で用いられる可塑剤(D)としては、当業界で一般に用いられているものから選択使用でき、ブリードアウトしないもの、人体に対して無害、安全な物質が好ましい。可塑剤の例としては、フタル酸エステル、脂肪酸二塩基酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、多価アルコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、エポキシ系可塑剤、脂肪酸多価アルコールなどがある。より好ましい可塑剤としては、脂肪酸二塩基酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、多価アルコールエステル、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、脂肪酸多価アルコールであり、更に好ましくは脂肪酸カルボン酸と脂肪酸ヒドロキシカルボン酸と脂肪酸アルコールの群より選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステル、脂肪酸多価アルコールであり、特に好ましい可塑剤としては、澱粉(B)には脂肪酸多価アルコールが、変性澱粉(C)には炭素数20個以下の脂肪酸カルボン酸と炭素数20個以下の脂肪酸ヒドロキシカルボン酸と炭素数20個以下の脂肪酸アルコールの群より選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルである。

10

【0035】

フタル酸エステルの例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどがある。脂肪酸二塩基酸の例としてはコハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等がある。ヒドロキシ多価カルボン酸エステルの例としては、アセチルクエン酸トリブチル(ATBC)、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、クエン酸トリブチル等があり、特に好ましくはATBCである。多価アルコールエステルの例としては、グリセリントリアセテート、グリセリントリブチレート、アセチル化モノグリセライド系可塑剤、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、ペンタエリスリトールエステル等がある。脂肪酸エステルの例としては、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、塩素化脂肪酸メチル、アジピン酸エーテル・エステル等がある。リン酸エステルの例としては、リン酸トリオクチル、リン酸トリクロロエチル等がある。エポキシ可塑剤の例としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等がある。脂肪酸多価アルコールの例としては、分子内に水酸基を2個もつ多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等があり、分子内に水酸基を3個以上もつ多価アルコールとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、トリメチロールプロパンなどがあり、特にグリセリンが好ましい。

20

30

【0036】

本発明の防汚性を有する艶消しフィルム又はシートは、更に、無機フィラー(E)および/または微粒子ポリマー(F)を、生分解性樹脂(A)と澱粉(B)および/または変性澱粉(C)と可塑剤(D)の合計100重量部に対して0.1重量部以上10重量部以下で含むことが好ましい。無機フィラー(E)および/または微粒子ポリマー(F)を添加することで、フィルムまたはシートの艶消し性の斑を改善し均一な艶消し性を出す効果、フィルムの表面硬度を向上させる効果、防汚性を向上させる効果があるので、用途と目的に合わせて選択することが好ましい。無機フィラー(E)および/または微粒子ポリマー(F)の含量が生分解性樹脂(A)と澱粉(B)および/または変性澱粉(C)と可塑剤(D)の合計100重量部に対して0.1重量部未満では無機フィラー(E)および/または微粒子ポリマー(F)の添加効果が得られ難く、10重量部を超えると添加による改善効果は飽和する傾向にあり添加量を増やす割に得られる効果は少なくなり、経済的に不利になる傾向がある。また、無機フィラー(E)および/または微粒子ポリマー(F)の含量が10重量部を超えると、澱粉(B)および/または変性澱粉(C)と無機フィラ

40

50

ー (E) および / または微粒子ポリマー (F) の合計の重量が多くなり、製膜安定性を低下させる傾向がある。

【 0 0 3 7 】

本発明で用いられる無機フィラー (E) としては、株式会社技術情報協会発行の「樹脂 / フィラー系 混練技術」 (発行人：高薄一弘、第 1 刷発行日：2000 年 3 月 31 日) のページ 30 ~ 31 に述べられている様な無機フィラーであり、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、窒化物、炭素類、その他無機フィラーである。

【 0 0 3 8 】

酸化物としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化アンチモン、フェライト類などがある。水酸化物としては、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性マグネシウムなどがある。炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイトなどがある。硫酸塩としては、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維などがある。ケイ酸塩としては、ケイ酸カルシウム (ウォラストナイト、ゾノトライト)、タルク、クレイ、マイカ、モンモリナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビード、シリカ系パルンなどがある。窒化物としては、窒化アルミ、窒化ホウ素、窒化ケイ素などがある。炭素類としては、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素パルン、木炭粉末などがある。その他無機フィラーとしては、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、アルミボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ホウ酸亜鉛、スラグ繊維などがある。

【 0 0 3 9 】

本発明で用いられる無機フィラー (E) としては、好ましくは形状が板状または球状、粒状のフィラーであり、板状フィラーとしては、タルク、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、板状炭酸カルシウム、板状水酸化アルミ、ハイドロタルサイトなどがあり、球状、粒状フィラーとしては、炭酸カルシウム、シリカ、クレイ、各種鉱石粉碎品、各種ビーズ、各種パルン、テトラポット型酸化亜鉛などがある。より好ましくは、タルク、炭酸カルシウム、クレイ、シリカ、マイカ、セリサイト、酸化チタンなどである。特に好ましくは、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、シリカなどである。

【 0 0 4 0 】

本発明で用いられる無機フィラー (E) は、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。より好ましくは、平均粒子径が $7 \mu\text{m}$ 以下のものであり、更に好ましくは平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以下で $0.1 \mu\text{m}$ 以上のものである。平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ を超える無機フィラーを使用すると、 $20 \mu\text{m}$ 以下の薄いフィルムを作る場合に欠陥となってフィルムが破れたり、穴があいたりして製膜安定性が低下する傾向にある。無機フィラーの平均粒子径はレーザー回折 / 散乱式粒度分布測定装置を用いて測定される。

【 0 0 4 1 】

本発明で用いられる微粒子ポリマー (F) とは、株式会社シーエムシー発行の「超微粒子ポリマーの最先端技術」 (監修者：室井宗一、発行者：境 鶴雄、第 1 刷発行日：1991 年 4 月 26 日) のページ 257 ~ 259 に書かれている様に、合成ポリマー、天然ポリマー、カプセル化粉末、複合粉末などからなる微粒子ポリマーであり、具体的な例としてはページ 283 ~ 294、「第 6 章 微粒子ポリマー製品一覧」に書かれている微粒子ポリマーの様なものである。即ち、スチレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、フェノール樹脂、シリコーンゴム、シリコーン樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン / アクリル酸樹脂、メチルメタクリレート (MMA) 樹脂、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ウレタン樹脂、酢酸セルロース樹脂、セルロース、スチレン / アクリル樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン / メラミン樹脂、メラミン樹脂、n - ブチルアクリレート樹脂、尿素樹脂、ナイロン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、およびその他エンジニアリング樹脂

10

20

30

40

50

、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂などの樹脂から得られる微粒子ポリマーなどである。

【0042】

本発明で用いられる微粒子ポリマー（F）として、好ましくは、1）ガラス転移温度 T_g が 60 以上、又は 2）融点 T_m が 100 以上、又は 3）架橋されたポリマーのどれか一つ以上を満たす樹脂からなる微粒子ポリマーであり、更に好ましくは、1）ガラス転移温度 T_g が 80 以上、又は 2）融点 T_m が 120 以上、又は 3）ガラス転移温度 T_g が 60 以上で架橋されたポリマーのどれか一つ以上を満たす樹脂からなる微粒子ポリマーである。

10

【0043】

本発明で用いられる微粒子ポリマー（F）は、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。より好ましくは、平均粒子径が $7 \mu\text{m}$ 以下のものであり、更に好ましくは、平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以下の微粒子ポリマーであり、シリコン樹脂、シリコンゴム、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂、スチレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン/メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂からなる群より選択された微粒子ポリマーを少なくとも 1 種以上含むものである。特に好ましくは、平均粒子径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 微粒子ポリマーで、シリコン樹脂、シリコンゴム、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂、スチレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン/メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂からなる群より選択された微粒子ポリマーを少なくとも 1 種以上含むものである。微粒子ポリマーの平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 超えると $20 \mu\text{m}$ 以下の薄いフィルムを製膜する際に欠陥が生じ易く製膜安定性が低下する傾向にある。微粒子ポリマーの平均粒子径はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて測定される。

20

【0044】

本発明の艶消しフィルム又はシートは、光沢計（ASTM-D2457-70）で測定した、少なくとも片面の表面の光沢度（Gloss：45度）が 60% 以下である事が必要である。好ましくは、表面の光沢度（Gloss：45度）が 30% 以下のフィルム又はシートであり、更に好ましくは 20% 以下であり、特に好ましくは 10% 以下のフィルム又はシートである。光沢度が 60% を超えるフィルム又はシートは艶消し性に劣るフィルム又はシートとなる。

30

尚、本発明の艶消しフィルム又はシートに使用する原料樹脂としては、上記したバージン原料以外に該樹脂製膜時に発生するトリム屑等を再度加工してペレット化、又は微粉化したリサイクル原料を単独で、又は該バージン原料に混入して使用することができる。

【0045】

また、本発明の艶消しフィルム又はシートには、所望により当該技術分野において通常用いられる添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、加水分解抑制剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、造核剤、架橋剤、着色剤、抗菌剤、防カビ剤、消臭剤等を本発明の要件と特性を損なわない範囲で配合することが可能である。

40

【0046】

酸化防止剤の例としては、p-t-ブチルヒドロキシルエン、p-t-ブチルヒドロキシアニソール等のヒンダードフェノール系酸化防止剤が挙げられる。熱安定剤の例としては、トリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリスノリルフェニルホスファイト等が挙げられる。加水分解抑制剤としては、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物などがあるが、カルボジイミド化合物が好ましい。紫外線吸収剤の例としては、p-t-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン等が挙げられる。滑剤の例としては、ステアリン酸アミド、

50

エルカ酸アミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。帯電防止剤の例としては、N, N - ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルホネート等が挙げられる。難燃剤の例としては、ヘキサプロモシクロドデカン、トリス - (2, 3 - ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンプロモフェニルアリルエーテル等；造核剤としてはポリエチレンテレフタレート、ポリ - トランスシクロヘキサジメタノールテレフタレート、パルミチン酸アミド等が挙げられる。抗菌剤としては、銀系無機抗菌剤、亜鉛系無機抗菌剤、ヒノキチオールなどの有機系抗菌剤などが挙げられ、防カビ剤としては無機/有機ハイブリッド防カビ剤などが挙げられ、消臭剤としては東亜合成株式会社の無機系消臭剤ケスモン(商品名)などが挙げられる。

10

【0047】

次に、本発明の防汚性を有する艶消しフィルム又はシートの製造方法について述べる。

生分解性樹脂(A)と澱粉(B)および/または変性澱粉(C)と可塑剤(D)、及び場合によって無機フィラー(E)および/または微粒子ポリマー(F)等の混合方法や混合装置は、特に限定されないが、例えば、同一の単軸又は二軸押出混練機にそれぞれの原料を供給して溶融混合して行い、そのまま口金(ダイリップ)より押出して直接にフィルム又はシートに加工する方法、或いはストランド形状に押出してペレットを作製した後に再度押出してフィルム又はシートに加工する方法等が挙げられる。粉体である澱粉(B)、変性澱粉(C)および無機フィラー(E)および/または微粒子ポリマー(F)などの分散性を良くするためには、二軸押出混練機を用いることが好ましい。澱粉(B)および/または変性澱粉(C)と生分解性樹脂(A)とを均一に混合する方法としては、特表2002-518538号公報に記載された方法(澱粉、生分解性樹脂、グリセリン、少量の水を混合し、同方向二軸押出機を用いて溶融混練、自由ガス抜きをしながら操作)を参考にして混合、ペレット化して用いることが出来る。

20

【0048】

溶融押出温度としては、生分解性樹脂(A)の融点及び澱粉(B)および/または変性澱粉(C)の混合比率を考慮して適宜選択されるが、100~250の温度範囲が好ましい。フィルムまたはシートを不透明にするだけであればマトリックス樹脂に非相溶な樹脂や無機粒子や有機粒子を混合するだけで良いが、艶消し性を得るためにはフィルムまたはシートの表面に凹凸を形成させる事が重要であり、澱粉(B)および/または変性澱粉(C)などを含んだ生分解性樹脂(A)がダイから出て溶融延伸される過程でマトリックスとなる生分解性樹脂(A)が引き伸ばされて薄肉化する際に、マトリックスに比較して粘度の大きな澱粉(B)および/または変性澱粉(C)が大きな流動変形を起こさずに好ましくは0.1μm以上の直径の粒状、棒状、0.1μm以上の長辺を持つ板状などの形態を保持するためフィルムまたはシートの表面に凹凸を形成することで艶消し性が発現されるのである。それゆえに、澱粉(B)および/または変性澱粉(C)がマトリックスとなる生分解性樹脂(A)に比べて十分大きな粘度を有するように、溶融押出温度は押出、製膜が可能な範囲で出来るだけ低い温度が艶消し性に優れたフィルムが得られて好ましく、より好ましい温度範囲は130~210であり、更に好ましい温度範囲は150~200であり、特に好ましい温度範囲は、160~190である。

30

40

【0049】

本発明の防汚性を有する艶消しフィルム又はシートの製膜方法としては、Tダイより冷却ロールにキャストされる方法、インフレーション法やテンター法などの従来公知の製膜方法にて、無延伸、一軸延伸、或いは、同時又は逐次二軸延伸する方法がある。詳しくは、(1)押出されたチューブ状またはシート状の樹脂を溶融状態からインフレーション法又はキャスト法により溶融延伸して製膜する方法、(2)押出されたチューブ状又はシート状の樹脂を溶融状態から急冷して非晶状態に近い状態で固化させた後、続いてそのチューブ状又はシート状の樹脂をガラス転移温度以上融点以下に再加熱してインフレーション法又はロール・テンター法で延伸する冷間延伸法で製膜する方法、或いは、溶融延伸又は冷間延伸の後にフィルム又はシートの熱収縮性の抑制の為にフィルム又はシートを把持し

50

た状態等で熱処理を行ってフィルム又はシートを得る様な方法によって得られる。

【0050】

上記の通り、マトリックスである生分解性樹脂(A)が熔融状態で延伸される過程が艶消し性のフィルムを得る際に重要になる。生分解性樹脂(A)が熔融状態に近い状態で平滑な冷却ロールにキャストされる方法、平滑な2本以上のロールで圧延される方法は、生分解性樹脂(A)からなるマトリックス中で艶消し性発現に寄与する澱粉(B)および/または変性澱粉(C)の粒状、棒状、または板状などの分散相(ドメイン)が平滑なロールによってフィルムまたはシートの表面に凹凸を形成するのを阻害され易く艶消し性が低下し易い。

【0051】

これらの方法に比べて、チューブ状で押出されてインフレーション法でフィルム又はシートを得る方法は、マトリックスである生分解性樹脂(A)が熔融状態に近い状態で平滑なロールに接触することなく、艶消し性発現に寄与する澱粉(B)、変性澱粉(C)などがフィルムまたはシートの表面に凹凸を形成するのを阻害され難いので艶消し性の良好なフィルムまたはシートが得られ易く好ましい。また、熔融延伸法で得られたフィルムまたはシートは、冷間延伸法で得られたフィルムまたはシートよりマトリックスである生分解性樹脂(A)の高分子鎖の配向度が低く、得られた艶消しフィルムまたはシートを他の素材にラミネートする場合に伸び易く、他の素材の表面形状に従って伸び易く、またエンボスなどの凹凸形状に従い易いので加工性に優れて好ましい。

【0052】

フィルム又はシートの延伸倍率としては、延伸方法に関わらず、押し出し口金(ダイリップ)間隔に対して、最終のフィルム又はシートの厚みが $1/500 \sim 1/40$ の範囲になる様に、少なくとも1軸方向に熔融延伸または冷間延伸することが好ましい。

また、フィルム又はシートの熱処理加工としては、非収縮フィルム又はシートを得る場合には、熱処理温度は約 $60 \sim 160$ 、熱処理時間は $2 \sim 10$ 秒の範囲内が好ましい。かかる範囲を下回ると得られたフィルムの熱収縮率が高くて非収縮フィルムにはなりにくく、かかる範囲を上回ると熱処理中にフィルムが融解し破断する場合がある。

【0053】

本発明の防汚性を有する艶消しフィルム又はシートの厚みは、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $7 \sim 250 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $7 \sim 100 \mu\text{m}$ である。エンボス等の表面凹凸を有する他素材に熱ラミネートして用いられる場合、熱ラミネート後にエンボスなどの表面凹凸形状を付与する場合には、その凹凸形状をできるだけ忠実に再現できるように、フィルムの厚みは取り扱いできる強度を保持する範囲で、且つ汚れ防止性と表面艶消しフィルムの機能を維持できる範囲で、できるだけ薄い方が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下のフィルムがより好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以下のフィルムが更に好ましい。

【0054】

本発明の防汚性を有する艶消しフィルムまたはシートの製造方法で、特に $20 \mu\text{m}$ 以下の薄いフィルムを得る場合に、目的とするフィルムと非接着性の樹脂を用いて多層ダイで共押し出し、その後非接着性の樹脂層を取り除くことによって目的とするフィルムを得る製造方法は、非接着性の樹脂で製膜安定性を向上できるので好ましい製造方法である。

【0055】

一般的に樹脂は、その溶解性パラメーターの値(SP値)に近い樹脂同士は相容性が良く、ブレンドした場合に混ざり易い傾向にあり、製膜時に共押し出すと接触する樹脂層同士が接着しやすい傾向にあるので、非接着性の樹脂を選択する場合には、接触する樹脂層の樹脂同士の化学構造(1次構造)、極性ができるだけ異なる樹脂同士を選択すると、溶解性パラメーターの値の差も大きくなり、製膜時に共押し出しても非接着性な樹脂層の組合せを選択できる。例としては、生分解性樹脂は主に脂肪族ポリエステル構造を有するものが多く、カルボニル基などの比較的極性の大きな基を有するため、ポリオレフィン等の無極性な樹脂は、脂肪族ポリエステル樹脂とは接着し難い傾向にあり、良好な非接着性樹脂の一つである。非接着性の目安としては、製膜後に非接着性の樹脂層を剥離する際に目

10

20

30

40

50

的とするフィルム又はシートが実用上悪影響を与える程に変形することなく剥がれる程度の非接着性が好ましい。本発明の艶消しフィルムまたはシートに対して非接着性の樹脂としては、非接着性を有して製膜安定性に優れる樹脂であれば特に限定はないが、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂類が挙げられる。

【0056】

本発明の防汚性を有する艶消しフィルム又はシートには、単層のフィルム又はシート以外に、本発明の防汚性を有する艶消しフィルム又はシートを少なくとも1つの外表面の表面光沢度（G l o s s : 45度）が60%以下になる様に積層された多層のフィルム又はシートが含まれる。特に、多層フィルム又はシートにおいて、少なくとも1つの外表面に本発明の防汚性を有する艶消し性フィルム又はシートからなる層を有し、それ以外の層でフィルム又はシートの製膜安定性などの加工性を改良する層、柔軟性を付与する層または別の基材との接着性を改良する層などの物性を改良する層を有する多層フィルム又はシートが好ましい。より好ましくは、少なくとも1つの外表面に本発明の防汚性を有する艶消し性フィルム又はシート層を有し、それ以外の層でフィルム又はシートの製膜安定性などの加工性を改良する層、柔軟性を付与する層または別の基材との接着性を改良する層などの物性を改良する層が生分解性の樹脂からなる多層フィルム又はシートである。

10

【0057】

また、本発明の多層フィルムにおいて、本発明の防汚性を有する艶消し単層フィルムまたはシートが、表面光沢度60%以下の面を1つの外表面になる様に積層され、残りの1つの表面にガラス転移温度T_gが10以下を生分解性ポリエステル(a3)を40重量%以上含有する樹脂からなる層が積層された、少なくとも2層からなる構造を有する多層の艶消しフィルムまたはシートは、別の素材に熱でラミネートされて用いられる場合に、上記残りの1つの表面側がより低い温度でも基材に対して優れた接着性を示すので好ましい。

20

【0058】

より好ましい生分解性ポリエステル(a3)としては、ガラス転移温度T_gが10以下で且つ融点T_mが120以下の生分解性脂肪族芳香族ポリエステルが低温での接着性に優れ、且つフィルムおよびシートの耐久性を向上させる点からより好ましい。また、上記の残りの1つの表面において、より好ましい生分解性ポリエステル(a3)の含量は50重量%以上であり、更に好ましい生分解性ポリエステル(a3)の含量は60重量%以上である。特に好ましくは、残りの1つの表面にガラス転移温度T_gが10以下の生分解性ポリエステル(a3)を60重量%以上含有し且つ(a3)が脂肪族芳香族ポリエステルである樹脂からなる層が積層された、少なくとも2層からなる構造を有する多層の防汚性を有する艶消しフィルムまたはシートである。

30

【0059】

また、熱接着する基材の種類によって、基材との熱接着性を改良するために、融点が100以下のポリエステル系樹脂、融点が100以下のエチレン酢酸ビニル共重合体系樹脂、および石油樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂などからなる群より選ばれる樹脂をこの生分解性ポリエステル(a3)に添加することも好ましい。

【0060】

又、本発明の防汚性を有する艶消し性フィルム又はシートは、単体材料でもそれに異種又は同種の材料が積層された複合材料でも良い。更には、印刷、コーティング、ラミネート等の目的で、コロナ処理などによりさらに親水化処理することもできる。その際の表面張力としては、40mN/m~60mN/mの範囲が好ましい。

40

【0061】

単体で用いる用途としては、被包装物に高級感を出すために本発明のフィルム又はシートを直接包装に用いた包装資材、および育成ハウスやマルチフィルムなどの農業用資材としての用途がある。また、他素材と積層された複合材料としての用途としては、壁紙の汚れ防止用のフィルムとして壁紙表面に積層され、且つ壁紙の持つ艶消し性を損なわない壁紙防汚用フィルムとしての用途、迷光を嫌うスクリーンの表面に積層する用途、家具、調

50

度品、カーテンなどの室内装飾品の表面に積層して、汚れ防止性、特に油性マジックの汚れ防止性が改良され、同時に艶消し性で高級感を出す用途、また、日用品、学用品、文具、手帳の表面に積層して艶消し性で革製品に似た高級感を出すために用いられる用途、紙製品、紙製容器、障子紙の表面に積層されて、艶消し性による高級感を出すと同時に紙に防水効果、防油効果を付与するフィルム又はシートとしての用途、布製品、繊維製品またはテーブルクロスに防水効果、防汚性を付与するフィルム又はシートとしての用途、拡散剤を含む光拡散板または透明な板に積層して光拡散効果を付与するフィルム又はシートとしての用途がある。

【実施例】

【0062】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例および比較例で用いた評価方法について以下に説明する。

(1) ポリ乳酸系樹脂 Nature Works 4042D (商品名、NatureWorks LLC) の光学純度 OP

ポリ乳酸系樹脂の光学純度 (OP: 単位%) は、構成する L-乳酸及び / 又は D-乳酸単量体単位の構成比率から下記式により計算される。

$$OP = \frac{|[L] - [D]|}{[L] + [D]} \times 100, \text{ 但し、} [L] + [D] = 100$$

ポリ乳酸系樹脂を構成する L-乳酸及び / 又は D-乳酸単量体単位の構成比率は、以下の測定条件で、試料を 1N-NaOH でアルカリ分解後に 1N-HCl で中和して蒸留水で濃度調整した加水分解試料 (液) について、光学異性体分離カラムを装着した (株) 島津製作所製の高速液体クロマトグラフィー (HPLC: LC-10A-VP (商品名)) にて、紫外線 UV254nm での L-乳酸と D-乳酸の検出ピーク面積比 (垂線法による面積測定) から、ポリ乳酸重合体を構成する L-乳酸の重量比率 [L] (単位%)、ポリ乳酸重合体を構成する D-乳酸の重量比率 [D] (単位%) を求め、1重合体当り 3 点の算術平均 (四捨五入) をもって測定値とした。

カラム: 東ソー (株) 製「TSK gel - Enantio - L1」(商品名) [4.6mm 径 × 25cm 長]

移動相: 1mM - CuSO₄ 水溶液

試料溶液濃度: 25pg / μL [ポリ乳酸重合体としての濃度]

試料溶液注入量: 10μL

溶媒流速: 0.5 ~ 0.8ml / 分

カラム温度: 40

【0063】

(2) Nature Works 4042D、ピオノーレ #1001、#3001 (商品名、昭和高分子 (株))、セルグリーン PH7 (商品名、ダイセル化学工業 (株))、エコフレックス (商品名、BASF 社) およびコーンポール CP-3 (商品名、日本コーンスターチ (株)) の融点 T_m、ガラス転移温度 T_g、H_m - H_c

JIS-K7121 に準拠して、樹脂の融点 T_m、ガラス転移温度 T_g を測定した。

すなわち、標準状態 (23 ± 65% RH) で状態調節 (23 ± 1 週間放置) した試料から試験片として長手方向 (MD) 及び幅方向 (TD) に各々 2 点 (2箇所) ずつ約 10mg を切り出した後、パーキンエルマー (Perkin-Elmer) 社製の示差走査熱量計 (熱流速型 DSC)、DSC-7 型 (商品名) を用いて、窒素ガス流量 25ml / 分、10 / 分で室温 (23 ±) から 200 °C まで昇温し (1 次昇温)、200 °C で 10 分間保持して完全に融解させた後、30 / 分で -100 °C まで降温させて -100 °C で 2 分間保持し、更に上記昇温条件で 2 回目の昇温 (2 次昇温) する間に描かれる DSC 曲線のうち、1 次昇温時の結晶化 (発熱) ピーク面積から結晶化発熱量 H_c (単位 J / g)、1 次昇温時の融解 (吸熱) ピーク頂点から融点 T_m ()、融解 (吸熱) ピーク面積から結晶融解熱量 H_m (単位 J / g)、2 次昇温時の階段状変化部分曲線と各ベースライン延長線から縦軸方向に等距離にある直線との交点 (中間点ガラス転移温度) を T_g (単位

10

20

30

40

50

)として測定し、1試料当り4点の算術平均(小数点以下四捨五入)をもって測定値とした。ここで、 H_m 、 H_c はそれぞれ結晶融解熱量、結晶化発熱量を絶対値で表した値であり、 $H_m - H_c$ はその差である。

【0064】

(3) 微粒子ポリマー(F)の平均粒子径(μm)

微粒子ポリマー(F)の平均粒子径は、(株)堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-910(商品名)を用いて、小粒子径のものから累計の頻度が50%となる粒子径を平均粒子径とした。

(4) フィルムまたはシートの全層厚み、各層厚み(μm)

フィルムの全層厚みは、JIS-K-7130に従い、マイクロメータを用いて測定、各層厚みは顕微鏡で多層フィルムの断面を観察して測定した。

10

【0065】

(5) 表面光沢度(Gloss:45度)(%)

標準状態(23±65%RH)で状態調節(23±1週間放置)したサンプルフィルム又はシートから試験片として50mm角の正方形のサンプルに切り出した後、表面光沢度(Gloss:単位%)は、ASTM-D2457-70に準拠して、日本電色工業(株)製の光沢計VGS-300A(商品名)を用い、標準状態で測定し、1種フィルム又はシート当り6点の算術平均値(有効数字2桁)をもって測定値とした。

【0066】

(6) 艶消し性

艶消し性は、フィルム又はシートを用いて包装体とした時における被包装物の照かり性の観点から以下のように評価した。

20

a a : 最良の艶消し度で照かりが殆ど無い。

a : 照かりがかなり抑えられ良好な艶消し性のレベル。

b : 照かりが中程度抑えられ中程度の艶消し性のレベル。

c : 照かりがある程度抑えられ実用できる最低限の艶消し性のレベル。

x : 艶消し性に劣り、反射光が照かって見える。

【0067】

(7) 製膜安定性

フィルム製膜時の安定性で以下の基準で評価した。

30

a a : 全く問題なく安定して製膜できる。

a : 殆ど問題ないが、まれに不安定になることがある。

b : まれにフィルムの脆い部分が発生して、チューブ状フィルムの製膜時に中の空気が抜けることがある。

c : 時々フィルムの脆い部分が発生して、チューブ状フィルムの製膜時に中の空気が抜けることがある。

x : フィルムが脆くて、チューブ状フィルムの製膜時にフィルムが破断したり中の空気が抜けることが多く、欠陥のないフィルムを連続して得る事が難しい。

【0068】

(8) 凹凸転写性および密着性

40

180 に予熱したポリ塩化ビニル樹脂製壁紙用発泡シートとサンプルフィルムを平面ロール(ポリ塩化ビニル樹脂壁紙裏面紙と接触するロール)とエンボスロール(サンプルフィルムと接触するロール)で圧着し、エンボスロールの凹凸転写性および下地(ポリ塩化ビニル樹脂発泡シート)とサンプルフィルムとの密着性を以下の基準で評価した。

また、140 に予熱したエチレン酢酸ビニル系樹脂製壁紙用発泡シートとサンプルフィルムを上と同様にして平面ロールとエンボスロールで圧着し、エンボスロールの凹凸転写性および下地とサンプルフィルムとの密着性を以下の基準で評価した。

a a a : 最高の凹凸転写性で最も美しいエンボス加工ができ、且つ下地との密着性も最も優れている。

a a : 優れた凹凸転写性で美しいエンボス加工ができ、且つ下地との密着性も優れてい

50

る。

a : 凹凸転写性も下地との密着性も良好で美しい状態である。

b : 凹凸転写性か下地との密着性のどちらかは良好であるが、どちらかは実用として許容できる最低レベルである。

c : 凹凸転写性も下地との密着性も両方とも実用として許容できる最低レベルである。

。

x : 凹凸転写性か下地との密着性のどちらか少なくとも一方が実用として許容できるレベルに達しない状態である。

【0069】

(9) フィルム伸び

フィルム伸びは JIS K 7127 に従ってフィルムの長手方向 (MD 方向) の引張破断伸び (%) を測定し、以下の基準で評価した。

aa : 引張破断伸びが 50% 以上で、ロール状フィルムを引き出す際にフィルムが適度に伸びて、且つシワ取りのためにフィルムに張力を掛けると良好に伸びてしわが取れ、高速での加工にも耐え、加工時の取り扱い性は最良である。

a : 引張破断伸びが 20% 以上 50% 未満で、ロール状フィルムを引き出す際にフィルムが適度に伸び、シワ取りのためにフィルムに張力を掛けるとシワも取れて、加工時の取り扱い性は良好である。

b : 引張破断伸びが 10% 以上 20% 未満で、ロール状フィルムを引き出す際にフィルムが少し伸びて破断に耐え、シワ取りのためにフィルムに弱い張力を掛ける程度であれば破壊せずにシワも取れて、加工時の取り扱い性は注意を要するが使用可能である。

c : 引張破断伸びが 5% 以上 10% 未満で、ロール状フィルムを引き出す際にフィルムが破断し易く、シワ取りのためにフィルムに張力を掛ける場合には常時コントロールして弱い張力を掛ける程度であれば破壊せずにシワも取れて、加工時の取り扱い性は注意を要し、脆いので実用に耐える最低レベルの状態である。

x : 引張破断伸びが 5% 未満でロール状フィルムを引き出す際、シワ取りのためにフィルムに張力を掛ける場合にフィルムが破断して使用できないほどに脆い状態である。

【0070】

(10) フィルム長手方向 (MD 方向) の引張弾性率 (MPa)

フィルムの引張弾性率は JIS K 7127 に従って測定した。

(11) 防汚性テスト

壁紙にラミネートした場合の汚れ防止機能 (耐汚染性) を調べるために、日本壁装協会のホームページ (http://wacoa.topica.ne.jp/wacoa/kabe_kinou.html) に記載された方法に従い、フィルムに汚染物 (コーヒー、醤油、クレヨン、水性サインペン) をそれぞれ付着させ、24 時間後にコーヒーと醤油は水で、クレヨンと水性サインペンは中性洗剤で汚れを拭き取ったものを目視で判定した。判定は汚れを拭き取った部分を元のフィルムと比較判定し、以下の 5 段階評価のどれに相当するかを目視で判定した。

5 級 : 汚れが残らない。

4 級 : ほとんど汚れが残らない。

3 級 : やや汚れが残る。

2 級 : かなり汚れが残る。

1 級 : 汚れが濃く残る。

フィルムとしての防汚性評価としては、以下の様な基準で評価した。

aa : 4 つの汚染物の内 4 級が 2 つ以下で残りは全て 5 級で、最も優れた防汚性を有するフィルム。

a : 4 つの汚染物の内 4 級が 3 つで残り 1 つは 5 級で、優れた防汚性を有するフィルム。

。

b : 4 つの汚染物の全てが 4 級である、中程度の防汚性を有するフィルム。

c : 4 つの汚染物の内 3 級が 1 つで残りは全てが 4 級以上で、実用可能な最低レベルの防汚性を有するフィルム。

10

20

30

40

50

x : 4つの汚染物の内3級以下が2つ以上あり、防汚性に劣るフィルム。

【0071】

(12) 油性マジックに対する防汚性テスト

油性マジックに対する防汚性は、フィルムに寺西化学製の油性マジックNo. 500ブラックを使用して、上記水性ペンの試験法に準じて等間隔に5本の平行線を描き、約5分後にエタノールと歯ブラシで洗浄した。判定は汚れを拭き取った部分を元のフィルムと比較判定し、以下の5段階評価のどれに相当するかを目視で判定した。

5級：汚れが残らない。

4級：ほとんど汚れが残らない。

3級：わずかに汚れが残るがほとんど気にならないレベル。

2級：かなり汚れが残る。

1級：汚れが濃く残る。

フィルムとしての防汚性評価としては、以下の様な基準で評価した。

aa : 5級で、油性マジックに対して特に優れた防汚性を有するフィルム。

a : 4級で、油性マジックに対して優れた防汚性を有するフィルム。

c : 3級で、油性マジックに対して最低限の防汚性を有するフィルム。

x : 2級以下で、油性マジックに対して防汚性に劣るフィルム。

【0072】

(13) 総合評価

艶消し性、製膜安定性、凹凸追従性及び密着性、フィルム伸び、防汚性、油性マジックに対する防汚性の6項目の評価結果から以下の様な基準で総合評価した。

AAA : 凹凸転写性および密着性の評価がaaaであり且つ他の5項目の評価が全てaaで、最良の防汚性と艶消し性を有するフィルム又はシートである。

AA : 6項目の評価の全てがaaで、優れた艶消し性フィルム又はシートである。

A : 6項目の評価の内、1項目以上がaで、残りは全てaaaかaaで、優れた防汚性と艶消し性を有するフィルム又はシートである。

B : 6項目の評価の内、1項目以上がbで、残りは全てaaaかaaかaで、良好な防汚性と艶消し性を有するフィルム又はシートである。

C : 6項目の評価の内、1項目以上がcで、残りは全てaaaかaaかaかbで、実用に耐える最低限の防汚性と艶消し性を有するフィルム又はシートである。

x : 6項目の評価の内、1項目以上がxで、防汚性と艶消し性を有するフィルム又はシートとして実用に耐えないフィルム又はシートである。

【0073】

以下の実施例および比較例に用いた生分解性樹脂(A)は表1に示したポリマーであり、NatureWorks LLC製結晶性ポリ乳酸、Nature Works 4042D(商品名)、昭和高分子株式会社製ポリブチレンサクシネート、ピオノーレ#1001、ポリブチレンサクシネートアジペート、ピオノーレ#3001(商品名)、BASF社製脂肪族芳香族ポリエステル、エコフレックス(商品名)、ノバモント社製澱粉系生分解性樹脂、マタービーNF01U(商品名)、ダイセル化学工業株式会社製ポリカプロラクトン、セルグリーンPH7(商品名)である。これらのポリマーは全て生分解性プラスチック研究会(東京都中央区八丁堀2-26-9 URL: <http://bpsweb.net/>)のポジティブリストの分類A(樹脂)に登録され、生分解性プラスチック研究会識別表示委員会が指定する生分解性試験(OECD 301C、JIS K 6950(2000)、JIS K 6951(2000)又はJIS K 6953(2000))の少なくともどれか1つに準拠して測定した生分解度が、各試験法が定める期間内に60%以上を示すことが既に確認されているポリマーである。

【0074】

また、澱粉(B)として日本コーンスターチ(株)製のコーンスターチを、変性澱粉(C)としては日本コーンスターチ(株)製のエステル化澱粉、コーンポールCP-3(商品名)を、可塑剤(D)としては、脂肪族多価アルコールとして阪本薬品工業株式会社製

10

20

30

40

50

のグリセリンを用いた。また、微粒子ポリマー（F）としては信越化学工業（株）製シリコーン樹脂粒子、KMP-590（商品名）、接着性改良剤として、東ソー（株）製のエチレン酢酸ビニル共重合体、ウルトラセン710（商品名）、ヤスハラケミカル（株）製の水添テルペン樹脂、クリアロンP-125（商品名）を用いた。非接着性の樹脂として旭化成ケミカルズ（株）製のサンテックLD F-1920（商品名）を、加水分解抑制剤として日清紡績（株）製カルボジイミド カルボジライトLA-1（商品名）を用いた。

【0075】

本実施例で用いたノバモント社製澱粉系生分解性樹脂、マタービーNF01U（商品名）の組成は以下の様にして分析して求めた。

即ち、マタービーNF01U樹脂ペレットサンプル約100mgをクロロホルムに溶解し、メンブランフィルター（PTFE製、孔径0.5μm、直径47mm）でろ過した。その不溶解物（ろ過物）を秤量後、赤外線吸収スペクトル法で分析し澱粉であることを確認し、その含量はペレット全体に対して32.5重量%であった。次に溶解物（ろ過液）を濃縮、真空乾燥し、秤量後NMR分析してポリマー成分は、ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）であり、それ以外に微量のグリセリンの吸収が確認された。

【0076】

また、そのポリマー中のブタンジオール：テレフタル酸：アジピン酸のモル比は、NMRスペクトルより2.0：1.0：1.0であることが分かった。次にグリセリンについては、ペレットサンプルを液体窒素中で凍結粉碎し、その粉碎サンプル約200mgを50のアセトンで抽出し、その抽出液をBSTFA（N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide）によりTMS（Trimethylsilyl）化反応させてガスクロ分析し、可塑剤がグリセリンであることを確認し、且つその含量がペレット全体に対して6.0重量%であることを定量した。これらの結果より、マタービーNF01U樹脂ペレットの組成はポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）61.5重量%、澱粉32.5重量%、グリセリン6.0重量%であることを明らかにして用いた。

【0077】

[実施例1～9及び比較例1～3]

実施例1～9及び比較例1～3においては、表1の生分解性樹脂（A）及び澱粉（B）および変性澱粉（C）、可塑剤（D）を用いて、以下の様にしてコンパウンドされた原料ペレットを得た。即ち、特表2002-518538号公報を参考にして、ピオノーレ#1001を59重量部、コーンスターチ31重量部、グリセリン6重量部、水4重量部を同方向二軸押出機を用いて、自由ガス抜きをしながら熔融混練、押出、ペレット化し、その後十分乾燥して、コーンスターチとグリセリン入りのピオノーレペレットを得た。そして、このペレット中のグリセリン含量を測定して、ペレットの組成が表2に示したようにピオノーレ#1001が61.5重量%、コーンスターチ32.5重量%、グリセリン6.0重量%であることを確認し、これを澱粉とグリセリン入りピオノーレペレット1（澱粉/グリセリン/ピオ-MB1）として実施例1～9、比較例2に用いた。同様にしてピオノーレ#3001を用いて、ペレットの組成が表2に示したようにピオノーレ#3001が61.5重量%、コーンスターチ32.5重量%、グリセリン6.0重量%である、澱粉とグリセリン入りピオノーレペレット2（澱粉/グリセリン/ピオ-MB2）作成し、実施例7、9に用いた。また、コーンポールCP-3を50重量部、ポリ乳酸Nature Works4042Dを50重量部、同方向二軸押出機で熔融混練、押出、ペレット化し、その後十分乾燥して、コーンポールCP-3の50重量%入りポリ乳酸ペレット（変性澱粉/PLA-MB）として、実施例1～4、8、9、比較例2、3に用いた。また、ポリ乳酸を60重量部とシリコーン樹脂微粒子KMP-590を40重量部、同様の方法で熔融混練、押出、ペレット化し、その後十分乾燥して、KMP-590入りポリ乳酸ペレット（シリコーン/PLA-MB）として、実施例7に用いた。

【0078】

また、比較例1では、表3の組成比になるようにポリ乳酸とピオノーレ#1001のペ

レットをドライブレンドして使用、比較例 2 では表 3 の組成比になるように澱粉とグリセリン入りピオノーレペレット 1 (澱粉/グリセリン/ピオ - MB 1) およびコーンポール CP - 3 の 50 重量%入りポリ乳酸ペレット (変性澱粉/PLA - MB) を使用した。また、比較例 3 では上記コーンポール CP - 3 入りポリ乳酸ペレット (変性澱粉/PLA - MB) とポリ乳酸とマタービー NF 0 1 U のペレットをドライブレンドして使用した。

【0079】

こうして得られた各種マスターバッチペレット、ピオノーレ、ポリ乳酸およびマタービーの樹脂ペレットを生分解性樹脂 (A)、澱粉 (B) および/または変性澱粉 (C)、および微粒子ポリマー (F) の組成比が表 3 になる様にドライブレンドして、単軸押出機で溶融押し出し、円筒形の単層ダイを用いて製膜した。この製膜の際に可塑剤であるグリセリンはフィルムから大気中へ拡散してフィルム中の残量が減少するため、製膜後のフィルムからグリセリンを抽出して、その量を測定し、残りの樹脂成分の組成を計算で求めた。得られたフィルム中のグリセリン含量の測定は、前述の方法で行った。

10

【0080】

製膜時には、外側ダイリップ直径 110 ミリ、内側ダイリップ直径 108 ミリ、リップクリアランス 1.0 ミリの円筒ダイを用い、チューブ状に押し出された溶融樹脂に冷却リングより約 25 のエアを吹き付けながらチューブ内へエアを注入してバブルを形成し、得られたフィルムをピンチロールへ導きチューブ状のフィルムをフラット状 2 枚のフィルムとして巻き取った。次に、バブルが安定してから、樹脂押し出し速度、バブル中へのエア注入量、ピンチロールにおけるフィルム巻き取り速度を微調整し、最終厚みが 15 μm のフィルムを得た。

20

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 3 で得られたフィルムのグリセリン量およびフィルムの組成、艶消し性、製膜安定性、凹凸転写性および密着性、伸び、防汚性、油性マジック防汚性および総合評価を表 3 に示した。

【0081】

[実施例 10 ~ 14 及び比較例 4]

実施例 10 ~ 14 および比較例 4 においては、第一層 (チューブ状フィルムの最外層) には、表 4 に示した組成になるように実施例 1 ~ 9 及び比較例 3 で使用した原料および日清紡績 (株) 製のカルボジイミド、カルボジライト LA - 1 入りポリ乳酸マスターバッチ (CDI / PLA - MB) をドライブレンドして用いた。この (CDI / PLA - MB) は、表 2 に示した様にカルボジライト LA - 1 を 10 重量%とポリ乳酸ペレット 90 重量%をブレンドして作成した。ただしグリセリンは製膜中に大気中に拡散して減少するため、まず得られたフィルム中のグリセリン含量を上記の分析方法で測定して、その他の成分の含量を投入量より計算で求めた。カルボジイミドは、生分解性樹脂 (A) と澱粉 (B) および/または変性澱粉 (C) と可塑剤 (D) の合計 100 重量部に対して 0.2 重量部添加した。

30

【0082】

第二層 (中間層) には表 4 に示した組成になる様にエコフレックス、セルグリーン、ポリ乳酸、クリアロン P 125、ウルトラセン 710、(CDI / PLA - MB) をドライブレンドして使用、カルボジライト LA - 1 を第二層に用いた樹脂の合計 100 重量部に対して 0.5 重量部に成るようにカルボジライト入りポリ乳酸マスターバッチ (CDI / PLA - MB) を添加した。

40

第三層 (チューブ状フィルムの最内層) には、実施例 10 ~ 14、比較例 4 の全てにおいて第二層樹脂に非接着性樹脂である低密度ポリエチレン サンテック LD F - 1920 を用いた。

【0083】

実施例 10 ~ 14 および比較例 4 では、外側ダイリップ直径 110 ミリ、内側ダイリップ直径 108 ミリ、リップクリアランス 1.0 ミリの 3 層の円筒ダイより押し出し、表 4 に示した各層厚みの多層フィルムを製膜した。製膜終了後、非接着性樹脂層である低密度ポリエチレン層を他の 2 層から剥がして目的としたフィルムを得て、それを用いて物性評価

50

した。

【 0 0 8 4 】

こうして得られたフィルムのグリセリン含量の測定値、それを用いて計算した各層の組成、層構成、各層厚み、得られたフィルムの艶消し性、製膜安定性、凹凸転写性および密着性、伸び、防汚性、油性マジック防汚性および総合評価の結果を表4に示した。ただし、グロス(%)の値は第一層側の表面光沢度、グロス(%)を測定した値であり、艶消し性、防汚性、油性マジック防汚性も第一層側で評価し、凹凸転写性および密着性評価は、第二層側をエチレン酢酸ビニル系樹脂製(EVA)壁紙と熱圧着させ、第一層側が外表面に出るようにして評価した。

【 0 0 8 5 】

実施例11～14で得られたフィルムは比較的低温でもエチレン酢酸ビニル系樹脂(EVA)製壁紙との熱接着性が特に優れ、フィルムを貼り合わせた壁紙の裏面に市販の水性合成樹脂製のりを塗布して、のり面を内側にして折り返し、10枚重ね置きして、60分間放置した後に、合板に貼り付けて24時間放置した後に折り返し部分を観察して折れシワの消え具合を目視評価した結果では、殆どシワは残らず優れた折れシワ復元性を有していることが分かった。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

| 生分解性樹脂(A) | D体含量 | 光学純度 | Tg | Tm | $\Delta H_m - \Delta H_c$ | 備考 |
|-------------------------------|--------|------|---------|-------|---------------------------|-------------------|
| (a1) | | | | | | |
| バイオレー#1001(ポリブチレンサクシネート) | | | -32°C | 114°C | 69 J/g | 昭和高分子(株)製品 |
| バイオレー#3001(ポリブチレンサクシネートアジペート) | | | -45°C | 95°C | 47 J/g | 昭和高分子(株)製品 |
| セルグリーンPH7(ポリカプロラク톤) | | | -60°C | 60°C | 72 J/g | ダイセル化学工業(株)製品 |
| (a2) | | | | | | |
| Nature Works 4042D(結晶性ポリ乳酸) | 4.2% | 92% | 58°C | 159°C | 0 J/g | NatureWorks LLC製品 |
| (a3) | | | | | | |
| エコフレックス(生分解性脂肪族芳香族ポリエステル) | | | -30°C | 110°C | 18 J/g | BASF社製品 |
| 澱粉系生分解性樹脂 | | | | | | |
| マタービーNF01U(脂肪族芳香族ポリエステルを含有) | | | -30°C | 110°C | | ノバモント社製品 |
| 澱粉(B) | | | | | | |
| コーンスターチ | | | | | | 日本コーンスターチ(株)製品 |
| 変性澱粉(C) | | | | | | |
| コーンポールCP-3(エステル化澱粉) | | | 125°C | | | 日本コーンスターチ(株)製品 |
| 可塑剤(D) | | | | | | |
| グリセリン | | | | | | 阪本薬品工業(株)製品 |
| 微粒子ポリマー(F) | | | | | | |
| KMP-590(シリコーン樹脂) | 1.5 μm | | | | | 信越化学工業(株)製品 |
| 接着性改良剤 | | | | | | |
| ウルトラセン710(エチレン酢酸ビニル共重合物) | | | -70°C以下 | 71°C | | 東ソー(株)製品 |
| クリアロンP-125(水添テルペン樹脂) | | | 68°C | | | ヤスハラケミカル(株)製品 |
| 非接着性樹脂 | | | | | | |
| サンテックLD F-1920(低密度ポリエチレン) | | | | | | 旭化成ケミカルズ(株)製品 |

【表 2】

| 原料組成 | | 原料ペレットの組成(重量%) | | | | | | | | | | | 合計 |
|-----------------|--|----------------|-------------------------------|---------|--------------------------------------|------|---------------|----------------------|-------|------------------|----------------|---------------|-----|
| | | (a1) | (a2) | (a3) | (a3) | (a3) | (B) | (C) | (D) | (F) | カルボジミド | 水添テルペン樹脂 | |
| 原料ペレット名 | | ビオノーレ #1001 | ポリ乳酸 Nature Works 4042D | エコフレックス | ポリブチレン アジペート テレフタレート (PBAT) | 澱粉 | 澱粉 コーンスターチ | 澱粉 コーンポール CP-3 | グリセリン | シリコーン KMP-590 | カルボジミド LA-1 | クリアロン P125 | |
| マターピー-NF01U | | | | | 61.5 | 32.5 | | | 6.0 | | | | 100 |
| 澱粉/グリセリン/ビオ-MB1 | | 61.5 | | | | 32.5 | | | 6.0 | | | | 100 |
| 澱粉/グリセリン/ビオ-MB2 | | | | | | | 32.5 | | 6.0 | | | | 100 |
| 澱粉/PLA-MB | | | 50 | | | | | 50 | | | | | 100 |
| シリコーン/PLA-MB | | | 60 | | | | | | | 40 | | | 100 |
| CDI/PLA-MB | | | 90 | | | | | | | | 10 | | 100 |
| 水添テルペン樹脂/エコー-MB | | | | 80 | | | | | | | | 20 | 100 |

【表 3】

| | 実施例 | | | | | | | | | | 比較例 | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | |
| 原料組成(重量部) | | | | | | | | | | | | | |
| (a1)バイオノール#1001(脂肪族) | 60 | 38 | 45 | 30 | 30 | 10 | | | | 60 | | | |
| (a1)バイオノール#3001(脂肪族) | | | | 5 | | | | | | | | | |
| (a2)Nature Works 4042D(ポリ乳酸) | 25.1 | 40.2 | 22.3 | 14.1 | | 20 | 20.5 | | 41.2 | 40 | | 36.5 | |
| マターピー-NF01U | | | | | | | | | | | | 55 | |
| 澱粉/グリセリン/ピオ-MB1 | 5 | 12 | 13 | 37 | 72 | 72 | 37 | 78.3 | 20 | | 41 | | |
| 澱粉/グリセリン/ピオ-MB2 | | | | | | | 37 | | 20 | | | | |
| 変性澱粉/PLA-MB | 10 | 10 | 20 | 15 | | | | 24 | 20 | | 60 | 10 | |
| シリコン/PLA-MB | | | | | | | 12.5 | | | | | | |
| 原料合計(重量部) | 100.1 | 100.2 | 100.3 | 101.1 | 102 | 102 | 107 | 102.3 | 101.2 | 100 | 101 | 101.5 | |
| フィルムの成分組成(重量%) | | | | | | | | | | | | | |
| (A) | | | | | | | | | | | | | |
| バイオノール#1001(脂肪族) | 63.1 | 45.4 | 53.0 | 52.8 | 74.3 | 54.3 | 22.8 | 48.2 | 12.3 | 60.0 | 25.2 | 0.0 | |
| バイオノール#3001(脂肪族) | | | | 5.0 | | | 22.8 | | 12.3 | | | | |
| (a1)の合計 | 63.1 | 45.4 | 53.0 | 57.8 | 74.3 | 54.3 | 45.5 | 48.2 | 24.6 | 60.0 | 25.2 | 0.0 | |
| (a2) | 30.1 | 45.2 | 32.3 | 21.6 | 0.0 | 20.0 | 28.0 | 12.0 | 51.2 | 40.0 | 30.0 | 41.5 | |
| Nature Works 4042D(ポリ乳酸) | | | | | | | | | | | | | |
| PBAT(脂肪族芳香族) | | | | | | | | | | | | | |
| (A)の合計 | 93.2 | 90.6 | 85.3 | 79.4 | 74.3 | 74.3 | 73.5 | 60.2 | 75.8 | 100.0 | 55.2 | 75.3 | |
| (B) | 1.6 | 3.9 | 4.2 | 12.0 | 23.4 | 23.4 | 24.1 | 25.4 | 13.0 | 0.0 | 13.3 | 17.9 | |
| コーンスターチ(澱粉) | | | | | | | | | | | | | |
| (C) | 5 | 5 | 10 | 8 | 0 | 0 | 0 | 12 | 10 | 0 | 30 | 5 | |
| コーンポールCP-3(変性澱粉) | | | | | | | | | | | | | |
| (D) | 0.2 | 0.5 | 0.5 | 1.1 | 2.3 | 2.3 | 2.4 | 2.4 | 1.2 | 0.0 | 1.5 | 1.8 | |
| グリセリン | | | | | | | | | | | | | |
| (B)+(C)の合計 | 6.6 | 8.9 | 14.2 | 19.5 | 23.4 | 23.4 | 24.1 | 37.4 | 23.0 | 0.0 | 43.3 | 22.9 | |
| (A)+(B)+(C)+(D)合計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | |
| (a1)/(A) (%) | 68 | 50 | 62 | 73 | 100 | 73 | 62 | 80 | 32 | 60 | 46 | 0 | |
| (F) | | | | | | | 5.0 | | | | | | |
| KMP-590(シリコーン樹脂) | | | | | | | | | | | | | |
| フィルム物性 | | | | | | | | | | | | | |
| 絶消し性 | 4f | 28 | 16 | 6 | 5 | 5 | 4 | 4 | 5 | 65 | 4 | 5 | |
| 絶消し性評価 | c | b | a | aa | aa | aa | aa | aa | aa | x | aa | aa | |
| 製膜安定性 | aa | c | aa | aa | x | aa | |
| 塩ビ製紙での凹凸転写性および密着性 | aa | c | aa | aa | x | aa | |
| 伸び | 220 | 150 | 170 | 250 | 450 | 250 | 160 | 15 | 90 | 180 | 4 | 170 | |
| フィルム引張伸び(%) | aa | b | aa | aa | x | aa | |
| 伸び評価 | 900 | 1210 | 1100 | 1000 | 630 | 1080 | 1170 | 1190 | 1400 | 1000 | 1600 | 1350 | |
| MD方向の引張弾性率(MPa) | 5級 | 4級 | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 4級 | 4級 | 5級 | 4級 | 4級 | |
| 防汚性 | 5級 | 4級 | 4級 | 5級 | 4級 | 4級 | |
| コーヒン | 5級 | 4級 | 4級 | 5級 | 4級 | 5級 | |
| クレヨン | 5級 | 4級 | 4級 | 5級 | 4級 | 5級 | |
| しょうゆ | 5級 | 4級 | 4級 | 5級 | 4級 | 5級 | |
| 水性ペン | 5級 | 4級 | 4級 | 5級 | 4級 | 5級 | |
| 水性ペン | aa | b | aa | aa | b | aa | |
| 防汚性評価 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 5級 | 4級 | 4級 | 3級 | 3級 | 4級 | 3級 | 2級 | |
| 油性マジック防汚性テスト | a | a | a | a | aa | a | a | c | c | a | c | x | |
| 油性マジック防汚性評価 | C | B | A | A | AA | A | A | C | C | X | X | X | |
| 総合評価 | | | | | | | | | | | | | |

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

【表 4】

| | | | 実施例 | | | | | 比較例 |
|------------------------------|-------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 4 |
| 多層フィルムの第一層に使用した原料(重量部) | | | | | | | | |
| (a1)ピオノーレ#1001(脂肪族) | | | 45 | 30 | 28.2 | 10 | | |
| (a1)ピオノーレ#3001(脂肪族) | | | | 5 | | | | |
| (a2)Nature Works 4042D(ポリ乳酸) | | | 20.5 | 12.3 | | 18.2 | 18.7 | 34.7 |
| 澱粉/グリセリン/ピオ-MB1 | | | 13 | 37 | 72 | 72 | 37 | |
| 澱粉/グリセリン/ピオ-MB2 | | | | | | | 37 | |
| マタービーNF01U | | | | | | | | 55 |
| 変性澱粉/PLA-MB | | | 20 | 15 | | | | 10 |
| シリコン/PLA-MB | | | | | | | 12.5 | |
| CDI/PLA-MB | | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 原料合計(重量部) | | | 100.5 | 101.3 | 102.2 | 102.2 | 107.2 | 101.7 |
| 多層フィルムの第一層の成分組成(重量%) | | | | | | | | |
| (A) | (a1) | ピオノーレ#1001(脂肪族) | 53.0 | 52.8 | 72.5 | 54.3 | 22.8 | 0.0 |
| | | ピオノーレ#3001(脂肪族) | | 5.0 | | | 22.8 | |
| | | (a1)の合計 | 53.0 | 57.8 | 72.5 | 54.3 | 45.5 | 0.0 |
| | (a2) | Nature Works 4042D(ポリ乳酸) | 32.3 | 21.6 | 1.8 | 20.0 | 28.0 | 41.5 |
| | | PBAT(脂肪族芳香族) | | | | | | 34 |
| | | (A)の合計 | 85.3 | 79.4 | 74.3 | 74.3 | 73.5 | 75.3 |
| (B) | | コーンスターチ(澱粉) | 4.2 | 12.0 | 23.4 | 23.4 | 24.1 | 17.9 |
| (C) | | コーンポールCP-3(変性澱粉) | 10 | 8 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| (D) | | グリセリン | 0.5 | 1.1 | 2.3 | 2.3 | 2.4 | 1.8 |
| | | (B)+(C)の合計 | 14.2 | 19.5 | 23.4 | 23.4 | 24.1 | 22.9 |
| | | (A)+(B)+(C)+(D)合計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | | (a1)/(A) (%) | 62 | 73 | 98 | 73 | 62 | 0 |
| | (F) | KMP-590(シリコン樹脂) | | | | | 5.0 | |
| | | カルボジライト LA-1(加水分解抑制剤) (重量部) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 多層フィルムの第二層の成分組成(重量%) | | | | | | | | |
| (a3)エコフレックス(脂肪族芳香族) | | | 75 | 60 | 50 | 87.5 | 55 | 75 |
| (a1)セルグリーン(脂肪族) | | | | 40 | 40 | | 40 | |
| (a2)Nature Works 4042D(ポリ乳酸) | | | 25 | | | | | 25 |
| クリアロンP125(水添テルペン樹脂) | | | | | 10 | | | |
| ウルトラセン710(エチレン酢酸ビニル共重合体) | | | | | | 12.5 | 5 | |
| 合計 | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| カルボジライト LA-1(加水分解抑制剤) | | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 多層フィルムの第三層の成分組成(重量%) | | | | | | | | |
| サンテックLD F-1920 | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 各層厚み(μm) | | | | | | | | |
| 第一層 | | | 5 | 5 | 5.5 | 6 | 6 | 5.5 |
| 第二層 | | | 5 | 5 | 4.5 | 4 | 4 | 4.5 |
| 第三層 | | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 合計 | | | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| フィルム物性 | | | | | | | | |
| 艶消し性 | グロス(%) | | 18 | 7 | 6 | 6 | 5 | 6 |
| | 艶消し性評価 | | a | aa | aa | aa | aa | aa |
| 製膜安定性 | | | aa | aa | aa | aa | aa | aa |
| EVA壁紙での凹凸転写性および密着性 | | | aa | aaa | aaa | aaa | aaa | aa |
| 伸び | フィルム引張伸び(%) | | 200 | 280 | 450 | 270 | 190 | 210 |
| | 伸び評価 | | aa | aa | aa | aa | aa | aa |
| MD方向の引張弾性率(MPa) | | | 850 | 770 | 580 | 700 | 870 | 1000 |
| 防汚性 | コーヒー | | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 4級 |
| | クレヨン | | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 4級 |
| | しょうゆ | | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 |
| | 水性ペン | | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 |
| | 防汚性評価 | | aa | aa | aa | aa | aa | aa |
| 油性マジック防汚性テスト | | | 4級 | 4級 | 5級 | 4級 | 4級 | 2級 |
| 油性マジック防汚性評価 | | | a | a | aa | a | a | x |
| 総合評価 | | | A | A | AAA | A | A | x |

【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明の改良された防汚性を有する艶消しフィルムまたはシートは、主要成分である樹脂が生分解性を有するため使用後に廃棄する際にも自然環境保護の観点から有利であり、

10

20

30

40

50

且つ良好な製膜安定性と加工適性を有し、単独かまたは他素材と積層して用いられ、防汚性を有し且つ艶消し性で高級感を有する包装用資材、育成ハウスやマルチフィルム等の農業用資材として、また、壁紙、スクリーン、室内装飾品、日用品、学用品、文具、手帳、紙製品および紙容器、布製品、繊維製品およびテーブルクロス等の表面に積層して、艶消し性で高級感を与え且つ適度な防水性、汚れ防止機能を与えるラミネート用フィルム又はシート、光拡散板の表面に積層して、光拡散機能を増加するラミネートフィルム又はシートの分野で好適に利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 6 5 D 65/46 B S F

Fターム(参考) 4F071 AA08 AA09 AA22 AA26 AA33 AA43 AA44 AA45 AA48 AA51
 AA52 AA53 AA67 AA86 AB03 AB18 AB20 AB21 AB22 AB23
 AB26 AB27 AC10 AE04 AF01 AF52 BA01 BB06 BC01 BC08
 BC17
 4F100 AJ07A AK07C AK25C AK41A AK68C AL05A AT00C BA02 BA03 BA10C
 CA04A DG10C DG11C GB01 GB08 GB15 GB41 JA05A JC00A JK17
 JL01 JN30B YY00A YY00B
 4J002 AB022 AB042 BC032 BD142 BD152 BG042 BG052 CC162 CC182 CC192
 CF031 CF062 CF072 CF102 CF162 CF181 CF191 CG002 CH072 CH092
 CK022 CL002 CP032 DA017 DA037 DE017 DE077 DE087 DE107 DE117
 DE127 DE137 DE147 DE187 DE237 DE247 DG027 DJ007 DJ017 DJ037
 DJ057 DK007 DL007 EH046 EH146 EW046 FA082 FD012 FD017 FD026
 GA01 GC00 GF00 GG02 GL00
 4J200 AA06 AA28 BA10 BA11 BA12 BA17 BA18 CA01 DA02 DA16
 DA17 DA24 DA29 EA11 EA22