



(21)申請案號：103137614 (22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 30 日
 (51)Int. Cl. : C08L67/04 (2006.01) C08K5/5317 (2006.01)
 C08K3/22 (2006.01) C08K13/02 (2006.01)
 (30)優先權：2013/10/30 日本 2013-225440
 (71)申請人：日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)
 日本
 (72)發明人：小高一利 ODAKA, KAZUTOSHI (JP)
 (74)代理人：林志剛
 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

耐水解性優良的聚乳酸樹脂組成物

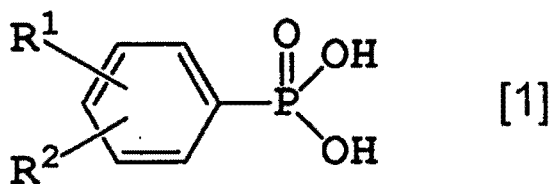
POLYLACTIC RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT HYDROLYSIS RESISTANCE

(57)摘要

本發明係關於提供一種在濕潤環境下中之耐水解性優良的同時，物性變化較少耐久性優良的聚乳酸樹脂組成物。

本發明為含有(a)聚乳酸樹脂 100 質量份、(b)式〔1〕所示苯基磷酸化合物之金屬鹽 0.01~10 質量份、及(c)選自由氧化鋅及氧化銅所成群之至少一種金屬氧化物 0.01~10 質量份之聚乳酸樹脂組成物。

【化 1】



(式中，R¹ 及 R² 各獨立表示氫原子、碳原子數 1 至 10 的烷基、或碳原子數 2 至 11 的烷氧基羰基)。

發明摘要

※申請案號：103137614

※申請日：103年10月30日

※IPC分類：

C08L67/04(2006.01)
C08K5/5317(2006.01)
C08K3/22(2006.01)
C08K13/02(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

耐水解性優良的聚乳酸樹脂組成物

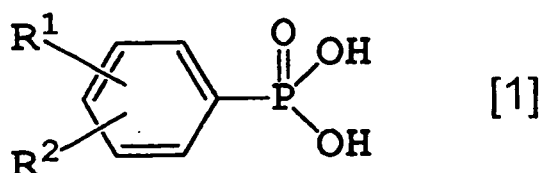
Polylactic resin composition having excellent hydrolysis resistance

【中文】

本發明係關於提供一種在濕潤環境下中之耐水解性優良的同時，物性變化較少耐久性優良的聚乳酸樹脂組成物。

本發明為含有 (a) 聚乳酸樹脂 100 質量份、(b) 式 [1] 所示苯基膦酸化合物之金屬鹽 0.01~10 質量份、及 (c) 選自由氧化鋅及氧化銅所成群之至少一種金屬氧化物 0.01~10 質量份之聚乳酸樹脂組成物。

【化1】



(式中， R^1 及 R^2 各獨立表示氫原子、碳原子數 1 至 10 的烷基、或碳原子數 2 至 11 的烷氧基羰基)。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

耐水解性優良的聚乳酸樹脂組成物

Polylactic resin composition having excellent hydrolysis resistance

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種聚乳酸樹脂組成物，更詳細為含有聚乳酸樹脂與作為結晶核劑之苯基膦酸化合物的金屬鹽，特別為有關水解抑制被改良之樹脂組成物。

【先前技術】

[0002] 由自然環境保護觀點來看，在自然環境中有關生物可分解之脂肪族聚酯之研究正盛行著。其中亦以聚乳酸因其熔點為 160~180℃ 之較高溫度，且具有優良透明性，例如可期待作為容器、薄膜等包裝材料、衣料、地板墊、汽車用內裝材等纖維材料、電氣、電子製品筐體或零件等成形材料。

[0003] 聚乳酸樹脂因藉由水解會使機械強度及分子量降低，故難以利用於在長期使用之電子電氣零件等筐體上。

又，作為聚乳酸樹脂等聚酯樹脂進行水解之機構，因一般分子末端的羧酸會作為酸觸媒而起作用，故可促進聚酯樹脂之水解。

[0004] 作為改善上述耐水解性之方法，已揭示於聚酯樹脂添加具有與碳二亞胺化合物、異氰酸酯化合物、噁唑啉化合物等聚酯之末端羧酸可反應之官能基的化合物（水解抑制劑）、及磷系安定劑之方法（專利文獻 1）。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0005] 〔專利文獻 1〕特開 2007-291336 號公報

【發明內容】

〔發明所解決的問題〕

[0006] 然而，上述方法因聚乳酸樹脂之分子量增大而使成形性惡化，或因分子量分布之變化而使成形品的物性不均、以及所使用之水解抑制劑的臭氣或較高成本等課題。因此，減低這些水解抑制劑之使用量，並改善耐水解性受到期待。

又，近年來已有藉由結晶核劑之添加提高聚乳酸樹脂之結晶化速度及結晶化度，達到耐熱性、成形加工性之提高的聚乳酸樹脂組成物被提出，但對於含有結晶核劑之聚乳酸樹脂組成物，亦可望提高聚乳酸樹脂之耐水解性。

本發明為解決如上述問題點者，以提供對於含有結晶核劑之聚乳酸樹脂組成物，在濕潤環境下之耐水解性優良的同時，物性變化較少的耐久性優良之聚乳酸樹脂組成物作為課題。

〔欲解決課題之手段〕

[0007] 本發明者們欲解決上述課題而詳細檢討結果，發現對於作為結晶核劑之含有苯基膦酸化合物之金屬鹽的聚乳酸樹脂組成物，特定金屬氧化物可抑制聚乳酸樹脂之水解的同時，可抑制成形品之物性不均，而完成本發明。

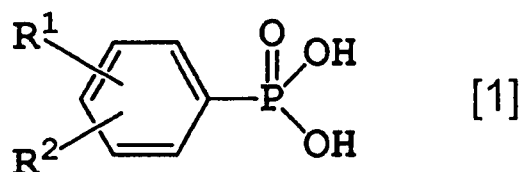
[0008] 即，本發明的第 1 觀點係關於一種聚乳酸樹脂組成物，其為含有

(a) 聚乳酸樹脂 100 質量份、

(b) 式〔1〕所示苯基膦酸化合物之金屬鹽 0.01~10 質量份、及

(c) 選自由氧化鋅及氧化銅所成群之至少一種金屬氧化物 0.01~10 質量份。

[化1]



(式中， R^1 及 R^2 為各獨立表示氫原子、碳原子數 1 至 10 的烷基、或碳原子數 2 至 11 的烷氧基羰基。)

作為第 2 觀點係關於前述成分 (c) 金屬氧化物之含有量為 0.01~1 質量份之第 1 觀點所記載的聚乳酸樹脂組成物。

作為第 3 觀點係關於進一步含有 (d) 選自由碳二亞胺化合物、環氧化合物、異氰酸酯化合物及噁唑啉化合物

所成群的至少一種末端封止劑 0.1~10 質量份之第 1 觀點或第 2 觀點所記載的聚乳酸樹脂組成物。

作為第 4 觀點係關於前述成分 (c) 金屬氧化物為氧化鋅之第 1 觀點至第 3 觀點中任一項所記載的聚乳酸樹脂組成物。

作為第 5 觀點係關於前述成分 (b) 苯基膦酸化合物之金屬鹽為選自由鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、鎂鹽、鈣鹽、鋇鹽、錳鹽、鐵鹽、鈷鹽、銅鹽及鋅鹽所成群之至少一種金屬鹽之第 1 觀點至第 4 觀點中任一項所記載的聚乳酸樹脂組成物。

作為第 6 觀點係關於前述成分 (b) 苯基膦酸化合物之金屬鹽為鋅鹽的第 5 觀點所記載的聚乳酸樹脂組成物。

[發明之效果]

[0009] 所謂本發明為提供一種聚乳酸樹脂組成物，其為藉由作為水解抑制劑使用特定金屬氧化物，即使對於含有作為結晶核劑苯基膦酸化合物的金屬鹽的組成物，可成為抑制聚乳酸樹脂之水解性者，且分子量分布的變化所引起的物性不均較少而耐久性優良者。

[實施發明之形態]

[0010] 本發明之聚乳酸樹脂組成物係以含有 (a) 聚乳酸樹脂、(b) 苯基膦酸化合物之金屬鹽與 (c) 特定金屬氧化物為特徵。

以下對於本發明做更詳細說明。

[0011]

< (a) 聚乳酸樹脂 >

本發明之聚乳酸樹脂組成物所含之聚乳酸樹脂為含有聚乳酸之均聚物或共聚物。聚乳酸之共聚物的情況為，共聚物之配列樣式可為無規共聚物、交互共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物之任一種。

又，將聚乳酸之均聚物或共聚物作為主體，與其他樹脂之摻合聚合物亦可。所謂其他樹脂，可舉出後述聚乳酸以外的生物分解性樹脂、泛用之熱塑性樹脂、泛用之熱塑性工程塑質等。

作為聚乳酸並無特限定，例如可舉出使交酯進行開環聚合者，或使乳酸的 D 體、L 體、消旋體等直接聚縮合者，亦可舉出聚-L-乳酸 (PLLA)、聚-D-乳酸 (PDLA)、這些立體複合體等。聚乳酸之數平均分子量一般為 10,000 至 500,000 程度。又，可使用將聚乳酸樹脂利用熱、光、放射線等以交聯劑進行交聯者。

[0012] 作為上述摻合聚合物可使用之聚乳酸以外的生物分解性樹脂之例子，可舉出聚甘醇酸 (PGA)、聚 (3-羥基丁酸酯) (PHB)、聚 ((3-羥基丁酸酯) -co- (3-羥基戊酸酯)) (PHBV)、聚 ((3-羥基丁酸酯) -co- (3-羥基己酸酯)) (PHBH)、聚 ((3-羥基丁酸酯) -co- (4-羥基丁酸酯)) (P3/4HB) 等聚羥基烷羧酸 (PHA) 類；聚琥珀酸丁二醇酯 (PBS)、聚琥珀酸丁二醇酯/己二

酸、聚琥珀酸丁二醇酯/碳酸酯、聚己二酸丁二醇酯/對苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯琥珀酸酯、聚乙烯琥珀酸酯/己二酸等二醇與脂肪族二羧酸之聚縮合物；聚己內酯；聚乙烯醇；改性澱粉；乙酸纖維素；幾丁質、殼聚醣；木質素等。

[0013] 又作為上述摻合聚合物，可使用的泛用熱塑性樹脂的例子，可舉出聚乙烯（PE）、聚乙烯共聚物、聚丙烯（PP）、聚丙烯共聚物、聚丁烯（PB）、乙烯-乙酸乙烯基共聚物（EVA）、乙烯-丙烯酸乙基共聚物（EEA）、聚（4-甲基-1-戊烯）等聚烯烴樹脂；聚苯乙烯（PS）、高衝擊性聚苯乙烯（HIPS）、丙烯腈-苯乙烯共聚物（AS）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）等聚苯乙烯系樹脂；聚氯乙烯樹脂；聚胺基甲酸酯樹脂；酚樹脂；環氧樹脂；胺基樹脂；不飽和聚酯樹脂等。

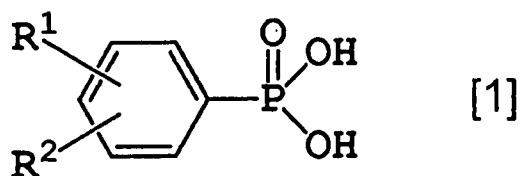
作為泛用之工程塑質的例子，可舉出聚醯胺樹脂；聚醯亞胺樹脂；聚碳酸酯樹脂；聚伸苯基醚樹脂；改性聚伸苯基醚樹脂；聚乙烯對苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚丁烯對苯二甲酸乙二醇酯（PBT）等聚酯樹脂；聚縮醛樹脂；聚砜樹脂；聚伸苯基硫化物樹脂等。

[0014]

< (b) 苯基膦酸化合物之金屬鹽 >

使用於本發明之聚乳酸樹脂組成物所含之苯基膦酸化合物的金屬鹽的苯基膦酸化合物為下述一般式〔1〕所示化合物。

[化2]



[0015] 對於上述式〔1〕所示苯基膦酸化合物，式中之 R^1 及 R^2 各獨立表示氫原子、碳原子數 1 至 10 的烷基或碳原子數 2 至 11 的烷氧基羰基。且，此所謂碳原子數 2 至 11 的烷氧基羰基表示烷氧基的碳原子數為 1 至 10 的烷氧基羰基。

[0016] 作為 R^1 及 R^2 中之前述碳原子數 1 至 10 的烷基，例如可舉出甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*tert*-丁基等。

又，作為前述碳原子數 2 至 11 的烷氧基羰基，例如可舉出甲氧基羰基、乙氧基羰基等。

[0017] 作為上述式〔1〕所示苯基膦酸化合物之具體例子，可舉出苯基膦酸、4-甲基苯基膦酸、4-乙基苯基膦酸、4-*n*-丙基苯基膦酸、4-異丙基苯基膦酸、4-*n*-丁基苯基膦酸、4-異丁基苯基膦酸、4-*tert*-丁基苯基膦酸、3,5-二（甲氧基羰基）苯基膦酸、3,5-二（乙氧基羰基）苯基膦酸、2,5-二（甲氧基羰基）苯基膦酸、2,5-二（乙氧基羰基）苯基膦酸等。

這些化合物可直接使用市售品。

[0018] 作為形成前述苯基膦酸化合物之金屬鹽的金屬，可使用 1 價、2 價及 3 價金屬。又，可混合 2 種以上

金屬後使用。

作為形成上述金屬鹽之金屬的具體例子，可舉出鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、鋇、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鋁、錫等。

由這些金屬所形成之金屬鹽中，亦以鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、鎂鹽、鈣鹽、鋇鹽、錳鹽、鐵鹽、鈷鹽、銅鹽、鋅鹽為佳。其中亦以可得到提高聚乳酸樹脂之結晶化速度，耐熱性、成形加工性優良的聚乳酸樹脂組成物來看，特別以鋅鹽為最佳。

[0019] 前述苯基膦酸化合物金屬鹽之製造方法並無特別限定，一般為藉由將苯基膦酸化合物與前述金屬之氯化物、硫酸鹽或硝酸鹽與氫氧化鈉等之鹼在水中混合後使其反應，析出苯基膦酸化合物之金屬鹽，經過濾、乾燥後可得到結晶性粉末。又，可將苯基膦酸化合物與前述金屬之氧化物、氫氧化物、碳酸鹽或有機酸鹽在水中或有機溶劑中使其混合反應後，將水或溶劑經過濾或餾去，並乾燥後可得。

所得之粉末形態一般為粒狀結晶、板狀結晶、棒狀結晶、針狀結晶等，且這些結晶亦可為經層合的形態。

這些化合物（結晶性粉末）若已被販賣時，可使用該販賣品。

於上述苯基膦酸化合物金屬鹽在形成時，苯基膦酸化合物與金屬之莫耳比並無特別限定，一般作為苯基膦酸化合物/金屬之莫耳比，以 $1/2 \sim 2/1$ 之範圍下使用為佳。於

苯基膦酸化合物金屬鹽中以未含有未形成鹽的自由苯基膦酸化合物或金屬者為佳。

[0020] 前述苯基膦酸化合物金屬鹽之平均粒子徑以 $10\mu\text{m}$ 以下者為佳，較佳為 $5\mu\text{m}$ 以下。其中，平均粒子徑 (μm) 為藉由依據 Mie 理論之雷射衍射·散射法進行測定所得之 50% 體積徑 (中值粒徑)。平均粒子徑越小，結晶化速度有越快傾向為佳。

欲使苯基膦酸化合物金屬鹽之平均粒子徑在 $10\mu\text{m}$ 以下，將上述方法所得之結晶性粉末在視必要下，可藉由均質混合器、亨舍爾混合機、羅地格混合機等具有剪切力之混合機，或球磨機、針盤磨、粉碎機、超微粉碎機、計數氣流粉碎等乾式粉碎機使其成微粉末。又，亦可使用水、可與水混合之有機溶劑、及這些混合溶液，以球磨機、珠磨機、砂磨機、碾磨機等濕式粉碎機使其成為微粉末。

[0021] 式〔1〕所示苯基膦酸化合物之金屬鹽的添加量對於聚乳酸樹脂 100 質量份而言，以 $0.01\sim 10$ 質量份為佳，較佳為 $0.1\sim 5$ 質量份，更佳為 $0.5\sim 2$ 質量份。添加量若在 0.01 質量份以上時，可得到充分結晶化速度。又，即使超過 10 質量份，亦不表示可進一步加速結晶化速度，故在 10 質量份以下使用時於經濟層面上為有利。

[0022]

< (c) 金屬氧化物 >

本發明之聚乳酸樹脂組成物中，進一步含有選自由氧化鋅及氧化銅所成群之至少一種金屬氧化物。其中作為金

屬氧化物亦以含有氧化鋅者為佳。本發明中之（c）金屬氧化物可扮演抑制聚乳酸樹脂組成物之水解的角色（水解抑制劑）。

對於本發明之聚乳酸樹脂組成物，作為（c）成分必須添加氧化鋅及/或氧化銅，若添加其他金屬氧化物（例如氧化鈣）時，不僅無法得到期待的水解抑制效果，又因添加步驟而有促進水解的情況產生。

[0023] 前述金屬氧化物之添加量對於聚乳酸樹脂 100 質量份而言，以 0.01~10 質量份為佳，較佳為 0.01~1 質量份，更佳為 0.1~1 質量份、最佳為 0.3~0.9 質量份。使添加量在 0.01 質量份以上時，可得到充分的耐水解性，又若在 10 質量份以下，特別在 1 質量份以下時，可進一步抑制熔融混練時造成之水解的初期分子量及機械強度之降低。

[0024]

<（d）末端封止劑>

於本發明之聚乳酸樹脂組成物中可進一步含有（d）末端封止劑。藉由添加末端封止劑，可期待進一步提高聚乳酸樹脂之耐水解性。

作為本發明所使用之（d）末端封止劑，可使用選自由碳二亞胺化合物、環氧化合物、異氰酸酯化合物及噁唑啉化合物所成群之至少一種化合物，亦可併用複數種這些化合物。

[0025]

<<碳二亞胺化合物>>

碳二亞胺化合物為於分子中具有 1 個以上之碳二亞胺基的化合物，亦含有包含 2 個以上之聚碳二亞胺化合物。

[0026] 作為單碳二亞胺化合物，例如可舉出 N,N'-二異丙基碳二亞胺、N,N'-二-tert-丁基碳二亞胺、N-(3-(二甲基胺基)丙基)-N'-乙基碳二亞胺、N,N'-二環己基碳二亞胺等脂肪族單碳二亞胺；N,N'-二苯基碳二亞胺、N,N'-二-p-甲苯碳二亞胺、N,N'-雙(二甲基苯基)碳二亞胺、N,N'-雙(甲氧基苯基)碳二亞胺、N,N'-雙(硝基苯基)碳二亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)碳二亞胺、N,N'-雙(三苯基矽基)碳二亞胺等芳香族單碳二亞胺等。

作為上述單碳二亞胺化合物，可使用市售品的 Stabaxol (註冊商標) I [Rhein Chemie 公司製] 等。

[0027] 作為聚碳二亞胺化合物，例如可舉出聚(4,4'-二環己基甲烷碳二亞胺)等脂肪族聚碳二亞胺；聚(p-伸苯基碳二亞胺)、聚(m-伸苯基碳二亞胺)、聚(甲基伸苯基碳二亞胺)、聚(二異丙基伸苯基碳二亞胺)、聚(甲基二異丙基伸苯基碳二亞胺)、聚(1,3,5-三異丙基伸苯基碳二亞胺)、聚(1,3,5-三異丙基伸苯基-co-1,5-二異丙基伸苯基碳二亞胺)、聚(4,4'-二苯基甲烷碳二亞胺)等芳香族聚碳二亞胺等。

作為上述脂肪族聚碳二亞胺，可使用市售品之 Carbodilite (註冊商標) LA-1 [日清紡化學(股)製]

等。

又，作為上述芳香族聚碳二亞胺，可使用市售品之 Stabaxol (註冊商標) P [Rhein Chemie 公司製、聚 (1,3,5-三異丙基伸苯基碳二亞胺)] 等。

[0028]

<<環氧化合物>>

作為前述環氧化合物，可使用脂環式環氧化合物、縮水甘油基酯化合物、縮水甘油基胺化合物、縮水甘油基醯亞胺化合物等。

[0029] 作為前述脂環式環氧化合物，例如可舉出 3,4-環氧基環己基甲基 = 3,4-環氧基環己基羧酸酯、雙 (3,4-環氧基環己基甲基) 己二酸、乙烯基環己烯二環氧化合物、N-甲基-4,5-環氧基環己烷-1,2-二羧酸醯亞胺、N-乙基-4,5-環氧基環己烷-1,2-二羧酸醯亞胺、N-苯基-4,5-環氧基環己烷-1,2-二羧酸醯亞胺、N-萘-4,5-環氧基環己烷-1,2-二羧酸醯亞胺、N-甲苯-3-甲基-4,5-環氧基環己烷-1,2-二羧酸醯亞胺等。

[0030] 作為前述縮水甘油酯化合物，例如可舉出安息香酸縮水甘油酯、p-苯甲酸縮水甘油酯、環己烷羧酸縮水甘油酯、烷烴羧酸縮水甘油酯、月桂酸縮水甘油酯、棕櫚酸縮水甘油酯、硬脂酸縮水甘油酯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、油酸縮水甘油酯、亞油酸縮水甘油酯、亞麻酸縮水甘油酯、對苯二甲酸酯二縮水甘油酯、甲基對苯二甲酸酯二縮水甘油酯、異鄰苯二甲酸二縮

水甘油酯、鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、萘二羧酸二縮水甘油酯、聯安息香酸二縮水甘油酯、環己烷二羧酸二縮水甘油酯、四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、琥珀酸二縮水甘油酯、己二酸二縮水甘油酯、癸二酸二縮水甘油酯、十二烷二酸二縮水甘油酯、十八烷二羧酸二縮水甘油酯、偏苯三酸三縮水甘油酯、苯四酸四縮水甘油酯等。

其中亦以安息香酸縮水甘油酯、烷烴羧酸縮水甘油酯為佳。

[0031] 作為前述縮水甘油基胺化合物，例如可舉出雙（二縮水甘油基胺基）二苯基甲烷、N,N,N',N'-四縮水甘油基 m-苯二甲基二胺、N,N-二縮水甘油基苯胺、N,N-二縮水甘油基甲苯胺、N,N-二縮水甘油基-4-縮水甘油基氧基苯胺、N,N-二縮水甘油基-3-縮水甘油基氧基苯胺、N,N-二縮水甘油基三溴苯胺、三縮水甘油基氰脲酸酯、三縮水甘油基異氰脲酸酯雙（N,N-二縮水甘油基胺基甲基）環己烷等。

[0032] 作為前述縮水甘油基醯亞胺化合物，例如可舉出 N-縮水甘油基鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基-3-甲基鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基-4-甲基鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基-3,6-二甲基鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基-4,5-二甲基鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基-4-乙氧基鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基-4-氯鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基-4,5-二氯鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基-3,4,5,6-四溴鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基-4-n-丁基-

5-溴鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基琥珀酸醯亞胺、N-縮水甘油基- α -乙基琥珀酸醯亞胺、N-縮水甘油基- α -n-丙基琥珀酸醯亞胺、N-縮水甘油基- α,β -二甲基琥珀酸醯亞胺、N-縮水甘油基六氫鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基-1,2,3,6-四氫鄰苯二甲醯亞胺、N-縮水甘油基馬來醯亞胺等。

其中亦以 N-縮水甘油基鄰苯二甲醯亞胺為佳。

[0033] 又，作為其他環氧化合物，可使用環氧基化大豆油、環氧基化亞麻油、環氧基化鯨油等環氧基改性脂肪酸甘油酯、酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等。

上述環氧化合物可藉由公知方法而容易地製造，又可適用市售品。具體而言，作為上述環氧化合物，可使用市售品之 JONCRYL (註冊商標) ADR-4368CS [BASF 公司製]、Denacol (註冊商標) EX-731 [Nagase Chemtex (股) 製] 等。

[0034]

<<異氰酸酯化合物>>

作為前述異氰酸酯化合物，例如可舉出 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、m-伸苯基二異氰酸酯、p-伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-聯伸苯基二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-聯伸苯基二異氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-聯伸苯基二異氰酸

酯、1,5-萘二異氰酸酯、1,5-四氫萘二異氰酸酯、四伸甲基二異氰酸酯、1,6-六伸甲基二異氰酸酯、十二伸甲基二異氰酸酯、三甲基六伸甲基二異氰酸酯、1,3-伸環己基二異氰酸酯、1,4-伸環己基二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯、氫化苯二甲基二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯等。

上述異氰酸酯化合物可由公知方法容易地製造，又可適用市售品。

[0035]

<<噁唑啉化合物>>

又，作為前述噁唑啉化合物，例如可舉出 2-甲基-2-噁唑啉、2-乙基-2-噁唑啉、2-丙基-2-噁唑啉、2-丁基-2-噁唑啉、2-戊基-2-噁唑啉、2-己基-2-噁唑啉、2-庚基-2-噁唑啉、2-辛基-2-噁唑啉、2-壬基-2-噁唑啉、2-癸基-2-噁唑啉、2-環戊基-2-噁唑啉、2-環己基-2-噁唑啉、2-烯丙基-2-噁唑啉、2-甲基烯丙基-2-噁唑啉、2-丁烯基-2-噁唑啉、2-苯基-2-噁唑啉、2-o-乙基苯基-2-噁唑啉、2-o-丙基苯基-2-噁唑啉、2-o-苯基苯基-2-噁唑啉、2-m-乙基苯基-2-噁唑啉、2-m-丙基苯基-2-噁唑啉、2-p-苯基苯基-2-噁唑啉、2-甲氧基-2-噁唑啉、2-乙氧基-2-噁唑啉、2-丙氧基-2-噁唑啉、2-丁氧基-2-噁唑啉、2-戊氧基-2-噁唑啉、2-己氧基-2-噁唑啉、2-庚氧基-2-噁唑啉、2-辛氧基-2-噁唑啉

啉、2-壬氧基-2-噁唑啉、2-癸氧基-2-噁唑啉、2-環戊氧基-2-噁唑啉、2-環己氧基-2-噁唑啉、2-烯丙氧基-2-噁唑啉、2-甲基烯丙氧基-2-噁唑啉、2-丁烯氧基-2-噁唑啉、2-苯氧基-2-噁唑啉、2-甲酚-2-噁唑啉、2-o-乙基苯氧基-2-噁唑啉、2-o-丙基苯氧基-2-噁唑啉、2-o-苯基苯氧基-2-噁唑啉、2-m-乙基苯氧基-2-噁唑啉、2-m-丙基苯氧基-2-噁唑啉、2-p-苯基苯氧基-2-噁唑啉、2,2'-聯(2-噁唑啉)、2,2'-聯(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-聯(4,4-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-聯(4-乙基-2-噁唑啉)、2,2'-聯(4,4-二乙基-2-噁唑啉)、2,2'-聯(4-丙基-2-噁唑啉)、2,2'-聯(4-丁基-2-噁唑啉)、2,2'-聯(4-己基-2-噁唑啉)、2,2'-聯(4-苯基-2-噁唑啉)、2,2'-聯(4-環己基-2-噁唑啉)、2,2'-聯(4-苯甲基-2-噁唑啉)、2,2'-o-伸苯基雙(2-噁唑啉)、2,2'-m-伸苯基雙(2-噁唑啉)、2,2'-p-伸苯基雙(2-噁唑啉)、2,2'-m-伸苯基雙(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-p-伸苯基雙(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-m-伸苯基雙(4,4-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-p-伸苯基雙(4,4-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-伸乙基雙(2-噁唑啉)、2,2'-四伸甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-六伸甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-八伸甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-十伸甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-伸乙基雙(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-四伸乙基雙(4,4-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-9,9'-二苯氧基乙烷雙(2-噁唑啉)、2,2'-伸環己基雙(2-噁唑啉)、2,2'-二伸苯基雙(2-噁唑啉)等。

上述噁唑啉化合物可藉由公知方法容易地製造，又可適用市售品。

[0036] 使用前述末端封止劑時，該添加量對於聚乳酸樹脂 100 質量份而言為 0.1~10 質量份，較佳為 0.1~5 質量份，更佳為 0.2~1 質量份。添加末端封止劑 0.1 質量份以上時，可進一步提高耐水解性，又若在 10 質量份以下時，可抑制聚乳酸樹脂之分子量增大所引起的成形性惡化，或因分子量分布之變化引起的成形品之物性不均。

[0037]

〔聚乳酸樹脂組成物〕

本發明之聚乳酸樹脂組成物為含有 (a) 聚乳酸樹脂、(b) 苯基膦酸化合物之金屬鹽與 (c) 特定金屬氧化物，而可進一步含有 (d) 末端封止劑、以及不損害本發明之效果下可含有後述各種添加劑。

本發明之聚乳酸樹脂組成物的較佳例子如以下所示。

〔1〕：以 (a) 成分 100 質量份為準，含有 0.01 質量份~10 質量份的 (b) 成分、0.01~10 質量份的 (c) 成分之聚乳酸樹脂組成物。

〔2〕：以 (a) 成分 100 質量份為準，含有 0.01 質量份~10 質量份的 (b) 成分、0.01~1 質量份的 (c) 成分之聚乳酸樹脂組成物。

〔3〕：以 (a) 成分 100 質量份為準，含有 0.01 質量份~10 質量份的 (b) 成分、0.01~10 質量份的 (c) 成分，進一步含有 0.1~10 質量份 (d) 成分之聚乳酸樹

脂組成物。

[4]：以(a)成分 100 質量份為準，含有 0.01 質量份～10 質量份的(b)成分、0.01～1 質量份的(c)成分，進一步含有 0.1～10 質量份(d)成分之聚乳酸樹脂組成物。

[0038] 本發明之聚乳酸樹脂組成物的製造方法，即對(a)聚乳酸樹脂的添加(b)式〔1〕所示苯基膦酸化合物的金屬鹽、(c)金屬氧化物、進一步視所需添加(d)末端封止劑及後述各種添加劑的添加方法並無特別限定，可藉由公知方法進行。

例如，將上述成分(a)至(c)以及視所需的成分(d)及後述各種添加劑分別以各種混合器進行混合，使用單軸或二軸押出機等進行混練即可。混練一般為在 150～220℃ 程度之溫度下進行。又，生成含有高濃度之各成分的母料，將此添加於聚乳酸樹脂的方法亦可。又，在聚乳酸樹脂之聚合段階，可添加上述成分(b)、(c)以及視所需的成分(d)及各種添加劑。

[0039] 本發明之聚乳酸樹脂組成物可使用公知之無機填充劑。作為無機填充劑，例如可舉出玻璃纖維、碳纖維、滑石、雲母、二氧化矽、高嶺土、黏土、鈣矽石、玻璃珠、玻璃片、鈦酸鉀、碳酸鈣、硫酸鎂、氧化鈦等。這些無機填充劑之形狀可為纖維狀、粒狀、板狀、針狀、球狀、粉末的任一種。這些無機填充劑對於聚乳酸樹脂 100 質量份而言可在 300 質量份以內使用。

[0040] 本發明之聚乳酸樹脂組成物可使用公知難燃劑。作為難燃劑，例如可舉出溴系或氯系等鹵素系難燃劑；三氧化銻、五氧化銻等銻系難燃劑；氫氧化鋁、氫氧化鎂、聚矽氧系化合物等無機系難燃劑；紅磷、磷酸酯類、多聚磷酸銨、磷腈等磷系難燃劑；三聚氰胺、蜜白胺、蜜勒胺、[三聚二氰亞胺 (Mellon) ($C_6N_9H_3$)]、三聚氰胺氰脲酸酯、磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、多聚磷酸三聚氰胺、多聚磷酸三聚氰胺·蜜白胺·蜜勒胺複鹽、烷基膦酸三聚氰胺、苯基膦酸三聚氰胺、硫酸三聚氰胺、甲磺酸蜜白胺等三聚氰胺系難燃劑；PTFE 等氟樹脂等。這些難燃劑對於聚乳酸樹脂 100 質量份而言可在 200 質量份以內使用。

[0041] 又，除上述成分以外，亦可併用熱安定劑、光安定劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、衝擊改良劑、帶電防止劑、顏料、著色劑、離型劑、滑劑、可塑劑、相溶化劑、發泡劑、香料、抗菌抗霉劑、矽烷系、鈦系、鋁系等各種偶合劑、及他各種填充劑、其他結晶核劑等，在一般製造合成樹脂時，亦可併用一般使用的各種添加劑。

[0042] 成形本發明之聚乳酸組成物時，可藉由適用一般射出成形、吹塑成形、真空成形、壓縮成形等慣用成形法，容易地製造各種成形品。

【實施方式】

〔實施例〕

[0043] 以下舉出實施例進一步具體記載本發明，但本發明並未限定於以下敘述。

且，實施例中試料之調製及物性分析所使用的裝置及條件如以下所示。

(1) 熔融混練

裝置：(股) 東洋精機製作所製 Laboplastomill
Micro KF6V

(2) 熱壓

裝置：Tester 產業(股)製 SA-302 桌上型 Test
Press

(3) 水解加速試驗

裝置：ESPEC(股)製 Light specs 恆溫恆濕器 LH-
113

(4) 凝膠浸透層析法(GPC)

裝置：Tosoh(股)製 HPLC-8220 GPC

管柱：昭和電工(股)製 Shodex(註冊商標) GPC
KF-804L + KF-805L

管柱溫度：40℃

溶劑：四氫呋喃

檢測器：RI

(5) 差示掃描熱量測定(DSC)

裝置：(股) Perkin Elmer Japan 製 Diamond DSC

測定環境：氮環境下

[0044] 又，簡稱如以下所示意思。



APP：多聚磷酸銨系難燃劑〔Clariant 公司製 Exolit
(註冊商標) AP422〕

FP：磷腈系難燃劑〔(股) 伏見製藥所製 Raboru
(註冊商標) FP-110〕

THF：四氫呋喃

[0045]

〔實施例 1 至 3〕

對於聚乳酸樹脂〔NatureWorks LLC 製 Ingeo
Biopolymer 3001D〕100 質量份，加入作為結晶核劑之苯
基膦酸鋅〔日產化學工業(股)製 Ekopuro Mort(註冊
商標)〕1 質量份、及作為水解抑制劑之表 1 所記載的金
屬氧化物，在 200℃、150rpm 下進行 3 分鐘熔融混練後得
到聚乳酸樹脂組成物。

將該樹脂組成物由中央部切出直徑 100mm 程度之圓
形的 180mm×120mm×150μm 厚度之聚醯亞胺薄膜作為間隔
物，以 180mm×120mm×2mm 厚度的黃銅板 2 片夾住，以
200℃、25kgf/cm² 進行 1 分鐘熱壓。熱壓後馬上將成為薄
膜狀之樹脂組成物自黃銅板之間取出，以 2 片室溫(約
25℃)程度的其他黃銅板(與上述黃銅板相同尺寸)夾住
並急速冷卻。將該薄膜以 110℃ 進行 10 分鐘退火處理，
得到結晶狀態之聚乳酸樹脂薄膜狀成形體。

[0046] 其次，將所得之薄膜狀成形體切出 20mm×
10mm 之矩形。將該薄膜狀成形體在溫度 60℃、相對濕度
90%之環境下進行 20 天濕熱處理，進行水解加速試驗。

於加速試驗前後將各試驗片的一部分溶解於氯仿中，並以 THF 稀釋後，藉由 GPC 測定以聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 M_w 。又使用所測定之加速試驗前後的重量平均分子量 M_w 之值，算出 M_w 維持率 $\{ = \{ [\text{加速試驗後之重量平均分子量 } M_w] / [\text{加速試驗前之重量平均分子量 } M_w] \} \times 100 : \%$ 。結果合併於表 1。

又，自上述薄膜狀成形體切出約 5mg，使用 DSC 以下程序測定半結晶化時間 ($t_{1/2}$) 及結晶化溫度 (T_c)，評估其結晶化動態。

半結晶化時間 ($t_{1/2}$) 為將切出的試料以 100°C/分鐘升溫至 200°C，在 200°C 保持 1 分鐘後，以 100°C/分鐘，冷卻至 110°C，將直接保持在 110°C 時的自到達 110°C 後之來自聚乳酸的結晶化之發熱 (結晶化焓值 ΔH_c) 達到吸收峰之時間作為半結晶化時間 ($t_{1/2}$) 而測定出。 $t_{1/2}$ 的值越小，表示在同一條件下的結晶化速度越快。結果合併如表 1 所示。

結晶化溫度 (T_c) 為將切出之試料以 100°C/分鐘升溫至 200°C，在 200°C 保持 1 分鐘後，以 10°C/分鐘進行冷卻時進行觀察，使用藉由結晶化之發熱吸收峰的溫度 (T_c) 進行評估。顯示 T_c 值越高，結晶化速度越快。結果合併如表 1 所示。

[0047]

[實施例 4]

進一步作為末端封止劑添加聚碳二亞胺〔日清紡化學

(股)製 Carbodilite (註冊商標) LA-1] 0.5 質量份以外，進行與實施例 1 相同的操作與評估。結果合併如表 1 所示。

[0048]

[實施例 5、6]

進一步以表 1 所記載的量添加表 1 所記載的難燃劑以外，進行與實施例 1 相同的操作與評估。結果合併如表 1 所示。

[0049]

[比較例 1]

未添加水解抑制劑以外，進行與實施例 1 相同的操作與評估。結果合併如表 1 所示。

[0050]

[比較例 2]

將水解抑制劑變更為表 1 所記載的金屬氧化物以外，進行與實施例 1 相同的操作與評估。結果合併如表 1 所示。

[0051]

[比較例 3]

未添加水解抑制劑，作為末端封止劑添加聚碳二亞胺〔日清紡化學(股)製 Carbodilite (註冊商標) LA-1〕0.5 質量份以外，進行與實施例 1 相同的操作與評估。結果合併如表 1 所示。

[0052]

[比較例 4, 5]

未添加水解抑制劑，將表 1 所記載的難燃劑以表 1 所記載的量進行添加以外，進行與實施例 1 相同的操作與評估。結果合併如表 1 所示。

[0053]

[表 1]

表 1

	金屬氧化物		末端 封止劑 [質量份]	難燃劑		Mw [$\times 10^3$]		Mw 維持率 [%]	t _{1/2} [分]	Tc [°C]
	種類	添加量 [質量份]		種類	添加量 [質量份]	初期	20 天後			
實施例 1	ZnO	0.5	-	-	-	166	47	28	0.40	125.8
實施例 2	ZnO	0.7	-	-	-	145	30	21	0.28	126.8
實施例 3	CuO	0.5	-	-	-	120	20	17	0.37	125.7
實施例 4	ZnO	0.5	0.5	-	-	187	107	57	0.47	123.8
實施例 5	ZnO	0.5	-	FP	10	139	32	23	0.33	123.1
實施例 6	ZnO	0.5	-	APP	20	114	21	18	0.42	126.2
比較例 1	-	-	-	-	-	171	18	11	0.40	125.5
比較例 2	CaO	0.5	-	-	-	118	10	8	0.32	126.2
比較例 3	-	-	0.5	-	-	193	32	17	0.47	123.8
比較例 4	-	-	-	FP	10	140	18	13	0.38	121.9
比較例 5	-	-	-	APP	20	91	15	16	0.74	123.1

[0054] 如表 1 所示，對於實施例 1 至實施例 6 之聚乳酸樹脂組成物，即使在濕熱處理 20 天後，亦顯示 17% 以上的 Mw 維持率，得到與無添加金屬氧化物而僅添加末端封止劑之比較例 3 的聚乳酸樹脂組成物之同等以上的耐水解性之結果。又，由實施例 4 與比較例 3 之對比來看，藉由併用末端封止劑與金屬氧化物（特別為氧化鋅）時，

無增加末端封止劑之使用量，亦可達到高 Mw 維持率之點被確認。此可致為臭氣或高成本的要因之末端封止劑的使用量之減低。

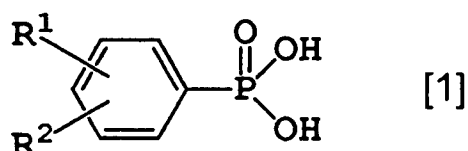
又未添加金屬氧化物之比較例 1、未添加金屬氧化物而添加難燃劑之比較例 4 及比較例 5 中，皆顯示耐水解性劣化的結果。又，對於添加氧化鈣之比較例 2，比未添加金屬氧化物之比較例 1 得到更劣化的耐水解性，得到促進水解之結果。

如上述所示，含有作為結晶核劑之苯基膦酸化合物的金屬鹽之聚乳酸樹脂組成物，其為藉由添加選自氧化鋅及氧化銅的金屬氧化物，可製成有效地抑制聚乳酸樹脂之水解，而可維持分子量，且物性變化較少的耐久性優良的樹脂組成物。

申請專利範圍

1. 一種聚乳酸樹脂組成物，其特徵為含有
 - (a) 聚乳酸樹脂 100 質量份、
 - (b) 式〔1〕所示苯基膦酸化合物的金屬鹽 0.01~10 質量份、及
 - (c) 選自由氧化鋅及氧化銅所成群之至少一種金屬氧化物 0.01~10 質量份；

[化1]



(式中， R^1 及 R^2 為各獨立表示氫原子、碳原子數 1 至 10 的烷基、或碳原子數 2 至 11 的烷氧基羰基)。

2. 如請求項 1 之聚乳酸樹脂組成物，其中前述成分 (c) 金屬氧化物之含有量為 0.01~1 質量份。
3. 如請求項 1 或請求項 2 之聚乳酸樹脂組成物，其中進一步含有 (d) 選自由碳二亞胺化合物、環氧化合物、異氰酸酯化合物及噁唑啉化合物所成群的至少一種末端封止劑 0.1~10 質量份。
4. 如請求項 1~3 中任一項之聚乳酸樹脂組成物，其中前述成分 (c) 金屬氧化物為氧化鋅。
5. 如請求項 1~4 中任一項之聚乳酸樹脂組成物，其中前述成分 (b) 苯基膦酸化合物的金屬鹽為選自由鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、鎂鹽、鈣鹽、鋇鹽、錳鹽、鐵鹽、鈷鹽、銅鹽及鋅鹽所成群之至少一種金屬鹽。

6. 如請求項 5 之聚乳酸樹脂組成物，其中前述成分
(b) 苯基磷酸化合物的金屬鹽為鋅鹽。