



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102167892 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201010287121. 0

4 段至第 15 页倒数第 3 段 .

(22) 申请日 2010. 09. 16

US 5281643 A, 1994. 01. 25, 说明书第 2 栏第
3 段至第 4 样末段 .

(30) 优先权数据

2010-041079 2010. 02. 25 JP

审查员 岳瑞娟

(73) 专利权人 富士施乐株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 八百健二 生野雅也 大越雅之

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006. 01)

C08K 5/19 (2006. 01)

C08K 3/32 (2006. 01)

C08K 5/29 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1653137 A, 2005. 08. 10, 说明书第 3 页第
4 段至第 15 页倒数第 3 段 .

US 5281643 A, 1994. 01. 25, 说明书第 2 样第
3 段至第 4 样末段 .

CN 1653137 A, 2005. 08. 10, 说明书第 3 页第

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

聚乳酸系树脂组合物和聚乳酸系树脂模制品

(57) 摘要

本发明涉及聚乳酸系树脂组合物和聚乳酸系
树脂模制品。一种聚乳酸系树脂组合物，包含：
(A) 聚乳酸系树脂；(B) 阻燃化合物；以及 (C) 有
机酸铵化合物。

1. 一种聚乳酸系树脂组合物, 包含 :

- (A) 聚乳酸系树脂 ;
- (B) 阻燃化合物 ; 以及
- (C) 有机酸铵化合物 ,

其中作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物是羟基羧酸铵化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸系树脂组合物, 其中 5 重量份至 40 重量份的作为组分 (B) 的所述阻燃化合物被添加到 100 重量份的作为组分 (A) 的所述聚乳酸系树脂中。

3. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸系树脂组合物, 其中 0.5 重量份至 50 重量份的作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物被添加到 100 重量份的作为组分 (A) 的所述聚乳酸系树脂中。

4. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸系树脂组合物, 其中作为组分 (B) 的所述阻燃化合物是磷系阻燃化合物。

5. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸系树脂组合物, 其中作为组分 (B) 的所述阻燃化合物包括选自聚磷酸铵、聚磷酸铝、聚磷酸三聚氰胺和芳香族缩合磷酸酯中的一种化合物。

6. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸系树脂组合物, 其中作为组分 (B) 的所述阻燃化合物是聚磷酸铵。

7. 根据权利要求 1 所述的聚乳酸系树脂组合物, 其中作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物是乳酸铵。

8. 一种聚乳酸系树脂模制品, 包含 :

- (A) 聚乳酸系树脂 ;
- (B) 阻燃化合物 ; 以及
- (C) 有机酸铵化合物 ,

其中作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物是羟基羧酸铵化合物。

9. 根据权利要求 8 所述的聚乳酸系树脂模制品, 其中 5 重量份至 40 重量份的作为组分 (B) 的所述阻燃化合物被添加到 100 重量份的作为组分 (A) 的所述聚乳酸系树脂中。

10. 根据权利要求 8 所述的聚乳酸系树脂模制品, 其中 0.5 重量份至 50 重量份的作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物被添加到 100 重量份的作为组分 (A) 的所述聚乳酸系树脂中。

11. 根据权利要求 8 所述的聚乳酸系树脂模制品, 其中作为组分 (B) 的所述阻燃化合物是磷系阻燃化合物。

12. 根据权利要求 8 所述的聚乳酸系树脂模制品, 其中作为组分 (B) 的所述阻燃化合物包括选自聚磷酸铵、聚磷酸铝、聚磷酸三聚氰胺和芳香族缩合磷酸酯中的一种化合物。

13. 根据权利要求 8 所述的聚乳酸系树脂模制品, 其中作为组分 (B) 的所述阻燃化合物是聚磷酸铵。

14. 根据权利要求 8 所述的聚乳酸系树脂模制品, 其中作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物是乳酸铵。

聚乳酸系树脂组合物和聚乳酸系树脂模制品

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乳酸系树脂组合物、以及聚乳酸系树脂模制品。

背景技术

[0002] 近年来,从环保角度考虑,人们已经考虑将由生物质树脂制成的树脂模制品应用于多种用途。在这些用途中,电子产品壳体等领域特别需要树脂模制品具备阻燃性。例如,日本专利申请公开 No. 2004-027079 描述了一种由生物质树脂制成的阻燃性生物质树脂组合物,其包含选自尿素、磷酸铵、聚磷酸铵和胍类化合物中的至少一种化合物。

发明内容

[0003] 本发明的一个目的是在不添加大量阻燃添加剂的情况下改善聚乳酸系树脂模制品的阻燃性质。

[0004] 根据本发明的第一方面,提供一种聚乳酸系树脂组合物,其包含:(A) 聚乳酸系树脂;(B) 阻燃化合物;以及(C) 有机酸铵化合物。

[0005] 根据本发明的第二方面,在第一方面所述的聚乳酸系树脂组合物中,约 5 重量份至约 40 重量份的作为组分(B) 的所述阻燃化合物被添加到约 100 重量份的作为组分(A) 的所述聚乳酸系树脂中。

[0006] 根据本发明的第三方面,在第一方面所述的聚乳酸系树脂组合物中,约 0.5 重量份至约 50 重量份的作为组分(C) 的所述有机酸铵化合物被添加到约 100 重量份的作为组分(A) 的所述聚乳酸系树脂中。

[0007] 根据本发明的第四方面,在第一方面所述的聚乳酸系树脂组合物中,作为组分(B) 的所述阻燃化合物是磷系阻燃化合物。

[0008] 根据本发明的第五方面,在第一方面所述的聚乳酸系树脂组合物中,作为组分(B) 的所述阻燃化合物包括选自聚磷酸铵、聚磷酸铝、聚磷酸三聚氰胺和芳香族缩合磷酸酯中的一种化合物。

[0009] 根据本发明的第六方面,在第一方面所述的聚乳酸系树脂组合物中,作为组分(B) 的所述阻燃化合物是聚磷酸铵。

[0010] 根据本发明的第七方面,在第一方面所述的聚乳酸系树脂组合物中,作为组分(C) 的所述有机酸铵化合物包括选自羟基羧酸铵化合物、脂肪族羧酸铵化合物和芳香族羧酸铵化合物中的一种化合物。

[0011] 根据本发明的第八方面,在第一方面所述的聚乳酸系树脂组合物中,作为组分(C) 的所述有机酸铵化合物是羟基羧酸铵化合物。

[0012] 根据本发明的第九方面,在第一方面所述的聚乳酸系树脂组合物中,作为组分(C) 的所述有机酸铵化合物是乳酸铵。

[0013] 根据本发明的第十方面,提供一种聚乳酸系树脂模制品,其包含:(A) 聚乳酸系树脂;(B) 阻燃化合物;以及(C) 有机酸铵化合物。

[0014] 根据本发明的第十一方面,在第十方面所述的聚乳酸系树脂模制品中,约 5 重量份至约 40 重量份的作为组分 (B) 的所述阻燃化合物被添加到约 100 重量份的作为组分 (A) 的所述聚乳酸系树脂中。

[0015] 根据本发明的第十二方面,在第十方面所述的聚乳酸系树脂模制品中,约 0.5 重量份至约 50 重量份的作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物被添加到约 100 重量份的作为组分 (A) 的所述聚乳酸系树脂中。

[0016] 根据本发明的第十三方面,在第十方面所述的聚乳酸系树脂模制品中,作为组分 (B) 的所述阻燃化合物是磷系阻燃化合物。

[0017] 根据本发明的第十四方面,在第十方面所述的聚乳酸系树脂模制品中,作为组分 (B) 的所述阻燃化合物包括选自聚磷酸铵、聚磷酸铝、聚磷酸三聚氰胺和芳香族缩合磷酸酯中的一种化合物。

[0018] 根据本发明的第十五方面,在第十方面所述的聚乳酸系树脂模制品中,作为组分 (B) 的所述阻燃化合物是聚磷酸铵。

[0019] 根据本发明的第十六方面,在第十方面所述的聚乳酸系树脂模制品中,作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物包括选自羟基羧酸铵化合物、脂肪族羧酸铵化合物和芳香族羧酸铵化合物中的一种化合物。

[0020] 根据本发明的第十七方面,在第十方面所述的聚乳酸系树脂模制品中,作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物是羟基羧酸铵化合物。

[0021] 根据本发明的第十八方面,在第十方面所述的聚乳酸系树脂模制品中,作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物是乳酸铵。

[0022] 根据本发明的第一方面,与没有添加有机酸铵化合物时的情况相比,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能在不添加大量阻燃添加剂的情况下就得到提高。

[0023] 根据本发明的第二方面,与没有约 5 重量份至约 40 重量份的作为组分 (B) 的所述阻燃化合物被添加到约 100 重量份的作为组分 (A) 的所述聚乳酸系树脂中的情况相比,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能进一步得到提高。

[0024] 根据本发明的第三方面,与没有约 0.5 重量份至约 50 重量份的作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物被添加到约 100 重量份的作为组分 (A) 的所述聚乳酸系树脂中的情况相比,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能进一步得到提高。

[0025] 根据本发明的第四方面,与不添加有机酸铵化合物时的情况相比,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能在不添加大量阻燃添加剂的情况下就得到提高。

[0026] 根据本发明的第五方面,与不添加有机酸铵化合物时的情况相比,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能在不添加大量阻燃添加剂的情况下就得到提高。

[0027] 根据本发明的第六方面,与不添加有机酸铵化合物时的情况相比,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能在不添加大量阻燃添加剂的情况下就得到提高。

[0028] 根据本发明的第七方面,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能确实地得到提高。

[0029] 根据本发明的第八方面,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能确实地得到提高。

[0030] 根据本发明的第九方面,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能确实地得到提高。

[0031] 根据本发明的第十方面,与不添加有机酸铵化合物时的情况相比,采用大约相同添加量的阻燃化合物就能够提高阻燃性能。

[0032] 根据本发明的第十一方面,与没有约 5 重量份至约 40 重量份的作为组分 (B) 的所述阻燃化合物被添加到约 100 重量份的作为组分 (A) 的所述聚乳酸系树脂中的情况相比,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能进一步得到提高。

[0033] 根据本发明的第十二方面,与没有约 0.5 重量份至约 50 重量份的作为组分 (C) 的所述有机酸铵化合物被添加到约 100 重量份的作为组分 (A) 的所述聚乳酸系树脂中的情况相比,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能进一步得到提高。

[0034] 根据本发明的第十三方面,与不添加有机酸铵化合物时的情况相比,采用大约相同添加量的阻燃化合物就能够提高阻燃性能。

[0035] 根据本发明的第十四方面,与不添加有机酸铵化合物时的情况相比,采用大约相同添加量的阻燃化合物就能够提高阻燃性能。

[0036] 根据本发明的第十五方面,与不添加有机酸铵化合物时的情况相比,采用大约相同添加量的阻燃化合物就能够提高阻燃性能。

[0037] 根据本发明的第十六方面,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能确实地得到提高。

[0038] 根据本发明的第十七方面,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能确实地得到提高。

[0039] 根据本发明的第十八方面,聚乳酸系树脂模制品的阻燃性能确实地得到提高。

[0040] 发明详述

[0041] 下面将详细地描述本发明的示例性实施方案。应注意的是,本发明并不局限于下述的示例性实施方案,并且可以在本发明的范围之内对其进行各种修改。

[0042] <聚乳酸系树脂组合物>

[0043] (A) 聚乳酸系树脂

[0044] 本示例性实施方案中使用的作为组分 (A) 的聚乳酸系树脂的例子包括:聚乳酸;乳酸与其他脂肪族酯的共聚物;以及聚乳酸与其他脂肪族聚酯的共混物和合金。当所述聚乳酸系树脂为共聚物、共混物或合金时,包含在聚乳酸系树脂中的乳酸的量为 50 重量% 或更多,优选为 60 重量% 或更多,更优选为 70 重量% 或更多。

[0045] 在这些树脂中,优选的是聚乳酸、以及乳酸与其他脂肪族酯的共聚物,更优选聚乳酸。对聚乳酸并不特别限定,只要其是包括乳酸重复单元的聚合物即可,并且可采用公知的聚乳酸。此外,聚乳酸的乳酸成分可以包括 L- 乳酸或 D- 乳酸或这二者。从挠性的角度考虑,优选的是,在聚乳酸的乳酸成分中,L- 乳酸的含量为 80 质量% 或更多,或者 D- 乳酸的含量为 80 质量% 或更多。另外,所述聚乳酸可以包括除乳酸之外的其他共聚物成分,只要不损害本发明的效果即可。其他共聚物成分的例子包括:羟基丁酸、羟基戊酸和柠檬酸。

[0046] 聚乳酸、以及乳酸与其他脂肪族酯的共聚物的制备方法可为公知的制备方法中的任意一种,并不特别限定。可以采用以下方法,例如:(1)以乳酸、或者乳酸与脂肪族羟基羧酸的混合物作为原料,直接进行脱水缩聚的方法(例如 USP 5,310,865);(2)将乳酸的环二聚物(丙交酯)进行熔融聚合的开环聚合方法(例如 USP 2,758,987);(3)将乳酸或脂肪族羟基羧酸的环二聚物(例如,丙交酯和乙交酯)和 ε- 己内酯在催化剂存在下进行熔融聚合的开环聚合方法(例如 USP 4,057,537);(4)将乳酸、脂肪族二元醇和脂肪族二元酸的混合物直接进行脱水缩聚的方法(例如 USP 5,428,126);(5)将聚乳酸、与脂肪族二元醇和脂肪族二元酸的聚合物在有机溶剂存在下进行缩合的方法(例如 EP 0712880/A2);以及(6)在将乳酸在催化剂存在下进行脱水缩聚以制备聚酯聚合物时,在至少一部分工艺中进行固

相聚合的方法。

[0047] 如需要的话,本示例性实施方案中使用的聚乳酸系树脂可为聚乳酸与脂肪族聚酯的共混物或合金。脂肪族聚酯的例子包括由以下各种组合可获得的聚合物:不包括乳酸在内的脂肪族羟基羧酸;脂肪族二元醇;以及脂肪族二元酸。对脂肪族聚酯的制备方法并不特别限定,例如可以采用与制备聚乳酸、以及乳酸与脂肪族酯共聚物时的方法相似的方法。

[0048] 除了乳酸之外的脂肪族羟基羧酸的具体例子包括:羟基乙酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、3-羟基戊酸、4-羟基戊酸、6-羟基己酸等。此外,其例子还包括:羟基乙酸的二聚体,例如乙交酯;脂肪族羟基羧酸的环酯,例如 ϵ -己内酯,其为6-羟基己酸的环酯。这些化合物可以单独使用或者以两种或多种的组合使用。

[0049] 脂肪族二元醇的例子包括:乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、聚丁二醇、1,4-环己烷二甲醇等。这些醇可以单独使用或者以两种或多种的组合使用。

[0050] 脂肪族二元酸的具体例子包括:琥珀酸、草酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸等。这些酸可以单独使用或者以两种或多种的组合使用。

[0051] 本示例性实施方案中使用的聚乳酸系树脂的平均分子量以重均分子量计通常为大于或等于10,000,优选大于或等于20,000,并且小于或等于200,000,优选小于或等于150,000。当聚乳酸系树脂的平均分子量过小时,往往不能充分地形成交联网络。另一方面,当聚乳酸系树脂的平均分子量过大时,交联反应性倾向于降低。

[0052] 在本示例性实施方案中,可以使用含有结晶促进剂的聚乳酸系树脂。结晶促进剂的例子包括:无机填料,例如滑石和玻璃纤维;云母;均苯三甲酸三环己酰胺;均苯三甲酸三(2-甲基环己酰胺);均苯三甲酸三(2,3-二甲基环己酰胺)等。相对于100重量份的聚乳酸系树脂,结晶促进剂的添加量通常在0.1重量份至30重量份的范围内。

[0053] (B) 阻燃化合物

[0054] 本示例性实施方案中用作组分(B)的阻燃化合物可为公知的添加剂,并不特别限定。阻燃化合物的例子包括:磷系阻燃化合物、硼酸系阻燃化合物、无机阻燃化合物、氮系阻燃化合物、卤素系阻燃化合物、有机阻燃化合物和胶体阻燃化合物等。这些阻燃化合物可以单独使用或以两种或多种的组合使用。

[0055] 磷系阻燃化合物的例子包括:磷酸铵、聚磷酸铵、聚磷酸铝、聚磷酸三聚氰胺、吡咯啉酸三聚氰胺、红磷、磷酸酯类、三(氯乙基)磷酸酯、三(单氯丙基)磷酸酯、三(二氯丙基)磷酸酯、三烯丙基磷酸酯、三(3-羟丙基)磷酸酯、三(三溴苯基)磷酸酯、三- β -氯丙基磷酸酯、三(二溴苯基)磷酸酯、三(三溴新戊基)磷酸酯、四(2-氯乙基)亚乙基二磷酸酯、磷酸二甲基甲酯、三(2-氯乙基)正磷酸酯类、芳香族缩合磷酸酯类、含卤素缩合有机磷酸酯类、亚乙基-双-三(2-氯乙基)溴化𬭸、酸式磷酸 β -氯乙酯、丁基焦磷酸酯、酸式磷酸丁酯、酸式磷酸丁氧基乙酯、酸式磷酸2-乙基己酯、三聚氰胺磷酸盐、含卤素膦酸酯类、以及苯基磷酸酯类等。

[0056] 硼酸系阻燃化合物的例子包括含硼酸的化合物,例如硼酸锌水合物、偏硼酸钡、以及硼砂等。

[0057] 无机阻燃化合物的例子包括:金属硫酸盐化合物,如硫酸锌、硫酸氢钾、硫酸铝、硫

酸锑、硫酸酯类、硫酸钾、硫酸钴、硫酸氢钠、硫酸铁、硫酸铜、硫酸钠、硫酸镍、硫酸钡和硫酸镁；铵系阻燃化合物，如硫酸铵；氧化铁阻燃催化剂，如二茂铁；金属硝酸盐化合物，如硝酸铜；含钛化合物，如氧化钛；胍类化合物，如氨基磺酸胍；碳酸盐化合物，如碳酸钾；金属氢氧化物，如氢氧化铝和氢氧化镁；锆系化合物；钼系化合物；锡系化合物；蒙脱石等。

[0058] 氮系阻燃化合物的例子包括含有三嗪环的氰脲酸酯化合物等。

[0059] 卤素系阻燃化合物的例子包括：氯化石蜡、全氯环十五烷、六溴苯、十溴二苯醚、双（三溴苯氧基）乙烷、亚乙基双-二溴降莰烷二甲酰亚胺、亚乙基双-四溴邻苯二甲酰亚胺、二溴乙基-二溴环己烷、二溴新戊二醇、2,4,6-三溴苯酚、三溴苯基烯丙基醚、四溴-双酚A衍生物、四溴-双酚S衍生物、十四溴-二苯氧基苯、三-(2,3-二溴丙基)-异氰脲酸酯、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基乙氧基-3,5-二溴苯基)丙烷、聚(五溴苄基丙烯酸酯)、三溴苯乙烯、三溴苯基马来酰亚胺、三溴新戊醇、四溴二季戊四醇、五溴苄基丙烯酸酯、五溴苯酚、五溴甲苯、五溴二苯醚、六溴环十二烷、六溴二苯醚、八溴苯酚醚、八二溴二苯醚、八溴二苯醚、氢氧化镁、二溴新戊二醇四碳酸酯、双(三溴苯基)富马酰胺、N-甲基六溴二苯胺、溴代苯乙烯、二烯丙基氯菌酸酯等。

[0060] 有机阻燃化合物的例子包括：硅系化合物，如硅油、二氧化硅、低熔玻璃和有机硅氧烷；含双酚A的化合物；缩水甘油基化合物，如缩水甘油醚类；多元醇类，如二乙二醇和季戊四醇；改性尿素；氯菌酸酐；邻苯二甲酸酐等。

[0061] 胶体阻燃化合物的例子包括：氢氧化物，如氢氧化铝、氢氧化镁和氢氧化钙；水合物，如铝酸钙、二水合石膏、硼酸锌、偏硼酸钡、硼砂和高岭土；硝酸盐，如硝酸钠；含钼化合物；含锆化合物；含锑化合物；片钠铝石的胶体、金云母等。

[0062] 在这些阻燃化合物中，优选磷系阻燃化合物。在磷系阻燃化合物中，优选聚磷酸铵、聚磷酸铝、聚磷酸三聚氰胺和芳香族缩合磷酸酯类，并且特别优选聚磷酸铵。

[0063] 在本示例性实施方案中，对添加到作为组分(A)的聚乳酸系树脂中的作为组分(B)的阻燃化合物的量并不特别限定。通常，5重量份或更多的作为组分(B)的阻燃化合物被添加到100重量份的作为组分(A)的聚乳酸系树脂中。另外，组分(B)的添加量优选为10重量份或更多，更优选为15重量份或更多。应注意的是，组分(B)的添加量通常为小于或等于40重量份，优选小于或等于30重量份，更优选为小于或等于25重量份。当组分(B)的添加量过低时，阻燃性能往往较差。另一方面，当组分(B)的添加量过大时，阻燃性能的长期可持续性倾向于下降。

[0064] (C) 有机酸铵化合物

[0065] 本示例性实施方案中使用的作为组分(C)的有机酸铵化合物的例子包括：羟基羧酸铵化合物、脂肪族羧酸铵化合物、芳香族羧酸铵化合物等。

[0066] 羟基羧酸铵化合物的例子包括：乳酸铵、柠檬酸铵、3-羟基丙酸铵、3-羟基-2-甲基丙酸铵、3-羟基丁酸铵、3-羟基-2-甲基丁酸铵、3-羟基-2-甲基戊酸铵、3-羟基-3-甲基丁酸铵、2,3-二甲基-3-羟基丁酸铵、3-羟基-3-苯基丙酸铵等。

[0067] 脂肪族羧酸铵化合物的例子包括：甲酸铵、乙酸铵、丙酸铵、丁酸铵、戊酸铵、庚酸铵、月桂酸铵、棕榈酸铵、硬脂酸铵、丙烯酸铵、巴豆酸铵、甲基丙烯酸铵、草酸铵、丙二酸铵、苹果酸铵、富马酸铵、琥珀酸铵、己二酸铵、壬二酸铵、癸二酸铵、柠檬酸三铵、柠檬酸二铵、氨基甲酸铵等。

[0068] 芳香族羧酸铵化合物的例子包括：苯甲酸铵、甲苯甲酸铵、邻苯二甲酸铵、偏苯三酸铵、苯均四酸铵等。

[0069] 本示例性实施方案中所使用的有机酸铵化合物 (C) 优选为羟基羧酸铵化合物。在这些化合物中，特别优选乳酸铵。

[0070] 在本示例性实施方案中，可以将无机酸铵化合物与上述有机酸铵化合物 (C) 同时添加。无机酸铵化合物的例子包括：铵盐，如含氧酸的铵盐、含氨酸的铵盐和过氧酸的铵盐。具体而言，其例子包括：硼酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、亚磷酸铵、次亚磷酸铵、三聚磷酸铵、亚硫酸铵、硫酸铵、氯化铵、次氯酸铵、高氯酸铵、碘酸铵、过氧磷酸铵、过氧二磷酸铵、过氧硫酸铵、过氧二硫酸铵、氨基磺酸铵等。

[0071] 在本示例性实施方案中，对添加到聚乳酸系树脂 (A) 中的有机酸铵化合物 (C) 的量并不特别限定；通常，将 0.2 重量份或更多的有机酸铵化合物 (C) 添加到 100 重量份的聚乳酸系树脂 (A) 中。另外，组分 (C) 的添加量优选为大于或等于 0.5 重量份，更优选为大于或等于 1 重量份。应注意的是，组分 (C) 的添加量通常为小于或等于 50 重量份，优选为小于或等于 20 重量份，更优选为小于或等于 15 重量份。当组分 (C) 的添加量过少时，阻燃性能往往较差。另一方面，当组分 (C) 的添加量过大时，阻燃性能的长期可持续性倾向于下降。

[0072] <水解抑制剂>

[0073] 还可将水解抑制剂作为组分 (D) 而加入到本示例性实施方案适用的聚乳酸系树脂组合物中。添加水解抑制剂 (D) 能够抑制聚乳酸系树脂的水解，而不会影响由该树脂组合物获得的模制品的阻燃性能，并且还可以进一步防止模制品挠性降低。

[0074] 水解抑制剂 (D) 可为任何公知的化合物，例如，为已知的用于抑制包括羧基 ($-COOH$)、羟基 ($-OH$) 等的聚合物发生水解的添加剂，对其并不特别限定。这类化合物的例子包括碳二亚胺化合物和噁唑啉化合物。

[0075] 碳二亚胺化合物的例子包括：二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、二甲基碳二亚胺、二异丁基碳二亚胺、二辛基碳二亚胺、二苯基碳二亚胺、萘基碳二亚胺等。

[0076] 噁唑啉化合物的例子包括： $2,2'$ - 邻亚苯基二 (2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 间亚苯基双 (2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 对亚苯基双 (2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 对亚苯基双 (4- 甲基 -2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 间亚苯基双 (4- 甲基 -2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 对亚苯基双 (4,4' - 二甲基 -2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 间亚苯基双 (4,4' - 二甲基 -2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 亚乙基双 (2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 四亚甲基双 (2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 六亚甲基双 (2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 八亚甲基双 (2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 亚乙基双 (4- 甲基 -2- 噁唑啉)、 $2,2'$ - 二亚苯基双 (2- 噁唑啉) 等。这些水解抑制剂可以单独使用或者以两种或多种的组合使用。

[0077] 对水解抑制剂 (D) 的添加量并不特别限定；在本示例性实施方案中，通常将 5 重量份或更少的水解抑制剂 (D) 添加到 100 重量份的聚乳酸系树脂中，优选将 2 重量份或更少的水解抑制剂 (D) 添加到 100 重量份的聚乳酸系树脂中。当添加到聚乳酸系树脂中的水解抑制剂 (D) 的量过大时，往往由于凝胶化而使成型性下降。

[0078] <其他添加剂>

[0079] 本示例性实施方案适用的聚乳酸系树脂组合物中可包含其他公知的添加剂。这样的公知的其他添加剂的例子包括：增强材料、无机填料、有机填料、抗氧化剂、热稳定剂、紫

外线吸收剂、润滑剂、蜡、着色剂等。这些添加剂可以单独使用或者以两种或多种的组合使用。

[0080] 增强材料的例子包括：玻璃微珠、碳纤维、白垩土、石英、石棉、长石、云母、滑石、硅灰石、高岭土等。无机填料的例子除了碳黑和二氧化硅以外，还包括：氧化铝、氧化硅、氧化镁、铁素体、硫酸钡、碳酸钙、富勒烯等。有机填料的例子包括：环氧树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、氟树脂等。这些材料可以单独使用或者以两种或多种的组合使用。

[0081] 抗氧化剂的例子包括：含酚抗氧化剂、含胺抗氧化剂、含磷抗氧化剂、含硫抗氧化剂、含氢醌抗氧化剂、含喹啉抗氧化剂等。

[0082] 热稳定剂的例子包括：含氮化合物，例如碱性含氮化合物，包括聚酰胺、聚-β-丙氨酸共聚物、聚丙烯酰胺、聚氨酯、三聚氰胺、氨基胍、三聚氰胺-甲醛缩合聚合物等；含碱金属或碱土金属的化合物，例如有机羧酸金属盐（硬脂酸钙、12-羟基硬脂酸钙等），金属氧化物（氧化镁、氧化钙、氧化铝等），金属氢氧化物（氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝等）；以及金属碳酸盐，沸石，水滑石等。

[0083] 紫外线吸收剂的例子包括：二苯甲酮系吸收剂、苯并三唑系吸收剂、氨基丙烯酸酯系吸收剂、水杨酸酯系吸收剂、草酰苯胺系吸收剂等。

[0084] 润滑剂的例子包括：汽油基润滑油，例如液体石蜡；合成润滑油，例如卤代烃、二酯油、硅油和氟硅树脂；各种改性硅油（环氧基改性硅油、氨基改性硅油、烷基改性硅油、聚醚改性硅油等）；硅基润滑材料，例如硅和有机化合物（聚氧亚烷基二醇等）的共聚物；硅共聚物；各种氟基表面活性剂，例如氟烷基化合物；氟基润滑材料，例如三氟氯甲烷的低聚物；蜡，例如石蜡和聚乙烯蜡；高级脂肪醇；高级脂肪酰胺；高级脂肪酯；高级脂肪盐；二硫化钼等。

[0085] 蜡的例子包括：烯烃基蜡，例如聚丙烯蜡和聚乙烯蜡；石蜡；费托蜡；微晶蜡；蒙旦蜡；脂肪族酰胺基蜡；高级脂肪醇基蜡；高级脂肪酸基蜡；脂肪族酯基蜡；巴西棕榈蜡；米糠蜡等。

[0086] 着色剂的例子包括：无机颜料、有机颜料、染料等。

[0087] <聚乳酸系树脂组合物的制备方法>

[0088] 本示例性实施方案适用的聚乳酸系树脂组合物的制备方法的一个例子为这样的方法：使用公知的捏合机，将聚乳酸系树脂、阻燃化合物和有机酸铵化合物熔融捏合。另外，还可以采用这样的方法：预先将聚乳酸系树脂和阻燃化合物、以及聚乳酸系树脂和有机酸铵化合物捏合在一起，然后将所得的混合物熔融捏合在一起。

[0089] 用于熔融捏合的捏合机的例子包括公知的捏合机，例如班伯里密炼机(Banbury mixer)、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、共捏合机和多螺杆挤出机。在这些捏合机中，优选双螺杆挤出机和单螺杆挤出机。

[0090] 具体来说，在熔融捏合时，使用挤出机（优选双螺杆挤出机）、在（例如）机筒设定温度为160°C至250°C（优选为约170°C至200°C）的条件下，将聚乳酸系树脂、阻燃化合物、有机酸铵化合物等进行熔融捏合，从而挤出料带(strand)。随后，将挤出的料带切割。将聚乳酸系树脂组合物制备成柱状颗粒的母料形式。或者，可以在不从挤出机中取出料带的情况下，通过热切割法或水下切割法将聚乳酸系树脂组合物制备成圆颗粒的形状。

[0091] 在上述熔融捏合中,相对于约 100 重量份的聚乳酸系树脂 (A),加入到所述聚乳酸系树脂 (A) 中的阻燃化合物 (B) 的量通常为 5 重量份至约 40 重量份。同时,相对于约 100 重量份的聚乳酸系树脂 (A),加入到所述聚乳酸系树脂 (A) 中的有机酸铵化合物 (C) 的量为约 0.2 重量份至约 50 重量份。

[0092] <聚乳酸系树脂模制品>

[0093] 使用上述聚乳酸系树脂组合物,可获得聚乳酸系树脂模制品(以下简称“模制品”)。本示例性实施方案中的模制品优选适用于电子和电气设备、家用电器、容器和汽车内部材料。更优选的是,所述模制品适用于:家用电器以及电子和电气设备的壳体、各种部件等;包装膜;CD-ROM、DVD 等的壳套;餐具;食品包装托盘;饮料瓶;药品包装材料等。其中,所述模制品特别优选适用于电子和电气设备的部件。

[0094] <聚乳酸系树脂模制品的制备方法>

[0095] 本示例性实施方案适用的聚乳酸系树脂模制品的制备方法可为任何公知的成型方法,对其并不特别限定。公知的成型方法的例子包括薄膜成型、挤出成型、注射成型等。在这些成型方法中,优选注射成型。特别是,可根据常规的程序、(例如)通过使用公知的挤出成型机(如单螺杆挤出机、多螺杆挤出机和串联挤出机)来挤出成型。同时,可根据常规程序、(例如)通过使用公知的注射成型机(如同轴螺杆注射成型机、多层次注射成型机和双缸注射成型机)来注射成型。

[0096] 在本示例性实施方案中,优选的是,在注射成型机的机筒温度为 160°C 至 220°C 的条件下采用模具来进行注射成型。同时,用于注射成型的模具的温度优选在 30°C 至 150°C 的范围。

[0097] 与没有添加有机酸铵化合物的那些模制品相比,本示例性实施方案适用的模制品的阻燃性质得到改善。最初,当向聚乳酸系树脂中添加阻燃化合物(如聚磷酸铵)时,阻燃性能的效果是不充分的。例如,在可燃性的 UL 标准测试中,当阻燃化合物的加入量增加时,厚度为 1.6mm 的样品能够实现 V-0 级别,而厚度为 0.8mm 的样品不能够实现 V-0 级别。

[0098] 与没有添加有机酸铵化合物的那些模制品相比,上述模制品获得改善的阻燃性质的原因尚不清楚,但是,下面的解释似乎是合理的。

[0099] 具体而言,由于阻燃化合物(如聚磷酸铵)具有相对低的分解温度,因此虽然具有优异的灭火效果,但是其可能在形成炭(炭层)之前发生分解。在这方面,分解温度相对较高的乳酸铵等能够改善炭形成的效果。因此,可认为阻燃性质得到改善。

[0100] 同时,添加到聚乳酸系树脂中的阻燃化合物(例如聚磷酸铵)在长时间放置后,会从模制品的表面缓慢流出(渗出)。因此,模制品的阻燃性质倾向于降低。在这方面,模制品中存在的乳酸铵等能够防止水溶性聚磷酸铵溶解于水中。因此,可认为防止了聚磷酸铵的渗出。

[0101] 此外,在本示例性实施方案中,据认为添加到组合物中的有机酸铵化合物(例如乳酸铵)具有作用于聚乳酸系树脂和阻燃化合物(如聚磷酸铵)之间的相容性的功能。因此,阻燃化合物在组合物中的分散性得到改善。因此,可以认为,与没有添加有机酸铵化合物时的情况相比,通过使用大约相同量的阻燃化合物就能改善阻燃性质。

[0102] <例子>

[0103] 下面将通过例子对本发明进一步进行详细地描述。然而,应注意的是,本发明并不

局限于下述例子。

[0104] (实施例 1 至 14, 对比例 1 到 5)

[0105] 通过使用双螺杆捏合机 (TEM58SS, 可得自 Toshiba Machine 株式会社), 将聚乳酸系树脂、作为有机酸铵化合物的乳酸铵、作为阻燃化合物的聚磷酸铵、以及作为水解抑制剂的碳二亚胺捏合在一起, 从而制备聚乳酸系树脂组合物颗粒 (实施例 1 至 14)。聚乳酸系树脂组合物的组成和捏合时的机筒温度条件示于表 1 和 2 中。同时, 为了进行比较, 制备不含乳酸铵的树脂组合物颗粒 (对比例 1 到 5)。树脂组合物的组成和捏合时的机筒温度条件示于表 2 中。此处, 组合物中各组分的量的单位为“重量份”。

[0106] 接下来, 由上述聚乳酸系树脂组合物颗粒形成 ISO 多用途哑铃型样品 (每一个样品的厚度为 4mm、宽度为 10mm, 并且适用于 ISO527 : 拉伸性能的测定、以及 ISO 178 : 弯曲性能的测定), 并且将以上获得的聚乳酸系树脂模制品按照下述方法进行可燃性测试 (实施例 1 至 14)。另外, 以相似的方式, 由对比例 1 到 5 的树脂组合物形成样品, 并且将由此获得的树脂模制品进行可燃性测试。结果示于表 1 和 2 中。

[0107] (1) 聚乳酸系树脂模制品的可燃性测试

[0108] 通过使用注射成型机 (NEX50, 可得自 Nissei Plastic Industrial 株式会社), 在表 1 和 2 所示的机筒温度并且成型周期为 1 分钟的条件下进行注射成型, 从而由各聚乳酸系树脂组合物制得两种不同厚度 (0.8mm 和 1.6mm) 的符合 UL 标准的样品。将由此获得的样品进行 UL 标准 94 : 20mm 垂直燃烧试验。在 UL 分类标准中, “V0” 表示 V-0 级, “V1” 表示 V-1 级, “NotV” 表示不是 V-0 和 V-1 级。

[0109] 此处, 分别使用 5 个样品来确定 V-0 和 V-1 分级。具体而言, 将燃烧器支起来, 使其火焰与垂直支撑的条带样品的底部接触, 并且保持 10 秒。然后, 将燃烧器火焰从样品移开。如果样品上的火焰熄灭, 则立即使燃烧器火焰再次与样品接触, 并再保持 10 秒, 然后从样品移开。

[0110] 基于以下方面来确定 V0 和 V1. 分别在第一次和第二次移开燃烧器火焰后, 样品各自的有焰燃烧持续时间; 在第二次移开燃烧器火焰后, 样品的有焰燃烧持续时间和无焰燃烧持续时间的总和; 5 个样品的有焰燃烧持续时间的总和; 以及是否存在燃烧滴下物 (滴落物)。

[0111] 对于第一次和第二次这两次火焰接触, 基于以下方面进行确定: 对于 V-0, 有焰燃烧是否在 10 秒内终止; 对于 V-1, 有焰燃烧是否在 30 秒内终止。此外, 基于以下方面进行确定: 对于 V-0, 在第二次火焰接触后, 有焰燃烧和无焰燃烧的总持续时间是否在 30 秒内; 并且对于 V-1, 在第二次火焰接触后, 有焰燃烧和无焰燃烧的总持续时间是否在 60 秒内。

[0112] 此外, 基于以下方面进行确定: 对于 V-0, 5 个样品的有焰燃烧持续时间的总和是否在 50 秒内; 对于 V-1, 5 个样品的有焰燃烧持续时间的总和是否在 250 秒内。应注意的是, 前提条件是所有样品都不燃尽。

[0113] (2) 聚乳酸系树脂模制品的阻燃性质的长期持续性测试

[0114] 将上述两种不同厚度 (0.8mm 和 1.6mm) 的符合 UL 标准的样品在 55°C 及 85% RH 的环境中保持 1000 小时, 然后进行 UL 标准 94 : 20mm 垂直燃烧试验, 以测量所述聚乳酸树脂模制品阻燃性质的长期持续性。

[0115] [表 1]

[0116]

			实施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
树 脂 组 合 物	聚乳酸系树脂(*)	TERRAMAC	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
		TE-2000										
		TERRAMAC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		TE-7000										
树 脂 模 制 品	乳酸铵	0.5	50	10	20	10	10	10	10	10	10	10
	聚磷酸铵 (**)	TERRAJU C60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
		EXOLIT AP422	20	20	20	20	5	40	20	20	20	-
	水解抑制剂	碳二亚胺 (***)	-	-	-	-	-	-	1	2	-	-
	捏合条件	机筒温度 °C	180	170	170	170	170	170	170	180	170	170
	成型条件	机筒温度 °C	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
		模具温度 °C	110	110	110	110	110	110	110	110	40	110
	可燃性测试	0.8 mm-V	V1	V0	V0	V0	V1	V0	V0	V1	V0	V0
		1.6 mm-V	V0									
	55°C/85%/1000 小时	0.8 mm-V	V1	V1	V0	V0	V1	V1	V0	V0	V0	V0
		1.6 mm-V	V0									

[0117] [表 2]

[0118]

			实施例				对比例				
			11	12	13	14	1	2	3	4	5
树 脂 组 合 物	聚乳酸系树脂 (*)	TERRAMAC	-	-	-	-	-	-	100	-	
		TE-2000									
	TERRAMAC	TE-7000	100	100	100	100	100	100	-	100	
	乳酸铵		0.3	55	10	10	-	-	-	-	-
	聚磷酸铵 (**)	TERRAJU	-	-	-	-	20	-	-	-	40
		C60									
树 脂 模 制 品	EXOLIT	AP422	20	20	2.5	48	-	20	20	20	-
	水解抑制剂		碳二亚胺 (***)	-	-	-	-	-	2	-	-
	捏合条件		机筒温度 °C	170	170	180	170	170	170	180	170
	成型条件		机筒温度 °C	180	180	180	180	180	180	180	180
	模具温度 °C		110	110	110	110	110	110	110	40	110
树 脂 模 制 品	可燃性测试		0.8 mm-V	V1	V0	V1	V0	NotV	NotV	NotV	NotV
	1.6 mm-V		V1	V0	V1	V0	NotV	NotV	NotV	NotV	NotV
	可燃性测试		0.8 mm-V	V1	V1	V1	V1	NotV	NotV	NotV	NotV
	55°C/85 %/1000 小时		1.6 mm-V	V1	V1	V1	V0	NotV	NotV	NotV	NotV

[0119] 此处,表 1 和 2 中所示的聚乳酸系树脂组合物的组分如下:

[0120] (*) 聚乳酸系树脂

[0121] TERRAMAC TE-2000 :聚乳酸(可得自 UNITIKA 株式会社)

[0122] TERRAMAC TE-7000 :聚乳酸(可得自 UNITIKA 株式会社)

[0123] (**) 聚磷酸铵

[0124] TERRAJU C60 :聚磷酸铵(可得自 Budenheim IbéricaCommercial. S. A.)

[0125] EXOLIT AP422 :聚磷酸铵(可得自 Clariant Japan K. K.)

[0126] (*** 碳二亚胺(水解抑制剂):CARBODILITE LA1(可得自 Nisshinbo Chemical 株式会社)

[0127] 对于由含有聚乳酸系树脂(A)、聚磷酸铵(B)和乳酸铵(C)的聚乳酸系树脂组合物(实施例 1 至 14)获得的聚乳酸系树脂模制品,表 1 和 2 示出了它们在可燃性测试、以及阻燃性能的长期持续性的测试中的良好结果。

[0128] 另一方面,还表明,由未添加作为组分(C)的乳酸铵的聚乳酸系树脂组合物获得的聚乳酸系树脂模制品不能获得良好的阻燃性能,即使向该组合物中添加了与实施例相似量的阻燃化合物也是如此(对比例 1 至 5)。

[0129] 为了说明和描述的目的,以上已经对本发明的示例性实施方案进行了描述。这并

非意在穷举或者将本发明局限于所公开的具体形式。显然，许多修改和变化对于本领域技术人员来说是显而易见的。选择并且描述示例性的实施方案是为了更好地解释本发明的原理及其实际应用，从而使本领域的其他技术人员能够理解本发明的适合特定预期应用的各种实施方式和各种改变。本发明的范围由随附的权利要求及其等同含义来限定。