

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821220. X

[51] Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100447199C

[22] 申请日 2003.9.8 [21] 申请号 03821220. X

[30] 优先权

[32] 2002. 9. 6 [33] JP [31] 261673/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/011454 2003.9.8

[87] 国际公布 WO2004/022650 日 2004.3.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.7

[73] 专利权人 三菱树脂株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 索尼株式会社

[72] 发明人 田中一也 高木润 山田心一郎

森浩之 藤平裕子

[56] 参考文献

JP 2002105298A 2002.4.10

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 1 页

[54] 发明名称

阻燃树脂组合物和阻燃注塑制品

[57] 摘要

本发明提供一种阻燃树脂组合物和获自该树脂组合物的模塑制品，该阻燃树脂组合物具有对其赋予的阻燃性并含有抑制分子量降低的乳酸树脂。所述阻燃树脂组合物包括含有主要组分为乳酸树脂的树脂组合物和表面处理的金属氢氧化物，对于 100 质量份的乳酸树脂，表面处理的氢氧化物为 50 ~ 150 质量份。

1. 一种阻燃树脂组合物，包含乳酸树脂的含有比例为 50~100 重量%的树脂组合物，和基于 100 质量份所述乳酸树脂为 50~150 质量份的表面处理的金属氢氧化物，其中所述金属氢氧化物是用表面处理剂表面处理的，所述表面处理剂选自碳原子数 12 以上的脂肪酸、硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂。

2. 权利要求 1 的阻燃树脂组合物，其中所述树脂组合物为所述乳酸树脂、不同于所述乳酸树脂的第一脂族聚酯或芳脂族聚酯、和不同于所述乳酸树脂的第二脂族或芳脂族聚酯的组合物，所述第一脂族聚酯或芳脂族聚酯的玻璃化转变温度 T_g 不高于 0°C ，结晶熔化温度 T_m 不小于 100°C ，所述第二脂族聚酯或芳脂族聚酯的玻璃化转变温度 T_g 不高于 0°C ，结晶熔化温度 T_m 小于 100°C 。

3. 权利要求 1 的阻燃树脂组合物，还包括碳二亚胺化合物。

4. 权利要求 1 的阻燃树脂组合物，还包括无机填料。

5. 一种阻燃注塑制品，其是通过注塑权利要求 1~4 中任一项中的阻燃树脂组合物形成的。

6. 权利要求 5 的阻燃注塑制品，其在 $60\sim 130^{\circ}\text{C}$ 的温度下结晶。

阻燃树脂组合物和阻燃注塑制品

技术领域

本发明涉及阻燃树脂组合物和通过注塑该组合物形成的阻燃注塑制品。

背景技术

由于其优异的可成型性和良好的物理性能，塑料已用于各种各样的商品，包括包装材料、其它日用制品、农业和城市工程材料，以及用于家用电器和汽车的部件。然而，目前塑料带来了严重的社会问题，这是因为它是从石油(地下储藏量有限的天然资源之一)中制得的，并且用过的塑料产品难以处理。

因此，近来，不产生这些问题的可生物降解的塑料，即来自植物的塑料的使用迅速增长。这种塑料的代表是聚乳酸，其是通过聚合乳酸酯获得的塑料，而乳酸酯是通过发酵玉米或甜菜而获得的。

虽然聚乳酸广泛用于非耐用消费品材料，例如包装材料和其它日用品的材料(例如，参见下述的参考文献 1 和 2)，但它极少用于耐用品，例如家用电器和汽车的部件，因为这些部件要求极高的耐久性。

这是由于聚乳酸本身或任何现有的含有聚乳酸的组合物都不具有足够的阻燃性来满足 JIS(日本工业标准)或 UL(Underwriters' Laboratories)设定的用于家用电器和汽车部件的下限值。

然而，下述的参考文献 3 公开了包括可生物降解塑料的树脂，向其中加入氢氧化铝粉末或氢氧化镁粉末，以使该可生物降解塑料具有阻燃性。

参考文献 1: JP 专利申请 7-207041

参考文献 2: JP 专利申请 7-308961

参考文献 3: JP 专利申请 8-252823

但是如果参考文献 3 所用的可生物降解塑料是脂族聚酯如聚乳酸，特别是在熔融混合或熔体成型时，加入此可生物降解塑料中的氢氧化物例如氢氧化铝或氢氧化镁易于水解该可生物降解塑料，因此显著降低了树脂的分子量。这继而劣化了树脂组合物或获得的模塑制品的各种物理性能如强度，劣

化程度使这些树脂组合物和模塑制品实际上不可使用。

发明内容

因此，本发明的目的提供树脂组合物和通过模塑该组合物形成的制品，该树脂组合物含有乳酸树脂，并具有充分的阻燃性和足够大的分子量。

本发明提供一种阻燃树脂组合物，包括主要包括 100 质量份乳酸树脂的树脂组合物和 50~150 质量份表面处理的金属氢氧化物。

由于该金属氢氧化物是表面处理的，当与树脂组合物混合时其不直接与树脂组合物接触。这抑制了树脂组合物的水解，并因此抑制了树脂分子量的降低。

以上面限定的量加入表面处理的金属氢氧化物将使得树脂组合物具有足够的阻燃性。

因此，本发明的注塑制品具有足够高的阻燃性、抗震性和耐热性，同时基本保持乳酸树脂整体的生物降解能力。另外，由于该树脂组合物几乎不水解，因此能保持高的分子量。

通过向该组合物中进一步加入碳二亚胺化合物，即使其实际用于苛刻的环境，例如高湿、高温环境中，注塑制品的分子量也几乎不降低。

通过向该组合物中进一步加入无机填料，将改善本发明的阻燃注塑制品的尺寸稳定性。

附图说明

图 1A 为制备并进行尺寸稳定性试验的注塑制品的平面图，该注塑制品既作为体现本发明的实施例又作为对比例；

图 1B 为正视图。

最佳实施方式

现在更详细地描述本发明。

本本发明的阻燃树脂组合物包括主要包含乳酸的树脂组合物和表面处理的金属氢氧化物。

本文中使用的乳酸树脂指结构单元为 L-乳酸的聚(L-乳酸)、结构单元为 D-乳酸的聚(D-乳酸)、结构单元为 L-乳酸和 D-乳酸的聚(DL-乳酸)、及其混

合物、以及 L-乳酸和/或 D-乳酸与 α -羟基碳酸或二醇和二羧酸的共聚物。

在乳酸树脂中 L/D 比例优选为 100: 0 至 90: 10 或 0: 100 至 10:90, 更优选为 100:0 至 94:6 或 0: 100 至 6:94。在该范围之外, 通过注塑树脂组合物获得的注塑制品的耐热性倾向于不足。这可能限制了该制品的使用。

在共聚物中 L-乳酸和/或 D-乳酸的含量没有特别限制, 但是优选不小于 50 重量%, 因为如果该含量小于 50 重量%, 共聚物中除了聚乳酸之外的组分的性质将比聚乳酸的性质表现更强。

典型地, 聚(L-乳酸)、聚(D-乳酸)和/或聚(DL-乳酸)可以为由 SHIMADZU SEISAKUSHO 生产的 LACTY 系列, 由 Mitsui Chemical 生产的 Lacea 系列和由 Cargill Daw LLC 生产的 Nature Works 系列。

其它用于共聚物中的羟基羧酸单元可以为双官能脂族羟基羧酸, 例如乙醇酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、2-羟基-正丁酸、2-羟基-3,3-二甲基丁酸酯、2-羟基-3-甲基丁酸酯、2-甲基丁酸酯、2-羟基己酸, 或者可以为内酯, 例如己内酯、丁内酯或戊内酯。

用于共聚物中的脂族二醇可以为乙二醇、1,4-丁二醇或 1,4-环己烷二甲醇。用于共聚物中的脂族二羧酸可以为琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸或十二烷双酸。

乳酸树脂可以通过缩聚或开环聚合或任何其它已知的聚合方法聚合。例如, 在缩聚中, 将单体材料例如 L-乳酸或 D-乳酸或该单体材料的混合物直接进行脱水缩聚, 从而获得具有所需组成的乳酸树脂。

在开环聚合中, 使用所选的催化剂和任选的聚合调节剂, 从作为乳酸的环状二聚物的丙交酯中获得聚乳酸聚合物。该丙交酯包括作为 L-乳酸的二聚物的 L-丙交酯、作为 D-乳酸的二聚物的 D-丙交酯和包括 L-乳酸和 D 乳酸的 DL 丙交酯。具有所需组成和结晶度的乳酸树脂通过结合并聚合这些丙交酯中所需的丙交酯而获得。

为了改善例如耐热性, 还可以向共聚物中加入少量非脂族二羧酸, 例如对苯二甲酸和/或非脂族二醇例如双酚 A 的环氧乙烷加合物。

为了提高分子量, 还可以向共聚物中加入少量扩链剂, 例如二异氰酸酯化合物、环氧化合物或酸酐。

优选乳酸树脂的重均分子量为 50000 ~ 400000, 更优选为 100000~250000。在该范围以下, 组合物实际上不能显示出有实际意义的物

理性能。在该范围以上，熔体粘度将如此高，以至于劣化了模塑性。

本发明的树脂组合物为主要组分是上述类型的乳酸树脂的组合物。乳酸树脂的含量为 50~100 重量%，因为如果该含量低于 50 重量%，其将不是主要组分。该树脂组合物可以仅仅由乳酸树脂组成。即，乳酸树脂在树脂组合物中的含量可以为 100 重量%。

除了上面限定的乳酸树脂以外，树脂组合物可以含有不同于乳酸树脂的树脂。即，树脂组合物可以为乳酸树脂和一种或多种不同于乳酸树脂的树脂混合物。

其它的这些树脂包括不同于乳酸树脂的脂族聚酯或芳脂族聚酯(这些聚酯在下文中称为“脂族或其它聚酯 1”)，其玻璃化转变温度(简称 Tg)不超过 0℃，且晶体熔化温度(简称为 Tm)不低于 100℃；以及 Tg 为不超过 0℃，Tm 不低于 100℃的不同于乳酸树脂的脂族或芳脂族聚酯(这些聚酯在下文中称为“脂族或其它聚酯 2”)。

脂族或其它聚酯 1 用于在树脂组合物进行注塑时或在注塑后进行处理的过程中防止本发明的阻燃树脂组合物变形，并且也改善了对实际应用中注塑制品可经受的耐热能力。脂族或其它聚酯 2 用于改善上述注塑制品的抗震性。根据注塑制品的所需用途，可以仅仅将聚酯 1 或仅仅将聚酯 2 或将二者加入乳酸树脂中。

基于 100 质量份乳酸树脂，聚酯 1 的含量优选为 20~60 质量份。低于该范围，聚酯 1 将几乎不能提高热处理过程中的耐热性。高于该范围，聚酯 1 将降低在常温下注塑制品的弹性。

基于 100 质量份乳酸树脂，聚酯 2 的含量优选为 10~60 质量份。低于该范围，聚酯 2 将不能充分提高抗震性。高于该范围，注塑制品将如此柔软，以至于在热处理或实际应用过程中产生问题。

可用作聚酯 1 或 2 的不同于乳酸树脂的脂族聚酯包括通过缩合脂族二醇和脂族二羧酸获得的脂族聚酯、通过使环状内酯开环聚合获得的脂族聚酯、以及合成脂族聚酯。如果这些脂族聚酯用作聚酯 1 或 2，它们必须具有上面限定的聚酯 1 和 2 的 Tg 和 Tm 值。

通过缩合脂族二醇和脂族二羧酸获得的脂族聚酯是通过缩合一种或多种脂族二醇和一种或多种脂族二羧酸获得的，脂族二醇为例如乙二醇、1,4-丁二醇和 1,4-环己烷二甲醇，脂族二羧酸为例如琥珀酸、己二酸、辛二酸、

癸二酸和十二烷双酸。可以使用例如异氰酸酯化合物链延伸脂族聚酯以获得所需的聚合物。该异氰酸酯化合物可以由 Showa High Polymers Co., Ltd. 生产的 Bionolle 系列, 和由 Irea Chemical Co., Ltd. 生产的 Enpole。

通过使环状内酯进行开环聚合获得的脂族聚酯是通过聚合一种或多种环状单体获得的, 该环状单体例如 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯和 β -甲基- δ -戊内酯。具体实例包括由 Daicel Chemical Industries, Ltd. 生产的 CelGreen 系列。

合成脂族聚酯是通过共聚诸如琥珀酸酐的环状酸酐和诸如环氧乙烷或环氧丙烷的环氧乙烷类(oxiranes)获得的。

用作聚酯 1 或聚酯 2 的芳脂族聚酯可以为可生物降解的芳脂族聚酯, 其包括芳族二羧酸组分、脂族二羧酸组分和脂族二醇组分。这种芳脂族聚酯必须具有上述预定范围内的 Tg 和 Tm 值。

使用的芳族二羧酸组分可以为间苯二甲酸、对苯二甲酸或 2,6-萘二甲酸。使用的脂族二羧酸组分可以为琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸和十二烷双酸。使用的脂族二醇可以为乙二醇、1,4-丁二醇或 1,4-环己烷二甲醇。可以使用多于一种的芳族二羧酸组分、脂族二羧酸组分和/或脂族二醇组分。

用于本发明的目的的最合适的芳族二羧酸组分是对苯二甲酸, 最合适的脂族二羧酸组分是己二酸, 最合适的脂族二醇是 1,4-丁二醇。

虽然已知包括脂族二羧酸和脂族二醇的脂族聚酯具有生物降解能力, 但为了使芳脂族聚酯具有生物降解能力, 需要在芳环之间存在脂族链。在本发明的芳脂族聚酯中芳族二羧酸组分的含量优选不超过 50 摩尔 %。

典型的芳脂族聚酯包括聚己二酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物(BASF 生产的 Ecoflex), 和己二酸四亚甲基酯和对苯二甲酸四亚甲基酯的共聚物(Eastern Chemical 生产的 Easter Bio)。

根据本发明, 为了给树脂组合物赋予阻燃性, 使用表面处理的金属氢氧化物。常规的金属氢氧化物也可以给与本发明的组合物相似的树脂组合物赋予阻燃性。但是, 这些氢氧化物易于水解主要包括聚酯的树脂组合物, 由此降低其分子量。为了避免这种问题, 根据本发明, 对金属氢氧化物进行表面处理使得金属氢氧化物不直接与树脂组合物接触。当树脂组合物和金属氢氧化物捏合在一起时或当模塑该阻燃树脂组合物时, 抑制了树脂组合物的水解, 从而抑制了树脂组合物分子量的任何降低。表面处理也用于改善组合物的阻燃性, 因此使得有可能降低金属氢氧化物的含量, 这继而阻止了组合物

的物理性能例如机械强度的劣化。

表面处理包括用表面处理剂涂覆,其中表面处理剂的涂膜通过表面处理剂或其熔体或溶液的浸渍、分散、涂刷、喷涂或溶胶-凝胶涂覆形成在金属氢氧化物的表面上,接着进行干燥。或者,表面处理剂的涂膜可以通过表面处理剂(例如可聚合单体)的前体,或者其熔体或溶液的浸渍、分散、涂刷、喷涂或溶胶-凝胶涂覆形成在金属氢氧化物的表面上,接着进行聚合和干燥。

用于此目的的表面处理剂包括高级脂肪酸、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、有机硅化合物和合成树脂。

该脂肪酸包括碳数为 12 或更多的酸,例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸。

有机硅化合物包括硅油和硅树脂。

可用于上述目的的合成树脂包括聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯;聚苯乙烯;和聚甲基丙烯酸烷基酯如聚甲基丙烯酸甲酯。

用于表面处理的表面处理剂的前体是典型的可聚合单体,其可以为丙烯、苯乙烯,或甲基丙烯酸烷基酯如甲基丙烯酸甲酯。

用于本发明的金属氢氧化物可以为氢氧化铝、氢氧化镁、钙/铝酸盐水合物、氧化锡水合物或金云母(Phlogopite)。

除了金属氢氧化物以外,可以加入阻燃剂辅助剂(flame-retardant assistant)以进一步提高阻燃性。该阻燃剂辅助剂包括金属化合物,例如锡酸锌、硼酸锌、硝酸铁、硝酸铜和磺酸的金属盐;磷化合物,例如红磷;聚合的磷酸酯和磷氮烷(phosphazene)化合物、PAN 和有机硅化合物。其中,考虑到对环境的影响,特别优选硼酸锌。

基于 100 质量份树脂组合物中的乳酸树脂,如此表面处理的金属氢氧化物的含量优选为 50~150 质量份,更优选为 75~125 质量份。如果该含量小于 50 质量份,树脂组合物将表示出不足的阻燃性,而如果高于 150 质量份,当表面处理的金属氢氧化物和树脂组合物捏合在一起时或者当注塑阻燃树脂组合物时,树脂组合物易于遭受分子量降低以及物理性能如机械强度的劣化。

根据树脂组合物的降解速率计算本发明的阻燃树脂组合物的分子量降低受抑制的程度,该降解速率本身是根据在树脂组合物和金属氢氧化物捏合在一起之前的树脂组合物的重均分子量(Mw)和在注塑树脂组合物之后的

Mw, 采用下式计算的。降解速率优选不超过 10%, 更优选不超过 8%。如果该速率大于 10%, 树脂组合物的物理性能例如机械强度将会劣化。理想地, 分解率是 0%。

$$\text{分解率}(\%) = \{(\text{捏合前的 Mw}) - (\text{注塑后的 Mw})\} / (\text{捏合前的 Mw}) \times 100$$

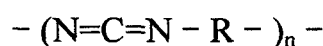
在下面的条件下通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量的 Mw 值:

所用的溶剂: 氯仿; 溶液浓度: 0.2 重量%/体积%; 注入的溶液量: 200 微升; 溶剂流速: 1.0 毫升/分钟; 溶剂温度: 40°C。根据聚苯乙烯的重均分子量计算乳酸树脂的重均分子量。

除了树脂组合物和表面处理的金属氢氧化物外, 本发明的阻燃树脂组合物还可以含有碳二亚胺化合物以使阻燃树脂组合物保持高分子量。即, 如果本发明的阻燃树脂组合物或通过注塑该树脂组合物形成的制品处于高湿高温环境下, 并且水解该树脂组合物时, 认为碳二亚胺化合物与产生的羧酸基团反应, 由此延伸链, 并因此保持了树脂组合物的分子量。即使注塑树脂组合物实际用于高温高湿环境下, 碳二亚胺化合物也可用于保持树脂组合物的分子量。

基于 100 质量份的阻燃树脂组合物, 碳二亚胺化合物的含量优选为 0.1 ~ 10 质量份, 更优选为 0.5 ~ 8 质量份。低于该范围, 碳二亚胺化合物将不能充分阻止树脂组合物的分子量降低。高于该范围, 碳二亚胺化合物易于渗出, 使得通过注塑阻燃树脂组合物形成的制品的外观受到损坏和/或因增塑作用而降低树脂组合物的机械强度。同样, 高于该范围, 碳二亚胺化合物可能削弱阻燃树脂组合物的生物降解能力和复合速率(compositing speed)。

下式(1)显示了典型的这种碳二亚胺化合物的基本结构。



(式中 n 是等于或大于 1 的整数, R 表示有机键合单元(bond unit), 其可以是任意的脂族、脂环族合芳族单元)

通常, n 为 1~50。

碳二亚胺化合物包括双(丙基苯基)碳二亚胺、聚(4,4'-二苯基甲烷碳二亚胺)、聚(对亚苯基碳二亚胺)、聚(间亚苯基碳二亚胺)、聚(甲苯基碳二亚胺)、聚(二异丙基亚苯基碳二亚胺)、聚(甲基-二异丙基亚苯基碳二亚胺)(poly(diisopropylphenylene carbodiimide))、聚(三异丙基亚苯基碳二亚胺)、其单体和其组合。

当模塑树脂组合物时为了改善尺寸稳定性,以及为了在加热过程中抑制树脂组合物的收缩和随时间的收缩,除了树脂组合物和表面处理的金属氢氧化物外,本发明的阻燃树脂组合物可以含有无机填料。

无机填料包括滑石、高岭土、碳酸钙、膨润土、云母、绢云母、玻璃片、石墨、氢氧化镁、氢氧化铝、三氧化锑、硫酸钡、硼酸锌、水合硼酸钙、氧化铝、氧化镁、硅灰石、硬硅钙石(Xonotlite)、海泡石、晶须(whiskers)、玻璃纤维、金属粉末、珠、硅球(silica balloons)、Shirasu balloon、和有机球(organic ballon)。无机填料可以用钛酸酯、脂肪酸或硅烷偶联剂处理其表面以增加填料和树脂之间的结合强度,由此进一步增强使用填料的优势。

本发明的阻燃树脂组合物还可以含有添加剂,例如热稳定剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、颜料、着色剂、润滑剂、成核剂、增塑剂,添加的量使得这些添加剂不会损害本发明的优势。

现在说明本发明的阻燃树脂组合物如何注塑成所需制品。

通过将上述材料放置到可以将它们捏合在一起的装置(例如注射模型成型机、双螺杆挤出机)中,然后在其中将它们混合并捏合来制造本发明的阻燃树脂组合物。将如此制备的阻燃树脂组合物注塑成所需制品。

具体地,阻燃树脂组合物的原料可以直接放入注射模型成型机中并注塑成所需阻燃注塑制品。或者,干混(dry-blending)的原料可以首先从双螺杆挤出机中挤出成为线状粒料,然后将粒料任选地与其它材料一起供给注射模型成型机中,并注塑成所需的阻燃注塑制品。

在两种方法中,必须注意使材料的分解最小化,由此使树脂组合物的分子量降低最小化。为了均匀混合材料,优选后一方法。也就是说,应该首先将原料造粒。

在后一方法中,充分干燥(即脱水)乳酸树脂、脂族聚酯1和2以及其它材料,在双螺杆挤出机中一起熔融混合,然后从中挤出形成线状粒料。应考虑以下事实来选择熔融挤出温度,即乳酸树脂的熔点随L-乳酸单元的含量和D-乳酸单元的含量的比例而变化,以及树脂混合物的熔点随形成混合物的树脂的含量变化。熔融挤出温度通常为100~250℃。

充分干燥或脱水如此制造的粒料,并且在需要时在加入其它材料之后以下述的方式注塑该粒料。

本发明的阻燃注塑制品可以通过任意注塑法形成,但通常由用于模塑热

塑性树脂的普通注塑、气体辅助模塑或注射/压塑而形成。根据该注塑制品的所需用途,可以使用其它注塑法,例如模内法(in-the-mold method)、气压(gas press)法、双色模塑(two-color molding)法、夹芯注塑(sandwiching molding)法、推挽(push-pull)法或 SCORIM。

使用的注塑系统包括通用注射模型成型机、气体辅助成型机和注射/压塑成型机中的一种、模具及其附件、模具温度调节器和原料干燥器。

为了防止树脂在注射机筒(injection cylinder)中在模塑过程中热分解,在注射机筒中的熔融树脂温度优选控制在 170~210℃ 的范围内。在低于 170℃ 时,阻燃树脂组合物易于不完全熔融。从这种树脂组合物难以形成均一的注塑制品。高于 210℃ 时,阻燃树脂组合物易于热解,热解程度使其分子量极其快速地降低。

在阻燃树脂组合物中的无机填料增加了所获得的阻燃注塑制品产生流迹(flow marks)的机会,并且其含量越高,该机会越大。因此,为了防止阻燃注塑制品产生流迹,阻燃树脂组合物必须在显著低于最低速度的速度下注塑,在该最低速度下,不含填料的阻燃树脂组合物可以注塑成阻燃注塑制品而不产生流迹。

例如,当将含有 15 质量%的滑石作为填料的阻燃树脂组合物在注射模型成型机中以不超过 30 毫米/秒的速度模塑时,注塑制品没有流迹,该成型机的板模(plate mold)厚度为 2 毫米,螺杆直径为 25 毫米。当注塑不含填料的树脂组合物时,即使在 50 毫米/秒的注塑速度下获得的注塑制品也没有流迹。

如果阻燃注塑制品易于产生缩痕(shrink marks)时,应该增加保压压力(holding pressure)和持续时间。例如,取决于注塑制品的形状和厚度,保压压力应该选择在 30~100MPa 的范围内,而持续时间应该选择在 1~15 秒的范围内。具体地,如果树脂组合物欲成型为厚度 2 毫米的板状制品时,持续时间优选设定在约 3 秒。

如果希望通过注塑阻燃树脂组合物获得无定形阻燃制品,需要缩短在模塑循环(包括以下步骤:关闭模具、注塑、保压、冷却、打开模具、和取出制品)中的冷却时间。为此,注塑模具优选保持在尽可能低的温度下,通常在 15~55℃。为此可以使用骤冷器(chiller)。但是为了防止收缩、扭曲和阻燃注塑制品的其它变形,模具温度应该设定在上述温度范围内的较高水平下。

在将阻燃树脂组合物注塑成阻燃注塑制品时,如果需要在用于注塑的模具中结晶该阻燃注塑制品,熔融树脂组合物优选在加热模具后放入注塑的模具中,并在其中保持预定的时间。用于注塑的模具优选加热到 60~130℃,更优选为 70~90℃。低于该范围将需要极长的时间结晶,由此整个循环的时间将会过长。高于该范围,当从模具中取出时注塑制品可能变形。

为了进一步改善如此获得的阻燃注塑制品的耐热性,该注塑制品可以进一步结晶或可以通过对该制品进行热处理而促进其结晶。这种热处理优选在 60~130℃ 下进行,更优选为 70~90℃。如果该温度低于 60℃,不能充分快速地进行结晶。如果高于 130℃,当冷却时制品易于变形或收缩。。

加热时间应该根据阻燃注塑制品的组成和热处理温度来确定。例如,如果热处理温度为 70℃,其周期优选为 15 分钟至 5 小时。如果热处理温度为 130℃,热处理的周期优选为 10 秒至 30 分钟。

为了结晶无定形阻燃注塑制品,或进一步增加已经结晶的该制品的结晶度,在注塑后,树脂组合物还可以通过将用于注塑的模具加热到高温而进行加热。为了同样的目的,在将无定形或结晶的注塑制品从模具中取出后,制品可以暴露于热空气、蒸汽、热水、远红外加热器或 IH 加热器,以便结晶或增加其结晶度。在该步骤的过程中,注塑制品不需要固定,但是优选固定在用于注塑的金属模具或树脂模具中的适当位置,以便防止制品变形。为了得到高生产率,对打包的树脂组合物进行热处理。

优选在 JIS K-7110 的悬臂梁式冲击强度试验(Izod impact test)(23℃)下测量时,本发明的阻燃注塑制品的抗震性不小于 5KJ/m²,更优选不小于 10 KJ/m²。小于 5 KJ/m²,阻燃注塑制品的变脆程度为其不能承受作为家用电器的部件的实际应用。

因具有优良的阻燃性,本发明的阻燃注塑制品可以代替任何现有的家用电器、办公自动化设备的树脂部件,以及要求阻燃性高的其它树脂部件。由于本发明的阻燃注塑制品在废弃后是可生物降解的,因此它是环境友好的。

实施例

下面的实施例不以任何方式限制本发明。如下测量或计算在下面的实施例中显示的值和参数:

(1) 阻燃性评价(UL94)

在由 Toshiba Machine 制造的注射模型成型机 IS50E(螺杆直径: 25 毫米)中, 将在(本发明)实施例和对比例中获得的粒料注塑成测量为 100 毫米长、10 毫米宽和 2 毫米厚的板材。评价这些板材的阻燃性, 即在 Unerwriters Laboratories 安全性规定 UL94 下测量。表中的符号○和×意义如下:

○: 在 10 秒钟内自身熄灭(实际可接受)

×: 在 10 秒钟内自己不熄灭并且烧尽(实际不可接受)

(2)分解率

当树脂和金属氢氧化物捏合在一起, 然后注塑时, 从捏合前树脂组合物的重均分子量(Mw)和注塑后的 Mw, 采用下式计算树脂组合物的分解率。实际可接受的分解率设定在 10%或更小。

分解率(%) = $\{(\text{捏合前的 Mw}) - (\text{注塑后的 Mw})\} / (\text{捏合前的 Mw}) \times 100$

在下面的条件下, 通过凝胶渗透色谱(GPC)法测量 Mw 值:

使用的溶剂: 氯仿; 溶液浓度: 0.2 重量% 体积%; 注入的溶液量: 200 微升; 溶剂的流量: 1.0 毫升/分钟; 溶剂的温度: 40℃。根据聚苯乙烯的重均分子量计算乳酸树脂的重均分子量。所用的标准聚苯乙烯的重均分子量为 2000000、430000、110000、35000、10000、4000 和 600。

(3)确定悬臂梁冲击强度

在 JIS K-7110 下制备从实施例(本发明)和对比例获得的 1-A 试样, 并且在 23℃下测量悬臂梁冲击强度。悬臂梁冲击强度为 5KJ/m²的任何试样确定为实际可接受。

(4)尺寸稳定性

使用 Toshiba Machine 制造的注射模型成型机 IS50E, 在以下条件下制备如图 1 所示的电子计算器形状的王形注塑制品:

机筒温度: 195℃; 模具温度: 25℃; 注射压力: 110MPa; 注射时间: 1.5 秒; 保持压力: 80MPa; 保持时间: 3.0 秒; 背压(back pressure: 10MPa; 螺杆 rpm: 110。

在注塑后, 在测试室中(温度: 23℃; 相对湿度 RH: 50%)进行制品的陈化(conditioning), 并且测量图 1 中的尺寸 X 和 Y。然后在预定温度下退火预定的时间。将制品静置于保持在恒温 and 恒湿下的烘箱中进行退火, 以使得在制品上没有不适当的负荷。在退火后立即将制品取出并陈化 24 小时。在陈化后, 再次测量尺寸 X 和 Y, 以便计算由于退火导致的收缩率。使用三坐标

测量装置(three-coordinate measuring machine)测量尺寸 X 和 Y。表中符号○、△和×的意义如下:

○: X 和 Y 方向的收缩率都小于 1.0 %

△: X 和 Y 方向之一的收缩率在 1.0 和 2.0 % 之间

×: X 和 Y 方向的收缩率都不小于 2.0 %

(5)分子量保留率(retention)

由于加入碳二亚胺合物导致的分子量保留率计算如下。首先, 在 85℃ 和 80%RH 下对本发明的实施例和对比例的板材进行湿热试验 10 小时。然后, 根据下式计算其 10 小时后的分子量保留率。

$$\text{分子量保留率}(\%) = \{(\text{湿热试验后的 Mw})/(\text{湿热试验前的 Mw})\} \times 100$$

实施例 1

以质量比 100: 50 干混作为乳酸树脂的 Cargill Dow 制造的 NatureWorks 4031D(L 乳酸/D 乳酸 = 98.5/1.5; 重均分子量: 200000; 下文称为“PLA”), 和作为金属氢氧化物化合物的由 Ishizuka Glass Co., Ltd.制造的 Pyrolyzer HG(涂覆有溶胶-凝胶 Preglass 的氢氧化铝, 下文称为“阻燃剂 1”), 然后在 Mitsubishi Heavy Industries 制造的紧密同向双螺杆(直径 40 毫米)挤出机(compact, same-direction twin-screw extruder)中复合成粒料。

使用 Toshiba Machine 制造的注射模型成型机 IS50E(螺杆直径: 25 毫米), 在以下条件下, 将获得的粒料注塑成测量为 100 毫米长、10 毫米宽和 4 毫米厚的板材(用于 UL94 试验以外的试验)和测量为 100 毫米长、100 毫米宽和 2 毫米厚的板材(用于 UL94 试验):

1)温度

机筒温度: 195℃;

2)注射条件

注射压力: 115MPa

保持压力: 55MPa

3)测量条件

螺杆 rpm: 65

背压: 15MPa

将获得的板材静置在烘焙试验机(DKS-5S, 由 Daiei Kagaku Seiki Mfg. 制造)中, 并在 70℃下热处理 3.5 小时。对于每个获得的阻燃注塑制品测量

它们的可燃性(UL94)、分解率和悬臂梁冲击强度。结果示于表 1。

实施例 2

在以 100: 100 的质量比干混 PLA 和阻燃剂 1 后, 将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能, 并示于表 1 中。

实施例 3

在以 100: 150 的质量比干混 PLA 和阻燃剂 1 后, 将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能, 并示于表 1 中。

实施例 4

以 100: 100 的质量比干混 PLA 和作为金属氢氧化物化合物的由 Kyowa Chemical Industries 制造的 Kisuma 5A(用脂肪酸处理的氢氧化镁; 下文中称为“阻燃剂 2), 然后以与实施例 1 中相同的方式测量它们的各种性能, 并示于表 1 中。

实施例 5

以 100: 50: 20: 20: 100 的质量比干混 PLA、作为脂族聚酯的由 Showa High Polymer Co., Ltd.制造的 Bionolle 1003(聚琥珀酸丁二醇酯; 下文中称为“Bionolle”, 其 Tg 为 0°C 或更低, Tm 为 100°C 或更高)、作为芳脂族聚酯的由 BASF 制造的 Ecoflex(包括 24 摩尔%对苯二甲酸、26 摩尔%己二酸和 50 摩尔% 1,4-丁二醇; 其 Tg 为 0°C 或更低, Tm 为 100°C 或更高)、作为无机填料的由 Nippon Talc Co., Ltd.制造的 SG-5(“滑石”)和阻燃剂 1, 然后以与实施例 1 中相同的方式测量它们的各种性能, 并示于表 1 中。

实施例 6

在以 100: 20: 10: 10: 100 的质量比干混 PLA、Bionolle、Ecoflex、滑石和阻燃剂 1 后, 将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能, 并示于表 1 中。

实施例 7

在以 100: 60: 40: 40: 100 的质量比干混 PLA、Bionolle、Ecoflex、滑石和阻燃剂 1 后, 将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能, 并示于表 1 中。

实施例 8

在以 100: 100 的质量比干混 PLA 和用环氧硅烷偶联剂处理的 BF013ST(作为金属氢氧化物)(由 Nippon Light Metal Company, Ltd.制造, 氢

氧化铝,“阻燃剂 3”),将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能,并示于表 1 中。

表 1

		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
组成	PLA	100	100	100	100	100	100	100	100
	BIONOLLE					50	20	60	
	Ecoflex					20	10	40	
	滑石					20	10	40	
	阻燃剂 1	50	100	150		100	100	100	
	阻燃剂 2				100				
	阻燃剂 3				100				100
	UL94	○	○	○	○	○	○	○	○
分解率(%)		2	4	9	5	3	4	2	3
悬臂梁冲击强度		10	7	5	7	16	14	24	8

对比例 1

以与实施例 1 中完全相同的方式单独注塑 PLA,以与实施例 1 中相同的方式测量他的性能,并示于表 2 中。

对比例 2

在以 100: 40 的质量比干混 PLA 和阻燃剂 1 后,将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能,并示于表 2 中。

对比例 3

在以 100: 160 的质量比干混 PLA 和阻燃剂 1 后,将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能,并示于表 2 中。

对比例 4

在以 100: 100 的质量比干混 PLA 和氢氧化铝(由 Nacalai Tesque Inc.制造;试剂)后,将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能,并示于表 2 中。

对比例 5

在以 100: 150 的质量比干混 PLA 和对比例 4 中所用的相同的氢氧化铝后，将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能，并示于表 2 中。

对比例 6

在以 100: 100 的质量比干混 PLA 和氢氧化镁(由 Nacalai Tesque Inc. 制造; 试剂)后，将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能，并示于表 2 中。

对比例 7

在以 100: 150 的质量比干混 PLA 和对比例 6 中所用的相同的氢氧化镁后，将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能，并示于表 2 中。

表 2

		对比例						
组 成		1	2	3	4	5	6	7
	PLA	100	100	100	100	100	100	100
	阻燃剂 1		40	160				
	氢氧化铝				100	150		
	氢氧化镁						100	150
UL94		×	×	○	×	○	×	○
分解率(%)		1	1	12	62	88	60	85
悬臂梁冲击强度		12	10	3	*1	*1	*1	*1

*1: 由于形成的制品是脆的，不能用悬臂梁冲击强度测试仪进行试验。

对比例 8

在以 100: 50: 20: 100 的质量比干混 PLA、Bionolle、Ecoflex 和阻燃剂 1 后，将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能，并示于表 3 中。

表 3

		实施例 5	对比例 8
组 成	PLA	100	100
	BIONOLLE	50	50
	Ecoflex	20	20
	滑石	20	
	阻燃剂 1	100	100
尺寸稳定性		○	×

实施例 9

在以 100: 150: 3 的质量比干混 PLA、阻燃剂 1 和作为碳二亚胺化合物的 Stabaxol P(由 Rhein Chemie Rheinau GmbH 制造, 聚碳二亚胺)后, 将它们注塑。以与实施例 1 中完全相同的方式测量它们的各种性能, 并示于表 4 中。

表 4

		实施例 9	对比例 2
组 成	PLA	100	100
	阻燃剂 1	100	100
	碳二亚胺化合物	3	
分子量保持率(%)		93	20

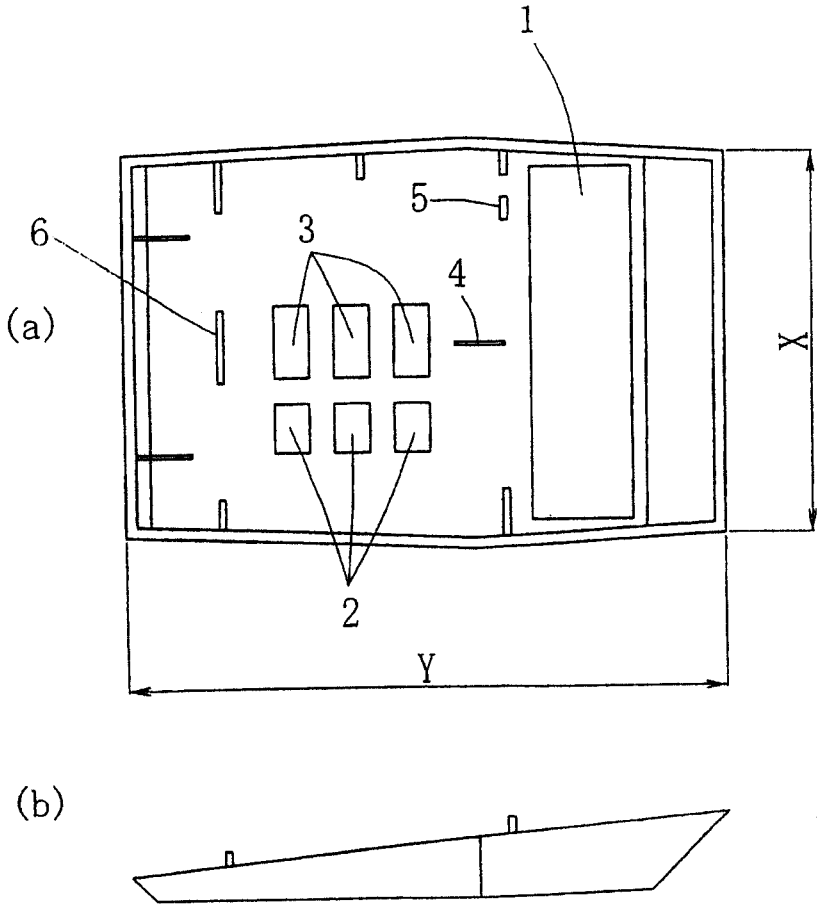


图 1