

發明專利說明書 200404859

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92124776

※ 申請日期：92/09/05

※IPC 分類：C08L 67/06
C08K 3/20

壹、發明名稱：(中文/英文)

(中文) 難燃性樹脂組成物及難燃性射出成形體

(英文)

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

(中文) 三菱樹脂股份有限公司

(英文) MITSUBISHI PLASTICS, INC. (三菱樹脂株式会社)

代表人：(中文/英文)

神尾章 / Akira KANO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(中文) 日本國東京都千代田區丸の内 2 丁目 5 番 2 號

(英文) 5-2, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005, Japan

國 籍：(中文) 日本 (英文) Japan

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 田中一也 / Kazuya TANAKA

(2) 高木潤 / Jun Takagi

住居所地址：(中文/英文)

(中文)(1) 日本國滋賀縣長浜市三ッ矢町 5 番 8 號 三菱樹脂株式会社 長浜工場
內

(2) 同(1)

(英文)(1) c/o MITSUBISHI PLASTICS, INC., Nagahama Plant 5-8, Mitsuya-cho,
Nagahama-shi, Shiga 526-8660, Japan

(2) ditto

國 籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002/09/06；2002-261673

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

國 籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002/09/06；2002-261673

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為關於難燃性樹脂組成物及由其所射出成形的難燃性射出成形體。

【先前技術】

塑膠因為其優良的加工性和物性，故廣被使用於包裝材料、日用品、農業土木系材料、家電零件、汽車零件等。另一方面，因為以枯竭性資源之石油做為原料、以及使用後廢棄時之廢棄物處理等乃成為大的社會問題。

為了解決該等問題，乃開始將來自植物的微生物分解性塑膠予以實用化。代表性的製品例可列舉聚乳酸。聚乳酸為將玉米和砂糖大根做為原料進行發酵所得之乳酸予以聚合的塑膠。

然而，雖然已有許多將聚乳酸實用化做為包裝材料和日用品等之消耗材料的例子（參照專利文獻 1、專利文獻 2），但於追求做為家電零件和汽車零件般耐久性材料之高度要求特性之領域中，則幾乎未有使用實績。

其係因為在使用做為家電零件和汽車零件之情形中，必須滿足日本工業規格（JIS）和 UL（Under-writer Laboratory）規格所決定的難燃性規格，但聚乳酸及含有聚乳酸之已知的組成物因為幾乎不具有難燃性，故不符合上述規格。

對於此狀況，於專利文獻 3 中，揭示於微生物分解性塑膠中添加氫氧化鋁粉末或氫氧化鎂粉末之方法，且揭示賦

予難燃性的樹脂。

(專利文獻 1:日本專利特開平 7-207041 號公報、專利文獻 2:特開平 7-308961 號公報、專利文獻 3:特開平 8-252823 號公報。)

但是，於上述專利文獻 3 中所使用的微生物分解性塑膠為聚乳酸等之脂族聚酯時，若添加氫氧化鋁粉末和氫氧化鎂粉末等之氫氧化物，則產生水解，特別是，於熔融組成中和熔融成形加工中，易引起大幅的分子量降低。因此，令所得之樹脂組成物和成形體發生強度等物性降低，且不適於實用。

於是，本發明為以提供含有賦予難燃性、並且抑制分子量降低之乳酸系樹脂的樹脂組成物，及由此樹脂組成物所得之成形體為其目的。

【發明內容】

本發明為經由使用含有乳酸系樹脂做為主成分的樹脂組成物、及施以表面處理的金屬氫氧化物，且相對於上述乳酸系樹脂 100 質量份，將施以上述表面處理之金屬氫氧化物配合 50～150 質量份的難燃性樹脂組成物解決上述之課題。

因為對金屬氫氧化物施以表面處理，故即使於乳酸系樹脂做為主成分之樹脂組成物中混合，亦可防止金屬氫氧化物直接接觸樹脂組成物，且抑制樹脂組成物的水解，並且可抑制分子量降低。

又，因為含有指定量之施以表面處理的金屬氫氧化物，

故可賦予充分的難燃性。

若根據本發明，則可取得幾乎不會損害乳酸系樹脂本來所具有的微生物分解性，且具備優良之難燃性、耐衝擊性、耐熱性，並可抑制水解所造成之分子量降低的射出成形體。

又，經由加入碳化二亞胺化合物，於現實上使用難燃性射出成形體時，例如即使被曝露於高溫多濕等之過苛條件之情形中，亦可保持分子量。

更且，經由加入無機充填劑，則可提高難燃性射出成形體之尺寸安定性。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

本發明之難燃性樹脂組成物為含有乳酸系樹脂做為主成分的樹脂組成物、及施以表面處理的金屬氫氧化物。

上述乳酸系樹脂為指構造單位為 L-乳酸之聚(L-乳酸)、構造單位為 D-乳酸之聚(D-乳酸)、構造單位為 L-乳酸及 D-乳酸之聚(DL-乳酸)和其混合物、及、上述 L-乳酸和 / 或 D-乳酸、與 α -羥基羧酸、或二醇及二羧酸的共聚物。

此時，乳酸系樹脂中之乳酸的 DL 構成為 L 體 : D 體 = 100 : 0 ~ 90 : 10、或、L 體 : D 體 = 0 : 100 ~ 10 : 90 為佳，L 體 : D 體 = 100 : 0 ~ 94 : 6、或、L 體 : D 體 = 0 : 100 ~ 6 : 94 為更佳。於此類範圍外，將所得之樹脂組成物予以射出成形所得的射出成形體有耐熱性不夠充分之傾向，其用途受到限制。

上述共聚物中之上述 L-乳酸和 / 或 D-乳酸的含量並無特別限定，但以 50 重量%以上為佳。未滿 50 重量%，則其他

共聚成分之性質為比聚乳酸之性質更於表面上表現。

上述聚(L-乳酸)、聚(D-乳酸)或聚(DL-乳酸)之代表例可列舉(股)島津製作所製:Lacti Series、三井化學(股)製:Lacia Series、Cagil Dow公司製:Nature Works Series等。

上述共聚物所使用之上述其他的羥基羧酸單位可列舉乙醇酸、3-羥基丁酸、4-羥基丁酸、2-羥基正丁酸、2-羥基-3,3-二甲基丁酸、2-羥基-3-甲基丁酸、2-甲基乳酸、2-羥基己酸等之二官能脂族羥基-羧酸和己內酯、丁內酯、戊內酯等之內酯類。

上述共聚物所使用之上述脂族二醇可列舉乙二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇等。又，上述共聚物所使用之上述脂族二羧酸可列舉琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸及十二烷二酸等。

上述乳酸系樹脂之聚合法可採用縮聚法、開環聚合法等公知的任一種方法。例如，縮聚法為將L-乳酸、D-乳酸等之單體原料、或單體原料之混合物予以直接脫水縮聚取得具有任意組成的乳酸系樹脂。

又，開環聚合法為將乳酸之環狀二聚物的丙交酯，視需要使用聚合調整劑並且使用選取的觸媒，則可取得聚乳酸系聚合物。丙交酯為L-乳酸之二聚物的L-丙交酯、D-乳酸之二聚物的D-丙交酯、及L-乳酸與D-乳酸所構成的DL-丙交酯，將彼等視需要混合並且聚合，則可取得具有任意組成、結晶性的乳酸系樹脂。

更且，根據提高耐熱性等之需要，亦可使用對酞酸般之非脂族二羧酸和/或雙酚 A 之環氧乙烷加成物般之非脂族二醇做為少量共聚成分。

更且，於增大分子量之目的下亦可使用少量的鏈延長劑，例如，二異氰酸酯化合物、環氧化合物、酸酐等。

上述乳酸系樹脂之重量平均分子量的較佳範圍為 5 萬至 40 萬，更佳為 10 萬至 25 萬。於低於此範圍時，幾乎不會表現實用物性，於超過時，則熔融黏度過高且成形加工性有變差之傾向。

上述樹脂組成物為以上述乳酸系樹脂做為主成分的組成物。此主成分為指上述樹脂組成物中之上述乳酸系樹脂的含有比例為 50~100 重量%者。若少於 50 重量%，則上述乳酸系樹脂不能稱為主成分。另一方面，因為上述樹脂組成物亦可僅由上述乳酸系樹脂所構成，故上述乳酸系樹脂之含有比例亦可為 100 重量%。

上述樹脂組成物為如上述，含有上述乳酸系樹脂，但於此乳酸系樹脂以外，視需要，亦可含有乳酸系樹脂以外之樹脂。即，上述樹脂組成物中所含有的樹脂亦可使用令乳酸系樹脂、和乳酸系樹脂以外之樹脂混合的混合樹脂。

此類乳酸系樹脂以外之樹脂可列舉玻璃態化溫度（以下，簡稱為「 T_g 」）為 0°C 以下，且、結晶熔解溫度（以下，簡稱為「 T_m 」）為 100°C 以上之乳酸系樹脂以外之脂族聚酯或芳香族脂族聚酯（以下，稱為「脂族等聚酯 1」），和 T_g 為 0°C 以下、且、 T_m 為未滿 100°C 之乳酸系樹脂以外之脂

族聚酯或芳香族脂族聚酯(以下，稱為「脂族等聚酯 2」)等。

上述脂族等聚酯 1 為令本發明之難燃性樹脂組成物以後述方法射出成形時，防止此射出成形時、或射出成形後之熱處理時的變形，並且可提高實際使用時的耐熱性。又，上述脂族等聚酯 2 為令難燃性樹脂組成物以後述方法射出成形所得之射出成形體的耐衝擊性提高。此脂族等聚酯 1 和脂族等聚酯 2 為根據所得之難燃性樹脂組成物、及使用難燃性樹脂組成物以後述方法所得之難燃性射出成形體之目的，將任何一者，於上述乳酸系樹脂中混合使用亦可，且亦可將此兩者共同於上述乳酸系樹脂中混合使用。

上述脂族等聚酯 1 之配合量為相對於上述乳酸系樹脂 100 質量份，以 20～60 質量份為佳。低於此範圍時，無法充分取得熱處理時之耐熱性改良效果，另一方面，超過此範圍時，以後述方法將難燃性樹脂組成物射出成形所得之射出成形體於常溫下的彈性率降低，故具有令其耐熱性降低之傾向。

上述脂族等聚酯 2 之配合量為相對於上述乳酸系樹脂 100 質量份，配合 10～60 質量份為佳。低於此範圍時，無法充分取得耐衝擊性的改良效果，超過此範圍時，因為成形體過度軟質化，故於熱處理時、及、實用時有發生問題的傾向。

使用做為上述脂族等聚酯 1 和脂族等聚酯 2 之乳酸系樹脂以外的脂族聚酯，可列舉例如令脂族二醇和脂族二羧酸

縮合所得之脂族聚酯、令環狀內酯類予以開環聚合的脂族聚酯、合成系脂族聚酯等。將上述之脂族聚酯使用做為上述脂族等聚酯 1 和脂族等聚酯 2 時，若分別選擇具有指定之 T_g 及 T_m 的脂族聚酯即可。

令上述脂族二醇和脂族二羧酸縮合所得之脂族聚酯可由脂族二醇之乙二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇等、與脂族二羧酸之琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸及十二烷二酸等中分別選出一種以上並且予以縮聚而取得。更且，視需要令異氰酸酯化合物等進行鏈延長，則可取得所欲的聚合物。其具體例可列舉昭和高分子(股)製；Bionole Series、Ilechemical 公司製：Enpole 等。

令上述環狀內酯類予以開環聚合的脂族聚酯為將環狀單體之 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、 β -甲基- δ -戊內酯等之一種以上予以聚合取得。其具體例可列舉 Diacel 化學工業(股)製：Celgreen Series。

上述合成系脂族聚酯為令環狀酸酐與環氧類，例如，令琥珀酸酐與環氧乙烷和環氧丙烷等予以共聚取得。

使用做為上述脂族等聚酯 1 和脂族等聚酯 2 之芳香族脂族聚酯可列舉例如芳香族二羧酸成分、脂族二羧酸成分、及脂族二醇成分所構成之具有微生物分解性的芳香族脂族聚酯。將上述之芳香族脂族聚酯使用做為上述之脂族等聚酯 1 和脂族等聚酯 2 時，若分別選擇具有指定之 T_g 及 T_m 的芳香族脂族聚酯即可。

上述芳香族二羧酸成分可列舉例如間酞酸、對酞酸、

2,6-萘二羧酸等。又，脂族二羧酸成分可列舉例如琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸等。更且，脂族二醇可列舉例如乙二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇等。還有，芳香族二羧酸成分、脂族二羧酸成分或脂族二醇成分亦可分別使用二種以上。

於本發明中，最適於使用之芳香族二羧酸成分為對酞酸，脂族二羧酸成分為己二酸，脂族二醇成分為1,4-丁二醇。

脂族二羧酸及脂族二醇所構成之脂族聚酯已知為具有微生物分解性，但於芳香族脂族聚酯中，為了表現微生物分解性，乃必須令芳香環之環間存在脂族鏈。因此，上述芳香族脂族聚酯之芳香族二羧酸成分為50莫耳%以下為佳。

上述芳香族脂族聚酯之代表例可列舉聚己二酸丁二酯與對酞酸酯的共聚物(BASF公司製:Ecoflex)和己二酸伸丁酯與對酞酸的共聚物(Easman Chemicals製:Eastar Bio)等。

對上述樹脂組成物賦予難燃性之物質可使用施以上述表面處理的金屬氫氧化物。金屬氫氧化物本身雖為賦予難燃性，但因係為氫氧化物，故將聚酯做為主體的上述樹脂組成物予以水解，且令分子量降低。為了抑制此情況，乃對上述金屬氫氧化物施以表面處理，防止金屬氫氧化物與上述樹脂組成物直接接觸。藉此，抑制上述樹脂組成物的水解，並且抑制上述樹脂組成物與上述金屬氫氧化物混練

時、和所得難燃性樹脂組成物成形時之分子量降低。更且，經由以上述表面處理提高難燃性，則可減少上述金屬氫氧化物的配合份數，並且可抑制機械強度等物性的降低。

上述表面處理之方法具體而言可列舉以表面處理劑予以塗層處理。此處理法具體而言可列舉使用表面處理劑或其熔融液或溶解液，進行浸漬、分散、塗佈、噴霧、溶膠-凝膠塗層等，其次令其乾燥，於上述金屬氫氧化物之表面形成表面處理劑之塗層膜的方法。更且，亦可列舉使用聚合性單體等表面處理劑之前體或其熔融液或溶解液，進行浸漬、分散、塗佈、噴霧、溶膠凝膠塗層等，其次，進行聚合等之指定反應，其次令其乾燥，於上述金屬氫氧化物之表面形成表面處理劑之塗層膜的方法等。

上述表面處理中所使用的表面處理劑可列舉高級脂肪酸、矽烷偶合劑、鈦酸鹽偶合劑、聚矽氧烷化合物及合成樹脂等。

又，上述高級脂肪酸可列舉碳數 12 個以上的脂肪酸，具體例可列舉月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞油酸、亞麻酸等。

更且，上述聚矽氧化合物可列舉矽油、聚矽氧烷樹脂等。

又，上述合成樹脂可列舉聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴、聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸甲酯等之聚(甲基)丙烯酸烷酯等。

上述表面處理所使用的表面處理劑前體主要可列舉聚合性單體，且可列舉丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯等

之(甲基)丙烯酸烷酯等。

上述金屬氫氧化物的具體例可列舉氫氧化鋁、氫氧化鎂、鈣-鋁酸鹽水合物、氧化錫水合物、金雲母等。

更且，上述金屬氫氧化物、加上配合難燃輔助劑，則可更加提高難燃效率。此難燃輔助劑的具體例可列舉錫酸鋅、硼酸鋅、硝酸鐵、硝酸銅、磺酸金屬鹽等之金屬化合物、紅磷、高分子量磷酸酯、磷吡化合物等之磷化合物、或、PAN、聚矽氧烷化合物等。其中，若考慮對於環境等之影響，則以使用硼酸鋅為佳。

施以上述表面處理之金屬氫氧化物配合量為相對於上述樹脂組成物中之上述乳酸系樹脂 100 質量份，以 50~150 質量份為佳，且以 75~125 質量份為更佳。若少於 50 質量份，則無法充分取得難燃性的賦予效果，另一方面，若多於 150 重量份，則在將施以此表面處理之金屬氫氧化物與上述樹脂組成物混練時、及在將所得之難燃性樹脂組成物射出成形時發生分子量降低和機械強度等物性降低。

本發明之難燃性樹脂組成物抑制分子量降低之程度可由樹脂組成物之分解率予以測定。此分解率可經由測定對上述樹脂組成物混練上述金屬氫氧化物前的重量平均分子量(Mw)、和將上述難燃性樹脂組成物射出成形後的 Mw，並以下式計算，則可算出。此分解率以 10%以下之情況為佳，且以 8%以下為更佳。若超過 10%，則開始發生強度等物性的降低，故為不佳。還有，分解率 0%為最佳的態樣，故分解率為 0%亦可。

分解率(%) = $\{(\text{混練前的 } M_w) - (\text{射出成形後的 } M_w)\} / (\text{混練前的 } M_w) \times 100$

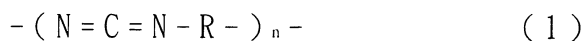
還有， M_w 之測定為使用凝膠滲透層析(GPC)，以溶劑：氯仿、溶液濃度：0.2wt/vol%、溶液注入量：200微升、溶劑流速：1.0毫升/分鐘、溶劑溫度：40℃進行測定。又，乳酸系樹脂之重量平均分子量為以換算成聚苯乙烯而算出。

於本發明之難燃性樹脂組成物中，除了上述之樹脂組成物及施以表面處理的金屬氫氧化物以外，視需要，於保持上述難燃性樹脂組成物分子量之目的下，可含有碳化二亞胺化合物。其係因為考慮上述之難燃性樹脂組成物或將此難燃性樹脂組成物以後述方法所成形的難燃性射出成形體，於高溫多濕之條件下放置時且發生水解時，所生成的羧酸基為與上述碳化二亞胺化合物反應並產生鏈延長反應，結果可保持分子量。因此，經由含有此碳化二亞胺化合物，則可於製造後述之難燃性射出成形體後，於現實使用時，例如被曝露於高溫多濕等之過苛條件等，亦可保持分子量。

此碳化二亞胺化合物之配合量為相對於上述難燃性樹脂組成物100質量份，以0.1~10質量份為佳，且以0.5~8質量份為更佳。低於此範圍時，則無法充分表現抑制分子量降低之效果，另一方面，於超過之情形中，則經由碳化二亞胺化合物之滲出，造成上述難燃性樹脂組成物所得之成形體的外觀不良、和經由可塑化引起機械物性降低之傾向。又，損害上述難燃性樹脂組成物所具有的微生物

分解性和堆肥分解性。

上述之碳化二亞胺化合物可列舉具有下述一般式(1)的基本構造。



(於上述式中， n 為表示1以上之整數。 R 為表示其他之有機系鍵結單位。此些碳化二亞胺化合物之 R 部分亦可為脂族、脂環族、芳香族之任一者。

還有，通常， n 為於1~50之間適當決定。

此碳化二亞胺化合物的具體例可列舉雙(丙基苯基)碳化二亞胺、聚(4,4'-二苯基甲烷碳化二亞胺)、聚(對-伸苯基碳化二亞胺)、聚(間-伸苯基碳化二亞胺)、聚(甲苯基碳化二亞胺)、聚(二異丙基伸苯基碳化二亞胺)、聚(甲基-二異丙基伸苯基碳化二亞胺)、聚(三異丙基伸苯基碳化二亞胺)等、及其單體。此些碳化二亞胺化合物可單獨或組合使用二種以上。

於本發明之難燃性樹脂組成物中，除了上述之樹脂組成物及施以表面處理的金屬氫氧化物等以外，視需要，於抑制上述樹脂組成物成形時之尺寸安定性、加熱時和經時變化時之收縮的目的下，可含有無機充填劑。

上述無機充填劑之具體例可列舉滑石、高嶺土、碳酸鈣、膨潤土、雲母、沸石、玻璃片、鉛、氫氧化鎂、氫氧化鋁、三氧化銻、硫酸鋇、硼酸鋅、含水硼酸鈣、氧化鋁、氧化鎂、矽灰石、硬矽鈣石、海泡石、晶鬚、玻璃纖維、金屬粉末、珠粒、矽石球、Silace球、有機系球等。又，經由

以鈦酸、脂肪酸、矽烷偶合劑等處理上述無機充填劑表面，則可提高與樹脂的接黏性，並且可提高無機充填劑的效果。

於本發明之難燃性樹脂組成物中，再視需要，在不損害本發明效果之範圍下，可配合熱安定劑、抗氧化劑、UV吸收劑、光安定劑、顏料、著色劑、滑劑、核劑、可塑劑等之添加劑。

其次，說明使用上述之難燃性樹脂組成物的射出成形方法。

上述之難燃性樹脂組成物為經由投入可將上述各種原料混練的裝置，例如，射出成形機和雙螺桿擠壓機等，並且予以混練、混合則可製造。其後，將此難燃性樹脂組成物予以射出成形，則可製造射出成形體。

具體而言，將上述各種原料直接投入射出成形機並且混合、射出成形，或將乾式摻混的上述各種原料樹脂，使用雙螺桿擠壓機壓出成束狀形狀並且作成丸狀物後，再度使用射出成形機，且視需要亦加入其他原料並予以射出成形，則可製造難燃性射出成形體。

此些任一種方法均亦必須考慮上述原料分解所造成的分子量降低，但為了均勻混合則以選擇經由後者之丸狀化的製造法為佳。

首先，丸狀物為將上述之乳酸系樹脂，脂族等聚酯 1、脂族等聚酯 2 予以充分乾燥除去水分後，使用雙螺桿擠壓機予以熔融混合，並壓出束狀形狀作成丸狀物。考慮乳酸系樹脂為根據 L-乳酸構造和 D-乳酸構造的組成比而改變

熔點、且根據上述各種樹脂之混合比例而改變混合樹脂的熔點等，並且適當選擇熔融擠壓溫度為佳。實際通常選擇 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍。

其次，將上述方法所作成的丸狀物充分乾燥且除去水分後，視需要，加入其他原料，並以下列方法進行射出成形。

本發明之難燃性射出成形體並無特別限定，且代表性為以熱塑性樹脂用之一般射出成形法，氣體輔助成形法及射出壓縮成形法等之射出成形法則可取得。其他，視目的，亦可採用上述方法以外之塑模內成形法、氣體加壓成形法、二色成形法、夾層成形法、PUSH-PULL、SCORIM等。

所使用的射出成形裝置為由一般的射出成形機、氣體輔助成形機及射出壓縮成形機等、及其中所用的成形用金屬模具及附帶機器、金屬模具溫度控制裝置及原料乾燥裝置等所構成。

成形條件為避免射出汽缸內之樹脂熱分解，故在 $170^{\circ}\text{C}\sim 210^{\circ}\text{C}$ 範圍之熔融樹脂溫度下成形為佳。未滿 170°C ，則多令上述難燃性樹脂組成物未完全溶解，故無法取得均勻的難燃性射出成形體。另一方面，若超過 210°C ，則令上述難燃性樹脂組成物經由水解所造成之分子量降低有變劇之傾向。

另外，上述難燃性樹脂組成物中之無機充填劑愈多，則愈易於所得之難燃性成形體表面發生流動痕跡。此時，射出速度必須比未配合無機充填劑之上述難燃性樹脂組成物射出成形時，於所得之難燃性成形體表面不會發生流動痕

跡的射出速度更加低速。無機充填劑之添加易於所得之難燃性成形體表面發生流動痕跡。

例如，將含有 15 質量%之滑石做為無機充填劑的上述難燃性樹脂組成物，以具備厚度 2mm 之平板金屬模具之螺桿直徑 25mm 的射出成形機予以射出成形時，射出速度為 30mm/sec 以下則可取得無流動痕跡的成形體。未充填樹脂之情況亦於 50mm/sec 不會發生流動痕跡。

又，於所得之難燃性成形體易發生鬚狀物時，較佳為充分採用保持之壓力及保持之時間。例如，保持之壓力為以 30～100MPa 之範圍，而保持之時間雖亦根據成形體之形狀和厚度而異，但可在 1～15sec 之範圍中適當設定。具體例為在成形出上述厚度 2mm 之平板時，以 3sec 左右為佳。

將上述之難燃性樹脂組成物射出成形取得難燃性射出成形體時，以非晶狀態取得難燃性射出成形體之情況，由令成形周期（閉型～射出～保壓～冷卻～開型～取出）中之冷卻時間縮短之觀點而言，儘可能令射出成形金屬模具之溫度為低溫為佳。一般以 15℃～55℃ 為佳，且亦期望使用冷卻器。但是，其後，為了抑制結晶化處理時易發生之難燃性射出成形體的收縮、彎曲、變形等，故在上述射出成形金屬模具之溫度範圍內以更高溫較為有利。

另一方面，將上述難燃性樹脂組成物射出成形取得難燃性射出成形體之步驟中，於所用之射出成形金屬模具內發生難燃性射出成形體之結晶化時，將此射出成形金屬模具予以加熱、充填熔融樹脂後，於此射出成形金屬模具內保

持一定時間為佳。此射出成形金屬模具的溫度以 $60^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 為佳，且以 $70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 為更佳。若低於此溫度則需要長時間結晶化，且周期有變得過長之傾向。另一方面，於超過之情形中則在釋放時有發生變形之傾向。

又，為了更加提高射出成形所得之難燃性射出成形體的耐熱性，其有效為對此難燃性射出成形體施以熱處理、進行結晶化、促進結晶化。熱處理溫度以 $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 之範圍為佳，且以 $70 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 之範圍為更佳。熱處理溫度低於 60°C 時，無法充分進行結晶化，另一方面，高於 130°C 時，於成形體冷卻時有發生變形和收縮之傾向。

又，加熱時間為根據難燃性射出成形體之組成及熱處理溫度而適當決定，例如，於 70°C 之情況為進行 15 分鐘 $\sim$ 5 小時熱處理為佳。又，於 130°C 之情況為進行 10 秒鐘 $\sim$ 30 分鐘熱處理為佳。

令上述非晶狀態之難燃性射出成形體結晶化之方法、和更加提升結晶化之難燃性射出成形體之結晶化度的方法可列舉射出成形後提高射出成形金屬模具之溫度，並於射出成形金屬模具內結晶化之方法、將非晶狀態之難燃性射出成形體或結晶化之難燃性射出成形體，由射出成形金屬模具中取出後，以熱風、蒸氣、溫水、遠紅外線加熱器、IH 加熱器等令其結晶化，提升結晶化度之方法。此時，雖然未將難燃性射出成形體固定亦可，但為了防止此難燃性射出成形體變形，較佳以射出成形金屬模具、樹脂模具等予以固定。又，若將生產性列入考慮，則以捆綁狀態進行熱

處理為佳。

本發明之難燃性射出成形體的耐衝擊性為根據 JIS K-7110，於懸臂樑式衝擊強度試驗(23℃)中，以 5 kJ/m² 以上為佳，且以 10 kJ/m² 以上為更佳。若小於 5 kJ/m²，則此難燃性射出成形體變脆，且於家電業界中，不充分耐使用。

本發明之難燃性射出成形體因為具備難燃性，故可與家電、OA(辦公室自動化)機器用之樹脂成形體、其他要求難燃性之一般樹脂成形體等先前所使用之樹脂成形體同樣使用。更且，因為於廢棄後進行微生物分解，故此難燃性射出成形體為符合環境對應型。

(實施例)

以下示出實施例，但並非以其令本發明受到任何限制。還有，實施例中所示之測定值為以如下所示之條件進行測定，並算出。

(1)燃燒性(UL94)的評價

將各實施例及比較例所得之丸狀物，使用東芝機械(股)製射出成形機 IS50E(螺桿直徑 25mm)，射出成形 L100mm × W10mm × t2mm 的板材。使用此板材，根據 Underwriters Laboratories 公司的安全標準 UL94 進行測定，並以下列基準進行燃燒性的評價。

○:10 秒鐘以內自行熄滅。(可實用)

×:10 秒鐘以內未自行熄滅，完全燃燒。(實用上，發生問題)

(2) 分解率之測定

樹脂與金屬氫氧化物的混練、及射出成型時之樹脂的分解性評價為測定混練前之樹脂的重量平均分子量(Mw)、及、射出成形後之 Mw，並且由下式算出分解率。分子量保持率為以 10% 以下視為實用基準。

$$\text{分解率}(\%) = \{(\text{混練前的 Mw}) - (\text{射出成形後的 Mw})\} / (\text{混練前的 Mw}) \times 100$$

還有，Mw 的測定為使用凝膠滲透層析(GPC)，以溶劑：氯仿、溶液濃度：0.2wt/vol%、溶液注入量：200 微升、溶劑流速：1.0 毫升/分鐘、溶劑溫度：40℃進行測定，並以換算成聚苯乙烯，算出樹脂組成物的重量平均分子量。使用標準聚苯乙烯的重量平均分子量為 2000000、430000、110000、35000、10000、4000、600。

(3) 懸臂樑式衝擊強度的測定

根據 JISK-7110，由實施例及比較例所得之板材作成 1 號 A 試驗片，並且進行 23℃ 中之懸臂樑式衝擊強度的測定。懸臂樑式衝擊強度為以 5 kJ/m² 視為實用基準。

(4) 尺寸安定性

使用東芝機械(股)製射出成型機「IS50E」，取得圖 1 所示之電桌型非晶成形體。此時之成形條件為以汽缸溫度 195℃、金屬模具溫度 25℃、射出壓力 110MPa、射出時間 1.5sec、保持壓力 80MPa、保持時間 3.0sec、背壓 10MPa、螺桿迴轉數 110rpm。

射出成形後於測定室內(溫度 23℃ 濕度 50%RH)調整成

形體狀態，並測定圖 1 所示之尺寸，其後，以指定之加熱條件(溫度及時間)實施退火處理。但，退火處理為使用恆溫恆濕烤爐，對成形體未加以負荷之狀態下靜置進行。退火處理後，立即取出成形體並於測定室內進行狀態調整。進行 24 小時狀態調整後，再度測定 X 和 Y 的尺寸，並算出退火處理所造成的收縮率。測定為使用三次元測定機。其結果以下述基準予以評價。

○ : X 與 Y 之收縮率均未滿 1.0%。

△ : X 或 Y 之收縮率任一者為 1.0% 以上、未滿 2.0%。

× : X 與 Y 之收縮率均為 2.0% 以上。

(5) 分子量保持率

以下述方法算出添加碳化二亞胺化合物的分子量保持率。即，將實施例及比較例所得之板材以 85℃、80% RH 之條件進行濕熱試驗，並以下式算出經過 100 小時後的分子量保持率。

$$\text{分子量保持率 (\%)} = \{ (\text{濕熱試驗後的 } Mw) / (\text{濕熱試驗前的 } Mw) \} \times 100$$

(實施例 1)

使用做為乳酸系樹脂之 Cagil Dow 公司製 Nature Works 4031D (L-乳酸/D-乳酸=98.5/1.5、重量平均分子量 20 萬、以下簡稱為「PLA」)、做為金屬氫氧化物化合物之石塚硝子工業(股)製:Pyrolyzer HG(溶膠凝膠預玻璃塗層處理氫氧化鋁、以下稱為「難燃劑 1」)，並將 Nature Works 4031D、及 Pyrolyzer HG 以質量比 100:50 之比例予以乾式摻混後，

使用三菱重工(股)40mm ϕ 小型同方向雙螺桿擠壓機以180℃進行複合，作成丸狀形狀。

將所得之丸狀物使用東芝機械(股)製射出成形機IS50E(螺桿直徑25mm)，射出成形L100mm $\times$ W100mm $\times$ t4mm之板材(UL94以外之試驗用)和L100mm $\times$ W100mm $\times$ t2mm之板材(UL94以外之試驗用)。主要的成形條件為如下。

- 1) 溫度條件：汽缸溫度(195℃) 金屬模具溫度(20℃)
- 2) 射出條件：射出壓力(115MPa) 保持壓力(55MPa)
- 3) 計量條件：螺桿迴轉數(65rpm) 背壓(15MPa)

其次，將射出成形體於烘烤試驗裝置(大榮科學精器製作所製：DKS-5S)內靜置，並以70℃進行3.5小時熱處理。進行所得射出成形體之燃燒性(UL94)、分解率、及懸臂樑式耐衝擊強度的評價及測定。其結果示於表1。

(實施例2)

將PLA及難燃劑1以質量比100:100之比例予以乾式摻混後，以實施例1同樣之方法進行射出成形體的作成、評價。結果示於表1。

(實施例3)

將PLA及難燃劑1以質量比100:150之比例予以乾式摻混後，以實施例1同樣之方法進行射出成形體的作成、評價。結果示於表1。

(實施例4)

使用協和化學工業(股)製：Kisma 5A(脂肪酸處理氫氧化鎂，以下稱為「難燃劑2」)做為金屬氫氧化物化合物，並

將 PLA 及難燃劑 2 以質量比 100:100 之比例予以乾式摻混後，以實施例 1 同樣之方法進行射出成形體的作成，評價。結果示於表 1。

(實施例 5)

使用做為 Tg 為 0℃ 以下、Tm 為 100℃ 以上之脂族聚酯的昭和高分子(股)製 Bionole 1003(聚琥珀酸丁二酯，以下簡稱為「Bionole」)、做為 Tg 為 0℃ 以下、Tm 為 100℃ 以上之芳香脂族聚酯的 BASF 公司製 Ecoflex(對酞酸 24 莫耳 %、己二酸 26 莫耳 %、1,4-丁二醇 50 莫耳 %，以下簡稱為「Ecoflex」)，做為無機充填劑之日本 Talc 公司製 SG-95(Talc，以下稱為「滑石」)，並將 PLA、Bionole、Ecoflex、滑石及難燃劑 1 以質量比 100:50:20:20:100 之比例予以乾式摻混後，以實施例 1 同樣之方法進行射出成形體的作成、評價。結果示於表 1。

(實施例 6)

將 PLA、Bionole、Ecoflex、滑石及難燃劑 1 以質量比 100:20:10:10:100 之比例予以乾式摻混後，以實施例 1 同樣之方法進行射出成形體的作成、評價。結果示於表 1。

(實施例 7)

將 PLA、Bionole、Ecoflex、滑石及難燃劑以質量比 100:60:40:40:100 之比例予以乾式摻混後，以實施例 1 同樣之方法進行射出成形體的作成、評價。結果示於表 1。

(實施例 8)

使用日本輕金屬(股)製：環氧矽烷偶合處理 BF013ST(氫

氧化鋁，以下稱為「難燃劑 3」)做為金屬氧化物，並將 PLA 及難燃劑 3 以質量比 100:100 之比例予以乾式摻混後，以實施例 1 同樣之方法進行射出成形體的作成、評價。結果示於表 1。

表 1

		實施例							
配合		1	2	3	4	5	6	7	8
	PLA	100	100	100	100	100	100	100	100
	Bionole					50	20	60	
	Ecoflex					20	10	40	
	滑石					20	10	40	
	難燃劑 1	50	100	150		100	100	100	
	難燃劑 2				100				
	難燃劑 3				100				100
UL94		○	○	○	○	○	○	○	○
分解率 (%)		2	4	9	5	3	4	2	3
懸臂樑式衝擊強度 (kJ/m ²)		10	7	5	7	16	14	24	8

(比較例 1)

僅使用 PLA 且以實施例 1 同樣之方法進行射出成形體的作成、評價。結果示於表 2。

(比較例 2)

將 PLA 及難燃劑 1 以質量比 100:40 之比例予以乾式摻混後，以實施例 1 同樣之方法進行射出成形體的作成、評價。結果示於表 2。

(比較例 3)

將 PLA 及難燃劑 1 以質量比 100:160 之比例予以乾式摻混後，以實施例 1 同樣之方法進行射出成形體的作成、評價。結果示於表 2。

(比較例 4)

將 PLA 及 氫 氧 化 鋁 (Nacaritesc(股)製：試藥)以 質 量 比 100:100 之 比 例 予 以 乾 式 摻 混 後，以 實 施 例 1 同 樣 之 方 法 進 行 射 出 成 形 體 的 作 成、評 價。結 果 示 於 表 2。

(比 較 例 5)

將 PLA 及 上 述 氫 氧 化 鋁 以 質 量 比 100:150 之 比 例 予 以 乾 式 摻 混 後，以 實 施 例 1 同 樣 之 方 法 進 行 射 出 成 形 體 的 作 成、評 價。結 果 示 於 表 2。

(比 較 例 6)

將 PLA 及 氫 氧 化 鎂 (Nacaritesc(股)製：試藥)以 質 量 比 100:100 之 比 例 予 以 乾 式 摻 混 後，以 實 施 例 1 同 樣 之 方 法 進 行 射 出 成 形 體 的 作 成、評 價。結 果 示 於 表 2。

(比 較 例 7)

將 PLA 及 上 述 氫 氧 化 鎂 以 質 量 比 100:150 之 比 例 予 以 乾 式 摻 混 後，以 實 施 例 1 同 樣 之 方 法 進 行 射 出 成 形 體 的 作 成、評 價。結 果 示 於 表 2。

表 2

		比 較 例						
		1	2	3	4	5	6	7
配 合	PLA	100	100	100	100	100	100	100
	難 燃 劑 1		40	160				
	氫 氧 化 鋁				100	150		
	氫 氧 化 鎂						100	150
UL94		×	×	○	×	○	×	○
分 解 率 (%)		1	1	12	62	88	60	85
懸 臂 樑 式 衝 擊 強 度 (kJ/m ²)		12	10	3	*1	*1	*1	*1

*1:因 為 所 得 之 成 形 體 為 脆，故 無 法 置 於 懸 臂 樑 式 衝 擊 試 驗 機。

(比較例 8)

將 PLA、Bionole、Ecoflex 及難燃劑 1 以質量比 100:50:20:100 之比例予以乾式摻混後，以實施例 1 同樣之方法進行射出成形體的作成。與實施例 5 之射出成形體共同進行尺寸安定性的評價。其結果示於表 3。

表 3

		實施例 5	比較例 8
配合	PLA	100	100
	Bionole	50	50
	Ecoflex	20	20
	滑石	20	
	難燃劑 1	100	100
尺寸安定性		○	×

(實施例 9)

使用 Linechemy 公司製:STABACK SOL P(聚碳化二亞胺)作為碳化二亞胺化合物，並將 PLA、難燃劑 1 及碳化二亞胺化合物以質量比 100:100:3 之比例予以乾式摻混後，以實施例 1 同樣之方法進行射出成形體的作成。與比較例 2 之射出成形體共同進行分子量保持率的測定。其結果示於表 4。

表 4

		實施例 8	比較例 2
配合	PLA	100	100
	難燃劑 1	100	100
	碳化二亞胺化合物	3	
分子量保持率(%)		93	20

【圖式簡單說明】

圖 1(a)為於實施例及比較例中，於尺寸安定性試驗中所製作之射出成形體的平面圖，(b)為(a)的前視圖。

(元 件 符 號 說 明)

1 ～ 6 穿 孔 部



伍、中文發明摘要：

為了提供含有賦予難燃性、並且抑制分子量降低之乳酸系樹脂的樹脂組成物、及由此樹脂組成物所得之成形體，乃使用乳酸系樹脂作為主成分之樹脂組成物、及含有施以表面處理之金屬氫氧化物，且相對於上述乳酸系樹脂 100 質量份，將施以上述表面處理之金屬氫氧化物配合 50～150 質量份的難燃性樹脂組成物。

陸、英文發明摘要：

拾、申請專利範圍：

1. 一種難燃性樹脂組成物，其為以乳酸系樹脂作為主成分之樹脂組成物、及含有施以表面處理之金屬氫氧化物，且相對於上述乳酸系樹脂 100 質量份，將上述施以表面處理之金屬氫氧化物配合 50~150 質量份。

2. 如申請專利範圍第 1 項之難燃性樹脂組成物，其中，上述表面處理所使用的表面處理劑為由高級脂肪酸、矽烷偶合劑、鈦酸鹽偶合劑、聚矽氧烷化合物及合成樹脂中選出。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之難燃性樹脂組成物，其中，上述樹脂組成物為含有上述乳酸系樹脂、玻璃態化溫度 (T_g) 為 0°C 以下，結晶熔解溫度 (T_m) 為 100°C 以上之乳酸系樹脂以外的脂族聚酯或芳香族脂族聚酯、及 T_g 為 0°C 以下、 T_m 為未滿 100°C 之乳酸系樹脂以外的脂族聚酯或芳香族脂族聚酯的混合樹脂。

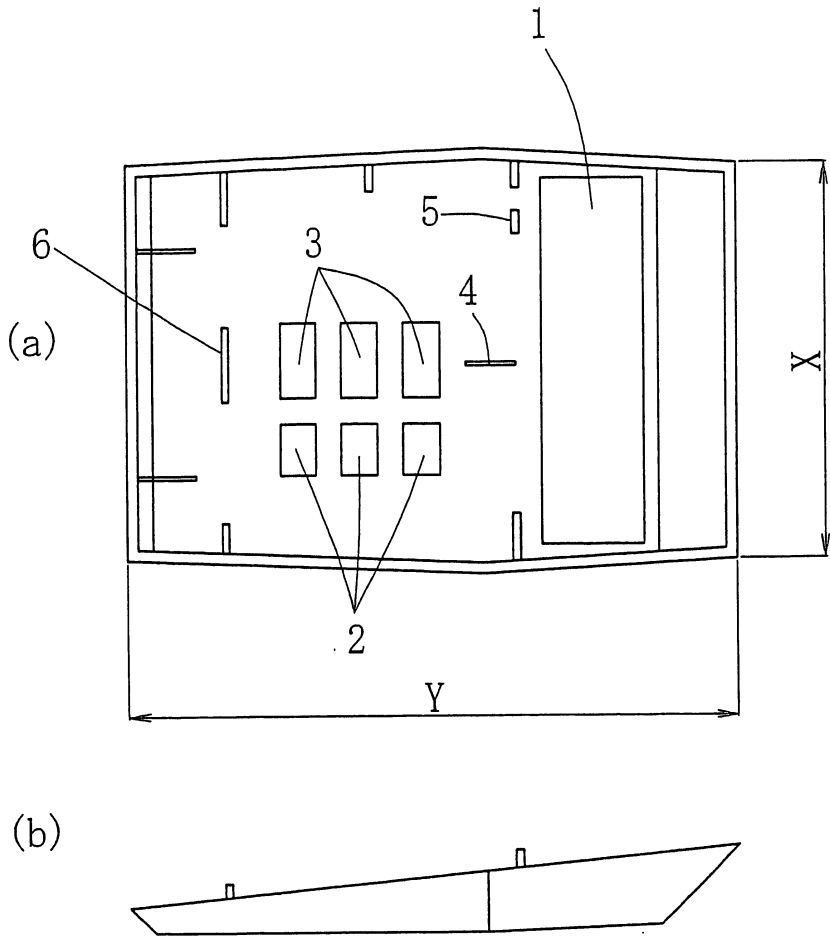
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之難燃性樹脂組成物，其為除上述之樹脂組成物及施以表面處理之金屬氫氧化物之外，含有碳化二亞胺化合物。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之難燃性樹脂組成物，其為除上述之樹脂組成物及施以表面處理之金屬氫氧化物之外，含有無機充填劑。

6. 一種難燃性射出成形體，其特徵為將如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之難燃性樹脂組成物予以射出成形所構成。

7. 如申請專利範圍第 6 項之難燃性射出成形體，其為於
60℃～130℃之範圍中被結晶化。

圖 1



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1～6 穿孔部

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無