

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4576166号
(P4576166)

(45) 発行日 平成22年11月4日 (2010. 11. 4)

(24) 登録日 平成22年8月27日 (2010. 8. 27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 67/04 (2006. 01)

C O 8 L 67/04 Z B P

C O 8 K 5/09 (2006. 01)

C O 8 K 5/09

C O 8 K 5/20 (2006. 01)

C O 8 K 5/20

C O 8 K 5/29 (2006. 01)

C O 8 K 5/29

C O 8 K 9/04 (2006. 01)

C O 8 K 9/04

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-183543 (P2004-183543)
 (22) 出願日 平成16年6月22日 (2004. 6. 22)
 (65) 公開番号 特開2006-8731 (P2006-8731A)
 (43) 公開日 平成18年1月12日 (2006. 1. 12)
 審査請求日 平成19年6月20日 (2007. 6. 20)

(73) 特許権者 000006172
 三菱樹脂株式会社
 東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
 (74) 代理人 100107939
 弁理士 大島 由美子
 (74) 代理人 100100413
 弁理士 渡部 温
 (73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100107939
 弁理士 大島 由美子
 (72) 発明者 田中 一也
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
 株式会社 長浜工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 射出成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 乳酸系樹脂と、(B) 乳酸系樹脂とジオール及びジカルボン酸との共重合体と、
 (C) シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物と、(D) 脂肪酸及び/
 又は脂肪酸アミドとからなる樹脂組成物であり、該樹脂組成物中に占める(C) シランカ
 ップリング剤で表面処理された金属水酸化物の割合が10～30質量%、(D) 脂肪酸及
 び/又は脂肪酸アミドの割合が0.1～5.0質量%である樹脂組成物を用いてなること
 を特徴とする射出成形体。

【請求項 2】

前記金属水酸化物が水酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項1記載の射出成
 形体。

【請求項 3】

前記金属水酸化物は平均粒径が0.1 μm～5.0 μmであることを特徴とする請求項
 1又は2記載の射出成形体。

【請求項 4】

前記樹脂組成物100質量部に対して、さらに、芳香族カルボジイミド化合物を0.5
 ～5.0質量部配合した樹脂組成物からなることを特徴とする請求項1から3のいずれか
 1項記載の射出成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、難燃性を有する射出成形体に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

プラスチックは今や日常生活、産業等のあらゆる分野において広く浸透しており、全世界のプラスチックの年間生産量が約 1 億トンにも達している。この生産されたプラスチックの大半は使用後廃棄されており、これが地球環境を乱す原因の一つとして認識されるようになった。そのため、廃棄されても地球環境に悪影響を与えない材料が求められている。

【 0 0 0 3 】

また、通常のプラスチックの原料である石油等は枯渇性資源であるので、再生可能資源の活用が求められている。例えば、植物原料プラスチックは、再生可能な非枯渇性資源を利用して得られるので、石油等枯渇性資源の節約を図ることができ、しかも、使用後は生分解して自然に戻り、優れたリサイクル性を備えている。

【 0 0 0 4 】

植物原料プラスチックの中でも乳酸系樹脂は、澱粉の発酵により得られる乳酸を原料とし、化学工学的に量産可能であり、かつ、透明性、剛性、耐熱性等に優れている。そのため、特に乳酸系樹脂は、ポリスチレンや A B S の代替材料として、家電、O A 機器、自動車部品等の射出成形分野において注目されている。

【 0 0 0 5 】

家電、O A 機器、自動車部品等の用途に用いられる射出成形体には火災防止のため難燃性が要求される。ところが、ポリスチレン、A B S は燃焼しやすいので、難燃性を付与するために主としてハロゲン系、特に臭素系難燃剤が使用されてきた。しかし、ハロゲン系難燃剤からは燃焼時にダイオキシン類のような有害ガスが発生する場合があります、廃棄物焼却処理やサーマルリサイクルの際の安全性には課題がある。また、ハロゲン系難燃剤の代替難燃剤としてリン化合物があるが、安全性や環境調和性が不十分であり、成形性や耐熱性等の実用面にも悪影響を与えるものもある。このため、非ハロゲン系難燃剤、非リン系難燃剤が求められており、ハロゲン系難燃剤等の代替化が進行しつつある。金属水酸化物は、分解時に有害ガスを発生することのない難燃剤であり、環境調和型難燃剤として注目されている。

【 0 0 0 6 】

ところで、乳酸系樹脂もポリスチレン、A B S と同様に燃焼しやすい材料であるため、難燃剤を配合することが必要であるが、乳酸系樹脂に金属水酸化物を配合すると、樹脂混練時に金属水酸化物中のアルカリイオンによって分解して分子量の低下、及び機械強度の低下を生じる。加えて、金属水酸化物によって難燃性を付与する場合には、多量の金属水酸化物を配合しなければならず、機械物性の低下が生じる。

【 0 0 0 7 】

特開平 8 - 2 5 2 8 2 3 号広報には、生分解性プラスチック原料よりなるペレットに水酸化アルミニウムあるいは水酸化マグネシウムを 3 0 重量% ~ 5 0 重量% 配合することにより難燃性を付与する手法が開示されている。かかる広報では表面処理が施されていない水酸化アルミニウムあるいは水酸化マグネシウムを用いているので、十分な難燃性を付与することができず、しかも乳酸系樹脂の分子量低下を招くことがあるため実用上十分な技術とは言えない。

【 0 0 0 8 】

また、乳酸系樹脂に耐衝撃性を付与するために乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び/又は芳香族脂肪族ポリエステルを配合することが行われるが、この場合には、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル又は芳香族脂肪族ポリエステルによって燃焼が促進されるので、十分な難燃性を有する射出成形体を得ることはできなかった。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開平 8 - 2 5 2 8 2 3 号公報

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、燃焼時間の短縮を実現することができる射出成形体、すなわち、難燃性が向上された射出成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、このような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、効果の高い本発明を完成するに至った。

10

本発明の射出成形体は、(A)乳酸系樹脂と、(B)乳酸系樹脂とジオール及びジカルボン酸との共重合体と、(C)シランカップリング剤で表面処理を施された金属水酸化物と、(D)脂肪酸及び/又は脂肪酸アミドとからなる樹脂組成物であり、該樹脂組成物中に占める(C)シランカップリング剤で表面処理された金属水酸化物の割合が10～30質量%、(D)脂肪酸及び/又は脂肪酸アミドの割合が0.1～5.0質量%である樹脂組成物を用いてなることを特徴とする。

ここで、前記金属水酸化物は水酸化アルミニウムであることが好ましい。水酸化アルミニウムは他の金属水酸化物と比較してコスト面で優れており、また、より低温で高い吸熱反応を生じるため乳酸系樹脂の難燃化に適した難燃剤である。

【0012】

20

また、前記金属水酸化物は平均粒径が0.1μm～5.0μmであることができる。平均粒径が0.1～5.0μmである金属水酸化物を配合することで、耐衝撃性の低下を最小限に抑えつつ難燃性を付与することができる。

【0013】

本発明の射出成形体を形成する樹脂組成物は、さらに芳香族カルボジイミド化合物を配合することが好ましく、上記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分からなる樹脂組成物100質量部に対して、カルボジイミド化合物を0.5～5.0質量部配合することが好ましい。カルボジイミド化合物を配合することによって、乳酸系樹脂の耐久性をさらに向上させることができ、高い耐久性が必要とされる用途へ使用することが可能となる。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、乳酸系樹脂等に、シランカップリング剤で表面処理された金属水酸化物を難燃剤として配合した混合物に、さらに、脂肪酸及び/又は脂肪酸アミドを配合することにより、難燃剤の添加量が少なくても優れた難燃性を付与することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明について説明する。

本発明の射出成形体は、(A)乳酸系樹脂と、(B)乳酸系樹脂とジオール及びジカルボン酸との共重合体と、(C)シランカップリング剤で表面処理が施された金属水酸化物と、(D)脂肪酸及び/又は脂肪酸アミドとからなる樹脂組成物を用いてなる。ただし、この樹脂組成物中に占める(C)シランカップリング剤で表面処理された金属水酸化物の割合は10～30質量%であり、(D)脂肪酸及び/又は脂肪酸アミドの割合は0.1～5.0質量%である。

40

【0016】

本発明に用いられる乳酸系樹脂(A)は、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸であるポリ(DL-乳酸)や、これらの混合体である。ここで、乳酸系樹脂のD乳酸(D体)とL乳酸(L体)の構成比は、L体：D体=100：0～90：10、もしくは、L体：D体=0：100～10：90であることが好ましく、L体：D体=99.5：0.5～9

50

4 : 6、もしくは、L 体 : D 体 = 0 . 5 : 9 9 . 5 ~ 6 : 9 4 であることがより好ましい。L 体とD 体の構成比がかかる範囲外では、成形体の耐熱性が得られにくく、用途が制限されることがある。

【 0 0 1 7 】

乳酸系樹脂の重合法としては、縮合重合法、開環重合法等の公知の方法を採用することができる。例えば、縮合重合法では、L - 乳酸又はD - 乳酸、あるいはこれらの混合物を直接脱水縮合重合して任意の組成を有する乳酸系樹脂を得ることができる。

【 0 0 1 8 】

また、開環重合法では、適当な触媒を選択し、必要に応じて重合調整剤も用いて、乳酸の環状二量体であるラクチドから乳酸系樹脂を得ることができる。ラクチドには、L - 乳酸の二量体であるL - ラクチド、D - 乳酸の二量体であるD - ラクチド、さらにL - 乳酸とD - 乳酸からなるDL - ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより、任意の組成、結晶性を有する乳酸系樹脂を得ることができる。

【 0 0 1 9 】

さらに、耐熱性を向上させる等の必要に応じて、少量の共重合成分を添加することができる、例えば、乳酸系樹脂成分を90質量%以上含有する範囲内で、少量の共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸及び/又はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオール等を用いることができる。

さらにまた、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用することもできる。

【 0 0 2 0 】

乳酸系樹脂は、さらに、乳酸及び/又は乳酸以外の - ヒドロキシカルボン酸等の他のヒドロキシカルボン酸単位との共重合体であっても、脂肪族ジオール及び/又は脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体 (L - 乳酸に対してはD - 乳酸、D - 乳酸に対してはL - 乳酸)、グリコール酸、3 - ヒドロキシ酪酸、4 - ヒドロキシ酪酸、2 - ヒドロキシ - n - 酪酸、2 - ヒドロキシ - 3 , 3 - ジメチル酪酸、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸、2 - ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシ - カルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

乳酸系樹脂に共重合される脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。また、上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

本発明に使用される乳酸系樹脂は、重量平均分子量が5万 ~ 40万の範囲であることが好ましく、更に好ましくは10万 ~ 25万である。乳酸系樹脂の重量平均分子量が5万より小さい場合には、機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現されず、40万より大きい場合には、熔融粘度が高すぎて成形加工性に劣ることがある。

【 0 0 2 3 】

本発明に好ましく使用される乳酸系樹脂の代表的なものとしては、三井化学 (株) 製の「レイシア」シリーズ、カーギル・ダウ社製の「Nature Works」シリーズ等が商業的に入手されるものとして挙げられる。

【 0 0 2 4 】

本発明の射出成形体の形成に用いられる樹脂組成物は、更に、乳酸系樹脂とジオール及びジカルボン酸との共重合体を含む。乳酸系樹脂とジオール及びジカルボン酸との共重合体を配合することにより、難燃性を損なうことなく耐衝撃性を付与することができる。ただし、かかる共重合体中に占める乳酸系樹脂の割合は、耐熱性の点から下限は10質量%であることが好ましく、20質量%であることが更に好ましい。一方、上限は、耐衝撃性

10

20

30

40

50

付与効果の点から 80 質量%であることが好ましく、70 質量%であることが更に好ましい。

【0025】

共重合体の構造としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体が挙げられ、何れの構造でもよいが、特に耐衝撃性改良効果、透明性の点からブロック共重合体又はグラフト共重合体が好ましい。ランダム共重合体の具体例としては、三菱化学(株)製「GS-Pla」シリーズが挙げられ、ブロック共重合体又はグラフト共重合体の具体例としては、大日本インキ化学工業(株)製「プラメート」シリーズが挙げられる。

【0026】

その製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジオールとジカルボン酸とを脱水縮合した構造を持つポリエステル、又は、ポリエーテルポリオールを、ラクチドと開環重合あるいはエステル交換反応させて得る方法や、ジオールとジカルボン酸とを脱水縮合した構造を持つポリエステル、又は、ポリエーテルポリオールを、乳酸系樹脂と脱水・脱グリコール縮合、あるいは、エステル交換反応することによって得る方法が挙げられる。

【0027】

上記ジオール成分としては、特に限定されないが、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ペプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の直鎖状ジオール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール等の分岐鎖状ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオールが挙げられる。

【0028】

また、上記ジカルボン酸成分としては、特に限定されないが、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の直鎖状ジカルボン酸、メチルコハク酸、ジメチルコハク酸、エチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、2-エチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、3-エチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、2-エチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-エチルアジピン酸、メチルグルタル酸等の分岐状ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、無水フタル酸、ビスフェノールA、ピフェノール等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

【0029】

また、上記乳酸系樹脂とジオール及びジカルボン酸との共重合体は、イソシアネート化合物やカルボン酸無水物を用いて所定の分子量に調整することが可能である。ただし、加工性、耐久性の点から、乳酸系樹脂とジオール及びジカルボン酸との共重合体の重量平均分子量は5万~30万の範囲が好ましく、10万~25万の範囲がより好ましい。

【0030】

本発明に用いられる樹脂組成物は、さらに、(C)シランカップリング剤で表面処理された金属水酸化物を含有する。

金属水酸化物の具体例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カルシウム・アルミネート水和物、酸化スズ水和物、プロゴバイト等が挙げられる。これらの中でも、より低温で高い吸熱反応を生じるため優れた難燃効果を有し、かつコスト面でも有利である水酸化アルミニウムを用いることが特に好ましい。

【0031】

上記金属水酸化物は、シランカップリング剤で表面処理される。シランカップリング剤で表面処理されることによって、機械強度の低下を抑制することができ、難燃性の向上を図ることができる。また、樹脂との混練時や射出成形体の成形時に分子量の低下を抑制することができる。シランカップリング剤の種類としては、エポキシシラン、ビニルシラン、メタクリルシラン、アミノシラン、イソシアネートシラン等が挙げられるが、分散性、難燃性付与効果からエポキシシランを用いることが特に好ましい。

【0032】

シランカップリング剤で表面処理された金属水酸化物の平均粒径は $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $5.0 \mu\text{m}$ 以下の金属水酸化物を配合することにより、機械強度の低下を最小限に抑制することができる。

10

【0033】

本発明においては、さらに金属水酸化物に加えて難燃助剤を配合することで、さらに難燃効率を向上させることができる。難燃助剤の具体的な例としては、スズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、硝酸鉄、硝酸銅、スルホン酸金属塩等の金属化合物、赤リン、高分子量リン酸エステル、フォスファゼン化合物等のリン化合物、メラミンシアヌレート等の窒素化合物、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、フッ素シリコーン等のシリコーン化合物、あるいは、硝酸アンモニウム等の硝酸化合物等が挙げられる。

【0034】

本発明に用いられる樹脂組成物は、さらに、(D)脂肪酸及び/又は脂肪酸アミドを含む。脂肪酸及び/又は脂肪酸アミドを配合することにより、金属水酸化物の分散性を向上させることができ、また、少ない添加量で優れた難燃性を付与することができ、脂肪酸等を配合しない場合と比較して、UL94に基づく垂直燃焼試験における燃焼時間を大幅に短縮させることができる。

20

【0035】

本発明に用いられる脂肪酸としては、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘニン酸、モンタン酸等が挙げられる。また、本発明に用いられる脂肪酸アミドとしては、ステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等のモノアミド、エチレンビスラウリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスパルミチン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等のビスアミドが挙げられる。これらの中でも、脂肪酸アミドを用いることが好ましく、脂肪酸アミドの中でも、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミドを用いることが特に好ましい。また、耐久性が必要とされる用途に用いる場合には、樹脂への影響(分解)が少ない脂肪酸アミドを使用することが好ましい。

30

【0036】

本発明においては、(A)乳酸系樹脂、(B)乳酸系樹脂とジオール及びジカルボン酸との共重合体、(C)シランカップリング剤で表面処理された金属水酸化物、及び、(D)脂肪酸及び/又は脂肪酸アミドの樹脂組成物中に占める(C)シランカップリング剤で表面処理された金属水酸化物の割合は、 $10 \sim 30$ 質量%であることが好ましく、 $15 \sim 25$ 質量%であることがより好ましい。(C)成分の配合割合が 10 質量%以上、 30 質量%以下であれば、機械的強度及び耐久性の著しい低下を引き起こすことなく、難燃性を付与することができる。

40

【0037】

(D)脂肪酸及び/又は脂肪酸アミドの配合割合は、(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び、(D)成分からなる樹脂組成物中、 $0.1 \sim 5.0$ 質量%であることが好ましく、 $0.5 \sim 3.0$ 質量%であることがより好ましい。(D)成分の配合割合が 0.1 質量%以上、 5.0 質量%以下であれば、乳酸系樹脂の耐久性低下を生じることなく、また、(D)成分が可塑剤として作用することによる耐熱性の低下を生じることなく、燃焼

50

時間の短縮を図ることができる

【 0 0 3 8 】

本発明の射出成形体の形成に用いられる樹脂組成物は、更に、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び／又は芳香族脂肪族ポリエステルを含むことができる。乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとしては、例えば、乳酸系樹脂を除くポリヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合して得られる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脂肪族ポリエステル等を挙げることができる。本発明に用いられる芳香族脂肪族ポリエステルとしては、脂肪族鎖の間に芳香環を導入することによって結晶性を低下させたものを用いることができる。例えば、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、及び脂肪族ジオール成分を縮合して得られる。

10

【 0 0 3 9 】

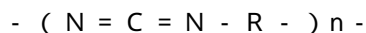
ところで、射出成形体は長期間保存される場合には、空気中の水蒸気や外部からの水分によって加水分解を起こし、機械物性の低下を招くことがあった。

本発明においては、射出成形体に耐加水分解性を付与するために、さらにカルボジイミド化合物を用いることが好ましい。カルボジイミド化合物の添加量は、(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び、(D)成分からなる樹脂組成物100質量部に対して、0.5～5.0質量部であることが好ましく、より好ましくは1.0～4.0質量部である。カルボジイミド化合物の添加量が樹脂組成物100質量部に対して0.5～5.0質量部未満では、十分な耐久性を付与することが出来ないことがある。一方、5.0質量部より多いと射出成形体の軟質化を生じ、耐熱性が低下することがある。

20

【 0 0 4 0 】

本発明に用いられるカルボジイミド化合物は、下記一般式に示す基本構造を有するものが挙げられる。



ただし、式中、Rは有機系結合単位を示し、例えば、脂肪族、脂環族又は芳香族であることができる。nは1以上の整数を示し、通常は1～50の間で適宜決められる。nが2以上の場合に、2以上のRは同一でも異なってもよい。

30

【 0 0 4 1 】

具体的には、例えば、ビス(ジプロピルフェニル)カルボジイミド、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等、及び、これらの単量体がカルボジイミド化合物として挙げられる。これらのカルボジイミド化合物は、単独、又は、2種以上組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 2 】

本発明の樹脂組成物に配合されるカルボジイミド化合物としては、芳香族カルボジイミド化合物であることが好ましい。脂肪族カルボジイミド化合物でも耐加水分解性付与効果は十分にあるが、芳香族カルボジイミド化合物の方がより効果的に耐加水分解性を付与することができる。

40

【 0 0 4 3 】

本発明に用いられる樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、顔料、染料等の添加剤を処方することができる。

【 0 0 4 4 】

次に、本発明の射出成形体の成形方法について説明する。

本発明の射出成形体は、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂とジオール及びジカルボン酸との共重合体、シランカップリング剤で表面処理された金属水酸化物、脂肪酸及び／又は脂肪酸ア

50

ミド、及び、必要に応じて、その他の添加剤等の各原料を、同一の射出成形機に投入し、直接混合して射出成形することにより得ることができる。あるいは、ドライブレンドした原料を、二軸押出機を用いてストランド形状に押出してペレットを作製しておき、このペレットを再度射出成形機に入れて射出成形体を作製することができる。

【 0 0 4 5 】

いずれの方法で射出成形体を形成するにしても原料の分解による分子量の低下を考慮する必要があるが、各原料を均一に混合させるためには後者を選択することが好ましい。例えば、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分、及び、必要に応じて添加剤等の各原料を、十分に乾燥して水分を除去した後、二軸押出機を用いて熔融混合し、ストランド形状に押出してペレットを作製する。ただし、乳酸系樹脂はL-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わること、乳酸系樹脂とその他の成分との混合の割合によって混合樹脂の融点が変わること等を考慮して、熔融押出温度を適宜選択することが好ましい。実際には160～230の温度範囲が通常選択される。

10

【 0 0 4 6 】

上記方法にて作製したペレットを十分に乾燥して水分を除去した後、以下の方法で射出成形を行う。

例えば、熱可塑性樹脂を成形する場合に一般的に採用される射出成形法、ガスアシスト成形法、射出圧縮成形法等の射出成形法によって得ることができる。また、その他目的に合わせて、上記の方法以外でもインモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORIM等を採用することもできる。ただし、射出成形法はこれらに限定されるものではない。

20

【 0 0 4 7 】

用いられる射出成形装置は、一般的な射出成形機、ガスアシスト成形機、射出圧縮成形機等と、これらの成形機に用いられる成形用金型及び付帯機器、金型温度制御装置、原料乾燥装置等から構成される。成形条件は射出シリンダー内の樹脂の熱分解を避けるため、熔融樹脂温度が170～210の範囲で成形することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

射出成形体を非晶状態で得る場合は、成形サイクル(型閉～射出～保圧～冷却～型開～取出)の冷却時間を短くするために、金型温度はできるだけ低温とすることが好ましい。金型温度は、一般的には15～55であることが好ましく、チラーを用いることも望ましい。ただし、後結晶化時の成形体の収縮、反り、及び、変形を抑えるためには、金型温度をこの範囲でも高温側に設定することが有利である。

30

【 0 0 4 9 】

射出成形によって得られる成形体に、熱処理を行い結晶化させてもよい。このように成形体を結晶化させることにより、成形体の耐熱性をさらに向上させることができる。結晶化処理は、成形時の金型内、及び/又は、金型から取り出した後に行うことができる。生産性の面からは、射出成形体を形成する樹脂組成物の結晶化速度が遅い場合には、金型から取り出した後に結晶化処理を行うことが好ましく、一方、結晶化速度が速い場合には、金型内で結晶化処理を行ってもよい。

【 0 0 5 0 】

金型から成形体を取り出した後に結晶化処理を行う場合、熱処理温度は60～130の範囲であることが好ましく、70～90の範囲であることが更に好ましい。熱処理温度が60未満では、成形工程において結晶化が進行しないことがあり、130より高いと、成形体を冷却する際に変形や収縮が生じることがある。加熱時間は射出成形体を構成する樹脂の組成、及び熱処理温度によって適宜決められるが、例えば、熱処理温度が70の場合には15分～5時間熱処理を行う。また、熱処理温度が130の場合には10秒～30分間熱処理を行う。

40

【 0 0 5 1 】

結晶化させる方法としては、予め所定温度まで加熱された金型を用いて射出成形し、そのまま金型内で結晶化させる方法、射出成形後に金型の温度を上げ金型内で結晶化させる

50

方法、あるいは、射出成形体を非晶状態で金型から取り出した後、熱風、蒸気、温水、遠赤外線ヒーター、IHヒーター等で結晶化させる方法等が挙げられる。結晶化の際、射出成形体を固定しなくてもよいが、成形体の変形を防止するために、金型、樹脂型等で固定することが好ましい。また、生産性を考慮に入れて、梱包した状態で熱処理を行うこともできる。

【0052】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではなく、本発明の技術的範囲を逸脱しない範囲内で種々の応用が可能である。なお、各実施例及び各比較例は以下に示す方法で評価を行った。

【0053】

10

(1) 燃焼時間の評価

長さ135mm×幅13mm×厚さ3mmの試験片を用いて、Underwriters Laboratories社の安全標準UL94垂直燃焼試験の手順に基づき、 $n=5$ にて燃焼試験を実施した。5本の試験片に関して、各試験片における1回目、2回目の接炎時における残炎時間(t_1+t_2)の5本の試験片の合計燃焼時間をTとした。

【0054】

(2) アイゾット衝撃強度

日本工業規格 JIS-7110に基づいて、2号A試験片(ノッチ付き、L64mm×W12.7mm×t4mm)を作製し、東洋精機製作所製のJISL-Dを用いて、23におけるアイゾット衝撃強度の測定を行った。アイゾット衝撃強度は、 5 kJ/m^2 以上を合格とした。

20

【0055】

(実施例1)

乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製のNature Works 4032D(L-乳酸/D-乳酸=98.6/1.4、重量平均分子量20万)、乳酸系樹脂とジオール及びジカルボン酸との共重合体として、大日本インキ化学工業(株)製のプラメートPD-150(ポリ乳酸とプロピレングリコール及びセバシン酸との共重合体、ポリ乳酸:50モル%、プロピレングリコール:25モル%、セバシン酸:25モル%、重量平均分子量:10万)、エポキシシランカップリング剤で表面処理された金属水酸化物として、日本軽金属(株)製のエポキシシランカップリング処理BF013ST(水酸化アルミニウム、平均粒径:1 μm)、及び、脂肪酸として、花王(株)製のルナックS-98(ステアリン酸)を用いた。Nature Works 4032D、プラメートPD-150、エポキシシランカップリング処理BF013ST、及び、ルナックS-98を質量比69:20:10:1の割合でドライブレンドした後、三菱重工(株)製の40mm小型同方向二軸押出機を用いて180でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを東芝機械(株)製の射出成形機IS50E(スクリー径25mm)を用い、L200mm×W3mm×t3mmの板材を射出成形した。ただし、主な成形条件は以下の通りである。射出成形によって得られた板材を用いて、燃焼性の評価試験及びアイゾット衝撃強度の測定を行った。その結果を表1に示す。

30

1) 温度条件: シリンダー温度(195) 金型温度(20)

40

2) 射出条件: 射出圧力(115MPa) 保持圧力(55MPa)

3) 計量条件: スクリー回転数(65rpm) 背圧(15MPa)

【0056】

(比較例1)

実施例1において脂肪酸を用いずに、Nature Works 4032D、プラメートPD-150、及び、エポキシシランカップリング処理BF013STを質量比70:20:10の割合でドライブレンドした以外は実施例1と同様にして、ペレット及び板材を作製した。また、得られた板材について、実施例1と同様の方法で評価を行った。その結果を表1に示す。

【0057】

50

(実施例 2)

実施例 1 において、Nature Works 4032D、プラメートPD-150、エポキシシランカップリング処理BF013ST、及び、ルナックス-98を質量比59:20:20:1の割合でドライブレンドした以外は実施例 1 と同様にして、ペレット及び板材を作製した。また、得られた板材について、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0058】

(比較例 2)

実施例 1 において脂肪酸を使用せずに、Nature Works 4032D、プラメートPD-150、及び、エポキシシランカップリング処理BF013STを質量比60:20:20の割合でドライブレンドした以外は実施例 1 と同様にしてペレット及び板材を作製した。また、得られた板材について実施例 1 と同様の方法で評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0059】

(実施例 3)

脂肪酸として花王(株)製のルナックスBAを用い、Nature Works 4032D、プラメートPD-150、エポキシシランカップリング処理BF013ST、及び、ルナックスBAを質量比59:20:20:1の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形体(板材)を作製した。また、得られた板材について実施例 1 と同様に評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0060】

(実施例 4)

脂肪酸アミドとして日本化成(株)製のスリパックスE(エチレンビスステアリン酸アミド)を用い、Nature Works 4032D、プラメートPD-150、エポキシシランカップリング処理BF013ST、及び、スリパックスEを質量比59:20:20:1の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形体(板材)を作製した。また、得られた板材について実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0061】

(実施例 5)

脂肪酸アミドとして日本化成(株)製のスリパックスL(エチレンビスラウリン酸アミド)を用い、Nature Works 4032D、プラメートPD-150、エポキシシランカップリング処理BF013ST、及び、スリパックスLを質量比59:20:20:1の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形体(板材)を作製した。また、得られた板材について実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0062】

(比較例 3)

実施例 1 において、エポキシシランカップリング処理BF-013STの代わりに水酸化アルミニウム粉末(純度99.8%、粒径5~10µm)を用い、Nature Works 4032D、水酸化アルミニウム粉末を質量比70:30の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様にして射出成形体(板材)を作製した。また、得られた板材について実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0063】

(実施例 6)

実施例 1 において、カルボジイミド化合物として、ラインケミー社製のスタバクゾールP(芳香族ポリカルボジイミド化合物)を用い、Nature Works 4032D、プラメートPD-150、エポキシシランカップリング処理BF013ST、スリパックスE、及び、スタバクゾールPを質量比59:20:20:1:1の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様にして射出成形体(板材)を作製した。また、得られた板材

について実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 1】

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 3	実施例 6
(A)	Nature Works 4032D	69	70	59	60	59	59	59	70	59
(B)	プラメート PD-150	20	20	20	20	20	20	20		20
(C)	エポキシシランカップ リング処理 BF-013ST	10	10	20	20	20	20	20		20
	水酸化アルミニウム								30	
(D)	ルナック S-98 (ステアリン酸)	1		1						
	ルナック BA (ベヘニン酸)					1				
	スリパックス E (エチレンビスステア リン酸アミド)						1			1
	スリパックス L (エチレンビスラウリ ン酸アミド)							1		
	スタバクゾール P									1
燃焼時間 T (秒)		124	298	68	228	75	125	128	135	72
アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)		22	25	14	16	14	16	16	2	15

【 0 0 6 5 】

表 1 から明らかなように、脂肪酸又は脂肪酸アミドを配合することにより、UL94 垂直燃焼試験における燃焼時間を大幅に短縮できることが分かった。なお、実施例 1 ~ 6 の射出成形体（板材）は、耐衝撃性にも優れたものであり、耐衝撃性の低下を最小限に抑えつつ難燃性を付与できることが分かった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/16 (2006.01) C 0 8 L 101/16

- (72)発明者 加藤 幸男
神奈川県平塚市西真土2丁目1番35号 三菱樹脂株式会社 平塚工場内
- (72)発明者 高木 潤
滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内
- (72)発明者 山田 心一郎
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 森 浩之
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 藤平 裕子
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開2004-149692(JP,A)
国際公開第2004/022650(WO,A1)
特開2002-167497(JP,A)
特開平11-124495(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C 0 8 L 6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 4
1 0 1 / 1 6
C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9
9 / 0 0 - 9 / 1 2