

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5761177号
(P5761177)

(45) 発行日 平成27年8月12日(2015.8.12)

(24) 登録日 平成27年6月19日(2015.6.19)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 67/04	(2006.01)	CO8L 67/04
CO8K 5/29	(2006.01)	CO8K 5/29
CO8K 5/53	(2006.01)	CO8K 5/53
CO8K 5/5399	(2006.01)	CO8K 5/5399
CO8L 27/12	(2006.01)	CO8L 27/12

請求項の数 19 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-508117 (P2012-508117)
 (86) (22) 出願日 平成23年1月24日(2011.1.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/051193
 (87) 国際公開番号 W02011/122080
 (87) 国際公開日 平成23年10月6日(2011.10.6)
 審査請求日 平成25年12月9日(2013.12.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-77915 (P2010-77915)
 (32) 優先日 平成22年3月30日(2010.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004237
 日本電気株式会社
 東京都港区芝五丁目7番1号
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 官崎 昭夫
 (74) 代理人 100127454
 弁理士 緒方 雅昭
 (72) 発明者 芹澤 慎
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
 式会社内
 (72) 発明者 木内 幸浩
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
 式会社内

最終頁に続く

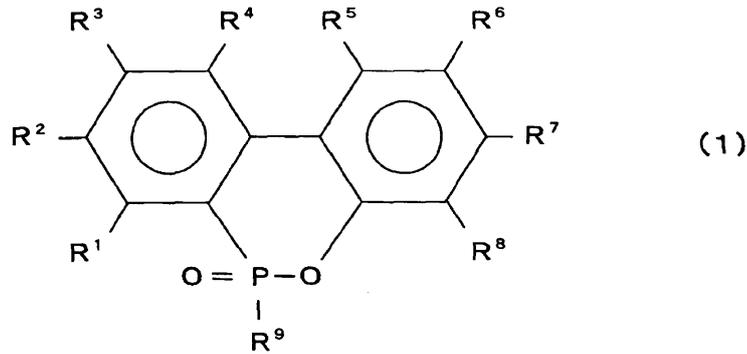
(54) 【発明の名称】 難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物、その成形体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ乳酸系樹脂(A)100質量部と、
 難燃剤(B)30～300質量部と、
 カルボジイミド系化合物(C)0.1～20質量部と、
 繊維0～100質量部と、
 含フッ素樹脂0～5質量部とを含み、
 前記難燃剤(B)は、ホスファフェナントレン骨格とヒドロキシ基を有するリン化合物
 (b1)、ホスファゼン化合物(b2)及び金属水酸化物(b3)からなる群から選ばれ
 る一種又は二種以上の成分からなり、且つ少なくとも前記リン化合物(b1)を1質量部
 以上含み、
 前記カルボジイミド系化合物(C)は、少なくとも脂肪族カルボジイミドを0.1質量
 部以上含み、
 前記リン化合物(b1)は、下記式(1)：

【化 1】



10

(式(1)中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 $R^1 \sim R^9$ の少なくとも一つがヒドロキシ基あるいはヒドロキシ基を有する置換基である)で示される化合物であり、

前記リン化合物(b1)は、 $R^1 \sim R^8$ が水素原子であり、 R^9 がヒドロキシ基を有するアリール基である式(1)に示される化合物である、難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ホスファゼン化合物(b2)を1~30質量部含む、請求項1に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

20

【請求項 3】

前記金属水酸化物(b3)を10質量部以上含む、請求項1又は2に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 4】

前記リン化合物(b1)は、 R^9 が2,5-ジヒドロキシフェニルである式(1)に示される化合物である、請求項1から3のいずれか一項に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 5】

前記脂肪族カルボジイミドは、脂肪族ポリカルボジイミドである、請求項1から4のいずれか一項に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

30

【請求項 6】

前記脂肪族ポリカルボジイミドは、脂環式構造を有する、請求項5項に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 7】

前記カルボジイミド系化合物(C)として、さらに芳香族カルボジイミドを0.1質量部以上含む、請求項1から6のいずれか一項に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 8】

前記芳香族カルボジイミドは、芳香族ポリカルボジイミドである、請求項7に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

40

【請求項 9】

前記カルボジイミド系化合物(C)として、
脂環式構造を有する脂肪族ポリカルボジイミドを0.5質量部以上、
芳香環構造を有する芳香族ポリカルボジイミドを0.5質量部以上含み、
前記脂肪族ポリカルボジイミドと前記芳香族ポリカルボジイミドの質量比が3/7~7/3の範囲にあり、

前記カルボジイミド系化合物(C)の配合量が1質量部以上10質量部以下である、請求項1から4のいずれか一項に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 10】

前記脂肪族ポリカルボジイミドと前記芳香族ポリカルボジイミドの質量比が4/6~6

50

／ 4 の範囲にある、請求項 9 記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 1 1】

前記カルボジイミド系化合物（C）の配合量が 1 質量部以上 5 質量部以下である、請求項 9 又は 1 0 記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 1 2】

前記ホスファゼン化合物（b 2）として、シクロホスファゼン化合物を含む、請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 1 3】

前記シクロホスファゼン化合物は、置換もしくは非置換のフェノキシ基を有する、請求項 1 2 に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

10

【請求項 1 4】

前記金属水酸化物（b 3）として、水酸化アルミニウムを含む、請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物を成形してなる成形体。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載の成形体を製造する方法であって、

ポリ乳酸系樹脂（A）と、ホスファフェナントレン骨格とヒドロキシ基を有するリン化合物（b 1）を少なくとも含む難燃剤（B）と、カルボジイミド系化合物（C）とを含む混合物を熔融混練して熔融物を得る工程と、

20

前記熔融物を金型内に充填し、前記ポリ乳酸系樹脂（A）のガラス転移温度以上、該ポリ乳酸系樹脂の融点 - 2 0 以下で保持した後に成形体を得る工程、もしくは前記熔融物を金型内に充填し、前記ガラス転移温度未満に冷却して成形体を得た後に、該成形体を前記ガラス転移温度以上、前記融点 - 2 0 以下で熱処理する工程とを有する、難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物成形体の製造方法。

【請求項 1 7】

前記混合物は、ホスファゼン化合物（b 2）を含む、請求項 1 6 に記載の製造方法。

【請求項 1 8】

前記混合物は、金属水酸化物（b 3）を含む、請求項 1 6 又は 1 7 に記載の製造方法。

30

【請求項 1 9】

前記混合物は、繊維及び含フッ素樹脂の少なくとも一方を含む、請求項 1 6 から 1 8 のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物、その成形体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、石油資源枯渇の懸念や環境保全の見地から植物原料の樹脂が注目されている。植物原料の樹脂のなかでもポリ乳酸は、耐熱性や強度が比較的良好であり、大量生産可能なため、包装容器や農業用フィルム、電気・電子機器のハウジングなど種々の用途に適用されている。

40

【0 0 0 3】

しかし、ポリ乳酸樹脂は燃焼しやすいため、家電製品やOA機器のハウジング、自動車部品などのように、高度な難燃性を要求される用途に使用する場合には、難燃化対策が必要である。難燃化の一般的な方法として、難燃化効率の高い臭素化合物などのハロゲン系難燃剤を樹脂に配合する方法が考えられる。しかし、ハロゲン系難燃剤は、燃焼時にハロゲン由来のガスが発生する場合があり、廃棄物の焼却処理やサーマルリサイクルの際の排ガスや作業環境に対処する必要が生じる。

50

【 0 0 0 4 】

ハロゲン系以外の難燃化技術として、金属水酸化物系難燃剤やリン系難燃剤を樹脂に添加することが行われている。

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 には、ポリ乳酸などの生分解性を有する高分子化合物の難燃化技術として、金属水酸化物（水酸化アルミニウム）及びリン含有化合物（リン酸トリフェニル及び／又はホスフィン酸塩）を添加することが記載されている。

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 には、実施例の難燃効果が示されていないが、ホスファフェナントレン骨格を有するリン化合物を含有する合成樹脂（ABS樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、エポキシ樹脂）の組成物が記載されている。

10

【 0 0 0 7 】

特許文献 3 には、ポリエステル繊維の難燃加工剤として、ホスファフェナントレン骨格を有するリン化合物が記載されている。

【 0 0 0 8 】

特許文献 4 には、スチレン系樹脂（ABS、HIPS（耐衝撃性ポリスチレン））と、ホスファフェナントレン骨格を有するリン化合物とを含む難燃性樹脂組成物が記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

20

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 5 - 1 6 2 8 7 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 2 - 6 9 3 1 3 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 2 - 2 7 5 4 7 3 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 1 - 1 9 2 5 6 5 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

しかしながら、この特許文献 1 に記載された金属水酸化物やリン化合物、及び特許文献 2 ~ 4 に記載されたホスファフェナントレン骨格を有するリン化合物には、ポリ乳酸の難燃化剤として用いる場合、いくつかの問題がある。

30

【 0 0 1 1 】

第 1 の問題点は、難燃剤として金属水酸化物を用いる場合、ポリ乳酸系樹脂組成物の流動性などの実用特性が低下する可能性があるということである。その理由は、難燃剤として金属水酸化物のみを使用する場合、十分な難燃効果を得るためには、樹脂の流動性を低下させる水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物を多量に添加する必要があるためである。

【 0 0 1 2 】

第 2 の問題点は、難燃剤としてリン化合物を用いる場合、高度な難燃効果が得られない可能性があるということである。その理由は、リン化合物の難燃メカニズムに起因する。リン酸エステルなどのリン化合物は、ポリカーボネート樹脂などの炭化しやすい合成樹脂に添加された場合は燃焼時に燃えにくい不燃性皮膜を形成するが、ポリ乳酸に添加された場合はポリ乳酸が非常に燃えやすいため不燃性皮膜を形成しにくい。特に、ホスファフェナントレン骨格を有するリン化合物をポリ乳酸に添加しただけでは、自己消火時間が長かつ熔融物の滴下（ドリップ）が起こりやすいため難燃効果は十分とはいえない。

40

【 0 0 1 3 】

第 3 の問題点は、難燃剤としてリン化合物を添加した樹脂組成物は、高温高湿度下あるいは長期の保存下ではブリード（組成物からの添加剤の染み出し）が生じやすく、すなわち耐ブリード性に劣るということである。特に、可塑剤としての機能も有するリン酸エステルやヒドロキシ基を含有しないホスファフェナントレン骨格を有するリン化合物は、6

50

0、95%RHなどの高温高湿度下では、ポリ乳酸に対する溶解性が低下して、樹脂組成物表面に析出しやすくなる。

【0014】

第4の問題点は、難燃剤としてリン化合物を用いる場合は、ポリ乳酸本来の物性を低下させる可能性があるということである。特に、ヒドロキシ基とホスファフェナントレン骨格を有するリン化合物を用いた場合、このリン化合物を添加した樹脂組成物は高温高湿度下での耐ブリード性に優れたものの、樹脂組成物の製造における加熱混練の際に、ポリ乳酸のエステル交換反応が促進され、ポリ乳酸の分子量が著しく低下する傾向がある。

【0015】

本発明の目的は、難燃性と高温高湿度下での耐ブリード性に優れたポリ乳酸系樹脂組成物およびその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】

【0016】

本発明の一態様によれば、

ポリ乳酸系樹脂(A)100質量部と、

難燃剤(B)30~300質量部と、

カルボジイミド系化合物(C)0.1~20質量部と、

繊維0~100質量部と、

含フッ素樹脂0~5質量部とを含み、

前記難燃剤(B)は、ホスファフェナントレン骨格とヒドロキシ基を有するリン化合物(b1)、ホスファゼン化合物(b2)及び金属水酸化物(b3)からなる群から選ばれる一種又は二種以上の成分からなり、且つ少なくとも前記リン化合物(b1)を1質量部以上含み、

前記カルボジイミド系化合物(C)は、少なくとも脂肪族カルボジイミドを0.1質量部以上含む、難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物が提供される。

【0017】

本発明の他の態様によれば、上記の難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物を成形してなる成形体が提供される。

【0018】

本発明の他の態様によれば、

ポリ乳酸系樹脂(A)と、ホスファフェナントレン骨格とヒドロキシ基を有するリン化合物(b1)を少なくとも含む難燃剤(B)と、カルボジイミド系化合物(C)とを含む混合物を溶融混練して溶融物を得る工程と、

前記溶融物を金型内に充填し、前記ポリ乳酸系樹脂(A)のガラス転移温度以上、該ポリ乳酸系樹脂の融点-20以下で保持した後に成形体を得る工程、もしくは前記溶融物を金型内に充填し、前記ガラス転移温度未満に冷却して成形体を得た後に、該成形体を前記ガラス転移温度以上、前記融点-20以下で熱処理する工程とを有する、難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、難燃性と高温高湿度下での耐ブリード性に優れたポリ乳酸系樹脂組成物およびその成形体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の実施形態による難燃性ポリ乳酸系樹脂組成物は、ポリ乳酸系樹脂(A)100質量部と、難燃剤(B)30~300質量部と、カルボジイミド系化合物(C)0.1~20質量部とを含有する。難燃剤(B)は、ホスファフェナントレン骨格とヒドロキシ基を有するリン化合物(b1)、ホスファゼン化合物(b2)及び金属水酸化物(b3)からなる群から選ばれる一種又は二種以上の成分からなり、且つ少なくともリン化合物(b1)を1質量部以上含む。カルボジイミド系化合物(C)は、少なくとも脂肪族カルボジ

10

20

30

40

50

イミドを0.1質量部以上含む。この樹脂組成物は、繊維を100質量部以下含んでいてもよく、含フッ素樹脂を5質量部以下含んでいてもよい。

【0021】

この樹脂組成物は、難燃剤(B)として、ホスファゼン化合物(b2)を1~30質量部含むことが好ましい。

【0022】

また、この樹脂組成物は、難燃剤(B)として、金属水酸化物(b3)を10質量部以上含むことが好ましい。

【0023】

前記の脂肪族カルボジイミドは、脂肪族ポリカルボジイミドが好ましく、脂環式構造を有する脂肪族ポリカルボジイミドがより好ましい。

10

【0024】

また、この樹脂組成物は、カルボジイミド系化合物(C)として、さらに芳香族カルボジイミドを0.1質量部以上含むことが好ましく、この芳香族カルボジイミドは、芳香族ポリカルボジイミドであることが好ましい。

【0025】

また、この樹脂組成物は、ホスファゼン化合物(b2)を含む場合は、シクロホスファゼン化合物を含むことが好ましく、このシクロホスファゼン化合物は、置換もしくは非置換のフェノキシ基を有することが好ましい。

【0026】

20

また、この樹脂組成物は、金属水酸化物(b3)を含む場合は、水酸化アルミニウムを含むことが好ましい。

【0027】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0028】

[ポリ乳酸系樹脂(A)]

本発明の実施形態におけるポリ乳酸系樹脂(A)としては、ポリ(L-乳酸)、ポリ(D-乳酸)、これらの混合物、L-乳酸とD-乳酸の共重合体を用いることができる。例えば、L-乳酸及びD-乳酸のいずれかの単位20~100モル%と、その対掌体の乳酸単位0~8モル%であるポリ乳酸系樹脂が挙げられ、好ましくは、L-乳酸及びD-乳酸のいずれかの単位80~100モル%と、その対掌体の乳酸単位0~20モル%であるポリ乳酸系樹脂を用いることができる。

30

【0029】

ポリ乳酸系樹脂は、乳酸とヒドロキシカルボン酸等の他のモノマーとの共重合体であってもよいが、この共重合体は、乳酸単位85モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましい。

【0030】

ポリ乳酸系樹脂は、L-乳酸、D-乳酸、及びヒドロキシカルボン酸等の他のモノマーの中から所望の構造に応じたものを選んで原料とし、脱水重縮合することにより得ることができる。好ましくは、乳酸の環状二量体であるラクチド、グリコール酸の環状二量体であるグリコリド及びカプロラクトン等から所望の構造に応じたものを選んで開環重合することにより得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の環状二量体であるL-ラクチド、D-乳酸の環状二量体であるD-ラクチド、D-乳酸とL-乳酸とが環状二量化したメソ-ラクチド、及びD-ラクチドとL-ラクチドとのラセミ混合物であるDL-ラクチドがある。本発明の実施形態ではいずれのラクチドも用いることができる。但し、主原料は、D-ラクチド又はL-ラクチドが好ましい。

40

【0031】

ポリ乳酸系樹脂は、耐熱性の観点から、光学純度90%以上の結晶性ポリ乳酸(I)と光学純度90%未満のポリ乳酸(II)の割合が、質量比(I/II)で、100/0~10/90が好ましく、100/0~25/75がより好ましく、100/0~50/50が

50

さらに好ましく、100/0～90/10が特に好ましい。

【0032】

市販されているポリ乳酸樹脂としては、例えば、ユニチカ(株)製、商品名：テラマック、三井化学(株)製、商品名：レイシア、ネイチャーワークス社製、商品名：Nature works等が挙げられる。

【0033】

これらのポリ乳酸系樹脂の中でも、結晶化速度、物性の観点から、L-乳酸高純度品である結晶グレードのもの、特にL-乳酸純度95モル%以上のポリ乳酸が好ましい。

【0034】

ポリ乳酸系樹脂の主たる構成成分である乳酸と共重合する他のモノマーは、例えば、酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、メチルテレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、アイコサン二酸、水添ダイマー酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、ダイマー酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸およびこれらの無水物；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸などの脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。また、ジオール成分として、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール等の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール；ビスフェノールAやビスフェノールS等のビスフェノール類又はそれらのエチレンオキサイド付加体；ハイドロキノン、レゾルシノール等の芳香族ジオールが挙げられる。また、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、6-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸や、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物が挙げられる。また、難燃性を付与するために有機リン化合物が共重合されていてもよい。

【0035】

所望の特性が損なわれない少量であれば、ポリ乳酸系樹脂へ、他のポリエステル樹脂を添加してもよい。他のポリエステル樹脂としては、たとえば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、シクロヘキシレンジメチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリ(p-ヒドロキシ安息香酸/エチレンテレフタレート)、植物由来の原料である1,3-プロパンジオールからなるポリテトラメチレンテレフタレートが挙げられる。

【0036】

[ホスファフェナントレン骨格とヒドロキシ基を有するリン化合物(b1)]

本発明の実施形態に用いられるリン化合物(b1)は、ホスファフェナントレン骨格とヒドロキシ基を有する。

【0037】

このリン化合物(b1)としては、下記の式(1)で示される化合物を用いることができる。

10

20

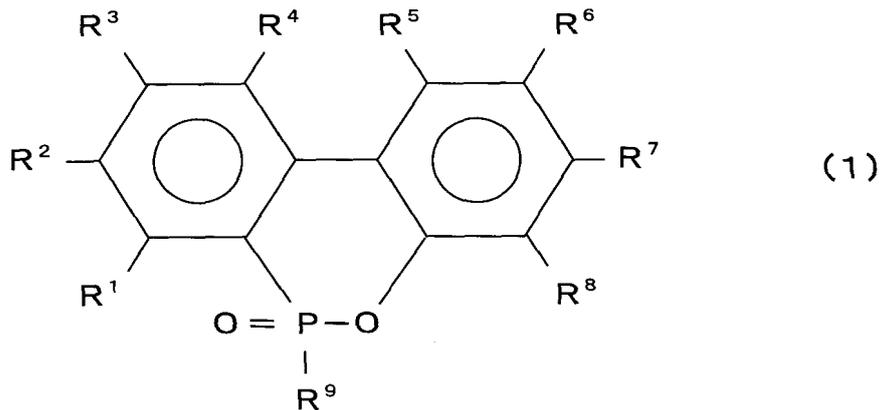
30

40

50

【0038】

【化1】



10

【0039】

(式(1)中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基であり、 $R^1 \sim R^9$ の少なくとも一つがヒドロキシ基あるいはヒドロキシ基を有する置換基である。)

【0040】

20

アルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基(n-プロピル基、イソプロピル基)、ブチル基(n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基)、直鎖または分岐したペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

【0041】

アルケニル基としては、炭素数2~10のものが好ましく、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基が挙げられる。

【0042】

アリール基としては、炭素数6~10のものが好ましく、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

30

【0043】

アラルキル基としては、炭素数7~10のものが好ましく、前記アルキル基に前記アリール基が置換したものが挙げられる。

【0044】

式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ が水素原子であり、 R^9 がヒドロキシ基を有するアリール基であるリン化合物を好適に用いることができる。

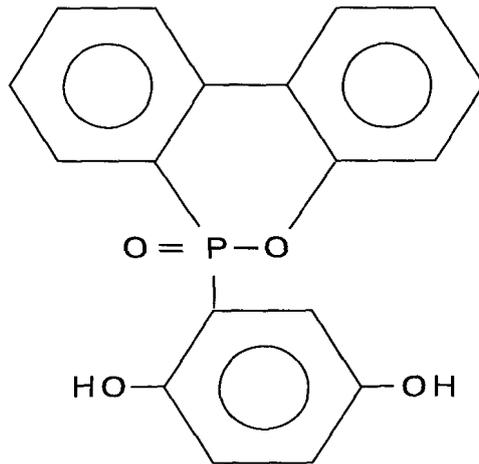
【0045】

このようなリン化合物として、下記の式(2)に示すリン化合物(9,10-ジヒドロ-10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド)が好ましい。

40

【0046】

【化2】



10

【0047】

このようなホスファフェナントレン骨格とヒドロキシル基を有するリン化合物 (b1) が添加されたポリ乳酸系樹脂組成物は、難燃性が付与されるとともに、高温高湿下での耐ブリード性に優れる。これに対して、ホスファフェナントレン骨格は有するがヒドロキシル基を有しないリン化合物、例えば9,10-ジヒドロ-10-ベンジル-9-オキサ-

20

【0048】

また、リン化合物 (b1) は、可塑化効果を有するため、特に、金属水酸化物 (D) が添加された樹脂組成物の流動性を向上することができる。特に、(9,10-ジヒドロ-10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド) は、一部がポリ乳酸に溶解できるため、樹脂組成物の流動性を一層向上することができる。

30

【0049】

リン化合物 (b1) の配合量は、難燃剤 (B) としてリン化合物 (b1) のみ用いる場合は、ポリ乳酸系樹脂 (A) 100質量部に対して30質量部以上が好ましく、難燃剤 (B) としてリン化合物 (b1) とホスファゼン化合物 (b2) 及び/又は金属水酸化物 (b3) とを併用する場合は、ポリ乳酸系樹脂100質量部に対して、成分b1と成分b2と成分b3との合計量が30質量部以上であることが好ましく、この場合、リン化合物 (b1) の含有量は、1質量部以上が好ましく、3質量部以上がより好ましく、5質量部以上がさらに好ましい。

【0050】

他方、成分b1と成分b2と成分b3との合計の難燃剤 (B) の配合量の上限は、耐ブリード性や樹脂の物性、製造コスト等の観点から、300質量部以下に設定することができ、200質量部以下が好ましく、150質量部以下がより好ましく、100質量部以下であっても高い難燃効果を得ることができる。リン化合物 (b1) の含有量は、150質量部以下に設定でき、100質量部以下が好ましく、90質量部以下がより好ましく、50質量部以下であっても高い難燃効果を得ることができる。

40

【0051】

[カルボジイミド系化合物 (C)]

本発明の実施形態に用いられるカルボジイミド系化合物 (C) は、少なくとも脂肪族カルボジイミドを含む。この脂肪族カルボジイミドと芳香族カルボジイミドを併用することが好ましい。ここで、脂肪族カルボジイミドとは、芳香族カルボジイミド以外のカルボジ

50

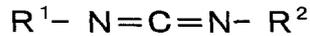
イミド系化合物を意味し、シクロヘキサン環などの脂環式構造を有する脂肪族カルボジイミドを含む。

【0052】

カルボジイミド系化合物(C)は、分子内に少なくとも一つのカルボジイミド基(-N=C=N-)を有する化合物であり、カルボジイミド基を一つ有するカルボジイミド系化合物(モノカルボジイミド)としては、下記一般式：

【0053】

【化3】



10

【0054】

(式中、R¹及びR²は有機基を示し、R¹及びR²は同じであっても異なってもよい。)

で示される化合物を用いることができる。このようなモノカルボジイミドとしては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ビス(メチルフェニル)カルボジイミド、ビス(メトキシフェニル)カルボジイミド、ビス(ニトロフェニル)カルボジイミド、ビス(ジメチルフェニル)カルボジイミド、ビス(ジイソプロピル)カルボジイミド、ビス(t-ブチル)カルボジイミド、N-エチル-N'-((3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド)、ビス(トリフェニルシリル)カルボジイミド、N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドが挙げられる。N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドの市販品として、Rhein Chemie社製のスタバクゾールI(商品名)を用いることができる。

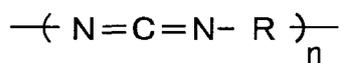
20

【0055】

カルボジイミド基を二つ以上有するカルボジイミド系化合物(ポリカルボジイミド)としては、下記一般式：

【0056】

【化4】



30

【0057】

(式中、Rは有機系結合基を示し、nは2以上の整数を示し、構造単位間でRは同一であっても異なってもよい。)

で示される化合物が挙げられる。式中のnは2~50の範囲にあることが好ましく、例えば、nが2~20の範囲にあるポリカルボジイミドを用いることができ、さらにnが5~20の範囲にあるポリカルボジイミドを用いることができる。

【0058】

このようなポリカルボジイミドとしては、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)等の脂肪族ポリカルボジイミド；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(メチルフェニレンカルボジイミド)、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(1,3,5-トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(1,3,5-トリイソプロピルフェニレン及び1,5-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等の芳香族ポリカルボジイミドが挙げられる。

40

【0059】

脂肪族ポリカルボジイミドとしては、シクロヘキサン環などの脂環式構造を有する脂肪族ポリカルボジイミドが好ましい。例えば、上記一般式の有機系連結基Rがシクロヘキシルン基等の脂環式の二価基を少なくとも含むポリカルボジイミドが挙げられる。このよう

50

な脂肪族ポリカルボジイミドとしては、ポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)を好適に用いることができる。このポリ(4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)の市販品として、日清紡ケミカル(株)製のカルボジライトLA-1(商品名)を用いることができる。

【0060】

芳香族ポリカルボジイミドは、ベンゼン環などの芳香環構造を有し、例えば、上記一般式の有機系連結基Rが置換または非置換のフェニレン基を少なくとも含むポリカルボジイミドが挙げられる。このフェニレン基の置換基は炭素数1から6のアルキル基が好ましく、炭素数1~4のアルキル基がより好ましい。このアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基(n-プロピル基、イソプロピル基)、ブチル基(n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基)、直鎖または分岐したペンチル基、直鎖または分岐したペンヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられる。このフェニレン基は複数の置換基を有していてもよい。このような芳香族ポリカルボジイミドとしては、市販品として、Rhein Chemie社製のスタバクゾールP(商品名、ポリ(1,3,5-トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド))や、スタバクゾールP-100(商品名)を用いることができる。

10

【0061】

カルボジイミド系化合物(C)は、ポリ乳酸系樹脂の加水分解抑制機能を有し、ヒドロキシ基を有するリン化合物(b1)等に起因する樹脂組成物製造時のポリ乳酸系樹脂(A)の分子量低下を抑制することができる。さらに、カルボジイミド系化合物(C)は、難燃性向上効果を有する。このカルボジイミド系化合物(特に脂肪族カルボジイミド)を介してポリ乳酸系樹脂(A)とリン化合物(b1)との架橋構造が部分的に形成され、これにより、ポリ乳酸系樹脂(A)とリン化合物(b1)との相溶性が改善され、リン化合物(b1)のポリ乳酸系樹脂(A)中の分散性が向上し、結果、難燃効果が高まると考えられる。より高い難燃効果が得られる点から、カルボジイミド基を二つ以上有するポリカルボジイミドが好ましい。

20

【0062】

脂肪族カルボジイミドと芳香族カルボジイミドを併用すると、難燃効果をより高めることができる。その理由は、比較的高温下において芳香族カルボジイミドによる再架橋効果が得られ、高温下でのポリ乳酸の熱分解速度が低減されるためと考えられる。後述の実施例の結果が示す通り、カルボジイミド系化合物(C)として脂肪族カルボジイミドと芳香族カルボジイミドを併用すると難燃性が向上し、これに対して、芳香族カルボジイミドを単独で使用すると、難燃性は向上しなかった。

30

【0063】

カルボジイミド系化合物(C)の配合量は、十分な難燃性向上効果を得る点から、ポリ乳酸(A)100質量部に対して0.1質量部以上に設定され、0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がさらに好ましく、特に脂肪族カルボジイミドの配合量が0.1質量部以上に設定され、0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。脂肪族カルボジイミドと芳香族カルボジイミドを併用する場合、芳香族カルボジイミドの配合量は、十分な添加効果を得る点から、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1質量部以上がさらに好ましい。脂肪族カルボジイミドと芳香族カルボジイミドの配合比(質量比)は、例えば1/9~9/1の範囲に設定でき、3/7~7/3の範囲が好ましく、4/6~6/4の範囲に設定することができる。一方、カルボジイミド系化合物(C)の配合量が多すぎると、添加量に応じた効果は得られなくなるため、20質量部以下に設定することができ、樹脂の成形性や、耐ブリード性、製造コスト等の観点から、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

40

【0064】

[ホスファゼン化合物(b2)]

難燃剤(B)として、前記リン化合物(b1)に加えてホスファゼン化合物(b2)を用いることが好ましい。ホスファゼン化合物(b2)は、窒素原子とリン原子との二重結

50

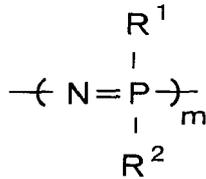
合構造 (N = P) を有する化合物であり、鎖状化合物 (ポリホスファゼン化合物) と、環状化合物 (シクロホスファゼン化合物) がある。

【0065】

鎖状のポリホスファゼン化合物としては、下記一般式：

【0066】

【化5】



10

【0067】

(式中、mは3以上の整数を示し、R¹及びR²はそれぞれ有機基を示す。) 示される化合物が挙げられる。式中のmは3～1000の範囲にあることが好ましく、例えば、mが3～100の範囲にあるポリホスファゼン化合物を用いることができ、さらにmが3～50の範囲にあるポリホスファゼン化合物を用いることができる。ポリホスファゼン化合物は、R¹及びR²として、それぞれ独立に、例えば置換もしくは非置換のフェノキシ基、置換もしくは非置換のナフトキシ基を有することができる。フェノキシ基の置換基およびナフトキシ基の置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、アリル基、シアノ基、アミノ基が挙げられる。

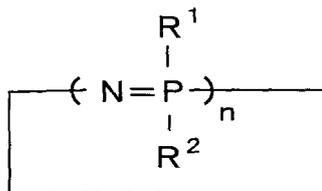
20

【0068】

環状のシクロホスファゼン化合物としては、下記一般式：

【0069】

【化6】



30

【0070】

(式中、nは3以上の整数を示し、R¹及びR²はそれぞれ有機基を示す。) 示される環状化合物が挙げられる。式中のnは3～25の範囲にあることが好ましく、例えば、nが3～5の範囲にあることがより好ましい。シクロホスファゼン化合物は、R¹及びR²として、それぞれ独立に、例えば置換もしくは非置換のフェノキシ基、置換もしくは非置換のナフトキシ基 (例えば -ナフトキシ) を有することができる。フェノキシ基の置換基およびナフトキシ基の置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、アリル基、シアノ基、アミノ基が挙げられる。置換基をもつフェノキシ基を有するシクロホスファゼン化合物としては、例えば4-シアノフェノキシ基または4-アミノフェノキシ基を有するシクロホスファゼン化合物を用いることができる。

40

【0071】

このようなシクロホスファゼン化合物としては、フェノキシ基を有するシクロホスファゼン化合物、シアノフェノキシ基を有するシクロホスファゼン化合物、アミノフェノキシ基を有するシクロホスファゼン化合物、置換もしくは非置換のナフトキシ基を有するシクロホスファゼン化合物、フェノール性水酸基を有するシクロホスファゼン化合物が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を用いることができる。フェノール性水酸基は、酸化されると着色の原因となるキノン構造を形成しやすいため、フェノール性水酸基を

50

含有しないことが好ましい。すなわち、シクロホスファゼン化合物は、耐変色性の観点から、フェノキシ基を有するシクロホスファゼン化合物、シアノフェノキシ基を有するシクロホスファゼン化合物、アミノフェノキシ基を有するシクロホスファゼン化合物、置換もしくは非置換のナフトキシ基を有するシクロホスファゼン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましい。このようなシクロホスファゼン化合物は、置換もしくは非置換のフェノキシ基または置換もしくは非置換のナフトキシ基を有する、シクロトリホスファゼン、シクロテトラホスファゼン又はシクロペンタホスファゼンが好ましく、置換もしくは非置換のフェノキシ基を有するシクロトリホスファゼンを好適に用いることができる。例えば、ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン（フェノキシ基は置換基を有していてもよい）が挙げられる。

10

【0072】

ホスファゼン化合物（b2）の配合量は、添加に応じた難燃性向上効果を得る点から、ポリ乳酸樹脂100質量部に対し、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、3質量部以上がさらに好ましい。他方、耐ブリード性の観点から、30質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましく、7質量部以下に設定してもよい。

【0073】

リン系の難燃剤としてリン化合物（b1）を単独で使用する場合に比べて、リン化合物（b1）とホスファゼン化合物（b2）を併用することで、幅広い温度範囲で可燃性ガスを希釈できるため、より高い難燃効果が得られる。ホスファゼン化合物（b2）は、融点を有し且つポリ乳酸との相溶性が低いため、ポリ乳酸が溶融・分解する前の比較的低温時に溶融し、樹脂組成物表面に濃縮され、揮発（あるいは一部分解）して、リン由来の不燃性ガスを発生する。他方、リン化合物（b1）（ホスファフェナントレン系化合物）は、融点を有さず且つポリ乳酸との相溶性が低いため、ポリ乳酸が分解する温度以上の比較的高温時に昇華（あるいは一部分解）して、リン由来の不燃性ガスを発生する。このように、広い温度範囲にわたって不燃性ガスが発生して可燃性ガスの量が希釈されるため、より高い難燃効果が得られる。

20

【0074】**[金属水酸化物（b3）]**

難燃剤（B）として、前記リン化合物（b1）に加えて金属水酸化物（b3）を用いることが好ましい。

30

【0075】

金属水酸化物（b3）としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドーソナイト、アルミン酸カルシウム水和物、水和石膏、水酸化カルシウム、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ砂、カオリナイト等が挙げられる。なかでも、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種または2種以上の混合物が好ましく、水酸化アルミニウムがより好ましい。

【0076】

また、金属水酸化物（b3）は、リン系化合物やポリ乳酸系樹脂（A）の加水分解を抑制する観点から、アルカリ金属系物質及びアルカリ土類系金属の含有量が0.2質量%以下であることが好ましい。金属水酸化物（b3）に含まれるアルカリ金属系物質及びアルカリ土類系金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属の、酸化物または塩化物等の塩が挙げられる。アルカリ金属系物質の含有量は、原子吸光法やICP発光分光分析法により測定できる。

40

【0077】

金属水酸化物（b3）は、平均粒径10μm以下の粒状体からなるものが好ましく、平均粒径0.1～5μmの粒状体からなるものがより好ましい。金属水酸化物（b3）の平均粒径は、回折・散乱法によって体積基準のメジアン径を測定することにより求めることができる。市販の測定装置として、例えば島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置

50

SALD-3100(商品名)を用いて測定することができる。

【0078】

金属水酸化物(b3)は、例えば、シランカップリング剤で表面処理された状態で使用することもできる。シランカップリング剤により金属水酸化物(b3)を表面処理する方法は、特に限定されず、例えば、シランカップリング剤を、アセトン、酢酸エチル、トルエン等の溶媒に溶解させた溶液を、金属水酸化物(b3)の表面に噴霧または塗工した後、乾燥して溶媒を除去する方法等が挙げられる。

【0079】

金属水酸化物(b3)を添加することにより、難燃性を高めることができる。この難燃性向上効果は、金属水酸化物(b3)の熱分解時の吸熱、並びに熱分解時に発生する水による吸熱および可燃性ガスの希釈効果に起因すると考えられる。金属水酸化物(b3)の添加は、前述のリン化合物(b1)及びホスファゼン化合物(b2)由来の可燃性ガスの希釈効果を阻害しない。

【0080】

金属水酸化物(b3)の配合量は、ポリ乳酸系樹脂(A)100質量部に対して、金属水酸化物(b3)とリン化合物(b1)とホスファゼン化合物(b2)との合計量で30~150質量部の範囲に設定することができる。金属水酸化物(b3)の十分な添加効果を得る観点から、金属水酸化物(b3)の含有量は、10質量部以上が好ましく、15質量部以上がより好ましく、20質量部以上がさらに好ましく、ポリ乳酸系樹脂(A)の流動性や機械強度を十分に確保する観点から、200質量部以下が好ましく、150質量部以下がより好ましく、100質量部以下がさらに好ましく、70質量部以下であっても十分な難燃性向上効果を得ることができる。

【0081】

[繊維(D)]

本発明の実施形態によるポリ乳酸系樹脂組成物は、無機繊維、有機合成繊維、植物由来の天然繊維等の繊維を含んでいてもよい。耐熱性等の点から無機繊維が好ましく、無機繊維としては、金属繊維、ガラス繊維、金属ケイ酸塩繊維、無機酸化物繊維、無機窒化物繊維などの無機繊維が挙げられる。繊維は1種単独で用いても良く、また2種以上を混合して使用してもよい。無機繊維、有機合成繊維および植物由来の天然繊維の2種以上を混合して使用してもよく、少なくとも無機繊維を含むことが好ましい。繊維を含むことにより、成形体の熱変形防止効果、ドリップ抑制効果を得ることができる。

【0082】

繊維の形状は、繊維断面が円形であってもよいが、多角形、不定形あるいは凹凸のある形状のものであってもよい。樹脂との接合面積が大きくなる観点から、アスペクト比の高い凹凸を有するものや、繊維径の小さいものが望ましい。

【0083】

繊維には、必要に応じて、基材となる樹脂との親和性または繊維間の絡み合いを高めるために、表面処理を施すことができる。表面処理方法としては、シラン系、チタネート系などのカップリング剤による処理、オゾンやプラズマ処理、さらには、アルキルリン酸エステル型の界面活性剤による処理などが有効である。しかしながら、これらに特に限定されず、充填材の表面改質に通常使用できる処理方法が使用できる。

【0084】

繊維の平均繊維長(破砕片を除く繊維の数平均繊維長)は、0.1mm~20mmの範囲にあることが好ましく、0.1mm~10mmの範囲にあることがより好ましい。また、300μm~20mmの繊維長の繊維を含むことが好ましい。

【0085】

繊維の含有量は特に制限はないが、十分な添加効果を得る点から、ポリ乳酸系樹脂組成物全体を基準として、1質量%以上が好ましく、3質量%以上が好ましく、樹脂組成物の成形性や機械強度を十分に確保する観点から、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、例えば1質量%以上10質量%以下に設定することができる。

【 0 0 8 6 】

[含フッ素樹脂 (E)]

本発明の実施形態によるポリ乳酸系樹脂組成物には、含フッ素樹脂を含有させてもよい。これにより、耐ドリップ性を高めることができる。

【 0 0 8 7 】

含フッ素樹脂としては、繊維成型型（フィブリル状構造を形成するもの）が好ましく、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素化ポリエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体（例えば、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体）が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

含フッ素樹脂の含有量は、十分な添加効果を得る点から、ポリ乳酸系樹脂組成物全体を基準として、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。他方、樹脂組成物の製造（造粒）等の点から、5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

【 0 0 8 9 】

[結晶核剤]

本発明の実施形態によるポリ乳酸系樹脂組成物には、さらに結晶核剤を含有させてもよい。これにより、ポリ乳酸系樹脂の結晶化速度を向上することができる。結晶核剤としては、無機系の結晶核剤または有機系の結晶核剤を使用することができる。

【 0 0 9 0 】

無機系の結晶核剤としては、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、窒化硼素、合成珪酸、珪酸塩、シリカ、カオリン、カーボンブラック、亜鉛華、モンモリロナイト、粘土鉱物、塩基性炭酸マグネシウム、石英粉、ガラスファイバー、ガラス粉、ケイ藻土、ドロマイト粉、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ、ケイ酸カルシウム、窒化ホウ素が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

有機系の結晶核剤としては、オクチル酸、トルイル酸、ヘプタン酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、安息香酸、p - t e r t - ブチル安息香酸、テレフタル酸、テレフタル酸モノメチルエステル、イソフタル酸、イソフタル酸モノメチルエステル、ロジン酸、12 - ヒドロキシステアリン酸、コール酸等の有機カルボン酸類；上記有機カルボン酸のアルカリ（土類）金属塩等の有機カルボン酸アルカリ（土類）金属塩；ポリエチレンの酸化によって得られるカルボキシル基含有ポリエチレン、ポリプロピレンの酸化によって得られるカルボキシル基含有ポリプロピレンの金属塩、エチレンやプロピレン、ブテン - 1等のオレフィン類とアクリル酸又はメタクリル酸との共重合体の金属塩、スチレンとアクリル酸又はメタクリル酸との共重合体の金属塩、オレフィン類と無水マレイン酸との共重合体の金属塩、スチレンと無水マレイン酸との共重合体の金属塩等のカルボキシル基の金属塩を有する高分子有機化合物が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

また、アミド系又は尿素系の有機系結晶核剤として、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、N - オレイルパルミトアミド、N - ステアリルエルカ酸アミド、N , N ' - エチレンビス（ステアロアミド）、エチレンビス - 12 - ヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス - 10 - ヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス - 9 , 10 - ジヒドロキシステアリン酸アミド、p - キシリレンビス - 11 , 12 - ジヒドロキシステアリン酸アミド、p - キシリレンビス - 9 , 10 - ジヒドロキシステアリン酸アミド、N , N ' - メチレンビス（ステアロアミド）、メチロール・ステアロアミド、エチレンビスオレイン酸アמיד、エチレンビスベヘン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスラウリン酸アמיד、ヘキサメチレンビスオレイン酸アמיד、ヘキサメチレンビスステアリン酸アמיד、ブチレンビスステアリン酸アמיד、N , N ' - ジオレイルセバシン酸アミド、N , N ' - ジオレ

10

20

30

40

50

イルアジピン酸アミド、N, N' - ジステアリルアジピン酸アミド、N' - ジステアリルセバシン酸アミド、m - キシリレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミド、N, N' - ジステアリルテレフタル酸アミド、N - オレイルオレイン酸アミド、N - ステアリルオレイン酸アミド、N - ステアリルエルカ酸アミド、N - オレイルステアリン酸アミド、N - ステアリルステアリン酸アミド、ジメチトール油アמיד、ジメチルラウリン酸アמיד、ジメチルステアリン酸アמיד、N, N' - シクロヘキサンスビス(ステアロアミド)、N - ラウロイル - L - グルタミン酸 - 、 - n - ブチルアミド等の脂肪族カルボン酸アミド；N - ブチル - N' ステアリル尿素、N - プロピル - N' ステアリル酸尿素、N - アリル - N' ステアリル尿素、N - フェニル - N' ステアリル尿素、N - ステアリル - N' ステアリル尿素等の尿素化合物が挙げられる。

10

【0093】

また、高分子化合物からなる有機系結晶核剤として、3, 3 - ジメチルブテン、1, 3 - メチルブテン、1, 3 - メチルペンテン、1, 3 - メチルヘキセン、1, 3, 5, 5 - トリメチルヘキセン - 1などの炭素数5以上の3位分岐 - オレフィンの重合体；ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニルシクロアルカンの重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール；ポリグリコール酸；セルロース、セルロースエステル、セルロースエーテル等のセルロース系化合物；ポリエステル；ポリカーボネートが挙げられる。

【0094】

また、リン系化合物からなる有機系結晶核剤として、リン酸ジフェニル、亜リン酸ジフェニル、リン酸ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ナトリウム、リン酸メチレン(2, 4 - tert - ブチルフェニル)ナトリウム等のリン酸又は亜リン酸系有機化合物またはその金属塩が挙げられる。

20

【0095】

また、その他の有機系結晶核剤として、ビス(p - メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p - エチルベンジリデン)ソルビトール等のソルビトール誘導体；コレステリルステアレート、コレステリロキシステアラミド等のコレステロール誘導体；無水チオグリコール酸；パラトルエンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸アミド、これらの金属塩等のトルエンスルホン酸系化合物が挙げられる。

【0096】

これらの結晶核剤以外の公知のものも使用可能である。これらの無機系の結晶核剤と有機系の結晶核剤とを併用してもよいし、これらの結晶核剤から選ばれる複数種を併用してもよい。

30

【0097】

本発明の実施形態によるポリ乳酸系樹脂組成物において、結晶核剤の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリ乳酸系樹脂100質量部に対して0.1~20質量部の範囲で適宜設定することができる。

【0098】

[結晶化促進剤]

本発明の実施形態によるポリ乳酸系樹脂組成物には、ポリ乳酸系樹脂の結晶化速度を向上させる結晶化促進剤として可塑剤を含有させてもよい。この結晶化促進剤を添加することにより、比較的低い温度でもポリ乳酸系樹脂の柔軟性を保持することができるため、短い時間で結晶化が進行し、良好な成形を行うことができる。

40

【0099】

このような結晶化促進剤としては、酢酸とグリセリンのエチレンオキサイド平均3~6モル付加物とのエステル、酢酸とエチレンオキサイド平均付加モル数が4~6のポリエチレングリコールとのエステル、コハク酸とエチレンオキサイドの平均付加モル数が2~3のポリエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル、アジピン酸とジエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステル、1, 3, 6 - ヘキサントリカルボン酸とジエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステルが挙げられる。

50

【0100】

[その他の成分]

本発明の実施形態によるポリ乳酸樹脂組成物には、ヒンダードフェノールやホスファイト系化合物などの酸化防止剤、炭化水素系ワックス類やアニオン型界面活性剤等の滑剤を含有させてもよい。酸化防止剤、滑剤のそれぞれの含有量は、ポリ乳酸系樹脂100質量部に対し0.05～3質量部が好ましく、0.1～2質量部がさらに好ましい。

【0101】

本発明の実施形態によるポリ乳酸樹脂組成物は、必要に応じて、帯電防止剤、防曇剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、防カビ剤、抗菌剤、発泡剤、熱安定剤、耐候剤、離型剤、充填剤を、本発明の目的に係る所望の効果を妨げない範囲で含有することができる。

10

【0102】

[ポリ乳酸系樹脂組成物の製造方法]

本発明の実施形態によるポリ乳酸系樹脂組成物中の各種配合成分の混合方法には、特に制限はなく、公知の混合機、たとえばタンブラー、リボンブレンダー、単軸や二軸の混練機等による混合や、押出機、ロール等による溶融混合が挙げられる。

【0103】

金属水酸化物(b3)および繊維を混合する場合は、溶融したポリ乳酸系樹脂、もしくは、溶融前のポリ乳酸系樹脂に直接添加することが好ましい。

【0104】

[ポリ乳酸系樹脂成形体及びその製造方法]

本発明の実施形態による製造方法によれば、上記実施形態のポリ乳酸系樹脂組成物を用いて、射出成形法、フィルム成形法、ブロー成形法、発泡成形法などの方法により、電化製品の筐体などの電気・電子機器用途、建材用途、自動車部品用途、日用品用途、医療用途、農業用途、玩具・娯楽用途に好適な成形体を得ることができる。

20

【0105】

本発明の実施形態による成形体の形状、厚みや長さ、高さ等のサイズは特に制限されず、射出成形品、押出成形品、圧縮成形品、ブロー成形品、シート、フィルム、糸、ファブリック等の種々の成形品に加工できる。具体的には、電気・電子機器のハウジング、製品包装用フィルム、各種容器、自動車部品等が挙げられる。また、本発明の実施形態による成形体をシートとして使用する場合には、紙または他のポリマーシートと積層し、多層構造の積層体として使用してもよい。

30

【0106】

本発明の実施形態によるポリ乳酸系樹脂組成物を成形する方法としては、特に制限はなく、公知の射出成形、射出・圧縮成形、圧縮成形など、電気・電子機器製品等の各種製品の製造に通常使用される成形方法を用いることができる。

【0107】

ポリ乳酸系樹脂組成物の配合成分の溶融混合や成形時における温度については、基材となる樹脂の溶融温度以上でかつポリ乳酸系樹脂や添加成分が熱劣化しない範囲において適宜設定することができる。

【0108】

本発明の実施形態によるポリ乳酸系樹脂組成物は、結晶化を促進させることにより、成形体の熱変形温度や強度を高めることができる。この結晶化促進のためには、成形時の冷却過程あるいは成形後において、ポリ乳酸系樹脂(A)のガラス転移温度 T_g ()以上、ポリ乳酸系樹脂(A)の融点 T_m ()より20 低い温度以下に保持することが好ましい。

40

【0109】

例えば、射出成形時に金型内での冷却において結晶化を促進させることができる。この場合、金型温度を T_g 以上、 $(T_m - 20)$ 以下で所定時間保つことが好ましい。金型温度を T_g 以上、 $(T_m - 20)$ 以下で所定時間保った後、 T_g 以下に冷却することがより好ましい。

50

【0110】

他方、成形後に熱処理を行って結晶化を促進させることができる。この場合、 T_g 以下に冷却された成形体を、 T_g 以上、 $(T_m - 20)$ 以下で熱処理することが好ましい。

【実施例】

【0111】

次に、実施例を挙げて、本発明についてさらに説明する。

【0112】

(1) 樹脂組成物の作製

表1に示した各実施例および各比較例の成分および配合比率に従って用意した材料を、混練機(栗本鉄工所製、S1ニーダー)を用いて混練温度 190 ± 2 で熔融混合し、ポリ乳酸系樹脂組成物からなるペレットを得た。

10

【0113】

(2) 評価用成形体(試験片)の作製

得られたペレットを 100 で4時間以上乾燥した後、射出成形機(東芝機械製、EC20P-0.4A)を用いて、シリンダー温度 190 、金型温度 30 で成形を行い、厚み 3.2 mm の試験片(長さ $125 \pm 5\text{ mm}$ 、幅 $13 \pm 0.5\text{ mm}$ 、厚さ $3.2 \pm 0.5\text{ mm}$)及び厚み 1.6 mm の試験片(長さ $125 \pm 5\text{ mm}$ 、幅 $13 \pm 0.5\text{ mm}$ ×厚さ $1.6 \pm 0.5\text{ mm}$)を得た。これらの試験片を、 100 の恒温室の中で4時間熱処理した後、室温まで戻し、難燃性評価用成形体とした。

【0114】

(3) 難燃性の評価試験

上記の方法で作製した試験片について、Underwriter Laboratories社の安全基準UL94に基づいて燃焼試験を行った。難燃性が良好な順に、V-0、V-1、V-2、Notと判定した。試験結果を表1に示す。

20

【0115】

燃焼試験は5つの試験片を一組として行った。各試験片を垂直に支持し、下端にバーナー炎をあてて10秒間保ち、その後バーナー炎を試験片から離し、炎が消えれば直ちにバーナー炎を更に10秒間あてたのちバーナー炎を離した。

【0116】

V-0、V-1、V-2の判定は、1回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間(1回目残炎時間： t_1)、2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間(2回目残炎時間： t_2)、2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間(2回目残炎時間： t_2)及び無炎燃焼持続時間(残じん時間： t_3)の合計($t_2 + t_3$)、5つの試験片の有炎燃焼時間(残炎時間)の合計(T)、並びに燃焼滴下物(ドリップ)による綿の着火の有無で判定した。

30

【0117】

V-0： t_1 及び t_2 がともに10秒以内、 $t_2 + t_3$ が30秒以内、Tが50秒以内、ドリップによる綿の着火無し、燃え尽き無し；

V-1： t_1 及び t_2 がともに30秒以内、 $t_2 + t_3$ が60秒以内、Tが250秒以内、ドリップによる綿の着火無し、燃え尽き無し；

V-2： t_1 及び t_2 がともに30秒以内、 $t_2 + t_3$ が60秒以内、Tが250秒以内、ドリップによる綿の着火有り、燃え尽き無し。

40

【0118】

Not：V-0、V-1及びV-2のいずれにも該当しない。

【0119】

ドリップ性の判定は、以下の通りとした。

【0120】

：試験片の5つとともにドリップによる綿の着火無し；

：試験片の5つの内で1～2つでドリップによる綿の着火有り；

x：試験片の5つの内で3～5つでドリップによる綿の着火有り。

【0121】

50

(4) 耐ブリード性の評価試験

上記の方法で作製した厚み1.6mmの試験片を、60、95RH%に設定した恒温恒湿槽内に60時間保管した後、成形体の表面に染み出した成分(析出物)があるかどうかを光学顕微鏡で観察して、以下通り、耐ブリード性を判定した。

【0122】

: 試験片表面に析出物が観察されない;

x: 試験片表面に5µm×5µm以上の析出物が観察された。

【0123】

【表1】

表1

配合比率	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
ポリ乳酸(A) (質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
リン化合物1(b1) (質量部)	30	25	5	35	35	10	35	30	30	-	-	-	-	-
リン化合物2 (質量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	35	10
リン化合物3 (質量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-
ホスファゼン化合物(b2) (質量部)	-	5	5	5	5	5	5	-	-	5	5	5	5	5
水酸化アルミニウム(b3) (質量部)	-	-	20	40	40	65	40	-	-	25	-	-	40	65
脂肪族カルボジイミド(C1) (質量部)	2	2	2	2	1	1	1	-	-	2	2	2	1	1
芳香族カルボジイミド(C2) (質量部)	-	-	-	-	1	1	1	-	2	-	-	-	1	1
ガラス繊維(D) (質量%)	5	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5	5	5
フッ素化ポリエチレン(E) (質量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
評価結果	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	Not	Not	Not	V-1	V-2	V-1	V-1
3. 2mm厚の難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
3. 2mm厚の耐ドリップ性	Not	Not	Not	V-1	V-0	V-0	V-0	Not	Not	Not	Not	Not	V-1	V-1
1. 6mm厚の難燃性	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1. 6mm厚の耐ドリップ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐ブリード性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0124】

表中の成分は以下の通りである。

【0125】

10

20

30

40

50

ポリ乳酸 (A) : ユニチカ (株) 製、商品名 : TE4000、
 リン化合物 1 (b1) : 9, 10 - ジヒドロ - 10 - (2, 5 - ジヒドロキシフェニル)
) - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド (三光 (株) 製、商品
 名 : HCA - HQ)、
 リン化合物 2 : 9, 10 - ジヒドロ - 10 - ベンジル - 9 - オキサ - 10 - ホスファフ
 エナントレン - 10 - オキシド (三光 (株) 製、商品名 : SANKO - BCA)、
 リン化合物 3 : 芳香族縮合リン酸エステル (大八化学工業 (株) 製、商品名 : PX - 2
 00)
 ホスファゼン化合物 (b2) : フェノキシシクロホスファゼン (大塚化学 (株) 製、商
 品名 : SPS - 100、構造式 : $[N = P(OC_6H_5)_2]_3$)
 水酸化アルミニウム (b3) : 昭和電工 (株) 製、商品名 : HP350、平均粒径 : 5 μ
 m、
 脂肪族カルボジイミド (C1) : 日清紡ケミカル (株) 製、商品名 : カルボジライト L
 A - 1、
 芳香族カルボジイミド (C2) : Rhein Chemie社製、商品名 : スタバクゾール P、
 ガラス繊維 (D) : オーウェンスコーニング社製、商品名 : CS03JAF T592、
 繊維径 13 μ m、繊維長 3mm、
 フッ素化ポリエチレン (E) : ダイキン工業 (株) 製、商品名 : FA500。

10

【0126】

なお、表中のガラス繊維 (D) 及びフッ素化ポリエチレン (E) の含有量は、ポリ乳酸
 系樹脂組成物全体に対する含有率 (質量%) で示され、他の成分の含有量は、ポリ乳酸 (A)
 100 質量部に対する質量部で示されている。

20

【0127】

実施例 1 と比較例 1 及び 2 とを対比すると明らかなように、ポリ乳酸 (A) に、フェナ
 ントレン骨格とヒドロキシ基を有する特定のリン化合物 1 (b1) と脂肪族のカルボジイ
 ミド系化合物 (C1) を添加すると、耐ブリード性が得られるとともに難燃性を向上する
 ことができる。

【0128】

さらに、実施例 2 のようにホスファゼン化合物 (b2) を添加すると、難燃性をより向
 上することができる。

30

【0129】

比較例 4 では、フェナントレン骨格は有するがヒドロキシ基を有しないリン化合物 2 が
 添加されているが、耐ブリード性および難燃性はいずれも低い。比較例 5 は、ヒドロキシ
 基は有するがフェナントレン骨格を有しないリン化合物 3 が添加されているが、難燃性が
 低い。これらの結果から、フェナントレン骨格とヒドロキシ基の両方を有するリン化合物
 (b1) を用いることにより、高い難燃性と耐ブリード性の両立が可能であることが分か
 る。

【0130】

実施例 3 と比較例 3 とを対比すると明らかなように、水酸化アルミニウム (b3) が添
 加されているが少量であるため難燃性が低い樹脂組成物 (比較例 3) に対して、フェナ
 ントレン骨格とヒドロキシ基を有する特定のリン化合物 1 (b1) を少量含有することで
 (実施例 3)、難燃性が向上することがわかる。また、実施例 3 と実施例 4 を対比すると明
 らかなように、特定のリン化合物 1 (b1) と水酸化アルミニウム (b3) の配合量を適
 度な量に調整することにより、さらに難燃性を向上できることが分かる。

40

【0131】

実施例 4 と実施例 5 を対比すると明らかなように、カルボジイミド系化合物 (C) とし
 て脂肪族カルボジイミド (C1) と芳香族カルボジイミド (C2) を併用することにより
 、さらに難燃性を向上できることが分かる。このような高い難燃性は、実施例 5 及び 6 と
 比較例 6 及び 7 とを対比すると明らかなように、特定のリン化合物 1 (b1) が存在しな
 いと得られないことが分かる。

50

【 0 1 3 2 】

このように、本発明の実施形態によれば、ポリ乳酸系樹脂組成物に、ブリードしにくい難燃剤成分を含有させているため、ブリードしやすい通常のリン系難燃剤を用いなくてもよく、用いる場合であってもその量を抑えることができるため、耐ブリード性に優れた難燃性樹脂組成物を得ることができる。

【 0 1 3 3 】

さらに、本発明の実施形態によれば、ポリ乳酸系樹脂組成物に、高度に難燃性を高める成分を含有させているため、難燃剤として金属水酸化物を用いなくてもよく、用いる場合であってもその量を抑えることができるため、流動性に優れた難燃性樹脂組成物を得ることができる。

10

【 0 1 3 4 】

以上、実施例を参照して本発明を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。本発明の構成や詳細には、本発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

【 0 1 3 5 】

この出願は、2010年3月30日に出願された日本出願特願2010-077915を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 85/02 (2006.01) C 0 8 L 85/02
C 0 8 K 3/22 (2006.01) C 0 8 K 3/22
C 0 8 J 5/00 (2006.01) C 0 8 J 5/00 C F D
C 0 8 L 101/16 (2006.01) C 0 8 L 101/16

(72)発明者 位地 正年
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 井上 政志

(56)参考文献 特開2008-019294(JP,A)
特開2005-306975(JP,A)
国際公開第2009/130904(WO,A1)
特開2010-037438(JP,A)
特開2010-006869(JP,A)
特開2009-270089(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C A / R E G I S T R Y (S T N)