



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118632902 A

(43) 申请公布日 2024.09.10

(21) 申请号 202380019205.1

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

(22) 申请日 2023.01.19

公司 11322

(30) 优先权数据

专利代理人 龙淳 程采

2022-017406 2022.02.07 JP

(51) Int.CI.

C08L 91/06 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B29C 45/17 (2006.01)

2024.07.29

B29C 45/26 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B29C 45/47 (2006.01)

PCT/JP2023/001546 2023.01.19

B29C 45/78 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C08G 59/20 (2006.01)

W02023/149221 JA 2023.08.10

C08L 63/00 (2006.01)

(71) 申请人 住友电木株式会社

地址 日本

(72) 发明人 望月俊佑

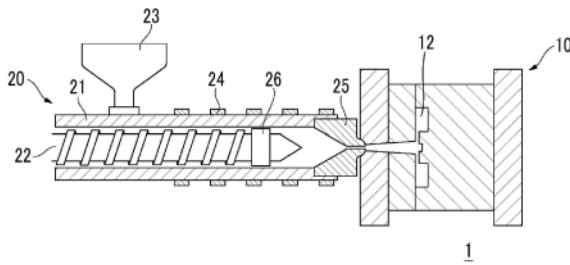
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

注射成型用树脂组合物、该组合物的注射成型方法

(57) 摘要

本发明的注射成型用树脂组合物包含至少一种熔点低于80°C的蜡(a)。



1. 一种注射成型用树脂组合物, 其特征在于,
包含至少一种熔点低于80°C的蜡(a)。
2. 根据权利要求1所述的注射成型用树脂组合物, 其特征在于,
所述蜡(a)包含熔点为65°C以下的蜡。
3. 根据权利要求1或2所述的注射成型用树脂组合物, 其特征在于,
所述注射成型用树脂组合物还包含至少一种具有所述蜡(a)的熔点以上的熔点的蜡
(b)。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的注射成型用树脂组合物, 其特征在于,
所述注射成型用树脂组合物用于注射成型装置,
该注射成型装置具有:
由料筒及插入所述料筒中的螺杆构成的注射单元; 和
具有能够从该注射单元填充熔融组合物的型腔的模具,
所述料筒内的所述螺杆前端的温度T为60 ~ 100°C,
所述蜡包含具有高于所述螺杆前端的温度T的熔点的蜡(b)和具有低于所述螺杆前端的温度T的熔点的蜡(a)。
5. 根据权利要求4所述的注射成型用树脂组合物, 其特征在于,
所述型腔内的温度为150 ~ 160°C。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的注射成型用树脂组合物, 其特征在于,
所述注射成型用树脂组合物包含软化点低于80°C的环氧树脂或软化点低于80°C的固化剂。
7. 一种注射成型方法, 其使用注射成型装置, 所述注射成型方法的特征在于,
所述注射成型装置具有:
由料筒及插入所述料筒中的螺杆构成的注射单元; 和
具有型腔的模具,
所述注射成型方法包括:
使权利要求1至6中任一项所述的注射成型用树脂组合物在所述料筒内熔融的工序; 和
使用所述螺杆将熔融树脂组合物射出并填充到所述型腔内的工序。
8. 根据权利要求7所述的注射成型方法, 其特征在于,
所述料筒内的所述螺杆前端的温度T为60 ~ 100°C。
9. 根据权利要求7或8所述的注射成型方法, 其特征在于,
所述型腔内的温度为150 ~ 160°C。

注射成型用树脂组合物、该组合物的注射成型方法

技术领域

[0001] 本发明涉及注射成型用树脂组合物、该组合物的注射成型方法。

背景技术

[0002] 关于半导体密封材料的注射成型的开发正在进行。注射成型能够直接供给密封材料因而能够实现生产率的提高。

[0003] 在专利文献1中公开了一种环氧树脂组合物，其以环氧树脂、酚化合物固化剂、固化促进剂和无机质填充材料为必须成分。该文献记载了环氧树脂组合物中可以包含蜡。

[0004] 专利文献2中公开了一种环氧树脂注射成型材料，其仅含有多官能性环氧树脂、二官能性环氧树脂、环氧树脂固化剂、固化促进剂、无机填料、硅烷偶联剂、脱模剂，在常温条件下为固态，且满足规定的物性值。作为脱模剂，记载了巴西棕榈蜡。该文献记载了该环氧树脂注射成型材料的成型性优异。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开平8-67741号公报

[0008] 专利文献2：日本特开2013-127042号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 然而，专利文献1～2中所记载的注射成型用树脂组合物在注射时料筒内的树脂向料斗内逆流(以下也称为回流，backflow)或粘附于螺杆等而无法准确计量等，在成型性方面尚存在改善的空间。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 本发明的发明人发现，通过含有特定的蜡，能够解决上述课题，从而完成了本发明。即，本发明可以如下所示。

[0013] [1]一种注射成型用树脂组合物，其包含至少一种熔点低于80°C的蜡(a)。

[0014] [2]根据[1]所述的注射成型用树脂组合物，其中，上述蜡(a)包含熔点为65°C以下的蜡。

[0015] [3]根据[1]或[2]所述的注射成型用树脂组合物，其中，上述注射成型用树脂组合物还包含至少一种具有上述蜡(a)的熔点以上的熔点的蜡(b)。

[0016] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的注射成型用树脂组合物，其中，上述注射成型用树脂组合物用于注射成型装置，该注射成型装置具有：由料筒及插入上述料筒中的螺杆构成的注射单元；和具有从该注射单元填充熔融组合物的型腔的模具，上述料筒内的上述螺杆前端的温度T为60～100°C，上述蜡包含具有高于上述螺杆前端的温度T的熔点的蜡(b)和具有低于上述螺杆前端的温度T的熔点的蜡(a)。

[0017] [5]根据[4]所述的注射成型用树脂组合物，其中，上述型腔内的温度为150～160

°C。

[0018] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的注射成型用树脂组合物,其中,上述注射成型用树脂组合物包含软化点低于80°C的环氧树脂或软化点低于80°C的固化剂。

[0019] [7]一种使用注射成型装置的注射成型方法,该注射成型装置具有:由料筒及插入上述料筒中的螺杆构成的注射单元;和具有型腔的模具,上述注射成型方法包括:使[1]至[6]中任一项所述的注射成型用树脂组合物在上述料筒内熔融的工序;和使用上述螺杆将熔融树脂组合物射出并填充到上述型腔内的工序。

[0020] [8]根据[7]所述的注射成型方法,其中,上述料筒内的上述螺杆前端的温度T为60~100°C。

[0021] [9]根据[7]或[8]所述的注射成型方法,其中,上述型腔内的温度为150~160°C。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明,能够提供一种回流得到抑制并且计量的准确性优异、且成型性优异的注射成型用树脂组合物、以及使用该组合物的注射成型方法。

附图说明

[0024] 图1是表示本实施方式所涉及的注射成型装置的一例的截面示意图。

[0025] 图2是表示实施方式所涉及的车载用电子控制单元的一例的截面示意图。

具体实施方式

[0026] 以下,利用附图对本发明的实施方式进行说明。其中,在所有附图中,对相同的构成要件标注相同的附图标记,并适当地省略说明。并且,除非另有说明,否则例如“1~10”表示“1以上”至“10以下”。

[0027] 本实施方式的注射成型用树脂组合物包含蜡。

[0028] [蜡]

[0029] 本实施方式的注射成型用树脂组合物中所包含的蜡包含至少一种熔点低于80°C的蜡(a)。

[0030] 从本发明的效果的观点出发,优选熔点低于80°C的蜡(a)包含熔点为65°C以下的蜡。

[0031] 作为蜡(a),可举出硬脂酸(熔点59~61°C)等。

[0032] 在本实施方式中,从本发明的效果的观点出发,相对于注射成型用树脂组合物100质量份,优选包含蜡(a)0.01质量份以上10质量份以下,更优选0.02质量份以上5质量份以下,进一步优选0.05质量份以上1质量份以下,特别优选0.1质量份以上0.5质量份以下。

[0033] 在本实施方式中,优选蜡还包含至少一种具有蜡(a)的熔点以上的熔点的蜡(b)。蜡(b)的熔点可以比蜡(a)的熔点高80°C以上,优选为80°C以上140°C以下,更优选为80°C以上100°C以下,进一步优选为80°C以上90°C以下。

[0034] 通过包含蜡(a)且包含蜡(b),回流得到抑制且计量的准确性优异,并且注射成型后的固化物从模具的脱模性更优异。

[0035] 作为蜡(b),可举出巴西棕榈蜡(熔点80~86°C)、氧化聚乙烯蜡(熔点120~125°C)、硬脂酸锌(熔点120~130°C)等,可以使用一种或两种以上。

[0036] 在包含蜡(b)的情况下,蜡(a)与蜡(b)的重量比a:b优选为10:90~90:10,更优选为20:80~80:20,进一步优选为30:70~70:30。

[0037] 本实施方式的注射成型用树脂组合物能够使用图1所示的注射成型装置1进行注射成型。注射成型装置1具有:由料筒21及插入料筒21中的螺杆22构成的注射单元20;和具有型腔12的模具10。注射成型装置1的详情在后文进行说明。

[0038] 料筒21内的螺杆22前端的温度T为60~100°C。

[0039] 在本实施方式中,上述蜡包含具有超过上述螺杆前端的温度T且80°C以上的熔点的蜡(b)和具有低于上述螺杆前端的温度T且低于80°C的熔点的蜡(a)。由此,回流得到抑制,并且计量的准确性优异,且注射成型用树脂组合物的固化物从模具的脱模性优异,因此能够连续注射成型,生产率优异。

[0040] [热固性树脂]

[0041] 本实施方式的注射成型用树脂组合物可以包含热固性树脂。

[0042] 作为热固性树脂,例如包含选自环氧树脂、酚醛树脂、氧杂环丁烷树脂、(甲基)丙烯酸酯树脂、不饱和聚酯树脂、苯二甲酸二烯丙酯树脂和马来酰亚胺树脂中的一种或两种以上。在这些之中,从提高固化性、保存性、耐热性、耐湿性和耐化学性的观点出发,特别优选包含环氧树脂。

[0043] 作为热固性树脂中所包括的环氧树脂,一个分子内具有2个以上环氧基的单体、低聚物、聚合物均可使用,其分子量和分子结构没有特别限定。在本实施方式中,环氧树脂例如包含选自下列树脂中的一种或两种以上:联苯型环氧树脂;双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、四甲基双酚F型环氧树脂等双酚型环氧树脂;芪型环氧树脂;苯酚酚醛清漆型环氧树脂、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂;以三酚甲烷型环氧树脂、烷基改性三酚甲烷型环氧树脂等为例的三酚型环氧树脂等多官能环氧树脂;具有亚苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂、具有亚苯基骨架的萘酚芳烷基型环氧树脂、具有亚联苯基骨架的苯酚芳烷基型环氧树脂、具有亚联苯基骨架的萘酚芳烷基型环氧树脂等酚芳烷基型环氧树脂;二羟基萘型环氧树脂、将二羟基萘的二聚体进行缩水甘油醚化而得到的环氧树脂等萘酚型环氧树脂;三缩水甘油基异氰脲酸酯、单烯丙基三缩水甘油基异氰脲酸酯等含三嗪核环氧树脂;双环戊二烯改性酚型环氧树脂等桥环状烃化合物改性酚型环氧树脂。

[0044] 这些之中,从本发明的效果的观点出发,优选包含选自邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂和双酚A型环氧树脂中的一种或两种以上。

[0045] 上述环氧树脂还优选包含在环氧树脂骨架的重复结构中具有三个以上环氧基的多官能环氧树脂。通过使用多官能环氧树脂,能够提高固化物的玻璃化转变温度。

[0046] 作为多官能环氧树脂,没有特别限定,例如可举出四苯基乙烷型环氧树脂、2-[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]-2-[4-[1,1-双[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]乙基]苯基]丙烷、四(缩水甘油基苯基)乙烷、 α -2,3-环氧丙氧基苯基- ω -氢聚($n=1 \sim 7$) {2-(2,3-环氧丙氧基)亚苄基-2,3-环氧丙氧基亚苄基}等。它们可以单独使用,也可以将多种组合使用。

[0047] 作为热固性树脂,更优选包含软化点低于80°C的环氧树脂。通过使用软化点低于80°C的环氧树脂,能够得到低粘度的注射成型用树脂组合物,能够实现连续注射成型,因此生产率更优异。

[0048] 相对于注射成型用树脂组合物整体,注射成型用树脂组合物中的热固性树脂的含

量优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,特别优选为4质量%以上。通过将热固性树脂的含量设为上述下限值以上,能够提高成型时的流动性。因此,常温保管性更优异,并且还能够实现填充性和成型稳定性的提高。另一方面,相对于注射成型用树脂组合物整体,注射成型用树脂组合物中的热固性树脂的含量优选为50质量%以下,更优选为30质量%以下,特别优选为15质量%以下。通过将热固性树脂的含量设为上述上限值以下,对于注射成型挤出机中的热处理而言稳定,并且能够缩短成型周期。

[0049] [固化剂]

[0050] 本实施方式的注射成型用树脂组合物能够包含固化剂。

[0051] 作为固化剂,大致可以分为例如加聚型固化剂、催化剂型固化剂和缩合型固化剂这三类。

[0052] 用作固化剂的加聚型固化剂例如包含选自下列化合物中的一种或两种以上:包括二乙烯三胺(DETA)、三乙烯四胺(TETA)、间苯二甲胺(MXDA)等脂肪族多胺、二氨基二苯甲烷(DDM)、间苯二胺(MPDA)、二氨基二苯砜(DDS)等芳香族多胺、以及双氰胺(DICY)、有机酸二酰肼等的多胺化合物;包括六氢邻苯二甲酸酐(HHPA)、甲基四氢邻苯二甲酸酐(MTHPA)等脂环族酸酐、偏苯三酸酐(TMA)、均苯四甲酸酐(PMDA)、二苯甲酮四酸酐(BTDA)等芳香族酸酐等的酸酐;酚醛清漆型酚醛树脂、聚乙烯基苯酚、芳烷基型酚醛树脂等酚醛树脂类固化剂;多硫化物、硫酯、硫醚等聚硫醇化合物;异氰酸酯预聚物、封端异氰酸酯等异氰酸酯化合物;含羧酸的聚酯树脂等有机酸类。

[0053] 用作固化剂的催化剂型固化剂例如包含选自苄基二甲胺(BDMA)、2,4,6-三-二甲基氨基甲基苯酚(DMP-30)等叔胺化合物、BF3配合物等路易斯酸中的一种或两种以上。

[0054] 用作固化剂的缩合型固化剂例如包含选自甲阶型酚醛树脂、含羟甲基尿素树脂等尿素树脂、含羟甲基三聚氰胺树脂等三聚氰胺树脂中的一种或两种以上。

[0055] 在这些之中,从提高耐燃性、耐湿性、电特性、固化性和保存稳定性等的平衡的观点出发,更优选包含酚醛树脂类固化剂。作为酚醛树脂类固化剂,一个分子内具有2个以上酚性羟基的单体、低聚物、聚合物均可使用,其分子量、分子结构没有特别限定。用作固化剂的酚醛树脂类固化剂例如包含选自下列物质中的一种或两种以上:苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、双酚酚醛清漆等酚醛清漆型酚醛树脂;聚乙烯基苯酚;三酚甲烷型酚醛树脂等多官能型酚醛树脂;萜烯改性酚醛树脂、双环戊二烯改性酚醛树脂等改性酚醛树脂;具有亚苯基骨架和/或亚联苯基骨架的苯酚芳烷基树脂、具有亚苯基和/或亚联苯基骨架的萘酚芳烷基树脂等酚芳烷基型酚醛树脂;双酚A、双酚F等双酚化合物。在这些之中,从提高注射成型用树脂组合物的固化的观点出发,更优选包含酚醛清漆型酚醛树脂和酚芳烷基型酚醛树脂中的至少一种。

[0056] 相对于注射成型用树脂组合物整体,注射成型用树脂组合物中的固化剂的含量优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,特别优选为3质量%以上。通过将固化剂的含量设为上述下限值以上,常温保管性更优异,并且在成型时能够实现优异的流动性,能够实现填充性和成型性的提高。另一方面,相对于注射成型用树脂组合物整体,注射成型用树脂组合物中的固化剂的含量优选为40质量%以下,更优选为25质量%以下,特别优选为10质量%以下。通过将固化剂的含量设为上述上限值以下,对于注射成型挤出机中的热处理而言稳定,并且能够缩短成型周期。

[0057] 本实施方式的注射成型用树脂组合物更优选包含作为热固性树脂的软化点低于80°C的环氧树脂或作为固化剂的软化点低于80°C的固化剂,进一步优选环氧树脂和固化剂的软化点均低于80°C。通过使用软化点低于80°C的环氧树脂和/或软化点低于80°C的固化剂,能够获得低粘度的注射成型用树脂组合物,能够实现连续注射成型,因此生产率更优异。

[0058] [无机填充剂]

[0059] 本实施方式的注射成型用树脂组合物能够包含无机填充剂。

[0060] 作为无机填充剂,例如能够包含选自玻璃纤维、熔融破碎二氧化硅、球状二氧化硅、结晶二氧化硅等二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、氮化硅和氮化铝中的一种或两种以上。在这些之中,从通用性优异的观点出发,优选包含玻璃纤维、球状二氧化硅、熔融破碎二氧化硅、碳酸钙,更优选包含球状二氧化硅、熔融破碎二氧化硅。

[0061] 在无机填充剂包含二氧化硅的情况下,例如优选包含平均粒径D₅₀为1μm以上50μm以下的二氧化硅。由此,能够更有效地提高填充性和密合性、耐湿性、耐热性等的平衡。其中,二氧化硅的平均粒径D₅₀例如能够使用市售的激光式粒度分布计(例如,株式会社岛津制作所制造,SALD-7000等)来测定。

[0062] 相对于该树脂组合物整体,注射成型用树脂组合物中的无机填充剂的含量优选为50重量%以上,更优选为60重量%以上。通过将无机填充剂的含量设为上述下限值以上,能够提高低吸湿性和低热膨胀性,能够更有效地提高密封材料的耐湿可靠性。另一方面,相对于注射成型用树脂组合物整体,注射成型用树脂组合物中的无机填充剂的含量优选为90重量%以下,更优选为85重量%以下。通过将无机填充剂的含量设为上述上限值以下,能够更有效地提高注射成型用树脂组合物的成型时的流动性和填充性。

[0063] [固化促进剂]

[0064] 本实施方式的注射成型用树脂组合物能够包含固化促进剂(固化催化剂)。固化促进剂只要能够促进热固性树脂与固化剂的交联反应即可,能够使用公知的固化促进剂。

[0065] 作为固化促进剂,例如可举出:

[0066] 咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑(EMI24)、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑(2P4MZ)、1-苄基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三酸盐、1-氰乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸盐、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基(1')]-乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基(1')]-乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4-甲基咪唑基(1')]-乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基(1')]-乙基-均三嗪的异氰脲酸加成物、2-苯基咪唑的异氰脲酸加成物、2-甲基咪唑的异氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羟基二甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟甲基咪唑或2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三嗪等的咪唑催化剂;

[0067] 1,1'-(4-甲基间亚苯基)双(3,3-二甲基脲)、N,N'-二甲基脲等尿素类催化剂等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0068] 在这些之中,从提高低温固化性和填充性的观点出发,优选包含选自2-苯基-4,5-二羟甲基咪唑、1,1'-(4-甲基间亚苯基)双(3,3-二甲基脲)和N,N'-二甲基脲中的一种以

上。

[0069] 并且,从低温固化性与填充性的平衡的观点出发,固化促进剂的官能团例如优选为3个以下,更优选为2个以下。

[0070] 在本实施方式中,相对于注射成型用树脂组合物的总固体成分,固化促进剂的含量的下限值例如优选为0.02质量%以上,更优选为0.05质量%以上,特别优选为0.1质量%以上。通过将固化促进剂的含量设为上述下限值以上,能够有效地提高成型时的固化性。另一方面,相对于注射成型用树脂组合物的总固体成分,固化促进剂的含量的上限值例如优选为3.0质量%以下,更优选为2.0质量%以下,进一步优选为1.0质量%以下,特别优选为0.5质量%以下。通过将固化促进剂的含量设为上述上限值以下,能够实现成型时的流动性的提高。

[0071] 并且,相对于环氧树脂的总固体成分,上述固化促进剂的含量的下限值例如优选为0.3质量%以上,更优选为0.5质量%以上,特别优选为0.8质量%以上。通过将固化促进剂的含量设为上述下限值以上,能够有效地提高成型时的低温固化性。另一方面,相对于环氧树脂的总固体成分,固化促进剂的含量的上限值例如优选为5.0质量%以下,更优选为3.0质量%以下,特别优选为2.0质量%以下。通过将固化促进剂的含量设为上述上限值以下,能够实现成型时的流动性的提高。

[0072] (其他成分)

[0073] 在本实施方式的注射成型用树脂组合物中,根据需要,可以适当地配合例如硅烷偶联剂、着色剂、离子捕捉剂、油、低应力剂和阻燃剂等各种添加剂中的一种以上。

[0074] <注射成型用树脂组合物>

[0075] 本实施方式的注射成型用树脂组合物可以利用现有公知的方法将上述成分混合而得到。本实施方式的注射成型用树脂组合物的向料斗内的逆流得到抑制,并且计量的准确性优异,因此成型性优异。

[0076] 本实施方式的注射成型用树脂组合物能够在40MPa以下实现低压成型,能够以10mm/sec的注射速度连续成型。

[0077] <注射成型方法>

[0078] 本实施方式的注射成型方法能够使用图1所示的注射成型装置1进行。注射成型装置1具有:由料筒21及插入料筒21中的螺杆22构成的注射单元20;和具有型腔12的模具10。

[0079] 本实施方式的注射成型方法包括使本实施方式的注射成型用树脂组合物在料筒21内熔融的工序、和使用螺杆22将熔融树脂组合物射出并填充到型腔12内的工序。

[0080] 注射成型装置1包括:具备浇口、浇道、浇口等成型空间(型腔12)的模具10;和进行注射成型的注射成型机20。注射成型机20例如包括:料筒21、能够在料筒21内旋转螺杆22、能够向料筒21内投入注射成型用树脂组合物的料斗23、隔着料筒21对酚醛树脂组合物进行加热的加热器24、和将在料筒21内混炼好的成型材料送往模具10的喷嘴25。螺杆22在前端具有逆流阀26。

[0081] 在本实施方式的注射成型方法中,首先将注射成型用树脂组合物投入到正在加热的注射成型机20中。由此,注射成型用树脂组合物在料筒21内一边被加热器24加热而熔融一边被螺杆22混炼。料筒21内的螺杆22前端的温度T为60~100°C。

[0082] 在本实施方式中,上述蜡包含具有超过上述螺杆前端的温度T且80°C以上的熔点

的蜡(b)、和具有低于上述螺杆前端的温度T且低于80°C的熔点的蜡(a)。由此,回流得到抑制并且计量的准确性优异,且注射成型用树脂组合物的固化物从模具的脱模性优异,因此能够连续注射成型,生产率优异。

[0083] 通过螺杆22,熔融的注射成型用树脂组合物向喷嘴25的方向一边被压缩混炼一边被输送,并且螺杆22向后方(与喷嘴25相反的方向)下降。此时,对螺杆22施加从后方按压的背压,能够对集中在喷嘴25的注射成型用树脂组合物施加压力。然后,计量集中在螺杆22前端的喷嘴25处的注射成型用树脂组合物直至所设定的位置。本实施方式的注射成型用树脂组合物抑制了对螺杆等的粘附,能够准确地计量。

[0084] 然后,使下降到后方的螺杆22前进,由此,利用螺杆22所产生的压力将所计量的注射成型用树脂组合物经由喷嘴25注射到模具10的型腔12内。本实施方式的注射成型用树脂组合物的成型性优异,注射时料筒内的注射成型用树脂组合物向料斗内的逆流(回流)得到了抑制。

[0085] 本实施方式的注射成型用树脂组合物的低温成型性优异,能够将型腔12内的温度设为150~160°C。

[0086] 在型腔12内使注射成型用树脂组合物固化,接着,打开模具10并从型腔12内取出成型体。本实施方式的包含蜡(a)和蜡(b)的注射成型用树脂组合物的脱模性更优异。

[0087] 在本实施方式中,能够提供被注射成型用树脂组合物密封了的车载用电子控制单元等。

[0088] 以下,以车载用电子控制单元为例进行说明。

[0089] [车载用电子控制单元]

[0090] 车载用电子控制单元30用于控制引擎或各种车载设备等。如图2所示,车载用电子控制单元30例如包括配线基板32、搭载于配线基板32的至少一面上的多个电子元件36、和密封电子元件36的由本实施方式的注射成型用树脂组合物构成的密封树脂34。配线基板32至少在一边上具有用于与外部连接的连接端子38。本实施方式的一例所涉及的车载用电子控制单元30通过将连接端子38与配对连接器嵌合,经由连接端子38与上述配对连接器电连接。

[0091] 配线基板32例如是在一面及与该一面相反一侧的另一面中的一方或双方设置有电路配线的配线基板。如图2所示,配线基板32例如具有平板状的形状。在本实施方式中,例如能够采用由聚酰亚胺等有机材料形成的有机基板作为配线基板32。配线基板32例如可以具有贯穿配线基板32而使一面与另一面接续的通孔40。在该情况下,设置在配线基板32中的一面上的配线与设置在另一面上的配线经由设置在通孔40内的导体图案电连接。

[0092] 配线基板32例如在搭载电子元件36的一面上具有阻焊剂层。上述阻焊剂层能够使用在半导体装置领域中通常使用的阻焊剂形成用树脂组合物来形成。在本实施方式中,例如能够在配线基板32的一面和另一面上设置阻焊剂层。

[0093] 在配线基板32的一面、或者一面和另一面双方设置的上述阻焊剂层例如由包含有机硅化合物的树脂组合物形成。由此,能够实现表面平滑性优异的阻焊剂层。

[0094] 如图2所示,多个电子元件36例如搭载于配线基板32的一面和另一面的各面上。另一方面,电子元件36也可以仅设置于配线基板32的一面,而不在配线基板32的另一面设置。作为电子元件36,只要是可搭载于车载用电子控制单元的电子元件,就没有特别限定,例如

可举出微型计算机。

[0095] 密封树脂34通过以密封电子元件36的方式将本实施方式的注射成型用树脂组合物成型并固化来形成。在本实施方式中,密封树脂34例如以将配线基板32与电子元件36一同密封的方式形成。在图2所示的例子中,以密封配线基板32的一面和另一面、以及搭载于配线基板32上的电子元件36的方式设置有密封树脂34。并且,密封树脂34例如以密封配线基板32的一部分或全部的方式形成。在图2中例示了以不密封配线基板32中的连接端子38而密封其他部分整体的方式设置密封树脂34,以使得连接端子38露出的情况。

[0096] 在本实施方式的车载用电子控制单元30中,配线基板32例如可以搭载于金属基底上。金属基底例如能够发挥作为用于使从电子元件36产生的热量散热的散热片的作用。在本实施方式中,例如利用注射成型用树脂组合物将金属基底与搭载于金属基底上的配线基板32一体地密封成型而形成车载用电子控制单元30。作为构成金属基底的金属材料,没有特别限定,例如能够包含铁、铜和铝、以及含有其中的一种或两种以上的合金等。另外,车载用电子控制单元30也可以不具有金属基底。

[0097] 图2所例示的车载用电子控制单元30,通过注射成型利用本实施方式的注射成型用树脂组合物将多个电子元件36密封成型。

[0098] 具体而言,首先,在模具10的型腔12内配置搭载有多个电子元件36的配线基板32。型腔12的形状适当变更为车载用电子控制单元30的形状。然后,在内部具有螺杆22的料筒21内,经由料斗23投入本实施方式的注射成型用树脂组合物,在挤出机温度为80°C以上100°C以下的条件下使注射成型用树脂组合物熔融。利用螺杆使熔融树脂在挤出机内移动,经由浇口注射注入到模具的型腔12内,将多个电子元件36密封。

[0099] 以上对本发明的实施方式进行了说明,但这些是本发明的示例,在不损害本发明效果的范围内,能够采用上述以外的各种结构。

[0100] 实施例

[0101] 以下通过实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于这些。

[0102] [比较例1~4、实施例1~4]

[0103] 对于实施例1~4和比较例1~4分别如下制备注射成型用树脂组合物。

[0104] 首先,按照表1所示的配比,利用设定为室温状态的亨舍尔混合机(容量为200升、转速为900rpm)将各成分预混合20分钟。接着,使用连续式旋转球磨机(NIPPON COKE AND ENGINEERING.CO., LTD.制造的动态磨机dynamic mill MYD25,螺杆转速为500rpm,氧化铝制球径为10mm,球相对于装置容积的体积填充率为50%),将材料温度保持在30°C以下并以200kg/小时的材料供给量将所得到的混合物进行微粉碎。接着,使用10英寸的2根辊将经过微粉碎后的混合物进行混炼。辊温度设定为105°C和15°C进行混炼。混炼时间设为5分钟。接着,将混炼后的混合物冷却并粉碎,得到注射成型用树脂组合物。另外,从利用亨舍尔混合机的预混合开始直至得到注射成型用树脂组合物为止的各工序连续地进行。其中,表1中的各成分的详细情况如下。并且,表1中的单位为重量%。

[0105] 其中,在实施例中使用以下成分。

[0106] 无机填充剂

[0107] • 二氧化硅1:熔融球状二氧化硅(FB-105,Denka Company Limited.制造,平均粒径为 $10.6\mu\text{m}$,比表面积为 $5.1\text{m}^2/\text{g}$,上限截止为 $71\mu\text{m}$)

- [0108] • 二氧化硅2:熔融球状二氧化硅(SC-2500-SQ, Admatechs Company Limited制造, 平均粒径为0.6μm)
- [0109] • 二氧化硅3:破碎二氧化硅(RD-8, 龙森株式会社(TATSUMORI LTD.)制造, 平均粒径为15μm)
- [0110] 偶联剂
- [0111] • 偶联剂1:N-苯基-3-氨丙基三甲氧基硅烷(KBM-573, 信越化学工业株式会社制造)
- [0112] • 偶联剂2:3-巯丙基三甲氧基硅烷(S810, Chisso Corporation制造)
- [0113] • 偶联剂3:3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(S510, Chisso Corporation制造)
- [0114] 热固性树脂
- [0115] • 环氧树脂1:甲酚酚醛清漆型环氧树脂(EOCN-1020-55, 日本化药株式会社制造, 软化点为55°C, 当量为196g/eq, 数均分子量为490)
- [0116] • 环氧树脂2:甲酚酚醛清漆型环氧树脂(EOCN-1020-65, 日本化药株式会社制造, 软化点为65°C, 当量为199g/eq, 数均分子量为614)
- [0117] • 环氧树脂3:甲酚酚醛清漆型环氧树脂(EPICRON N680, DIC公司制造, 软化点为85°C, 当量为211g/eq)
- [0118] • 环氧树脂4:双酚A型环氧树脂(JER1001, 三菱化学株式会社制造, 软化点为64°C, 当量为450-500g/eq, 数均分子量为900)
- [0119] 固化剂
- [0120] • 固化剂1:酚醛清漆型酚醛树脂(PR-HF-3, 住友电木株式会社制造, 软化点为80°C, 当量为105g/eq, 数均分子量为392, 重均分子量为667)
- [0121] • 固化剂2:酚醛清漆型酚醛树脂(PR-51470, 住友电木株式会社制造, 软化点为110°C, 当量为103g/eq, 数均分子量为617, 重均分子量为2201)
- [0122] 固化催化剂
- [0123] • 固化催化剂1:2-苯基咪唑(2PZ-PW, 四国化成株式会社制造)蜡
- [0124] • 蜡1:氧化聚乙烯蜡(LICOWAX PED191, Clariant Japan K.K.制造, 熔点为120~125°C)
- [0125] • 蜡2:巴西棕榈蜡(Nikko Carnauba, Nikko Fine Products CO., LTD.制造, 熔点为80~86°C)
- [0126] • 蜡3:硬脂酸(SR-Sakura, 日本油脂株式会社制造, 熔点为59~61°C)
- [0127] 着色剂
- [0128] • 着色剂1:炭黑(#5, 三菱化学株式会社制造)
- [0129] (回流/计量转矩稳定性)
- [0130] 使用100t的电动卧式注射成型机, 在以下条件下重复20次计量和注射, 将未发生回流的情况评价为○, 将发生了回流的情况评价为×。
- [0131] • 条件
- [0132] 螺杆温度调节(从前端依次为80°C/20°C/20°C)
- [0133] 背压:1MPa
- [0134] 螺杆转速:10rpm

- [0135] 注射速度:10mm/sec
- [0136] 计量设定为62mm、VP切换位置5mm、保压10MPa
- [0137] 另外,将此时计量转矩的曲线在20次注射(20shot)中为相同轨迹、值的情况评价为○,将轨迹在各次注射中有偏差且值也有偏差的情况评价为×,评价计量转矩稳定性。
- [0138] (脱模性(模具内的树脂残渣))
- [0139] 采用上述条件,对模具使用ISO试验片进行20次注射成型。将能够进行20次注射成型的情况评价为○,将贴附在固定侧的模具或发生未填充的情况评价为×。
- [0140] 此时,模具温度设定为160°C,固化时间设定为80秒。
- [0141] (旋流长度)
- [0142] 使用低压传递成型机(Kohtaki Precision Machine Co.,Ltd.制造,KTS-15),在模具温度175°C、注入压力6.9MPa、保压时间120秒的条件下,在依据ANSI/ASTM D 3123-72的旋流长度测定用模具中注入注射成型用树脂组合物,测定流动长度。
- [0143] 旋流长度是流动性的参数,数值越大,流动性越好。
- [0144] (NGFP)
- [0145] 如下所述测定各例中所得到的注射成型用树脂组合物的矩形流路压力(矩形压力)。
- [0146] 首先,将注射成型用树脂组合物(粉碎物)在柱塞(柱塞尺寸为φ18mm)内以175°C加热3秒钟,进行预热使其软化。
- [0147] 使用低压传递成型机(NEC Corporation制造,40t手动压力机),在模具温度175°C、注入速度24.7mm/sec的条件下在宽度13mm、厚度0.5mm、长度175mm的矩形流路中注入上述所得到的软化后的注射成型用树脂组合物。此时,利用埋设在流路的距上游前端25mm的位置的压力传感器测定压力的经时变化,测定注射成型用树脂组合物流动时的最低压力(kgf/cm²),将其作为矩形压力。矩形压力是熔融粘度的参数,数值越小,表示熔融粘度越低。
- [0148] (玻璃化转变温度(Tg))
- [0149] 将JIS 6911弯曲试验片以175°C成型3分钟,实施流动方向的TMA测定,将转折点作为Tg。升温以5°C/分钟的速度实施。可以认为成型后(未固化)的Tg越高,越能够缩短成型周期。

[表 1]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
无机填充剂	二氧化硅 1	20.00	72.70	72.70	72.70	72.70	72.70	72.70	72.70
	二氧化硅 2		10.00	10.00		10.00	10.00	10.00	10.00
	二氧化硅 3	62.70							
偶联剂	偶联剂 1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	偶联剂 2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	偶联剂 3	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
热固性树脂	环氧树脂 1 软化点 55°C	11.23	11.23	11.23	6.17				
	环氧树脂 2 软化点 65°C					6.26	6.15		
	环氧树脂 3 软化点 85°C							11.32	
固化剂	环氧树脂 4 软化点 64°C					6.17		6.15	
	固化剂 1 软化点 80°C	4.78	4.78	4.78	3.67			3.66	4.64
	固化剂 2 软化点 110°C					4.78			
蜡	固化催化剂 1	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
	蜡 1 熔点 120-125°C	0.15	0.15	0.15	0.15				
	蜡 2 熔点 80-86°C	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30		0.30	0.30
着色剂	蜡 3 熔点 59-61°C					0.20	0.20	0.20	0.20
	着色剂 1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	合计	质量份	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
回流		×	×	×	○	○	○	○	○
计量转矩稳定性		×	×	×	○	○	○	○	○
脱模性(模具内的树脂残渣)		×	×	×	×	○	○	○	○
旋流长度 mm		64	150	130	145	70	150	150	150
Tg(TMA) °C		150	150	130	175	130	130	130	160
矩形流路压力(最小值) kgf/cm²		7.7	1.6	~3	2.8	8.9	1.9	1.6	1.5

[0150]

[0151] 如表1所记载,包含熔点低于80°C的蜡的实施例的注射成型用树脂组合物,回流得到抑制并且计量的准确性优异,因此成型性优异。并且,如实施例1、3、4那样,通过同时使用

熔点低于80°C的蜡和熔点比该蜡高的蜡,脱模性更优异。

[0152] 并且,如实施例2~4那样,通过包含软化点低于80°C的环氧树脂或固化剂,矩形压力小、熔融粘度低,因此能够获得低粘度的注射成型用树脂组合物,能够实现连续注射成型,因此生产率更优异。

[0153] 本申请基于2022年2月7日申请的日本申请特愿2022-017406号主张优先权,其公开的全部内容援用于本说明书中。

[0154] 附图标记的说明

[0155] 1-注射成型装置,10-模具,12-型腔,20-注射成型机,21-料筒,22-螺杆,23-料斗,24-加热器,25-喷嘴,26-逆流阀,30-车载用电子控制单元,32-配线基板,34-密封树脂,36-电子元件,38-连接端子,40-通孔。

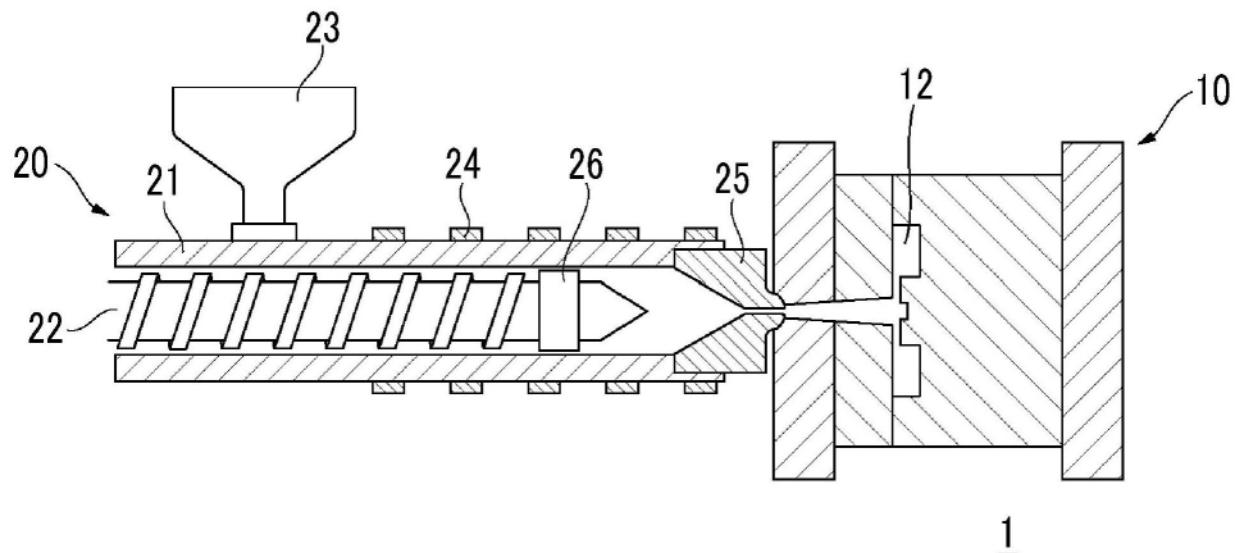


图1

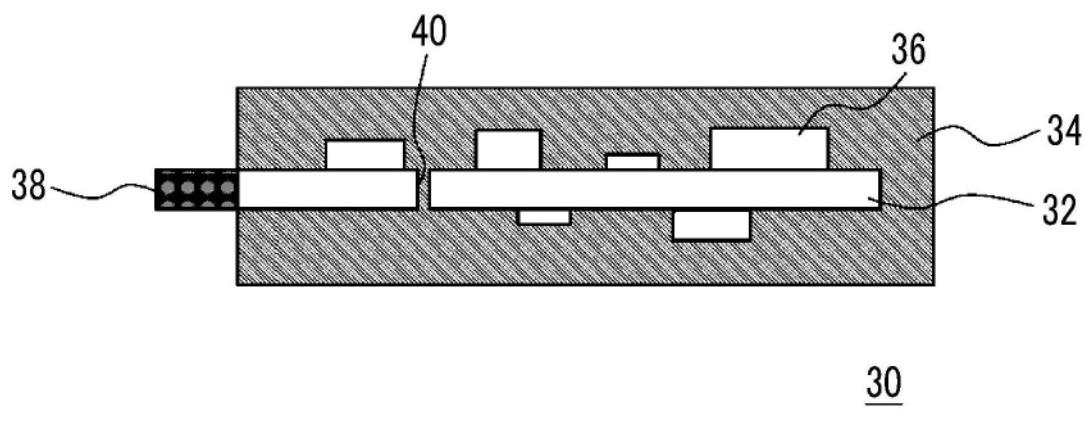


图2