



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103108904 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201180044893. 4

C08K 5/521(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 17

C08K 5/5313(2006. 01)

C08L 67/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-208889 2010. 09. 17 JP

(56) 对比文件

JP 特开 2002-52667 A, 2002. 02. 19, 说明书第 1-36 段, 权利要求 1-19.

JP 特开 2003-025516 A, 2003. 01. 29, 说明书第 1-66 段, 权利要求 1-31.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/068614 2011. 08. 17

审查员 韩晓洁

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/035922 JA 2012. 03. 22

(73) 专利权人 宝理塑料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 坂田耕一

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08J 5/12(2006. 01)

B32B 27/00(2006. 01)

B32B 27/18(2006. 01)

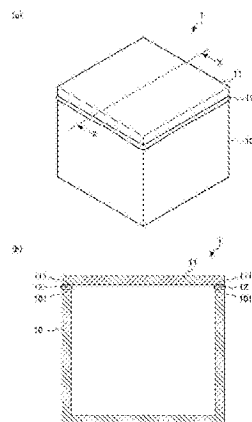
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

一体成型体

(57) 摘要

本发明提供一种即使加成反应型有机硅系组合与包含磷化合物的树脂成型体接触,磷化合物也不会阻碍加成反应型有机硅系组合物的固化的技术。一种一体成型体,其具备包含磷化合物的热塑性树脂成型体、加成反应型有机硅系组合物、构件,且热塑性树脂成型体与加成反应型有机硅系组合物接触,其使用 5 价的磷化合物作为磷化合物。从耐热性的观点来看,热塑性树脂成型体优选包含聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂。

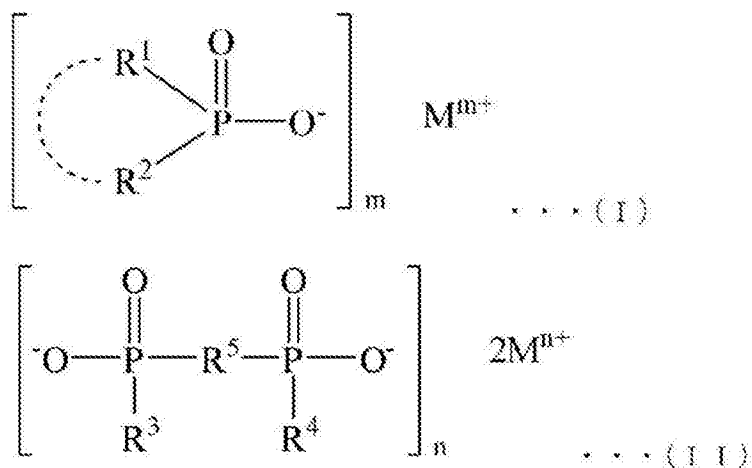


1. 一种一体成型体,其具备热塑性树脂成型体、加成反应型有机硅系组合物和构件,
所述热塑性树脂成型体是将包含热塑性树脂和 5 价的磷化合物的树脂组合物成型而成的,

所述热塑性树脂包含聚对苯二甲酸丁二醇酯系树脂,

在所述热塑性树脂成型体与所述加成反应型有机硅系组合物接触的状态下,所述加成反应型有机硅系组合物固化。

2. 根据权利要求 1 所述的一体成型体,其中,所述 5 价的磷化合物为下述通式 (I) 所示的次膦酸盐和 / 或下述通式 (II) 所示的二次膦酸盐,



式 (I) 和 (II) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 各自相同或不同,表示烷基、环烷基、芳基或芳烷基,
 R^5 表示亚烷基、脂环族二价基团或芳香族二价基团; R^1 和 R^2 可以彼此键合而与邻接的磷原子共同形成环; M^{m+} 表示价数为 m 的金属、 m 为 2 ~ 4 的整数; M^{n+} 表示价数为 n 的金属、 n 为 2 ~ 4 的整数。

3. 根据权利要求 1 所述的一体成型体,其中,所述 5 价的磷化合物为磷酸酯。

4. 根据权利要求 1 所述的一体成型体,其中,所述 5 价的磷化合物为碱金属磷酸盐和 / 或碱土金属磷酸盐。

一体成型体

技术领域

[0001] 本发明涉及一体成型体。

背景技术

[0002] 将热塑性树脂成型而成的树脂成型体由于具有成型容易、轻量等特征,因此在各种产品、部件中使用。

[0003] 树脂成型体根据用途等而有时会与其它的构件接合。作为将树脂成型体与其它的构件接合的方法,已知有利用粘接剂的接合、螺纹紧固、二重成型、热板熔接、振动熔接、激光熔接等。考虑到用途、树脂成型体的形状等来进行接合方法的选择,根据用途的不同,适宜的接合方法不同。其中,在与不同种类的树脂、金属的接合中,熔接加工困难,因此通常采取粘接、螺纹紧固、铆接这样的方法。

[0004] 作为将树脂成型体与其它的构件接合时的一个例子,可列举出容纳安装有电子部件的基板的外壳材料(由树脂成型体形成的外壳材料)(专利文献 1)。上述基板被容纳在外壳材料中的理由在于:为了减轻由灰尘、外部冲击等对电子部件造成的损伤。

[0005] 然而,上述这种容纳在外壳材料中的电子部件有时会被实施灌封(potting)。这是为了防止电子部件因水分而生锈等。作为这种被实施灌封的电子部件的例子,可列举出汽车用各种电子控制装置、传感器、汽车用・家电用的混合 IC、半导体部件等(专利文献 2)。

[0006] 作为用于使容纳上述基板、电子部件的外壳和盖部接合、或在外壳内进行固定而使用的粘接剂和 / 或用于实施灌封而使用的灌封剂,已知有环氧系组合物、有机硅系组合物等。在要求耐热性、耐寒性等的一体成型体的情况下,优选使用加成反应型的有机硅系组合物(使用铂催化剂使其固化的类型)。其中,已知该加成反应型有机硅系组合物除了作为上述粘接剂、灌封剂使用以外,还作为密封剂(sealing agent)、涂布剂等使用。

[0007] 然而,在使用加成反应型的有机硅系组合物时,若树脂成型体中包含磷化合物,则该磷化合物会阻碍利用铂催化剂的加成反应(固化阻碍)。其结果,使用加成反应型有机硅系组合物作为粘接剂时,树脂成型体与其它构件的密合力容易变得不充分。另外,使用加成反应型有机硅系组合物作为灌封剂时,有时固化阻碍会导致电子部件与空气接触、产生由于生锈而导致的电子部件的操作不良。

[0008] 通常,磷化合物是为了赋予树脂成型体所期望的物性等而添加的。例如,磷化合物可作为阻燃剂、稳定剂添加到树脂中,对树脂组合物有赋予阻燃性、防止在高温环境下物性降低、变色的效果。如此,磷化合物作为有用的添加剂是已知的,磷化合物也大多作为必需成分包含在树脂组合物中。

[0009] 如以上所述,磷化合物虽然作为有用的添加剂是已知的,但不适合配混在与加成反应型有机硅系组合物接触的树脂成型体中。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:日本特开 2004-343684 号公报

[0013] 专利文献 2：日本特开 2009-149736 号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 本发明是为了解决以上的问题而作出的，其目的在于提供即使加成反应型有机硅系组合物与包含磷化合物的树脂成型体接触也不会产生固化阻碍的技术。

[0016] 用于解决问题的方案

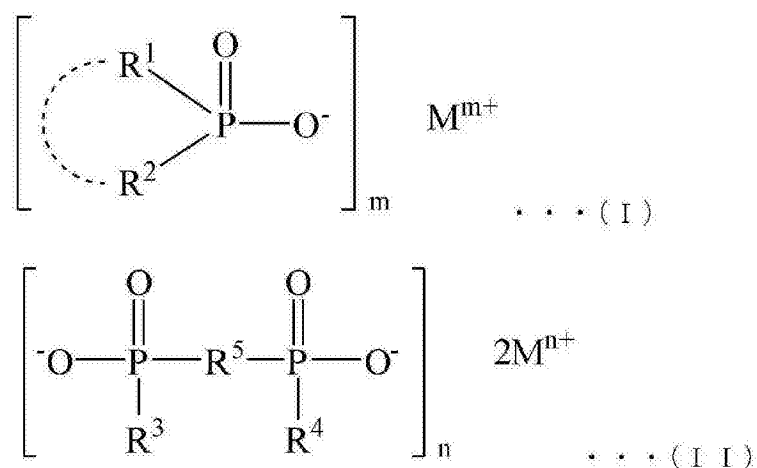
[0017] 本发明人等为了解决上述问题而反复进行了深入的研究。结果发现，在磷化合物中若使用 5 价的磷化合物，则磷化合物不会产生阻碍加成反应型有机硅系组合物的固化的问题，从而完成了本发明。更具体而言，本发明提供以下的技术方案。

[0018] (1) 一种一体成型体，其具备热塑性树脂成型体、加成反应型有机硅系组合物和构件，前述热塑性树脂成型体包含 5 价的磷化合物，前述热塑性树脂成型体与前述加成反应型有机硅系组合物接触。

[0019] (2) 根据(1)所述的一体成型体，其中，前述热塑性树脂成型体包含聚对苯二甲酸丁二醇酯系树脂。

[0020] (3) 根据(1)或(2)所述的一体成型体，其中，前述 5 价的磷化合物为下述通式(I)所示的次磷酸盐和 / 或下述通式(II)所示的二次膦酸盐。

[0021]



[0022] (式中， R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 各自相同或不同，表示烷基、环烷基、芳基或芳烷基， R^5 表示亚烷基、脂环族二价基团或芳香族二价基团。 R^1 和 R^2 可以彼此键合而与邻接的磷原子共同形成环。 M^{m+} 表示价数为 m 的金属、 m 为 $2 \sim 4$ 的整数。 M^{n+} 表示价数为 n 的金属、 n 为 $2 \sim 4$ 的整数。)

[0023] (4) 根据(1)或(2)所述的一体成型体，其中，前述 5 价的磷化合物为磷酸酯。

[0024] (5) 根据(1)或(2)所述的一体成型体，其中，前述 5 价的磷化合物为碱金属磷酸盐和 / 或碱土金属磷酸盐。

[0025] 发明的效果

[0026] 在本发明中，由于使用 5 价的磷化合物作为磷化合物，因此磷化合物不会阻碍加成反应型有机硅组合物的固化。

附图说明

[0027] 图 1 的(a)为示意性地表示第一实施方式的一体成型体 1 的立体图,图 1 的(b)为示意性地表示图 1 的(a)的 XX 剖面的剖面图。

[0028] 图 2 的(a)为示意性表示第二实施方式的一体成型体 1 的立体图,图 2 的(b)为示意性表示图 2 的(a)的 XX 剖面的剖面图。

[0029] 图 3 为表示实施例的一体成型体的示意图,(a)为表示一体成型体的制造过程的图,(b)为表示一体成型体的评价方法的图。

具体实施方式

[0030] 以下对本发明的实施方式进行详细说明,但本发明不受以下实施方式限定。

[0031] 本发明的一体成型体具备热塑性树脂成型体、加成反应型有机硅系组合物和构件。热塑性树脂成型体可以为单独的成型体,也可以由多个成型体构成。例如,可列举出由第一热塑性树脂成型体和第二热塑性树脂成型体两个成型体构成时,通过加成反应型有机硅系组合物(在以下的说明中,有时会简称为有机硅系组合物)接合而成的一体成型体。第一热塑性树脂成型体和第二热塑性树脂成型体的至少一者包含 5 价的磷化合物。包含 5 价的磷化合物的成型体相当于上述热塑性树脂成型体。两者均包含 5 价的磷化合物时,将何者作为热塑性树脂成型体均可。

[0032] 为单独的成型体的情况下,可以用有机硅系组合物粘接构件和该成型体、或者构件和热塑性树脂成型体通过螺纹紧固等结合并用有机硅系组合物覆盖其周围、或者在容器状的成型体中容纳构件并通过有机硅系组合物进行灌封。首先,利用图来说明本发明的一体成型体的示意图。

[0033] 图 1 是表示本发明的一体成型体的第一实施方式的图,图 1 的(a)为示意性地表示第一实施方式的一体成型体 1 的立体图,图 1 的(b)为示意性地表示图 1 的(a)的 XX 剖面的剖面图。

[0034] 图 1 所示的一体成型体 1 具备外壳 10、盖 11 和加成反应型有机硅系组合物 12,外壳 10 与盖 11 通过加成反应型有机硅系组合物 12 来接合,形成整体为箱体的结构。

[0035] 外壳 10 是在一个面具有开口的箱状的部件,相当于本发明中的热塑性树脂成型体。外壳 10 在存在开口的面的端面上具有用于借助加成反应型有机硅系组合物 12 与盖 11 接合的第一接合面 101。

[0036] 盖 11 是板状的成型体,相当于本发明中的构件。盖 11 在一个面的外周具有用于借助加成反应型有机硅系组合物 12 与外壳 10 接合的第二接合面 111。

[0037] 需要说明的是,外壳 10、盖 11 需要有能够耐受加成反应型有机硅组合物的固化温度的程度的耐热性。因此,外壳 10、盖 11 优选使用耐热性高的热塑性树脂(在后面详细叙述)作为原料。

[0038] 加成反应型有机硅系组合物 12 作为用于将第一接合面 101 和第二接合面 111 接合的粘接剂而发挥作用。若为利用加成反应型有机硅系组合物 12 进行接合的方法,则不会产生由热导致的密合力降低,因此是优选的。

[0039] 对图 1 所示的第一实施方式的一体成型体的制造方法进行简单的说明。在第一接合面 101 和第二接合面 111 中的至少一个面上涂布加成反应型有机硅系组合物 12,然后,使

第一接合面 101 和第二接合面 111 接触而将第一接合面 101 与第二接合面 111 接合。

[0040] 以上是本发明的一体成型体的第一实施方式,是加成反应型有机硅系组合物作为粘接剂使用的实施方式。以下,对加成反应型有机硅系组合物作为灌封剂使用的实施方式(第二实施方式)进行说明。

[0041] 图 2 是表示第二实施方式的一体成型体的图。图 2 的(a)为示意性地表示第二实施方式的一体成型体 1 的立体图,图 2 的(b)为示意性表示图 2 的(a)的 XX 剖面的剖面图。第二实施方式的一体成型体 1 在以下方面与第一实施方式的一体成型体不同:具有在一体成型体 1 的内部配置电子部件 2 的结构、在该电子部件 2 的周围用加成反应型有机硅组合物 12 覆盖的结构;外壳 10 和盖 11 的接合不仅限于使用加成反应型有机硅系组合物的情况,有时也通过螺纹紧固、熔接来接合的方面。需要说明的是,在进行以下的说明时,对与第一实施方式相同的构成要素赋予相同的符号,省略或者简化其说明。

[0042] 电子部件 2 是传感器、汽车用・家电用的混合 IC、半导体部件等的电子部件,以被外壳 10 和盖 11 包围的方式、通过以往公知的一般方法配置在外壳 10 的底面。作为以往公知的一般方法,例如可列举出使用粘接剂、或者通过螺纹紧固来配置的方法。粘接剂可以使用加成反应型有机硅系组合物、也可以使用其它粘接剂。另外,如图 2 的(b)所示,电子部件 2 的周围被加成反应型有机硅系组合物 12 所包围。

[0043] 覆盖该电子部件 2 的周围的加成反应型有机硅系组合物 12 以电子部件 2 完全浸在加成反应型有机硅系组合物 12 中的方式设置在被外壳 10 以及盖 11 和电子部件 2 所包围的空间内。该加成反应型有机硅系组合物 12 作为灌封剂发挥作用。

[0044] 对图 2 所示的第二实施方式的一体成型体的制造方法进行简单说明。在外壳 10 的底部配置电子部件 2 之后,用加成反应型有机硅组合物 12 充满外壳 10 的内部,然后将第一接合面 101 和第二接合面 111 接合。

[0045] 接着,对本发明的一体成型体发挥的效果进行简单说明。如上所述通过加成反应型有机硅组合物所得的一体成型体不易受到热带来的影响,是非常有用的。进而,根据本发明,由于可以向热塑性树脂成型体中添加磷化合物,因此能够对热塑性树脂成型体赋予阻燃性、高温下可以稳定存在的性质等,能够得到可以在高温环境下适宜地使用的一体成型体。

[0046] 以往,将包含磷化合物的树脂成型体与其它树脂成型体接合时,若使用加成反应型有机硅系组合物,则磷化合物会阻碍加成反应型有机硅系组合物的固化,无法得到使树脂成型体彼此充分密合的一体成型体。另外,用于保护电子部件的有机硅灌封剂存在因固化阻碍导致电子部件与空气相接触、产生因生锈导致的电子部件的操作不良的担心。

[0047] 但是,由于本发明中使用 5 价的磷化合物作为磷化合物,因此如上所述,磷化合物不会阻碍加成反应型有机硅系组合物的固化。其结果,本发明的一体成型体尽管在树脂成型体中包含磷化合物,但仍然使树脂成型体彼此、电子部件充分地密合,进而成为使内装基板的可靠性提高的一体成型体。

[0048] 如以上所述,本发明是组合以往无法组合的包含磷化合物的树脂成型体和加成反应型有机硅系组合物的技术方案。以下进一步对热塑性树脂成型体、加成反应型有机硅系组合物、构件进行详细说明。

[0049] 以上,关于本发明的一体成型体,虽对加成反应型有机硅系组合物作为粘接剂使

用的情况、作为灌封剂使用的情况进行了说明,但将加成反应型有机硅系组合物作为密封剂、涂布剂等使用的一体成型体也包含在本发明中。

[0050] 另外,在以上的说明中,以具有外壳和盖的箱状的一体成型体为例进行了说明,但不限于箱状,例如,将电子部件作为其它构件,用加成反应型有机硅系组合物粘接于热塑性树脂成型体而成的一体成型体也包含在本发明中。

[0051] < 热塑性树脂成型体 >

[0052] 热塑性树脂成型体是将包含热塑性树脂和磷化合物的树脂组合物成型而成的。以下,依次对热塑性树脂、磷化合物、其它可含有的成分(其它成分)进行说明。

[0053] [热塑性树脂]

[0054] 作为热塑性树脂成型体的制造中使用的热塑性树脂,没有特别限定,可以使用通常的热塑性树脂。例如可以使用聚缩醛、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰胺、聚苯硫醚、ABS 树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯醚、液晶性树脂、生物降解性树脂等热塑性树脂。

[0055] 然而,如上所述,作为加成反应型有机硅系组合物的特征之一,可列举出耐热性优异。作为热塑性树脂,若选择耐热性高的热塑性树脂,则可成为耐热性优异的一体成型体,也可以充分发挥加成反应型有机硅系组合物的特征。从这种观点来看,上述热塑性树脂之中,最优选耐热性优异、能够与阻燃剂适宜地组合的聚对苯二甲酸丁二醇酯。因此,以下对聚对苯二甲酸丁二醇酯进行说明。

[0056] 聚对苯二甲酸丁二醇酯是由至少包含对苯二甲酸或其酯形成性衍生物(C_{16} 的烷基酯、酰卤化物等)的二羧酸成分、和至少包含碳原子数 4 的亚烷基二醇(1,4-丁二醇)或其酯形成性衍生物(乙酰化物等)的二醇成分缩聚而得到的聚对苯二甲酸丁二醇酯系树脂。聚对苯二甲酸丁二醇酯不限于聚对苯二甲酸丁二醇酯均聚物,也可以是含有 60 摩尔 % 以上(特别是 75 摩尔 % 以上且 95 摩尔 % 以下)对苯二甲酸丁二醇酯单元的共聚物。

[0057] 关于本发明中使用的聚对苯二甲酸丁二醇酯的末端羧基量,只要不会妨碍本发明的目的就没有特别的限制。本发明中使用的聚对苯二甲酸丁二醇酯的末端羧基量优选为 30meq/kg 以下、更优选为 25meq/kg 以下。使用该范围的末端羧基量的聚对苯二甲酸丁二醇酯时,所得的聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂组合物变得不易受到因湿热环境下的水解造成的强度降低。

[0058] 另外,本发明中使用的聚对苯二甲酸丁二醇酯的特性粘度在不会抑制本发明的目的的范围内没有特别的限制。聚对苯二甲酸丁二醇酯的特性粘度(IV)优选为 0.60dL/g 以上且 1.2dL/g 以下。进一步优选为 0.65dL/g 以上且 0.9dL/g 以下。使用该范围的特性粘度的聚对苯二甲酸丁二醇酯时,所得的聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂组合物的成型性特别优异。另外,也可以将具有不同特性粘度的聚对苯二甲酸丁二醇酯共混来调节特性粘度。例如,通过将特性粘度 1.0dL/g 的聚对苯二甲酸丁二醇酯和特性粘度 0.7dL/g 的聚对苯二甲酸丁二醇酯共混,可以制备特性粘度 0.9dL/g 的聚对苯二甲酸丁二醇酯。聚对苯二甲酸丁二醇酯的特性粘度(IV)例如可以在对氯酚中、温度 35℃ 的条件下测定。

[0059] 在本发明所使用的聚对苯二甲酸丁二醇酯中,作为对苯二甲酸及其酯形成性衍生物以外的二羧酸成分(共聚单体成分),例如可列举出间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二羧基二苯醚等 C_{8-14} 的芳香族二羧酸;琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等 C_{4-16} 的链烷二羧酸;环己烷二羧酸等 C_{5-10} 的环烷二羧酸;这些二羧酸成分的酯形成性衍生物(C_{16}

的烷基酯衍生物、酰卤化物等)。这些二羧酸成分可以单独使用或组合使用两种以上。

[0060] 这些二羧酸成分之中,更优选间苯二甲酸等 C_{8-12} 的芳香族二羧酸、以及己二酸、壬二酸、癸二酸等 C_{6-12} 的链烷二羧酸。

[0061] 在本发明所使用的聚对苯二甲酸丁二醇酯中,作为除了 1,4-丁二醇以外的二醇成分(共聚单体成分),例如可列举出乙二醇、丙二醇、三亚甲基二醇、1,3-丁二醇、六亚甲基二醇、新戊二醇、1,3-辛二醇等 C_{2-10} 的亚烷基二醇;二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇等聚氧亚烷基二醇;环己烷二甲醇、氢化双酚 A 等脂环式二醇;双酚 A、4,4'-二羟基联苯等芳香族二醇;双酚 A 的环氧乙烷 2 摩尔加成体、双酚 A 的环氧丙烷 3 摩尔加成体等、双酚 A 的 C_{2-4} 的亚烷基氧化物加成体;或这些二醇的酯形成性衍生物(乙酰化物等)。这些二醇成分可以单独使用或组合使用两种以上。

[0062] 在这些二醇成分之中,更优选乙二醇、三亚甲基二醇等 C_{2-6} 的亚烷基二醇、二乙二醇等聚氧亚烷基二醇、或环己烷二甲醇等脂环式二醇等。

[0063] 作为除了二羧酸成分以及二醇成分以外的能够使用的共聚单体成分,例如可列举出 4-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、4-羧基-4'-羟基联苯等芳香族羟基羧酸;乙醇酸、羟基己酸等脂肪族羟基羧酸;丙内酯、丁内酯、戊内酯、己内酯(ϵ -己内酯等)等 C_{3-12} 内酯;它们的共聚单体成分的酯形成性衍生物(C_{1-6} 的烷基酯衍生物、酰卤化物、乙酰化物等)。

[0064] 将以上说明的共聚单体成分共聚而成的聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物均可作为聚对苯二甲酸丁二醇酯适宜地使用。另外,作为聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂,也可以组合使用聚对苯二甲酸丁二醇酯均聚物和聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物。

[0065] [磷化合物]

[0066] 磷化合物是 5 价的磷化合物。若为 5 价的磷化合物,则基本不会抑制加成反应型有机硅系组合物的固化。作为 5 价的磷化合物,例如可列举出氧化膦系、次膦酸酯系、膦酸酯(phosphonate)系、磷酸酯(phosphate)系、次磷酰胺(phosphinic amide)系、二氨基膦酸酯(phosphonodiamidate)系、磷酰胺(phosphoramidate)系、氨基磷酸酯(phosphoramidate)系、二氨基磷酸酯(phosphorodiamidate)系、亚胺膦(phosphine imide)系、硫化膦(phosphine sulfide)系、次膦酸盐(phosphinate)、膦酸酯盐、亚胺膦的盐等磷化合物。这些磷化合物可以单独使用,也可以组合多种使用。

[0067] 磷化合物存在作为阻燃剂使用的情况。此时,阻燃剂对树脂成型体赋予阻燃性。添加有阻燃剂的树脂成型体是有与火焰接触的可能性的树脂成型体,还要求耐热性。如上所述,在本发明中,考虑到加成反应型有机硅系组合物的耐热性优异时,若选择耐热性优异的树脂作为热塑性树脂,则本发明的一体成型体可以在要求阻燃性的用途中适宜地采用。

[0068] 磷化合物作为阻燃剂使用的情况例如可列举出树脂成型体中的磷化合物的含量为 10 质量%以上且 30 质量%以下的情况。若磷化合物的含量在该范围内,则虽然赋予的阻燃性的程度根据磷化合物的种类而不同,但树脂成型体会被赋予阻燃性。需要说明的是,即使磷化合物的含量超过上述的上限时也会发挥出作为阻燃剂的效果,但从发挥聚对苯二甲酸丁二醇酯等其它成分的性质观点来看,优选为上限以下。

[0069] 作为阻燃剂,特别是作为优选的磷化合物,可列举出次膦酸盐。作为次膦酸盐,例如可列举出次膦酸、二次膦酸、或它们的聚合物(或缩合物,例如聚次膦酸等)等的盐[除金

属盐以外；有硼盐(硼烷基(boryl)化合物等)、铵盐、与含氨基的含氮化合物的盐等]。次膦酸盐可以单独使用或组合使用两种以上。其中，次膦酸盐可以具有链状以及环状中的任意结构。

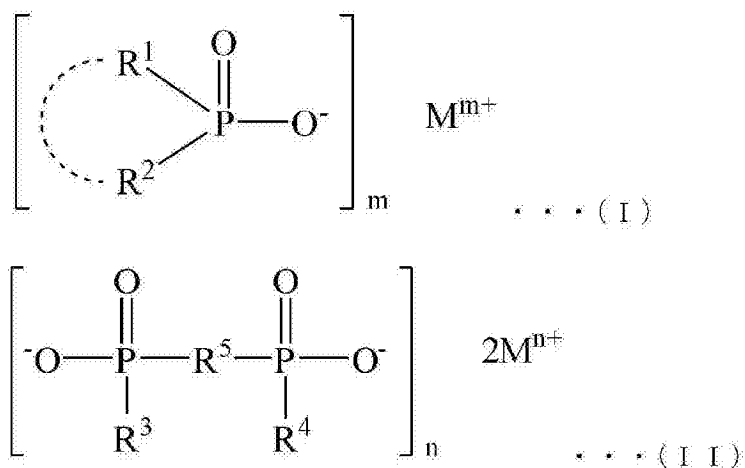
[0070] 作为形成盐的次膦酸、二次膦酸或它们的聚合物，可以是没有有机基团的次膦酸、二次膦酸等，但通常多为有机次膦酸、有机二次膦酸、有机二次膦酸的聚合物(或缩合物)等。上述盐可以含有一种这些次膦酸，也可以组合含有两种以上。

[0071] 上述次膦酸类之中，特别优选金属盐。作为形成盐的金属，可列举出碱金属(钾、钠等)、碱土金属(镁、钙等)、过渡金属(铁、钴、镍、铜等)、周期表第 12 族金属(锌等)、周期表第 13 族金属(铝等)等。金属盐可以含有一种这些金属，也可以组合含有两种以上。金属之中，优选碱土金属(镁、钙等)以及周期表第 13 族金属(铝等)。

[0072] 对金属的价数没有特别的限制，例如可以为 1~4 价左右，优选为 2~4 价、进一步优选为 2 或 3 价。

[0073] 作为优选的次膦酸盐，具体而言，可列举出下述式(I)所示的化合物，作为优选的二次膦酸盐，具体而言，可列举出下述式(II)所示的化合物。下述式(I)、(II)所示的磷化合物可以赋予树脂成型体阻燃性而不会降低热塑性树脂的成型性、机械强度、韧性等各种物性。

[0074]



[0075] (式中， R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 各自相同或不同，表示烷基、环烷基、芳基或芳烷基， R^5 表示亚烷基、脂环族二价基团或芳香族二价基团。 R^1 和 R^2 可以彼此键合而与邻接的磷原子共同形成环。 M^{m+} 表示价数为 m 的金属、 m 为 2~4 的整数。 M^{n+} 表示价数为 n 的金属、 n 为 2~4 的整数。)

[0076] 作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所表示的烃基，可列举出烷基(例如甲基、乙基、异丙基、正丁基、叔丁基等直链状或支链状 C1-6 烷基)、环烷基(环己基等 C5-8 环烷基等)、芳基(苯基等 C6-10 芳基等)、芳烷基(苄基等 C6-10 芳基-C1-4 烷基等)等。这些基团中，通常优选烷基(优选为 C1-4 烷基等)、芳基(苯基等)等。

[0077] R^1 和 R^2 键合而与邻接的磷原子共同形成的环是具有磷原子作为构成环的杂原子的杂环(含磷原子杂环)，通常可列举出 4~20 元杂环、优选为 5~16 元杂环。另外，含磷原子杂环可以是双环。含磷原子杂环可以具有取代基。

[0078] 作为 R^5 所表示的二价的烃基，可列举出亚烷基(或次烷基(alkylidene group)、

例如亚甲基、亚乙基、苯基亚乙基、亚丙基、三亚甲基、1,4-丁二基、1,3-丁二基等可以具有 C6-10 芳基等取代基的直链状或支链状 C1-10 亚烷基等)、脂环族二价基团(亚环己基、环己烷二亚甲基等 C5-8 脂环族二价基团等)、芳香族二价基团[亚苯基、亚甲代苯基(tolylene)等可以具有 C1-4 烷基等取代基的 C6-10 亚芳基;亚二甲苯基(xylylene)等可以在芳烃环上具有甲基等 C1-4 烷基的 C6-10 亚芳基二 C1-4 亚烷基;可以在芳烃环上具有甲基等 C1-4 烷基的联芳基(例如联苯基;间二亚苯基(meta diphenylene)等直链状或支链状 C1-4 链烷-二 C6-10 亚芳基;与二苯基醚等 C6-10 芳基醚对应的二价基团;与二苯基酮等二 C6-10 芳基酮对应的二价基团;与二苯基硫醚等二 C6-10 芳基硫醚对应的二价基团等)等]等。这些二价烃基之中,优选亚烷基(特别是 C1-6 亚烷基等)。

[0079] 优选的金属盐(I)以及(II)是金属 M 的价数(m 以及 n)分别为 2 ~ 3 的多价金属盐。

[0080] 作为次磷酸的金属盐(I)的具体例,例如可列举出二甲基次磷酸 A1、甲基乙基次磷酸 A1、二乙基次磷酸 A1 等二烷基次磷酸 A1 盐(二 C1-10 烷基次磷酸 A1 盐等)、苯基次磷酸 A1、二苯基次磷酸 A1 等芳基次磷酸 A1 盐(单或二 C6-10 芳基次磷酸 A1 盐等)、甲基苯基次磷酸 A1 等烷基芳基次磷酸 A1 盐(C1-4 烷基-C6-10 芳基次磷酸 A1 盐等)、1-羟基-1H-磷杂环戊烷-1-氧化物 A1 盐、2-羧基-1-羟基-1H-磷杂环戊烷-1-氧化物 A1 盐等可以具有取代基的亚烷基次磷酸的 A1 盐(C3-8 亚烷基次磷酸 A1 盐等)、与这些 A1 盐对应的 Ca 盐、以及其它金属盐等。

[0081] 作为二次磷酸的金属盐(II)的具体例,例如可列举出乙烷-1,2-双(次磷酸)A1 盐等链烷双(次磷酸)A1 盐[C1-10 链烷双(次磷酸)A1 盐等]、乙烷-1,2-双(甲基次磷酸)A1 盐等链烷双(烷基次磷酸)A1 盐[C1-10 链烷双(C1-6 烷基次磷酸)A1 盐等]、与这些 A1 盐对应的 Ca 盐、以及其它金属盐等。

[0082] 在次磷酸的金属盐中也包括这些次磷酸的多元金属盐和 / 或二次磷酸的多元金属盐的聚合物或缩合物。

[0083] 作为次磷酸盐,优选的是选自次磷酸的多元金属盐、二次磷酸的多元金属盐、以及二次磷酸的聚合物(或缩合物)的多元金属盐的至少一种。

[0084] 关于优选的次磷酸盐,在上述式(I)或(II)所示的金属盐中特别是二烷基次磷酸金属盐(Ca 盐、A1 盐等)、链烷双次磷酸金属盐(Ca 盐、A1 盐等)等。

[0085] 次磷酸盐的平均粒径优选为 10 μm 以下。更优选为 8 μm 以下、进一步优选为 5 μm 以下。平均粒径小时,成型品外观优异、韧性和阻燃性改善效果优异的情况居多。次磷酸类的平均粒径通过激光衍射 / 散射式粒度分布测定装置等以中值粒径的形式得到。

[0086] 关于可优选作为阻燃剂使用的磷化合物,除了上述次磷酸盐以外,可列举出磷酸酯。脂肪族磷酸酯、芳香族磷酸酯、芳香族缩合磷酸酯均可使用。作为脂肪族磷酸酯,可列举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯等。作为芳香族磷酸酯,可列举出磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、磷酸甲酚二苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸甲酚 2,6 二甲苯基酯、磷酸三(叔丁基化苯基)酯、磷酸三(异丙基化苯基)酯、磷酸三芳基异丙基化物等。作为芳香族缩合磷酸酯,可列举出间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、双酚 A 双(二苯基磷酸酯)、间苯二酚双[二(二甲基苯基)磷酸酯]等。在这些磷酸酯之中,优选使用芳香族缩合磷酸酯,芳香族缩合磷酸酯之中,优选使用间苯二酚双[二(二甲基苯基)磷酸酯]。

[0087] 在以上的说明中,对作为阻燃剂使用的磷化合物进行了说明,接着对作为稳定剂使用的磷化合物进行说明。此处,稳定剂可列举出例如用于防止在高温环境下的树脂成型体的变色的稳定剂。添加了这种稳定剂的树脂成型体以在高温环境下的使用为前提,作为一体成型体也要求高的耐热性。如上所述,在本发明中,由于加成反应型有机硅系组合物的耐热性优异,因此若选择耐热性优异的树脂作为热塑性树脂,则本发明的一体成型体可在于高温环境下使用的用途中适宜地使用。

[0088] 磷化合物作为稳定剂使用的情况是指例如树脂成型体中包含 0.01 质量 % 以上且 3.0 质量 % 以下的磷化合物的情况。稳定化效果、稳定化的程度虽依赖于磷化合物的种类、磷化合物的含量,但若树脂成型体中的磷化合物的含量在上述范围内,则有发挥作为稳定剂的效果的倾向。需要说明的是,即使在磷化合物的含量超过上述上限的情况下也会发挥作为稳定剂的效果,但从发挥聚对苯二甲酸丁二醇酯等其它成分的性质的观点来看,优选为上限以下。

[0089] 作为稳定剂,可列举出选自无机磷系稳定剂(碱金属或碱土金属磷酸盐等)、以及有机磷系稳定剂(例如、有机磷酸酯、有机膦酸酯)中的至少 1 种。磷系稳定剂为液状或固体状均可。

[0090] 作为碱金属磷酸盐,可例示出磷酸盐或对应的磷酸氢盐(例如、磷酸钾、磷酸钠[(磷酸一钠(磷酸二氢钠)、磷酸二钠(磷酸氢钠、磷酸一氢钠、磷酸氢二钠)等)]等碱金属盐。作为碱土金属磷酸盐,可例示出磷酸钙[磷酸一钙(磷酸二氢钙、双(磷酸二氢)钙一水和物等)、磷酸二钙(磷酸氢钙、磷酸氢钙二水和物等)等]、磷酸镁(磷酸氢镁、磷酸二氢镁等)等碱土金属盐。碱金属盐或碱土金属盐为无水物或含水物均可。特别优选为磷酸钠、磷酸钙。

[0091] 作为有机磷酸酯,可列举出磷酸的单~三烷基酯(例如、单硬脂基酸式磷酸酯、二硬脂基酸式磷酸酯等单~二 C6-24 烷基酯等)、磷酸的单~三芳基酯(单或二苯基磷酸酯等单或二 C6-10 芳基酯等)等。

[0092] 作为有机膦酸酯,可列举出二硬脂基膦酸酯等单或二烷基膦酸酯(C6-24 烷基膦酸酯等);二苯基膦酸酯、二(壬基苯基)膦酸酯等可以在芳基上具有取代基的芳基膦酸酯(C6-10 芳基膦酸酯等);二苄基膦酸酯等单或二芳烷基膦酸酯((C6-10 芳基-C1-6 烷基)膦酸酯等)等。

[0093] [其它成分]

[0094] 树脂成型体除了上述热塑性树脂、磷化合物以外,在不损害本发明的效果的范围内可以添加无机填充剂、抗氧化剂、颜料等现有公知的添加剂。特别是使用属于无机填充剂的一的玻璃纤维时,树脂成型体的耐热性提高,因此是优选的。

[0095] < 加成反应型有机硅系组合物 >

[0096] 加成反应型有机硅系组合物是在室温下固化或通过加热而固化的组合物,可以使用现有公知的组合物。例如用于粘接剂用途、灌封剂用途、密封剂用途、涂布剂用途等的任意加成反应型有机硅系组合物均可使用。此处,使用的加成反应型有机硅系组合物会根据用途、需要的功能而适当选择。其中,固化通过利用铂系催化剂的加成反应来进行。

[0097] 对固化阻碍有无影响大多可以简便地通过在有机硅系组合物中直接加入磷化合物、在适宜于各有机硅系组合物的固化条件下进行固化处理来确认。在进行了这种处理的情况下,可判断有机硅系组合物固化的组合物未产生固化抑制。

[0098] < 构件 >

[0099] 对构件没有特别限定,除了传感器、汽车用・家电用的混合 IC、半导体部件等电子部件以外,也可以是其它的树脂成型体。构件为电子部件时,粘接、灌封的用途均是常用的。为树脂成型体时,主要为了与上述热塑性树脂成型体的接合而使用加成反应型有机硅系组合物。此处,树脂成型体为何种树脂形成的树脂成型体均可,具体而言,为热塑性树脂、热固化性树脂中的任一种形成的树脂成型体均可。

[0100] 实施例

[0101] 以下示出实施例以及比较例,对本发明进行具体说明,但本发明不受这些实施例的限定。

[0102] < 材料 >

[0103] 聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂(PBT):WinTech Polymer Ltd. 制造、商品名“DURANEX300FP”

[0104] 磷化合物 1:三(二乙基次膦酸酯)铝, Clariant(Japan)K. K. 制造的 EXOLIT OP1240

[0105] 磷化合物 2:间苯二酚双[二(二甲基苯基)磷酸酯],大八化学工业株式会社 PX-200

[0106] 磷化合物 3:磷酸一钙,太平化学产业株式会社制造

[0107] 磷化合物 4:磷酸二氢钠,和光纯药株式会社特级试剂

[0108] 磷化合物 5:四(2,4-二叔丁基酚)4,4'-联苯基二亚膦酸酯、Clariant(Japan) K. K. 制造的 Hostanox P-EPQ

[0109] 磷化合物 6:双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚膦酸酯,ADEKA CORPORATION 制造, ADEKASTAB PEP-24G

[0110] 玻璃纤维:Nitto Boseki Co.,Ltd. 制造,CS3J-948

[0111] 加成反应型有机硅系组合物:Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd. 制造,商品名“SE1714”

[0112] < 用于确认对固化阻碍有无影响的预备实验 >

[0113] 在铝箔杯中加入 5g 加成反应型有机硅系组合物、50mg 各磷化合物,充分地搅拌后,以 120℃×1.0 小时的条件进行固化处理。磷化合物 1~4 的有机硅系组合物固化,但磷化合物 5、6 仍然未固化。

[0114] < 第一树脂成型体以及第二树脂成型体的制造 >

[0115] 以表 1 所示的配混比率(单位为质量%),用双螺杆挤出机将 PBT、磷化合物以及玻璃纤维熔融混炼(料筒温度 260℃、螺杆转速 130rpm、挤出量 15kg/hr)制成粒料后,将所得的粒料在 140℃干燥 3 小时,然后投入注塑成型机(FANUC CORPORATION 制造的 S2000i100B),制作在后述的粘接强度的测定中使用的树脂试验片(基于 ISO3167 的多目的试验片)。将该于 ISO3167 的试验片的中央部切断,将一者作为第一树脂成型体、将另一者作为第二树脂成型体。

[0116] < 一体成型体的制作 >

[0117] 如图 3 的(a)所示,在第一树脂成型体上贴附开有 7mm×7mm 的孔的日东电工株式会社制造的 NITOFLOX 粘合带(厚度 0.18mm),在孔的部分涂布有机硅系组合物。涂布后,重

叠第二树脂成型体,用夹具固定,以 120℃ ×0.5 小时的条件进行粘接。得到实施例以及比较例的一体成型体。

[0118] < 粘接强度的测定 >

[0119] 将接合体在 23℃、50%RH 的环境中放置 24 小时以上,如图 3 的(b)所示固定接合体,使用 Orientech. Co., Ltd. 制造的万能试验机 Tensilon RTC-1325PL,以试验速度 5mm/min 的条件按压剥离第二树脂成型体(具体而言,沿图 3 的(b)的空心箭头的方向施加压力进行按压剥离。),测定按压剥离强度的最高值。测定结果示于表 1。

[0120] [表 1]

[0121]

	实施例						比较例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
PBT	69	58	69	69	69	58	69	69
磷化合物 1	1	14						
磷化合物 2					1	14		
磷化合物 3			1					
磷化合物 4				1				
磷化合物 5							1	
磷化合物 6								1
玻璃纤维	30	30	30	30	30	30	30	30
粘接强度(MPa)	5	5.3	5	5	5	2.8	未固化	未固化

[0122] 由实施例的结果以及比较例的结果可确认:使用 3 价的磷化合物时,加成反应型有机硅系组合物的固化受到阻碍,使用 5 价的磷化合物时,加成反应型有机硅系组合物的效果未受到阻碍。

[0123] 在实施例 2、6 中,以作为阻燃剂发挥作用的量配混 5 价的磷化合物。因此,在实施例 2、6 中,确认到其成为赋予了阻燃性的一体成型体。

[0124] 在实施例 1、3 ~ 5 中,以作为稳定剂发挥作用的量配混 5 价的磷化合物。因此,在实施例 1、3 ~ 5 中,确认到其成为在高温环境下稳定存在的一体成型体。

[0125] 附图标记说明

[0126] 1 一体成型体

[0127] 10 外壳

[0128] 101 第一接合面

[0129] 11 盖

[0130] 111 第二接合面

[0131] 12 加成反应型有机硅系组合物

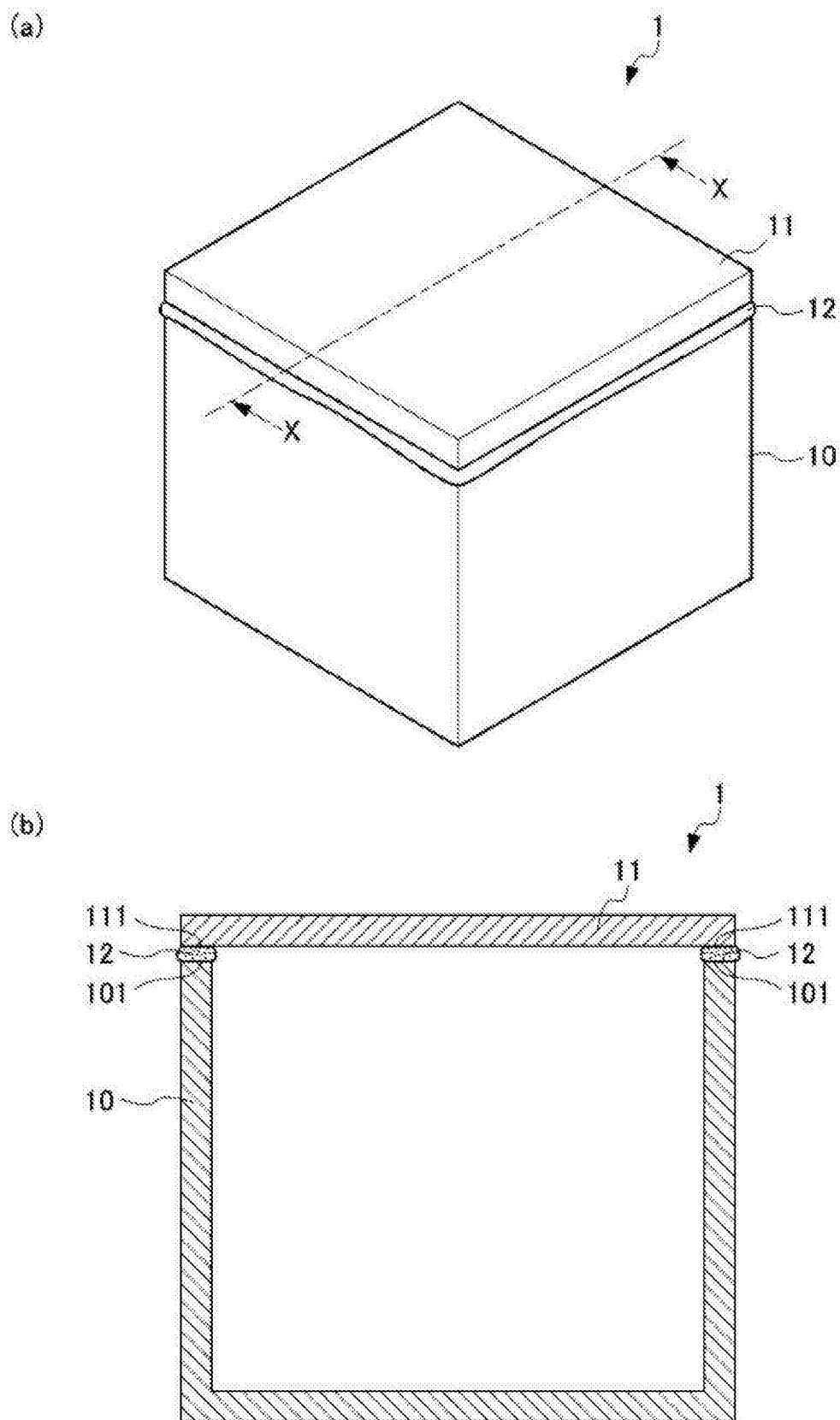


图 1

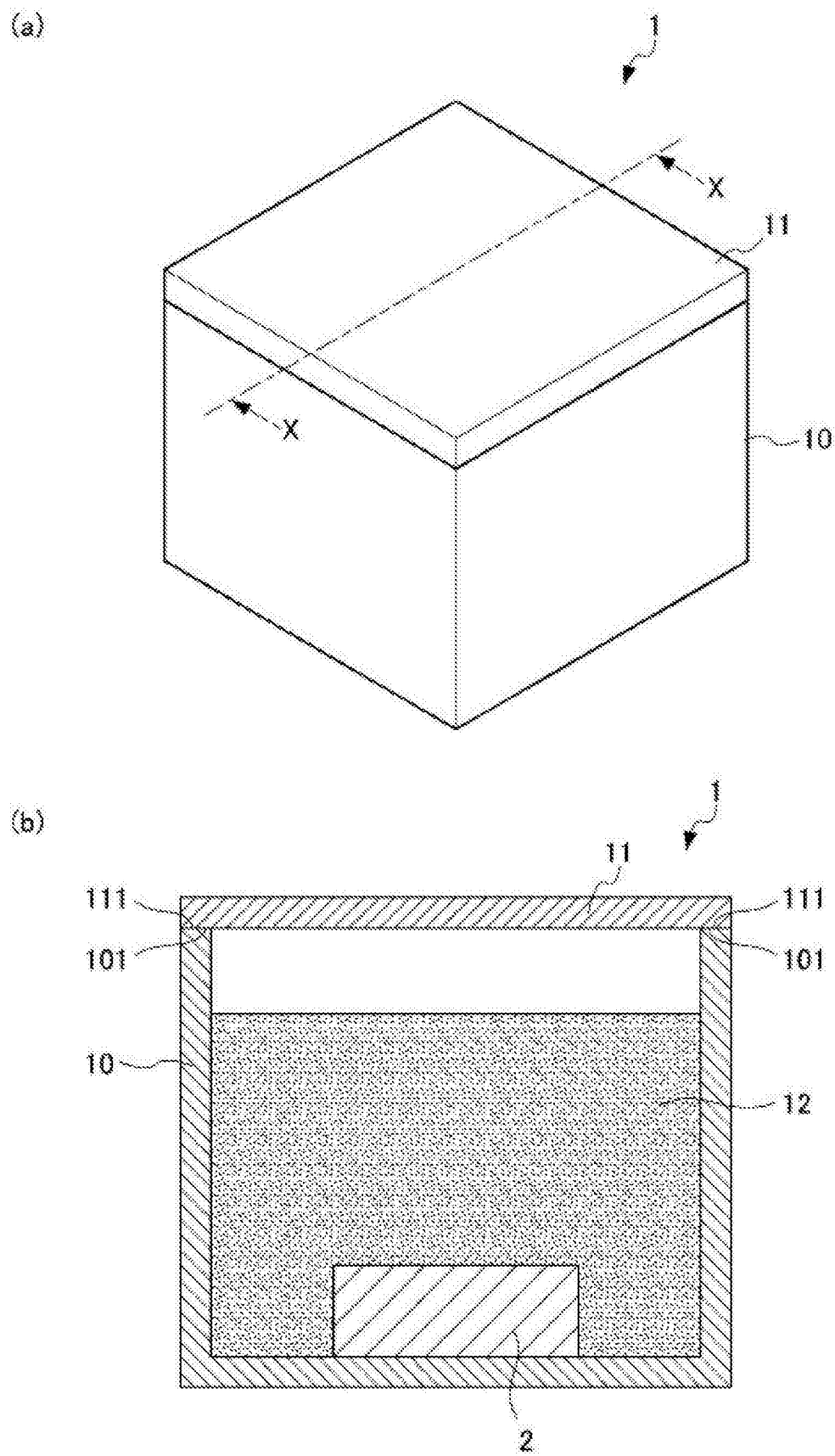


图 2

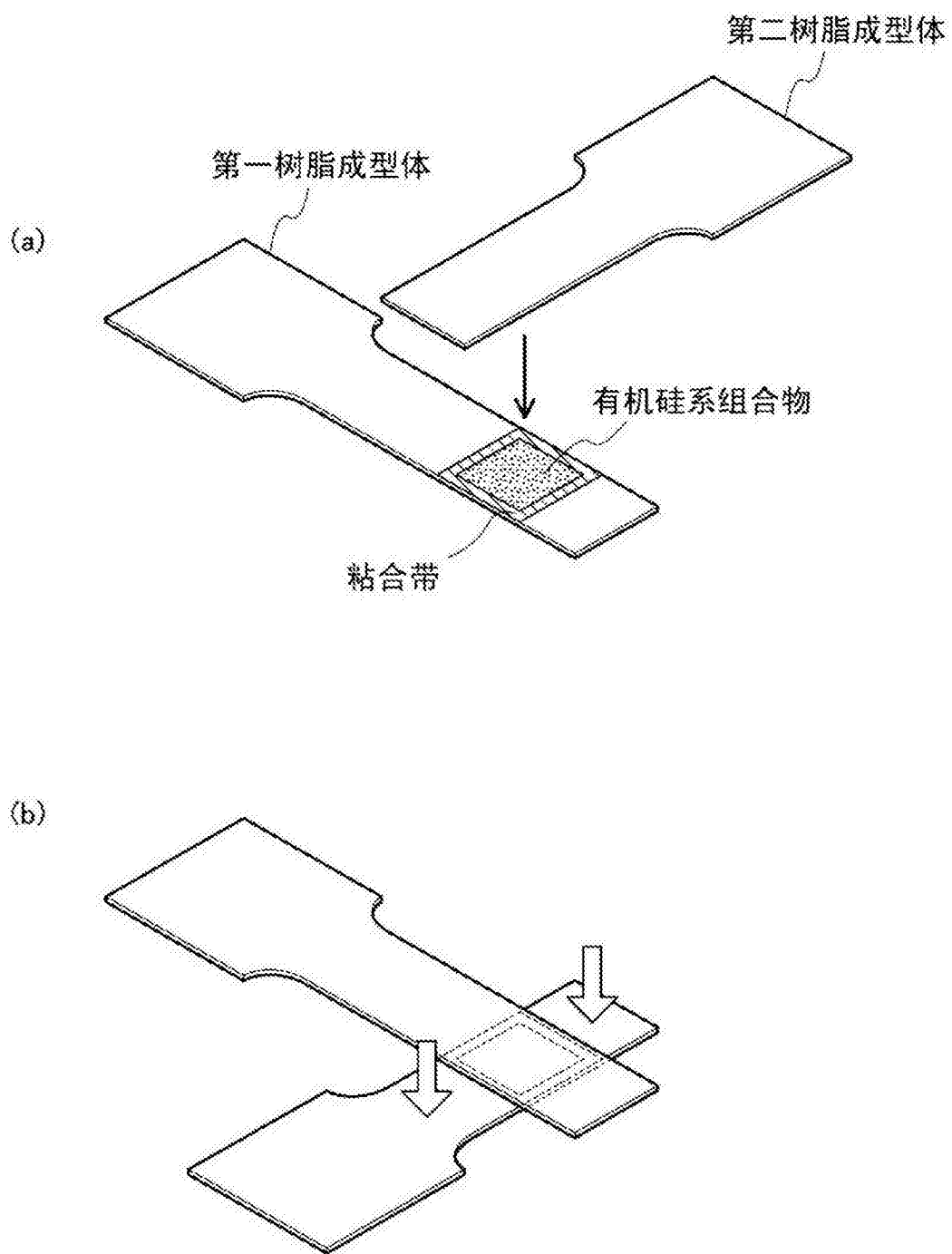


图 3