

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月28日(28.08.2014)

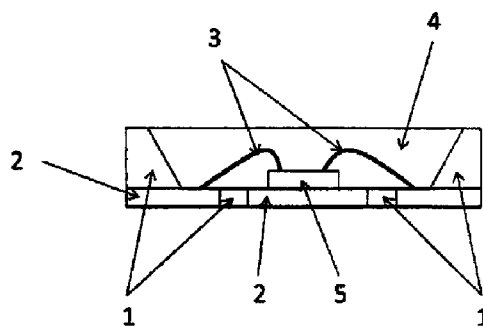


(10) 国際公開番号
WO 2014/129364 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/06 (2006.01) *C08K 7/02* (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01) *H01L 33/60* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053242
- (22) 国際出願日: 2014年2月13日(13.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-030049 2013年2月19日(19.02.2013) JP
特願 2013-235047 2013年11月13日(13.11.2013) JP
- (71) 出願人: ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD.) [JP/JP];
〒6600824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 梶島 洋平(KABASHIMA Yohei). 三井
淳一(MII Junichi). 甘利 太陽(AMARI Taiyo). 記虎
佑次(KITORA Yuji).
- (74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所(MOR-
IMOTO INT'L PATENT OFFICE); 〒5500005 大阪
府大阪市西区西本町1丁目4番1号オリックス
本町ビル4階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEMI-AROMATIC POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 半芳香族ポリアミド樹脂組成物



(57) Abstract: A semi-aromatic polyamide resin composition comprising 100 parts by mass of a semi-aromatic polyamide (A) and 10 to 150 parts by mass of a white pigment (B), said semi-aromatic polyamide resin composition being characterized in that the semi-aromatic polyamide (A) comprises an aromatic dicarboxylic acid component, an aliphatic diamine component and a monocarboxylic acid component, the monocarboxylic acid component comprises a monocarboxylic acid having a molecular weight of 140 or more, and the content of the monocarboxylic acid is 1 to 8 mass% relative to the whole amount of the semi-aromatic polyamide (A).

(57) 要約: 半芳香族ポリアミド(A)100質量部と、白色顔料(B)10~150質量部とを含有する半芳香族ポリアミド樹脂組成物であって、半芳香族ポリアミド(A)が、芳香族ジカルボン酸成分と、脂肪族ジアミン成分と、モノカルボン酸成分とから構成され、モノカルボン酸成分として、分子量が140以上のモノカルボン酸を含有し、その含有量が、半芳香族ポリアミド(A)の1~8質量%であることを特徴とする半芳香族ポリアミド樹脂組成物。



WO 2014/129364 A1

明 細 書

発明の名称： 半芳香族ポリアミド樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、白色度、機械的特性に加えて、流動性、耐リフロー性、反射性に優れた半芳香族ポリアミド樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（ＬＥＤ）は、低消費電力、長寿命の光源であることから、照明や表示素子として需要が急速に拡大し、また大型化、ハイパワー化が進んでいる。ＬＥＤにおいては、光を効率的に利用するため、ハウジングを兼ねたリフレクターは重要な構成部品である。リフレクターを構成する樹脂材料には、優れた白色度や反射率が求められるとともに、電子基板への実装時に一般的に行なわれるリフロー半田工程に耐えられる耐熱性（耐リフロー性）が求められている。

[0003] リフレクターに適した樹脂材料として、酸化チタンや炭酸カルシウムを含有させた半芳香族ポリアミドが知られている。例えば、特許文献１には、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ＰＡ９Ｔ）に酸化チタンを配合した樹脂組成物が開示され、特許文献２には、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ＰＡ６Ｔ）系やポリデカメチレンテレフタルアミド（ＰＡ１０Ｔ）系の共重合樹脂に酸化チタン、炭酸カルシウムおよびガラス繊維を配合した樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００４－７５９９４号公報

特許文献２：特開２０１１－２４１３９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１、２の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、射出

成形時の流動性が低いため、射出成形時に薄肉部の充填が不足したり、金型転写性が不良となり、成形されたりフレクターは、表面の平滑性が低下して、反射率が低下する問題や、耐リフロー性が低下し、ひび割れ（クラック）が発生したり、透明封止樹脂との間に剥離が生じたりする問題があった。

[0006] 本発明は、上記課題を解決するものであって、優れた耐熱性、白色度、機械的特性に加えて、射出成形時の流動性、耐リフロー性、反射性に優れた半芳香族ポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特定のモノカルボン酸成分を有する半芳香族ポリアミドを用いることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

[1] 半芳香族ポリアミド（A）100質量部と、白色顔料（B）10～150質量部とを含有する半芳香族ポリアミド樹脂組成物であって、半芳香族ポリアミド（A）が、芳香族ジカルボン酸成分と、脂肪族ジアミン成分と、モノカルボン酸成分とから構成され、モノカルボン酸成分として、分子量が140以上のモノカルボン酸を含有し、その含有量が、半芳香族ポリアミド（A）の1～8質量%であることを特徴とする半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

[2] さらに繊維状強化材（C）を10～80質量部含有することを特徴とする[1]記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

[3] モノカルボン酸が、脂肪族モノカルボン酸であることを特徴とする[1]または[2]記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

[4] 脂肪族モノカルボン酸が、ステアリン酸であることを特徴とする[3]記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

[5] 脂肪族ジアミン成分が、1,10-デカンジアミンを含有することを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

〔６〕白色顔料（Ｂ）が、酸化チタン、炭酸カルシウムおよび硫酸バリウムからなる群より選ばれる１種以上であることを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

〔７〕さらに、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なる群より選ばれる１種以上の金属水酸化物を０．１～３０質量部含有することを特徴とする〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

〔８〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物を成形してなる反射板。

〔９〕上記〔８〕記載の反射板を備えるＬＥＤパッケージ。

〔１０〕上記〔９〕記載のＬＥＤパッケージを備える照明装置。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、優れた耐熱性、白色度、機械的特性に加えて、射出成形時の流動性、耐リフロー性、反射性に優れた半芳香族ポリアミド樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔０００９〕〔図１〕本発明の樹脂組成物を反射板に用いた表面実装型ＬＥＤパッケージの断面を示す模式図である。

発明を実施するための形態

〔００１０〕 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、半芳香族ポリアミド（Ａ）と白色顔料（Ｂ）とを含有し、半芳香族ポリアミド（Ａ）は、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族ジアミン成分とモノカルボン酸成分とから構成される。

〔００１１〕 本発明において、半芳香族ポリアミド（Ａ）を構成する芳香族ジカルボン酸成分は、耐熱性を高めるために、テレフタル酸を含有することが好ましい。

〔００１２〕 テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が挙げられる。また芳香族ジカルボン

酸成分以外に、共重合する成分として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸や、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸等のジカルボン酸が挙げられる。しかしながら、半芳香族ポリアミド（A）の耐熱性を低下させないために、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸や脂肪族ジカルボン酸や脂環式ジカルボン酸は、共重合量が、原料モノマーの総モル数に対し、5モル%以下であることが好ましく、実質的に含まれないことがより好ましい。

[0013] 本発明において、半芳香族ポリアミド（A）を構成する脂肪族ジアミン成分としては、例えば、1，2-エタンジアミン、1，3-プロパンジアミン、1，4-ブタンジアミン、1，5-ペンタンジアミン、1，6-ヘキサジアミン、1，7-ヘプタンジアミン、1，8-オクタンジアミン、1，9-ノナンジアミン、1，10-デカンジアミン、1，11-ウンデカンジアミン、1，12-ドデカンジアミン、2-メチル-1，5-ペンタンジアミン、2-メチル-1，8-オクタンジアミンが挙げられる。中でも、結晶性が高くなり、白色度や反射率が向上することから、1，8-デカンジアミン、1，10-デカンジアミン、1，12-ドデカンジアミンが好ましく、成形流動性、機械的強度のバランスがよいことから、1，10-デカンジアミンがより好ましい。前記した脂肪族ジアミン成分は複数種を併用してもよい。

[0014] 脂肪族ジアミン成分以外に共重合する成分として、シクロヘキサンジアミン等の脂環式ジアミンや、キシリレンジアミン、ベンゼンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン成分が挙げられる。しかしながら、脂肪族ジアミン成分によってもたらされる上記特性を損なうことがあるため、脂環式ジアミンや芳香族ジアミンは、共重合量が、原料モノマーの総モル数に対し、5モル%以下であることが好ましく、実質的に含まれないことがより好ましい。

[0015] 本発明において、半芳香族ポリアミド（A）は、必要に応じて、カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸や11-アミノ

ウンデカン酸等の ω -アミノカルボン酸が共重合してもよい。

[0016] 本発明において、半芳香族ポリアミド（A）を構成するモノカルボン酸成分は、分子量が140以上のモノカルボン酸を含有することが必要であり、モノカルボン酸の分子量は170以上であることが好ましい。モノカルボン酸の分子量が140未満であると、半芳香族ポリアミド樹脂（A）の成形流動性を向上する効果が乏しく、成形時の金型充填性が十分でなく、得られたLEDパッケージの反射板においては、リフロー試験時の熱によって、ひび割れ（クラック）が発生したり、透明封止樹脂との間に剥離が生じることがある。

[0017] モノカルボン酸としては、脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸が挙げられ、中でも、流動性の向上効果が高いことから、脂肪族モノカルボン酸が好ましい。

分子量が140以上の脂肪族モノカルボン酸としては、カプリル酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸が挙げられる。中でも、汎用性が高いことから、ステアリン酸が好ましい。

分子量が140以上の脂環族モノカルボン酸としては、4-エチルシクロヘキサンカルボン酸、4-ヘキシルシクロヘキサンカルボン酸、4-ラウリルシクロヘキサンカルボン酸が挙げられる。

分子量が140以上の芳香族モノカルボン酸としては、4-エチル安息香酸、4-ヘキシル安息香酸、4-ラウリル安息香酸などのアルキル安息香酸類、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などのナフトエ酸類およびそれらの誘導体が挙げられる。

モノカルボン酸成分は複数種を併用してもよく、例えば、分子量が140以上のモノカルボン酸と分子量が140未満のモノカルボン酸とを併用してもよい。

[0018] 半芳香族ポリアミド（A）における、分子量が140以上のモノカルボン酸の含有量は、1～8質量%であることが必要であり、2～5質量%である

ことが好ましい。分子量が140以上のモノカルボン酸の含有量が1質量%未満であると、成形流動性が低下し、成形サイクルが長くなり、得られる成形体の外観が劣ることがある。一方、含有量が8質量%を超えると、機械的強度が低くなることがある。なお、本発明において、モノカルボン酸の含有量は、半芳香族ポリアミド(A)中のモノカルボン酸の残基、すなわち、モノカルボン酸から末端基の水酸基が脱離したものの含有量をいう。

[0019] 一般に、ポリマーには結晶相と非晶相が存在し、融点等の結晶特性はもっぱら結晶相の状態によって定まることが知られている。ポリマー中の末端基は非晶相に存在するので、末端基の有無、種類によって融点が変わることではない。そして、末端封鎖剤として作用するモノカルボン酸も非晶相に存在するので、他成分を溶融混練した場合とは異なり、モノカルボン酸の含有によって半芳香族ポリアミドの融点を下げることはない。

[0020] 本発明において、半芳香族ポリアミド(A)は、融点が300℃以上であることが好ましい。

[0021] また、本発明において、半芳香族ポリアミド(A)は、96%硫酸中、25℃、濃度1g/dLで測定した場合の相対粘度が、1.8以上であることが好ましく、1.8~2.6であることがより好ましく、1.9~2.4であることがさらに好ましい。相対粘度が1.8未満の場合、そもそも樹脂組成物の成形流動性が優れたものとなるため、本発明でおこなうような流動性改良の手法を必ずしも必要としない。なお、相対粘度は、分子量の指標とすることができる。

[0022] 半芳香族ポリアミド(A)は、従来から知られている加熱重合法や溶液重合法の方法を用いて製造することができる。中でも、工業的に有利である点から、加熱重合法が好ましく用いられる。加熱重合法としては、芳香族ジカルボン酸成分と、脂肪族ジアミン成分と、モノカルボン酸とから反応物を得る工程(i)と、得られた反応物を重合する工程(ii)とからなる方法が挙げられる。

[0023] 工程(i)としては、例えば、芳香族ジカルボン酸粉末とモノカルボン酸

とを混合し、予め脂肪族ジアミンの融点以上、かつ芳香族ジカルボン酸の融点以下の温度に加熱し、この温度の芳香族ジカルボン酸粉末とモノカルボン酸とに、芳香族ジカルボン酸の粉末の状態を保つように、実質的に水を含有させずに、脂肪族ジアミンを添加する方法が挙げられる。あるいは、別の方法としては、熔融状態の脂肪族ジアミンと固体の芳香族ジカルボン酸とからなる懸濁液を攪拌混合し、混合液を得た後、最終的に生成する半芳香族ポリアミドの融点未満の温度で、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとモノカルボン酸の反応による塩の生成反応と、生成した塩の重合による低重合物の生成反応とをおこない、塩および低重合物の混合物を得る方法が挙げられる。この場合、反応をさせながら破碎をおこなってもよいし、反応後に一旦取り出してから破碎をおこなってもよい。工程（i）は、反応物の形状の制御が容易な前者の方が好ましい。

[0024] 工程（i i）としては、例えば、工程（i）で得られた反応物を、最終的に生成する半芳香族ポリアミドの融点未満の温度で固相重合し、所定の分子量まで高分子量化させ、半芳香族ポリアミドを得る方法が挙げられる。固相重合は、重合温度180～270℃、反応時間0.5～10時間で、窒素等の不活性ガス気流中でおこなうことが好ましい。

[0025] 工程（i）および工程（i i）の反応装置としては、特に限定されず、公知の装置を用いればよい。工程（i）と工程（i i）を同じ装置で実施してもよいし、異なる装置で実施してもよい。

[0026] また、加熱重合法における加熱の方法として、特に限定されないが、水、蒸気、熱媒油等の媒体にて反応容器を加熱する方法、電気ヒーターで反応容器を加熱する方法、攪拌により発生する攪拌熱等内容物の運動に伴う摩擦熱を利用する方法が挙げられる。また、これらの方法を組み合わせてもよい。

[0027] 半芳香族ポリアミド（A）の製造において、重合の効率を高めるため重合触媒を用いてもよい。重合触媒としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸またはそれらの塩が挙げられ、重合触媒の添加量は、通常、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンの総モルに対して、2モル%以下で用いること

が好ましい。

[0028] 本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物を構成する白色顔料（B）としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウムが挙げられ、中でも、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウムが好ましい。白色顔料として、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウムのうち、2種以上を併用することにより、反射率の保持率を向上させることができる。

[0029] 酸化チタンは、屈折率が高く光安定性が良好なルチル型が好ましい。酸化チタンの粒子径は、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。硫酸バリウムとしては、天然に産出するものでも合成品でもよく、前者としては、重晶石（バライト）、後者としては、沈降性硫酸バリウムが挙げられる。硫酸バリウムの粒径は、 $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。炭酸カルシウムとしては、例えば、方解石（カルサイト）、霏石（アラゴナイト）、天然炭酸カルシウム（重質炭酸カルシウム）、合成炭酸カルシウム（沈降炭酸カルシウム）が挙げられ、中でも、方解石、霏石が好ましい。炭酸カルシウムの粒子径は、 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0030] 白色顔料（B）は、中性化のためや、樹脂との濡れ性改善のために、表面処理されていてもよい。表面処理剤としては、例えば、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、ステアリン酸等の有機酸またはそれらの金属塩、ポリオール、シランカップリング剤、チタンカップリング剤が挙げられる。

[0031] 白色顔料（B）の含有量は、半芳香族ポリアミド（A）100質量部に対し、10～150質量部であることが必要であり、20～130質量部であることが好ましく、20～100質量部であることがより好ましく、30～100質量部であることがさらに好ましい。白色顔料（B）の含有量が10質量部未満の場合、白色度や反射率が低下することがあり、また得られる成

形体は、熱により変色して耐リフロー性が劣ることがある。一方、含有量が 150 質量部を超える場合、機械的強度の補強効率が低下するばかりでなく、熔融混練時の作業性が低下し、半芳香族ポリアミド樹脂組成物のペレットを得ることが難しくなることがある。

[0032] 本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、機械的強度の向上の観点から、繊維状強化材 (C) を含有してもよい。繊維状強化材 (C) としては、例えば、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、ジルコニア繊維、炭化ケイ素繊維、セラミックス繊維、ワラストナイト、セピオライト、アタパルジャイトが挙げられる。中でも、半芳香族ポリアミド (A) の熔融温度において熔融せず、白色度を保持する点で、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、ワラストナイト、セピオライト、アタパルジャイトが好ましく、ガラス繊維とチタン酸カリウム繊維の併用、ガラス繊維とワラストナイトの併用が好ましい。

[0033] ガラス繊維は、シランカップリング剤で表面処理されていることが好ましい。シランカップリング剤を、ガラス繊維を束ねるための集束剤に分散して、ガラス繊維の表面処理をしてもよい。シランカップリング剤としては、例えば、ビニルシラン系、アクリルシラン系、エポキシシラン系、アミノシラン系が挙げられ、半芳香族ポリアミド (A) とガラス繊維との密着効果を得やすいことから、アミノシラン系が好ましい。

[0034] 繊維状強化材 (C) の繊維長は、0.1~7 mm であることが好ましく、0.5~6 mm であることがより好ましい。また、繊維径は 3~20 μm であることが好ましく、5~13 μm であることがより好ましい。繊維長が 0.1~7 mm、繊維径が 3~20 μm であることで、成形性に悪影響を及ぼすことなく、効率よく補強することができる。

[0035] 繊維状強化材 (C) を含有する場合、その含有量は、半芳香族ポリアミド (A) 100 質量部に対し、10~80 質量部であることが好ましく、15~60 質量部であることがより好ましく、20~40 質量部であることがさらに好ましい。繊維状強化材 (C) の含有量が 5 質量部の場合、機械的強度

向上の効果が得られないことがある。一方、80質量部を超える場合、機械的強度の補強効率が低下したり、溶融混練時の作業性が低下して、半芳香族ポリアミド樹脂組成物のペレットを得ることが難しくなることがある。また、繊維状強化材が成形体表面に浮き出ることにより、反射率が低下することがある。

[0036] 繊維状強化材（C）を含有させる方法は、その補強効果が損なわれなければ特に限定されないが、二軸混練機を用いた溶融混練が好ましい。混練温度は半芳香族ポリアミド（A）の融点以上とする必要があり、（融点+80℃）未満とすることが好ましい。混練温度が融点未満では混練機が過負荷となり、ベントアップ等の不具合が生じることがある。また混練温度が高すぎると、半芳香族ポリアミド（A）の分解、黄変が起こることある。

[0037] 本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、さらに、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物を含有することが好ましい。金属水酸化物を含有することにより、反射率の保持率を向上することができる。なお、金属水酸化物は、中性化のためや、樹脂との濡れ性改善のために、表面処理されていてもよい。金属水酸化物の含有量は、半芳香族ポリアミド（A）100質量部に対し、0.1～30質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがより好ましい。

[0038] 本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、さらに酸化防止剤を含有してもよい。

酸化防止剤は、通常、半芳香族ポリアミド（A）の分子量低下や色の退化防止を目的に含有させるものである。本発明においては、これらの効果に加えて、樹脂組成物の滞留安定性を向上させることができる。すなわち、繊維状強化材（C）を含有する半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、高温のシリンダー内に長時間滞留した場合、繊維状強化材（C）の表面処理剤が熱分解し、機械的強度の低下を引き起こす場合がある。しかしながら、酸化防止剤を含有することにより、シリンダー内で長時間樹脂組成物を滞留させた場合、すなわち、射出成形時において成形サイクルが長い場合や射出量が少なくシ

リンダー内に樹脂が長く滞留する場合でも、樹脂組成物の引張強度の低下を抑制することができる。

[0039] 酸化防止剤を含有する場合、その含有量は、半芳香族ポリアミド (A) 100質量部に対し、0.05～5質量部であることが好ましく、0.2～5質量部であることがさらに好ましい。含有量が0.05質量部未満の場合、上記の効果が小さく、5質量部を超えると成形時に金型が汚れやすく、成形不良が発生することがある。

[0040] 酸化防止剤としては、例えば、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、トリアジン系化合物、硫黄系化合物が挙げられ、中でも、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、硫黄系化合物が好ましい。

[0041] リン系酸化防止剤は、無機化合物でも有機化合物でもよい。リン系酸化防止剤としては、例えば、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガン等の無機塩、トリフェニルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアрилペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ビフェニレンジフォスファイトが挙げられる。中でも、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ビフェニレンジフォスファイトが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、併用してもよい。

市販のリン系酸化防止剤としては、例えば、アデカ社製“アデカスタブ”PEP-8、PEP-36、PEP-4C、クラリアント社製“ホスタノッ

クス” P-E P Qが挙げられる。

[0042] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1, 4-ブタンジオール-ビス-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、N, N'-ビス-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N, N'-ビス-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル]ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビス[2-{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]オキシアミド、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレン-ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)が挙げられる。中でも、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-

ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 6-ヘキサンジオールビス-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)が好ましい。これらは単独で用いてもよいし、併用してもよい。

市販のヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、アデカ社製“アデカスタブ”AO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-70、AO-80、AO-330、チバスペシャリティケミカル社製“イルガノックス”245、259、565、1010、1035、1076、1098、1222、1330、1425、1520、3114、5057、住友化学工業社製“スミライザー”BHT-R、MDP-S、BBM-S、WX-R、NW、BP-76、BP-101、GA-80、GM、GS、サイアナミド社製“サイアノックス”CY-1790が挙げられる。

[0043] 硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジステアрил3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、2-メルカプトベンズイミダゾール、ジドデシル3, 3'-チオジプロピオネート、ジオクタデシル3, 3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル3, 4'-チオジプロピオネート、2, 2-ビス[[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロポキシ]メチル]-1, 3-プロパンジイルエステルが挙げられる。中でも、ジステアрил3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)が好ましい。これらは単独で用いてもよいし、併用してもよい。

市販の硫黄系酸化防止剤としては、例えば、住友化学工業社製“スミライザー”TP-Dが挙げられる。

[0044] 本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、さらに光安定剤を含有してもよい。特に、白色顔料として酸化チタンを用いる場合は、酸化チタンが光分解を促進する場合があるので、光安定剤を含有することが好ましい。光安定剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリシレート系化合物、ヒンダードアミン系化合物（HALS）、ヒンダードフェノール系化合物が挙げられ、中でも、半芳香族ポリアミドとの親和性や耐熱性が高いことからヒンダードアミン系化合物が好ましい。

市販の光安定剤としては、例えば、クラリアントジャパン社製“ナイロスタブ”S-EED、共同薬品社製“バイオソープ”04、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製“チヌビン”622、765、Cytec社製“サイアソープ”UV-3346、旭電化工業社製“アデカスタブ”LA-57、BASF社製“チマソープ”119、944が挙げられる。

[0045] 光安定剤を含有する場合、その含有量は、半芳香族ポリアミド（A）100質量部に対し、0.1～5質量部であることが好ましく、0.2～5質量部であることがさらに好ましい。光安定剤の含有量を、0.1～5質量部とすることにより、反射率の保持率を向上させることができる。

[0046] 本発明において、酸化防止剤と光安定剤を併用することが好ましい。酸化防止剤と光安定剤を併用することにより、成形時の滞留安定性を向上させつつ、使用時の紫外線等による光劣化を効率的に防止し、反射率や白色度を向上させることができる。

[0047] 本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、さらに蛍光増白剤を含有してもよい。蛍光増白剤としては、例えば、ビスベンゾオキサゾール、ビス（スチリル）ビフェニル、フェニルクマリン（具体的には、トリアジーンフェニルクマリン、ベンゾトリアゾールフェニルクマリンおよびナフトトリアゾールフェニルクマリン）、トリアジーンスチルベンが挙げられる。

市販の蛍光増白剤としては、例えば、チバスペシャリティケミカル社製“チノパール”OB、クラリアント社製“ホスタノックス”KS、イーストマン社製“イーストブライト”OB-1が挙げられる。

[0048] 本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、必要に応じて他の添加剤を含有してもよい。他の添加剤としては、例えば、板状強化材、タルク、膨潤性粘土鉱物、シリカ、ガラスビーズ等の充填材、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤が挙げられる。

[0049] 本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物に、上記繊維状強化材、白色顔料、酸化防止剤、光安定剤、蛍光増白剤および他の添加剤を添加する方法は、その効果が損なわれなければ特に限定されず、例えば、半芳香族ポリアミド（A）の重合時または溶融混練時に添加する方法が挙げられる。

[0050] 本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物を成形する方法としては、例えば、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法が挙げられ、中でも、射出成形法が好ましい。

射出成形機としては、特に限定されず、例えば、スクリーインライン式射出成形機、プランジャ式射出成形機が挙げられる。

射出成形機のシリンダー内で加熱溶融された半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、ショットごとに計量され、金型内に溶融状態で射出され、所定の形状で冷却、固化された後、成形体として金型から取り出される。射出成形時の樹脂温度は、半芳香族ポリアミド樹脂組成物の融点以上とする必要があり、（融点＋100℃）未満とすることが好ましい。

なお、半芳香族ポリアミド樹脂組成物の加熱溶融時には、用いる半芳香族ポリアミド樹脂組成物は十分に乾燥されたものを用いることが好ましい。含有する水分量が多いと、射出成形機のシリンダー内で樹脂が発泡し、最適な成形体を得ることが困難となることがある。射出成形に用いる半芳香族ポリアミド樹脂組成物の水分率は、0.3質量%未満が好ましく、0.1質量%未満がより好ましい。

また、本発明の樹脂組成物を構成する半芳香族ポリアミド（A）は、ポリアミド6、ポリアミド66に比べ、融点が高く、成形体を得るための溶融温度が高いため、樹脂が長時間にわたって成形機シリンダー内に滞留する場合、前記樹脂が劣化しやすく、分解ガスが発生しやすい。したがって、本発明

の半芳香族ポリアミド樹脂組成物を成形して耐熱性に優れた成形体を得るためには、成形サイクルを短くし、熔融樹脂の成形機シリンダー内への滞留を極力抑制することが好ましい。

[0051] 本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、機械的強度、耐熱性、成形性に加えて、白色度、反射率、耐リフロー性に優れているため、自動車部品、電気電子部品等の広範な用途に使用できる。自動車部品としては、例えば、ランプリフレクタ、ランプハウジング、ランプエクステンション、ランプソケットの電装系部品が挙げられる。電気電子部品としては、例えば、LEDパッケージの反射板が挙げられる。LEDパッケージは、LED照明装置に用いることができる。

実施例

[0052] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0053] 1. 測定方法

(1) 半芳香族ポリアミドの相対粘度

96質量%硫酸を溶媒とし、濃度1g/dL、25℃で測定した。

[0054] (2) 半芳香族ポリアミドの融点

パーキンエルマー社製示差走査型熱量計DSC-7を用い、昇温速度20℃/分で350℃まで昇温した後、350℃で5分間保持し、降温速度20℃/分で25℃まで降温し、さらに25℃で5分間保持後、再び昇温速度20℃/分で昇温測定した際の吸熱ピークのトップを融点とした。

[0055] (3) 半芳香族ポリアミドの組成

半芳香族ポリアミドについて、¹H-NMR測定をおこない、各成分の組成を求めた（溶媒：重水素化トリフルオロ酢酸、温度：25℃）。

[0056] (4) 半芳香族ポリアミド樹脂組成物のメルトフローレート（MFR）

半芳香族ポリアミド樹脂組成物を用いて、JIS K7210に従って、340℃、1.2kgfの荷重で測定した。実用上、1～80g/10分が好ましく、20～70g/10分がより好ましい。

[0057] (5) 半芳香族ポリアミド樹脂組成物の曲げ強度、曲げ弾性率

半芳香族ポリアミド樹脂組成物を十分に乾燥した後、ファナック製射出成形機（ $\alpha-100iA$ ）を用いて、樹脂温度 330°C 、金型温度 135°C 、成形サイクル 25 秒の条件で、ISO 準拠の試験片を作製し、ISO 178 に従って曲げ強度、曲げ弾性率を測定した。

実用上、曲げ強度は 120MPa 以上が好ましく、曲げ弾性率は 4.0GPa 以上が好ましい。

[0058] (6) 半芳香族ポリアミド樹脂組成物の白色度

半芳香族ポリアミド樹脂組成物を十分に乾燥した後、ニイガタマシンテクノ社製射出成形機（CND-15AII）を用いて、樹脂温度 330°C 、金型温度 135°C 、成形サイクル 15 秒の条件で、 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ の成形片を作製した。得られた成形片を用いて、JIS Z 8730 に従って、日本電色社製分光フォトメーター SE 6000（光源：C-2）により、ハンターの色差式による明度（L 値）、赤色度（a 値）および黄色度（b 値）を求め、下記式により、白色度 W を算出した。なお、標準あわせは、セラミックガラス製のピトロ白板を用いた。

$$W = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

実用上、白色度は 90 以上が好ましい。

[0059] (7) 半芳香族ポリアミド樹脂組成物の反射率、加熱処理後の反射率の保持率

上記 (6) で得られた成形片を 140°C で 300 時間、オーブンで加熱処理し、処理前後の成形片について、日本電色社製分光フォトメーター SE 6000（光源：C-2）により、 460nm の波長の反射率を測定した。

実用上、処理前の反射率は 85% 以上が好ましく、90% 以上がより好ましく、処理後の反射率は、60% 以上が好ましく、70% 以上がより好ましく、80% 以上がさらに好ましい。

反射率の保持率は、以下の式を用いて求めた。

$$\text{保持率} = ([\text{処理後の反射率}] / [\text{処理前の反射率}]) \times 100$$

[0060] (8) 流動長

ファナック社製射出成形機 S 2 0 0 0 i - 1 0 0 B を用いて、シリンダー温度を（融点 + 2 5 °C）、金型温度を（融点 - 1 8 5 °C）に設定した後、型締力 1 0 0 トン、射出圧力 1 2 0 M P a、射出速度 8 0 m m / 秒、射出時間 5 秒の条件で、片側 1 点ゲートの専用金型を取り付けて成形をおこなった。専用金型は、厚さ 0. 4 m m、幅 2 0 m m の L 字状の成形品が採取できる形状で、流動長は最大 1 5 0 m m であった。流動長が長いほど、流動性に優れていることを意味する。

[0061] (9) 耐リフロー性

金型内にセットされたリードフレームに、半芳香族ポリアミド樹脂組成物を射出成形し、反射板を作製し、次いで、半導体発光素子として I n G a N 系青色からなる青色 L E D 素子を、銀ペーストを用いて固定した。金線を取り付け、その後、透明封止樹脂を注入し、1 5 0 °C、1 時間加熱し、硬化させ、図 1 に示す表面実装型 L E D パッケージを得た。図 1 において、1 は反射板、2 はリードフレーム、3 は金線、4 は透明封止樹脂、5 は半導体発光素子を示す。

得られた表面実装型 L E D パッケージ 2 0 個を、J E D E C（電子機器技術評議会、Joint Electron Device Engineering Council）レベル 3 の吸湿処理（環境条件：温度 6 0 °C、湿度 6 0 % で 5 0 時間処理）をおこなった後、J E D E C J - S T D - 0 2 0 D に準じて、ピーク温度 2 6 0 °C 1 0 秒の温度条件におけるリフロー試験を 2 回繰り返した。リフロー試験後、L E D パッケージ内の反射板 1 と透明封止樹脂 4 を、実体顕微鏡を用いて観察し、以下の基準で評価した。

不良品：反射板 1 に変色、ひび割れ（クラック）があるか、反射板 1 と透明封止樹脂 4 の間の剥離がある。

良品：反射板 1 に変色、ひび割れ（クラック）がなく、反射板 1 と透明封止樹脂 4 の間の剥離もない。

リフロー試験後の不良品率（＝（不良品の数／試験に用いたパッケージ数）×１００（％））を計算し、不良品率９５％以上を「◎」、９０％以上を「○」、９０％未満を「×」として、耐リフロー性を評価した。

[0062] ２．原材料

用いた原材料を以下に示す。

（１）芳香族ジカルボン酸成分

- ・ T P A : テレフタル酸
- ・ I P A : イソフタル酸

[0063] （２）脂肪族ジアミン成分

- ・ D D A : １，１０－デカンジアミン
- ・ H M D A : １，６－ヘキサレンジアミン
- ・ N D A : １，９－ノナレンジアミン

[0064] （３）モノカルボン酸

- ・ S T A : ステアリン酸（分子量：２８４）
- ・ C P : カプリル酸（分子量：１４４）
- ・ L A : ラウリン酸（分子量：２００）
- ・ L B A : ４－ラウリル安息香酸（分子量：２９０）
- ・ B H A : ベヘン酸（分子量：３４１）
- ・ C A : カプロン酸（分子量：１１６）
- ・ B A : 安息香酸（分子量：１２２）

[0065] （４）白色顔料

- ・ T I : 酸化チタン（石原産業社製、タイペーク P C - 3、平均粒径 0. 2 1 μ m）
- ・ B S : 硫酸バリウム（堺化学社製、バリファイン B F - 2 0、平均粒径 0. 0 3 μ m）
- ・ C C : 炭酸カルシウム（白石工業社製、B r i l l i a n t - 1 5 0 0、平均粒径 0. 2 0 μ m）

[0066] （５）繊維状強化材

・GF-1：ガラス繊維（日本電気硝子社製、ECS03T-786H、平均繊維径10.5 μ m、平均繊維長3mm）

・GF-2：ガラス繊維（日東紡社製、CS3J256、平均繊維径11 μ m、平均繊維長3mm）

[0067] (6) 酸化防止剤

・AO-1：ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（リン系酸化防止剤、アデカ社製、アデカスタブPEP-36）

・AO-2：3,9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン（ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アデカ社製、AO-80）

・AO-3：ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（硫黄系酸化防止剤、住友化学工業社製、スミライザーTP-D）

[0068] (7) 光安定剤

・LS：2-エチル-2-エトキシーオキサザルアニリド（クラリアントジャパン社製、ナイロスタブS-EED）

[0069] (8) 蛍光増白剤

・FB：2,2'-(1,2-エチレンジイルジ-4,1-フェニレン)ビスベンゾオキサゾール（イーストマン社製、イーストブライトOB-1）

[0070] (9) 金属水酸化物

・MH：水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、キスマ5E）

[0071] 製造例1

芳香族ジカルボン酸成分として粉末状のテレフタル酸（TPA）4.70kgと、モノカルボン酸として分子量284のステアリン酸（STA）0.32kgと、重合触媒として次亜リン酸ナトリウム一水和物9.3gとを、リボンブレンダー式の反応装置に入れ、窒素密閉下、回転数30rpmで撹拌しながら170℃に加熱した。その後、温度を170℃に保ち、かつ回転

数を 30 rpm に保ったまま、液注装置を用いて、脂肪族ジアミン成分として 100℃ に加温した 1, 10-デカンジアミン (DDA) 4.98 kg を、2.5 時間かけて連続的 (連続液注方式) に添加し反応物を得た。

その後、得られた反応物を、同じ反応装置で、窒素気流下、250℃、回転数 30 rpm で 8 時間加熱して重合し、ストランド状に引き取った後、水槽に通して冷却固化し、それをペレタイザーでカッティングして半芳香族ポリアミド (P-1) ペレットを得た。

[0072] 製造例 2 ~ 17

表 1 に示す樹脂組成になるように各成分の種類や配合量を変更した以外は、製造例 1 と同様にして半芳香族ポリアミドペレット (P-2 ~ P-17) を得た。

[0073] 製造例 1 ~ 17 で得られた半芳香族ポリアミドの組成、融点、相対粘度を表 1 に示す。

[0074]

[表1]

	半芳香族ポリアミン(A)の構成										特性	
	芳香族ジカルボン酸成分			脂肪族ジアミン成分			モナルボン酸成分				融点	相対粘度
	種類	ポリアミド中の含有量		種類	ポリアミド中の含有量		種類	分子量	ポリアミド中の含有量			
		モル%			モル%				モル%			
製造例	1	P-1	TPA	48.5	DDA	49.6	STA	284	1.9	3.2	317	2.25
	2	P-2	TPA	49.55	DDA	49.85	STA	284	0.60	1.0	317	2.79
	3	P-3	TPA	49.25	DDA	49.80	STA	284	0.95	1.6	317	2.71
	4	P-4	TPA	47.1	DDA	49.1	STA	284	3.8	6.2	316	1.88
	5	P-5	TPA	46.5	DDA	48.8	STA	284	4.7	7.6	313	1.81
	6	P-6	TPA	46.4	DDA	48.7	STA	284	4.9	8.0	313	1.73
	7	P-7	TPA	48.5	DDA	49.6	CP	144	1.9	1.7	317	2.25
	8	P-8	TPA	48.5	DDA	49.6	LA	200	1.9	2.3	316	2.27
	9	P-9	TPA	48.5	DDA	49.6	LBA	290	1.9	3.3	318	2.26
	10	P-10	TPA	48.5	DDA	49.6	BHA	341	1.9	3.8	317	2.26
	11	P-11	TPA/IPA	32.5/16.0	HMDA	49.5	STA	284	2.0	4.7	333	2.01
	12	P-12	TPA	48.5	NDA	49.6	STA	284	1.9	3.2	310	2.31
	13	P-13	TPA	49.70	DDA	49.85	STA	284	0.45	0.8	315	2.97
	14	P-14	TPA	45.9	DDA	48.6	STA	284	5.5	8.9	315	1.58
	15	P-15	TPA	48.5	DDA	49.1	CA	116	1.9	1.3	315	2.27
	16	P-16	TPA	48.5	DDA	49.1	BA	122	1.9	1.4	317	2.24
	17	P-17	TPA	46.8	DDA	48.9	BA	122	4.3	3.1	316	1.67

製造例

TPA:テレフタル酸、IPA:イソフタル酸、
 DDA:1,10-デカンジアミン、HMDA:1,6-ヘキサンジアミン、NDA:1,9-ナナンジアミン、
 STA:ステアリン酸、CP:カプリル酸、LA:ラウリン酸、LBA:4-ラウリル安息香酸、BHA:ベンゼン酸、
 CA:カプロン酸、BA:安息香酸

[0075] 実施例 1

同方向二軸押出機（東芝機械社製TEM26SS、スクリー径26mm、L/D49）の主供給口に、クボタ社製ロスインウェイト式連続定量供給

装置CE-W-1を用いて計量した半芳香族ポリアミド(P-1)100質量部、白色顔料(TI)40質量部、酸化防止剤(AO-1)0.5質量部、光安定剤(LS)0.5質量部、蛍光増白剤(FB)0.1質量部を供給し、サイドフィーダーより繊維状強化材(GF-1)を25質量部供給し、熔融混練をおこなった。熔融温度は320℃～340℃、スクリー回転数は250rpm、吐出量は35kg/時間であった。その後、ストランド状に引き取った後、水槽に通して冷却固化し、それをペレタイザーでカッティングして半芳香族ポリアミド樹脂組成物を得た。

[0076] 実施例2～31、比較例1、3～7

表2および表3に示す種類、含有量になるように樹脂組成を変更した以外は、実施例1と同様にして半芳香族ポリアミド樹脂組成物を得た。なお、ガラス繊維はサイドフィーダーから、その他は主供給口から供給した。

[0077] 比較例2

白色含量の含有量を変更した以外は、実施例1と同様の操作をおこなったが、白色顔料の含有量が高かったため、ストランドが切断し、半芳香族ポリアミド樹脂組成物を得ることができなかった。

[0078] 実施例と比較例で得られた半芳香族ポリアミド樹脂組成物の組成およびその特性を表2、3に示す。

[0079]

[表2]

半芳香族ポリアミド樹脂組成物の組成 (半芳香族ポリアミド(A)100質量部に対する質量部)														特性									
半芳香族ポリアミド (A)			白色顔料 (B)				繊維状強化材 (C)		酸化防止剤			光安定剤	蛍光増白剤	金属水酸化物	メルトフローレート	曲げ強度	曲げ弾性率	白色度	反射率		流動長	耐ワロ-性	
種類	モナルボン酸含有量 (質量%)		Ti	BS	CC	GF-1	GF-2	AO-1	AO-2	AO-3	LS	FB	MH	g/10分	MPa	Pa	%	%	処理前	処理後	保持率	mm	
1	P-1	STA	3.2	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	40	163	6.1	96	95	64	67	56	◎	
2	P-2	STA	1.0	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	30	175	6.2	95	94	62	66	39	◎	
3	P-3	STA	1.6	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	32	173	6.3	94	94	65	69	45	◎	
4	P-4	STA	6.2	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	51	151	5.9	97	96	66	69	68	◎	
5	P-5	STA	7.6	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	54	152	5.8	95	94	63	67	69	◎	
6	P-6	STA	8.0	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	54	148	5.6	95	94	64	68	61	◎	
7	P-7	CP	1.7	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	38	155	6.0	94	94	63	67	53	◎	
8	P-8	LA	2.3	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	41	156	5.9	93	92	62	67	59	◎	
9	P-9	LBA	3.3	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	44	155	6.0	94	94	63	67	51	◎	
10	P-10	BHA	3.8	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	43	153	5.9	95	95	64	67	52	◎	
11	P-11	STA	4.7	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	45	155	6.0	94	94	64	68	62	◎	
12	P-12	STA	3.2	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	39	165	6.2	96	95	66	69	55	◎	
13	P-1	STA	3.2	150	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	41	85	4.1	98	98	88	90	51	◎	
1	P-1	STA	3.2	5	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	46	168	5.8	86	86	41	48	62	x	
2	P-1	STA	3.2	160	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	P-13	STA	0.8	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	16	182	6.4	86	83	40	48	25	○	
4	P-14	STA	8.9	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	57	116	5.4	94	94	46	49	72	◎	
5	P-15	CA	1.3	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	18	145	5.8	90	86	42	49	25	○	
6	P-16	BA	1.4	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	22	158	5.9	88	84	39	46	28	x	
7	P-17	BA	3.1	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	56	128	5.4	91	90	44	49	62	x	

実施例

比較例

[0080] [表3]

半芳香族ポリアミド樹脂組成物の組成 (半芳香族ポリアミド(A)100質量部に対する質量部)													特性								
半芳香族ポリアミド (A)			白色顔料 (B)			繊維状強化材 (C)		酸化防止剤			光安定剤	蛍光増白剤	金属水酸化物	メルトフローレート	曲げ強度	曲げ弾性率	白色度	反射率		流動長	耐ワロ-性
種類	モルポルン酸	含有量 (質量%)	TI	BS	CC	GF-1	GF-2	AO-1	AO-2	AO-3	LS	FB	MH	MPa	GPa		処理前	処理後	保持率	mm	
14	P-1	STA	3.2	10	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	46	171	6.0	92	91	56	62	○
15	P-1	STA	3.2	60	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	36	152	6.3	97	96	72	75	◎
16	P-1	STA	3.2	-	65	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	60	128	4.3	90	85	52	61	58
17	P-1	STA	3.2	-	-	65	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	62	121	4.1	91	86	52	60	59
18	P-1	STA	3.2	40	-	-	10	-	0.5	-	0.5	0.1	-	56	136	4.5	97	96	68	71	70
19	P-1	STA	3.2	40	-	-	80	-	0.5	-	0.5	0.1	-	18	254	14.9	94	94	67	71	38
20	P-1	STA	3.2	40	-	-	-	25	0.5	-	0.5	0.1	-	40	159	6.1	96	95	65	68	58
21	P-1	STA	3.2	10	-	-	80	-	0.5	-	0.5	0.1	-	27	265	14.3	91	90	56	62	53
22	P-1	STA	3.2	60	-	-	10	-	0.5	-	0.5	0.1	-	48	130	4.7	97	96	66	69	66
23	P-1	STA	3.2	40	-	-	25	-	0.5	0.5	0.5	0.1	-	41	161	6.1	97	95	64	67	58
24	P-1	STA	3.2	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	-	42	158	6.1	96	94	65	69	60
25	P-1	STA	3.2	65	-	-	-	-	0.5	-	0.5	0.1	-	55	118	4.0	98	96	67	70	60
26	P-1	STA	3.2	65	20	-	-	-	0.5	-	0.5	0.1	-	48	110	4.1	98	97	84	87	57
27	P-1	STA	3.2	65	-	20	-	-	0.5	-	0.5	0.1	-	46	111	4.1	98	97	83	86	56
28	P-1	STA	3.2	80	-	50	-	-	0.5	-	0.5	0.1	-	44	105	4.3	98	98	85	87	54
29	P-1	STA	3.2	40	-	-	25	-	-	-	-	-	-	38	165	6.1	96	95	60	63	53
30	P-1	STA	3.2	40	-	-	25	-	0.5	-	-	-	-	39	164	6.1	96	94	60	64	54
31	P-1	STA	3.2	40	-	-	25	-	0.5	-	0.5	0.1	10	39	160	6.2	96	95	68	72	55

実施例

[0081] 実施例 1 ～ 3 1 では、耐熱性、白色度、曲げ強度、曲げ弾性率に加えて、流動性、耐リフロー性、反射率いずれにも優れていた。

白色顔料として酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウムのうちの 2 種を併用した実施例 2 6、2 7 では、酸化チタンのみを用いた実施例 2 5 と比較して、反射率の保持率の向上がみられた。また、金属水酸化物（水酸化マグネシウム）を含有した実施例 3 1 においても、金属水酸化物を含有しない実施例 1 と比較して、反射率の保持率の向上がみられた。

[0082] 比較例 1 は、白色顔料の含有量が少なかったため、白色度、反射率が低く、耐リフロー性が劣っていた。

比較例 3 は、半芳香族ポリアミド中のモノカルボン酸の含有量が本発明で規定する範囲よりも少なかったため、成形流動性が低下し、流動長が短かった。比較例 4 は、半芳香族ポリアミド中のモノカルボン酸の含有量が本発明で規定する範囲よりも多かったため、曲げ強度が低かった。

比較例 5 は、半芳香族ポリアミド中のモノカルボン酸として、分子量が 1 4 0 未満のカプロン酸を用いたため、成形流動性向上効果が乏しく、流動長が短かった。

比較例 6 は、半芳香族ポリアミド中のモノカルボン酸として、分子量が 1 4 0 未満の安息香酸を用いたため、比較例 5 と同様に、流動長が短かった。また、耐リフロー性にも劣っていた。

比較例 7 において安息香酸の含有量を増やして相対粘度を下げた半芳香族ポリアミドを使用したところ、流動長は長くなったが、耐リフロー性は劣ったままであった。また、実施例 1 と対比して、モノカルボン酸の含有量はほぼ同じにもかかわらず、処理前の反射率が低く、反射率の保持率も低かった。

符号の説明

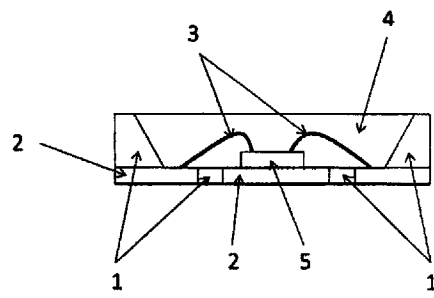
- [0083] 1 反射板
2 リードフレーム
3 金線

- 4 透明封止樹脂
- 5 半導体発光素子

請求の範囲

- [請求項1] 半芳香族ポリアミド（Ａ）１００質量部と、白色顔料（Ｂ）１０～１５０質量部とを含有する半芳香族ポリアミド樹脂組成物であって、半芳香族ポリアミド（Ａ）が、芳香族ジカルボン酸成分と、脂肪族ジアミン成分と、モノカルボン酸成分とから構成され、モノカルボン酸成分として、分子量が１４０以上のモノカルボン酸を含有し、その含有量が、半芳香族ポリアミド（Ａ）の１～８質量％であることを特徴とする半芳香族ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項2] さらに繊維状強化材（Ｃ）を１０～８０質量部含有することを特徴とする請求項１記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項3] モノカルボン酸が、脂肪族モノカルボン酸であることを特徴とする請求項１または２記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項4] 脂肪族モノカルボン酸が、ステアリン酸であることを特徴とする請求項３記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] 脂肪族ジアミン成分が、１，１０－デカンジアミンを含有することを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項6] 白色顔料（Ｂ）が、酸化チタン、炭酸カルシウムおよび硫酸バリウムからなる群より選ばれる１種以上であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項7] さらに、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なる群より選ばれる１種以上の金属水酸化物を０．１～３０質量部含有することを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項１～７のいずれかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物を成形してなる反射板。
- [請求項9] 請求項８記載の反射板を備えるＬＥＤパッケージ。
- [請求項10] 請求項９記載のＬＥＤパッケージを備える照明装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/06(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, H01L33/60(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L77/06, C08G69/26, C08K7/02, H01L33/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/101997 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 02 August 2012 (02.08.2012), entire text & JP 2012-167284 A & TW 201237064 A	1-10
A	WO 2012/026413 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), entire text & JP 4998841 B & CN 102782048 A & KR 10-2012-0083937 A & TW 201213439 A	1-10
A	JP 2004-075994 A (Kuraray Co., Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), entire text & US 2004/0034152 A1 & EP 1375578 A1 & CA 2432522 A & TW 258494 B & KR 10-2004-0000326 A & CN 1477153 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 May, 2014 (09.05.14)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2014 (20.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053242

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-241398 A (EMS-Patent AG.), 01 December 2011 (01.12.2011), entire text & US 2011/0281990 A1 & EP 2388293 A1 & CN 102250466 A & KR 10-2011-0126550 A & TW 201207041 A	1-10
A	JP 62-036459 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 February 1987 (17.02.1987), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2006-002113 A (Kuraray Co., Ltd.), 05 January 2006 (05.01.2006), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2011-506646 A (Kingfa Science & Technology Co., Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), entire text & US 2010/0267923 A1 & EP 2301985 A1 & WO 2010/003277 A1 & KR 10-2010-0041815 A	1-10
A	JP 8-325376 A (Toray Industries, Inc.), 10 December 1996 (10.12.1996), entire text (Family: none)	1-10
P,X	WO 2013/042541 A1 (Unitika Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), claims 1 to 5, 7, 10; paragraphs [0030], [0040] to [0042], [0047], [0048] & TW 201317272 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L77/06(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, H01L33/60(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L77/06, C08G69/26, C08K7/02, H01L33/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/101997 A1（株式会社クラレ）2012.08.02, 全文 & JP 2012-167284 A & TW 201237064 A	1-10
A	WO 2012/026413 A1（東洋紡績株式会社）2012.03.01, 全文 & JP 4998841 B & CN 102782048 A & KR 10-2012-0083937 A & TW 201213439 A	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

繁田 えい子

4 J

5 2 8 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-075994 A (株式会社クラレ) 2004. 03. 11, 全文 & US 2004/0034152 A1 & EP 1375578 A1 & CA 2432522 A & TW 258494 B & KR 10-2004-0000326 A & CN 1477153 A	1-10
A	JP 2011-241398 A (エーエムエスーパテント アクチェンゲゼンシヤフト) 2011. 12. 01, 全文 & US 2011/0281990 A1 & EP 2388293 A1 & CN 102250466 A & KR 10-2011-0126550 A & TW 201207041 A	1-10
A	JP 62-036459 A (三井石油化学工業株式会社) 1987. 02. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-002113 A (株式会社クラレ) 2006. 01. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2011-506646 A (キンファ サイエンス アンド テクノロジーカンパニー リミテッド) 2011. 03. 03, 全文 & US 2010/0267923 A1 & EP 2301985 A1 & WO 2010/003277 A1 & KR 10-2010-0041815 A	1-10
A	JP 8-325376 A (東レ株式会社) 1996. 12. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-10
P, X	WO 2013/042541 A1 (ユニチカ株式会社) 2013. 03. 28, [請求項 1] - [請求項 5]、[請求項 7]、[請求項 10]、[0030]、[0040] - [0042]、[0047]、[0048] & TW 201317272 A	1-10