

(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

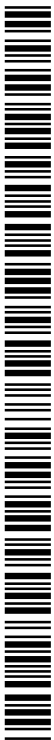


(43) 国際公開日  
2011年3月10日(10.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/027562 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 77/06 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)  
C08G 69/02 (2006.01) C08K 3/40 (2006.01)  
C08K 3/22 (2006.01) G02B 5/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/005413
- (22) 国際出願日: 2010年9月2日(02.09.2010)
- (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 2009-205662 2009年9月7日(07.09.2009) JP  
特願 2010-078951 2010年3月30日(30.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田村興造 (TAMURA, Kozo) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘41番地株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 松岡秀治 (MATSUOKA, Hideharu) [JP/JP]; 〒1008115 東京都千代田区大手町1丁目1番3号株式会社クラレ内 Tokyo (JP). 小長谷龍 (KOHASE, Ryu) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地クラレメディカル株式会社内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 鎌田耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2011/027562 A1

(54) Title: REFLECTOR FOR LED AND LIGHT-EMITTING DEVICE EQUIPPED WITH SAME

(54) 発明の名称: LED用反射板およびそれを備える発光装置

(57) Abstract: Provided is a reflector for LEDs which comprises a polyamide composition and which retains a high reflectance and a high degree of whiteness even after having been irradiated with LED light over a long period. The reflector for LEDs comprises a polyamide composition containing a polyamide (A) comprising dicarboxylic acid units, 50-100 mol% of which are accounted for by 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid units, and diamine units, 50-100 mol% of which are accounted for by C<sub>4-18</sub> aliphatic diamine units.

(57) 要約: 本発明は、長期間に亘ってLED光を照射した後においても、高い反射率と白色度を維持する、ポリアミド組成物を用いたLED用反射板を提供する。本発明は、1,4-シクロヘキサジカルボン酸単位を50~100モル%含むジカルボン酸単位と炭素数4~18の脂肪族ジアミン単位を50~100モル%含むジアミン単位とを有するポリアミド(A)を含有するポリアミド組成物を含むLED用反射板である。

## 明 細 書

**発明の名称**： LED用反射板およびそれを備える発光装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミドを含む組成物を用いたLED用反射板、およびそれを備える発光装置に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、LED、有機ELなどの新しい光源が、低消費電力、低環境負荷などのメリットを生かして表示素子、照明などとして需要を拡大しつつある。特にLEDは、携帯電話などの移動通信機器、パソコンや液晶TVなどのディスプレイ、自動車のコンソールパネルや車内照明、信号機、その他の家電用品など種々の電気電子機器製品に使用されている。

[0003] LEDは、一般に、発光する半導体素子(LED)、リード線、ハウジングを兼ねた反射板、半導体素子を封止する透明な封止剤から構成されている。このうち、反射板についてはセラミックや耐熱プラスチックなど種々の材料が使用されている。しかし、反射板にセラミックを用いる場合は生産性や初期反射率の低さが問題とされており、耐熱プラスチックを用いる場合は、100～200℃での数時間程度に及ぶ導電接着剤や封止剤の熱硬化工程における耐熱性の問題や、使用環境下における変色に起因した光反射率低下の問題がある。

[0004] また、近年、液晶表示板や照明などの用途で市場が急成長している白色LEDに用いられる反射板では、青色LEDの波長に対応した平均波長460nm付近の反射率が高いほど輝度が高くなることから、平均波長460nm付近の反射率が高いことが求められる。

[0005] これまで、ランプリフレクタ等の反射鏡等に成形可能なポリアミド樹脂組成物として、テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位と、炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位を60～100モル%含有するジアミン単位とからなるポリアミドに対して、特定の平均粒径

を有する無機充填剤を配合したポリアミド組成物が吸湿時の耐熱性、寸法安定性、表面平滑性に優れており、しかも表面外観が美麗である成形品を与えることが開示されている（特許文献1参照）。

[0006] また、LED等の発光装置用反射板材料として、特定の半芳香族ポリアミドにチタン酸カリウム繊維および／またはワラストナイトをそれぞれ特定量含有した反射板用樹脂組成物が提案されている（特許文献2参照）。この反射板用樹脂組成物は、半芳香族ポリアミドが持つ有用な物性を損なうことなく、光反射率、白色度、成形加工性、機械的強度、寸法安定性、耐熱性、吸湿性において高水準の物性を有し、特に、遮光性に優れ、高温に晒されても変色を起こすことなく白色度を維持できるとされている（特許文献2参照）。

[0007] また、テレフタル酸単位を含有するジカルボン酸単位と1,9-ノナンジアミン単位および／または2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を含有するジアミン単位とからなる半芳香族ポリアミドに、酸化チタン、水酸化マグネシウム、繊維状充填剤および針状充填剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の強化剤を用いたポリアミド樹脂組成物を用いることで、LEDの製造工程を想定した高温加熱処理を行っても、変色せずに、高い白色度を維持した、可視光領域での反射率特性に優れたLED用反射板を製造できることが提案されている（特許文献3参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2000-204244号公報  
特許文献2：特開2002-294070号公報  
特許文献3：特開2006-257314号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、前述の特許文献1～3に記載されている手法では、近年高

まっているLEDへの高輝度化や高寿命化といった要求性能を十分に満足させることはできない。

- [0010] 本発明は、長期間に亘ってLED光を照射した後においても、高い反射率と白色度を維持する、ポリアミド組成物を用いたLED用反射板、および該LED用反射板を備える発光装置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

- [0011] 上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明者らは、特定構造を有するジカルボン酸単位を含むジカルボン酸単位と特定構造を有する脂肪族ジアミン単位を含むジアミン単位とを有するポリアミド(A)を含む組成物が、優れた耐熱性、耐光性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

- [0012] 本発明は、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸単位を50~100モル%含むジカルボン酸単位と炭素数4~18の脂肪族ジアミン単位を50~100モル%含むジアミン単位とを有するポリアミド(A)を含有するポリアミド組成物を含むLED用反射板である。

- [0013] 本発明はまた、当該LED用反射板を備える発光装置である。

### 発明の効果

- [0014] 本発明のポリアミド組成物を用いたLED用反射板は、長期間に亘ってLED光を照射した後においても、高い反射率と白色度を維持することが可能である。

### 図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明の発光装置1の構成を模式的に示した図である。  
[図2]本発明の発光装置2の構成を模式的に示した図である。  
[図3]本発明の発光装置3の構成を模式的に示した図である。

### 発明を実施するための形態

- [0016] 本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物は、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸単位を50~100モル%含むジカルボン酸単位と炭素

数4～18の脂肪族ジアミン単位を50～100モル%含むジアミン単位とを有するポリアミド(A)を含有し、必要に応じて、酸化チタン等の充填剤(B)、ガラス繊維やワラストナイト等の強化剤(C)、光安定剤(D)、酸化マグネシウムおよび/または水酸化マグネシウム(E)をさらに含有することができる。

[0017] 本発明に用いられるポリアミド(A)を構成するジカルボン酸単位は、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸単位を50～100モル%、好ましくは60～100モル%、より好ましくは70～100モル%、特に好ましくは90～100モル%の範囲で含有する。ジカルボン酸単位における1,4-シクロヘキサンジカルボン酸単位の含有率が50モル%未満の場合には、得られるポリアミド組成物の耐光性が低下する。なお、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のシス：トランス比は何れの範囲でも良い。

[0018] 一般的な耐熱性ポリアミドはその構造中に芳香環構造を含む(特許文献1～3参照)。本発明者らは、芳香環構造を含む耐熱性ポリアミドをLED用反射板に使用した場合、この芳香環構造が劣化することで発色団となるカルボキシル基が生成し、反射板の着色が進行して十分な反射率や白度を示さなくなると推定している。

[0019] そこで本発明では、ポリアミド(A)を構成するジカルボン酸単位として、芳香環を含まない1,4-シクロヘキサンジカルボン酸単位を用いることで、劣化に伴うカルボキシル基の生成を抑制し、LED用反射板に使用しても、優れた反射率と白度を維持することを見出した。なお、前記の効果は、後述する実施例において確認した。

[0020] ポリアミド(A)は、本発明の効果を損なわない範囲で、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸単位以外の他のジカルボン酸単位を含むことができる。1,4-シクロヘキサンジカルボン酸単位以外の他のジカルボン酸単位としては、例えばマロン酸、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、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ジメチルマロン酸、3,3-ジエチルコハク酸、2,2-ジ

メチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、シクロヘプタンジカルボン酸、シクロオクタンジカルボン酸、シクロデカンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などから誘導される単位が挙げられ、これらの単位は1種または2種以上であってもよい。さらに、ポリアミド組成物が有する上記した性質を損なわない範囲内において、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸から誘導される単位を含ませることもできる。

[0021] 本発明に用いられるポリアミド(A)を構成するジアミン単位としては、炭素数4~18の脂肪族ジアミン単位を50~100モル%、好ましくは60~100モル%、より好ましくは70~100モル%、特に好ましくは90~100モル%の範囲で含有する。炭素数4~18の脂肪族ジアミン単位の含有量が50モル%以上であると得られるポリアミド樹脂の耐熱性や成形性が優れる。

[0022] 炭素数4~18の脂肪族ジアミン単位としては、例えば、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサジアンジアミン、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-ドデカンジアミン等の直鎖状脂肪族ジアミン；1-ブチル-1,2-エタンジアミン、1,1-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、1-エチル-1,4-ブタンジアミン、1,2-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、1,3-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、1,4-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、2,3-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2,5-

ジメチルー1, 6-ヘキサンジアミン、2, 4-ジメチルー1, 6-ヘキサ  
ンジアミン、3, 3-ジメチルー1, 6-ヘキサンジアミン、2, 2-ジメ  
チルー1, 6-ヘキサンジアミン、2, 2, 4-トリメチルー1, 6-ヘキ  
サンジアミン、2, 4, 4-トリメチルー1, 6-ヘキサンジアミン、2,  
4-ジエチルー1, 6-ヘキサンジアミン、2, 2-ジメチルー1, 7-ヘ  
プタンジアミン、2, 3-ジメチルー1, 7-ヘプタンジアミン、2, 4-  
ジメチルー1, 7-ヘプタンジアミン、2, 5-ジメチルー1, 7-ヘプタ  
ンジアミン、2-メチルー1, 8-オクタンジアミン、3-メチルー1, 8  
-オクタンジアミン、4-メチルー1, 8-オクタンジアミン、1, 3-ジ  
メチルー1, 8-オクタンジアミン、1, 4-ジメチルー1, 8-オクタ  
ンジアミン、2, 4-ジメチルー1, 8-オクタンジアミン、3, 4-ジメチ  
ルー1, 8-オクタンジアミン、4, 5-ジメチルー1, 8-オクタンジア  
ミン、2, 2-ジメチルー1, 8-オクタンジアミン、3, 3-ジメチルー  
1, 8-オクタンジアミン、4, 4-ジメチルー1, 8-オクタンジアミン  
、5-メチルー1, 9-ノナンジアミン等の分岐鎖状脂肪族ジアミンなどか  
ら誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を  
含むことができる。

[0023] 上記のジアミン単位は、耐熱性、低吸水性、耐薬品性などの諸物性に優れ  
るLED用反射板を得ることができる観点から、1, 4-ブタンジアミン、  
1, 6-ヘキサンジアミン、2-メチルー1, 5-ペンタンジアミン、1,  
8-オクタンジアミン、2-メチルー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-ドデカンジアミンから誘導される単位であることが好ましく  
、1, 9-ノナンジアミン単位および/または2-メチルー1, 8-オクタ  
ンジアミン単位であることがより好ましい。また、得られるポリアミド(A  
)の耐熱性を維持する観点から、炭素数4~18の脂肪族ジアミン単位の5  
5モル%以上が、直鎖状のジアミン単位であることが好ましい。

[0024] 上記のジアミン単位は、本発明の効果を損なわない範囲で、炭素数4~1

8の脂肪族ジアミン単位以外のジアミン単位を含んでもよい。他のジアミン単位としては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン等の脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、イソホロレンジアミン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミンなどから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を含むことができる。ジアミン単位におけるこれら他のジアミン単位の含有率は40モル%以下であることが好ましく、25モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。

[0025] また、ポリアミド(A)はアミノカルボン酸単位を含んでもよい。アミノカルボン酸単位としては、例えば、カプロラクタム、ラウリルラクタム等のラクタム；11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸などから誘導される単位を挙げることができる。ポリアミド(A)におけるアミノカルボン酸単位の含有率は、ポリアミド(A)のジカルボン酸単位とジアミン単位の合計100モル%に対して、40モル%以下の割合であることが好ましく、20モル%以下の割合がより好ましい。

[0026] また、ポリアミド(A)は末端封止剤由来の単位を含んでもよい。末端封止剤由来の単位の含有量は、前記ジアミン単位に対して3~10モル%であることが好ましく、3.5~8.5モル%であることがより好ましい。ジアミン単位に対する末端封止剤由来の単位を上記範囲とすることにより、得られるポリアミド樹脂の耐光性や耐熱性、成形性が向上する。

[0027] 末端封止剤由来の単位を上記所望の範囲とするには、重合原料仕込み時にジアミンに対して末端封止剤を上記所望の範囲となるよう仕込むことを行う。なお、重合時にモノマー成分が揮発することを考慮して、得られる樹脂に所望の量の末端封止剤由来の単位が導入されるよう、重合原料仕込み時の末

端封止剤の仕込み量を微調整することが望ましい。

- [0028] ポリアミド（A）中の末端封止剤由来の単位を求める方法としては、特開平07-228690号公報に示されているように、溶液粘度を測定し、これと数平均分子量の関係式から全末端基量を算出し、ここから滴定によって求めたアミノ基量とカルボキシル基量を減じる方法や、<sup>1</sup>H-NMRを用い、ジアミン単位と末端封止剤由来の単位のそれぞれに対応するシグナルの積分値に基いて求める方法などが挙げられる。
- [0029] 末端封止剤としては、末端アミノ基もしくは末端カルボキシル基との反応性を有する単官能性の化合物を用いることができる。具体的には、モノカルボン酸、酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類、モノアミンなどが挙げられるが、反応性および封止末端の安定性などの点から、末端アミノ基に対する末端封止剤としては、モノカルボン酸が好ましく、末端カルボキシル基に対する末端封止剤としては、モノアミンが好ましい。また、取扱いの容易さなどの観点から末端封止剤としてはモノカルボン酸がより好ましい。
- [0030] 末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 $\alpha$ -ナフタレンカルボン酸、 $\beta$ -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；これらの任意の混合物などを挙げることができる。これらのなかでも、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が好ましい。
- [0031] 末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反

応性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン；これらの任意の混合物などを挙げるができる。これらのなかでも、反応性、高沸点、封止末端の安定性および価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが好ましい。

[0032] 本実施の形態のポリアミド（A）における1，4-シクロヘキサンジカルボン酸単位は、トランス体およびシス体の幾何異性体の混合物として存在する。ポリアミド（A）における1，4-シクロヘキサンジカルボン酸単位のトランス体-シス体転移は可逆的に進行するので、トランス体とシス体の比率はポリアミド（A）を製造する条件、ポリアミド組成物を製造する条件、およびLED用反射板を製造する条件により一義的に定まる。本実施の形態のポリアミド（A）の融点などの物性は1，4-シクロヘキサンジカルボン酸単位のトランス体とシス体の比率により変化するので、必要に応じて、所望の比率となるように各工程の製造条件を調整する。

[0033] 本発明に用いられるポリアミド（A）は、結晶性ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造することができる。例えば、酸クロライドとジアミンを原料とする溶液重合法または界面重合法、ジカルボン酸とジアミンを原料とする溶融重合法、固相重合法、溶融押出重合法などの方法により製造することができる。

[0034] ポリアミド（A）は、例えば、最初にジアミン、ジカルボン酸、および必要に応じて触媒や末端封止剤を一括して添加してナイロン塩を製造した後、200～250℃の温度において加熱重合してプレポリマーとし、さらに固相重合するか、あるいは溶融押出機を用いて重合することにより製造するこ

とができる。重合の最終段階を固相重合により行う場合、減圧下または不活性ガス流動下に行うのが好ましく、重合温度が200～280℃の範囲内であれば、重合速度が大きく、生産性に優れ、着色やゲル化を有効に抑制することができる。重合の最終段階を熔融押出機により行う場合の重合温度としては、370℃以下であるのが好ましく、かかる条件で重合すると、分解がほとんどなく、劣化の少ないポリアミド(A)が得られる。

[0035] ポリアミド(A)を製造するに際して使用することができる触媒としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、それらの塩またはエステルが挙げられる。上記の塩またはエステルとしては、リン酸、亜リン酸または次亜リン酸とカリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモン等の金属との塩；リン酸、亜リン酸または次亜リン酸のアンモニウム塩；リン酸、亜リン酸または次亜リン酸のエチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、フェニルエステルなどを挙げるることができる。

[0036] ポリアミド(A)の含有量は、本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物全体の質量(100質量%)に対して35～97質量%であることが好ましく、40～90質量%であることが更に好ましい。35質量%未満であると反射板の成形が困難になる場合があり、97質量%を超えると反射板の反射率や白色度が充分でない場合がある。

[0037] 上記のポリアミド組成物には充填剤(B)を含有させてもよい。充填剤(B)の屈折率は1.9～3.0であることが好ましい。屈折率が1.9未満の場合は得られる反射板の反射率が低下することがあり、屈折率が3.0より大きい場合は組成物が着色し、反射板の用途に適さない場合がある。なお、本明細書において、「屈折率」とは、真空の屈折率を1.0とした場合の絶対屈折率を表わす。

[0038] 充填剤(B)としては、例えば、硫化亜鉛、硫化ストロンチウム、硫化バ

リウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸バリウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、鉛白、塩化銀、ダイヤモンド等を挙げることができ、これらのうち、1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、安全性、入手のし易さ、価格、取扱い易さ、などの観点から、酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしては、例えば、酸化チタン ( $TiO$ )、三酸化チタン ( $Ti_2O_3$ )、二酸化チタン ( $TiO_2$ )などが挙げられ、これらのいずれを使用しても良いが、二酸化チタンが好ましい。また、二酸化チタンとしては、ルチル型またはアナターゼ型の結晶構造を有するものが好ましく、ルチル型の結晶構造を有するものが更に好ましい。

[0039] 本発明に用いられる充填剤 (B) の含有量は、本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物全体の質量に対して3~50質量%であることが好ましく、10~35質量%であることが更に好ましい。3質量%未満であると反射板の反射率や白色度が十分でない場合があり、50質量%を超えると反射板の成形が難しくなる場合がある。

[0040] 充填剤 (B) の平均粒径は、小さすぎても、大きすぎても光反射率が低下する場合があるので、好ましくは0.1~0.5 $\mu m$ 、より好ましくは0.15~0.4 $\mu m$ 、特に好ましくは0.2~0.3 $\mu m$ の範囲内である。ここで、塊状のものや平均粒径が大ききものを適宜粉碎し、必要に応じて篩い等によって分級して、上記した平均粒径となるようにしたものを使用してもよい。

[0041] また、充填剤 (B) として、表面処理を施したものを使用してもよい。表面処理剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化錫、酸化アンチモン、酸化亜鉛などの金属酸化物；シランカップリング剤、シリコーン等の有機珪素化合物；チタンカップリング剤等の有機チタン化合物；有機酸、ポリオール等の有機物などが挙げられる。

[0042] 上記のポリアミド組成物には強化材 (C) を含有させてもよい。強化材 (C) としては、繊維状、平板状、針状、クロス状などの各種形態を有するも

のを使用することができる。具体的には、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、液晶ポリマー（ＬＣＰ）繊維、金属繊維等の繊維状強化材；マイカ、タルク等の平板状強化材；チタン酸カリウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、炭酸カルシウムウイスカー、硫酸マグネシウムウイスカー、ワラストナイト、セピオライト、ゾノトライト、酸化亜鉛ウイスカー等の針状強化材；シリカ、アルミナ、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、チタン酸カリウム、ケイ酸アルミニウム（カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム（アタパルジャイト）、ホウ酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、アスベスト、ガラスビーズ、グラファイト、カーボンナノチューブ、炭化ケイ素、セリサイト、ハイドロタルサイト、二硫化モリブデン、フェノール樹脂、架橋スチレン系樹脂、架橋アクリル系樹脂等の強化材などが挙げられる。これらの強化材（Ｃ）は１種を単独で使用しても２種以上を併用してもよい。これらの強化材（Ｃ）の表面は、ポリアミド（Ａ）中への分散性を高める目的で、あるいは、ポリアミド（Ａ）との接着性を高める目的で、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子、またはその他低分子の化合物によって表面処理されていてもよい。

[0043] 上記の強化材（Ｃ）の中でも、低コストであり、力学強度が高い成形品が得られることから、繊維状強化材および／または針状強化材が好ましい。この強化材（Ｃ）は、高強度、低コストの観点からはガラス繊維を使用することが好ましく、表面平滑性の高い成形品が得られる観点からは針状強化材を使用することが好ましい。特に、白色度を保持する観点から、ガラス繊維、ワラストナイト、チタン酸カリウムウイスカー、炭酸カルシウムウイスカー、およびホウ酸アルミニウムウイスカーからなる群より選ばれる少なくとも１種を好ましく使用でき、ガラス繊維および／またはワラストナイトがより好ましく用いられる。

[0044] 本発明のＬＥＤ用反射板に用いるポリアミド組成物に強化材（Ｃ）を含有

させる場合、その量は、本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物全体の質量に対して5～50質量%の範囲であることが好ましく、10～35質量%の範囲であることが更に好ましい。50質量%を超えると成形性が低下する場合があります、5質量%より少ないと耐熱性、寸法安定性、表面平滑性に優れた成形品が得られない場合がある。

[0045] 本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物は、変色を防止し、光反射率の低下を抑制することを目的として、更に、光安定剤(D)を含有することができる。光安定剤としては、ベンゾフェノン系化合物、サリチレート系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、アクリロニトリル系化合物、その他の共役系化合物などの紫外線吸収効果のある化合物、ヒンダードアミン系化合物などのラジカル捕捉能力のある化合物等を挙げることができる。特に、ポリアミド(A)との親和性が高く、耐熱性にも優れている観点から、分子内にアミド結合を有する化合物が好ましい。また、紫外線吸収効果のある化合物とラジカル捕捉能力のある化合物を併用すると、より高い安定化効果が現れるので好ましい。

[0046] 光安定剤(D)を含有させる場合、その量は、本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物の変色の防止と光反射率の低下の抑制という効果と、過度に製造コストを増大させないという観点とを考慮すると、本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物全体の質量に対して好ましくは2質量%以下、より好ましくは0.05～2質量%である。なお、これらの光安定剤は2種類以上を併用して使用することも可能である。

[0047] 本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物は、酸化マグネシウムおよび/または水酸化マグネシウム(E)を含有していてもよい。これにより、特に長時間加熱処理を行った際においても、黄変等の変色や白色度の低下を抑制することができる。

[0048] 酸化マグネシウムおよび/または水酸化マグネシウム(E)の平均粒径は特に制限はないが、各種物性向上の観点から0.05～10 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは0.1～5 $\mu$ mである。またポリアミド(A)との密着性

および分散性を向上させるために表面処理を施したものを使用してもよい。表面処理剤としては、例えば、アミノシラン、エポキシシランなどのシランカップリング剤、シリコーン等の有機珪素化合物；チタンカップリング剤等の有機チタン化合物；有機酸、ポリオール等の有機物などが挙げられる。

[0049] 酸化マグネシウムおよび／または水酸化マグネシウム（E）を含有させる場合、その量は、本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物全体の質量に対して0.5～10質量%の範囲であることが好ましく、1～5質量%の範囲であることが更に好ましい。該含有量が0.5質量%未満では加熱処理後の変色を抑制する効果が小さく、10質量%を超えると成形性が低下する場合がある。

[0050] さらに本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物には、カーボンブラック、ニグロシン、その他有機系や無機系の着色剤；亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸やこれらのエステル等の熱安定剤；ヒンダードフェノール系、チオ系、リン系等の酸化防止剤；帯電防止剤；結晶核剤；可塑剤；ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸エステル等のワックス類；シリコーンオイル等の離型剤；滑剤などの他の成分をさらに配合することもできる。本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物に他の成分を配合する場合、その量は5質量%以下であることが好ましい。

[0051] 本発明のLED用反射板に用いるポリアミド組成物は、上記した各構成成分を、公知の方法に従って配合することによって調製することができる。例えば、ポリアミド（A）の重縮合反応時に各成分を添加する方法、ポリアミド（A）とその他の成分をドライブレンドする方法、押出機を用いて各構成成分を溶融混練する方法などが挙げられる。これらのなかでも操作が容易であること、均一な組成物が得られることなどから、押出機を用いて各構成成分を溶融混練する方法が好ましい。この際に用いられる押出機は2軸スクリュウ型のものが好ましく、溶融混練温度としてはポリアミド（A）の融点より5℃高い温度から370℃以下の範囲内であることが好ましい。

[0052] 本発明のLED用反射板は、上記のポリアミド組成物を、射出成形、押出

成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形などの一般に熱可塑性樹脂組成物に対して用いられる成形方法により成形して製造することができる。また上記の成形方法を組み合わせた成形方法を採用することもできる。特に、成形の容易さ、量産性、コストなどの面で射出成形が好ましい。また、上記のポリアミド組成物と他のポリマーとを複合成形することもできる。さらに、上記のポリアミド組成物を、金属からなる成形体や布帛などと複合化することも可能である。

[0053] 本発明のLED用反射板は、120°C、空气中で295nm~780nmの光を透過させるフィルターを通したメタルハライドランプの光を300~400nmの波長における照度が10mW/cm<sup>2</sup>となる位置で336時間照射した後の波長460nmの光の反射率が、90%以上であることが好ましい。この要件を満たすことで、LEDの反射板として有利に使用できるのみならず、長い期間にわたり高い反射率や白色度を維持することが要求されるような用途に応用することができる。

[0054] 本発明のLED用反射板の荷重1.82MPaでの荷重たわみ温度は260°C以上であることが好ましい。上記範囲の荷重たわみ温度を有することにより、十分なハンダ耐熱性を有する反射板を与えることが可能となる。

[0055] 本発明のLED用反射板は、耐熱性が高く、長期間に亘ってLED光を照射した後においても、高い反射率と白色度を維持する。本発明のLED用反射板は、例えば、バックライト光源、照明、自動車各種ランプなどに使われるLED素子用の反射板として好適に使用することができ、特に、表面実装に対応したLED素子用の反射板として好適に使用することができる。

[0056] さらに本発明は、上述のLED用反射板を備える発光装置である。本発明の発光装置は、例えばバックライト光源、照明用光源、自動車各種ランプの光源として利用することができる。

[0057] <発光装置>

図1に本発明の発光装置の代表的な構成の一例を示す。図1は、SMD (surface mounted device) タイプの発光装置 (LED装置) 1 を模式的に表した

ものである。発光装置 1 では基板 20 とリフレクタ（筐体）30 により形成されるパッケージ状部 50 に発光素子 10 が配置され、パッケージ状部 50 には封止部材 40（光透過性の樹脂）が充填されている。

[0058] 以下、本発明の発光装置の各要素を説明する。因みに本発明の発光装置は以下の要素に制限されるものではない。

[0059] <半導体発光素子>

半導体発光素子 10 は、発光ピーク波長を 500 nm 以下の波長領域に有するものを好適に使用できる。単一の発光ピークを有する半導体発光素子に限られず、複数の発光ピークを有する半導体発光素子を用いることもできる。尚、複数の発光ピークを有する場合には 500 nm よりも長波長の領域に 1 つまたは 2 つ以上の発光ピークを有していてもよい。また、可視光の長波長領域（501 nm ~ 780 nm）に発光ピークを有する半導体発光素子も用いることができる。

[0060] 半導体発光素子 10 の構成は、上記の波長特性を備えるものであれば特に限定されない。例えば GaAlN、ZnS、ZnSe、SiC、GaP、GaAlAs、AlN、InN、AlInGaP、InGaN、GaN、AlInGaN 等の半導体を発光層として形成させたものを用いることができる。

[0061] また、発光層は任意のドーパントを含有するものであってもよい。

[0062] 半導体発光素子 10 は適宜複数個用いることができる。例えば、緑色系が発光可能な発光素子を 2 個、青色系及び赤色系が発光可能な発光素子をそれぞれ 1 個ずつとすることができる。

[0063] 半導体発光素子 10 の基板 20 への接続方法には特に制限はないが、導電性のエポキシあるいはシリコン接着剤を使用することができる。さらに半導体素子から発生する熱を効率良く基板へ伝えるために低融点の金属を使用することができる。例えば、Sn/Ag/Cu（融点 220 度）、Sn/Au（融点 282 度）などを例示することができる。

[0064] <パッケージ>

パッケージは半導体発光素子 10 が搭載される部材であり、一部または全体が上述の本発明の LED 用反射板により形成される。

[0065] 本発明では、パッケージは、単一の部材からなるものであっても、複数の部材を組み合わせて構成されるものであってもよい。

[0066] パッケージは、好ましくは凹部（カップ状部）を有する。パッケージの 1 つの例としては、リフレクタ（筐体）と基板を組み合わせたものが挙げられ、例えば、図 1 では、凹部（カップ状部）50 が形成されるように、基板 20 上に所望の形状のリフレクタ（筐体）30 を接着させてパッケージが構成されている。基板 20 およびリフレクタ 30 は、上述のポリアミド組成物を成形した本発明の LED 用反射板より形成される。基板 20 およびリフレクタ 30 の一方のみが、本発明の LED 用反射板より形成されてもよい。このように複数の本発明の LED 用反射板を用いる場合には、ポリアミド組成物の組成を変えて LED 反射板を形成することにより得られる異なる特性の LED 用反射板を組み合わせて用いてもよい。別の例としては、上述のポリアミド組成物を、一の面側に凹部（カップ状部）が形成されるように成形し、パッケージを 1 つの LED 用反射板より形成した構成が挙げられる。さらに別の例として、パッケージとして平板状の LED 用反射板のみからなるものを用いることもできる。

[0067] パッケージに形成される凹部（カップ状部）とは、底部と側面部とを有し、光軸に垂直方向の断面の面積が、当該底部から発光装置の光の取り出し方向に向かって連続的または段階的に増加する形状を有する空間からなる部分をいう。かかる条件を満たす範囲において、底部及び側面部の形状は特に限定されるものではない。

[0068] <封止部材>

封止部材 40 は発光素子 10 を被覆するように形成される部材であり、主として外部環境から発光素子 10 を保護する目的で備えられる。

[0069] 封止部材 40 には、半導体素子 10 や配線の保護を目的として透明熱硬化性樹脂を使用することができる。透明熱硬化性樹脂としてはエポキシあるいは

はシリコーンを含む熱硬化性樹脂を例示することができる。シリコーンはパッケージの要求特性に応じて樹脂タイプ、ゴムタイプ、ゲルタイプを使用することができる。また、リフレクタ30と封止樹脂との密着性を高めるためにリフレクタ30をアルゴンなどの希ガスプラズマで処理することができる。

[0070] 異なる材料からなる複数の層が発光素子上に積層して形成されるように封止部材を設けることもできる。

[0071] 封止部材40に蛍光体を含有させることもできる。蛍光体を用いることにより、発光素子からの光の一部を異なる波長の光に変換することができ、発光装置の発光色を変化させ、または補正することができる。

[0072] 蛍光体は発光素子からの光により励起可能なものであれば任意のものを用いることができる。例えば、Eu、Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される窒化物蛍光体・酸窒化物系蛍光体・サイアロン系蛍光体、Eu等のランタノイド系またはMn等の遷移金属系の元素により主に賦活されるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、アルカリ土類ケイ酸塩、アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレート、アルカリ土類窒化ケイ素、ゲルマン酸塩、Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される希土類アルミン酸塩、希土類ケイ酸塩、あるいはEu等のランタノイド系元素で主に賦活される有機化合物および有機錯体等から選ばれる少なくとも1種以上が好ましく用いられる。

[0073] また複数種類の蛍光体を組み合わせて封止部材に含有させることもできる。この場合には、発光素子からの光により励起されて発光する蛍光体、及び当該蛍光体からの光により励起されて発光する蛍光体とを組み合わせて用いることもできる。

[0074] 封止部材40に二酸化チタンや酸化亜鉛などの光拡散体を含有させることにより、封止部材内での光の拡散を促進させて発光ムラを減少させることもできる。

[0075] 図1の発光装置1は、例えば、次のように製造される。まず、本発明のL

ED用反射板である基板20上に本発明のLED用反射板であるリフレクタ30を配置する。続いて、発光素子10をマウントし、発光素子10の電極と基板20上の配線パターンとをリードで接続する。続いて、主剤と硬化剤からなる液状のシリコン封止剤を準備し、カップ状部50にポッティングする。この状態で約150℃に加熱してシリコン封止剤を熱硬化させる。その後、空气中で放熱させる。

[0076] 図2に他の構成からなる本発明の発光装置2の模式図を示す。図2において、発光装置1と同一の要素には同一の符号を付してある。発光装置2では、基板の代わりにリードフレーム80が用いられ、リードフレーム80の上に発光素子10がマウントされる。その他の構成は、発光装置1と同様である。

[0077] 図3に他の構成からなる本発明の発光装置3の模式図を示す。図3において、発光装置1と同一の要素には同一の符号を付してある。発光装置3では、本発明のLED用反射板である基板70が用いられる。基板70には所望の配線71が施されている。また、筐体（リフレクタ）は用いられず、図示されるように発光素子10をマウントした後、所望の型を用いた型成形により封止部材60を形成することができる。また、予め所望の形状に成形した封止部材60を用意しておき、これを発光素子10を覆うように基板70に接着させてもよい。

[0078] 以上、本発明の構成例としてSMDタイプの発光装置について説明したが、本発明は、カップ状部を有するリードフレーム上に発光素子がマウントされ、発光素子及びリードフレームの一部を封止部材で被覆してなる、いわゆる砲弾型発光ダイオードにも適用できるものである。また、発光素子をいわゆるフリップチップの形に基板またはリードフレーム上にマウントしたフリップチップタイプの発光装置にも適用できるものである。

## 実施例

[0079] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

[0080] なお、以下の実施例および比較例において、末端封止剤単位、溶液粘度、融点、トランス異性体比率、反射率、白色度、荷重たわみ温度は以下の方法により評価した。

[0081] <末端封止剤単位>

後述する参考例 1～8 で得られたポリアミド 1～ポリアミド 8 の試料を一部とり、<sup>1</sup>H-NMR（500MHz、重水素化トリフルオロ酢酸中、室温で測定）を用い、ジアミン単位と末端封止剤由来の単位それぞれの特性シグナルの積分値よりこれらの単位のモル比を計算し、ジアミン単位に対する末端封止剤由来の単位の百分率比（モル%）を求めた。代表的なシグナルの化学シフト値を以下に示す。

[0082] [表1]

ポリアミド構成単位	左記構成単位中の積分対象となるプロトン	特性シグナルの化学シフト値
ジアミン単位	-CH <sub>2</sub> -NHCO-のメチレン基のプロトン	δ 3. 2～3. 8 ppm
安息香酸単位	Ph-CO-NH-のアミド基に対しメタ位のプロトン	δ 7. 4～7. 5 ppm

[0083] <溶液粘度  $\eta_{inh}$ >

後述する参考例 1～8 で得られたポリアミド 1～ポリアミド 8 の試料を一部とり、メスフラスコ中で試料 50mg を 25ml の濃硫酸に溶解させた。この検液をウベローデ型粘度計を用いて、30℃での落下時間（t）を計り、濃硫酸の落下時間（t<sub>0</sub>）から下記の式（1）により算出した。

$$\eta_{inh} (\text{dl/g}) = \{ \ln (t \div t_0) \} \div 0. 2 (\text{g/dl}) \quad (1)$$

[0084] <融点>

後述する参考例 1～8 で得られたポリアミド 1～ポリアミド 8 の試料を一部とり、メトラー・トレド（株）製の示差走査熱量分析装置（DSC822）を使用して、試料約 10mg を、窒素雰囲気下で、30℃から 360℃へ 10℃/分の速度で加熱し、360℃で 2分保持して試料を完全に融解させた後、10℃/分の速度で 30℃まで冷却し 30℃で 2分保持した。再び 10℃/分の速度で 360℃まで昇温した時に現れる融解ピークのピーク温度

を融点とした。融解ピークが複数ある場合は最も高温側の融解ピークのピーク温度を融点とした。

[0085] <トランス異性体比率>

各実施例および比較例で得られたポリアミド組成物を用い、ポリアミドの融点よりも約20°C高いシリンダー温度で射出成形（金型温度：140°C）を行い、厚さ1mm、幅40mm、長さ100mmの試験片を作製した。この試験片から20~30mgを切り出し、重水素化トリフルオロ酢酸1mlに溶解し、日本電子株式会社製核磁気共鳴装置JNM-ECX400を用いて、室温、積算回数256回の条件で<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のシス異性体に由来する3.47ppmのピーク面積とトランス異性体に由来する3.50ppmのピーク面積の比率からトランス異性体比率を求めた。

[0086] <反射率>

各実施例および比較例で得られたポリアミド組成物を用い、ポリアミドの融点よりも約20°C高いシリンダー温度で射出成形（金型温度：140°C）を行い、厚さ1mm、幅40mm、長さ100mmの試験片を作製した。この試験片を295nm~780nmの光を透過させるフィルターであるKF-1フィルター（ダイプラ・ウインタス株式会社製）を備えた耐光性試験装置（ダイプラ・ウインタス株式会社製スーパーウィン・ミニ）の、上部石英ガラス面から25cmの距離に設置し、槽内の温度を120°Cに設定し336時間の光照射を行った。なお、試験片を設置した位置での300~400nmの波長における照度は10mW/cm<sup>2</sup>であった。光照射後の試験片の460nmの波長での反射率を株式会社日立製作所製スペクトロフォトメーター（U-4000）により求めた。

[0087] <白色度>

上記反射率測定後の試験片の色彩を、分光色彩計SD5000（日本電色工業株式会社製）にて測定し、ハンターの色差式による明度（L）、赤色値（a）および黄色値（b）を求めた。また、白色度を以下の式（2）に従っ

て算出した。

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

a : 赤色値

b : 黄色値

L : 明度

[0088] <荷重たわみ温度>

各実施例および比較例で得られたポリアミド組成物を用い、ポリアミドの融点よりも約20℃高い温度で射出成形（金型温度：140℃）を行い、試験片（JIS K7207号ダンベル）を作製した。この試験片を使用し、荷重たわみ温度測定機（東洋精機製作所製S-3M）を用いて、1.82 MPaの荷重下で熱変形温度を測定し、荷重たわみ温度とした。

[0089] 以下の実施例および比較例では、下記の材料を使用した。

[0090] 参考例1〔ポリアミド1〕

シス：トランス比が70：30の1，4-シクロヘキサジカルボン酸5111.2 g（29.7モル）、1，9-ノナンジアミン4117.6 g（26.0モル）、2-メチル-1，8-オクタンジアミン726.6 g（4.59モル）、末端封止剤としての安息香酸224.2 g（1.84モル）、次亜リン酸ナトリウム水和物10 g、および蒸留水2.5 Lを、内容積40 Lのオートクレーブに入れ、窒素置換した。2時間かけて内部温度を200℃に昇温した。この時、オートクレーブは2 MPaまで昇圧した。その後2時間、内部温度を215℃に保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を2 MPaに保ちながら反応させた。次いで、30分かけて圧力を1.2 MPaまで下げ、プレポリマーを得た。このプレポリマーを2 mm以下の大きさまで粉碎し、120℃、減圧下で12時間乾燥した。これを230℃、13.3 Paの条件で10時間固相重合し、末端封止剤単位が4.3モル%、溶液粘度 $\eta_{inh}$ が0.87 dl/g、融点が315℃であるポリアミド1を得た。

[0091] 参考例2〔ポリアミド2〕

シス：トランス比が70：30の1，4-シクロヘキサジカルボン酸5

111. 2 g (29.7モル)の代わりに、シス：トランス比が0：100の1,4-シクロヘキサジカルボン酸5111.2 g (29.7モル)とした以外は、参考例1に記載した方法で重合し、末端封止剤単位が4.5モル%、溶液粘度 $\eta_{inh}$ が0.85 dl/g、融点が315°Cであるポリアミド2を得た。

[0092] 参考例3 [ポリアミド3]

シス：トランス比が70：30の1,4-シクロヘキサジカルボン酸4813.3 g (28.0モル)、1,10-デカンジアミン4965.6 g (28.8モル)、安息香酸211.2 g (1.73モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物10 g、および蒸留水2.5 Lを、内容積40 Lのオートクレーブへ加えた後、参考例1に記載した方法で重合し、末端封止剤単位が4.5モル%、溶液粘度 $\eta_{inh}$ が1.0 dl/g、融点が328°Cであるポリアミド3を得た。

[0093] 参考例4 [ポリアミド4]

シス：トランス比が70：30の1,4-シクロヘキサジカルボン酸4652.2 g (27.0モル)、1,11-ウンデカンジアミン5133.7 g (27.9モル)、安息香酸204.1 g (1.67モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物10 g、および蒸留水2.5 Lを、内容積40 Lのオートクレーブへ加えた後、参考例1に記載した方法で重合し、末端封止剤単位が4.6モル%、溶液粘度 $\eta_{inh}$ が1.0 dl/g、融点が304°Cであるポリアミド4を得た。

[0094] 参考例5 [ポリアミド5]

シス：トランス比が70：30の1,4-シクロヘキサジカルボン酸4056.3 g (23.6モル)、テレフタル酸978.4 g (5.89モル)、1,9-ノナンジアミン4063.7 g (25.7モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン717.1 g (4.53モル)、末端封止剤としての安息香酸184.4 g (1.51モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物10 g、および蒸留水2.5 Lを、内容積40 Lのオートクレーブに入

れ、窒素置換した。2時間かけて内部温度を200°Cに昇温した。この時、オートクレーブは2MPaまで昇圧した。その後2時間、内部温度を215°Cに保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を2MPaに保ちながら反応させた。次いで、30分かけて圧力を1.2MPaまで下げ、プレポリマーを得た。このプレポリマーを2mm以下の大きさまで粉碎し、120°C、減圧下で12時間乾燥した。これを230°C、13.3Paの条件で10時間固相重合し、末端封止剤単位が4.0モル%、溶液粘度 $\eta_{inh}$ が1.06dl/g、融点が302°Cであるポリアミド5を得た。

[0095] 参考例6〔ポリアミド6〕

テレフタル酸4926.1g(29.7モル)、1,9-ノナンジアミン4113.9g(26.0モル)、2-メチル-1,8オクタンジアミン726.0g(4.59モル)、安息香酸224.0g(1.83モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物10g、および蒸留水2.5Lを、内容積40Lのオートクレーブへ加えた後、参考例1に記載した方法で重合し、末端封止剤単位が5.9モル%、溶液粘度 $\eta_{inh}$ が0.80dl/g、融点が306°Cであるポリアミド6を得た。

[0096] 参考例7〔ポリアミド7〕

テレフタル酸2358.1g(14.2モル)、アジピン酸3112.1g(21.3モル)、ヘキサメチレンジアミン4251.7g(36.6モル)、安息香酸268.1g(2.2モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物10g、および蒸留水2.5Lを、内容積40Lのオートクレーブへ加えた後、参考例1に記載した方法でポリアミドを重合し、末端封止剤単位が5.7モル%、溶液粘度 $\eta_{inh}$ が0.85dl/g、融点が290°Cであるポリアミド7を得た。

[0097] 参考例8〔ポリアミド8〕

シス：トランス比が70：30の1,4-シクロヘキサジカルボン酸2423.5g(14.1モル)、アジピン酸3085.4g(21.1モル)、ヘキサメチレンジアミン4215.3g(36.3モル)、安息香酸2

65. 8 g (2.2モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物10 g、および蒸留水2.5 Lを、内容積40 Lのオートクレーブへ加えた後、参考例1に記載した方法で重合し、末端封止剤単位が4.5モル%、溶液粘度 $\eta_{inh}$ が0.88 dl/g、融点が290°Cであるポリアミド8を得た。

[0098] [充填剤 (B)]

石原産業 (株) 製、「タイペークCR-90」(二酸化チタン: 平均粒径0.25  $\mu$ m、屈折率2.71)

[0099] [強化剤 (C)]

日東紡績 (株) 社製、「CS3J256」(ガラス繊維: GF)

キンセイマテック (株) 社製、「SH-1250」(ワラストナイト: WS)

[0100] [光安定剤 (D)]

クラリアントジャパン (株) 社製、「ナイロスタブS-EED」(2-エチル-2-エトキシオキザルアニリド)

[0101] [酸化マグネシウム (E)]

協和化学工業 (株) 社製、「MF-150」(酸化マグネシウム: 平均粒径0.71  $\mu$ m)

[0102] <実施例1~8および比較例1~4>

表2及び表3に示すポリアミドを減圧下、120°Cで24時間乾燥した後、表2及び表3に示す量の酸化チタン、光安定剤、酸化マグネシウムおよび離型剤とドライブレンドし、得られた混合物を2軸押出機(スクリュージ径: 32 mm、L/D=30、回転数150 rpm)のホッパーからフィードして、同時に、サイドフィーダーより表2及び表3に示す量の強化剤を添加して溶融混練し、ストランド状に押出した後、ペレタイザにより切断してペレット状のポリアミド組成物を得た。得られたポリアミド組成物を使用し、前記した方法に従って所定形状の試験片を作製し、各種物性を評価した。結果を表2及び表3に示す。

[0103]

[表2]

ポリアミド (A) の構造	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		実施例 7		実施例 8	
	ポリアミド 1	ポリアミド 1	ポリアミド 1	ポリアミド 1	ポリアミド 1	ポリアミド 1	ポリアミド 1	ポリアミド 1	ポリアミド 2	ポリアミド 2	ポリアミド 3	ポリアミド 3	ポリアミド 4	ポリアミド 4	ポリアミド 5	ポリアミド 5
ジアミン	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C10DA (100)	C10DA (100)	C11DA (100)	C11DA (100)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)
ジカルボン酸	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA (100)	CHDA/TA (80/20)	CHDA/TA (80/20)
CHDAのシス：トランス比	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	0:100	0:100	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30
末端封止剤由来の単位の量	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.5	4.5	4.5	4.5	4.6	4.6	4.0	4.0
ポリアミド (A)	72.6	52.6	62.6	52.6	62.6	52.6	62.6	52.6	57.6	57.6	57.6	57.6	57.6	57.6	57.6	57.6
酸化チタン (B)	9.9	29.9	19.9	29.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9
強化材 (C)	15.0 (GF)	15.0 (GF)	15.0 (GF)	15.0 (GF)	15.0 (GF)	15.0 (GF)	15.0 (GF)	15.0 (GF)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)
光安定剤 (D)	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	0.3	0.3
酸化マグネシウム (E)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
離型剤	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	0.3	0.3
ポリアミドのトランス異性体比率	76	76	76	76	76	76	76	76	78	78	75	75	75	75	77	77
反射率 (336時間後)	90	94	92	94	92	92	92	93	93	93	92	92	93	93	91	91
白色度	96	97	96	97	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
336時間後	94	96	95	96	95	95	95	96	96	96	96	96	96	96	94	94
荷重たわみ温度	287	288	288	288	288	288	288	274	274	274	277	277	244	244	261	261
°C																

GF : ガラス繊維

WS : フラストナイト

CHDA : 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸

C9DA : 1, 9-ノナンジアミン

MC8DA : 2-メチル-1, 8-オクタジジアミン

C10DA : 1, 10-デカンジアミン

C11DA : 1, 11-ウンデカンジアミン

[0104] [表3]

ポリアミド (A) の構造	比較例 1 ポリアミド 6		比較例 2 ポリアミド 6		比較例 3 ポリアミド 7		比較例 4 ポリアミド 8	
	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%
ジアミン	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (85/15)	C6DA (100)	C6DA (100)	C6DA (100)	C6DA (100)
ジカルボン酸	TA (100)	TA (100)	TA (100)	TA (100)	TA/AdA (40/60)	TA/AdA (40/60)	CHDA/AdA (40/60)	CHDA/AdA (40/60)
CHDAのシス：トランス比	—	—	—	—	—	—	70 : 30	—
末端封止剤由来の単位の量	5.9	5.9	5.9	5.9	5.7	5.7	4.5	4.5
ポリアミド (A)	62.6	57.6	57.6	57.6	57.6	57.6	57.6	57.6
酸化チタン (B)	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9
強化材 (C)	15.0 (GF)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)	20.0 (WS)
光安定剤 (D)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
酸化マグネシウム (E)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
離型剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ポリアミドのトランス異性体比率	—	—	—	—	—	—	—	78
反射率 (336時間後)	84	86	86	86	78	78	90	90
白色度	96	96	96	96	95	95	93	93
荷重たわみ温度	88	92	92	92	80	80	90	90
	275	260	260	260	240	240	252	252

GF : ガラス繊維  
 WS : フラストナイト  
 CHDA : 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸  
 AdA : アジピン酸  
 TA : テレフタル酸  
 C6DA : 1, 6-ヘキサジアミン  
 C9DA : 1, 9-ノナンジアミン  
 MC8DA : 2-メチル-1, 8-オクタジジアミン

[0105] <実施例 9 ~ 10 及び比較例 5 ~ 7 >

実施例 4 及び 7 と、比較例 2 ~ 4 のポリアミド組成物を用いた LED 用反

射板を用いて、実施例 9～10 及び比較例 5～7 の発光装置を以下のように作製した。

[0106] 〔実施例 9〕

発光装置は、図 1 に示す SMD タイプの発光装置 1 の構成とした。発光素子 10 には 460 nm に発光ピーク波長を持つ青色に発光するものを用いた。封止部材 40 はシリコン（信越化学株式会社製：商品名 KER2500）を用いた。リフレクタ 30 は、自社製 3228 サイズのリフレクタを使用した。

[0107] 実施例 9 のリフレクタ 30 は、実施例 4 に示すポリアミド組成物を使用した。封止部材には  $(Y, Ga)_3Al_5O_{12} : Ce$  で表せられる YAG 系蛍光体を含有させた。

[0108] 〔実施例 10〕

実施例 10 は、リフレクタ 30 の材料を実施例 7 に示すポリアミド組成物へ変更して、実施例 9 と同様に図 1 に示す SMD タイプの発光装置を作製した。

[0109] 〔比較例 5〕

比較例 5 は、リフレクタ 30 の材料を比較例 2 に示すポリアミド組成物へ変更して、実施例 9 と同様に図 1 に示す SMD タイプの発光装置を作製した。

[0110] 〔比較例 6〕

比較例 6 は、リフレクタ 30 の材料を比較例 3 に示すポリアミド組成物へ変更して、実施例 9 と同様に図 1 に示す SMD タイプの発光装置を作製した。

[0111] 〔比較例 7〕

比較例 7 は、リフレクタ 30 の材料を比較例 4 に示すポリアミド組成物へ変更して、実施例 9 と同様に図 1 に示す SMD タイプの発光装置を作製した。

[0112] 作製した実施例 9～10 及び比較例 5～7 の発光装置について、以下の方

法で光度保持率の評価を行なった。評価結果を表4に示す。

[0113] <光度保持率の測定方法>

実施例9～10及び比較例5～7の発光装置を、85℃、15mAで1000時間通電試験を行い、0時間の光度に対する1000時間後の光度を求めることによって光度保持率（1000時間の光度／0時間の光度）を測定した。なお、各実施例及び比較例ごとに150個の発光装置の光度を測定し、その平均値を各実施例及び比較例の光度とした。

[0114] [表4]

発光装置	実施例9	実施例10	比較例5	比較例6	比較例7
ポリアミド組成物	実施例4	実施例7	比較例2	比較例3	比較例4
光度保持率 (%)	98	98	90	83	94

[0115] 表4からも明らかなように、実施例4及び7のポリアミド組成物を用いたLED用反射板を備える発光装置（実施例9～10）では、優れた光度保持率を有することが確認できた。

### 産業上の利用可能性

[0116] 本発明のLED用反射板は、120℃、空气中でUVを含む光を336時間照射する過酷な条件においても、殆ど変色を起こさず、高い反射率を維持する耐熱性と耐光性を有しており、熱変形温度も260℃以上と非常に高い。本発明のLED用反射板は、特に、表面実装に対応したLED用の反射板として好適に使用できる。LED光源は従来の蛍光灯に比較して省電力・低環境負荷を特長としたものであるが、本発明は、該LED光源の発展に寄与する技術であり、産業上の利点は非常に大きい。

## 請求の範囲

- [請求項1] 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸単位を50~100モル%含むジカルボン酸単位と炭素数4~18の脂肪族ジアミン単位を50~100モル%含むジアミン単位とを有するポリアミド(A)を含有するポリアミド組成物を用いたLED用反射板。
- [請求項2] 前記ポリアミド組成物が、充填剤(B)をさらに含有する請求項1に記載のLED用反射板。
- [請求項3] 前記ポリアミド組成物が、前記充填剤(B)を3~50質量%含有する請求項2に記載のLED用反射板。
- [請求項4] 前記充填剤(B)が、酸化チタンである請求項2に記載のLED用反射板。
- [請求項5] 前記炭素数4~18の脂肪族ジアミン単位の55モル%以上が、直鎖状のジアミン単位である請求項1に記載のLED用反射板。
- [請求項6] 前記炭素数4~18の脂肪族ジアミン単位が、1, 9-ノナンジアミン単位および/または2-メチルー1, 8-オクタンジアミン単位である請求項1に記載のLED用反射板。
- [請求項7] 前記ポリアミド組成物が、強化材(C)をさらに含有する請求項1に記載のLED用反射板。
- [請求項8] 前記強化材(C)が、ガラス繊維および/またはワラストナイトである請求項7に記載のLED用反射板。
- [請求項9] 前記ポリアミド組成物が、光安定剤(D)をさらに含有する請求項1に記載のLED用反射板。
- [請求項10] 前記ポリアミド組成物が、酸化マグネシウムおよび/または水酸化マグネシウム(E)をさらに含有する請求項1に記載のLED用反射板。
- [請求項11] 120℃、空気中で295nm~780nmの光を透過させるフィルターを通したメタルハライドランプの光を300~400nmの波長における照度が10mW/cm<sup>2</sup>となる位置で336時間照射した

後の波長460nmの光の反射率が、90%以上である請求項1に記載のLED用反射板。

[請求項12] 前記ポリアミド(A)が、前記炭素数4～18の脂肪族ジアミン単位に対し、3～10モル%の末端封止剤由来の単位を有する請求項1に記載のLED用反射板。

[請求項13] 荷重1.82MPaでの荷重たわみ温度が、260℃以上である請求項1に記載のLED用反射板。

[請求項14] 請求項1に記載のLED用反射板を備える発光装置。

[図1]

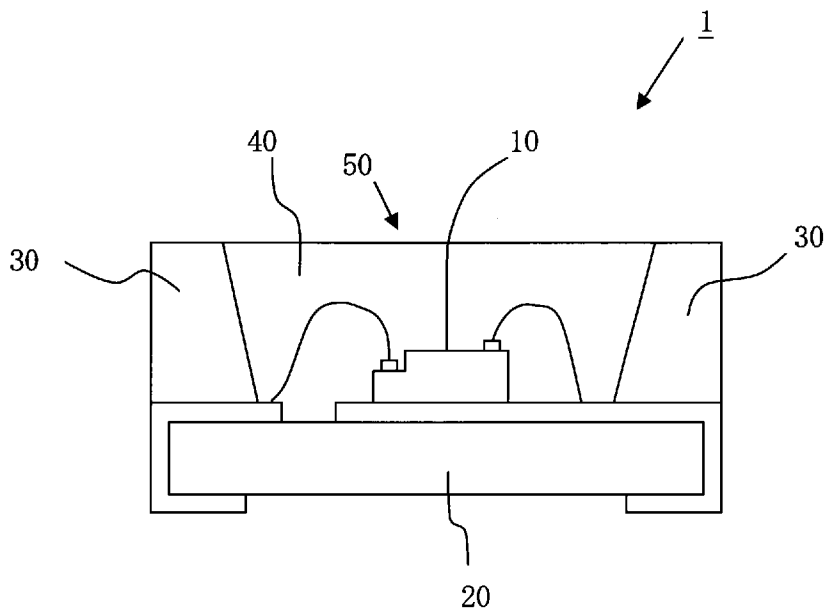


FIG.1

[図2]

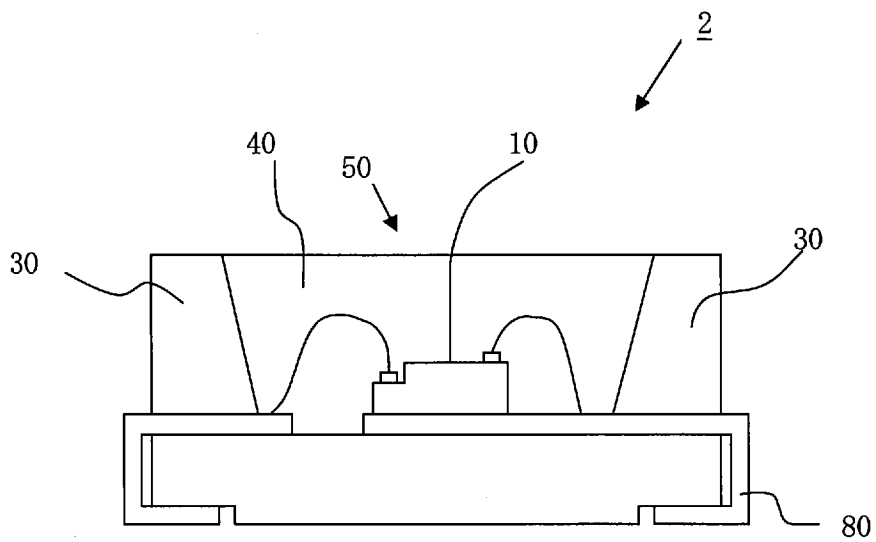


FIG.2

[図3]

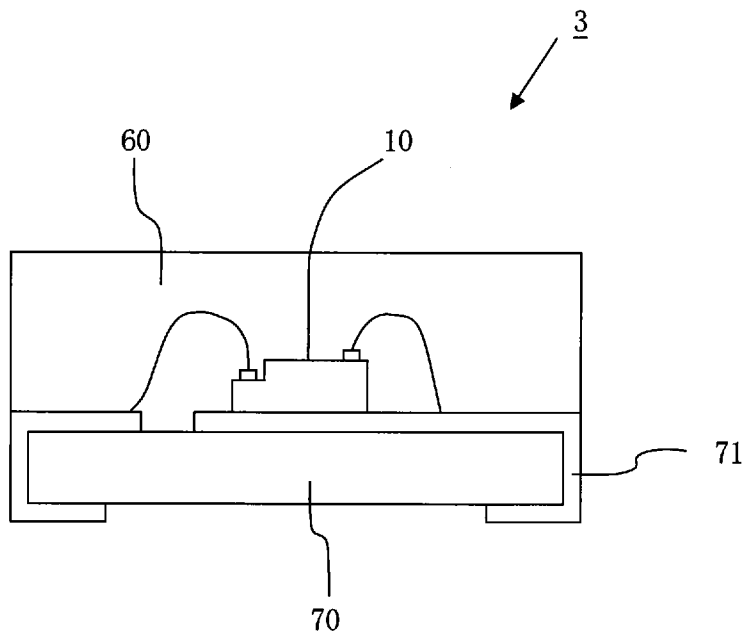


FIG.3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005413

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/06(2006.01)i, C08G69/02(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K3/40(2006.01)i, G02B5/08(2006.01)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, C08G69/02, C08K3/22, C08K3/34, C08K3/40, G02B5/08

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X Y	WO 2008/149862 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), entire text & US 2010/0173139 A & EP 2154203 A1 & CN 101679744 A	1-14 1-14
Y	JP 2006-257314 A (Kuraray Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims; paragraphs [0001], [0005] (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-75994 A (Kuraray Co., Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), claims; paragraphs [0002], [0004] & US 2004/0034152 A1 & EP 1375578 A1 & CN 1477153 A	1-14

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  
19 October, 2010 (19.10.10)

Date of mailing of the international search report  
02 November, 2010 (02.11.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/005413

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 2006-2113 A (Kuraray Co., Ltd.), 05 January 2006 (05.01.2006), claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L77/06(2006.01)i, C08G69/02(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K3/40(2006.01)i, G02B5/08(2006.01)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 (IPC))

Int.Cl. C08L77/06, C08G69/02, C08K3/22, C08K3/34, C08K3/40, G02B5/08

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
X	WO 2008/149862 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008.12.11, 全文	1-14
Y	& US 2010/0173139 A & EP 2154203 A1 & CN 101679744 A	1-14
Y	JP 2006-257314 A (株式会社クラレ) 2006.09.28, 特許請求の範囲、 [0001][0005] (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2004-75994 A (株式会社クラレ) 2004.03.11, 特許請求の範囲、 [0002][0004] & US 2004/0034152 A1 & EP 1375578 A1 & CN 1477153 A	1-14

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、一般的な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

19.10.2010

国際調査報告の発送日

02.11.2010

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 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)	4 J	9 2 7 9
渡辺 陽子		
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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 2006-2113 A (株式会社クラレ) 2006.01.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14