

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：096107749

C08L 67/00 (2006.C1)

※ 申請日期：96 年 3 月 6 日

※IPC 分類：

C08K 3/12 (2006.C1)

G02B 7/02 (2006.C1)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 33/00 (2006.C1)

全芳香族熱致電晶聚酯樹脂組成物、其射出成形物及使用該成形物
之光學裝置

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

新日本石油股份有限公司/Nippon Oil Corporation

代表人：(中文/英文) 田口 智/Satoshi TAGUCHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區新橋一丁目 3 番 12 號/

3-12, Nishoshimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文) 日本國/JP

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中文/英文) 室內 聰士/Satoshi MUROUCHI

國 籍：(中文/英文) 日本國/JP

2. 姓 名：(中文/英文) 中山 敏雄/Toshio NAKAYAMA

國 籍：(中文/英文) 日本國/JP

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 JP；2006/03/24；2006-083306

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

將白色顏料和全芳香族熱致液晶聚酯溶融混練而得到樹脂組成物之際,可以保持全芳香族熱致液晶聚酯的優越耐熱性、成形性並且達成良好的白色光反射率。亦即將 97～85 質量百分比的以包含焙燒工程之製法而得到的白色顏料,以 3～15 質量百分比的氧化鋁(兩者總共 100 質量百分比)表面處理而成的白色顏料粒子。將含有 35～100 質量部的白色顏料粒子和 100 質量部的全芳香族熱致液晶聚酯進行溶融混練工程的工程而得到樹脂組成物。

六、英文發明摘要：

無

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【技術領域】

本發明是關於優良的特定波長光反射率之全芳香族熱致液晶聚酯樹脂組成物、其射出成形體及使用該成形體的光學裝置。尤其是關於該光學裝置是使用白色發光二極體（以下稱為「LED」）者。

【背景技術】

使用LED的照明裝置或是表示裝置等光學裝置在廣泛的領域中被使用著，這些的LED零件是以導電性接著劑、焊錫等實裝在基板上的電路圖案，用wire bonding進行必要的接線，為了提升LED的光利用率，在LED零件的周圍設置reflector「反射框」，位置在反射框內的LED零件被封止於透光性樹脂中使用。白色LED是各種眾所週知的，例如一般而言組合綠（G）、藍（B）、紅（R）等複數的LED而得到白色的LED，也有在封止樹脂中配合螢光物質而利用波長變換作用的。利用波長變換的情形也可以使用紫外線發光LED做為光源。就反射框而言，有使用填充金屬氧化物構成的白色顏料粒子等樹脂組成物的成形品。

含有樹脂組成物的反射框被要求在將LED零件實裝於基板時，焊錫等的加熱工程、封止樹脂在熱硬化時的發熱、將LED裝置結合在其他零件時的加熱，和在使用LED裝置的環境加熱等耐熱性以及維持包含其後使用期間中的高反射率。另外在白色LED特別在500nm以下的範圍，要求維持良好的反射率。由此點優越耐熱性的熱致液晶聚酯，

特別是融點超過 320°C 的全芳香族熱致液晶聚酯和白色顏料構成的樹脂組成物被使用做為 LED 反射框。(例如參照專利文獻 1~3。)

專利文獻 1：特公平 6-38520 號公報

專利文獻 2：特開 2004-256673 號公報

專利文獻 3：特開 2005-232210 號公報

【發明之詳細說明】

然而這些全芳香族熱致液晶聚酯構成的 LED 反射框與以往被使用的聚酰胺系樹脂組成物構成者比較，就白色光的反射率指標而言，有 480nm 波的反射率不足之問題。

就添加在全芳香族熱致液晶聚酯的白色顏料而言，眾所周知的使用金屬氧化物構成的白色顏料粒子，其具有在高加工溫度的耐熱性，且高隱蔽力。添加這些顏料，一般是在熔融混練時添加使用。

構成白色顏料粒子的金屬氧化物因為是酸性化合物，在熔融混練工程，使得酸性化合物共存於熔融狀態的全芳香族熱致液晶聚酯，且繼續藉由加以大的剪斷力，全芳香族熱致液晶聚酯分解而分子量低，產生低分子量成分的生成等。此現象在將得到的樹脂組成物射出成形時的可塑化工程也同樣產生。此外這樣的現象被預測在高溫時更顯著，所以認為全芳香族熱致液晶聚酯的融點愈高影響愈大。

在製造白色顏料和全芳香族熱致液晶聚酯的樹脂組成物時，射出成形品的表面反射率，特別是做為白色 LED 裝置的反射框零件使用時的反射率對熔融混練工程之相關影

響，並沒有充分的說明以及對策。

因此本發明的課題是關於經由熔融混練工程從白色顏料粒子和全芳香族熱致液晶聚酯所得到的樹脂組成物，達成全芳香族熱致液晶聚酯的優良耐熱性、保持成形性和良好的白色光反射率。

本發明的第 1 是關於將 97~85 質量百分比的以包含燒成工程之製法而得到的白色顏料，以 3~15 質量百分比的氧化鋁（兩者總共 100 質量百分比）表面處理而成的白色顏料粒子。將含有 35~100 質量部的白色顏料粒子和 100 質量部的全芳香族熱致液晶聚酯經由熔融混練工程而得到樹脂組成物。

本發明的第 2 是關於在本發明的第 1 之樹脂組成物的特徵是前述白色顏料乃利用硫酸法而得到二氧化鈦（ TiO_2 ）。

另外本發明的第 3 是關於成形體具有從本發明的第 1 或是第 2 的樹脂組成物，於射出成形後在成形表面得到 80% 以上的 480nm 波的反射率。

另外本發明的第 4 是關於本發明的第 3 的成形體乃是做為發光裝置零件及/或反射框使用的光學裝置。

再者本發明的第 5 是關於本發明的第 4 的光學裝置，其特徵為使用白色 LED 的發光裝置。

【發明的效果】

如果使用本發明的樹脂組成物，經由通常的熔融混練工程，可以得到全芳香族熱致液晶聚酯的優良耐熱性、不

會損害成形性，給予成形品優良的白色光反射率之樹脂組成物。亦即可以得到將該樹脂組成物的射出成形品的表面做為反射面之反射框，特別是適合白色 LED 的反射框，提供具有優良性能的發光裝置。

【實施發明之最佳形態】

（全芳香族熱致液晶聚酯）

關於本發明的全芳香族熱致液晶聚酯雖然沒有特別的限制，但是在做為 LED 反射框使用時，因為要求耐焊錫和耐熱性，所以最好融點在 320°C 以上。

要得到融點在 320°C 以上的全芳香族熱致液晶聚酯，就原料單體而言，使用 40 摩爾百分比的對羥基苯甲酸即可。其他也可以適宜的組合如眾所週知的其他芳香族羥基羧酸、芳香族二羧、芳香族二羥化合物後使用。例如僅從對羥基苯甲酸和 2-羥基-6-萘酸等等的芳香族羥基羧酸可以得到聚酯，另外就合乎理想的而言，可以舉例由這些和對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等等的芳香族二羧酸、及/或對苯二酚、間苯二酚、4,4'-二羥二苯、2,6-二羥基萘等等芳香族二羥化合物可以得到液晶性聚酯等等。

特別理想的是將 80~100 摩爾百分比（但是（I）和（II）合計須在 60 摩爾百分比以上。）的對羥基苯甲酸（I）、對苯二甲酸（II）、4,4'-二羥二苯（III）（包含這些的誘導體）以及將 0~20 摩爾百分比和（I）（II）（III）的任一個可能縮合聚合反應的其他芳香族化合物進行縮合聚合而得到全芳香族熱致液晶聚酯。

在製造全芳香族熱致液晶聚酯時，為了縮短熔融縮合聚合時間以降低工程中熱履歷的影響，最好是預先將上述單體的氫氧根離子乙醯化之後，在進行熔融縮合聚合。另外為了簡略化工程，最好供給醋酸酐給反應槽中的單體以進行乙醯化。理想的是乙醯化工程和熔融縮合聚合工程都使用同一個反應槽。亦即是最好在反應槽中利用原料單體和醋酸酐進行乙醯化反應，等反應終了後，將溫度上升然後進行縮合聚合反應。

伴隨著被乙醯化的單體之脫醋酸反應，進行熔融縮合聚合反應。最好使用具備有供給單體的裝置、醋酸排出裝置、熔融聚酯取出裝置以及攪拌裝置的反應槽，可以從眾所週知之中適宜地選擇這樣的反應槽（縮合聚合裝置）。理想的聚合溫度是 $150^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ ，乙醯化反應終了後，升溫到聚合開始溫度，然後開始縮合聚合，在 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分}\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的範圍提升溫度，最理想的最終溫度是上升到 $280\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。至於縮合聚合反應的觸媒，可以使用 Ge, Sn, Ti, Sb, Co, Mn, Mg 等化合物。藉由進行縮合聚合，生成縮合聚合體的熔融溫度會上升，相對的縮合聚合溫度也會上升。

在熔融縮合聚合的流動點在 200°C 以上，最好是達到 $220^{\circ}\text{C}\sim 330^{\circ}\text{C}$ ，將低聚合度的全芳香族熱致液晶聚酯在熔融狀態從聚合槽取出，供給 Steel Belt 和 Drum cooler 等等冷卻機，冷卻後固化。

接著將固化後的低聚合度的全芳香族熱致液晶聚酯粉碎到適合後續的固相縮合聚合的大小，粉碎方法並沒有特

別的限定，例如可以舉 Hosokawamikuron 公司製造的 Feathermill、Bigtomill、Koplex、Paruberazar、Kontoraplex、Scrollmill、ACM Paruberazar 等等衝擊式粉碎機、Matsubo 公司製造的 Rollguranurater 等等架碎式粉碎機。特別理想的是 Hosokawamikuron 公司製造的 Feathermill。在本發明的粉碎物的粒徑並無特別限定，但是最好可以用工業篩選機（目數/英吋）通過 4 網目（mesh）而不通過 2000 網目的範圍，較好的是 5 網目~2000 網目(0.01~4mm)，最好的是 9 網目~1450 網目(0.02~2mm)。

接著在粉碎工程將所得到的粉碎物供給固相縮合聚合工程，進行固相縮合聚合。在固相縮合聚合工程使用的裝置，運轉條件並沒有特別的限定，可以使用眾所週知的裝置以及方法。為了做為 LED 反射框使用，最好是得到融點 320°C 以上者然後再進行固相縮合聚合反應。

就白色顏料粒子而言，使用將 97~85 質量百分比的白色顏料，以 3~15 質量百分比的氧化鋁（兩者總共 100 質量百分比）表面處理而成者。此外在本發明中的白色顏料是除去氧化鋁者，白色顏料在和全芳香族熱致液晶聚酯的溶融混練工程以及射出成形溫度還有焊錫實裝工程等具有相對的耐熱性，然而沒有特別的限定。就以包含焙燒工程之製法而得到的白色顏料而言，可以使用二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鋅 (ZnO)、碳酸鉛 ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) 等。理想的是耐熱性良好的金屬氧化物系白色顏料。其中使用隱蔽力大、平均粒子徑在 0.1~0.5 μm 範圍的 rtyl 型氧化鈦則

是更理想。依據色相的偏好也可以使用氧化鋅。

金屬氧化物系白色顏料之中，以包含焙燒工程之硫酸法所製造的二氧化鈦是特別的理想。本發明者們認為利用焙燒工程可以除去對配合全芳香族熱致液晶聚酯樹脂，經溶融混練而得到的組成物之成形品的白色光反射率產生不好影響的成分。

藉由氧化鋁將白色顏料表面處理的方法可以利用眾所周知的方法，例如記載於特開平 5-286721 號的方法或是記載於該專利文獻中的任一個傳統的方法也可以。該專利文獻主要是關於二氧化鈦的表面處理，但是同樣的可以在其他的白色顏料進行表面處理。用氧化鋁表面處理過的白色顏料也可以自市場取得，例如可以舉堺化學股份有限公司製的「SR-1」(rtyl 型二氧化鈦、平均平均粒徑 0.25 μ m、表面處理劑 Al_2O_3 、處理量 5%)。

關於用氧化鋁 (Al_3O_2) (含水合物) 將白色顏料表面處理後的白色顏料粒子和全芳香族熱致液晶聚酯藉由溶融混練而得到的效果，本發明者們認為與氧化鋁具有的兩性 (酸性及鹽基性) 以及做為吸著劑的功能者。

亦即吸著聚合物中的不純物的功能以及被覆金屬氧化物系白色顏料的表面，做為酸性化合物的金屬氧化物具有促進全芳香族熱致液晶聚酯的加水分解等等影響之緩和功能。

特別是前者功能中也應該注目的是將乙醯誘導體做為單體進行縮合聚合時，吸著聚合物中殘存的醋酸系化合物

的功能。因此，包含使用單體的乙醯化誘導體，實施溶融縮合聚合的工程時，另外單體的乙醯化和使用該結果所得到的乙醯化誘導體的溶融縮合聚合在同一反應槽進行的情形等，系內殘存醋酸系化合物的可能性為高的情形，更能發揮該效果。

氧化鋁在 3 質量百分比以下時，被覆白色顏料的表面的效果以及吸著聚合物中的不純物的效果無法充分發揮。超過 15 質量百分比時，會因白色顏料粒子的凝集等，產生處理的問題。因而就白色顏料粒子而言，使用將 97~85 質量百分比的白色顏料，以 3~15 質量百分比的氧化鋁（兩者總共 100 質量百分比）表面處理而成者。氧化鋁的最理想範圍是 5~10 質量百分比。

將全芳香族熱致液晶聚酯和以氧化鋁表面處理而成的白色顏料組成的白色顏料粒子實施溶融混練的方法以及裝置可以適宜地使用眾所週知的溶融混練者。可能使用的是單軸混練機、2 軸混練機、Banbalimikiser、加壓式 nider 等等，特別理想的是將白色顏料粒子的分散來自適宜的點之 2 軸混練機。

相對於 100 質量部的全芳香族熱致液晶聚酯，白色顏料粒子的添加量在 35 質量部~100 質量部的範圍。不滿 35 質量部無法得到充分的白色度，超過 100 重量部則成形性明顯地降低且不易得到 80% 以上的白色光反射率之成形表面。

在無損本發明的效果之範圍，可以添加眾所週知的無

機填充材、有機填充材在本發明的樹脂組成物。這些可以單獨使用也可以使用 2 種以上。

實施例

(熱致液晶聚酯的製造：熔融縮合聚合)

在具有雙螺旋型攪拌翼，內容積是 1.7m³ 的 SUS316L (不鏽鋼) 製的反應槽，裝料有 298.3kg (2.16 仟莫耳) 對羥基苯甲酸 (上野製藥股份有限公司製)、134.1kg (0.72 仟莫耳) 4,4'-二羥二苯 (本州化學工業股份有限公司製)、89.7kg (0.54 仟莫耳) 對苯二甲酸 (三井化學股份有限公司製)、29.9kg (0.18 仟莫耳) 間苯二甲酸 (Edge international 公司製)、0.11kg 做為觸媒的醋酸鎂、0.04kg 的醋酸鉀 (kisida 化學股份有限公司製)。然後進行 2 次聚合槽的減壓—注入氮氣，取代氮氣之後，添加 377.7kg (3.7 仟莫耳) 的醋酸酐，攪拌翼的回轉數定在 45rpm，150°C 為止升溫 1.5 小時，在回流狀態進行 2 小時的乙醯化反應。乙醯化終了後，在醋酸餾出狀態，以 0.5°C/分升溫直到 310°C 為止，邊除去產生的醋酸，邊進行 5 小時 20 分鐘的聚合反應。

接著密閉反應槽系，利用氮氣加壓該系內到 14.7N/cm² (1.5kgf/cm²)，將反應槽內的熔融縮合聚合反應生成物—低聚合度全芳香族熱致液晶聚酯約 480kg 從反應槽底部的取出口取出，供給後述的冷卻固化裝置。此時熔融縮合聚合反應生成物的溫度是 310°C。

(冷卻固化工程)

就冷卻固化裝置而言，依照特開 2002-179979，使用具

有一對直徑 630mm 的冷卻滾軸，滾軸間距離 2mm，距離 1800mm 的一對堰堤之裝置。從縮合聚合反應槽中取出流動狀態的熔融縮合聚合反應生成物慢慢地供給到將該一對的冷卻滾軸以 18rpm 的回轉數對向迴轉，利用該一對冷卻滾軸和該一對堰堤所形成的凹部，保持該凹部內，調整該一對的冷卻滾軸內的冷卻水之流量，調整滾軸表面溫度，在剛通過滾軸間之後，冷卻固化後的低聚合度全芳香族熱致液晶聚酯之表面溫度是 220°C。將所得到的厚度 2mm 的薄片狀之固化物藉由解碎機（日空工業股份有限公司製）解碎成大約 50mm 的角。

（粉碎工程以及固相縮合聚合）

利用 Hosokawamikiron 股份有限公司製的 Feathermill 將此解碎物粉碎而得到固相縮合聚合用的原料。粉碎物是通過網孔 1mm 的網目者，將該粉碎物收納到轉窯，氫氣流通下，從室溫升溫 3 小時直到 170°C 後，再花 5 小時升溫到 280°C，另外再花 3 小時升溫到 300°C，然後進行固相縮合聚合，可以得到約 480kg 的全芳香族熱致液晶聚酯。

（白色顏料粒子以及其他填充材）

白色顏料粒子 1

堺化學股份有限公司製：商品名「SR-1」：以氧化鋁將藉由包含焙燒工程的硫酸法所得到的 rtyl 型二氧化鈦表面處理後者。平均粒子徑 0.25um，二氧化鈦和氧化鋁的質量百分比構成=95:5。

白色顏料粒子 2：

石原產業股份有限公司製：商品名「CR-60」：以氧化鋁將藉由不含焙燒工程的氯氣法所得到的 rtyl 型二氧化鈦表面處理後者。平均粒子徑 0.21 μ m，二氧化鈦和氧化鋁的質量百分比構成=95:5。

白色顏料粒子 3：

堺化學股份有限公司製：商品名「R-310」：藉由包含焙燒工程的硫酸法所得到的 rtyl 型二氧化鈦，不做表面處理。平均粒子徑 0.20 μ m。

玻璃纖維：

旭光纖—玻璃股份有限公司製「PX-1」（平均長度 3mm，平均系 10u）

（樹脂組成物的製造）

表 1 所示將白色顏料粒子 1~3、玻璃纖維各各個別地混合在量的全芳香族熱致液晶聚酯，藉由 2 軸押出機（池貝鐵鋼股份有限公司製）在汽缸的最高溫度 430℃ 溶融混練而可得到顆粒狀物。

（射出成形品的製造）

使用射出成形機（住友重機械工業股份有限公司製 SG-25）將得到的顆粒狀物，在汽缸溫度 420℃，射出速度 100mm/sec，模具溫度 80℃，得到 30mm(寬)X60mm（長）X(3.0mm/0.5mm)的 2 段厚度(各厚度部分的長度各 30mm)的射出成形品，做為白色光反射率的試驗片。

（測量白色光反射率）

關於各試驗片的表面，使用自記分光光度計（U-3500:

日立製造所股份有限公司製)，針對 480nm 的光進行擴散
反射率的測量。此外反射率是將硫酸鋇的標準白板的擴散
反射率設為 100%時的相對值。結果如表 1 所示。

[表 1]

	組成 (質量部)					反射率 (%)	
	液晶 聚酯	白色 顏料 粒子 1	白色 顏料 粒子 2	白色 顏料 粒子 3	玻璃 纖維	試驗 片厚 3.0mm	試驗 片厚 0.5mm
實施例 1	100	75			15	84	83
實施例 2	100	90			0	86	82
實施例 3	100	75			5	85	82
實施例 4	100	50	25		15	84	81
實施例 5	100	50			15	82	80
比較例 1	100		75		15	73	70
比較例 2	100			75	15	75	72

實施例 1~5 以及比較例 1~2 的樹脂組成物，哪一個都
具有優良的射出成形性。實施例 1~3 和比較例 1~2 都是含

有二氧化鈦其差異在於前者是白色顏料粒子 1 (滿足本發明的要件), 後者是白色顏料粒子 2 或是白色顏料粒子 3 (未滿足本發明的要件), 比較前者和後者, 可以知道反射率的值在試驗片的厚度 3.0mm、0.5mm 的任一個條件下都有高的值。

實施例 4 是含有比較例 1 的白色顏料粒子 2 (未滿足本發明的要件), 將其中的 75 質量部代換成 50 質量部的白色顏料粒子 1 (滿足本發明的要件), 相對於比較例 1, 可以知道反射率的值在試驗片的厚度 3.0mm、0.5mm 的任一個條件下都有高的值。

實施例 1~4 是滿足本發明的要件範圍之組成物, 可以知道反射率的值在試驗片的厚度 3.0mm、0.5mm 的任一個條件下全部都有高的值。

【產業上的利用可能性】

本發明的液晶聚酯樹脂組成物是具有優越耐熱性、加上具有射出成形性和優越反射率者。是要求高反射率的發光裝置零件及/或反射框等等的零件, 特別是可以使用做為使用白色 LED 的發光裝置的情形之零件。

【圖式簡單說明】 無

【主要元件符號說明】 無

102/14

十、申請專利範圍：

1. 一種樹脂組成物，其係將 97~85 質量百分比的以包含焙燒工程之硫酸法而得到的二氧化鈦和以 3~15 質量百分比的氧化鋁（兩者總共 100 質量百分比）表面處理而成的二氧化鈦粒子，並將其中含有 35~100 質量部的該二氧化鈦粒子和 100 質量部的全芳香族熱致液晶聚酯以溶融混練工程的製法而製得。
2. 一種成形體，其係利用如申請專利範圍第 1 項的樹脂組成物，於射出成形後在成形表面得到 80% 以上的 480nm 波的反射率。
3. 一種光學裝置，其係利用如申請專利範圍第 2 項的成形體而做為發光裝置零件及/或反射框。
4. 如申請專利範圍第 3 項記載的光學裝置，其特徵為使用白色 LED 的發光裝置。

十一、圖式：無