



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104066790 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201280065647. 1

(22) 申请日 2012. 12. 26

(30) 优先权数据

10-2011-0144409 2011. 12. 28 KR

10-2011-0144429 2011. 12. 28 KR

10-2012-0152533 2012. 12. 24 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/011485 2012. 12. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/100578 KO 2013. 07. 04

(71) 申请人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尙北道

(72) 发明人 金必镐 沈仁植 林钟喆 宋仙缙

李相和

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

代理人 余刚 张英

(51) Int. Cl.

*C08L 67/03* (2006. 01)

*C08L 23/00* (2006. 01)

*C08G 63/183* (2006. 01)

*C08K 9/00* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

具有良好的耐黄变性和耐冲击性的聚酯树脂  
组合物

(57) 摘要

本发明的聚酯树脂组合物的特征在于包含：  
(A) 100 重量份的具有由源自芳香族二羧酸和脂  
环族二醇的结构形成的主链的高耐热性聚酯树  
脂，其中，高耐热性聚酯树脂的熔点是 200℃或更  
高；(B) 0. 1 至 80 重量份的白色颜料；以及 (C) 1 至  
40 重量份的聚烯烃共聚物。本发明的树脂组合物  
进一步包含 1 至 40 重量份的具有包括源自芳香族  
二羧酸和脂肪族二醇的结构的主链的高硬度聚酯  
树脂。由聚酯树脂组合物和制备的聚酯树脂组  
合物获得的模制泡沫具有良好的柔性、耐热性以及  
耐黄变性并且由于具有改善的冲击强度而能够用  
于 LED 反射板。

1. 一种聚酯树脂组合物, 包含:

(A) 100 重量份的其中主链源自芳香族二羧酸和脂环族二醇并且具有 200°C 或更高的熔点的高耐热性聚酯树脂;

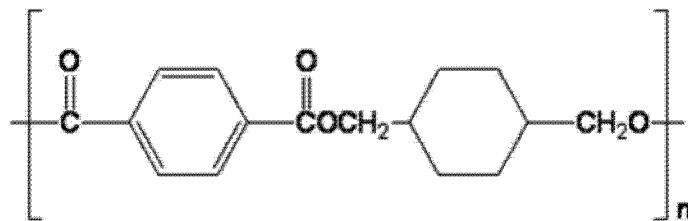
(B) 0.1 至 80 重量份的白色颜料; 以及

(C) 1 至 40 重量份的聚烯烃共聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其中, 基于 100 重量份的所述高耐热性聚酯树脂 (A), 所述聚酯树脂组合物进一步包含 (D) 1 至 40 重量份的其中主链源自芳香族二羧酸和脂肪族二醇的高硬度聚酯树脂。

3. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其中, 所述高耐热性聚酯树脂 (A) 是具有由化学式 1 表示的重复单元的聚对苯二甲酸环己烷二亚甲酯 (PCT) 类树脂:

[化学式 1]



其中,  $n$  是从 50 至 500 的整数。

4. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其中, 所述高耐热性聚酯树脂 (A) 包含含有 15 至 100mol% 的 1,4-环己烷二甲醇和 0 至 85mol% 的乙二醇的二醇组分。

5. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其中, 所述高耐热性聚酯树脂 (A) 包含进一步含有一种或多种  $C_6-C_{21}$  芳香族二醇、或  $C_3-C_8$  脂肪族二醇的二醇组分。

6. 根据权利要求 5 所述的聚酯树脂组合物, 所述  $C_6-C_{21}$  芳香族二醇或所述  $C_3-C_8$  脂肪族二醇包括丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、3-甲基戊烷-2,4-二醇、2-甲基戊烷-1,4-二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇、1,4-环丁烷二甲醇、2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷、2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷、或它们的组合。

7. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其中, 所述白色颜料 (B) 包括氧化钛、氧化锌、硫化锌、铅白、硫酸锌、硫酸钡、碳酸钙、氧化铝、或它们的组合。

8. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其中, 所述白色颜料 (B) 是具有 0.05 至 2.0  $\mu\text{m}$  的平均粒径的二氧化钛。

9. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其中, 所述聚烯烃共聚物 (C) 包括以按重量计 70% 至 95% 的量的聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物或它们的组合作为主链。

10. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物, 其中, 所述聚烯烃共聚物 (C) 包括以按重量计 5% 至 30% 的量的含有与所述高耐热性聚酯树脂 (A) 具有相容性的官能团的化合物作为接枝共聚支链。

11. 根据权利要求 10 所述的聚酯树脂组合物, 其中, 与所述高耐热性聚酯树脂 (A) 具有相容性的所述官能团包括丙烯酸酯基团如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯; 改性的酯基团; 芳化基团; 丙烯腈基团或它们的组合。

12. 根据权利要求 2 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述高硬度聚酯树脂 (D) 包括聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 类树脂或聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 类树脂。

13. 根据权利要求 12 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 类树脂是聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT);聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 与聚四亚甲基二醇 (PTMG)、聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG)、脂肪族聚酯或脂肪族聚酰胺的共聚物;或它们的组合。

14. 根据权利要求 12 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 类树脂是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET);聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 与聚四亚甲基二醇 (PTMG)、聚丙二醇 (PPG)、脂肪族聚酯或脂肪族聚酰胺的共聚物;或它们的组合。

15. 根据权利要求 12 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 类树脂是对苯二甲酸与包括以大于 50mol% 的量的乙二醇和以小于 50mol% 的量的 1,4-环己烷二甲醇的二醇组分共聚的二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯 (PETG),其中,所述聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 类树脂与所述高耐热性聚酯树脂 (A) 不相同。

16. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物,其中,基于 100 重量份的所述高耐热性聚酯树脂 (A),所述聚酯树脂组合物进一步包含 80 重量份或更少的填料 (E)。

17. 根据权利要求 16 所述的聚酯树脂组合物,所述填料 (E) 包括碳纤维、玻璃纤维、硼纤维、玻璃珠、玻璃片、炭黑、硅藻土、粘土、高岭土、滑石、云母、碳酸钙、硅灰石、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、氧化锌晶须、钙晶须、或它们的组合。

18. 根据权利要求 17 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述玻璃纤维具有 0.1 至 20mm 的平均长度、和 10 至 2,000 的长径比。

19. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述聚酯树脂组合物进一步包含荧光增白剂、滑润剂、脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、增强材料、无机添加剂、着色剂如染料或颜料、或它们的组合。

20. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述聚酯树脂组合物具有在 440nm 波长光下测定的 90% 或更大的初始反射率、在 85°C 的温度和 85% 的相对湿度下在通过具有 440nm 波长的 LED 光源照射试样 144 小时之后测定的小于 10% 的反射率下降、以及在 85°C 的温度和 85% 的相对湿度下在通过具有 440nm 波长的 LED 光源照射试样 144 小时之后测定的小于 5 的黄度指数变化 ( $\Delta YI$ )。

21. 根据权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物,其中,所述聚酯树脂组合物具有根据 ASTM D256 在 1/8" 厚度下测定的 18kgf·cm/cm 或更高的悬臂梁式冲击强度。

22. 一种由根据权利要求 1 至 21 中任一项所述的聚酯树脂组合物制备的模制品。

23. 根据权利要求 22 所述的制品,其中,所述模制品是用于 LED 的反射器。

## 具有良好的耐黄变性和耐冲击性的聚酯树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯树脂组合物。更具体地,本发明涉及可以具有优异的耐黄变性(yellowing resistance)和耐冲击性而没有劣化聚酯树脂的反射率和耐热性的聚酯树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 近来,聚酯树脂已经用作用于 LED(发光二极管)设备的材料。聚酯已经用于要求优异的能量效率和能量寿命的 LED 部件如反射器(reflector)、反射杯、扰频器和 LED 壳体中。用于 LED 部件中的聚酯是通过玻璃纤维增强并且在聚酯的主链中包含苯环的高耐热性改性聚酯树脂。

[0003] 迄今,表现出高耐热性的液晶聚合物(LCP)已经用作 LED 部件的反射器。然而,通过长时期使用 LCP 产生劣化和不均匀性。

[0004] 由于解决 LCP 的问题,使用具有高耐热性的改性聚酯树脂代替 LCP。具有高耐热性的改性聚酯树脂应当表现出在发光二极管制备过程中的高耐热性、优异的反射率以及初始高白度指数。同时,用于 LED 中的改性聚酯树脂应当表现出由黄变导致的最小的白度的劣化。同样,用于 LED 中的改性聚酯树脂应当表现出阻断电流流动的能力。

[0005] LED 通常包括发光的半导体、导线、作为壳体的反射器、以及密封半导体的透明密封产品。在这些之中,可以通过各种材料如陶瓷或耐热性塑料制造反射器。然而,陶瓷的生产率可能存在问题,并且耐热性塑料可以具有由注射模制工艺过程中的颜色变化导致的降低的光反射率。本发明涉及可以代替用于 LED 反射器中的陶瓷或耐热性塑料的具有高耐热性的新型改性聚酯树脂。

### 发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本发明提供了能够具有优异耐黄变性的聚酯树脂组合物。

[0008] 本发明还提供了能够具有良好的耐冲击性的聚酯树脂组合物。

[0009] 本发明进一步提供了能够具有优异的耐黄变性和耐冲击性而没有劣化反射率和耐热性的聚酯树脂组合物。

[0010] 通过如以下描述的本发明将实现这些和其他目的。

[0011] 技术方案

[0012] 本发明的聚酯树脂组合物包含 (A) 100 重量份的其中主链源自芳香族二羧酸和脂环族二醇并且具有 200°C 或更高的熔点的高耐热性聚酯树脂 ;(B) 0.1 重量份至 80 重量份的白色颜料 ;以及 (C) 1 重量份至 40 重量份的聚烯烃共聚物。

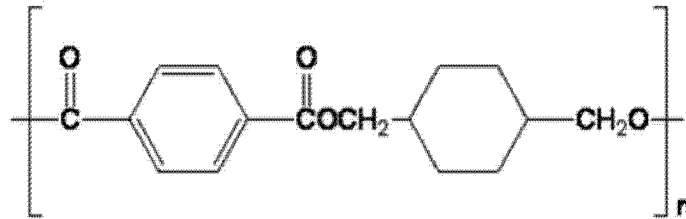
[0013] 在本发明的示范性实施方式中,本发明的聚酯树脂组合物包含 (A) 100 重量份的其中主链源自芳香族二羧酸和脂环族二醇并且具有 200°C 或更高的熔点的高耐热性聚酯树脂 ;(B) 0.1 重量份至 80 重量份的白色颜料 ;(C) 1 重量份至 40 重量份的聚烯烃共聚物 ;以及

(D) 1 重量份至 40 重量份的其中主链源自芳香族二羧酸和脂肪族二醇的高硬度聚酯树脂。

[0014] 本发明的高耐热性聚酯树脂 (A) 可以是具有由化学式 1 表示的重复单元的聚对苯二甲酸环己烷二亚甲酯 (PCT) 类树脂：

[0015]

[化学式 1]



[0016] 其中, n 是从 50 至 500 的整数。

[0017] 本发明的高耐热性聚酯树脂 (A) 可以包含含有 15mol% 至 100mol% 的 1,4- 环己烷二甲醇和 0 至 85mol% 的乙二醇的二醇组分。

[0018] 本发明的高耐热性聚酯树脂 (A) 可以包含进一步含有一种或多种  $C_6-C_{21}$  芳香族二醇或  $C_3-C_8$  脂肪族二醇的二醇组分。 $C_6-C_{21}$  芳香族二醇或  $C_3-C_8$  脂肪族二醇可以包括丙烷 -1,3- 二醇、丁烷 -1,4- 二醇、戊烷 -1,5- 二醇、己烷 -1,6- 二醇、3- 甲基戊烷 -2,4- 二醇、2- 甲基戊烷 -1,4- 二醇、2,2,4- 三甲基戊烷 -1,3- 二醇、2- 乙基己烷 -1,3- 二醇、2,2- 二乙基丙烷 -1,3- 二醇、1,4- 环丁烷二甲醇、2,2- 双-(3- 羟基乙氧基苯基)- 丙烷、2,2- 双-(4- 羟基丙氧基苯基)- 丙烷、或它们的组合。

[0019] 本发明的白色颜料 (B) 可以包括氧化钛、氧化锌、硫化锌、铅白、硫酸锌、硫酸钡、碳酸钙、氧化铝、或它们的组合。

[0020] 本发明的白色颜料 (B) 可以是具有 0.05 $\mu$ m 至 2.0 $\mu$ m 的平均粒径的二氧化钛。

[0021] 本发明的聚烯烃共聚物 (C) 可以包含以按重量计 70% 至 95% 的量的聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、或它们的组合作为主链。

[0022] 本发明的聚烯烃共聚物 (C) 可以包含以按重量计 5% 至 30% 的量的含有与高耐热性聚酯树脂 (A) 具有相容性的官能团的化合物作为接枝共聚支链。与高耐热性聚酯树脂 (A) 具有相容性的官能团可以包括丙烯酸酯基团如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯；改性的酯基团；芳化基团 (arylate group)；丙烯腈基团、或它们的组合。

[0023] 高硬度聚酯树脂 (D) 可以包括聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 类树脂或聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 类树脂。

[0024] 聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 类树脂可以是聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)；聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 与聚四亚甲基二醇 (PTMG)、聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG)、脂肪族聚酯或脂肪族聚酰胺的共聚物；或它们的组合。

[0025] 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 类树脂可以是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)；聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 与聚四亚甲基二醇 (PTMG)、聚丙二醇 (PPG)、脂肪族聚酯或脂肪族聚酰胺的共聚物；或它们的组合。

[0026] 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 类树脂可以是对苯二甲酸与包括以大于 50mol% 的量的乙二醇和以小于 50mol% 的量的 1,4- 环己烷二甲醇的二醇组分共聚的二醇改性的聚对

苯二甲酸乙二酯 (PETG)。聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 类树脂与高耐热性聚酯树脂 (A) 不相同。

[0027] 基于 100 重量份的高耐热性聚酯树脂 (A), 聚酯树脂组合物可以进一步包含 (E) 80 或更少重量份的填料。填料 (E) 可以包括碳纤维、玻璃纤维、硼纤维、玻璃珠、玻璃片 (glass flakes)、炭黑、硅藻土、粘土、高岭土、滑石、云母、碳酸钙、硅灰石、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须 (aluminum boric acid whiskers)、氧化锌晶须、钙晶须、或它们的组合。优选地, 玻璃纤维的平均长度是 0.1mm 至 20mm, 并且长径比 (纵横比, aspect ratio) (纤维的平均长度 / 纤维的平均外径) 是 10 至 2,000。

[0028] 聚酯树脂组合物可以进一步包含荧光增白剂、滑润剂、脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、增强材料、无机添加剂、着色剂如染料或颜料、或它们的组合。

[0029] 本发明的聚酯树脂组合物具有在 440nm 波长光下测定的 90% 或更大的初始反射率, 在恒定的温度和湿度条件下并且尤其是在 85°C 的温度和 85% 的相对湿度下的烘箱中在通过具有 440nm 波长的 LED 光源照射试样 144 小时之后测定的小于 10% 的反射率下降。

[0030] 本发明的聚酯树脂组合物具有在恒定的温度和湿度条件下并且尤其是在 85°C 的温度和 85% 的相对湿度下的烘箱中在通过具有 440nm 波长的 LED 光源照射试样 144 小时之后测定的小于 5 的黄度指数变化 ( $\Delta YI$ )。

[0031] 本发明的聚酯树脂组合物具有根据 ASTM D256 在 1/8" 厚度下测定的 18kgf · cm/cm 或更高的无缺口悬臂梁式冲击强度。

[0032] 本发明提供了由本发明的聚酯树脂组合物制备的模制品。优选地, 模制品可以是用于 LED 的反射器。

[0033] 发明效果

[0034] 本发明在于提供了可以具有在长时期置于高温 / 高湿度环境下之后能够导致降低反射率减小并且降低黄变的优异的反射性、耐热性、冲击强度、以及耐黄变性的聚酯树脂组合物。

[0035] 优选的实施方式

[0036] 本发明的聚酯树脂组合物包含 (A) 100 重量份的其中主链源自芳香族二羧酸和脂环族二醇并且具有 200°C 或更高的熔点的高耐热性聚酯树脂; (B) 0.1 重量份至 80 重量份的白色颜料; 以及 (C) 1 重量份至 40 重量份的聚烯烃共聚物。

[0037] (A) 高耐热性聚酯树脂

[0038] 用在用于 LED 的反射器的制品中的本发明的聚酯树脂组合物在制备发光二极管过程中应当具有优异的耐热性。

[0039] 为了赋予耐热性, 聚酯树脂应当具有高熔点。然而, 如果熔点过高, 则可以劣化可成形性。在示例性实施方式中, 高耐热性聚酯树脂 (A) 的熔点是 200°C 或更高, 优选 220°C 至 320°C。

[0040] 高耐热性聚酯树脂 (A) 具有源自芳香族二羧酸和脂环族二醇的主链。当聚合物在主链中包括环状结构时, 聚合物具有高熔点。

[0041] 高耐热性聚酯树脂 (A) 的二羧酸可以包括芳香族二羧酸及其衍生物。芳香族二羧酸的实例可以包括但不限于对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸 (萘二羧酸) 等, 以及它们的组合。芳香族二羧酸的衍生物的实例可以包括但不限于对苯二甲酸二甲酯等、以及它们

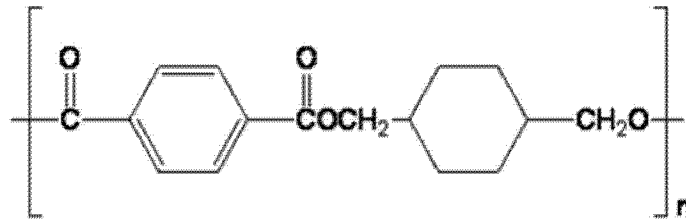
的组合。

[0042] 高耐热性聚酯树脂 (A) 的二醇组分可以包括脂环族二醇以形成重复环状单元。优选地,可以使用 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM)。

[0043] 高耐热性聚酯树脂 (A) 可以包括具有通过对苯二甲酸与 1,4-环己烷二甲醇缩聚而制备的由化学式 1 表示的重复单元的聚对苯二甲酸环己烷二亚甲酯 (PCT) 类树脂。

[0044]

[化学式 1]



[0045] 其中, n 是从 50 至 500 的整数。

[0046] 除了 1,4-环己烷二甲醇之外,二醇组分可以进一步包括脂肪族二醇如乙二醇 (EG)。当聚酯的二醇包括脂环族二醇如 CHDM 和脂肪族二醇如 EG 两者时,那么二醇可以包括 15mol% 至 100mol% 的 1,4-环己烷二甲醇和 0 至 85mol% 的乙二醇,例如 30mol% 至 100mol% 的 1,4-环己烷二甲醇和 0 至 70mol% 的乙二醇。当乙二醇被包括作为二醇组分时,优选地,高耐热性聚酯树脂 (A) 是二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷二亚甲酯 (PCTG) 树脂或二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯 (PETG) 树脂。

[0047] 当乙二醇被包括作为二醇组分时,改善了高耐热性聚酯树脂 (A) 的耐冲击性。然而,如果乙二醇的量高于 85mol% 时,通过减小 1,4-环己烷二甲醇的共聚比可以劣化耐热性。

[0048] 二醇组分可以进一步包括一种或多种 C<sub>6</sub>-C<sub>21</sub> 芳香族二醇、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 脂肪族二醇、或它们的组合以对高耐热性聚酯树脂 (A) 进行改性。C<sub>6</sub>-C<sub>21</sub> 芳香族二醇或 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 脂肪族二醇的实例可以包括但不限于丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、3-甲基戊烷-2,4-二醇、2-甲基戊烷-1,4-二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇、1,4-环丁烷二甲醇、2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷、2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷等、或它们的组合。

[0049] 高耐热性聚酯树脂 (A) 的特性粘度可以是在 25°C 下在邻氯苯酚溶液中测定的 0.4dl/g 至 1.5dl/g,例如 0.5dl/g 至 1.1dl/g。如果高耐热性聚酯树脂 (A) 的特性粘度小于 0.4dl/g,则可以劣化机械性能。如果高耐热性聚酯树脂 (A) 的特性粘度大于 1.5dl/g,则可以劣化可成形性。

[0050] 可以通过常规的缩聚反应制备高耐热性聚酯树脂 (A)。这些方法包括通过使用二醇或低级烷基酯的酯交换的缩聚。

[0051] (B) 白色颜料

[0052] 本发明的聚酯树脂组合物包含白色颜料 (B) 作为基本要素以最小化黄度变化并且赋予良好的反射率。

[0053] 白色颜料 (B) 的实例可以包括但不限于,氧化钛、氧化锌、硫化锌、铅白、硫酸锌、

硫酸钡、碳酸钙、氧化铝等。白色颜料 (B) 可以单独或以其组合使用。

[0054] 此外,白色颜料 (B) 可以用偶联剂如硅烷偶联剂、钛偶联剂等以及它们的组合进行表面处理。偶联剂的实例可以包括但不限于,乙烯基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷等以及它们的组合。

[0055] 白色颜料 (B) 可以是能够改善光学性能如反射率和隐蔽 (遮盖, hiding) 性能的二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )。任何常规二氧化钛可以用于本发明。二氧化钛不限于任何制备其的特定方法,并且可以使用常规的制备方法。此外,本发明的二氧化钛不受颗粒尺寸限制。二氧化钛可以具有  $0.05 \mu\text{m}$  至  $2.0 \mu\text{m}$ , 例如  $0.05 \mu\text{m}$  至  $0.7 \mu\text{m}$  的平均粒径。

[0056] 可以使用由无机或有机表面处理剂处理的二氧化钛。

[0057] 无机表面处理剂的实例可以包括但不限于氧化铝 (矾土,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅 (硅石,  $\text{SiO}_2$ )、二氧化锆 (锆土,  $\text{ZrO}_2$ )、硅酸钠、铝酸钠、硅酸铝钠、氧化锌、云母等。无机表面处理剂可以单独或以其组合使用。

[0058] 有机表面处理剂的实例可以包括但不限于,聚二甲基硅氧烷、三甲基丙烷 (TMP)、季戊四醇等。有机表面处理剂可以单独或以其组合使用。

[0059] 基于 100 重量份的二氧化钛,可以用约 5 重量份或更少的无机或有机表面处理剂涂覆二氧化钛。优选地,基于 100 重量份的二氧化钛,可以用小于 5 重量份的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为无机表面处理剂涂覆二氧化钛。

[0060] 在本发明的另一个实施方式中,可以进一步用另一种无机表面处理剂如但不限于  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、硅酸钠、铝酸钠、硅酸铝钠、云母等以及它们的组合和 / 或有机表面处理剂如但不限于聚二甲基硅氧烷、三甲基丙烷 (TMP)、季戊四醇等以及它们的组合涂覆由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂覆的二氧化钛。

[0061] 基于 100 重量份的高耐热性聚酯树脂 (A),本发明的聚酯树脂组合物可以以 0.1 重量份至 80 重量份,优选 5 重量份至 70 重量份的量包含白色颜料 (B)。如果聚酯树脂组合物包含以小于 0.1 重量份的量的白色颜料 (B),则可以劣化反射率和耐黄变性。如果聚酯树脂组合物包含以大于 80 重量份的量的白色颜料 (B),则可以劣化耐冲击强度。

[0062] (C) 聚烯烃共聚物

[0063] 本发明的聚酯树脂组合物包含具有其中聚烯烃是主链并且含有官能团的化合物接枝到主链中以赋予无黄变性能并且以改变耐冲击性的支链接枝共聚物的结构的 (C) 聚烯烃共聚物。

[0064] 可以通过将包含官能团如丙烯酸酯基团、改性的酯基团、芳化基团、丙烯腈基团、或它们的组合的化合物接枝共聚到聚烯烃的主链上而制备聚烯烃共聚物 (C)。

[0065] 聚烯烃共聚物 (C) 可以包括以按重量计 70% 至 95% 的量的聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、或它们的组合作为主链。

[0066] 包含官能团的化合物可以通过接枝共聚在聚烯烃中的支链部分并且与高耐热性聚酯树脂 (A) 具有相容性。优选地,包含官能团的化合物的实例包括但不限于丙烯酸酯基团如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯;改性的酯基团;芳化基团;丙烯腈基团等;或它们的组合。

[0067] 可以以按重量计 5% 至 30%, 优选按重量计 7% 至 25% 的量使用包含官能团的化合物。如果包含官能团的化合物的量小于按重量计 5%, 则由于劣化了与高耐热性聚酯树脂



(A) 的互溶性,所以可以发生脱落(也为分层或剥离)。如果包含官能团的化合物的量大于按重量计 30%,则由于劣化了抗冲改性剂,所以可以劣化耐冲击性。

[0068] 基于 100 重量份的高耐热性聚酯树脂(A),本发明的聚酯树脂组合物可以以 1 重量份至 40 重量份、优选 1 重量份至 30 重量份、更优选 1.5 重量份至 20 重量份的量包含聚烯烃共聚物(C)。如果聚酯树脂组合物包含以小于 1 重量份的量的聚烯烃共聚物(C),则耐冲击强度和耐黄变性的改善效果可能不完全。如果聚酯树脂组合物包含以大于 40 重量份的量的聚烯烃共聚物(C),则可以劣化耐热性。

[0069] 在本发明的示例性实施方式中,本发明的聚酯树脂组合物包含(A)100 重量份的其中主链源自芳香族二羧酸和脂环族二醇并且具有 200°C 或更高的熔点的高耐热性聚酯树脂;(B)0.1 重量份至 80 重量份的白色颜料;(C)1 重量份至 40 重量份的聚烯烃共聚物;以及(D)1 重量份至 40 重量份的其中主链源自芳香族二羧酸和脂肪族二醇的高硬度聚酯树脂。

[0070] (D) 高硬度聚酯树脂

[0071] 本发明的聚酯树脂组合物进一步包含(D)其中主链源自芳香族二羧酸和脂肪族二醇的高硬度聚酯树脂以改善硬度而没有劣化耐热性。

[0072] 高硬度聚酯树脂(D)包括聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)类树脂或聚对苯二甲酸乙二酯(PET)类树脂。

[0073] 可以通过 1,4-丁二醇与对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯的酯化或酯交换制备聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)类树脂。

[0074] 聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)类树脂包括用冲击改善成分改性的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)以赋予耐冲击性。聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)类树脂包括用聚四亚甲基二醇(PTMG)、聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、低分子量脂肪族聚酯或低分子量脂肪族聚酰胺、或它们的组合改性的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)。使用用冲击改善成分改性的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的制品可以具有改善的耐冲击性。

[0075] 可以通过根据乙二醇与对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯的酯化或酯交换的缩合制备聚对苯二甲酸乙二酯(PET)类树脂。

[0076] 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)类树脂包括用冲击改善成分改性的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)以赋予耐冲击性。聚对苯二甲酸乙二酯(PET)类树脂是改性的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)与聚四亚甲基二醇(PTMG)、聚丙二醇(PPG)、低分子量脂肪族聚酯或低分子量脂肪族聚酰胺以及它们的组合的共聚物。使用用冲击改善成分改性的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的制品可以具有改善的耐冲击性。

[0077] 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)类树脂可以是对苯二甲酸与包括以大于 50mol% 的量的乙二醇和以小于 50mol% 的量的 1,4-环己烷二甲醇的二醇组分共聚的二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯(PETG)。二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯(PETG)与高耐热性聚酯树脂(A)不相同。当使用二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯(PETG)时,改善了耐冲击性而没有劣化耐热性。

[0078] 高硬度聚酯树脂(D)的特性粘度可以是在 25°C 下在邻氯苯酚溶液中测定的 0.36dl/g 至 1.60dl/g,优选 0.52dl/g 至 1.25dl/g。如果高硬度聚酯树脂(D)的特性粘度小于 0.36dl/g,则可以劣化机械性能。如果高硬度聚酯树脂(D)的特性粘度大于 1.60dl/g,则可以劣化可成形性。

[0079] 基于 100 重量份的高耐热性聚酯树脂 (A), 本发明的聚酯树脂组合物可以以 1 重量份至 40 重量份的量包含高硬度聚酯树脂 (D)。如果聚酯树脂组合物包含以小于 1 重量份的量的高硬度聚酯树脂 (D), 则可以劣化硬度。如果聚酯树脂组合物包含以大于 40 重量份的量的高硬度聚酯树脂 (D), 则可以劣化耐热性。

[0080] (E) 填料

[0081] 本发明的聚酯树脂组合物可以包含具有各种形式的颗粒的填料 (E) 以便改善树脂组合物的机械性能、耐热性和尺寸稳定性。基于 100 重量份的高耐热性聚酯树脂 (A), 聚酯树脂组合物可以包含以小于 80 重量份的量的填料 (E)。在填料 (E) 的量的范围内, 可以改善机械性能、耐热性和模塑性。

[0082] 在本发明中, 可以使用任何常规的有机和 / 或无机填料。示例性填料包括但不限于碳纤维、玻璃纤维、硼纤维、玻璃珠、玻璃片、炭黑、硅藻土、粘土、高岭土、滑石、云母、碳酸钙、或它们的组合。以针形式的填料的实例包括但不限于硅灰石、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、氧化锌晶须、钙晶须、或它们的组合。

[0083] 可以使用能够提供具有优异的表面平滑度的制品的以针形式的填料。同样, 玻璃纤维、硅灰石、钛酸钾晶须和硼酸铝晶须可以用于提供高白度。

[0084] 优选地, 在填料 (E) 中, 可以使用能够改善可模塑性、机械性能如拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量和耐热性如热挠曲温度 (HDT) 的玻璃纤维。

[0085] 玻璃纤维的平均长度可以是 0.1mm 至 20mm, 优选 0.3mm 至 10mm。长径比 (纤维的平均长度 / 纤维的平均外径) 可以是 10 至 2,000, 优选 30 至 1,000。当玻璃填料具有在以上范围内的长径比时, 可以改善冲击强度。

[0086] 玻璃纤维可以具有环形或圆形截面。然而, 本发明不限于使用具有圆形截面的纤维, 并且因此, 也可以使用具有其他截面形状 of 的纤维。

[0087] (F) 添加剂

[0088] 本发明的聚酯树脂组合物可以进一步包含一种或多种添加剂如但不限于荧光增白剂、润滑剂、脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、增强材料、无机添加剂、着色剂如染料或颜料等、以及它们的组合。

[0089] 荧光增白剂起到增强聚酰胺树脂组合物的光反射率的作用。示例性荧光增白剂包括但不限于均二苯代乙烯 - 双苯并噁唑衍生物 (stilbene-bis benzoxazole derivatives) 如 4-(2- 苯并噁唑基) -4'-(5- 甲基 -2- 苯并噁唑基) 均二苯代乙烯、4,4' - 双 (2- 苯并噁唑基) 均二苯代乙烯等、以及它们的组合。

[0090] 示例性脱模剂包括但不限于, 含氟聚合物、硅油、硬脂酸的金属盐、褐煤酸的金属盐、褐煤酸的酯蜡、聚乙烯蜡等、以及它们的组合。示例性成核剂包括但不限于滑石、粘土等、以及它们的组合。

[0091] 本发明的聚酰胺树脂组合物具有在 440nm 波长光下测定的大于 90% 的初始反射率, 在恒定的温度和湿度条件下并且尤其在 85°C 的温度和 85% 的相对湿度下的烘箱中在通过具有 440nm 波长的 LED 光源照射试样 144 小时之后测定的小于 10% 的反射率下降, 以及在恒定的温度和湿度条件下并且尤其在 85°C 的温度和 85% 的相对湿度下的烘箱中在通过具有 440nm 波长的 LED 光源照射试样 144 小时之后测定的小于 5 的黄度指数变化 ( $\Delta YI$ )。

[0092] 本发明的聚酯树脂组合物具有根据 ASTM D256 在 1/8" 厚度下测定的 18kgf · cm/cm 或更高的无缺口悬臂梁式冲击强度。

[0093] 因此,本发明的聚酯树脂组合物可以用于需要优异的耐热性和耐湿性的制品中。通过包含适当量的白色颜料,本发明的聚酯树脂组合物不仅可以具有优异的反射率和冲击强度,而且可以具有改善的耐热性和耐湿性。因此,在暴露于恒定的温度和恒定的湿度之后,组合物可以表现出仅仅微小的反射率降低和黄度变化。因此,聚酯树脂组合物可以用作可以连续暴露于高温环境中的 LED 反射器材料。

[0094] 本发明的聚酯树脂组合物不仅适用于 LED 应用,还可以用于其他反射光束的应用。例如,聚酯树脂组合物可以尤其是用在用于发光装置如各种电气/电子产品、室内照明、指示器、户外照明、汽车照明、显示器、以及前灯的反射器板中。

[0095] 通过参考以下实施例可以更好地理解本发明,这些实施例旨在用于说明的目的,并且不能理解为以任何方式限制本发明的范围,其是由本文中所述的权利要求书中限定的。

## 具体实施方式

[0096] 实施例

[0097] 下面给出了以下实施例和比较例中 (A) 高耐热性聚酯树脂、(B) 白色颜料、(C) 聚烯烃共聚物、(D) 高硬度聚酯树脂以及 (E) 填料的说明。

[0098] (A) 高耐热性聚酯树脂

[0099] (A<sub>1</sub>) 聚对苯二甲酸环己烷二亚甲酯 (PCT)

[0100] 使用通过缩聚对苯二甲酸与 1, 4- 环己烷甲醇制备的聚(对苯二甲酸环己烷二亚甲酯)。PCT 树脂的特性粘度是 0.6dl/g 并且其熔点是 290°C。

[0101] (A<sub>2</sub>) 二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷亚甲酯 (PCTG)

[0102] 使用通过缩聚对苯二甲酸、1, 4- 环己烷甲醇和乙二醇制备的二醇改性的聚对苯二甲酸环己烷亚甲酯 (PCTG)。PCTG 树脂的特性粘度是 0.6dl/g 并且其熔点是 270°C。

[0103] (A') 液晶聚合物 (LCP)

[0104] 使用具有 340°C 的熔点的液晶聚酯树脂。

[0105] (B) 白色颜料

[0106] 使用由 Kronos Co., LTD 制备的具有 0.25 μm 的平均粒径的商业可获得的作为 Kronos2233 的二氧化钛。

[0107] (C) 聚烯烃共聚物

[0108] 使用由杜邦公司制备的其中主链是聚乙烯并且接枝共聚的官能团是丙烯酸乙酯的 ELVAFLEX A714。

[0109] (D) 高硬度聚酯树脂

[0110] (D<sub>1</sub>) 聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)

[0111] 使用通过缩聚对苯二甲酸与 1, 4- 丁二醇制备的聚对苯二甲酸丁二酯。在邻氯苯酚溶液中 PBT 的特性粘度是 0.8dl/g, 并且其熔点是 225°C。

[0112] (D<sub>2</sub>) 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)

[0113] 使用通过缩聚对苯二甲酸与乙二醇制备的聚对苯二甲酸乙二酯。在邻氯苯酚溶液

中 PET 的特性粘度是 0.8dl/g, 并且其熔点是 260℃。

[0114] (D<sub>3</sub>) 二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯 (PETG)

[0115] 使用通过缩聚对苯二甲酸与包括 10mol% 的 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 和 90mol% 的乙二醇的二醇组分制备的二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯 (PETG)。在邻氯苯酚溶液中 PET 的特性粘度是 0.8dl/g, 并且其熔点是 250℃。

[0116] (E) 填料

[0117] 使用由 Owens Corning Co., LTD 制备的具有 230 的长径比的玻璃纤维 910。

[0118] 通过以下方法测定物理性能：

[0119] (1) 耐热性 (HDT, °C) : 在 1/4" 的厚度下在 1.82MPa 的压力下, 根据 ASTM D648 测定耐热性。

[0120] (2) 反射率 (%) : 根据 CIE 实验室 (CIE Lab) 色差评估标准, 使用 Minolta3600D 分光光度计在 440nm 的波长下测定初始反射率 (SCI, 包含镜面分量 (specular component)), 然后将试样保持在 85℃ 的温度和 85% 的相对湿度的条件下 144 小时后, 再次测定反射率。评估反射率的降低。

[0121] (3) 黄度指数 (YI) : 根据 CIE 实验室色差评估标准, 使用 Minolta3600D 分光光度计测定初始黄度指数, 然后将试样保持在 85℃ 和 85% 相对湿度的条件下 144 小时后, 再次测定黄度指数。评估黄度指数的变化。

[0122] (4) 悬臂梁式冲击强度 (无缺口, kgf·cm/cm) : 根据 ASTM D256, 在 1/8" 厚度下测定悬臂梁式冲击强度。

[0123] (5) 弯曲模量 (FM, MPa) : 根据 ASTM D790, 在 1/4" 厚度下测定弯曲模量。

[0124] 实施例 1 至 5 和比较例 1 至 6

[0125] 通过加热至 240℃ 至 350℃ 的常规的挤出机, 挤出以下列表 1 中所示的量的组分, 并且制备用于树脂组合物的粒料。在 120℃ 的温度下干燥制备的粒料大于 5 小时之后, 使用加热至 240℃ 至 330℃ 的双螺杆挤出机制备试样。

[0126] 在以下表 1 中, 基于 100 重量份的 (A), 表示 (A)、(B)、(C) 和 (E) 的混合比。

[0127] [表 1]

[0128]

组分		实施例					比较例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
(A)	(A <sub>1</sub> ) PCT	100	100	100	100	-	100	100	100	100	100	-
	(A <sub>2</sub> ) PCTG	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
(A') LCP		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
(B) 白色颜料		20	20	40	40	20	20	20	-	90	-	40
(C) 聚烯烃共聚物		10	20	20	20	20	-	50	20	20	-	20
(E) 填料		40	40	40	20	40	40	40	20	40	20	20

[0129] (单位: 重量份)

[0130] 根据所述方法, 评价根据表 1 制备的试样的耐热性、反射率、黄度指数和冲击强度, 并且将结果记录在表 2 中。

[0131] [表 2]

[0132]

		实施例					比较例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
HDT (°C)		245	240	242	230	230	260	206	230	232	253	320
反射率 (%, SCI)	等温/等湿 之前	93.2	94.3	94.7	95.2	94.5	93.7	94.4	42.3	93.6	40.6	83.3
	等温/等湿 之后	88.1	89.1	89.9	90.0	89.2	87.1	88.3	20.3	89.4	19.8	52.6
	反射率下 降	5.1	5.2	4.8	5.2	5.3	6.6	6.1	22.0	4.2	20.8	30.7
黄度 指数 (YI)	等温/等湿 之前	2.4	2.4	2.2	2.0	2.5	2.4	2.4	15.2	2.2	16.3	8.9
	等温/等湿 之后	5.8	5.4	5.0	4.9	5.6	6.0	5.3	28.3	5.0	29.1	28.4
	$\Delta$ YI	3.4	3.0	2.8	2.9	3.1	3.6	2.9	13.1	2.8	12.8	19.5
悬臂梁式冲击强度 (kgf·cm/cm)		23.6	25.4	22.3	22.7	21.4	14.7	27.3	26.6	11.8	15.8	14.3

[0133] 如在表 2 中示出的, 实施例 1 至 5 的聚酯树脂组合物具有优异的耐黄变性和耐冲击性而没有劣化耐热性和反射性。

[0134] 另一方面, 没有聚烯烃共聚物 (C) 的比较例 1, 劣化了耐冲击性。没有白色颜料 (B) 的比较例 3, 劣化了反射率和非黄变性能。在超过本发明的量的范围外使用聚烯烃共聚物 (C) 的比较例 2, 劣化了耐热性。此外, 在超过本发明的量的范围外使用白色颜料 (B) 的比较例 4, 劣化了耐冲击性。并且, 没有白色颜料 (B) 和聚烯烃共聚物 (C) 两者的比较例 5, 劣化了反射率、非黄变性和耐冲击性。使用液晶聚合物 (A') 的比较例 6, 劣化了反射率、非黄变性能和耐冲击性。

[0135] 实施例 6 至 12 和比较例 7 至 11

[0136] 通过加热至 240°C 至 350°C 的常规挤出机, 挤出以下列表 3 中所示的量的组分, 并且制备用于树脂组合物的粒料。在 120°C 的温度下干燥制备的粒料 5 小时或更长时间之后, 使用加热至 240°C 至 330°C 的双螺杆挤出机制备试样。

[0137] 在以下表 3 中, 基于 100 重量份的 (A), 表示 (A)、(A')、(B)、(C)、(D) 和 (E) 的混合比。

[0138] [表 3]

[0139]

组分		实施例						比较例					
		6	7	8	9	10	11	12	7	8	9	10	11
(A)	(A <sub>1</sub> )PCT	100	100	100	100	100	100	-	100	100	100	100	-
	(A <sub>2</sub> )PCTG	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
(A')LCP		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
(B)白色颜料		20	20	40	40	40	40	40	40	40	-	-	40
(C)聚烯烃共聚物		10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	-	20
(D)	(D <sub>1</sub> ) PBT	10	20	20	20	-	-	20	-	60	20	-	20
	(D <sub>2</sub> ) PET	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
	(D <sub>3</sub> ) PETG	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
(E) 填料		40	40	40	20	40	40	40	40	40	40	20	40

[0140] (单位:重量份)

[0141] 根据所述方法,评价根据表 3 制备的试样的耐热性、反射率、黄度指数、冲击强度和弯曲模量,并且将结果记录在表 4 中。

[0142] [表 4]

[0143]

		实施例						比较例					
		6	7	8	9	10	11	12	7	8	9	10	11
HDT(°C)		248	242	246	233	247	243	237	242	250	232	253	323
反射率(% , S CI)	等温/ 等湿之前	93.0	94.5	94.9	95.1	94.8	94.7	95.0	94.7	95.0	42.0	40.6	83.5
	等温/ 等湿之后	87.7	89.1	89.8	89.9	89.8	89.5	89.7	89.9	89.8	19.7	19.8	53.0
	反射率 下降	5.3	5.4	5.1	5.2	5.0	5.2	5.3	4.8	5.2	22.3	20.8	30.5
黄度指数 (YI)	等温/ 等湿之前	2.5	2.7	2.3	2.1	2.2	2.3	2.5	2.2	2.4	15.4	16.3	8.4
	等温/ 等湿之后	5.8	5.9	5.2	5.1	5.3	5.3	5.6	5.0	5.4	28.6	29.1	27.4
	ΔYI	3.3	3.2	2.9	3.0	3.1	3.0	3.1	2.8	3.0	13.2	12.8	19.0
悬臂梁式 冲击强度(kgf· cm/cm)		22.0	23.1	20.9	23.7	20.6	22.0	20.1	22.3	16.9	25.1	15.8	12.1
弯曲模量 (MPa)		7300	7200	7250	7070	7280	7200	7170	6900	7500	7000	6850	8600

[0144] 如在表 4 中示出的,实施例 6 至 12 的聚酯树脂组合物不具有劣化的耐热性、反射率、非黄变性能和耐冲击性,并且还具有硬度。

[0145] 另一方面,没有高硬度聚酯树脂 (D) 的比较例 7 具有良好的耐热性、反射性、耐黄变性、以及耐冲击性,但具有劣化的硬度。没有白色颜料 (B) 的比较例 9 具有劣化的反射性和耐黄变性。在超过本发明的含量下使用高硬度聚酯树脂 (D) 的比较例 8 具有劣化的耐冲击性。没有硬度聚酯树脂 (D)、白色颜料 (B) 和聚烯烃共聚物 (C) 的比较例 10 具有劣化的

反射性、耐黄变性、耐冲击性以及硬度。使用液晶聚酯树脂(A')的比较例11,由于增加了反射率和黄度指数的差异,所以劣化了反射率和非黄变性能。

[0146] 本领域技术人员会想到本发明的许多变型和其他实施方式,并且变型和其他实施方式旨在包括在所附权利要求的范围内。