



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104145347 B

(45)授权公告日 2017.09.19

(21)申请号 201380011494.7

(72)发明人 中尾顺一 玉津岛诚 大居龙也

(22)申请日 2013.02.20

(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

31210

申请公布号 CN 104145347 A

代理人 李晓

(43)申请公布日 2014.11.12

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

H01L 33/60(2006.01)

2012-041465 2012.02.28 JP

C08G 69/26(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 3/00(2006.01)

2014.08.28

C08K 7/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08L 77/00(2006.01)

PCT/JP2013/054124 2013.02.20

C08L 101/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

G02B 1/04(2006.01)

W02013/129201 JA 2013.09.06

G02B 5/08(2006.01)

审查员 陈袁园

(73)专利权人 东洋纺株式会社

地址 日本国大阪府大阪市北区堂岛浜二丁目2番8号

权利要求书5页 说明书15页

(54)发明名称

LED反射板用热塑性树脂组合物

(57)摘要

本发明是一种LED反射板用热塑性树脂组合物,相对于热塑性树脂(A)100质量份,含有白色颜料(B)3~100质量份及针状或纤维状的强化材(C)5~100质量份,满足{热塑性树脂(A)的折射率}-{强化材(c)的折射率} ≥ 0.02 ,提供一种不仅作为强化材的补强效果优异,而且不妨碍氧化钛等的白色颜料的光反射、散射效果,对LED的高亮度化及耐久性提高较为有效的LED反射板用热塑性树脂组合物。

1. 一种LED反射板用热塑性树脂组合物,是相对于100质量份热塑性树脂(A),还含有白色颜料(B) 3~100质量份及针状或纤维状的强化材(C) 5~100质量份的热塑性树脂组合物,其特征在于,满足下述(i)

(i) {热塑性树脂(A)的折射率}-{强化材(c)的折射率} ≥ 0.02 。

2. 根据权利要求1所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,强化材(C)是碱性硫酸镁晶须。

3. 根据权利要求1或2所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,热塑性树脂(A)是熔点 $290^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的半芳香族聚酰胺树脂(A1)。

4. 根据权利要求3所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,半芳香族聚酰胺树脂(A1)含有50摩尔%以上的由碳原子数2~12的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元,且满足下述(a)和(b),

(a) $7.5 \leq \text{聚酰胺树脂中的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的酰胺键数}$

(b) $\text{聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的全部碳原子数} \leq 0.35$ 。

5. 根据权利要求3所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,半芳香族聚酰胺树脂(A1)含有50摩尔%以上的由碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元,且满足下记(a')和(b'),热塑性树脂组合物满足下述(c),

(a') $7.5 \leq \text{聚酰胺树脂中的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的酰胺键数} \leq 8.2$

(b') $0.28 \leq \text{聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的全部碳原子数} \leq 0.35$

(c) 热塑性树脂组合物的源自聚酰胺树脂的存在于最低温侧的DSC熔解峰的温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求4所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,半芳香族聚酰胺树脂(A1)含有50摩尔%以上的由碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元,且满足下记(a')和(b'),热塑性树脂组合物满足下述(c),

(a') $7.5 \leq \text{聚酰胺树脂中的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的酰胺键数} \leq 8.2$

(b') $0.28 \leq \text{聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的全部碳原子数} \leq 0.35$

(c) 热塑性树脂组合物的源自聚酰胺树脂的存在于最低温侧的DSC熔解峰的温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$ 。

7. 根据权利要求4所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1),由碳原子数11~18的氨基羧酸或内酰胺中的一种或多种,作为由碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元之外的成分,共聚而成。

8. 根据权利要求5所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1),由碳原子数11~18的氨基羧酸或内酰胺中的一种或多种,作为由碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元之外的成分,共聚而成。

9. 根据权利要求6所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1),由碳原子数11~18的氨基羧酸或内酰胺中的一种或多种,作为由碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元之外的成分,共聚而成。

10. 根据权利要求3所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰

胺树脂(A1)包含由己二胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元55~75摩尔%,和由11-氨基十一烷酸或十一烷内酰胺所得到的结构单元45~25摩尔%。

11.根据权利要求4所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1)包含由己二胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元55~75摩尔%,和由11-氨基十一烷酸或十一烷内酰胺所得到的结构单元45~25摩尔%。

12.根据权利要求5所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1)包含由己二胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元55~75摩尔%,和由11-氨基十一烷酸或十一烷内酰胺所得到的结构单元45~25摩尔%。

13.根据权利要求6所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1)包含由己二胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元55~75摩尔%,和由11-氨基十一烷酸或十一烷内酰胺所得到的结构单元45~25摩尔%。

14.根据权利要求7所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1)包含由己二胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元55~75摩尔%,和由11-氨基十一烷酸或十一烷内酰胺所得到的结构单元45~25摩尔%。

15.根据权利要求8所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1)包含由己二胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元55~75摩尔%,和由11-氨基十一烷酸或十一烷内酰胺所得到的结构单元45~25摩尔%。

16.根据权利要求9所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1)包含由己二胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元55~75摩尔%,和由11-氨基十一烷酸或十一烷内酰胺所得到的结构单元45~25摩尔%。

17.根据权利要求1或2所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,白色颜料(B)是从由氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化锡、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锑、氢氧化钛、氢氧化锌、氢氧化锆、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铅、硫酸钡、硫酸钙、硫化锌、磷酸铝、磷酸钙、碳酸钙、碳酸铅、碳酸钡及碳酸镁构成的群组中选择的至少一种。

18.根据权利要求3所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,白色颜料(B)是从由氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化锡、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锑、氢氧化钛、氢氧化锌、氢氧化锆、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铅、硫酸钡、硫酸钙、硫化锌、磷酸铝、磷酸钙、碳酸钙、碳酸铅、碳酸钡及碳酸镁构成的群组中选择的至少一种。

19.根据权利要求4所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,白色颜料(B)是从由氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化锡、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锑、氢氧化钛、氢氧化锌、氢氧化锆、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铅、硫酸钡、硫酸钙、硫化锌、磷酸铝、磷酸钙、碳酸钙、碳酸铅、碳酸钡及碳酸镁构成的群组中选择的至少一种。

20.根据权利要求5所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,白色颜料(B)是从由氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化锡、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锑、氢氧化钛、氢氧化锌、氢氧化锆、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铅、硫酸钡、硫酸钙、硫化锌、磷酸铝、磷酸钙、碳酸钙、碳酸铅、碳酸钡及碳酸镁构成的群组中选择的至少一种。

21.根据权利要求6所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,白色颜料(B)是从由氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化锡、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锑、氢氧化钛、氢氧化锌、氢氧化锆、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铅、硫酸钡、硫酸钙、硫化锌、磷酸铝、磷酸钙、碳酸

氢氧化锆、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铅、硫酸钡、硫酸钙、硫化锌、磷酸铝、磷酸钙、碳酸钙、碳酸铅、碳酸钡及碳酸镁构成的群组中选择的至少一种。

32. 根据权利要求1或2所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

33. 根据权利要求3所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

34. 根据权利要求4所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

35. 根据权利要求5所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

36. 根据权利要求6所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

37. 根据权利要求7所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

38. 根据权利要求8所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

39. 根据权利要求9所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

40. 根据权利要求10所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

41. 根据权利要求11所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

42. 根据权利要求12所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

43. 根据权利要求13所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

44. 根据权利要求14所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

45. 根据权利要求15所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

46. 根据权利要求16所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

47. 根据权利要求17所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

48. 根据权利要求18所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

49. 根据权利要求19所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

50. 根据权利要求20所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热

温度在280℃以上。

51. 根据权利要求21所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

52. 根据权利要求22所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

53. 根据权利要求23所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

54. 根据权利要求24所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

55. 根据权利要求25所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

56. 根据权利要求26所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

57. 根据权利要求27所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

58. 根据权利要求28所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

59. 根据权利要求29所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

60. 根据权利要求30所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

61. 根据权利要求31所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在280℃以上。

62. 一种LED反射板用热塑性树脂组合物的制造方法,其特征在于,制造含有热塑性树脂(A)、白色颜料(B)及针状或纤维状的强化材(C)的热塑性树脂组合物时,选择满足下述(i)的热塑性树脂(A)和强化材(C)

(i) {热塑性树脂(A)的折射率} - {强化材(c)的折射率} ≥ 0.02 。

LED反射板用热塑性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面反射率、耐热变色性等优异,对LED高亮度化较为有效的LED反射板用热塑性树脂组合物。

背景技术

[0002] 近年来,LED(发光二极管)活用了低耗电、长寿命、高亮度、小型化等特征,被应用于照明器具、光学元件、移动电话、液晶显示器用背光灯、汽车控制台面板、信号机、显示板等,但还需要进一步的高亮度化和耐久性。

[0003] 作为提高LED亮度的方法之一,有提高LED反射板的光反射特性的方法。为了提高LED反射板的光反射特性,且提高尺寸稳定性和机械强度,提出了使聚酰胺等基础树脂中含有氧化钛等的白色颜料和强化材的方法(专利文献1~3)。

[0004] 例如,专利文献1中公开了一种在由100摩尔%对苯二甲酸构成的二元羧酸单元,与2-甲基-1,5-戊二胺及己二胺各含有50摩尔%的共聚聚酰胺中,含有钛酸钾纤维或钙硅石和氧化钛的聚酰胺树脂组合物。专利文献2中,公开了在由100摩尔%的对苯二甲酸构成的二元羧酸单元,与由摩尔比为80:20的1,9-壬二胺单元:2-甲基-1,8-辛二胺单元构成的二元胺单元的共聚聚酰胺中,含有二氧化钛和硼酸铝晶须或硅酸钙晶须的聚酰胺树脂组合物。此外,专利文献3中,公开了在部分芳香族聚酰胺中含有钛酸钾和氧化钛的聚酰胺树脂组合物。

[0005] 然而,最新发现,由于在这些树脂组合物中,为了尺寸稳定性或机械强度的提高而混合的强化材,会吸收一部分来自LED发光元件的光或来自氧化钛等白色颜料的反射光,阻碍了白度和光反射率的提高效果,成为了要制造更高亮度的LED时的阻碍。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:特开2002-294070公报

[0009] 专利文献2:特开2004-75994号公报

[0010] 专利文献3:特开2008-182172号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明的目的在于,提供一种不仅作为强化材的补强效果优异,是新发现的课题,即几乎不存在阻碍氧化钛等的白色颜料的光反射、漫射效果的问题,对LED的高亮度化和耐久性的提高较为有效的LED反射板用热塑性树脂组合物。

[0013] 解决课题的手段

[0014] 本发明人,为达成上述目的,仔细研究了在白色颜料和强化材的系列中不阻碍白色颜料的反射特性的强化材组合,以至完成了本发明。

[0015] 即,本发明是具有以下的(1)~(10)的构成的方案。

[0016] (1) 一种LED反射板用热塑性树脂组合物,是相对于100份热塑性树脂(A),含有白色颜料(B) 3~100质量份及针状或纤维状的强化材(C) 5~100质量份的热塑性树脂组合物,满足如下特征(i)。

[0017] (i) {热塑性树脂(A)的折射率}-{强化材(c)的折射率} ≥ 0.02

[0018] (2) 根据(1)所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,强化材(C)是碱性硫酸镁晶须。

[0019] (3) 根据(1)或(2)所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,热塑性树脂(A)是熔点 $290^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的半芳香族聚酰胺树脂(A1)。

[0020] (4) 根据(3)所述的LED用反射板用热塑性树脂组合物,半芳香族聚酰胺树脂(A1)含有50摩尔%以上的由碳原子数2~12的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元,且满足下记(a)和(b)。

[0021] (a) $7.5 \leq \text{聚酰胺树脂中的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的酰胺键数}$

[0022] (b) $\text{聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的全部碳原子数} \leq 0.35$

[0023] (5) 根据(3)或(4)所述的LED用反射板用热塑性树脂组合物,半芳香族聚酰胺树脂(A1)含有50摩尔%以上的由碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元,且满足下记(a')和(b'),热塑性树脂组合物满足下述(c)。

[0024] (a') $7.5 \leq \text{聚酰胺树脂中的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的酰胺键数} \leq 8.2$

[0025] (b') $0.28 \leq \text{聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的全部碳原子数} \leq 0.35$

[0026] (c) 热塑性树脂组合物的源自聚酰胺树脂的存在于最低温侧的DSC熔解峰的温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$

[0027] (6) 根据(4)~(5)中任意一项所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1),由碳原子数11~18的氨基酸或内酰胺中的一种或多种,作为碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元之外的成分,共聚而成。

[0028] (7) 根据(3)~(6)中任意一项所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,半芳香族聚酰胺树脂(A1)包含由己二胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元55~75摩尔%,和由11-氨基十一烷酸或十一烷内酰胺所得到的结构单元45~25摩尔%。

[0029] (8) 根据(1)~(7)中任意一项所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,白色颜料是从由氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化锡、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锶、氢氧化钛、氢氧化锌、氢氧化锆、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铅、硫酸钡、硫酸钙、硫酸锌、磷酸铝、磷酸钙、碳酸钙、碳酸铅、碳酸钡及碳酸镁构成的群组中选择的至少一种。

[0030] (9) 根据(1)~(8)中任意一项所述的LED反射板用热塑性树脂组合物,其特征在于,回流焊耐热温度在 280°C 以上。

[0031] (10) 一种LED反射板用热塑性树脂组合物的制造方法,其特征在于,制造含有热塑性树脂(A)、白色颜料(B)及针状或纤维状的强化材(C)的热塑性树脂组合物时,选择满足下述条件(i)的热塑性树脂(A)和强化材(C)。

[0032] (i) {热塑性树脂(A)的折射率}-{强化材(c)的折射率} ≥ 0.02

[0033] 发明的效果

[0034] 本发明的LED反射板用热塑性树脂组合物,由于强化材的折射率低于基础树脂的折射率,因此能够抑制来自LED发光元件的光和白色颜料所反射的光从基础树脂向强化材方向射入。其结果是,本发明的LED反射板用热塑性树脂组合物能提高LED发光元件的光提取效率。

[0035] 此外,基础树脂为聚酰胺树脂时,强化材的pH为碱性,因而能够提供一种可抑制热变色,耐久性更优异的LED反射板。

具体实施方式

[0036] 本发明的LED反射板用树脂组合物,含有热塑性树脂(A)、白色颜料(B)、从由纤维状强化材及针状强化材构成的群组中选择至少一种的强化材(C)。

[0037] 本发明所用的热塑性树脂,可举出聚酰胺(PA)、聚苯硫醚(PPS)、液晶聚合物(LCP)、芳纶树脂、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)、聚醚酰亚胺(PEI)、热塑性聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺(PAI)、聚醚酮酮(PEKK)、聚苯醚(PPE)、聚醚砜(PES)、聚砜(PSU)、聚芳酯(PAR)、聚酯(PES)、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚甲基戊烯(TPX)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、氟树脂、聚丙烯酸酯等。其中,由于熔点较高,能适应表面实际安装技术,优选聚酰胺、聚酯、液晶聚合物、环聚烯烃、间规聚苯乙烯。其中,更优选聚酰胺、聚酯,特别优选聚酰胺。

[0038] 本发明所用的聚酰胺树脂虽无特别限定,但在LED反射板用途上,期望尽可能高熔点、耐热性优异的树脂,因此优选半芳香族聚酰胺、半脂环族聚酰胺、或这些聚酰胺的共聚聚酰胺、它们的聚酰胺的混合物。作为熔点,从易成型,易操作性、节能性的点来说290~350℃左右较为实用。

[0039] 作为半芳香族聚酰胺(A1),可举出6T系聚酰胺(例如由对苯二甲酸/间苯二甲酸/己二胺构成的聚酰胺6T6I、由对苯二甲酸/己二酸/己二胺构成的聚酰胺6T66、由对苯二甲酸/间苯二甲酸/己二酸/己二胺构成的聚酰胺6T6I66、由对苯二甲酸/己二胺/2-甲基-1,5-戊二胺构成的聚酰胺6T/M-5T、由对苯二甲酸/己二胺/己内酰胺构成的聚酰胺6T6、由对苯二甲酸/己二胺/丁二胺构成的6T/4T)、9T系聚酰胺(对苯二甲酸/1,9-壬二胺/2-甲基-1,8-辛二胺)、10T系聚酰胺(对苯二甲酸/1,10-癸二胺)、12T系聚酰胺(对苯二甲酸/1,12-十二烷二胺)、由癸二酸/P-二甲苯二胺构成的聚酰胺等。

[0040] 作为半脂环族聚酰胺、可举例如,由1,4-环己烷二羧酸/己二胺构成的聚酰胺、由1,4-环己烷二羧酸/1,9-壬二胺/2-甲基-1,8-辛二胺构成的聚酰胺、由1,4-环己烷二羧酸/1,10-癸二胺构成的聚酰胺等。

[0041] 这些聚酰胺树脂中,从能实现高熔点、外加低吸水性、优异的耐UV性的点出发,优选下记的半芳香族聚酰胺树脂(A1)。

[0042] 该半芳香族聚酰胺树脂(A1)优选含有50摩尔%以上的由碳原子数2~12的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元,且满足下记(a)和(b)。

[0043] (a) $7.5 \leq \text{聚酰胺树脂中的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的酰胺键数}$

[0044] (b) $\text{聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的全部碳原子数} \leq 0.35$

[0045] 进一步地,优选该半芳香族聚酰胺树脂(A1)含有50摩尔%以上的由碳原子数2~8

的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元,且满足下记(a')和(b'),热塑性树脂组合物满足下记(c)。

[0046] (a') $7.5 \leq \text{聚酰胺树脂中的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的酰胺键数} \leq 8.2$

[0047] (b') $0.28 \leq \text{聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的全部碳原子数} \leq 0.35$

[0048] (c) 聚酰胺树脂组合物的源自聚酰胺树脂(A)的存在于最低温侧的DSC熔解峰的温度为 $300^{\circ}\text{C} \sim 340^{\circ}\text{C}$

[0049] 作为半芳香族聚酰胺树脂(A1)中碳原子数2~12的二元胺成分,可举出1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺。这些中可以使用单独或多个。由碳原子数2~12的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元不足50摩尔%时,结晶性、力学物性低,不优选。

[0050] 然而,在由碳原子数9以上的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元构成半芳香族聚酰胺的情况下,由于有熔点在 300°C 以下的情况,因此优选含有50摩尔%以上的由碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元,最低温侧的熔点在 300°C 以上的聚酰胺树脂。

[0051] 半芳香族聚酰胺树脂(A1)中,可以使结构单元中50摩尔%以下的其他成分共聚。作为可以共聚的二元胺成分,可举出1,13-十三烷二胺、1,16-十六烷二胺、1,18-十八烷二胺、2,2,4(或2,4,4)-三甲基环己二胺那样的脂肪族二胺、哌嗪、环己二胺、双(3-甲基-4-氨基己基)甲烷、双-(4,4'-氨基环己基)甲烷、异佛尔酮二胺那样的脂环式二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、对苯二胺、间苯二胺等芳香族二元胺及它们的氢化加成物。

[0052] 作为可以共聚的酸成分,可举出间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、2,2'-联苯二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、5-磺酸钠间苯二甲酸、5-羟基间苯二甲酸等的芳族二元羧酸,富马酸、马来酸、琥珀酸、衣康酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、1,11-十一烷二酸、1,12-十二烷二酸、1,14-十四烷二酸、1,18-十八烷二酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、4-甲基-1,2-环己烷二羧酸、二聚酸等的脂肪族或脂环族二元羧酸等。此外,可举出 ϵ -己内酰胺、11-氨基十一烷酸、十一烷内酰胺、12-氨基十二烷酸、12-十二烷基内酰胺等的内酰胺及它们的开环结构的氨基羧酸等。

[0053] 其中,作为共聚物组分,优选将碳原子数10~18的二元胺、二元羧酸、氨基羧酸或内酰胺中的一种或多种共聚。进一步优选将碳原子数11~18的氨基羧酸或内酰胺中的一种或多种共聚。

[0054] 共聚物组分由羧酸或二元胺构成时,对于组合的情况,由于会使熔点不满 300°C 故不优选。碳原子数11~18氨基羧酸或内酰胺具有调整熔点及升温结晶化温度,提高成型性的作用,使吸水率降低,改善由吸水时的物性变化和尺寸变化带来的问题的作用,及通过导入柔性骨架改善熔融时的流动性的作用。

[0055] 本发明中的芳香族聚酰胺树脂(A1)

[0056] 优选满足 $7.5 \leq [\text{聚酰胺树脂中的碳原子数} / \text{聚酰胺树脂中的酰胺键数}]$ 。

[0057] 以下, [聚酰胺树脂中的碳原子数/聚酰胺树脂中的酰胺键数] 简称为酰胺键间的平均碳原子数。

[0058] [聚酰胺树脂中的碳原子数/聚酰胺树脂中的酰胺键数]不足7.5时,由于吸水性过强,之后的回流焊工序中有产生发泡的情况,而且容易因热和光变色。另一方面,在对LED进行封装,在反射器上密封硅酮树脂或环氧树脂的情况下,由于存在与硅酮树脂或环氧树脂的反应活性点减少,粘着性降低,使LED封装的可靠性大幅降低的情况,因此更优选[聚酰胺树脂中的碳原子数/聚酰胺树脂中的酰胺键数]满足8.2以下。

[0059] 进一步地,本发明中的半芳香族聚酰胺树脂(A1)优选满足[聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数/聚酰胺树脂中的全部碳原子数] ≤ 0.35 。(以下,[聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数/聚酰胺树脂中的全部碳原子数]简称为芳香环上的碳原子比率。)

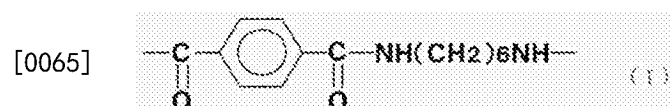
[0060] 照明或汽车内外饰用的LED反射器上,并不仅仅是连续接收从LED芯片发出的光,由于室外使用时会接收紫外线,要求材料有较高的耐紫线性。[聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数/聚酰胺树脂中的全部碳原子数]超过0.35时,特定的紫外线区域的光吸收变大,因这些光导致的聚氨酯树脂的劣化显著。此外,存在芳香环时,易于形成导致聚氨酯树脂劣化变色要因的共轭结构,呈现显著的变色。因而,优选聚氨酯树脂中的芳香环浓度较低。另一方面,从实现耐热性和高熔点的目的出发,优选聚氨酯树脂中的[聚酰胺树脂中的芳香环上的碳原子数/聚酰胺树脂中的全部碳原子数]满足0.28以上。

[0061] 作为本发明中的半芳香族聚氨酯树脂(A1),特别优选由己二胺/对苯二甲酸/11-氨基十一烷酸(十一烷基内酰胺)、己二胺/对苯二甲酸/12-氨基十二烷酸(12-十二烷基内酰胺)、癸二胺/对苯二甲酸/11-氨基十一烷酸(十一烷基内酰胺)、癸二胺/对苯二甲酸/12-氨基十二烷酸(12-十二烷基内酰胺)构成的聚氨酯。其中,从高熔点的观点出发,作为由碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得的结构单元,在具有由己二胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得的结构单元的情况下,为实现高耐热性、流动性、低吸水性外加优异的成型性,优选包含该结构单元55~75摩尔%、和由11-氨基十一烷或十一烷酸内酰胺所得的结构单元45~25摩尔%的共聚聚酰胺树脂。

[0062] 这些半芳香族聚氨酯树脂(A1),其特征在于,不仅将以往的6T系列聚酰胺(例如由对苯二甲酸/间苯二甲酸/己二胺构成的聚酰胺6T6I、由对苯二甲酸/己二酸/己二胺构成的聚酰胺6T66、由对苯二甲酸/间苯二甲酸/己二酸/己二胺构成的聚酰胺6T6I66、由对苯二甲酸/己二胺/2-甲基-1,5-戊二胺构成的聚酰胺6T/M-5T、由对苯二甲酸/己二胺/ ϵ -己内酰胺构成的聚酰胺6T6)的缺点,即高吸水性大幅改良,还高度满足LED反射板上必要的耐热性和表面反射率。进一步地,其特征在于,由于具有源自聚酰胺11成分的柔性长链脂肪骨架,故易于确保流动性。

[0063] 相当于通过使己二胺(6)和对苯二甲酸(T)等量摩尔共聚缩聚所得到的6T聚酰胺的成分(以下称为6T),具体如下记式(1)所示。

[0064] [化1]

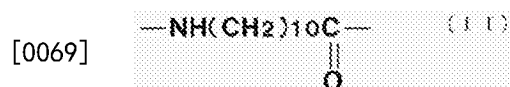


[0066] 上述6T成分是半芳香族聚酰胺树脂(A1)的主成分,具有付与半芳香族聚酰胺树脂(A1)优异的耐热性、机械特性等的作用。半芳香族聚酰胺树脂(A1)中的6T成分的混合比例优选55~75摩尔%,更优选60~70摩尔%,进一步优选62~68摩尔%。6T成分的混合比例不足上述下限时,结晶成分6T聚酰胺因共聚物组分而受到结晶障碍,可能会导致成型性和高

温特性的降低。另一方面,超过上述上限时,熔点变得过高,加工时可能会分解,非优选。

[0067] 通过使11-氨基十一烷酸或十一烷基内酰胺缩聚得到11聚酰胺成分(以下称为11NY),具体如下记式(II)所示。

[0068] [化2]



[0070] 11NY成分是将6T成分的缺点,即吸水性、流动性改良的组分,具有调整半芳香族聚酰胺树脂(A1)的熔点及升温结晶化温度,提高成型性的作用,使吸水率降低,改善因吸水时的物性变化和尺寸变化导致的问题的作用,及通过导入柔性骨架,改善熔融时的流动性的作用。半芳香族聚酰胺树脂(A1)中的11NY成分的混合比例优选45~25摩尔%,更优选40~30摩尔%,进一步优选38~32摩尔%。11NY组分的混合比例不足上述下限时,半芳香族聚酰胺树脂(A1)的熔点降低的不充分,成型性可能不足,同时,使得到的树脂的吸水率降低的效果不充分,可能会导致吸水时的机械特性降低等物性的不稳定。超过上述上限时,半芳香族聚氨酯树脂(A1)的熔点过度降低,结晶化速度较慢,成型性可能反而变差,同时,6T成分的量变少,机械特性和耐热性可能不足,非优选。

[0071] 热塑性树脂(A)是半芳香族树脂(A1)时,本发明的LED反射板用热塑性树脂组合物在DSC测定中,聚酰胺树脂起因的存在于最低温侧的DSC溶解峰温度(双峰的情况下是低温侧的溶解峰温度),即低温侧熔点(Tm)优选290~350℃。Tm更优选300~340℃,进一步优选310~340℃。Tm超过上述上限时,由于本发明的热塑性树脂组合物注塑成型时需要的加工温度变得极高,有加工时热塑性树脂组合物分解,无法得到目标物性和外观的情况。相反,Tm不足上述下限时,存在结晶化速度变慢,最终成型变得困难的情况,进一步地,可能导致焊接耐热性降低。Tm优选为310~340℃时,能够满足280℃回流焊的耐热性,适应金/锡共晶焊接工序。作为熔点的测定方法,将105℃下减压干燥15小时的聚酰胺树脂,称量10mg加入铝锅(TA Instruments公司制,产品号900793.901),用铝盖(TA Instruments公司制,产品号900794.901)密封,调制测定试料后,用差示扫描热量计DSCQ100(TA INSTRUMENTS制)从室温起,按20℃/分升温,在350℃保持3分钟后,将测定试料锅取出,浸入液氮中骤冷。之后,从液氮中取出样品,在室温下放置30分钟后,再次用差示扫描热量计DSCQ100(TA INSTRUMENTS制)从室温起,按20℃/分升温,在350℃保持3分钟。此时,将因溶解产生的吸热峰温度作为熔点(Tm)。

[0072] 本发明中的半芳香族聚酰胺树脂(A1)是将由碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得的结构单元作为主成分,同时将酰胺键的浓度和芳香环的浓度设定在特定的范围,因而高熔点和成型性,外加低吸水性、流动性的平衡优异,进而耐光性优异。因此,由这些半芳香族聚酰胺树脂(A1)所得到的本发明的LED反射板用热塑性树脂组合物,在表面实际安装型LED的反射板成型时,具有300℃以上的高熔点、低吸水性,另外,可以薄而高周期地成型。

[0073] 半芳香族聚酰胺树脂(A1)可将由上述碳原子数2~8的二元胺和对苯二甲酸的等摩尔盐所得到的结构单元,或由上述碳原子数10~18的二元胺、二元羧酸、氨基羧酸或内酰胺中的一种或多种的结构单元以外的由氨基羧酸或内酰胺所得到的结构单元按最大20摩尔%共聚。

[0074] 制造半芳香族聚酰胺树脂(A1)时,作为使用的催化剂,可举出磷酸、亚磷酸、次亚磷酸或其金属盐和铵盐、酯。作为金属盐的金属种类,具体可举出,钾、钠、镁、钒、钙、锌、钴、锰、锡、钨、锆、钛、锑等。作为酯,可以添加乙酯、异丙酯、丁酯、己酯、异癸酯、十八烷基酯、癸酯、硬脂酯、苯酯等。此外,从提高熔融滞留稳定性的观点出发,优选添加氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氧化镁等碱性化合物。

[0075] 半芳香族聚酰胺树脂(A1)在96%浓硫酸中、20℃时测定的相对粘度(RV)优选0.4~4.0,更优选1.0~3.0,进一步优选1.5~2.5。作为使聚酰胺的相对粘度在一定范围内的方法,可举出调整分子量的方法。

[0076] 半芳香族聚酰胺树脂(A1)可通过调整氨基的量和羧基的摩尔比进行缩聚的方法或添加封端剂的方法调整聚酰胺末段基团的量及分子量。在氨基的量和羧基的摩尔比为一定比率时缩聚的话,优选将使用的全部二元胺和全部羧酸的摩尔比调整为二元胺/羧酸=1.00/1.05至1.10/1.00的范围。

[0077] 作为添加封端剂的时机,可举出加入原料时、聚合开始时、聚合后期或聚合结束时。作为封端剂,若是与聚酰胺末端的氨基或羧基具有反应性的单官能度的化合物则无特别限制,可使用一元羧酸或一元胺、邻苯二甲酸酐等酸酐、单异氰酸酯、一元酸卤化物、一元酯类、一元醇类等。作为封端剂,可举例如,醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、十二烷基酸、十三烷基酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、特戊酸、异丁酸等的脂肪族一元羧酸,环己烷羧酸等的脂环式羧酸、安息香酸、甲基苯甲酸、 α -萘甲酸、 β -萘甲酸、甲基萘甲酸、苯基乙酸等芳香族一元羧酸,马来酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐等的酸酐,甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺等的脂肪族一元胺,环己胺、二环己胺等脂环式一元胺,苯胺、甲苯胺、二苯胺、萘胺等芳香族一元胺等。

[0078] 作为半芳香族聚酰胺树脂(A1)的酸值及胺值,分别优选为0~200eq/ton、0~100eq/ton。末端官能团超过200eq/ton时,不仅在熔融滞留时促进凝胶化和劣化,在使用环境下也会引起染色和水解等问题。另一方面,使玻璃纤维或马来酸改性聚烯烃等的反应性化合物混合时,根据反应性及反应基团,优选将酸值和/或胺值调为5~100eq/ton。

[0079] 半芳香族聚酰胺树脂(A1)可用以往公知的方法制造,例如,可通过使原料单体共聚反应容易地合成。共聚反应的顺序没有特别限制,使全部原料单体一次反应亦可,使部分原料单体先反应,接着使剩余的原料单体反应亦可。此外,聚合方法虽无特别限定,从放入原料至聚合物的制成按连续的工序进行亦可,一次制成低聚物后,在其他工序通过挤出机等进行聚合,或使用将低聚物通过固相聚合高分子量化等的方法亦可。通过调整原料单体的放入比率,可以控制合成的共聚聚酰胺中的各结构单元的比例。

[0080] 本发明所用的聚酯树脂中,作为酸组分,可将对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、2,2'-联苯二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸等的芳香族二元酸,琥珀酸、富马酸、马来酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷基二酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、4-甲基-1,2-环己烷二羧酸、二聚酸等的脂肪族或脂环族二元酸,偏苯三酸、均苯四甲酸、二苯甲酮四羧酸、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)、甘油三(脱水偏苯三酸酯)等的多元酸共聚。

[0081] 其中,为了得到具有耐热性和目标熔点的聚酯,更优选使用对苯二甲酸、萘二羧酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、4,4'-联苯二羧酸。

[0082] 此外,作为二醇的成分,虽无特别限制,但可以使乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、二丙二醇、2,2,4-三甲基-1,5-戊二醇、新戊基羟基戊酸酯、双酚A的氧化乙烯加成物和氧化丙烯加成物、氢化双酚A的氧化乙烯加成物和氧化丙烯加成物、1,9-壬二醇、2-甲基辛二醇、1,10-癸二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇、聚碳酸酯二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二羟甲基丁酸、二羟甲基丙酸等共聚。

[0083] 其中,为了得到具有耐热性和目标熔点的聚酯,优选使用乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇。

[0084] 特别地,作为LED反射板用树脂时,从回流焊耐热的观点出发,熔点优选290℃以上,作为树脂组成,优选将对苯二甲酸/1,4-环己烷二甲醇、萘二羧酸/任意的二醇、联苯二羧酸/任意的二醇作为主成分,特别优选对苯二甲酸/1,4-环己烷二甲醇。

[0085] 热塑性树脂(A)在本发明的热塑性树脂组合中优选按25~90质量%的比例存在,更优选40~75质量%。热塑性树脂(A)的比例不满上述下限时,机械强度变低,超过上述上限时,白色颜料(B)或强化材(C)的混合量不足,难以得到期望的效果。

[0086] 白色颜料(B)是为提高反射板的表面反射率而混入的组分,作为白色颜料(B),是从由氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化锡、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锶、氢氧化钛、氢氧化锌、氢氧化锆、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铅、硫酸钡、硫酸钙、硫化锌、磷酸铝、磷酸钙、碳酸钙、碳酸铅、碳酸钡及碳酸镁构成的群组中选择的至少一种。白色颜料(B)优选折射率比基础树脂的折射率更高的。这些白色颜料中,从折射率较高,稳定且易于廉价入手的点出发,优选氧化钛。

[0087] 作为氧化钛,可举例如通过硫酸法或氯法制成的金红石型及锐钛矿型的二氧化钛(TiO_2)、一氧化钛(TiO)、三氧化二钛(Ti_2O_3)等,特别优选使用金红石型的二氧化钛(TiO_2)。氧化钛的平均粒径一般是0.05~2.0 μm ,优选0.15~0.5 μm 的范围,使用一种亦可,组合使用具有不同粒径的氧化钛亦可。作为氧化钛的组份浓度为90%以上,优选95%以上,进一步优选97%以上。此外,可以使用将氧化钛通过二氧化硅、氧化铝、氧化锌、氧化锆等金属氧化物、偶联剂、有机酸、有机多元醇、硅氧烷等实施表面处理后的产品。

[0088] 作为白色颜料(B)的比例,相对于热塑性树脂(A)100质量份为3~100质量份,优选10~70质量份。白色颜料(B)的比例不满上述下限时,表面反射率低下,超出上述上限时,可能会有物性的大幅降低和流动性降低等成型加工性降低。

[0089] 作为针状或纤维状的强化材(C),若是具有比基础树脂的热塑性树脂(A)的折射率低0.02以上的折射率则无特别限制,可将以往公知的强化材根据基础树脂的折射率来使用。{热塑性树脂(A)的折射率}-{强化材(C)的折射率}优选0.03以上。

[0090] 作为针状强化材,可举例如钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、氧化锌晶须、碳酸钙晶须、碱性硫酸镁晶须、钙硅石等。从纤维状强化材和针状强化材中选择至少一种使用。作为纤维状强化材,可举例如玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、陶瓷纤维、金属纤维等,作为玻璃纤维,可以使用具有0.1mm~100mm的长度的短切原丝或连续长丝纤维。作为玻璃纤维的截面形状,可以使用圆形截面或非圆形截面的玻璃纤维。圆形截面玻璃纤维的直径在20 μm 以下,优选15 μm 以下,进一步优选10 μm 以下。此外,根据物性方面和流动性,优选非圆形截面的玻璃纤维。作

为非圆形截面的玻璃纤维,也包含在与纤维的长度方向垂直的截面上为接近椭圆形、接近长圆形、接近茧形形状的玻璃纤维,扁平度优选1.5~8。此处的扁平度(偏平度)是指,假定一个外接于与玻璃纤维的长度方向垂直的截面的最小面积的长方形,以该长方形的长边的长度为长轴,短边的长度为短轴时的长轴/短轴的比值。玻璃纤维的粗细虽无特别限制,短轴在1~20 μm ,长轴在2~100 μm 左右。此外,玻璃纤维优选使用形成纤维束,纤维长度切断至1~20mm左右的短切原丝状的纤维。

[0091] 一般地,热塑性树脂的折射率为1.35~1.74左右,若考虑可作为强化材使用的物质的折射率,{热塑性树脂(A)的折射率}-{强化材(C)的折射率}优选0.4以下。强化材(C)的折射率优选1.70以下,更优选1.65以下,进一步优选1.60以下,特别优选1.54以下。

[0092] 作为热塑性树脂(A),使用上述的半芳香族聚酰胺树脂或聚酯树脂时,为满足上述的折射率差值,强化材(C)的折射率优选1.54以下。

[0093] 上述强化材中,由于碱性硫酸镁晶须的折射率相对较低,容易获得与基础树脂的折射率差,故特别优选。其中,至少表面具有碱性的硫酸镁晶须,对聚酰胺树脂热变色的抑制倾向较高,优选。

[0094] 作为针状或纤维状强化材(C)的比例,相对于热塑性树脂(A)100质量份为5~100质量份,优选10~60质量份。强化材(C)的比例不足上述下限时,成型品的机械强度降低,超过上述上限时,表面反射率、成型加工性有降低的倾向。

[0095] 在不损害本发明效果的范围内,根据目的可含有非纤维状或非针状填充材。作为非纤维状或非针状填充材,根据目的不同可举出强化用填充材或导电性填充材、磁性填充材、阻燃填充材、热传导填充材、抑制热黄变用填充材等,具体可举出玻璃珠、玻璃薄片、玻璃球、二氧化硅、滑石、高岭土、云母、矾土、水滑石、蒙脱石、石墨、碳纳米管、富勒烯、氧化铟、氧化锡、氧化铁、氧化镁、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、红磷、碳酸钙、锆钛酸铅、钛酸钡、氮化铝、氮化硼、硼酸锌、硫酸钡、及非针状的钙硅石、钛酸钾、硼酸铝、硫酸镁、氧化锌、碳酸钙等。这些填充剂不仅可单独使用1种,多种组合使用亦可。其中,滑石可使升温时结晶化温度(Tc1)降低,提高成型性,因而优选。填充材的添加量选择最合适的量即可,相对于热塑性树脂(A)100质量份,最多可添加50质量份,但从树脂组合物的机械强度的观点出发,优选0.1~20质量份,更优选1~10质量份。此外,为使纤维状强化材、填充材与热塑性树脂的亲水性提高,优选进行有机处理或偶联剂处理,或熔融混合时与偶联剂并用,作为偶联剂,可使用硅烷系偶联剂、钛酸盐系偶联剂、铝系偶联剂中的任何一种,其中,特别优选氨基硅烷偶联剂、环氧硅烷偶联剂。

[0096] 本发明的LED反射板用热塑性树脂组合物中,可使用以往的LED反射板用热塑性树脂组合物的各种添加剂。作为添加剂,可举出稳定剂、冲击改良材、阻燃剂、脱模剂、滑动性改良材、着色剂、增塑剂、成核剂、与热塑性树脂(A)不同的树脂等。

[0097] 作为稳定剂,可举出受阻酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂等有机系抗氧化剂或热稳定剂、受阻胺系、二苯甲酮系、咪唑系等的光稳定剂或紫外线吸收剂、金属钝化剂等。作为聚酰胺用稳定剂的铜化合物,可使用氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜、氯化铜、溴化铜、碘化铜、磷酸铜、焦磷酸铜、硫化铜、硝酸铜、醋酸铜等的有机羧酸的铜盐等。进一步地,作为铜化合物以外的构成组分,优选含有碱金属卤化物,作为碱金属卤化物,可举出氯化锂、溴化锂、碘化锂、氟化钠、氯化钠、溴化钠、碘化钠、氟化钾、氯化钾、溴化钾、碘化

钾等。这些添加剂,不只可单独使用一种,多种组合使用亦可。稳定剂的添加量选择最适当的量即可,但相对于热塑性树脂(A) 100质量份,最多可添加5质量份。

[0098] 作为冲击改良剂,可举出将乙烯-丙烯橡胶(EPM)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯醋酸乙烯共聚物等的聚烯烃系树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS)、丙烯酸酯共聚物等的乙烯基聚合物系树脂、将聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚萘二甲酸丁二醇酯作为硬链段,聚四亚甲基二醇或聚己内酯或聚碳酸酯二醇作为软链段的聚酯嵌段共聚物、聚酰胺弹性体、聚氨酯弹性体、丙烯酸弹性体、硅橡胶、含氟橡胶、由两种不同的聚合物构成的具有核壳结构的聚合物粒子等。冲击改良剂的添加量选择最适当的量即可,但相对于热塑性树脂(A) 100质量份,最多可添加30质量份。

[0099] 作为阻燃剂,可以是卤素系阻燃剂和阻燃助剂的组合,作为卤素系阻燃剂,优选溴化聚苯乙烯、溴化聚苯醚、溴化双酚型环氧系聚合物、溴化苯乙烯马来酸酐聚合物、溴化环氧树脂、溴化苯氧基树脂、十溴二苯醚、十溴联苯、溴化聚碳酸酯、全氯环十五烷和溴化交联芳香族聚合物等,作为阻燃助剂,可举出三氧化二锑、五氧化二锑、锑酸钠、锡酸锌、硼酸锌、蒙脱石等的层状硅酸盐、含氟聚合物、硅酮等。其中,从热稳定性的方面出发,优选作为卤素系阻燃剂的二溴聚苯乙烯和作为阻燃助剂的三氧化二锑、锑酸钠、锡酸锌中的任一种的组合。此外,作为非卤素系阻燃剂,可举出氰尿酸三聚氰胺、红磷、次亚磷酸(ホスフィン酸)的金属盐、含氮磷酸系化合物。特别地,优选次亚磷酸金属盐和含氮磷酸系化合物的组合,作为含氮磷酸系化合物,含有三聚氰胺,或蜜白胺、瓜胺那样的三聚氰胺的缩合物和聚磷酸的反应生成物或它们的混合物。作为其他阻燃剂,阻燃助剂,在使用这些阻燃剂时,为防止模具金属腐蚀,优选添加水滑石系化合物或碱化合物。阻燃剂的添加量选择最适当的量即可,但相对于热塑性树脂(A) 100质量份,最多可添加50质量份。

[0100] 作为脱模剂,可举出长链脂肪酸或其酯或金属盐、酰胺系化合物、聚乙烯蜡、硅酮、聚环氧乙烷等。作为长链脂肪酸,特别优选碳原子数12以上,可举例如硬脂酸、12-羟基硬脂酸、山嵛酸、褐煤酸等,部分或全部的羧酸可通过单乙二醇或聚乙二醇酯化,或形成金属盐亦可。作为酰胺系化合物,可举出乙烯双对苯二甲酰胺、亚甲基双硬脂酰胺等。这些脱模剂,单独或作为混合物使用均可。脱模剂的添加量选择最适当的量即可,但相对于热塑性树脂(A) 100质量份,最多可添加5质量份。

[0101] 本发明的LED反射板用热塑性树脂组合物,可通过将上述的各构成组分按以往公知的方法混合制造。可举例如,在热塑性树脂(A)的缩聚反应时添加各组分,或将热塑性树脂(A)和该其他组分干混,或用双轴螺杆型挤出机将各构成组分熔融混炼的方法。

[0102] 实施例

[0103] 以下,通过实施例进一步具体说明本发明,本发明不被这些实施例所限制。且,实施例所记载的测定值是通过以下的方法测定的。

[0104] (1) 折射率

[0105] 热塑性树脂的折射率,对于未拉伸膜,以JIS K-7142的A法为基准,以钠D线(波长589nm)为光源,用阿贝折射仪4型(株式会社爱宕制)测定。此时,接触液使用1-溴化萘,在温度23℃、相对湿度65%的条件下测定。

[0106] 强化材的折射率,以JIS K-7142的B法(贝克线法)为基准,以钠D线(波长589nm)为光源,在温度23℃、相对湿度65%的条件下测定。此外,有文献值的及测定困难的以文献值为依据。

[0107] (2) 漫反射率及其保持率

[0108] 用东芝机械制注射模塑成型机EC-100,设定气缸温度为树脂熔点+20℃、模具温度为140℃,将长100mm、宽100mm、厚2mm的平板注塑成型,制成评价用试验片。使用该试验片,在日立制作所的自记分光光度计“U3500”上设置该公司制的积分球,测定从350nm至800nm的波长的反射率。对于反射率的比较,求出460nm、600nm波长上的漫反射率,此外,对于耐热变色性的评价,用烤箱在170℃下处理了2小时的样品测定漫反射率。

[0109] 另外,将相对于不含强化材时的评价用试验片的漫反射率的含有各强化材的评价用试验片的漫反射率的比率,作为保持率(%)记入表中。

[0110] (3) 弯曲特性、热变形温度

[0111] 实施例、比较例的颗粒是,根据ISO 294-1,将试验片注塑成型进行物性评价。评价标准如下。

[0112] 弯曲特性 • • • ISO 178

[0113] 热变形温度(载重1.8MPa) • • • ISO 75-1

[0114] (4) 焊接耐热性

[0115] 用东芝机械制注射模塑成型机EC-100,设定气缸温度为树脂熔点+20℃、模具温度为140℃,将长127mm、宽12.6mm、厚0.8mm的UL燃烧试验用测试片注塑成型,制成试验片。试验片在85℃、85%RH(相对湿度)的环境中放置72小时。试验片在空气回流炉中(A-Tech(エイテック)制AIS-20-82C),用60秒从室温升温至150℃进行预备加热后,以0.5℃/分钟的升温速度至190℃实施预热。之后,以100℃/分钟的速度升温至指定的设定温度,在指定的温度下保持10秒后,进行冷却。使设定温度从240℃起逐次增加5℃,以不发生表面的膨胀或变形的最高的设定温度为回流焊耐热温度,作为焊接耐热性的指标使用。

[0116] ◎:回流焊耐热温度在280℃以上

[0117] ○:回流焊耐热温度在260℃以上不足280℃

[0118] ×:回流焊耐热温度不足260℃

[0119] <聚酰胺树脂1的合成例>

[0120] 将1,6-己二胺7.54kg、对苯二甲酸10.79kg、11-氨基十一烷酸7.04kg、作为催化剂的二亚磷酸钠9g、作为末端调节剂的醋酸40g及离子交换水17.52kg放入50升的高压灭菌器中,用N₂从常压加压至0.05MPa,减压,返回常压。如此进行3次操作,进行N₂置换后,在135℃、0.3MPa下搅拌,使均一溶解。之后,将溶解液通过输液泵连续供给,用加热配管升温至240℃,加热1小时。之后,向加压反应釜供给反应混合物,加热至290℃,为将釜内压维持在3MPa,使一部分水馏出,得到低阶缩合物。之后,将该低阶缩合物维持在溶液状态直接供给至双轴挤出机(螺杆直径37mm,L/D=60),使树脂温度为330℃、从3处的排气口抽出水分,同时在熔融下进行缩聚,得到聚酰胺树脂1。

[0121] 得到的聚酰胺树脂1的6T/11=65/35(摩尔比),相对粘度为2.1,酰胺键间的平均碳原子数为8.0,芳香环上的碳原子比率为0.281,熔点为314℃,折射率为1.56。

[0122] <聚酰胺树脂2的合成例>

[0123] 将1,10-癸二胺15.51kg、对苯二甲酸14.95kg、11-氨基十一烷酸2.01kg、作为催化剂的二亚磷酸钠9g、作为末端调节剂的醋酸40g及离子交换水17.52kg放入50升的高压灭菌器中,按照与聚酰胺树脂1同样的方法合成聚酰胺树脂2。

[0124] 得到的聚酰胺树脂2的10T/11=90/10(摩尔比),相对粘度为2.0,酰胺键间的平均碳原子数为9.1、芳香环上的碳原子比率为0.312,熔点为304℃,折射率为1.57。

[0125] <聚酯树脂1的合成例>

[0126] 按照美国专利第2901466号说明书记载的方法,得到聚对苯二甲酸环己烷二甲酯(PCT树脂)。该PCT树脂的熔点为290℃,折射率为1.57。

[0127] 实施例、比较例及参考例

[0128] 相对于合成例的热塑性树脂100质量份,氧化钛的含量为55质量份,下述各强化材的含量为30质量份,脱模剂及稳定剂的含量各为0.6质量份,用Koperion(コペリオン)株式会社制双轴挤出机STS-35将聚酰胺树脂1、聚酰胺树脂2按照330℃,聚酯树脂按照310℃熔融混炼,得到实施例及比较例的热塑性树脂组合物。此外,作为参考例,得到不同之处只是没有混合强化材的组合物。评价结果如表1~3所示。

[0129] 白色颜料(B)

[0130] 氧化钛:石原产业株式会社制TIPAQUE(タイペーク)CR-60,金红石型TiO₂,平均粒径0.2μm。

[0131] 强化材(C)

[0132] 碱性硫酸镁晶须(代号:MS):宇部材料公司制,MOS-HIGE(モスハイジ)A-1,pH9.5、折射率1.53、平均纤维直径0.7μm、平均纤维长度28μm、纵横比28

[0133] 玻璃纤维(代号:GF):日本电气玻璃株式会社制,T-275H

[0134] 针状钙硅石(代号:WN):株式会社NYCO制,NYGLOS8

[0135] 碳酸钙晶须(代号:CC):白石钙制,UISUKARU(ウイスカル)

[0136] 硼酸铝晶须(代号:AB):四国化成制,ALBOREX(アルボレックス)

[0137] 脱模剂:硬脂酸镁

[0138] 稳定剂:季戊四醇·四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](汽巴精化制,IRGANOX1010)

[0139]

[表 1]

		参考例 1	实施例		比较例			
			1-1	1-2	1-1	1-2	1-3	1-4
树脂	种类	聚酰胺 1	聚酰胺 1	聚酰胺 1	聚酰胺 1	聚酰胺 1	聚酰胺 1	聚酰胺 1
	折射率	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56
强化材	种类		MS	MS/GF (2/1)	GF	WN	CC	AB
	折射率		1.53	1.53/ 1.56	1.56	1.63	1.63	1.60
光学 特性	初期	反射率 (460nm) (%) (保持率 %)	96.5	95.7 (99.2)	95.0 (98.7)	94.2 (97.6)	92.9 (96.3)	91.9 (95.2)
	170℃ 热处理后	反射率 (600nm) (%) (保持率 %)	97.3	96.5 (99.2)	95.7 (98.4)	94.3 (96.9)	93.1 (95.7)	91.9 (94.5)
		反射率 (460nm) (%) (保持率 %)	92.2	91.0 (98.7)	90.2 (97.8)	89.4 (97.0)	88.6 (96.1)	86.2 (93.5)
		反射率 (600nm) (%) (保持率 %)	97.2	96.4 (99.2)	95.0 (97.7)	94.0 (96.7)	93.5 (96.2)	91.6 (94.2)
一般 物性	热变形温度 (℃)		120	213	231	244	181	200
	弯曲强度 (MPa)		90	149	140	131	139	157
	弯曲弹性率 (GPa)		4.2	9.2	8.7	8.1	8.3	9.8
	回流焊耐热性		×	◎	◎	○	×	○

[0140] [表2]

[0141]

			参考例 2	实 施 例		比 较 例	
				2-1	2-2	2-1	2-2
树脂	种类		聚酰胺 2	聚酰胺 2	聚酰胺 2	聚酰胺 2	聚酰胺 2
	折射率		1.57	1.57	1.57	1.57	1.57
强化材	种类			MS	MS/GF (1/1)	GF	WN
	折射率			1.53	1.53/ 1.56	1.56	1.63
光学 特性	初期	反射率 (460nm) (%) (保持率 %)	97.2	96.5 (99.3)	95.8 (98.6)	95.0 (97.7)	93.9 (96.6)
		反射率 (600nm) (%) (保持率 %)	97.8	97.2 (99.4)	96.5 (98.7)	95.3 (97.4)	94.0 (96.1)
	170℃ 热处理后	反射率 (460nm) (%) (保持率 %)	93.1	92.2 (99.0)	91.2 (98.0)	90.2 (96.9)	89.1 (95.7)
		反射率 (600nm) (%) (保持率 %)	97.4	96.5 (99.1)	95.5 (98.0)	94.5 (97.0)	93.7 (96.2)
	热变形温度 (℃)		145	225	235	252	195
	弯曲强度 (MPa)		88	142	135	128	135
一般 物性	弯曲弹性率 (GPa)		4.4	8.8	8.3	8.0	8.2
	回流焊耐热性		×	○	○	○	×

[0142] [表3]

[0143]

			参考例 3	实施例		比较例	
				3-1	3-2	3-1	3-2
树脂	种类		聚酯 1	聚酯 1	聚酯 1	聚酯 1	聚酯 1
	折射率		1.57	1.57	1.57	1.57	1.57
强化材	种类			MS	MS/GF (1/1)	GF	WN
	折射率			1.53	1.53/ 1.56	1.56	1.63
光学 特性	初期	反射率 (460nm) (%) (保持率 %)	95.3	93.6 (98.2)	93.3 (97.9)	92.3 (96.9)	91.5 (96.0)
		反射率 (600nm) (%) (保持率 %)	96.1	94.3 (98.1)	93.9 (97.7)	92.8 (96.6)	92.0 (95.7)
	170℃ 热处理后	反射率 (460nm) (%) (保持率 %)	91.2	90.8 (99.6)	90.4 (99.1)	89.4 (98.0)	88.7 (92.3)
		反射率 (600nm) (%) (保持率 %)	96.1	93.5 (97.3)	93.2 (97.0)	92.6 (96.4)	91.8 (95.5)
	热变形温度 (℃)		115	210	223	235	165
	弯曲强度 (MPa)		80	121	120	115	110
一般 物性	弯曲弹性率 (GPa)		4.5	9.0	8.7	8.1	8.3
	回流焊耐热性		×	○	○	○	×

[0144] 白色LED中,为使发光效率进一步提升,重在提高蓝色LED(发光峰440~460nm),黄色荧光体(发光峰550~650nm)的反射率。表1~3中,通过使用具有{热塑性树脂(A)的折射率}-{强化材(C)的折射率} ≥ 0.02 的特性的碱性硫酸镁晶须,与其他的强化材相比,460nm、600nm下的初期反射率较高。

[0145] 而且,即使在170℃,2小时的热处理后,也能维持高反射率。进一步地,碱基硫酸镁晶须,由于可以获得充分的补强效果,在回流焊耐热试验中呈现高耐热性。

[0146] 综上,在满足{热塑性树脂(A)的折射率}-{强化材(C)的折射率} ≥ 0.02 的特性的组合上,确认到了LED反射板所必须的初期反射率及长期维持反射率的特别显著的效果。

[0147] 工业上的可利用性

[0148] 本发明的LED反射板用热塑性树脂组合物的光反射特性优异,可提高LED发光元件的光提取效率,此外,由于能够抑制热变色,可使LED高亮度化、提高耐久性。