

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 17/06 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880009693.3

[43] 公开日 2010 年 3 月 3 日

[11] 公开号 CN 101663161A

[22] 申请日 2008.3.27

[21] 申请号 200880009693.3

[30] 优先权

[32] 2007. 3. 28 [33] JP [31] 083666/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/055882 2008.3.27

[87] 国际公布 WO2008/117848 日 2008.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.24

[71] 申请人 日本电话株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 矢野浩之 能木雅也 阿部贤太郎

伊福伸介 栗原隆

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 孙秀武

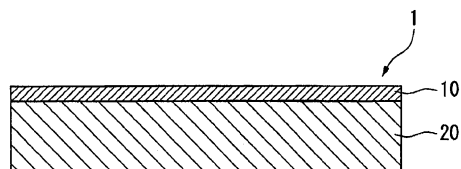
权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 1 页

[54] 发明名称

柔性基板

[57] 摘要

本发明的柔性基板 1 是将厚度 $50\mu\text{m}$ 以下的薄板玻璃 10、以及在纤维素纳米纤维的集合体上复合非结晶性合成树脂得到的厚度 $100\mu\text{m}$ 以下的复合材料片材 20 层压而成的基板。



1. 一种柔性基板，将厚度 $50\mu\text{m}$ 以下的薄板玻璃、以及在纤维素纳米纤维的集合体上复合非结晶性合成树脂得到的厚度 $100\mu\text{m}$ 以下的复合材料片材层压而成。

2. 如权利要求 1 所述的柔性基板，其中，上述纤维素纳米纤维是来源于植物的纤维素。

3. 如权利要求 1 所述的柔性基板，其中，上述纤维素纳米纤维是细菌纤维素。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的柔性基板，其中，上述非结晶性合成树脂是杨氏模量 0.1GPa 以下的低弹性环氧树脂。

5. 如权利要求 1~3 中任一项所述的柔性基板，其中，上述非结晶性合成树脂是杨氏模量 0.1GPa 以下的低弹性丙烯酸树脂。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的柔性基板，其中，上述薄板玻璃的厚度为 $20\sim 30\mu\text{m}$ 。

柔性基板

技术领域

本发明涉及作为例如柔性显示器等的基板使用的柔性基板。

本申请根据 2007 年 3 月 28 日向日本申请的特愿 2007-83666 号主张优先权，在此援引其内容。

背景技术

近年来，作为显示器，在具有可挠性的柔性基板上设置 LED 等发光元件的柔性显示器的开发不断推进。

作为构成柔性显示器的柔性基板，例如正在研究使用玻璃基板、硅基板、不锈钢基板、塑料基板等。

另外，专利文献 1 中提出了将用纤维素纤维强化矩阵树脂得到的复合材料构成的片材作为基板使用的方案。

但是，玻璃基板和硅基板存在弯曲时容易破裂的缺点，不锈钢基板存在重的缺点，塑料基板存在耐热性、耐药品性、气体屏障性低的缺点。因此，均不适合作为柔性基板。

另外，专利文献 1 记载的复合材料片材表面的平坦性低，而且气体屏障性低，因此并不是十分适合作为基板。

专利文献 1：特开 2005-60680 号公报

发明内容

本发明是鉴于上述情况而做出的，其目的在于提供一种轻量、弯曲强度和气体屏障性都高、具有平坦表面的柔性基板。

本发明的柔性基板是将厚度 50 μm 以下的薄板玻璃、以及在纤维素纳米纤维的集合体上复合非晶性合成树脂得到的厚度 100 μm 以下的复合材料片材层压而成。

本发明的柔性基板中，上述纤维素纳米纤维可以是来源于植物的纤维素。

本发明的柔性基板中，上述纤维素纳米纤维可以是细菌纤维素。

本发明的柔性基板中，上述非晶性合成树脂可以是杨氏模量 0.1GPa

以下的低弹性环氧树脂。

本发明的柔性基板中，上述非晶性合成树脂可以是杨氏模量 0.1GPa 以下的低弹性丙烯酸树脂。

本发明的柔性基板中，上述薄板玻璃的厚度可以是 20~30 μm 。

本发明的柔性基板轻量，弯曲强度和气体屏障性都高，具有平坦的表面。这样的柔性基板适合作为柔性显示器等柔性装置用的基板。

附图说明

图 1 是表示本发明柔性基板的一种实施方式实例的剖面图。

1 柔性基板

10 薄板玻璃

20 复合材料片材

具体实施方式

以下说明本发明柔性基板的一种实施方式实例。

图 1 表示本实施方式实例的柔性基板。该柔性基板 1 是由薄板玻璃 10 和复合材料片材 20 层压而成的基板。

(薄板玻璃)

薄板玻璃 10 是厚度为 50 μm 以下的玻璃板。使用厚度超过 50 μm 的玻璃板时，由于可挠性降低，不能作为柔性基板 1 使用。薄板玻璃 10 的优选厚度为 20~30 μm 。如果薄板玻璃 10 的厚度为 20 μm 以上，能够容易地制作薄板玻璃 10，如果为 30 μm 以下，可挠性更高。

作为薄板玻璃 10 的材质，可以例举硼硅酸玻璃（Na 含量 2~8 质量%）、无碱玻璃、石英玻璃等。

(复合材料片材)

复合材料片材 20 是在纤维素纳米纤维的集合体上复合非晶性合成树脂得到的片材。具体而言，复合材料 20 采取在非晶性合成树脂的层中埋入纤维素纳米纤维的集合体的结构。由于采取这种结构，非晶性合成树脂通过纤维素纳米纤维的集合体被强化。

[纤维素纳米纤维的集合体]

纤维素纳米纤维的平均纤维径为 4~200nm。优选为 4~100nm，更优选 4~60nm。纤维素纳米纤维的平均纤维径如果超过 200nm，接近可

见光的波长，有时在与非晶性合成树脂的界面容易出现可见光的折射，导致透明性降低。另一方面，平均纤维径低于 4nm 的纤维素纳米纤维难以制造。

另外，本发明使用的纤维素纳米纤维只要平均纤维径在 4~200nm 的范围内，即使纤维素纳米纤维中含有 4~200nm 范围以外的纤维径的纤维素纳米纤维也没有关系，但优选其比例为 30 质量%以下。

但是，在容易获得所需物理性质的方面，优选所有纤维素纳米纤维的纤维径为 200nm 以下，更优选为 100nm 以下，特别优选 60nm 以下。

纤维素纳米纤维的长度没有特别的限定，优选平均长度为 100nm 以上。纤维素纳米纤维的平均长度如果低于 100nm，则补强效果低，恐怕复合材料片材 20 的强度不够。另外，纤维素纳米纤维中也可以含有纤维长度低于 100nm 的纤维素纳米纤维，但优选其比例为 30 质量%以下。

纤维素纳米纤维优选结晶化度为 40%以上，更优选 60%以上，特别优选 70%以上。如果纤维素纳米纤维的结晶化度为 40%以上，则容易获得高的强度和低的热膨胀。

纤维素纳米纤维的结晶化度通过 X 射线衍射测定由结晶部分的面积相对于 X 射线衍射图总体面积的比例（百分率）求得。

纤维素纳米纤维中，从能够进一步提高弯曲强度的角度来看，优选细菌产生的细菌纤维素或者由植物分离得到的来源于植物的纤维素。

<细菌纤维素>

细菌纤维素中，特别适合使用对细菌产物进行碱处理溶解除去细菌得到的物质，而无需进行离解处理。

作为可以产生纤维素的细菌，可以例举醋酸菌、土壤细菌等。其中，作为醋酸菌，可以例举醋酸杆菌（*Acetobacter*）属等，更具体而言，可以例举醋化醋杆菌（*Acetobacteraceti*）、醋酸杆菌亚种（*Acetobactersubsp.*）、木醋杆菌（*Acetobacterxylinum*）等，但并不限于此。

通过培养这种细菌，可以由细菌产生纤维素。由细菌得到的产物由于含有细菌以及该细菌产生的与该细菌相关联的纤维素纤维（细菌纤维素），从而通过将该产物从培养基中取出，将其水洗，或进行碱处理等，除去细菌，可以得到不含细菌的含水细菌纤维素。而且，由该含水细菌纤维素除去水分，可以得到细菌纤维素。

作为培养使用的培养基，可以例举琼脂状的固体培养基或液体培养基（培养液）。

作为培养液，可以例举含有椰奶（总氮量 0.7 质量%，脂质 28 质量%）7 质量%、蔗糖 8 质量%，用醋酸调节至 pH3.0 的培养液，或者含有グルコース 2 质量%、细菌培养用酵母提取物（Bacto-Yeastextract）0.5 质量%、细菌蛋白胨 0.5 质量%、磷酸氢二钠 0.27 质量%、枸橼酸 0.115 质量%、硫酸镁七水合物 0.1 质量%，用盐酸调节至 pH5.0 的水溶液（SH 培养基）等。

作为培养方法，可以例举以下方法。在椰奶培养液中植入木醋杆菌 FF-88 等醋酸菌，例如 FF-88 的情况下，在 30℃ 下静置培养 5 天，得到一次培养液。除去得到的一次培养液的胶质成分后，将液体部分以 5 质量%的比例加入到与上述相同的培养液中，在 30℃ 下静置培养 10 天，得到二次培养液。该二次培养液中含有约 1 质量%的纤维素纤维。

另外，作为其他的培养方法，可以例举使用含有葡萄糖 2 质量%、细菌培养用酵母提取物（Bacto-Yeastextract）0.5 质量%、细菌蛋白胨 0.5 质量%、磷酸氢二钠 0.27 质量%、枸橼酸 0.115 质量%、硫酸镁七水合物 0.1 质量%，用盐酸调节至 pH5.0 的水溶液（SH 培养液）作为培养液的方法。这时，在冷冻干燥保存状态的醋酸菌的菌株中加入 SH 培养液，静置培养 1 周（25~30℃）。培养液表面生成细菌纤维素，选择其中厚度比较厚的，少量分离取出该株的培养液，加入到新的培养液中。然后，将该培养液装入大型培养器中，在 25~30℃ 下静置培养 7~30 天。这样，通过重复将部分现有培养液加入到新的培养液中，静置培养约 7~30 天的步骤，可以得到细菌纤维素。

出现细菌难以生产纤维素等不良情况时，进行以下程序。即，在培养液中加入琼脂制成的琼脂培养基上，撒少量正在进行细菌培养的培养液，放置约一周，形成菌落。观察各个菌落，由琼脂培养基取出能够较好生产纤维素的菌落，投入到新的培养液中，进行培养。

由培养液中取出这样生产出的细菌纤维素，除去细菌纤维素中残留的细菌。作为该方法，可以例举水洗或碱处理等。作为用于溶解除去细菌的碱处理，可以例举将由培养液取出的细菌纤维素注加到 0.01~10 质量%左右的碱水溶液中 1 小时以上的方法。而且，碱处理的情况下，由碱处理液取出细菌纤维素，充分水洗，除去碱处理液。

这样得到的含水细菌纤维素(通常是含水率 95~99 质量%的细菌纤维素)接着进行水分除去处理。

作为这种水分除去法,没有特别限定,可以例举放置,或者先通过冷压等在某种程度上除去水,然后直接放置,或通过热压等完全除去残留的水的方法;冷压法之后通过加热干燥或自然干燥除去水的方法等。

上述作为在某种程度上除去水的方法的放置是花费时间使水缓慢挥发的方法。

上述冷压是不加热,施加压力除去水的方法,可以挤出某种程度的水分。这种冷压的压力优选 0.01~10MPa,更优选 0.1~3MPa。压力如果低于 0.01MPa,存在水的残留量变多的趋势,如果大于 10MPa,有时得到的细菌纤维素会被破坏。另外,温度没有特别的限定,为了操作简便,优选常温。

上述作为完全除去残留水的方法的放置是花费时间使细菌纤维素干燥的方法。

上述热压是通过在加热的同时加压除去水的方法,可以完全除去残留的水。这种热压的压力优选 0.01~10MPa,更优选 0.2~3MPa。压力如果低于 0.01MPa,有时不能除去水,如果大于 10MPa,有时细菌纤维素会被破坏。另外,温度优选 100~300℃,更优选 110~200℃。温度如果低于 100℃,水的除去需要时间,另一方面,如果高于 300℃,恐怕会出现细菌纤维素的分解等。

加热干燥的干燥温度也优选 100~300℃,更优选 110~200℃。干燥温度如果低于 100℃,有时不能除去水,另一方面,如果高于 300℃,恐怕会出现纤维素纤维的分解等。

这样得到的细菌纤维素根据其培养条件以及之后除去水分时的加压、加热条件等有所不同,通常形成堆积密度为 1.1~1.3kg/m³ 左右、厚度 40~60μm 左右的片材(以下有时将该片材称为“BC 片材”)。

<来源于植物的纤维素>

作为来源于植物的纤维素,优选以木粉作为原料得到的纤维素。也可以使用棉花作为原料。

作为木粉,可以使用竹粉、针叶树的木粉、阔叶树的木粉等。在容易除去木质素的方面,优选阔叶树的木粉。

木粉中优选长径为 10μm~1mm 的木粉。长径如果超过 1mm,则在

下述机械解纤步骤存在解纤不充分的可能性。长径如果低于 $10\mu\text{m}$ ，存在粉碎时纤维素晶体被破坏结晶化度不充分的可能性。

长径的上限更优选 $500\mu\text{m}$ 以下，特别优选 $300\mu\text{m}$ 以下，最优选 $200\mu\text{m}$ 以下。长径的下限更优选 $30\mu\text{m}$ 以上，特别优选 $50\mu\text{m}$ 以上，最优选 $100\mu\text{m}$ 以上。

长径/短径的比优选 10 以下，更优选 5 以下，最优选 3 以下。长径和短径的比如果超过 10，则机械解纤处理变得困难。

作为纳米纤维原料的木粉中优选含有水分 3~70 质量%，更优选 5~50 质量%，特别优选 10~40 质量%。水分量低于 3 质量%，则纤维素纤维之间靠近，纤维素纤维间的氢键发达，解纤变得不充分。另一方面，水分量如果超过 70 质量%，则木粉软化，处理和运输变得困难。

作为由木粉得到纤维素纤维的方法，可以例举对木粉依次实施脱脂处理、木质素除去处理、半纤维素除去处理、机械解纤处理的方法。

· 脱脂处理

脱脂处理优选使用有机溶剂进行提取的处理。作为有机溶剂，由于乙醇-苯混合液的洗提力大，故优选。

· 木质素除去处理

作为木质素除去处理，由于使用亚氯酸钠/醋酸的亚氯酸盐法（Wise 法）存在操作简便、可以对应大量试样的优点，故优选。

亚氯酸盐法的具体操作如下所示。

相对于脱脂试样 1g，准备蒸馏水 60ml、亚氯酸钠 0.4g、冰醋酸 0.08ml 的溶液，在 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的热水浴中在断断续续搅拌的同时加热 1 小时。1 小时后，无需冷却，加入亚氯酸钠 0.4g、冰醋酸 0.08ml，反复处理。针叶树木粉的情况下，该操作合计进行 4 次以上，阔叶树木粉的情况下，合计进行 3 次以上。然后，依次用冷水（约 500ml）和丙酮（约 50ml，乙醇、甲醇也可）洗涤。通过这种洗涤除去水分和残留药剂、残渣等，得到进行了木质素除去处理的试样。

作为木质素除去处理，也可以适用亚氯酸盐法以外的方法。可以例举用二氧化氯处理的方法、在碱存在的条件下用氧处理的方法等。

· 半纤维素除去处理

作为半纤维素除去处理，可以例举用碱性水溶液的处理等。

作为在用碱性水溶液处理时使用的碱，可以例举氢氧化钠、氢氧化

钾等。使用氢氧化钾的情况下，优选水溶液的浓度为 3~10 质量%，更优选为 5~8 质量%。水溶液浓度如果为 10 质量%以下，可以防止纤维素晶体的溶解，如果为 3 质量%以上，可以充分除去半纤维素。

半纤维素除去处理后，优选通过抽滤回收处理后的木粉并水洗。例如，相对于 10g 的试样，优选用约 2L 以上的水洗涤。

· 机械解纤处理

机械解纤处理是对半纤维素除去处理后的试样施加机械力，分解纤维，得到纳米纤维的处理。

作为用于施加机械力的装置，可以例举研磨机、匀浆机（homogenizer）、精磨机（refiner）等。在容易获得纳米纤维的方面，优选单独使用研磨机，或者组合使用研磨机和匀浆机或精磨机。

另外，在机械解纤处理之前的所有工序中，优选试样的水分含量为 3 质量%以上。试样中的水分含量如果过少，纤维素纤维之间通过氢键凝集，机械解纤效果差，解纤不充分。

研磨机是在上下 2 片板状磨石的间隙配置试样，施加冲击、离心力、剪切力，粉碎成超微粒子的石臼式粉碎机。采用研磨机，也可以同时进行剪切、磨碎、微粒化、分散、乳化、原纤化。

作为研磨机的具体实例，可以例举增幸产业（株）制超微粒磨碎机“Supermasscolloider”、“Serendipiter”，栗田机械制作所制“Pure Fine Mill”等。其中，增幸产业（株）制“Supermasscolloider”是由可以自由调节间隔的上下 2 片无气孔磨石构成的石臼形式的超微粒磨碎机，上部磨石固定，下部磨石高速旋转。在上下磨石间送入的试样通过这里产生的强大的压缩、剪切、旋转摩擦力等，被逐渐磨碎，超微粒化。

研磨机优选磨石间的间隙为 1mm 以下，更优选 0.5mm 以下，特别优选 0.1mm 以下，最优选 0.05mm 以下。

磨石的直径优选为 5cm 以上，更优选 10cm 以上。

转速优选 500rpm 以上，更优选 1000rpm 以上，特别优选 1500rpm 以上。

处理时间优选 1~30 分钟，更优选 5~20 分钟，特别优选 10~15 分钟。

磨石间的间隙、直径、转速、处理时间如果超过上述上限值，有时纤维素的结晶性降低，弹性率降低。

解纤处理温度优选磨石间隙中为 $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，特别优选 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 。解纤处理温度如果超过 90°C ，有时解纤效率降低，或纤维素的结晶性降低，如果低于 30°C ，有时解纤效果不足。

机械解纤处理后，通过将得到的含水纤维素纳米纤维造纸，除去水分，可以得到纤维素纳米纤维的无纺布。

作为这种水分除去法，没有特别的限定，可以例举放置，或者先通过冷压等在某种程度上除去水，然后直接放置，或通过热压等完全除去残留的水的方法；冷压法之后通过加热干燥或自然干燥除去水的方法等。

上述作为在某种程度上除去水的方法的放置是花费时间使水缓慢挥发的方法。

上述冷压是不加热，施加压力除去水的方法，可以挤出某种程度的水分。这种冷压的压力优选 $0.01 \sim 10\text{MPa}$ ，更优选 $0.1 \sim 3\text{MPa}$ 。压力如果低于 0.01MPa ，存在水的残留量变多的趋势，如果大于 10MPa ，有时得到的纤维素纳米纤维会被破坏。另外，温度没有特别的限定，为了操作简便，优选常温。

上述作为完全除去残留水的方法的放置是花费时间使纤维素纳米纤维干燥的方法。

上述热压是通过在加热的同时加压除去水的方法，可以完全除去残留的水。这种热压的压力优选 $0.01 \sim 10\text{MPa}$ ，更优选 $0.2 \sim 3\text{MPa}$ 。压力如果低于 0.01MPa ，有时不能除去水，如果大于 10MPa ，有时纤维素纳米纤维会被破坏。另外，温度优选 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $110 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。温度如果低于 100°C ，水的除去需要时间，另一方面，如果高于 300°C ，恐怕会出现纤维素纤维的分解等。

加热干燥的干燥温度也优选 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $110 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。干燥温度如果低于 100°C ，有时不能除去水，另一方面，如果高于 300°C ，恐怕会出现纤维素纤维的分解等。

为了降低复合材料片材的热膨胀系数，优选热压。这是因为纤维相互缠绕部分的氢键可以进一步强化。

由木粉获得纤维素纤维时，也可以用将半纤维除去处理后的试样暴露于高温高压的水蒸气中的高温高压水蒸气处理、使用磷酸盐等的处理代替机械解纤处理。

使用磷酸盐等的处理是通过将半纤维除去处理后的试样磷酸酯化，减弱纤维素纤维间的结合力，接着通过进行精磨（refiner）处理，解开纤维，得到纤维素纤维的处理法。例如，将半纤维除去处理后的试样浸渍于含有 50 质量%的尿素和 32 质量%的磷酸的溶液中，在 60℃下使溶液充分渗入纤维素纤维间之后，在 180℃下加热，进行磷酸化。将其用水洗涤后，在 3 质量%的盐酸水溶液中，在 60℃下水解处理 2 小时，再次进行水洗。然后，通过在 3 质量%的碳酸钠水溶液中，在室温下处理 20 分钟左右，结束磷酸化。而且，通过精磨机将该处理物解纤，可以得到纤维素纤维。

· 化学修饰、物理修饰

如上所述得到的细菌纤维素和来源于木粉的纤维素构成的纤维素纤维也可以进行化学修饰和/或物理修饰提高功能性。其中，作为化学修饰，可以例举通过乙酰化等酰基化处理、烯丙基化、氰基乙基化、缩醛化、醚化、异氰酸酯化等添加官能团，通过化学反应或溶胶凝胶法等复合或包覆硅酸盐或钛酸盐等无机物的化学修饰等。

作为化学修饰的方法，可以例举将 BC 片材或使用来源于植物的纤维素的片材浸渍于醋酸酐中加热的方法。

乙酰化的情况下，可以实现降低吸水性、提高耐热性，而不会降低光线透过率。

另外，作为物理修饰，可以例举采用真空蒸镀、离子镀、飞溅等物理蒸镀法（PVD 法）、化学蒸镀法（CVD 法）、无电镀或电镀等镀金法等使表面包覆金属或陶瓷材料的方法。

[非结晶性合成树脂]

非结晶性合成树脂可以例举热塑性或紫外线固化型丙烯酸类树脂、环氧类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚醚砜类树脂、环状聚烯烃类树脂等。非结晶性合成树脂可以单独使用 1 种，也可以同时使用 2 种以上。

上述非结晶性合成树脂中，优选杨氏模量 0.1GPa 以下的低弹性环氧树脂、杨氏模量 0.1GPa 以下的低弹性环氧树脂。如果使用这些树脂，柔性基板的可挠性变得更高。

这里所说的杨氏模量是按照 JIS K 7161，对于成型为宽 5mm、长 50mm、厚 50μm 的试件以变形速度 1mm/分钟进行拉伸试验，由相对于比例界限以下的变形量的应力求得值。

另外，低弹性环氧树脂和低弹性丙烯酸树脂优选对未固化的原料进行紫外线固化得到的树脂。如果是通过紫外线固化得到的树脂，在形成非结晶性合成树脂时，可以没有溶剂，而且可以使原料几乎 100% 固化，从而可以减少非结晶性合成树脂中的挥发成分。因此，在柔性基板上布线时可以容易地适用真空工序。

作为通过紫外线固化得到的杨氏模量 0.1GPa 以下的低弹性环氧树脂，可以例举脂肪族环状环氧树脂、双酚型环氧树脂、溴化环氧树脂等环氧类紫外线固化树脂。

作为脂肪族环状环氧树脂的原料（未固化物），可以例举 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷甲酸酯、3,4-环氧环己基乙基-3,4-环氧环己烷甲酸酯、乙烯基环己烯二氧化物、烯丙基环己烯二氧化物、3,4-环氧-4-甲基环己基-2-丙烯氧化物、2-（3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧）环己烷-m-二氧六环、双（3,4-环氧环己基）己二酸酯、双（3,4-环氧环己基甲基）己二酸酯、双（3,4-环氧环己基）醚、双（3,4-环氧环己基甲基）醚、双（3,4-环氧环己基）二乙基硅氧烷等。

作为双酚型环氧树脂的原料（未固化物），可以例举双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 AD 二缩水甘油醚、双酚 S 二缩水甘油醚、加氢双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、双酚 G 二缩水甘油醚、四甲基双酚 A 二缩水甘油醚、双酚六氟丙酮二缩水甘油醚、双酚 C 二缩水甘油醚等。

作为溴化环氧树脂的原料（未固化物），可以例举二溴甲基苯基缩水甘油醚、二溴苯基缩水甘油醚、溴甲基苯基缩水甘油醚、溴苯基缩水甘油醚、二溴メタクレシジル缩水甘油醚、二溴新戊二醇二缩水甘油醚、溴苯酚醛型环氧树脂等。

除上述脂肪族环状环氧树脂、双酚型环氧树脂、溴化环氧树脂以外，也可以含有其他环氧树脂作为副成分。作为其他环氧树脂的具体实例，可以例举聚丁二烯二缩水甘油醚、聚-1,4-（2,3-环氧丁烷）-co-1,2-（3,4-环氧）-co-1,4-丁二烯二醇、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己烷二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、三羟甲基丙烷多缩水甘油醚、一缩二甘油多缩水甘油醚、聚甘油多缩水甘油醚、山梨醇多缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、苯酚五（氧乙烯）缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、月桂醇十五（氧乙烯）缩水甘油醚、脱

水山梨醇多缩水甘油醚、季戊四醇多缩水甘油醚、三缩水甘油基三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯、间苯二酚二缩水甘油醚、聚四亚甲基二醇二缩水甘油醚、己二酸二缩水甘油酯、氢醌二缩水甘油醚、对苯二甲酸二缩水甘油酯、缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺、十六烷基缩水甘油醚、硬脂基缩水甘油醚、对辛基苯基缩水甘油醚、对苯基苯基缩水甘油醚、缩水甘油基苯甲酸酯、缩水甘油基乙酸酯、缩水甘油基丁酸酯、螺环二醇二缩水甘油醚、1,3-二-[1-(2,3-环氧丙氧基)-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙基]苯、1,4-二[1-(2,3-环氧丙氧基)-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙基]苯、4,4'-二(2,3-环氧丙氧基)八氟联苯、四缩水甘油基间苯二甲基二胺、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基对氨基苯酚、三缩水甘油基间氨基苯酚、二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基三溴苯胺、四缩水甘油基二氨基甲基环己烷、四氟丙基缩水甘油醚、八氟戊基缩水甘油醚、十二氟辛基二缩水甘油醚、氧化苯乙烯、柠檬烯二环氧化物、柠檬烯单氧化物、 α -蒎烯环氧化物、 β -蒎烯环氧化物等环氧化合物。

通过对这些可以形成环氧树脂的原料进行紫外线固化,可以得到低弹性环氧树脂。作为紫外线固化时使用的光聚合引发剂,只要是通过紫外线与环氧基反应的物质即可,没有特别的限定,可以例举对甲氧基苯重氮六氟磷酸盐等芳香族重氮盐、三苯基铈六氟磷酸盐等芳香族铈盐、二苯基碘鎓六氟磷酸盐等芳香族碘鎓盐、芳香族碘氧基盐、芳香族氧化铈盐、金属茂化合物等。

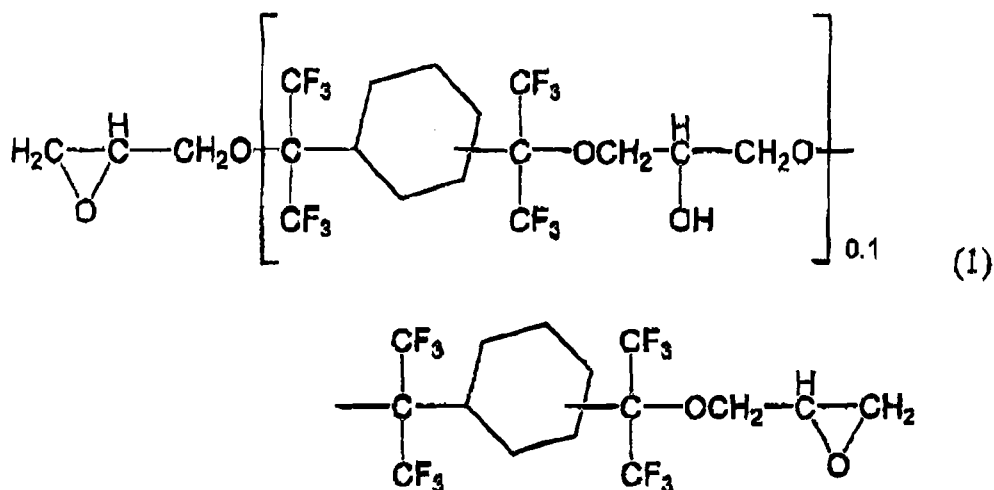
为了提高与薄板玻璃 10 的粘结性,可以在非结晶性合成树脂中添加硅烷偶联剂。

作为硅烷偶联剂的实例,可以例举 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-二[β -(氨基乙基)]- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(N-乙烯基苯甲基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、 γ -苯氨基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、十八烷基二甲基[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氯化铵、 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基二

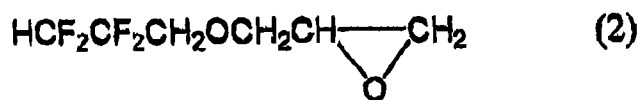
氯硅烷、三甲基氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯甲基三甲基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、 β -(3,4-乙氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷、 γ -异氰脲酸(イソシアヌル)丙基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷等。

另外,可以含有下述化学式(1)表示的环己基氟化环氧树脂、下述化学式(2)表示的四氟丙基缩水甘油醚。

[化 1]



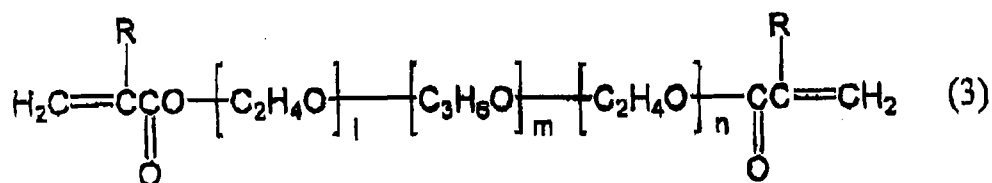
[化 2]



作为通过紫外线固化得到且杨氏模量 0.1GPa 以下的低弹性丙烯酸树脂,可以例举脂肪族直连状二丙烯酸树脂、脂肪族直链状二甲基丙烯酸树脂等丙烯酸类紫外线固化树脂。

作为脂肪族直链状二丙烯酸树脂、脂肪族直链状二甲基丙烯酸树脂的原料(单体),可以例举下述化学式(3)表示的聚丙二醇和/或聚乙二醇的二丙烯酸酯、聚丙二醇和/或二甲基丙烯酸酯等。另外,化学式(3)中的 R 表示氢原子或甲基。

[化 3]



作为化学式 (3) 表示的化合物的具体实例, 可以例举 $l+n$ 表示的乙二醇部分的单元数为 6, m 表示的丙二醇部分的单元数为 12 的化合物。

化学式 (3) 表示的化合物可以通过丙二醇部分的单元数、乙二醇部分的单元数、丙二醇和乙二醇两种单元的比例适当调节弹性率等物理性质。

通过对这些可以形成丙烯酸树脂的原料进行紫外线固化, 可以得到低弹性丙烯酸树脂。作为紫外线固化时使用的自由基聚合引发剂, 可以例举过氧化苯甲酰 (BPO) 等有机过氧化物、偶氮二异丁腈 (AIBN) 等偶氮化合物。这些自由基聚合引发剂可以通过光照射分解, 产生 2 个自由基, 由此连锁性地进行原料的自由基聚合。自由基聚合引发剂优选考虑照射的紫外线的波长、与反应单体的相容性等适当选择。

上述低弹性环氧树脂和低弹性丙烯酸树脂可以在折射率 1.40 ~ 1.62 的范围, 特别是折射率 1.55 附近自由控制, 可以使折射率适应纤维素纳米纤维。因此, 可以进一步提高复合材料片材 20 的透明性。

作为控制丙烯酸类树脂的折射率的方法, 可以例举在结构单元中追加芳香族化合物的方法、部分进行溴取代或硫取代的方法。作为在结构单元中追加芳香族化合物提高折射率的方法, 可以采用引入双酚 A 骨架的方法。

非结晶性合成树脂的玻璃转移温度 (T_g) 优选 120°C 以上, 更优选 150°C 以上, 特别优选 170°C 以上。非结晶性合成树脂的玻璃转移温度 (T_g) 如果低于 120°C , 则得到的复合材料片材 20 的耐热性不够。

非结晶性合成树脂的玻璃转移温度 (T_g) 的上限没有特别限定, 通常为 230°C 以下。

其中, 非结晶性合成树脂的玻璃转移温度 (T_g) 是采用 DSC 法测定的值。

[复合材料片材的物理性质]

复合材料片材 20 优选具有以下物理性质。

杨氏模量：优选 10GPa 以下，更优选 3GPa 以下，特别优选 0.1GPa 以下。

线热膨胀系数：优选 15ppm/K 以下，更优选 1~10ppm/K，特别优选 1~5ppm/K。

破坏变形率：优选 20~60%。

平行光线透过率：优选 50 μ m 厚的情况下为 70%以上，更优选 80%以上。

复合材料片材 20 的物理性质如果在上述范围内，容易得到所需物理性质的柔性基板 1。

复合材料片材中纤维素纳米纤维的含量优选为 1 质量%以上。纤维素纳米纤维的含量如果为 1 质量%以上，可以进一步提高弯曲强度。

复合材料片材 20 的厚度为 100 μ m 以下，优选 50 μ m 以下。复合材料片材 20 的厚度如果超过 100 μ m，可挠性变低，而且难以实现轻量化。

另外，复合材料片材 20 的厚度优选 20 μ m 以上，更优选 30 μ m 以上。复合材料片材 20 的厚度如果为 20 μ m 以上，能够容易地制作复合材料片材 20。

[柔性基板的制造方法]

作为制造柔性基板 1 的方法，可以例举将能够形成非结晶性合成树脂的浸渍用液状物浸入到上述纤维素纳米纤维的集合体中，将其贴合在薄板玻璃 10 上，接着使浸渍用液状物固化的方法。作为制造柔性基板 1 的其他方法，可以例举使浸渍用液状物浸入到纤维素纳米纤维的集合体中，使浸渍用液状物固化，形成复合材料片材，将该复合材料片材贴合到薄板玻璃上的方法。

其中，作为浸渍用液状物，可以使用流动状非结晶性合成树脂、流动状非结晶性合成树脂的原料、使非结晶性合成树脂流动化得到的流动化物、使非结晶性合成树脂的原料流动化得到的流动化物、含有非结晶性合成树脂的液体、含有非结晶性合成树脂的原料的液体等。

作为流动状的非结晶性合成树脂，可以例举非结晶性合成树脂本身为流动状的物质等。

作为流动状的非结晶性合成树脂的原料，可以例举能够形成非结晶性合成树脂的预聚合物或低聚物等聚合中间体等。

作为使非结晶性合成树脂流动化得到的流动化物，可以例举将热塑性的非结晶性合成树脂加热熔融的状态的物质等。

作为使非结晶性合成树脂的原料流动化得到的流动化物，可以例举例如预聚合物或低聚物等聚合中间体为固状的情况下，将这些聚合中间体加热熔融的状态的物质等。

另外，含有上述非结晶性合成树脂的液体或含有非结晶性合成树脂的原料的液体是将非结晶性合成树脂或非结晶性合成树脂的原料溶解于溶剂等得到的溶液或者分散于溶剂等得到的浆液。这种溶剂可以根据溶解对象非结晶性合成树脂或非结晶性合成树脂的原料适当选择，在后续的工序中除去溶剂时通过蒸发除去的情况下，优选具有上述非结晶性合成树脂或非结晶性合成树脂的原料不会发生分解的温度以下的沸点的溶剂。例如可以使用乙醇、甲醇、异丙醇等醇类，丙酮等酮类，四氢呋喃等醚类，或者它们的混合物，或者在其中加入水的混合物等，以及其本身具有聚合性、交联性的丙烯酸单体类等。

浸入浸渍用液状物的纤维素纳米纤维的集合体可以是纤维素纳米纤维的单层体或者将纤维素纳米纤维层压数层得到的层压体中任意一种。

浸渍工序优选其部分或全部在改变压力的状态下进行。作为这种改变压力的方法，可以例举减压或加压。通过减压或加压，可以使纤维素纳米纤维间存在的空气置换为上述浸渍用液状物变得容易，可以容易地防止气泡的残留。

作为减压时的减压条件，优选 0.133kPa (1mmHg) ~ 93.3 kPa (700mmHg)。减压条件如果大于 93.3 kPa (700mmHg)，则空气的除去不充分，有时会出现纤维素纳米纤维间残留空气的情况。另一方面，减压条件可以低于 0.133 kPa (1mmHg)，但存在减压设备规模变大的趋势。

减压条件下的浸渍工序的处理温度优选 0℃ 以上，更优选 10℃ 以上。该温度如果低于 0℃，则空气的除去不充分，有时纤维素纳米纤维间会残留空气。另外，温度的上限，例如浸渍用液状物使用溶剂的情况下，优选其溶剂的沸点（在该减压条件下的沸点）。如果高于该温度，则溶剂迅速挥发，反而有容易残留气泡的趋势。

作为加压时的加压条件，优选 1.1 ~ 10MPa。加压条件如果低于

1.1MPa, 则空气的除去不充分, 有时会出现纤维素纳米纤维间残留空气的情况。另一方面, 加压条件可以高于 10MPa, 但存在加压设备规模变大的趋势。

加压条件下的浸渍工序的处理温度优选 $0 \sim 300^{\circ}\text{C}$, 更优选 $10 \sim 200^{\circ}\text{C}$, 最优选 $30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。该温度如果低于 0°C , 则空气的除去不充分, 有时会出现纤维素纳米纤维间残留空气的情况。另一方面, 如果高于 300°C , 恐怕非结晶性合成树脂会变性、变色。

使纤维素纳米纤维浸渍的浸渍用液状物固化时, 按照该浸渍用液状物的固化方法进行即可, 例如作为浸渍用液状物为流动状的非结晶性合成树脂的原料时的固化, 可以例举聚合反应、交联反应、链延长反应等。

作为浸渍用液状物为使非结晶性合成树脂通过接枝反应流动化得到的流动化物时的固化, 可以例举通过冷却固化等。

作为浸渍用液状物为使非结晶性合成树脂的原料流动化得到的流动化物时的固化, 可以例举冷却等与聚合反应、交联反应、链延长反应等的组合。

作为浸渍用液状物为非结晶性合成树脂的溶液时的固化, 可以例举通过蒸发或风干等将溶液中的溶剂除去等。

作为浸渍用液状物为非结晶性合成树脂的原料的溶液时的固化, 可以例举溶液中溶剂的除去等与聚合反应、交联反应、链延长反应等的组合。

另外, 上述蒸发除去不仅包括在常压条件下的蒸发除去, 也包括在减压条件下的蒸发除去。

将复合材料片材贴合在薄板玻璃上时, 可以使用环氧树脂等粘剂。

作为获得复合材料片材的方法, 可以例举制作纤维素纳米纤维的片材后, 使之含浸浸渍用液状物, 并使之固化的方法。

另外, 不将纤维素纳米纤维制成片材也可以获得复合材料片材。未片材化的复合材料片材的制造方法如下所述。

即, 该方法具有以下工序: 第 1 工序, 经过将含水纤维素的纤维集合体(以下称为“含水纤维集合体”)含有的水置换为与水和上述浸渍用液状物中双方或一方具有相溶性的液体(以下称为“介质液”)的 1 次以上的置换工序, 得到上述纤维集合体中含浸有至少与上述浸渍用液

状物具有相容性的介质液的纤维强化复合材料制造用前体；第2工序，将该第1工序得到的纤维强化复合材料制造用前体中含有的上述介质液置换为上述浸渍用液状物；以及第3工序，使该浸渍用液状物固化。

· 第1工序

将含水纤维集合体含有的水置换为与水或浸渍用液状物中双方或一方具有相容性的介质液，得到纤维强化复合材料制造用前体。

另外，在本发明中，“相容性”是指将2种液体以任意比例混合后放置时，不会分离成2层。

作为该介质液，为了在第1工序中顺利进行含水纤维集合体中含有的水与介质液的置换，并在下述第2工序中顺利进行纤维集合体中含有的介质液和浸渍用液状物的置换，除相互显示相容性以外，介质液优选沸点低于水和浸渍用液状物，特别优选甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇等醇；丙酮等酮；四氢呋喃、1,4-二氧六环等醚；N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺；醋酸等羧酸；乙腈等腈类等，其他吡啶等芳香族杂环化合物等水溶性有机溶剂，在容易获得性、操作性等方面，优选乙醇、丙酮等。这些水溶性有机溶剂可以单独使用1种，也可以2种以上混合使用。

作为介质液，根据该介质液是与水和浸渍用液状物双方具有相容性的介质液，还是与一方具有相容性的介质液有所不同，而且与浸渍用液状物具有相容性的情况下，根据该浸渍用液状物的种类也有所不同，可以适当选择使用，根据情况也可以使用水、上述水溶性溶剂和水的混合物、溶解有无机化合物的水溶液等。

作为将含水纤维集合体中的水置换为介质液的方法，没有特别限定，可以例举通过将含水纤维集合体浸渍于介质液中，放置规定的时间，使含水纤维集合体中的水向介质液侧浸出，适当交换含有浸出的水的介质液，从而将纤维集合体中的水置换为介质液的方法。为防止介质液的挥发，该浸渍置换的温度条件优选0~60℃左右，通常在室温下进行。

这种由水置换为介质液的比例最优选100%，优选至少含水纤维集合体中的水的10%以上置换为介质液。

在将该含水纤维集合体中的水置换为介质液前，将含水纤维集合体冷压，除去纤维集合体中含有的部分水分，可以有效地进行水和介质液的置换，故优选。

施压的程度设计为通过下述纤维强化复合材料制造用前体中的介质液置换为浸渍用液状物之前的施压，能够得到所需纤维含量的纤维强化复合材料，一般优选通过施压使含水纤维集合体的厚度达到施压前厚度的 $1/2 \sim 1/20$ 左右。该冷压时的压力、保持时间可以在 $0.01 \sim 100\text{MPa}$ （其中，在 10MPa 以上施压的情况下，有时纤维集合体会被破坏，因此通过减慢施压速度等进行施压）、 $0.1 \sim 30$ 分钟的范围内，根据施压的程度适当确定，施压温度基于与上述水和介质液置换时的温度条件同样的理由，优选 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 左右，通常在室温下进行。通过该施压处理厚度变薄的含水纤维集合体即使进行水和介质液的置换，也几乎能够维持该厚度。但是，这种施压未必是必要的，也可以将第 1 工序得到的含水纤维集合体直接浸渍于介质液中进行水和介质液的置换。

如上所述，通过将含水纤维集合体中的水与介质液进行置换，能够得到纤维集合体中含浸有介质液的纤维强化复合材料制造用前体。该纤维强化复合材料制造用前体的纤维含量根据水和介质液置换之前的施压程度有所不同，为 0.1 质量%以上，优选 $10 \sim 70$ 质量%，更优选 $20 \sim 70$ 质量%左右。

在该第 1 工序中，含水纤维集合体中的水与介质液的置换可以分 2 个以上阶段的数个阶段进行。即，准备与水和浸渍用液状物的相容性中，与水的相容性为第 1 介质液 > 第 2 介质液，与浸渍用液状物的相容性为第 1 介质液 < 第 2 介质液，且相互具有相容性的第 1 介质液（例如乙醇）和第 2 介质液（例如丙酮）2 种介质液。首先，将含水纤维集合体中的水置换为第 1 介质液，得到纤维集合体中含浸有第 1 介质液的纤维集合体。接着，将含浸有该第 1 介质液的纤维集合体中的第 1 介质液置换为第 2 介质液，也可以得到纤维集合体中含浸有第 2 介质液的纤维集合体作为纤维强化复合材料制造用前体。还可以使用 3 种以上的介质液，分 3 个阶段以上进行置换。

· 第 2 工序

将纤维强化复合材料制造用前体中的介质液置换为浸渍用液状物。另外，其中纤维强化复合材料制造用前体中含浸的介质液至少与浸渍用液状物具有相容性。

进行该置换时，可以将纤维强化复合材料制造用前体冷压，除去纤维强化复合材料制造用前体中的一部分介质液。

该冷压的程度根据所需的纤维强化复合材料的纤维含量适当确定,一般优选通过施压纤维强化复合材料制造用前体的厚度达到施压前厚度的 $1/2 \sim 1/20$ 左右。该冷压时的压力、保持时间可以在 $0.01 \sim 100\text{MPa}$ (其中,在 10MPa 以上施压的情况下,有时纤维集合体会被破坏,因此通过减慢施压速度等进行施压)、 $0.1 \sim 30$ 分钟的范围内,根据施压的程度适当确定,施压温度优选 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 左右,通常为室温。但是,该施压处理是为了调节最终得到的纤维强化复合材料的纤维含量而进行的。因此,通过第1工序中的施压使纤维含量已得到充分调节的情况下,这种施压未必是必要的,也可以将第1工序得到的纤维强化复合材料制造用前体直接用于介质液和浸渍用液状物的置换。

作为将纤维强化复合材料制造用前体中的介质液置换为浸渍用液状物的方法,没有特别限定,优选将纤维强化复合材料制造用前体浸渍于浸渍用液状物中,在减压条件下保持的方法。借此,纤维强化复合材料制造用前体中的介质液挥发,浸渍用液状物取而代之浸入纤维集合体中,从而纤维强化复合材料制造用前体中的介质液被置换为浸渍用液状物。

该减压条件没有特别的限定,优选 0.133kPa (1mmHg) $\sim 93.3\text{kPa}$ (700mmHg)。减压条件如果大于 93.3kPa (700mmHg),则介质液的除去不充分,纤维集合体的纤维间有时会残留介质液。另一方面,减压条件也可以低于 0.133kPa (1mmHg),但存在减压设备变得过大的趋势。

减压条件下的置换工序的处理温度优选 0°C 以上,更优选 10°C 以上。该温度如果低于 0°C ,则介质液的除去不充分,有时会出现纤维间残留介质液的情况。另外,温度的上限,例如浸渍用液状物使用溶剂的情况下,优选该溶剂的沸点(该减压条件下的沸点)。如果高于该温度,则溶剂的挥发变得强烈,反而存在容易残留气泡的趋势。

另外,在将纤维强化复合材料制造用前体浸渍于浸渍用液状物中的状态下,通过交替反复进行减压和加压,也可以顺利地将纤维强化复合材料制造用前体中的介质液置换为浸渍用液状物。

这时的减压条件与上述条件相同,加压条件优选 $1.1 \sim 10\text{MPa}$ 。加压条件如果低于 1.1MPa ,则介质液的除去不充分,有时会出现纤维间残留介质液的情况。另一方面,加压条件也可以超过 10MPa ,但存在加压设备变得过大的趋势。

加压条件下的浸渍工序的处理温度优选 $0 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。如果该温度低于 0°C ，则介质液的除去不充分，有时会出现纤维间残留介质液的情况。另一方面，如果高于 300°C ，恐怕非结晶性合成树脂会变性。

进行介质液与浸渍用液状物的置换时，可以将纤维强化复合材料制造用前体层压数层后浸渍于浸渍用液状物中。另外，也可以将进行了介质液与浸渍用液状物的置换后的纤维强化复合材料制造用前体层压，用于后续的固化工序。

由纤维强化复合材料制造用前体中的介质液置换为浸渍用液状物的比例最优选 100%，优选至少纤维强化复合材料制造用前体中的介质液的 0.2% 以上置换为浸渍用液状物。

· 第 3 工序

将纤维集合体中含浸的浸渍用液状物固化时，可以按照该浸渍用液状物的固化方法进行，例如，浸渍用液状物为流动状的非结晶性合成树脂的情况下，可以例举交联反应、链延长反应等。另外，浸渍用液状物为流动状的非结晶性合成树脂的原料的情况下，可以例举聚合反应、交联反应、链延长反应等。

另外，浸渍用液状物为使非结晶性合成树脂流动化得到的流动化物时，可以例举冷却等。另外，浸渍用液状物为使非结晶性合成树脂的原料流动化得到的流动化物时，可以例举冷却等与聚合反应、交联反应、链延长反应等的组合。

另外，浸渍用液状物为非结晶性合成树脂的溶液时，可以例举通过蒸发或风干等将溶液中的溶剂除去等。而且，浸渍用液状物为非结晶性合成树脂的原料的溶液时，可以例举溶液中溶剂的除去等与聚合反应、交联反应、链延长反应等的组合。另外，上述蒸发除去不仅包括常压条件下的蒸发除去，也包括减压条件下的蒸发除去。

根据上述未制成片材的复合材料片材的制造方法，能够容易得到纤维含量小的复合材料片材（具体而言，纤维含量 $1 \sim 50$ 质量% 左右的复合材料片材）。

[柔性基板的作用效果]

本发明的柔性基板 1 由于具备薄板玻璃 10，因此气体屏障性优良，且具有平坦性。仅有薄板玻璃 10 时弯曲强度低，而在本发明的柔性基

板1中,层压在薄板玻璃10上的复合材料片材20能够发挥补强材料的作用,破坏变形率可以达到薄板玻璃10的2倍以上,可以充分确保弯曲强度。而且,由树脂和纤维构成的复合材料片材20是轻量的,因此使用其的柔性基板1也是轻量的。

一般而言,不同材质的物质层压而成的片材由于各材质的热膨胀率不同,因此在加热时容易出现剥离或翘曲。但是,本发明的柔性基板1,尽管薄板玻璃10与复合材料片材20层压,但可以防止加热时的剥离或翘曲等。认为这是由于采用复合材料片材20,面方向的热膨胀受到抑制。由此,能够防止剥离或翘曲的基板适合作为布线基板或有机装置用基板使用。

另外,本发明的柔性基板1中的复合材料片材20由于容易使纤维素纳米纤维的集合体与非结晶性合成树脂的折射率相一致,因此容易提高透明性。

实施例

(实施例1)

在冷冻干燥保存状态的醋酸菌菌株中加入培养液,静置培养1周(25~30℃)。选择培养液表面生成的细菌纤维素中厚度比较厚的,少量分离取出该株的培养液,加入到新的培养液中。然后,将该培养液装入大型培养器中,在25~30℃下静置培养7~30天。培养液使用含有葡萄糖2质量%、细菌培养用酵母提取物(Bacto-Yeastextract)0.5质量%、细菌蛋白胨0.5质量%、磷酸氢二钠0.27质量%,枸橼酸0.115质量%、硫酸镁七水合物0.1质量%,用盐酸调节至pH5.0的水溶液(SH培养液)。

由培养液中取出这样生产出的细菌纤维素,用2质量%的碱水溶液煮沸2小时,然后,由碱处理液取出细菌纤维素,充分水洗,除去碱处理液,溶解除去细菌纤维素中的细菌。接着,将得到的含水细菌纤维素(含水率95~99质量%的细菌纤维素)在120℃、2MPa下热压3分钟,得到厚度约50μm的BC片材(含水率0质量%)。该BC片材的物理性质等如下所示。

线热膨胀系数: 2~3ppm/K

杨氏模量: 12.1GPa

破坏变形率: 4%

孔隙率：60%

结晶纤维素含量：60%

平行光线透过率：厚 50 μm 情况下为 45%

将得到的 BC 片材在未固化的紫外线固化型环氧类树脂（固化后的杨氏模量为 0.01GPa）NTT Advance Technology 公司制商品名 E3410（以下，将该未固化环氧类树脂记作“未固化环氧树脂 A”）中浸渍处理 12 小时。这时，使得到的复合材料片材厚度达到 60 μm ，含有 BC 片材 56 质量%。

接着，在取出的片材上贴合厚 30 μm 的薄板玻璃后，照射紫外线（总照射能量：11J/cm²），使树脂固化，然后在大气压、空气环境下，在 60℃ 下退火 30 分钟，得到具有薄板玻璃和复合材料片材的柔性基板。

（实施例 2）

除了用未固化的紫外线固化型丙烯酸类树脂（固化后的杨氏模量为 0.02GPa）三菱化学公司制商品名 NK1206PE 代替未固化环氧树脂 A，使树脂固化时的紫外线总照射能量为 22J/cm² 以外，与实施例 1 同样，得到柔性基板。

（实施例 3）

除了用来源于木粉的纤维素纳米纤维无纺布代替 BC 片材，用三菱化学公司制商品名 NK1206PE 代替未固化环氧树脂 A，使树脂固化时的紫外线总照射能量为 22J/cm² 以外，与实施例 1 同样，得到柔性基板。

来源于木粉的纤维素纳米纤维无纺布如下所述进行制作。首先，对木粉通过醇-苯提取实施脱脂处理后，采用上述亚氯酸盐法（Wise 法）实施木质素除去处理。接着，在 5 质量%的氢氧化钾水溶液中浸渍 1 晚，实施半纤维素除去处理。由其配制 1 质量%的水悬浊液。接着，对该水悬浊液使用研磨机（增幸产业“Serendipiter MKCA6-3”）实施机械解纤处理。具体而言，实施使水悬浊液由中央向外侧通过几乎处于接触状态的以 1500rpm 旋转的盘之间的操作 1 次，进行解纤处理，得到含水纤维素纳米纤维。将得到的含水纤维素纳米纤维通过造纸除去水分，制成片状，再以压力 2MPa 在 120℃ 下热压 4 分钟完全除去水，得到厚 40 μm 的来源于木粉的纤维素纳米纤维无纺布。

（实施例 4）

除了用未固化的紫外线固化型环氧类树脂（固化后的杨氏模量为

0.008GPa) NTT Advance Technology 公司制商品名 E3409 代替未固化环氧树脂 A 以外, 与实施例 1 同样, 得到柔性基板。

(实施例 5)

除了用未固化的紫外线固化型丙烯酸类树脂(固化后的杨氏模量为 0.044GPa) 三菱化学公司制商品名 KYO02 代替未固化环氧树脂 A, 使树脂固化时的紫外线总照射能量为 $22\text{J}/\text{cm}^2$ 以外, 与实施例 1 同样, 得到柔性基板。

(实施例 6)

除了用未固化的紫外线固化型环氧类树脂(固化后的杨氏模量为 2.8GPa) NTT Advance Technology 公司制商品名 E2689 代替未固化环氧树脂 A, 使树脂固化时的紫外线总照射能量为 $22\text{J}/\text{cm}^2$ 以外, 与实施例 1 同样, 得到柔性基板。

(实施例 7)

除了用未固化的紫外线固化型丙烯酸类树脂(固化后的杨氏模量为 2.0GPa) 三环癸烷二甲基丙烯酸酯代替未固化环氧树脂 A, 使树脂固化时的紫外线总照射能量为 $22\text{J}/\text{cm}^2$, 固化后在真空环境下在 180°C 退火 120 分钟以外, 与实施例 1 同样, 得到柔性基板。

(实施例 8)

除了用厚 $50\mu\text{m}$ 的薄板玻璃代替厚 $30\mu\text{m}$ 的薄板玻璃以外, 与实施例 1 同样, 得到柔性基板。

(实施例 9)

在氢氧化钠水溶液中煮沸 2 小时后, 用流水洗涤, 将得到的含水细菌纤维素以 0.1MPa 在室温下压缩 1 分钟。接着, 浸渍于丙酮中, 用丙酮置换细菌纤维素内部的水。将该丙酮置换细菌纤维素浸入加了反应液(甲苯: 100mL, 醋酸: 100mL, 醋酸酐: 10mL)的培养皿中, 在室温下振荡 1 小时后, 加入高氯酸 0.2mL, 在室温下振荡 1 小时, 进行乙酰化。接着, 加入甲醇, 使反应结束, 再浸入乙醇中, 除去乙酰化细菌纤维素内部的反应液。将其压榨至厚度约 $60\mu\text{m}$, 在减压 (-0.08MPa) 条件下在丙烯酸类树脂(三菱化学公司制 ABPE10, 杨氏模量 0.03GPa) 中浸渍 12 小时, 得到浸渍 BC 片材。对该浸渍 BC 片材照射紫外线 ($22\text{J}/\text{cm}^2$), 使丙烯酸类树脂固化, 得到复合材料片材。得到的复合材料片材厚度为 $66\mu\text{m}$, 纤维素含量为 62 质量%。

通过环氧粘结剂(NTT-AT制AT7195)将这样得到的复合材料片材贴合到厚30微米的薄板玻璃上。然后,照射紫外线($11\text{J}/\text{cm}^2$),然后在大气压、空气环境下,在 60°C 退火30分钟,得到具有薄板玻璃和复合材料片材的柔性基板。

(实施例10)

使在实施例3得到的来源于木粉的纤维素纳米纤维片材中含浸未固化的紫外线固化型丙烯酸树脂(固化后的杨氏模量为 2.0GPa ,玻璃转移温度为 180°C)三环癸烷二甲基丙烯酸酯,紫外线照射后在真空环境下在 180°C 退火120分钟,得到复合材料片材。将这样得到的复合材料片材与实施例9同样贴合在薄板玻璃上,得到柔性基板。

(比较例1)

除了用厚 $150\mu\text{m}$ 的玻璃板代替厚 $30\mu\text{m}$ 的薄板玻璃以外,与实施例1同样,得到柔性基板。

(比较例2)

除了使复合材料片材的厚度达到 $150\mu\text{m}$ 以外,与实施例1同样,得到柔性基板。

(比较例3)

使用复合材料片材作为柔性基板。

对于实施例1~10和比较例1~3的柔性基板,如下所述评价破坏变形率、弯曲强度、平行光线透过率、基板适应性。其结果如表1、表2所示。

[破坏变形率]

按照JIS K7161,对于成型为宽5mm、长50mm、厚 $50\mu\text{m}$ 的试件,以变形速度 $1\text{mm}/\text{分钟}$ 进行拉伸试验,求出试件断裂(破坏)时的变形相对于原试件的夹头间距离的比例(%)。

[弯曲强度]

对于成型为宽5mm、长50mm、厚 $50\mu\text{m}$ 的试件,按照JIS K7203,在变形速度 $1\text{mm}/\text{分钟}$ 的条件下进行弯曲试验,求出弯曲强度和弯曲弹性率。

[平行光线透过率]<测定装置>

使用日立High-Technologies公司制“UV-4100形分光光度计”(固体试样测定系统)。

<测定条件> 使用 6mm×6mm 的光源掩膜 在距离积分球开口 22cm 的位置对测定试样进行测光。通过将试样置于该位置，可以除去扩散透过光，仅直线透过光到达积分球内部的受光部。

· 无参考试样。由于没有参考（由于试样和空气的折射率差产生的反射。产生菲涅尔反射的情况下，平行光线透过率不可能是 100%），会由于菲涅尔反射产生透过率的损失。

· 扫描速度：300nm/分钟 · 光源：钨灯、重氢灯 · 光源切换：340nm
[作为柔性基板的适应性]

综合考虑可挠性、表面平坦性、气体屏障性、挥发成分的量、机械物理性质（破坏变性率、弯曲强度等）进行评价。

O：作为柔性基板的适应性高，很实用。

Δ：作为柔性基板的适应性稍有欠缺。

×：不具有作为柔性基板的适应性。

[表 1]

实施例序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
破坏变形率（%）	2.8	2.7	3.1	2.6	2.2	1.5	1.7	1.6	2.5	1.7
弯曲强度（GPa）	320	320	290	320	320	340	340	390	310	330
平行光线透过率（%）	83	75	85	85	80	79	80	83	78	80
基板适应性	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

[表 2]

比较例序号	1	2	3
破坏变形率（%）	0.6	1.5	5.0<
弯曲强度（GPa）	430	390	260
平行光线透过率（%）	83	80	83
基板适应性	Δ	Δ	×

薄板玻璃与复合材料片材层压而成的实施例 1～10 的柔性基板可挠性、表面平坦性、气体屏障性高，另外，破坏变形率、弯曲强度也得以

充分确保,而且透明性也高。

与此相对,厚度超过 50 μm 的玻璃板与复合材料片材层压而成的比较例 1 的基板虽然弯曲强度得到了确保,但是由于破坏变形率小、可挠性小,因而作为柔性基板的适应性低。

厚度超过 100 μm 的复合材料片材与薄板玻璃层压而成的比较例 2 的基板虽然弯曲强度得到了确保,但是由于可挠性小,因而作为柔性基板的适应性低。

没有层压薄板玻璃的比较例 3 由于表面平坦性和气体屏障性低,因而作为柔性基板的适应性低。

工业实用性

本发明的柔性基板可以适用于布线基板的基板材料、移动体用窗材料、有机装置用基底片材,特别是柔性 OLED 用片材、面发光照明片材等。而且,也适用于柔性光导波路基板、LCD 基板。

另外,本发明的柔性基板也适合用于卷到卷工序(Roll-to-Roll Process)。

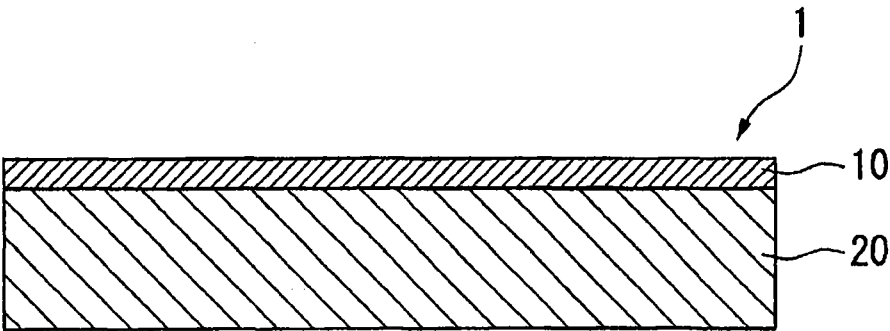


图 1