(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1832985 B
(45)授权公告日 2010.10.20

(21)申请号 200480022419.1
(22)申请日 2004.07.28
(30)优先权数据
313223/2003 2003.07.31 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.02.05
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2004/010703 2004.07.28
(87)PCT申请的公布数据
WO2005/012404 JA 2005.02.10
(73)专利权人 国立大学法人京都大学
地址 日本京都
专利权人 三菱化学株式会社
先锋公司
罗姆股份有限公司
株式会社日立制作所
(72)发明人 矢野浩之 杉山淳司 能本雅也
岩本伸一朗 半田敬信 永井晃
三轮崇夫 竹泽由高 宫寺敏之
栗原隆 松浦徹 小胜负信建
丸野透
(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 丁香兰
(51)Int.Cl.
C08J 5/24(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)
G02B 6/10(2006.01)
B32B 5/28(2006.01)
B32B 27/12(2006.01)
C08L 1/00(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
(56)对比文件
CN 1200128 A,1998.11.25, 说明书第2-4页和实施例2.
DE 10064396 A1,2002.07.18, 全文.
CN 1115772 A,1996.01.31, 全文.
JP 63199201 A,1988.08.17, 全文.
审查员 张海成

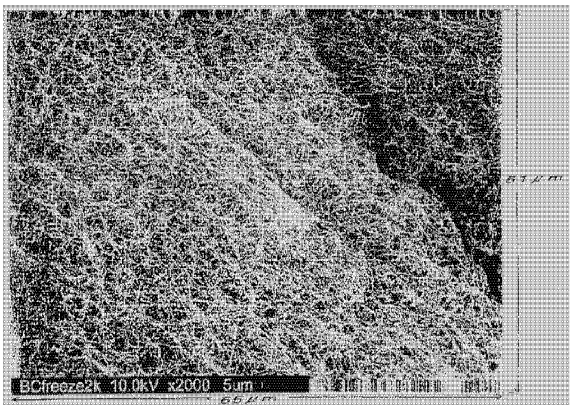
权利要求书 2 页 说明书 32 页 附图 19 页

(54)发明名称

纤维增强复合材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供一种纤维增强复合材料，该材料包含具有4～200nm的平均纤维直径的纤维和基质材料，该复合材料在400～700nm的波长处具有60％或大于60％的可见光透射率，所述透光率是基于50μm厚度的换算值。还提供一种纤维增强复合材料，该材料由基质材料和浸渍有该基质材料的纤维聚集体组成，当纤维聚集体的孔区域所对应的亮区域的段长用L表示时，满足L≥4.5μm的段的总长度为总分析长度的30％或低于30％，所述段长L由如下方法得到：将纤维聚集体的扫描电子显微图二进制化得到二进制图像，对由二进制图像形成的单方向行程长度图像进行统计学分析，从而得到段长L。本发明还提供使用由该纤维增强复合材料制成的透明基板的透明多层片、电路板和光波导。



CN 1832985 B

1. 一种纤维增强复合材料，所述纤维增强复合材料包含：基质材料；和具有 4 ～ 200nm 的平均纤维直径的细菌纤维素，所述细菌纤维素具有三维交叉结构，其中所述纤维增强复合材料在 400 ～ 700nm 的波长处的透光率为 60％或大于 60％，所述透光率是基于 50μm 厚度的换算值，由如下方法得到所述透光率：布置光源和检测器，使它们垂直于配置在它们之间的试验基板，使用空气做参考，测定线性透射光线。

2. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料，其中所述细菌纤维素纤维经过了化学改性和 / 或物理改性。

3. 如权利要求 2 所述的纤维增强复合材料，其中所述细菌纤维素纤维被乙酰化。

4. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料，其中所述细菌纤维素不经解离处理。

5. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料，其中所述细菌纤维素是将以下产物经碱处理除去细菌而得到的细菌纤维素，所述产物含有细菌和由该细菌制成并与该细菌连接的纤维素。

6. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料，其中所述纤维的含量为 10 重量％或大于 10 重量％。

7. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料，其中所述纤维增强复合材料的线性热膨胀系数在 0.05×10^{-5} ～ $5\times10^{-5}K^{-1}$，所述线性热膨胀系数是如下得到的：当所述纤维增强复合材料从 50℃加热到 150℃时，在 ASTM D 696 规定的条件下测定。

8. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料，其中所述纤维增强复合材料的挠曲强度是 30MPa 或大于 30MPa，所述挠曲强度是根据 JIS K7203 测定的值。

9. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料，其中所述纤维增强复合材料的比重的范围是 1.0 ～ 2.5，其中在 20℃下测定单位体积的样品的质量得到密度，然后以 20℃时水的密度 1.004g/cm^3 为基础计算所述比重。

10. 如权利要求 1 所述的纤维增强复合材料，其中所述基质材料是有机聚合物、无机聚合物或含无机聚合物和有机聚合物的杂合聚合物。

11. 如权利要求 10 所述的纤维增强复合材料，其中所述基质材料是合成聚合物。

12. 如权利要求 11 所述的纤维增强复合材料，其中所述基质材料是结晶度为 10％或低于 10％和玻璃化转变温度为 110℃或大于 110℃的合成树脂，所述玻璃化转变温度根据差示扫描量热法测定，所述结晶度用密度方法得到，其中用无定形部分和晶体部分的密度计算结晶度。

13. 一种制备权利要求 1 所述的纤维增强复合材料的方法，所述方法包括以下步骤：用能形成所述基质材料的浸渍液浸渍所述纤维；然后使所述浸渍液固化。

14. 如权利要求 13 所述的制备纤维增强复合材料的方法，其中，用所述浸渍液浸渍所述纤维的片形单层片或由所述纤维的多个片相互层压组成的多层片。

15. 如权利要求 13 所述的制备纤维增强复合材料的方法，其中，所述浸渍液选自：流体基质材料、流体基质材料的原料、使基质材料流体化而制备的流体、使基质材料的原料流体化而制备的流体、基质材料的溶液和基质材料的原料的溶液。

16. 如权利要求 13 所述的制备纤维增强复合材料的方法，其中，所述浸渍步骤的至少一部分在减压条件或加压条件下进行。

17. 一种透明多层片，所述透明多层片包含：由权利要求 1 所述的纤维增强复合材料组

成的基材；和在所述基材表面上形成的透明导电膜。

18. 如权利要求 17 所述的透明多层片，其中所述透明导电膜是复合金属氧化物的薄膜，所述复合金属氧化物选自由掺杂锡的氧化铟、掺杂铝的氧化锌和掺杂铟的氧化锌组成的组。

19. 如权利要求 17 所述的透明多层片，其中所述透明导电膜的厚度的范围是 0.01 ～ 10μm。

20. 一种电路板，所述电路板包含：由权利要求 1 所述的纤维增强复合材料制成的透明基板；和在所述透明基板上形成的布线电路。

21. 如权利要求 20 所述的电路板，其中所述透明基板具有内置式无源元件。

22. 如权利要求 20 所述的电路板，其中所述透明基板上安装有半导体芯片。

23. 一种光波导，所述光波导包含：由权利要求 1 所述的纤维增强复合材料制成的透明基板；和在所述透明基板上形成的芯部。

24. 如权利要求 23 所述的光波导，其中所述芯部直接形成在所述透明基板的表面上。

25. 如权利要求 23 所述的光波导，所述光波导还包含布置在所述透明基板上用来包覆所述芯部的包层。

纤维增强复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纤维增强复合材料及其制备方法，还涉及使用所述纤维增强复合材料制成的透明多层片、电路板和光波导。更具体地说，本发明涉及由基质材料和浸渍有该基质材料的纤维组成的高透明纤维增强复合材料，并涉及制备这种纤维增强复合材料的方法，本发明还涉及透明多层片、电路板和光波导，它们每种都是使用由这种纤维增强复合材料组成的基板制成。

背景技术

[0002] 作为最普通的纤维增强复合材料，已经知道由树脂和浸渍有树脂的玻璃纤维组成的玻璃纤维增强树脂。这种玻璃纤维增强树脂一般是不透明的。得到透明的玻璃纤维增强树脂的方法已经公开在专利文献 1 和 2 中，其中使玻璃纤维的折射率与基质树脂的折射率相一致。

[0003] 已经知道一些生产纤维素纤维的细菌。在专利文献 3 和 4 中，公开了具有各种形状的成型材料，例如片状、丝状和立体状，它们是由用细菌生产的纤维素纤维（此后称为“细菌纤维素”）制成的。

[0004] 专利文献 1 :特开平 9-207234 号公报

[0005] 专利文献 2 :特开平 7-156279 号公报

[0006] 专利文献 3 :特开昭 62-36467 号公报

[0007] 专利文献 4 :特开平 8-49188 号公报

[0008] 根据使用条件，专利文献 1 和 2 中公开的玻璃纤维增强树脂有时是不透明的。由于物质的折射率依赖于温度，所以即使专利文献 1 和 2 中公开的玻璃纤维增强树脂在一定的温度条件下是透明的，在不同于上述温度条件下也会变为半透明或不透明的。每种物质的折射率具有它自己的波长依赖性 ；因此，即使使纤维和基质树脂的折射率在特定的可见光波长下相互一致，在整个可见光区域中也可能存在折射率发生偏移的区域，结果，在上述区域中，不能得到透明性。

[0009] 专利文献 3 和 4 中公开的细菌纤维素由具有 4nm 的纤维直径的单丝组成，该纤维直径明显比可见光波长小，因此不可能发生可见光折射。但是，在专利文献 3 和 4 中，当细菌纤维素与树脂一起形成复合材料时，细菌纤维素被解离而进行使用。当用研磨机等施加机械剪切力来解离由细菌生产的产物时，细菌纤维素纤维在解离过程中相互紧密地粘附在一起，形成大纤维直径的纤维束，这会产生可见光的折射和散射，导致使用上述解离的纤维素制成的复合材料的透明性降低。

[0010] 如上所述，现在还没有这样一种纤维增强复合材料，不管温度条件和波段如何，这种材料都能维持优异的透明性。

[0011] 在接点式开关中，一般配备固定接点支撑板和活动接点支撑板，该固定接点支撑板由透明的基材和在基材的一个表面上形成的透明导电膜（固定接点）形成，该活动接点支撑板由透明基材和在基材的一个表面上形成的透明导电膜（活动接点）形成。这两个支

撑板的透明导电膜相互面对面地布置，它们之间具有一隔离片。活动接点支撑板受到挤压时弯曲，使作为活动接点支撑板的活动接点部分的透明导电膜和作为固定接点支撑板的固定接点部分的透明导电膜相互接触。

[0012] 一般地，固定接点支撑板的基材是玻璃板，或者是丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂等的透明绝缘片，厚度约为 75μm ～ 5mm。活动接点支撑板的基材是透明绝缘膜或片，厚度约为 75 ～ 200μm，使用类似上述的材料制成。在上述基材上形成充当接点的透明导电膜、电路图、接头引线部分等。

[0013] 玻璃板重，抗冲击性差。

[0014] 尽管树脂片在重量上比玻璃板轻，但是它具有下列问题。在基材上形成接点的透明导电膜、电路图等用图案蚀刻法形成，在该图案蚀刻过程中，有时可以加热。这时，当基材和透明导电膜之间的线性热膨胀系数的差大时，它们之间的界面产生应力，损坏透明导电膜，例如产生裂纹和剥落，结果，因为损坏透明导电膜，所以电导率有时降低。当活动接点支撑板具有不充分的挠曲强度和／或挠曲模量时，在操作中重复地施加给支撑板的挤压力使支撑板变形或破裂。这时，由于透明导电膜变差，所以电导率降低。

[0015] 因此，需要开发一种在其上形成透明导电膜的透明基材，该透明基材具有优异的透明性，重量轻，线性热膨胀系数小，不会因为线性热膨胀系数与透明导电膜的系数不同而损坏透明导电膜，具有高的挠曲强度和／或挠曲模量，能充分地承受重复施加的挤压力。

发明内容

[0016] 本发明的第一目的是提供纤维增强复合材料，所述纤维增强复合材料不受温度条件、波长等的影响，总是维持优异的透明性，而且由于纤维和基质材料之间的复合，所述纤维增强复合材料还具有多种功能。

[0017] 本发明的第二目的是提供一种具有透明导电膜的透明多层片，所述透明多层片不受温度条件、波长等影响，总是能维持优异的透明性，具有轻的重量，不因基材和透明导电膜之间的线性热膨胀系数的差异而损坏透明导电膜，从而不存在因上述损坏产生的电导率降低，能承受重复施加的应力等，从而不产生任何破裂问题。

[0018] 本发明的第三目的是提供一种高性能电路板，所述电路板使用由上述纤维增强复合材料制成的透明基板。

[0019] 本发明的第四目的是提供高性能光波导，所述光波导使用由上述纤维增强复合材料制成的透明基板。

[0020] 根据本发明的第一方面的纤维增强复合材料包含：基质材料；和具有 4 ～ 200nm 的平均纤维直径的纤维，其中在 400 ～ 700nm 的波长处的透光率为 60％或大于 60％，所述透光率是基于 50μm 厚度的换算值。

[0021] 在本发明中，“在 400 ～ 700nm 的波长处的透光率，所述透光率是基于 50μm 厚度的换算值”（此后有时称为“50μm 厚的可见光透射率”）由下列方式得到：当本发明的纤维增强复合材料在厚度方向上用 400 ～ 700nm 波长的光照射时，得到整个波长区域中的平均透光率（线性透光率＝平行透光率），然后换算为基于 50μm 厚度的值。由如下方法得到透光率：布置光源和检测器，使它们垂直于配置在它们之间的试验基板（样品基板），使用空气做参考，测定线性透射光线（平行光线）。特别地，根据后面描述的实施例中的测定方法

进行测定。

[0022] 由于所述纤维增强复合材料含有的纤维的平均纤维直径比可见光波长(380～800nm)小,所以可见光几乎不在基质和纤维之间的界面上折射。因此,在整个可见光区域中,不管材料的折射率如何,在基质和纤维之间的界面上几乎不发生可见光的散射损失。因此,在整个可见光波长区域中,不管温度如何,本发明的纤维增强复合材料都具有优异的透明性:50μm厚的可见光透射率为60%或大于60%。

[0023] 根据本发明第二方面的纤维增强复合材料包含:基质;和浸渍有所述基质的纤维聚集体,其中,当纤维聚集体的孔区域所对应的亮区域的段长用L表示时,满足L≥4.5μm的段的总长度为总分析长度的30%或低于30%,所述段长L由如下方法得到:将纤维聚集体的扫描电子显微图二进制化得到二进制图像,对由二进制图像形成的单方向行程长度图像进行统计学分析,从而得到段长L。

[0024] 此后,当纤维聚集体的孔区域所对应的亮区域的段长用L表示时,满足L≥4.5μm的段的总长度与总分析长度的比有时称为“≥4.5μmRL比”,所述段长L由如下方法得到:将纤维聚集体的扫描电子显微图二进制化得到二进制图像,对由二进制图像形成的单方向行程长度图像进行统计学分析,从而得到段长L。

[0025] 在本发明中,更特别地,≥4.5μm RL比可以用后面描述的实施例中公开的分析方法得到。

[0026] 所述纤维增强复合材料不受温度条件、波长等影响,具有优异的透明性。

[0027] ≥4.5μm RL比是表示行程长度图像的致密性的指标,换句话说,是表示纤维聚集体的纤维的聚集状态的致密性的指标。当≥4.5μm RL比大时,意味着纤维聚集体的纤维聚集状态(网状结构)松散,纤维之间形成的孔大。另一方面,当≥4.5μm RL比小,例如为30%或低于30%时,意味着纤维形成了极其细微而致密的网状结构。

[0028] 本发明的纤维增强复合材料是由浸渍有基质材料的纤维聚集体组成,该聚集体具有≥4.5μm RL比为30%或低于30%的三维交叉结构,其中纳米级的细纤维形成极其细微而致密的网络,因此,可见光几乎不在基质和纤维之间的界面上折射。因此,在整个可见光区域中,不管材料的折射率如何,在基质和纤维之间的界面上都几乎不发生可见光的散射损失。因此,不管温度如何,在整个可见光区域中,本发明的纤维增强复合材料都具有优异的透明性,例如50μm厚的可见光透射率为60%或大于60%。

[0029] 根据本发明的第一和第二方面的纤维增强复合材料可以用根据本发明的第三方面的制备纤维增强复合材料的方法制备,其中纤维用能形成基质材料的浸渍液浸渍,然后使浸渍液固化。

[0030] 由于根据本发明的第一至第三方面的纤维增强复合材料具有类似于玻璃增强树脂的低的线性热膨胀系数,所以即使环境温度变化,也可以抑制应变、变形和形状精度的降低;因此,上述纤维增强复合材料可以有效地用作光学材料。另外,由于本发明的复合材料可以抑制例如挠曲和应变等变形,所以还可以有效地用作结构材料。

[0031] 本发明的纤维增强复合材料可以具有低于玻璃增强树脂的比重。

[0032] 由于本发明的纤维增强复合材料可以具有低的绝缘常数,所以能有效地用于通讯光学纤维等。

[0033] 根据本发明第四方面的透明多层片包含:由本发明的纤维增强复合材料组成的基

材；和在该基材表面上形成的透明导电膜。

[0034] 在整个可见光波长区域中，不管温度如何，由所述纤维增强复合材料制成的基材都具有优异的透明性，即具有60％或大于60％的50μm厚的可见光透射率，因此，所述透明多层片被赋予优异的透明性。

[0035] 由于这种用纤维增强复合材料制成的基材可以具有类似于玻璃增强树脂的低的线性热膨胀系数，所以即使环境温度变化时，也可以防止该基材上的透明导电膜被损坏，例如发生破裂或剥落。

[0036] 由于由所述纤维增强复合材料制成的基材具有高的挠曲强度和挠曲模量，所以它几乎不因施加其上的机械应力而变形或破碎。因此，可以防止由基材变形对透明导电膜产生的损坏，也可以防止由上述损坏产生的电导率降低或消失。

[0037] 根据本发明的第五方面的电路板包含：由本发明的纤维增强复合材料制成的透明基板和在该透明基板上形成的布线电路。

[0038] 根据本发明的第六方面的光波导包含：由本发明的纤维增强复合材料制成的透明基板和在该透明基板上形成的芯部。

附图说明

[0039] 图1是由制备例1得到的细菌纤维素的扫描电子显微镜照片（SEM照片）。

[0040] 图2是由制备例2得到的解离的细菌纤维素的扫描电子显微镜照片（SEM照片）。

[0041] 图3a是细菌纤维素的原始图像，图3b是细菌纤维素的二进制图像，图3c是用于与图3b重叠的条纹图，图3d是细菌纤维素的行程长度图像。

[0042] 图4a是解离的细菌纤维素的原始图像，图4b是解离的细菌纤维素的二进制图像，图4c是用于与图4b重叠的条纹图，图4d是解离的细菌纤维素的行程长度图像。

[0043] 图5a是图3b（细菌纤维素的二进制图像）的放大图，图5b是图3d（细菌纤维素的行程长度图像）的放大图。

[0044] 图6a是图4b（解离的细菌纤维素的二进制图像）的放大图，图6b是图4d（解离的细菌纤维素的行程长度图像）的放大图。

[0045] 图7是表示由图像分析得到的细菌纤维素和解离的细菌纤维素的长度直方图（总分析长度中的累积百分比）的图。

[0046] 图8是表示各种复合有丙烯酸树脂的片的透光率的图。

[0047] 图9是表示浸渍前的各种树脂片的透光率的图。

[0048] 图10是表示丙烯酸树脂片和复合有树脂的BC片的透光率的图。

[0049] 图11是表示复合有丙烯酸树脂的BC片和复合有丙烯酸树脂的乙酰化的BC片的透光率的图。

[0050] 图12是表示复合有丙烯酸树脂的BC片、复合有丙烯酸树脂的乙酰化的BC片和BC片的热稳定性试验结果（重量减少率）的图。

[0051] 图13是表示由实施例6得到的浸渍有树脂的BC片和为比较目的制备的样品的挠曲应力（MPa）和应变（mm/mm）之间的关系的图。

[0052] 图14a至14e是分别表示本发明的光波导的实施方案的截面图。

[0053] 图15a至15g是分别表示本发明的光波导的光反射结构的例子的图。

[0054] 图 16a 和 16b 是分别解释本发明的光波导的装配实施方案的图。

具体实施方式

[0055] 此后详细地描述本发明。

[0056] [1] 纤维增强复合材料及其制备方法

[0057] 根据第一方面的纤维增强复合材料含有纤维和基质材料，具有 60％或大于 60％的 50μm 厚的可见光透射率。

[0058] 根据第一方面，所述纤维的平均直径为 4 ～ 200nm。所述纤维不能用拉直并对齐的单丝组成，而是可以用相互独立存在的单丝组成，从而它们之间的空间充分地浸渍基质材料。这时，平均纤维直径是单丝的平均直径。所述纤维可以是由许多（或大量）单丝组成的单纱形状的纤维束，这时，平均纤维直径定义为纱线形状的纤维束的平均直径。细菌纤维素是用后者即纱线形状的纤维束制成。

[0059] 当纤维的平均直径大于 200nm 时，它接近可见光的波长，因此可见光容易在纤维与基质材料的界面上发生折射。生产平均直径低于 4nm 的纤维是困难的。适合用作纤维的后面描述的细菌纤维素的单丝直径约为 4nm。纤维的平均直径优选在 4 ～ 100nm 的范围内，更优选在 4 ～ 60nm 的范围内。

[0060] 第一方面使用的纤维可以包括平均纤维直径为 4 ～ 200nm 的范围之外的纤维；但是，它的比例优选为 30 重量％或低于 30 重量％。所有纤维的纤维直径优选为 200nm 或低于 200nm，更优选 100nm 或低于 100nm，更优选 60nm 或低于 60nm。

[0061] 根据第二方面的纤维增强复合材料包含浸渍有基质材料的纤维聚集体，它的≥ 4.5μm RL 比为 30％或低于 30％。

[0062] 当第二方面使用的纤维聚集体的≥ 4.5μm RL 比大于 30％时，纤维聚集体的网状结构变松散，因此，不能得到高透明性的纤维增强复合材料。随着≥ 4.5μm RL 比降低，纤维增强复合材料的透明性得到改进，≥ 4.5μmRL 比优选为 20％或低于 20％，更优选 10％或低于 10％，更优选 5％或低于 5％，最优选 1％或低于 1％。

[0063] 如后面描述的实施例所示，≥ 4.5μm RL 比的测定可以是，例如用两个方向即一个方向（横向）和垂直于该方向的另一个方向（纵向）的行程长度图像来进行分析。根据第二方面，在上述两个方向的至少一个方向上，纤维聚集体的≥ 4.5μm RL 比为 30％或低于 30％，优选 20％或低于 20％，更优选 10％或低于 10％，更优选 5％或低于 5％，最优选 1％或低于 1％。但是，进一步优选地，在上述两个方向上，≥ 4.5μm RL 比是 30％或低于 30％，优选 20％或低于 20％，更优选 10％或低于 10％，更优选 5％或低于 5％，最优选 1％或低于 1％。

[0064] 构成≥ 4.5μm RL 比为 30％或低于 30％的纤维聚集体的纤维优选平均纤维直径为 4 ～ 200nm 的纤维，更优选纤维素纤维，更优选细菌纤维素；但是，所述纤维不局限于上述这些纤维。

[0065] 所述纤维不能用拉直且对齐的单丝组成，而是可以用相互独立存在的单丝组成，从而它们之间的空间充分地浸渍基质材料。这时，平均纤维直径是单丝的平均直径。另外，根据第二方面的纤维可以是由许多根（或大量）单丝组成的单纱形状的纤维束，这时，平均纤维直径定义为纱线形状的纤维束的平均直径。细菌纤维素用后者即纱线形状的纤维束制

成。

[0066] 在第二方面中，当纤维的平均直径大于 200nm 时，难以得到≥ 4.5μmRL 比为 30％或低于 30％的纤维聚集体，另外，由于纤维直径接近可见光的波长，所以可见光容易在纤维与基质材料的界面上发生折射。因此，得到的纤维增强复合材料的透明性降低，因此第二方面使用的纤维的平均直径的上限优选为 200nm。难以生产出平均直径低于 4nm 的纤维，例如，由于适合用作纤维的后面描述的细菌纤维素的单丝直径约为 4nm，所以优选使第二方面使用的纤维的下限为 4nm。第二方面使用的纤维的平均直径更优选在 4 ～ 100nm 的范围内，更优选在 4 ～ 60nm 的范围内。

[0067] 第二方面使用的纤维可以包括平均纤维直径在 4 ～ 200nm 的范围之外的纤维；但是，它的比例优选为 30 重量％或低于 30 重量％。所有纤维的纤维直径优选为 200nm 或低于 200nm，更优选为 100nm 或低于 100nm，更优选为 60nm 或低于 60nm。

[0068] 对第一方面和第二方面使用的纤维长度不特别地限定；但是，平均长度优选为 100nm 或大于 100nm。当纤维的平均长度低于 100nm 时，增强效果是不显著的，纤维增强复合材料的强度有时是不充分的。长度低于 100nm 的纤维可以包含在所述纤维中；但是，它的比例优选为 30 重量％或低于 30 重量％。

[0069] 在第一和第二方面中，当纤维素纤维用作纤维时，如后面描述的，它是优选的，这是因为得到的纤维增强复合材料的线性热膨胀系数降低。

[0070] 纤维素纤维是形成植物细胞壁的基础骨架等的纤维素的微纤维，或者是构成微纤维的纤维，是一般具有约 4nm 的直径的单丝聚集体。为了获得高强度和低热膨胀系数，优选使用晶体结构为 40％或大于 40％的纤维素纤维。

[0071] 本发明使用的纤维素纤维可以从植物中分离出来，但是，可以合适地使用由细菌纤维素制备的细菌纤维素。用碱处理方法处理由细菌制备的产物，溶解除去细菌，得到细菌纤维素，优选使用不进行解离处理的细菌纤维素获得纤维聚集体，该纤维聚集体具有 60％或大于 60％的 50μm 厚的可见光透射率或具有 30％或低于 30％的≥ 4.5μm RL 比。

[0072] 在地球上，作为能生产纤维素的生物，除了植物界的生物，例如可以包括动物界的海鞘；原生生物界的各种藻类、卵菌类、粘菌类等和原核生物界的蓝绿藻类、某些醋酸菌和某些土壤菌。今天，在菌界（真菌类）中，能生产纤维素的生物体还没有被证实。在醋酸菌中，可以提及醋酸杆菌 (Acetobacter) 属，更特别地，例如可以提及纹膜醋酸杆菌 (Acetobacter aceti)、醋酸杆菌亚种 (Acetobacter subsp.) 和木醋杆菌 (Acetobacter xylinum)；但是醋酸菌不局限于这些。

[0073] 通过培养上述细菌，由其生产纤维素。由于这样得到的产物含有细菌和纤维素纤维（细菌纤维素），所述纤维素纤维与用来生产纤维的细菌连接，所以，从培养介质中取出该产物，接着用水洗涤或碱处理除去细菌，从而可以得到不含细菌的含水细菌纤维素。当该含水细菌纤维素脱水时，得到细菌纤维素。

[0074] 作为培养介质，例如可以提及琼脂固体培养介质或液体培养介质（培养液）。作为培养液，例如可以提及使用乙酸将 pH 调节为 3.0 的培养液，该培养液包含 7 重量％的椰子奶 (0.7 重量％的总氮组分和 28 重量％的脂质）和 8 重量％的蔗糖，或者可以提及使用盐酸将 pH 调节为 5.0 的水溶液 (SH 培养介质），该水溶液包含 2 重量％的葡萄糖、0.5 重量％的细菌酵母提取液、0.5 重量％的细菌胨、0.27 重量％的磷酸氢二钠、0.115 重量％的柠檬

酸和 0.1 重量%的七水合硫酸镁。

[0075] 作为培养方法，例如可以提及下列方法。在将例如木醋杆菌 FF-88 等醋酸菌接种到椰子奶培养液中之后，例如在 FF-88 的情况中，在 30℃下进行静置培养 5 天，得到初级培养液。从这样得到的初级培养液中除去凝胶组分后，将液体组分以 5 重量%的比例加到上述类似的培养液中，接着在 30℃下静置培养 10 天，从而得到二级培养液。在该二级培养液中，含有约 1 重量%的纤维素纤维。

[0076] 作为另一种培养方法，可以提及下述方法，使用盐酸将水溶液（SH 培养液）的 pH 值调节为 5.0，使用该水溶液作培养液，该水溶液含有 2 重量%的葡萄糖、0.5 重量%的细菌酵母提取液、0.5 重量%的细菌胨、0.27 重量%的磷酸氢二钠、0.115 重量%的柠檬酸和 0.1 重量%的七水合硫酸镁。在所述情况中，将 SH 培养液加到以冷冻干燥状态储存的醋酸菌菌株中，接着静置培养 1 星期（25 ～ 30℃）。在培养液的表面上，生产出细菌纤维素，在选择出这样生产的较厚部分的细菌纤维素之后，取出少量的培养液，然后加到新培养液中。接着，将该培养液放在大的培养器中，接着在 25 ～ 30℃下静置培养 7 ～ 30 天。如上述，可以重复地进行下列过程得到细菌纤维素：“将一部分现有的培养液加到新培养液中，接着静置培养约 7 ～ 30 天”。

[0077] 当出现不容易用细菌生产纤维素的问题时，进行下列过程。将正在培养细菌的少量培养液喷到琼脂培养介质上，所述琼脂培养介质是将琼脂加到培养液中形成的，然后使它静置约 1 星期，从而形成菌落。在观察到这样形成的各个菌落之后，从琼脂培养介质中取出能有效地生产纤维素的菌落，然后加到新的培养液中，从而进行培养。

[0078] 从培养液中取出这样生产的细菌纤维素，除去在细菌纤维素中残余的细菌。作为除去方法，例如，可以提及水洗或碱处理。作为溶解除去细菌的碱处理，例如，可以提及下述方法，即，从培养液中取出的细菌纤维素浸在约为 0.01 ～ 10 重量%的碱性水溶液中 1 小时或 1 小时以上。当进行碱处理时，在从碱处理溶液中取出细菌纤维素之后，充分地进行水洗以除去碱处理溶液。

[0079] 然后脱水处理这样得到的含水细菌纤维素（一般地，细菌纤维素含有 95 重量%～ 99 重量%的水）。

[0080] 对脱水方法没有特别的限制；但是，例如可以提及下述方法，在使其静置或冷压处理等除去一定量的水之后，再使纤维素静置或热压处理等除去所有剩余的水；或者下述方法，在冷压之后，使用干燥机或自然干燥除去水。

[0081] 使纤维素静置除去一定量的水的方法是长时间地蒸发逐渐除去水的方法。

[0082] 上面提及的冷压是在不加热下加压除去水的方法，从而挤压出一定量的水。在该冷压中使用的压力优选为 0.01 ～ 10MPa，更优选为 0.1 ～ 3MPa。当压力低于 0.01MPa 时，剩余的水量将变大，当压力大于 10MPa 时，得到的细菌纤维素有时会受到破坏。对温度没有特别的限定；但是，考虑到方便处理，优选室温。

[0083] 使纤维素静置除去全部剩余的水的方法是长时间地干燥细菌纤维素的方法。

[0084] 上述热压是在加热下加压除去水的方法，可以除去所有剩余的水。热压中使用的压力优选为 0.01 ～ 10MPa，更优选为 0.2 ～ 3MPa。当压力低于 0.01MPa 时，有时不能除去水，当压力大于 10MPa 时，得到的细菌纤维素有时会受到破坏。温度优选为 100 ～ 300℃，更优选 110 ～ 200℃。当温度低于 100℃时，需要长时间地除水，当温度大于 300℃时，例如，有

时发生细菌纤维素的分解。

[0085] 上述干燥机的干燥温度优选为 100 ～ 300℃，更优选为 110 ～ 200℃。当干燥温度低于 100℃时，有时不能除去水，当干燥温度大于 300℃时，例如，有时发生纤维素纤维的分解。

[0086] 尽管这样得到的细菌纤维素随培养条件和 / 或后面的除水步骤中的压力、温度等条件而有所差异，但是它一般是片状（此后有时称为“BC 片”），其松密度约为 1.1 ～ 1.3kg/m^3，厚度约为 40 ～ 60μm。

[0087] 用能形成基质材料的浸渍液浸渍一张 BC 片或相互层压在一起的多张 BC 片，从而形成本发明的纤维增强复合材料。

[0088] 当本发明使用的细菌纤维素形成松密度为 1.2kg/m^3 和厚度为 40μm 的片时，依据 JIS P 8117 的方法测定的透气度优选约为 8,000 秒 /100 毫升或大于 8,000 秒 /100 毫升，更优选 10,000 秒 /100 毫升或大于 10,000 秒 /100 毫升，更优选 15,000 秒 /100 毫升或大于 15,000 秒 /100 毫升。具有上述透气度的 BC 片可以改进纤维增强复合材料的透明性。

[0089] 在上述专利文献 3 和 4 中，在形成细菌纤维素和树脂的复合材料的情况中，在解离后使用含有细菌纤维素的产物，但是，对于由解离的细菌纤维素得到的片，以上述同样方法测定的透气度较低，为后面描述的制备例 2 中所示的约 4,500 秒 /100 毫升。其原因如下，由于通过解离，将剪切力施加给细菌纤维素的单丝，细菌纤维素纤维相互紧密地粘附和 / 或缠绕，因此，细菌纤维素的网状结构变得松散。具有低透气度和上述松散的网状结构的 BC 片不能使纤维增强复合材料具有足够的强度和透明性。

[0090] 由于本发明使用的细菌纤维素不用上述解离处理方法进行处理，所以形成了三维交叉结构（此后，形成三维交叉结构的细菌纤维素有时称为“三维交叉细菌纤维素结构体”）。该“三维交叉细菌纤维素结构体”是指“由于细菌纤维素具有三维交叉结构，尽管具有蓬松状态（具有疏松的状态），但是仍可以作为一个结构体处理的物体”。通过在上述培养液中培养生产纤维素纤维的细菌来生产上述结构体。

[0091] 上述状态是这样一种状态，其中，由于细菌在生产（排放）纤维素纤维时任意移动，所以相互复杂（三维地）交叉的纤维素纤维构造出一种结构。由于在发生细菌的细胞分裂时产生纤维素分支，所以这种复杂的交叉变得更复杂。

[0092] 当使用例如膜、板、块或预定形状（例如透镜）等合适的形状培养时，可以形成与上述形状相一致的三维交叉细菌纤维素结构体。因此，根据目的，可以得到具有任选形状的三维交叉细菌纤维素结构体。

[0093] 然后，三维交叉细菌纤维素结构体用碱处理或用水进行水清洗处理而除去上述细菌，经过上述处理，三维交叉细菌纤维素的三维交叉不降低。另外，即使经压缩等除去含在三维交叉细菌纤维素结构体中的水份，也已经证实可以保留这种三维交叉状态。

[0094] 当这种三维交叉状态被保留时，可以有效地得到复合材料（纤维素基质材料复合材料）的强度、透明性等。由于细菌纤维素形成三维交叉细菌纤维素结构体，所以可以得到上述高透气度。

[0095] 为了使这种三维交叉细菌纤维素结构体更细，当进行所谓的解离处理、脱纤维处理等步骤时，即当使用研杵和研钵、陶瓷研钵、磨等进行研磨三维交叉细菌纤维素结构体的步骤时，上述三维交叉结构被破坏，纤维素纤维素破碎为碎片，这样形成的短纤维结合（聚

集）在一起形成毛团或膜形状。然后，证实了这样形成的结构在性能和形态上完全不同于由纳米级纤维素纤维制成的三维交叉细菌纤维素结构体。

[0096] 在本发明中，作为所述纤维，优选使用上述细菌纤维素；但是，也可以使用由例如敲打、粉碎等处理、高温／高压水蒸气处理或使用磷酸盐等处理从海藻、海鞘的包囊、植物细胞壁等中得到的纤维素。

[0097] 在上述情况中，在敲打、粉碎等处理中，直接给事先除去木质素等的植物细胞壁、海藻或海鞘的包囊施加力来进行敲打和／或粉碎，使得纤维相互分离，从而得到纤维素纤维。

[0098] 更具体地，如后面描述的制备例 3 中所示，制成水性悬浮液，该水性悬浮液含有约 0.1 ～ 3 重量％的微纤维化的纤维素纤维（此后称为“MFC”），该微纤维化的纤维素纤维使用高压均质机使浆粕等微纤维化而得到，该微纤维化的纤维素纤维具有约 0.1 ～ 10μm 的平均纤维直径；再使用研磨机等重复地进行研磨或超细研磨处理，因此可以得到平均直径约为 10 ～ 100nm 的纳米级 MFC（此后简称为“纳米 MFC”）。在形成含有约 0.01 ～ 1 重量％的该纳米 MFC 的水性悬浮液并过滤之后，得到它的片。

[0099] 可以使用例如栗田机械制作所生产的商品名为“Pure Fine Mill”的研磨机等，进行上述研磨或超细研磨处理。

[0100] 该研磨机是石磨型粉碎机，其中，当原料通过在垂直方向上布置的两个粉碎部件之间形成的间隙时，产生碰撞、离心力和剪切力，原料被粉碎成超细颗粒，用这种粉碎机，可以同时进行剪切、研磨、颗粒化、分散、乳化、纤维化。也可以用增幸产业（株）生产的商品名为“Super Masscolloider”的超细颗粒粉碎机进行上述研磨或超细研磨处理。Super Masscolloider 是进行超出粉碎概念的超细颗粒化的研磨机，可以得到研磨的颗粒如同熔融的状态。Super Masscolloider 是石磨型超细颗粒研磨机，其中，两个无孔的研磨石布置在垂直方向上，它们之间具有可自由调节的间隙，上部研磨石固定，下部研磨石高速旋转。装到料斗中的原料通过离心力供应到两个研磨石之间的间隙中，然后在它们之间产生的相当高的压缩、剪切、滚动摩擦力下逐渐粉碎，从而进行超细颗粒化。

[0101] 上述高温／高压蒸汽处理是得到纤维素纤维的处理方法，该方法包括使事先除去木质素等的海藻、海鞘的包囊或植物细胞壁暴露于高温／高压水蒸气，从而使纤维相互分离。

[0102] 使用磷酸盐等的处理是获得纤维素纤维的处理方法，该方法包括步骤：对海藻、海鞘的包囊、植物细胞壁等的表面进行磷酸酯化，以降低纤维素纤维之间的结合力，然后进行精炼处理使纤维相互分离。将事先除去木质素等的海藻、海鞘的包囊或植物细胞壁浸在含有 50 重量％的尿素和 32 重量％的磷酸的溶液中，在 60℃下充分浸渍，此后，通过加热在 180℃下促进磷酸化。在用水洗涤之后，在 60℃下在浓度为 3 重量％的盐酸水溶液中进行水解处理 2 小时，再用水进行洗涤。然后，在室温下在浓度为 3 重量％的碳酸钠水溶液中进行处理 20 分钟，完成磷酸化。接着，这样处理的材料用精炼机脱纤维，从而得到纤维素纤维。

[0103] 作为本发明使用的纤维，上述纤维素纤维可以进一步化学和／或物理改性以改进其功能。这时，作为化学改性，例如可以提及下列方法：加入官能团，例如乙酰化、氰乙基化、缩醛化、醚化、异氰酸化等；使用化学反应、溶胶－凝胶方法等与例如硅酸盐和钛酸盐等无机物复合；使用上述相同无机材料进行涂布。作为化学改性方法，例如，如在后面描述的制

备例5所示，可以提及将BC片（或可以使用纳米MFC片）浸在乙酸酐中并进行加热的方法。通过乙酰化，可以实现降低吸水性和改进热稳定性，而不降低透光率。作为物理改性方法，例如，可以提及下列方法：物理汽相沉积（PVD），例如真空沉积、离子电镀和溅射；化学汽相沉积（CVD）；和电镀方法，例如无电电镀和电解电镀。用上述方法，使用金属和/或陶瓷原料进行表面涂布。

[0104] 可以单独地或组合地使用上述各种纤维。

[0105] 纤维在纤维增强复合材料中的含量优选为10重量%或大于10重量%，更优选30重量%或大于30重量%，更优选50重量%或大于50重量%，并且优选为99重量%或低于99重量%，更优选95重量%或低于95重量%。当纤维在纤维增强复合材料中的含量过分地小时，用例如纤维素纤维等纤维改进挠曲强度和挠曲模量或降低线性热膨胀系数的效果将变得不充分，当含量过分大时，通过基质材料在纤维之间的粘附或纤维之间的空间的填充变得不充分，结果，强度、透明性和表面平整度有时降低。

[0106] 作为本发明的纤维增强复合材料的基质材料，合适地使用选自由有机聚合物、无机聚合物和有机聚合物与无机聚合物的杂合聚合物组成的组中的至少一种材料。

[0107] 此后，以例子的方式描述适合用在本发明中的基质材料；但是，本发明使用的基质材料不局限于这些。

[0108] 用作基质材料的无机聚合物包括，例如，如玻璃、硅酸盐材料和钛酸盐材料等陶瓷，它们可以用例如醇化物的脱水缩合反应形成。有机聚合物包括天然聚合物和合成聚合物。

[0109] 天然聚合物包括，例如三乙酰基纤维素和例如玻璃纸等再生的纤维素类聚合物。

[0110] 合成树脂包括，例如乙烯基树脂、缩聚树脂、加聚树脂、加成缩合树脂和开环聚合树脂。

[0111] 乙烯基树脂包括，例如普通的树脂，例如聚烯烃、氯乙烯树脂、醋酸乙烯酯树脂、氟化的树脂或（甲基）丙烯酸树脂；或由乙烯基聚合形成的工程塑料或超工程塑料。这些树脂可以是分别由一种构成单体制成的均聚物，或者是共聚物。

[0112] 聚烯烃包括，例如由乙烯、丙烯、苯乙烯、丁二烯、丁烯、异戊二烯、氯丁二烯、异丁烯、异戊二烯等制成的均聚物；它们的共聚物；或具有降冰片烯结构的环状聚烯烃。

[0113] 乙烯基树脂包括含有氯乙烯、偏二氯乙烯等的均聚物或它们的共聚物。

[0114] 醋酸乙烯酯树脂包括，例如醋酸乙烯酯的均聚物聚醋酸乙烯酯、聚醋酸乙烯酯的水解产物聚乙烯醇、醋酸乙烯酯与甲醛或正丁醛的反应产物聚乙烯醇缩乙醛和聚乙烯醇与丁醛的反应产物聚乙烯醇缩丁醛等。

[0115] 氟化的树脂包括四氟乙烯、六氟乙烯、氯三氟乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚等的均聚物和它们的共聚物。

[0116] 上述（甲基）丙烯酸树脂包括（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺等的均聚物和它们的共聚物。“（甲基）丙烯酸”是指“丙烯酸和/或甲基丙烯酸”。在本实施方案中，作为（甲基）丙烯酸，可以提及丙烯酸或甲基丙烯酸。另外，作为（甲基）丙烯腈，可以提及丙烯腈或甲基丙烯腈。作为（甲基）丙烯酸酯，可以提及（甲基）丙烯酸烷酯、具有环烷基的（甲基）丙烯酸类单体或（甲基）丙烯酸烷氧烷酯。作为（甲基）丙烯酸烷酯，例如可以提及（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲

基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸 2- 乙基己酯、（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸月桂醇酯、（甲基）丙烯酸硬脂醇酯或（甲基）丙烯酸羟乙酯。作为具有环烷基的（甲基）丙烯酸类单体，例如可以提及（甲基）丙烯酸环己酯或（甲基）丙烯酸异冰片酯。作为（甲基）丙烯酸烷氧烷酯，例如可以提及（甲基）丙烯酸 2- 甲氧基乙酯、（甲基）丙烯酸 2- 乙氧基乙酯或（甲基）丙烯酸 2- 丁氧基乙酯。作为（甲基）丙烯酰胺，例如可以提及（甲基）丙烯酰胺和 N- 取代的（甲基）丙烯酰胺，例如 N- 甲基（甲基）丙烯酰胺、N- 乙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二甲基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二乙基（甲基）丙烯酰胺、N- 异丙基（甲基）丙烯酰胺和 N- 叔辛基（甲基）丙烯酰胺。

[0117] 上述缩聚树脂包括，例如，酰胺树脂或聚碳酸酯。

[0118] 酰胺树脂例如包括：例如 6，6- 尼龙、6- 尼龙、11- 尼龙、12- 尼龙、4，6- 尼龙、6，10- 尼龙或 6，12- 尼龙等脂肪族酰胺树脂或由例如苯二胺等芳香族二元胺与例如对苯二酰氯、间苯二酰氯或其衍生物制成的芳香族酰胺树脂。

[0119] 上述聚碳酸酯是双酚 A 或其衍生物即双酚衍生物与碳酰氯或二碳酸苯酯之间的反应产品。

[0120] 上述加聚树脂包括，例如，酯树脂、U 聚合物、液晶聚合物、聚（醚酮）衍生物、聚（醚醚酮）、不饱和聚酯、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、聚砜、聚苯硫或聚（醚砜）。

[0121] 上述酯树脂包括，例如，芳香聚酯、脂肪族聚酯或不饱和聚酯。上述芳香聚酯包括后面描述的二元醇与例如对苯二甲酸等芳香二元酸的共聚物，所述二元醇例如为乙二醇、丙二醇或 1，4- 丁二醇。上述脂肪族聚酯包括，例如，后面描述的二元醇与例如琥珀酸或戊酸等脂肪族二元羧酸的共聚物、例如乙醇酸或乳酸等羟基羧酸的均聚物或它们的共聚物、或前述二元醇、上述脂肪族二元羧酸和上述羟基羧酸的共聚物。上述不饱和聚酯包括后面描述的二元醇与例如马来酸酐等不饱和二元羧酸的共聚物，如果需要，也可以使用乙烯基单体，例如苯乙烯。

[0122] 上述 U 聚合物包括双酚 A 或其衍生物即双酚衍生物与对苯二甲酸、间苯二甲酸等的共聚物。

[0123] 上述液晶聚合物是对羟基苯甲酸与对苯二甲酸、p，p'- 二氧代双酚、对 - 羟基 -6- 萘甲酸、聚对苯二甲酸乙二酯等的共聚物。

[0124] 上述聚（醚酮）包括 4，4'- 二氟二苯甲酮、4，4'- 二氢二苯甲酮等的均聚物或它们的共聚物。

[0125] 上述聚（醚醚酮）包括 4，4'- 二氟二苯甲酮和氢醌的共聚物等。

[0126] 上述醇酸树脂包括例如硬脂酸或 paltimin acid 等高级脂肪酸、例如邻苯二甲酸酐等二元酸、例如甘油等多元醇等的共聚物。

[0127] 上述聚砜包括 4，4'- 二氯二苯砜、双酚 A 等的共聚物。

[0128] 上述聚（苯硫）包括对二氯苯、硫化钠等的共聚物。

[0129] 上述聚（醚砜）包括 4- 氯 -4'- 羟基二苯砜的共聚物。

[0130] 上述聚酰亚胺树脂包括：例如，苯均四酸酐、4，4'- 二氨基二苯醚等的共聚物苯均四酸型聚酰亚胺；氯化苯偏三酸酐、例如对苯二胺等芳香二元胺、下面描述的二异氰酸酯化合物等的共聚物苯偏三酸型聚酰亚胺；由联苯四羧酸、4，4'- 二氨基二苯醚、对苯二胺等组成的联苯基型聚酰亚胺；由二苯甲酮四羧酸、4，4'- 二氨基二苯醚等组成的二苯甲酮型聚

酰亚胺；和由双马来酰亚胺、4,4'－二氨基二苯甲烷等组成的双马来酰亚胺型聚酰亚胺。

[0131] 上述加聚树脂包括，例如，聚氨酯树脂。

[0132] 上述聚氨酯树脂是二异氰酸酯和二元醇的共聚物。上述二异氰酸酯包括，例如，二环己基甲烷二异氰酸酯、1,6- 亚己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3- 环己烷二异氰酸酯、1,4- 环己烷二异氰酸酯、2,4- 甲代亚苯基二异氰酸酯、2,6- 甲代亚苯基二异氰酸酯、4,4'－二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'－二苯基甲烷二异氰酸酯或 2,2'－二苯基甲烷二异氰酸酯。上述二元醇包括：例如，具有较低分子量的二元醇，例如乙二醇、丙二醇、1,3- 丙二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、3- 甲基 -1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,3- 丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇或环己烷二甲醇；聚酯二元醇；聚醚二醇；或聚碳酸酯二元醇。

[0133] 上述加成缩合树脂包括，例如，酚醛树脂、脲醛树脂或三聚氰胺甲醛树脂。

[0134] 上述酚醛树脂包括苯酚、甲酚、间苯二酚、苯基苯酚、双酚 A、双酚 F 等的均聚物或它们的共聚物。

[0135] 上述脲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂是甲醛、尿素、三聚氰胺等的共聚物。

[0136] 上述开环聚合树脂包括，例如，聚氧化烯、聚缩醛或环氧树脂。上述聚氧化烯树脂包括氧化乙烯、氧化丙烯等的均聚物或它们的共聚物。上述聚缩醛树脂包括三氧杂环己烷、甲醛、氧化乙烯等的共聚物。上述环氧树脂包括，例如，由乙二醇等多元醇和表氯醇制成的脂肪族环氧树脂或由双酚 A 和表氯醇制成的脂肪族环氧树脂。

[0137] 在本发明中，在上述基质材料中，由于可以得到具有优异的透明性和耐用性的纤维增强复合材料，所以特别优选具有高玻璃化转变温度 (Tg) 的无定形合成树脂，另外，关于无定形度，结晶度优选为 10％或低于 10％，更优选 5％或低于 5％。另外，Tg 优选为 110℃或大于 110℃，更优选 120℃或大于 120℃，更优选 130℃或大于 130℃。当使 Tg 低于 110℃的基质材料接触例如沸腾的水时，发生变形，在透明元件、光学元件等的应用中，存在耐用性的问题。顺便提及，可以根据 DSC 方法测定 Tg，可以用密度方法得到结晶度，其中用无定形部分和晶体部分的密度计算结晶度。

[0138] 在本发明中，作为优选的透明基质材料，例如可以提及热固性树脂，例如丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、酚醛清漆树脂、脲醛树脂、三聚氰二胺树脂、醇酸树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、苯二甲酸二烯丙基树脂、硅树脂、呋喃树脂、酮树脂、二甲苯树脂、热固性聚酰亚胺、苯乙烯基吡啶类树脂和三嗪类树脂。在上述那些树脂中，优选使用具有显著优异的透明性的丙烯酸树脂和甲基丙烯酸树脂。

[0139] 可以单独地或组合地使用上述基质材料。

[0140] 下面描述制备本发明的纤维增强复合材料的方法。

[0141] 为了形成本发明的纤维增强复合材料，用上述能形成基质材料的浸渍液浸渍纤维，然后使浸渍液固化。

[0142] 这时，所述浸渍液选自下列中的至少一种：流体基质材料、流体基质材料的原料、使基质材料流体化而制备的流体、使基质材料的原料流体化而制备的流体、基质材料的溶液和基质材料的原料的溶液。

[0143] 流体基质材料包括自身具有流动性的基质材料。另外，作为流体基质材料的原料，

例如可以提及聚合中间产物，例如预聚物或低聚物。

[0144] 作为使基质材料流体化而制备的流体，例如可以是加热和熔融热塑性基质材料得到的流体。

[0145] 作为使基质材料的原料流体化制备的流体，例如，当例如预聚物或低聚物等聚合中间产物为固体状态时，可以提及加热和熔融中间产物得到的流体。

[0146] 作为基质材料的溶液和作为基质材料的原料的溶液，可以提及基质或其原料溶解在溶剂等中的溶液。根据使用的基质或其原料任意地确定该溶剂；但是，优选沸点比一定的温度低的溶剂，使得当在后面的步骤中蒸发除去溶剂时，基质材料或其原料不分解。

[0147] 将纤维聚集体，优选为上述BC片的单层片或多张上述BC片组成的多层片，浸在上述浸渍液中，使纤维之间的空间充分地浸渍浸渍液。优选以改变压力的状态进行该浸渍步骤的一部分或全部。作为改变压力的方法，举例地可以提及减压或加压。当进行减压或加压时，纤维之间存在的空气容易用浸渍液替换，因此可以防止残留气泡。

[0148] 作为减压条件，优选0.133kPa(1mmHg)至93.3kPa(700mmHg)的压力。当减压条件大于93.3kPa(700mmHg)时，不能充分地除去空气，有时使其留在纤维之间。尽管减压条件可以降低到0.133kPa(1mmHg)以下，但是抽真空机等将过分地大。

[0149] 在减压条件下，浸渍步骤的温度优选为0℃或大于0℃，更优选10℃或大于10℃。当该温度低于0℃时，不能充分地除去空气，有时使其残留在纤维之间。当溶剂用于浸渍液时，温度的上限优选为溶剂的沸点（该减压条件下的沸点）。当该温度高于沸点时，溶剂剧烈地挥发，不利的是，容易留下气泡。

[0150] 作为加压的条件，优选1.1～10MPa的压力。当加压条件低于1.1MPa时，不能充分地除去空气，有时使其残留在纤维之间。尽管加压条件可以增加到10MPa以上，但是加压机等将过分地大。

[0151] 在加压条件下，浸渍步骤的温度优选为0～300℃，更优选10～100℃。当该温度低于0℃时，不能充分地除去空气，有时使其残留在纤维之间。当该温度大于300℃时，基质材料有时变性。

[0152] 为了使浸渍在纤维中的浸渍液固化，根据该浸渍液的固化方法进行固化。例如，当浸渍液是流体基质材料时，用交联反应、链增长反应等进行固化。当浸渍液是流体基质材料的原料时，可以用聚合反应、交联反应、链增长反应等进行固化。

[0153] 当浸渍液是使基质材料流体化而制成的液体时，用冷却等进行固化。当浸渍液是使基质材料的原料流体化而制成的液体时，组合使用冷却等和聚合反应、交联反应、链增长反应等进行固化。

[0154] 当浸渍液是基质材料的溶液时，通过蒸发、空气干燥等除去溶液中的溶剂来进行固化。当浸渍液是基质材料的原料的溶液时，用除去溶液中溶剂等方法结合聚合反应、交联反应、链增长反应等进行固化。在上述蒸发除去中，除了常压蒸发除去外，也可以包括减压蒸发除去。

[0155] 这样得到的本发明的纤维增强复合材料的50μm厚的可见光透射率为60％或大于60％，优选65％或大于65％，更优选70％或大于70％，更优选80％或大于80％，最优选90％或大于90％。当纤维增强复合材料的50μm厚的可见光透射率低于60％时，仅仅得到半透明或不透明状态，因此达不到本发明的目的。因此，有时难以将本发明的复合材料用到

各种需要透明性的用途中，例如包括汽车、电车、船舶等移动体的窗户材料、显示器、住宅、建筑和工厂以及各种光学元件。

[0156] 本发明的纤维增强复合材料的线性热膨胀系数为 0.05×10^{-5} ～ $5\times10^{-5}K^{-1}$，更优选 0.2×10^{-5} ～ $2\times10^{-5}K^{-1}$，更优选 0.3×10^{-5} ～ $1\times10^{-5}K^{-1}$。尽管纤维增强复合材料的线性热膨胀系数可以低于 $0.05\times10^{-5}K^{-1}$，但是，考虑到纤维素纤维等的线性热膨胀系数，有时难以实现上述系数。另一方面，当线性热膨胀系数大于 $5\times10^{-5}K^{-1}$ 时，不能得到纤维增强效果，因为与玻璃或金属材料的线性热膨胀系数差，根据环境温度，在窗户材料中产生挠曲或应变，光学元件的成像性能和折射率有时不如设计的好。

[0157] 本发明的纤维增强复合材料的挠曲强度优选为 30MPa 或大于 30MPa，更优选 100MPa 或大于 100MPa。当挠曲强度低于 30MPa 时，得不到足够的强度，因此，将这种复合材料应用到受力的结构材料等中时，有时会受到不利的影响。挠曲强度的上限一般约为 600MPa ；但是，通过改进，例如调整纤维的取向，也可以得到更高的挠曲强度，例如 1GPa 或约 1.5GPa。

[0158] 本发明的纤维增强复合材料具有 0.1 ～ 100GPa 的挠曲模量，更优选 1 ～ 40GPa。当挠曲模量低于 0.1GPa 时，不能得到足够的强度，因此，将这种复合材料应用到受力的结构材料等中时，有时会受到不利的影响。难以实现大于 100GPa 的挠曲模量。

[0159] 本发明的纤维增强复合材料的比重优选为 1.0 ～ 2.5。特别地，作为基质材料，当使用有机聚合物，而不使用例如玻璃等硅酸盐化合物等和例如钛酸盐化合物、氧化铝等无机聚合物时，或当使用无机聚合物多孔材料时，本发明的纤维增强复合材料的比重优选为 1.0 ～ 1.8，更优选 1.2 ～ 1.5，更优选 1.3 ～ 1.4。除玻璃外的基质材料的比重一般低于 1.6，另外，纤维素纤维的比重约为 1.5 ；因此，当试图将比重降低到 1.0 以下时，纤维素纤维等的含量降低，用纤维素纤维等对强度的改进将不充分。另一方面，当比重大于 1.8 时，得到的纤维增强复合材料的重量变大，与玻璃纤维增强材料相比，在要减轻重量的应用中，使用本发明的复合材料是不利的。

[0160] 当使用无机聚合物（除多孔材料外），例如包括玻璃在内的硅酸盐化合物、钛酸盐化合物或氧化铝时，本发明的纤维增强复合材料的比重优选为 1.5 ～ 2.5，更优选 1.8 ～ 2.2。由于玻璃的比重一般为 2.5 或大于 2.5，纤维素纤维的比重约为 1.5，所以当要将比重增加到 2.5 或大于 2.5 时，纤维素纤维等的含量降低，因此，用纤维素纤维等将不能充分地改进强度。另一方面，当比重低于 1.5 时，有时不能充分地填充纤维之间的空间。

[0161] 在本发明中，线性热膨胀系数是如下得到的 ：当纤维增强复合材料从 50℃加热到 150℃时，在 ASTM D 696 规定的条件下测定。挠曲强度是根据 JIS K 7203 测定的值。纤维增强复合材料的比重经如下步骤得到 ：在 20℃下测定单位体积的质量，得到密度，然后以水的密度 ($1.004g/cm^3$(20℃)) 为基础换算它。

[0162] 由于本发明的纤维增强复合材料具有优异的透明性，而且具有由于在纤维与基质材料之间复合而带来的各种优异的功能，所以本发明的纤维增强复合材料可以合适地用于光学领域、结构材料领域、建筑材料领域等中的各个用途。

[0163] [2] 透明多层片

[0164] 本发明的透明多层片是由基材和配置在其表面上的透明导电膜组成，所述基材由本发明的纤维增强复合材料制成。

[0165] 将本发明的透明导电膜制成图案，起透明导线的作用，例如用于液晶元件、电子纸和触摸板。另外，在有机 EL（电致发光）元件中，所述透明导电膜起电致发光元件的透明导线和阳极的作用。

[0166] 作为透明导电膜，优选使用复合氧化物薄膜，例如含锡的氧化铟（通常称为“ITO”）、含铝的氧化锌（通常称为“AZO”）或含铟的氧化锌（通常称为“IZO”）。在上述这些中，当在 150℃或高于 150℃下热处理 ITO 时，一般地，发生结晶化，结果，电阻率降低。因此，当使用 ITO 时，合适地使用能承受上述热处理的具有高 Tg 的基材。由于 IZO 具有高的无定形度和甚至在室温下都具有低的电阻率，所以 IZO 也适合用于具有低 Tg 的树脂基材。

[0167] 透明导电膜可以用例如沉积或溅射等真空成膜方法形成。透明导电膜也可以用涂布方法制成。例如，当将 ITO 或 ATO 颗粒分散在导电性粘合剂等中制备涂布液，然后涂布到由纤维增强复合材料制成的基材上，接着进行热处理时，可以制成透明导电膜。

[0168] 这样形成的透明导电膜在可见光波长区域中的透光率越高，越优选，例如透光率为 50 ～ 99％。透光率的优选下限为 60％，更优选 70％。

[0169] 透明导电膜的电阻率越小，即透明导线的表面电阻率越小，越优选；但是，电阻率一般为 1 ～ 100Ω / □，上限优选为 70Ω / □，更优选 50Ω / □。Ω / □是表示每 $1cm^2$ 的表面电阻的单位。但是，用于触摸板的透明导线不在上述范围内，因为它需要位置检测精确性，所以表面电阻率一般约为 200 ～ 600Ω / □，优选约为 300 ～ 500Ω / □。

[0170] 透明导电膜的厚度一般为 0.01 ～ 10μm，只要能满足上述透光率和表面电阻率就可以，从导电性的角度考虑，其下限优选为 0.03μm(30nm)，更优选 0.05μm(50nm)。从透光率的角度考虑，其上限优选为 1μm，更优选 0.5μm。

[0171] 该透明导电膜一般形成在由纤维增强复合材料制成的基材的一个表面上；但是，根据用途的不同，透明导电膜可以形成在基材的两个表面上。如果需要，在用光刻方法等进行透明导电膜的图案蚀刻，形成具有需要形状的电路、开关、电极等之后，可以使用本发明的透明多层片，它由形成在基材上的透明导电膜组成，基材由纤维增强复合材料制成。

[0172] 不管由纤维增强复合材料制成的基材的厚度和透明导电膜的厚度如何，当用波长为 400 ～ 700nm 的光在厚度方向上照射，具有上述透明导电膜的本发明的透明多层片优选在整个波长区域中具有 60％或大于 60％的平均透光率，更优选 70％或大于 70％，更优选 80％或大于 80％。

[0173] [3] 电路板

[0174] 使用普通方法在透明基板上形成布线电路来制备本发明的电路板，所述透明基板是用本发明的纤维增强复合材料制备的。

[0175] 例如，将由例如铜、银、金、铝、镁、钽或它们的合金制成的箔加压粘合在透明基板上，或使用上述金属或合金经沉积、溅射等形成膜，接着使用普通方法进行蚀刻处理形成预定的电路形状，从而制成布线电路。

[0176] 本发明的电路板可以是多层电路板，其中具有布线电路的透明基板相互层压，另外，为了获得透明基板的前表面和后表面之间的电连接，可以在透明基板上形成至少一个通孔。

[0177] 本发明的电路板的透明基板是由高透明性的材料制成，所述高透明性的材料的 50μm 厚的可见光透射率为 60％或大于 60％，优选 65％或大于 65％，更优选 70％或大于

70％，更优选 80％或大于 80％，最优选 90％或大于 90％。而且，由于该纤维增强复合材料具有低的热膨胀系数、高的强度和高的模量，所以它具有以下特点。

[0178] (1) 因为透明性，所以可以进行内装式无源元件的修整。

[0179] 由于普通的基板是不透明的，所以不可能从外部精细地调整（修整）内装式无源元件的容量。因此，一旦形成之后，必须对产品进行辨别，以区分好产品和缺陷产品。另一方面，由于由本发明的纤维增强复合材料制成的透明基板是透明的，所以可以从外部识别内装式无源元件的位置，还可以使用激光等从外部进行修整。因此，在形成后，根据性能进行精细调整，结果，产率得到改进。

[0180] (2) 因为线性热膨胀系数低（例如 $7\times10^{-6}K^{-1}$），所以透明基板适合用作直接安装芯片的封装基板。

[0181] 由树脂和至少一块玻璃布组成的普通基板的线性热膨胀系数约为 15×10^{-6} ～ $20\times10^{-6}K^{-1}$。另外，当直接安装线性热膨胀系数为 3×10^{-6} ～ $4\times10^{-6}K^{-1}$ 的半导体芯片（硅）时，为了降低由线性热膨胀系数差带来的热应力，填充底部填充剂。另一方面，由本发明的纤维增强复合材料制成的透明基板具有低的线性热膨胀性能，约为玻璃的线性热膨胀系数的 1/60，接近芯片的线性热膨胀系数，因此根本不会存在因为与芯片的热膨胀的差而产生热应力的问题。

[0182] (3) 由于透明基板具有高的强度（例如约 460MPa 的挠曲强度）和高的模量（例如约 30GPa 的挠曲模量，约为玻璃的 2 倍），所以它适合用作薄型封装基板。

[0183] 当降低普通基板的厚度形成薄基板时，刚性变得不充分，在单侧成型的封装中，翘曲增加，可靠性等出现问题。但是，由于与玻璃相比，本发明的纤维增强复合材料制成的透明基板的模量显著地高，所以即使薄基板具有高的刚性，在单侧成型的封装中，也可以显著地降低翘曲。

[0184] 因此，本发明的电路板可以用于安装半导体的电路板，特别是用于现在需要的倒装法封装和内装式无源元件的技术领域。

[0185] [4] 光波导

[0186] 本发明的光波导由透明基板和优选直接配置在该基板上的芯部制成，所述透明基板由本发明的纤维增强复合材料制成，如果需要，也可以形成包覆该芯部的包层。

[0187] 此后，参考附图详细地描述本发明的光波导。

[0188] 图 14a ～ 14e 是表示本发明的光波导的实施方案的横截面图（垂直于光传输的方向）。

[0189] 对本发明的光波导的结构没有特别的限制，例如可以提及图 14a 所示的板型光波导 10A，其中，板型芯部 2A 布置在本发明的纤维增强复合材料的透明基板 1 上；图 14b 所示的脊（肋）型光波导 10B，其中脊（肋）型芯部 2B 布置在本发明的纤维增强复合材料的透明基板 1 上；和图 14c 所示的内置型光波导 10C，其中为上述脊型光波导再配备包层 3 以包覆芯部 2B。另外，如图 14d 所示，也可以形成具有单侧层压结构的光波导 10D，其中含有芯部 2B 和包层 3 的两层被层压在透明基板 1 的一个表面上，和如图 14e 所示的具有两侧（前和后表面）层压结构的光波导 10E，其中芯部 2B 和包层 3d 被层压在透明基板 1 的两个表面上。

[0190] 为了使光入射和出射，如果需要，如图 15a ～ 15e 所示切割上述光波导，或者如图

15f 和 15g 所示在光波导中形成光栅，从而对上述光波导进行加工，然后安装光波导以应用。在图 15a ～ 15f 中，标记 1 表示透明基板，2 表示芯部，3 表示包层，L 表示光信号。图 15a ～ 15e 各自表示光波导沿光传输方向的横截面图，在图中，为了表示光信号的传输方向，省略了表示断面的剖面线。

[0191] 图 15a 所示的光波导 10F 在光传输方向的前端具有 45° 角的斜面 10f，从而光传输方向向透明基板 1 侧（后表面侧）反射 90° 。图 15b 所示的光波导 10G 具有前述类似的斜面 10g（但是倾斜角为 θ° ），从而光传输方向向透明基板 1 侧（后表面侧）反射 (180-2θ)° 。图 15c 所示的光波导 10H 在其中部具有 V 形槽 10h，从而从两个方向入射的光线反射向透明基板 1 侧。图 15d 所示的光波导 10I 具有 V 形槽 10i，它的一个内壁表面垂直于透明基板 1 的板表面，从而光反射向透明基板 1 的反射侧（前表面侧）。图 15e 所示的光波导 10J 是具有两侧层压结构的上述光波导 10E，配置 45° 角的斜面 10j，从而两条光线被反射 90° 。在图 15f 所示的光波导 10K 中，在芯部 2（或附近的包层部分）中形成光栅部分 2a，从而折射率周期地变化，另外，在图 15g 所示的光波导 10L 中，在芯部 2 的表面上形成周期性的凹凸光栅部分 2b。在光波导 10K 和 10L 中，当芯部 2 的有效折射率用 N 表示时，在发射光的一侧的介质的折射率用 n 表示，芯部 2 中的传导光的波数用 k 表示，光栅的周期用 Λ 表示，q 是整数 (0、±1、±2、±3、…)，当存在满足下列等式的整数 q 时，

[0192] [等式 1]

[0193] $|Nk+q(2\pi/\Lambda)| < nk$

[0194] 入射光和出射光沿下列等式表示的 θ 角传导。

[0195] [等式 2]

[0196] $\sin\theta = \{Nk+q(2\pi/\Lambda)\}/nk$

[0197] 由于上述本发明的光波导用透明基板制成，所述透明基板用本发明的纤维增强复合材料制成，当安装上述本发明的光波导时，因为具有低的线性热膨胀性能（线性热膨胀系数为 0.05×10^{-5} ～ $5\times10^{-5}K^{-1}$）和高的透光性 (50μm 厚的可见光透射率为 60％或大于 60％)，所以可以得到下列优异的效果。

[0198] 因为透明基板的优异透光性，当芯部 2 内的光以图 15a ～ 15c、15e 等的方式透过透明基板 1 并发射出去时，或者与此相反，当透过透明基板 1 的光进入芯部 2 时，在透明基板 1 中可以高透光率地传导光，因此，可以降低因光透过透明基板 1 而产生的光量降低。

[0199] 因为透明基板的低热膨胀性能，透明基板在表面方向上的热膨胀降低，如下述，可以防止因温度变化产生的光耦合位置的错位，可以可靠地发送和接收光信号。如图 16a 所示，如图 15a 所示的具有斜面 10f 的上述楔形光波导 10F 安装在安装基板 20 上，该安装基板 20 上配置有作为信号发送部件的 LD（激光二极管）模块和作为信号接收部件的 PD（光电二极管）模块，从而发送和接收光，此时，如果由于温度变化，光波导 10F 的基板 1 因其热膨胀而在表面方向上膨胀，到达图 16a 中的虚线表示的位置，则通过芯部 2 并在斜面 10f 上反射的光不在配置 PD 的位置入射，另外，从 LD 发射出的光在斜面 10f 上反射后不能入射到芯部 2 中。

[0200] 同样，如图 16b 所示，如图 15g 所示的在芯部 2 的表面上具有周期性凹凸部分 2b 的上述光栅型光波导 10L 安装在安装基板 20 上，该安装基板 20 上配置有作为信号发送部件的 LD（激光二极管）模块和作为信号接收部件的 PD（光电二极管）模块，从而发送和接

收光，此时，如果由于温度变化，光波导 10L 的基板 1 因其热膨胀而在表面方向上膨胀，到达图 16b 中的虚线表示的位置，则通过芯部 2 并从凹凸部分 2b 发射出去的光不在配置 PD 的位置入射，另外，从 LD 发射出的光在凹凸部分 2b 上反射，不入射到芯部 2 中。

[0201] 只要使用由硅制成的基板、由石英玻璃制成的基板等，根本不会因为上述光波导的透明基板的热膨胀而发生错位。但是，还没有提供由低热膨胀的塑料制成的基板，因此，尽管这种基板具有许多优点，例如重量轻、价廉、优异的耐冲击性和优异的可加工性，但是由塑料制成的基板还没有实际地用作光波导的透明基板。

[0202] 另一方面，根据本发明，通过使用本发明的纤维增强复合材料作为光波导的透明基板的材料，即使将树脂类材料用于透明基板时，也可以提供一种光波导，当安装这种光波导时，不产生光耦合位置错位的问题。

实施例

[0203] 此后，参考制备例、分析例、实施例和对比例，详细地描述本发明；但是，只要在本发明的范围内，本发明不局限于下列实施例。纤维增强复合材料和其它材料的各种性能的评价方法和测定方法描述如下。

[0204] [比重]

[0205] 在 20℃下测定单位体积的样品的质量得到密度，然后以水的密度 (1.004g/cm^3(20℃)) 为基础计算比重。

[0206] [50μm 厚的可见光透射率]

[0207] < 测定设备 >

[0208] 使用日立高科技公司 (Hitachi High-Technologies Corp.) 生产的“UV-4100 型分光光度计”(固体样品测定系统)。

[0209] • 使用尺寸为 6mm×6mm 的光源罩。

[0210] • 在距离积分球的开口 22cm 的位置放置测试样品，进行光度测定。由于样品放在上述位置，所以可以除去漫透射光，仅仅线性透射光可以直接到达积分球内的光接收部分。

[0211] • 不使用参照样品。由于不存在参照 (样品和空气之间的折射率差产生的反射。当发生菲涅耳反射时，不能得到 100％的线性透射率。)，所以，因菲涅耳反射产生透射率的损失。

[0212] • 扫描速度 :300nm/ 分钟

[0213] • 光源 : 钨灯，重氢灯

[0214] • 光源切换 :340nm

[0215] [扫描电子显微镜照片 (SEM 照片) 图像的拍照]

[0216] < 制成样品的方法 >

[0217] 细菌纤维素 : 用液氮冷冻含水的细菌纤维素，接着减压干燥。

[0218] 解离的细菌纤维素 : 用制备例 2 制成的经研磨机处理的悬浮液，制成浓度为 0.02 重量％的悬浮液，然后用液氮冷冻，接着减压干燥。

[0219] < 样品的制备和测定条件 >

[0220] 对这样冷冻干燥的样品进行金沉积 (沉积厚度 : 几个纳米)，在下列条件下使用电子显微镜进行观察。

[0221] 测定设备：JEOL 5310（由 JEOL Ltd. 生产）

[0222] 加速电压：10kV

[0223] 放大倍数：2,000 倍

[0224] 工作距离：20mm

[0225] 对比度调节：自动

[0226] ［线性热膨胀系数的测定］

[0227] 使用 Seiko Instrument Inc. 生产的“TMA/SS6100”，在下列条件下根据 ASTM D 696 的方法进行测定。

[0228] ＜测定条件＞

[0229] 升温速率：5℃／分钟

[0230] 气氛：氮气气氛

[0231] 加热温度：50 ～ 150℃

[0232] 载荷：3 克

[0233] 测定次数：3 次

[0234] 样品长度：4×15mm

[0235] 样品厚度：各样品的厚度各异

[0236] 模式：拉伸模式

[0237] ［挠曲强度］

[0238] 用厚度约为 1mm 的材料制成宽 8mm 和长 5mm 的样品，使用 JIS K7203 的方法经三点弯曲进行测定。

[0239] ［挠曲模量］

[0240] 用厚度约为 1mm 的材料制成宽 8mm 和长 5mm 的样品，在 5mm/ 分钟的变形速率下，使用 JIS K 7203 的方法进行测定。

[0241] ［透气度］

[0242] 用 JIS P 8117 的方法对松密度为 1.2kg/m^3 和厚度为 40μm 的 BC 片样品进行测定。

[0243] ［比电阻］

[0244] 作为测定设备，使用三菱化学株式会社生产的 Loresta，使用四探针“AS probe MCT-TP03”。用四探针法 (JIS R 1637) 测定电阻率，然后换算为比电阻。

[0245] ［≥ 4.5μm RL 比］

[0246] 用下列程序进行图像分析。

[0247] 1. 原始图像：从使用扫描电子显微镜得到的放大 2000 倍的图像中，将纵向尺寸 65μm 和横向尺寸 51μm 的区域转变为数字图像，制成由纵向 512 像素和横向 400 像素组成的数字图像，每个像素具有 1 个字节 (byte)(256 个灰度级）的亮度。这样得到的图像的表面分辨率约为 0.128μm/ 像素。

[0248] 2. 形成行程长度 (run-length) 图像：使用图像分析软件 Image-Pro Plus4.0 版 (Media Cybernetics Inc.（美国）)，由原始图像的自动二进制化（用自动提取确定的极限值）得到二进制图像，在横向上（或在垂直该横向的纵向上）给单个像素配备黑白线而形成图像（此后称为“条纹图像”），在所述二进制图像和条纹图像之间对每个像素进行乘积

(AND) 操作，从而制成横向（纵向）行程长度图像。

[0249] 3. 行程长度的统计学分析：得到横向（或纵向）上的行程长度（在原始图像中，连续地切割对应纤维聚集体的孔区域的明亮区而形成的段的长度）的直方图，以此作为表示“图像致密性”的指标。特别地，使用 Excel 用测得的面积（像素数）乘以校正值进行换算，得到长度（μm），从而输出平均值。而且，以该长度为权重用个数直方图计算直方图。

[0250] 制备例 1：BC 片的制备

[0251] 将培养液加到以冷冻干燥状态储存的醋酸菌菌株中，静置培养 1 星期（25 ～ 30℃）。在培养液的表面上，生产出细菌纤维素，在选择这样生产的较厚部分的细菌纤维素之后，采集该菌株的少量培养液，然后加到新培养液中。然后，将该培养液放在大的培养器中，接着在 25 ～ 30℃下静置培养 7 ～ 30 天。作为培养液，使用用盐酸将 pH 调节为 5.0 的水溶液（SH 培养液），该水溶液含有 2 重量％的葡萄糖、0.5 重量％的细菌酵母提取液、0.5 重量％的细菌胨、0.27 重量％的磷酸氢二钠、0.115 重量％的柠檬酸和 0.1 重量％的七水合硫酸镁。

[0252] 从培养液中取出这样生产的细菌纤维素，然后在浓度为 2 重量％的碱性水溶液中煮沸 2 小时。然后，在从碱性水溶液中取出细菌纤维素之后，充分地进行洗涤以除去碱性水溶液，从而溶解除去细菌纤维素中的细菌。接着，将这样得到的含水的细菌纤维素（含有 95 重量％～ 99 重量％的水的细菌纤维素）在 120℃和 2MPa 压力下热压 3 分钟，从而得到约 50μm 厚的 BC 片（水含量为 0 重量％）。该 BC 片的性能等表示在下列表 1 中。另外，关于透气度，使用以上述方式形成的厚 40μm 的 BC 片测定透气度的值。

[0253] 表 1BC 片

[0254]

透气度	20109 秒 /100 毫升
松密度	1.2mg/mm^3
纤维含量	约 70％
空隙率	约 30％

[0255] 当对用于透气度测定的细菌纤维素拍摄扫描电子显微镜照片（SEM 照片），然后进行图像分析处理时，如图 1 所示，在纵向尺寸 51μm 和横向尺寸 65μm 的区域中，证实了存在三维交叉细菌纤维素结构体，其中由平均纤维直径为 50nm 的细菌纤维素形成细微的网状结构。

[0256] 制备例 2：解离的 BC 片的制备

[0257] 在制备例 1 中形成细菌纤维素之后，使用家庭混合器将其解离成更小的碎片，以便能够用研磨处理方法进行处理。然后，在 1,200 转 / 分钟的研磨盘旋转速度下，对该细菌纤维素的水悬浮液（浓度为 1 重量％）重复研磨处理 30 次。接着，研磨处理后的悬浮液使用玻璃过滤器过滤，在 2MPa 的碰撞压力和 120℃的温度下对滤饼进行热压，完全除去水份，从而得到松密度为 1.2kg/m^3 和厚度为 40μm 的 BC 片。当测定该解离的 BC 片的透气度时，其透气度是 4650 秒 /100 毫升。

[0258] 另外，当对该解离的细菌纤维素拍摄扫描电子显微镜照片（SEM 照片），然后用图像分析处理时，如图 2 所示，在纵向尺寸 51μm 和横向尺寸 65μm 的区域中，由细菌纤维素形成的网状结构是松散的，纤维的平均纤维直径也是大的，例如 2 ～ 3μm。

[0259] 分析例 1

[0260] 根据前述评价≥ 4.5μm RL 比的图像分析方法，对制备例 1 得到的细菌纤维素和制备例 2 得到的解离的细菌纤维素测定纵向和横向的≥ 4.5μmRL 比。

[0261] 图 3a 表示细菌纤维素的原始图像，图 3b 表示细菌纤维素的二进制图像。该二进制图像与图 3c 的条纹图像重叠，从而得到图 3d 所示的行程长度图像。

[0262] 图 4a 表示解离的细菌纤维素的原始图像，图 4b 表示解离的细菌纤维素的二进制图像。该二进制图像与图 4c 的条纹图像重叠，从而得到图 4d 所示的行程长度图像。

[0263] 在图 3c 和 4c 所示的条纹图像中，为了方便解释图，线宽比实际的线宽大。

[0264] 图 5a 是图 3b（细菌纤维素的二进制图像）的放大图，图 5b 是图 3d（细菌纤维素的行程长度图像）的放大图。图 6a 是图 4b（解离的细菌纤维素的二进制图像）的放大图，图 6b 是图 4d（解离的细菌纤维素的行程长度图像）的放大图。

[0265] 由上述图像分析得到的长度直方图（总分析长度的累积比）表示在表 2 和图 7 中。

[0266] 表 2

[0267]

数据区间（μm）*	横向		纵向	
	细菌纤维素	解离的细菌纤维素	细菌纤维素	解离的细菌纤维素
0～0.5	45.7%	7.6%	44.9%	7.1%
0.5～1.0	80.9%	18.5%	79.3%	17.7%
1.0～1.5	91.6%	28.2%	90.3%	25.9%
1.5～2.0	95.9%	36.7%	94.2%	33.2%
2.0～2.5	97.5%	44.4%	95.9%	40.5%
2.5～3.0	98.6%	49.7%	96.8%	46.0%
3.0～3.5	99.4%	54.4%	98.1%	51.6%
3.5～4.0	99.7%	58.9%	98.8%	56.6%
4.0～4.5	99.8%	64.2%	99.0%	60.5%
4.5～5.0	100.0%	68.2%	99.2%	63.6%
5.0～5.5	100.0%	71.6%	99.8%	67.2%
5.5～6.0	100.0%	73.6%	100.0%	70.4%
6.0～6.5	100.0%	77.0%	100.0%	72.9%
6.5～7.0	100.0%	78.8%	100.0%	74.8%
7.0～7.5	100.0%	81.4%	100.0%	77.2%
7.5～8.0	100.0%	82.8%	100.0%	78.3%
8.0～8.5	100.0%	83.8%	100.0%	80.5%
8.5～9.0	100.0%	85.5%	100.0%	82.5%
9.0～9.5	100.0%	86.9%	100.0%	84.6%
9.5～10.0	100.0%	88.3%	100.0%	85.9%

[0268] * 每个区间是大于左边的值至小于或等于右边的值。

[0269] 从这样得到的结果证实，尽管制备例 1 得到的细菌纤维素的≥ 4.5μmRL 比在横向上为 0.2%，在纵向上为 1%，但是制备例 2 得到的解离的细菌纤维素的≥ 4.5μmRL 比在横

向上为 35.8%，在纵向上为 39.5%。

[0270] 制备例 3：纳米 MFC 片的制备

[0271] 微纤维化的纤维素：将 MFC（使用高压均质机用针叶树漂白牛皮纸浆 (NBKP) 微纤维化得到，平均纤维直径为 1μm）与水充分搅拌，制备 7kg 的浓度为 1 重量%的水悬浮液，使该水悬浮液从中心重复地通过研磨机（由栗田机械作成所生产，商品名为“Pure Fine Mill KMG1-10”）的两个旋转研磨盘之间到外边 30 次（通过 30 次），两个研磨盘几乎相互接触，研磨盘旋转速度为 1200 转 / 分钟。

[0272] 用研磨处理得到的纳米 MFC（平均纤维直径：60nm），制备浓度为 0.2 重量%的水悬浮液，接着用玻璃过滤器过滤，形成膜。该膜在 55℃下干燥，得到纤维含量约为 70%和厚度为 43μm 的纳米 MFC 片。

[0273] 制备例 4：MFC 片的制备

[0274] 以制备例 3 的相同方式得到纤维含量约为 70%和厚度为 50μm 的 MFC 片，不同的是不进行研磨处理。

[0275] 实施例 1 ～ 3

[0276] 在将制备例 1 得到的 BC 片在减压条件 (0.08MPa) 下浸在表 3 所示的树脂中 12 小时之后，当该树脂是紫外线固化型时，这样得到的片用紫外线照射 8 分钟，固化该树脂（在照射后，不进行加热）。另外，当该树脂是热固型时，将这样得到的片空气干燥几小时，接着在 150℃和 50MPa 的压力下热压 10 分钟。结果，得到单个的复合有树脂的 BC 片。

[0277] 当测定挠曲强度和挠曲模量时，使用厚度为 1mm 的复合有树脂的 BC 片。在树脂固化前，层压需要数量的复合有树脂的 BC 片，然后进行上述固化处理，制备出用于测定的试验样品。

[0278] 这样得到的复合有树脂的 BC 片的厚度和纤维含量表示在表 4 中。测定形成树脂与片的复合物之前和之后的重量变化，得到纤维含量。

[0279] 表 3

[0280]

实施例	树脂	详细内容
实施例 1	酚醛树脂	含有 40%的苯酚的甲醇溶液， 由群荣化学生产的 PL4414，热固型（无结晶性）
实施例 2	丙烯酸树脂 A	不稀释 由三菱化学生产的 UV3000A，紫外线固化型，Tg＝130℃， 结晶度：0%（无结晶性）
实施例 3	丙烯酸树脂 B	不稀释 由东亚合成生产的 ARONIX UV3701，紫外线固化型，Tg ＝250℃或大于 250℃，结晶度：0%（无结晶性）

[0281] 实施例 4

[0282] 以实施例 3 的相同方式将制备例 3 得到的纳米 MFC 片用丙烯酸树脂 B 浸渍，接着紫外线照射以固化，从而得到复合有丙烯酸树脂的纳米 MFC 片。

[0283] 得到的复合有树脂的纳米 MFC 片的厚度和纤维含量表示在表 4 中。

[0284] 对比例 1

[0285] 以实施例 3 的相同方式将制备例 2 得到的解离的 BC 片用丙烯酸树脂 B 浸渍，接着

紫外线照射以固化，从而得到浸渍丙烯酸树脂的解离的 BC 片。

[0286] 得到的浸渍丙烯酸树脂的解离的 BC 片的厚度和纤维含量表示在表 4 中。

[0287] 对比例 2

[0288] 以实施例 3 的相同方式将制备例 4 得到的 MFC 片用丙烯酸树脂 B 浸渍，接着紫外线照射以固化，从而得到浸渍丙烯酸树脂的 MFC 片。

[0289] 得到的浸渍丙烯酸树脂的 MFC 片的厚度和纤维含量表示在表 4 中。

[0290] [评价]

[0291] 在使用下表 4 所示的片作样品测定透光率之后，结果表示在图 8 ～ 10 中，另外，在计算 50μm 厚的可见光透射率之后，结果也表示在表 4 中。

[0292] 另外，每种复合有树脂的片的比重、线性热膨胀系数、挠曲强度和挠曲模量的测定结果也表示表 4 中。

[0293]

表 4

序号	类型		厚度 (μm)	纤维含量 (重量%)	50 μm 厚的可见光透射率(%)	比重	线性热膨胀系数(K^{-1})	挠曲强度 (MPa)	挠曲模量 (GPa)	备注
1	浸渍树脂前的片	BC 片	50	-	2.1	1.20	3×10^{-6}	250	18	-
2		纳米 MFC 片	43	-	2.7	1.13	9×10^{-6}	180	10	-
3		MFC 片	50	-	0.9	0.90	10×10^{-6}	160	8	-
4	复合有树脂的片	复合有酚醛树脂的 BC 片	50	70	81.1	1.41	3×10^{-6}	420	28	实施例 1
5		复合有丙烯酸树脂 A 的 BC 片	52	70	83.8	1.42	6×10^{-6}	400	25	实施例 2
6		复合有丙烯酸树脂 B 的 BC 片	50	70	83.0	1.41	7×10^{-6}	400	25	实施例 3
7		复合有丙烯酸树脂 B 的纳米 MFC 片	46	70	71.4	1.42	12×10^{-6}	300	17	实施例 4
8		复合有丙烯酸树脂 B 的解离的 BC 片	57	70	54.7	1.40	10×10^{-6}	320	18	对比例 1
9		复合有丙烯酸树脂 B 的 MFC 片	57	70	54.7	1.40	14×10^{-6}	280	15	对比例 2
10	树脂片	丙烯酸树脂 A 片	40	0	878	1.20	120×10^{-6}	90	3	-

[0294] 图 8 表示了使用相同的丙烯酸树脂的各种复合有树脂的片的透光率。如图 8 所示，据认为，与使用 MFC 片的复合有树脂的片相比，使用 BC 片和纳米 MFC 片的复合有树脂的片

具有高的透光率，特别地，当使用 BC 片时，可以得到优异的透明性。

[0295] 图 9 表示了浸渍树脂前的片的透光率。从图 9 看出，在浸渍树脂前，BC 片、MFC 片和纳米 MFC 片类似地都是不透明的片。特别地，尽管研磨处理加工 MFC 形成纳米级纤维，但是在浸渍树脂前也得到不透明的片。但是，当浸渍树脂时，仅有由纳米级纤维制成的片 (BC 片和纳米 MFC 片) 表现出 50μm 厚的可见光透射率为 60％或大于 60％的透明性。

[0296] 图 10 表示了由 BC 片和丙烯酸树脂或酚醛树脂组成的复合有树脂的 BC 片的透光率和丙烯酸树脂本身的透光率。从图 10 看出，即使 BC 片用树脂浸渍，透光率降低也是小的，因此可以得到具有优异的透明性的复合树脂的 BC 片。

[0297] 另外，从表 4 可以明显看出以下事实。

[0298] 本发明的复合有树脂的 BC 片是用树脂和浸渍有该树脂的≥ 4.5μmRL 比为 30％或低于 30％的 BC 片组成，甚至当 BC 片浸渍树脂时，它的透光率下降也是小的。在大多数可见光波长区域 (400 ～ 700nm) 中，上述复合有树脂的 BC 片具有 60％或大于 60％的透光率和优异的透明性。另一方面，用浸渍树脂的≥ 4.5μm RL 比大于 30％的解离的 BC 片的复合物，不能得到充分的透明性。

[0299] 本发明的复合有树脂的片的比重为 1.2 ～ 1.4，因此，与具有 1.6 ～ 1.7 的比重的玻璃纤维增强的聚碳酸酯或玻璃纤维增强的不饱和聚酯相比，可以达到降低重量的趋势。

[0300] 本发明的复合有树脂的片的线性热膨胀系数为 $6\times10^{-6}K^{-1}$，丙烯酸树脂本身的线性热膨胀系数约为 $1.2\times10^{-4}K^{-1}$。当纤维增强复合材料用上述两种组分制成时，线性热膨胀系数可能降低至 1/20，比基于基质材料和纤维的加和所预期的数值要低得多。因此，复合有树脂的片可以有效地用于需要形状稳定的用途，例如用于显示器的滤光片、用于投影电视的屏幕和例如汽车和电车等可移动体的框架材料等大透明板，或用于例如大型光学部件等用途，它们存在因环境温度而产生应变和变形的问题。

[0301] 浸渍树脂前的 BC 片的线性热膨胀系数是 $2\times10^{-6}K^{-1}$ ～ $5\times10^{-6}K^{-1}$，已经知道 BC 片的线性热膨胀系数比所述的复合有树脂的片小。

[0302] 本发明的复合有树脂的片在大多数可见光波长区域 (400 ～ 700nm) 中具有 60％或大于 60％的透光率，是透明的。另一方面，用浸渍树脂的 MFC 片和解离的 BC 片不能得到优异的透明性。

[0303] 本发明的复合有树脂的片还具有高的挠曲强度和高的挠曲模量。

[0304] 测定如上述得到的复合有丙烯酸树脂的 BC 片的热传导率，与作为基材的丙烯酸树脂片材的热传导率相比较。测定方法是光交流法，测定面内热传导率。结果如下。

[0305] (1) 作为基材的单独丙烯酸树脂片 :0.3W/mK(面内)

[0306] (2) 复合有丙烯酸树脂的 BC 片 :1W/mK(面内)

[0307] 1W/mK 的热传导率相当于石英玻璃的热传导率，是普通透明树脂材料的三倍或三倍以上。例如，由于普通聚酰亚胺膜的面内热传导率是 0.6W/mK(在厚度方向上是 0.2W/mK)，它是用类似上述方法的方法测定的实际测定值，所以认为，作为韧性的复合有树脂的片，本发明的复合有树脂的 BC 片具有显著高的热传导率。

[0308] 实施例 5 :乙酰化的 BC 片

[0309] 以制备例 1 的相同方式，得到厚度约为 50μm 的 BC 片。在 120℃下浸在乙酸酐中 21 小时之后，立即将该 BC 片放在水中，停止反应。然后，用流水进行洗涤 2 天，使 BC 片在

70℃的温水中静置 1 小时。接着，在将该 BC 片夹在滤纸之间，在其上放小的重量，然后用干燥的滤纸替换该滤纸，接着在 50℃下进行减压干燥。红外光谱法（IR 光谱法）证实该 BC 片是乙酰化的 BC 片，其中将乙酰基引入到纤维素的羟基上。

[0310] 当以分析例 1 的相同方式评价该乙酰化的细菌纤维素的≥ 4.5μm RL 比时，得到与乙酰化前的细菌纤维素相同的结果，因此认为，细菌纤维素的≥4.5μm RL比没有被乙酰化改变。

[0311] 该乙酰化的 BC 片以实施例 2 的相同方式浸渍丙烯酸树脂 A，用上述紫外线照射进行固化，从而得到纤维含量为 70 重量％的复合有丙烯酸树脂的乙酰化的 BC 片。

[0312] 测定实施例 2 得到的复合有丙烯酸树脂的 BC 片和该复合有丙烯酸树脂的乙酰化的 BC 片的透光率，结果表示在图 11 中。

[0313] 从图 11 明显看出，在约 350nm 的波长处稍微观察到乙酰化处理对透光率的影响；但是，在可见光区域中，根本没有观察到影响。该复合有丙烯酸树脂的乙酰化的 BC 片的 50μm 厚的可见光透射率为 80％。

[0314] 在将实施例 2 得到的复合有丙烯酸树脂的 BC 片和该复合有丙烯酸树脂的乙酰化的BC片在100℃的水中煮沸1小时之后，测定煮沸前后的重量和片厚度的变化，结果表示在表 5 中。

[0315] 表 5

[0316] 表 5-1 复合树脂的片经煮沸试验的重量变化

[0317]

	煮沸前重量	煮沸后重量	重量增加（％）
复合有丙烯酸树脂的 BC 片	102.2mg	120.8mg	增加 28％
复合有丙烯酸树脂的乙酰化的 BC 片	150mg	160mg	增加 11％

[0318] 表 5-2 复合树脂的片经煮沸试验的厚度变化

[0319]

	煮沸前厚度	煮沸后厚度	厚度变化（％）
复合有丙烯酸树脂的 BC 片	61.7μm	79.1μm	增加 18％
复合有丙烯酸树脂的乙酰化的 BC 片	87.8μm	97.8μm	增加 7％

[0320] 从表 5 清楚地看到，关于煮沸 1 小时的片重量变化比例，未乙酰化的复合有丙烯酸树脂的 BC 片增加 28％，复合有丙烯酸树脂的乙酰化的 BC 片增加 11％。厚度的变化比例分别增加 18％和 7％。如上述可以看出，通过乙酰化，吸水性降低至约 1/3。

[0321] 对于实施例 2 得到的复合有丙烯酸树脂的 BC 片、该复合有丙烯酸树脂的乙酰化的 BC 片和制备例 1 中浸渍树脂前的 BC 片，使用 TAInstruments 生产的商品名为“TGA2050”热重分析仪测定重量降低比例。通过以下步骤进行测定：在氮气气氛中在 100℃下维持样品 30 分钟，然后以 10℃ / 分钟的速率从 100℃加热到 500℃，结果表示在图 12 中。

[0322] 从图 12 明显看出，复合有丙烯酸树脂的乙酰化的 BC 片在比复合有丙烯酸树脂的 BC 片高出约 30℃的温度下开始出现明显的重量降低，可以看出，通过乙酰化，热稳定性也得到改进。

[0323] 制备例 5

[0324] 在将木醋杆菌 FF-88 接种到培养液中，该培养液使用乙酸将 pH 调节为 3.0，该培养液包含 7 重量％的椰子奶 (0.7 重量％的总氮组分和 28 重量％的脂质）和 8 重量％的蔗糖，此后，在 30℃下进行静置培养 5 天，从而得到初级培养液。

[0325] 从这样得到的初级培养液中除去凝胶组分之后，将液体组分以 5 重量％的比例加到上述类似的培养液中，接着在 30℃下静置培养 10 天，从而得到二级培养液。在该二级培养液中，含有约 1 重量％的纤维素纤维。

[0326] 将这样得到的二级培养液加到浓度为 5 重量％的氢氧化钠水溶液中，煮沸 3 小时，从而上述细菌被杀菌和除去。接着除去水份，分离固体组分，得到含有 10 重量份水的纤维素纤维。接着，在常温下将纤维夹在不锈钢板之间，在 0.3MPa 的压缩压力下冷压，从纤维中压挤出水。接着，在 120℃的温度和 1MPa 的压力下进行热压，从而形成纤维素纤维的 BC 片（水含量为 0 重量％），厚度约为 60μm。

[0327] 拍摄这样得到的 BC 片的扫描电子显微镜照片 (SEM 照片），进行图像分析。结果证实，如图 1 的情况，在纵向 51μm 和横向 65μm 的区域中，存在着三维交叉细菌纤维素结构体，它的细微网状结构由细菌纤维素制成，平均纤维直径为 50nm。

[0328] 另外，该 BC 片的 50μm 厚的可见光透射率是 3％。

[0329] 实施例 6

[0330] 将制备例 5 得到的 BC 片浸在甲醇溶液中，该甲醇溶液含有 50 重量％的紫外线固化型环氧树脂（非氟化的控制折射率的粘合剂（型号 :AS-4，nD ＝ 1.52)，由 NTT Advanced Technology Corp. 生产），使其在减压条件 (0.8 托）下静置 12 小时。接着，恢复到大气压，将这样处理过的 BC 片在 20℃下浸渍 1 天。

[0331] 然后从甲醇溶液中取出上述片，空气干燥除去甲醇，接着用紫外线照射 5 分钟，从而使树脂固化。在 90℃下加热 10 分钟，完成树脂固化，结果得到浸渍树脂的 BC 片，其厚度约为 85μm。

[0332] 当测定浸渍树脂前后的片的重量时，浸渍树脂使重量增加的比例为 60％。得到的浸渍树脂的片的树脂含量是 38％，纤维素纤维的含量为 62％。

[0333] 使用这样得到的上述浸渍树脂的片，进行上述评价，结果描述如下。

[0334] 上述浸渍树脂的片的比重是 1.4。由于通常使用的玻璃纤维增强聚碳酸酯或玻璃纤维增强不饱和聚酯具有 1.6 ～ 1.7 的比重，所以达到降低重量的趋势。

[0335] 上述浸渍树脂的 BC 片的线性热膨胀系数是 $6\times10^{-6}K^{-1}$。环氧树脂本身的线性热膨胀系数约为 $1.5\times10^{-4}K^{-1}$，当形成复合树脂时，线性热膨胀系数可以降低至 1/20，比基于基质材料和纤维的加和所预期的数值要低得多。因此，上述复合有树脂的片可以有效地用于需要形状稳定的用途，例如用于显示器的滤光片、用于投影电视的屏幕和例如汽车和电车等可移动体的框架材料等大透明板，或用于例如大型光学部件等用途，它们存在因环境温度而产生应变和变形的问题。

[0336] 浸渍树脂前的 BC 片的线性热膨胀系数是 $2\times10^{-6}K^{-1}$ ～ $5\times10^{-6}K^{-1}$，已经知道纤维素

纤维束的线性热膨胀系数比浸渍树脂的 BC 片小。

[0337] 上述浸渍树脂的 BC 片的 50μm 厚的可见光透射率为 80%，很明显上述片是透明的。

[0338] 上述浸渍树脂的片的挠曲强度的测定结果表示在图 13 中。另外，为了对比的目的，也表示出了聚碳酸酯树脂（由三菱化学株式会社生产，商品名为“Novalex 7022A”）和玻璃纤维增强聚碳酸酯（由 Mitsubishi Engineering-Plastics Corp. 生产，商品名为“Iupilon GS-2030MR2”，含 30%的玻璃纤维）。

[0339] 结果认为，浸渍树脂的 BC 片具有高的挠曲强度，是一般认为具有高挠曲强度的聚碳酸酯和玻璃纤维增强的聚碳酸酯的约 4 ～ 10 倍。

[0340] 实施例 7 ～ 9

[0341] 在以实施例 1、2 和 5 类似的方式得到的每个复合有树脂的 BC 片（厚度为 60μm）的一个表面上，在下列条件下由 DC 磁控溅射制成厚度为 110nm 的 IZO 透明导电膜，从而得到本发明的透明多层片。测定这样形成的透明多层片的比电阻，结果表示在表 6 中。

[0342] ＜成膜条件＞

[0343] 靶材料：InO_3-ZnO（组成比（重量%）：约 90 ： 10）

[0344] 反应气：Ar/O_2

[0345] 反应压力：0.3Pa

[0346] 溅射输出：1.2W/cm^2

[0347] 基板温度：23℃

[0348] 测定每个透明多层片的透光率，当在厚度方向上用波长为 400 ～ 700nm 的光照射该多层片时，在整个波长区域中，透光率的平均值表示在表 6 中。

[0349] 在将负荷即温度变化在下列条件 (1) 下施加给样品之后，测试比电阻的变化和是否有变形 (a. 在加热和冷却时是否有应变，b. 在 10cm 正方形样品的平面上厚度的变形程度)，结果表示在表 6 中。

[0350] 在将负荷即拉伸应力在下列条件 (2) 下施加给样品之后，测试比电阻的变化，结果表示在表 6 中。

[0351] (1) 以约 50℃ / 分钟的速率重复加热和冷却 5 次，以 20℃、150℃和 20℃的温度依次变化。

[0352] (2) 将最高 500g 的拉伸应力施加给厚 50μm、长 100mm 和宽 25mm 的带形的样品，然后重复释放和施加拉伸应力 5 次。

[0353] 对比例 3

[0354] 在以实施例 7 的相同方式在厚 0.7mm 的玻璃基材上形成 IZO 透明导电膜（比电阻：$4.2\times10^{4}\Omega\cdot cm$）之后，在厚度方向上用波长为 400 ～ 700nm 的光照射该基材，测定整个波长区中的平均透光率。结果表示在表 6 中。

[0355] 对比例 4

[0356] 在以实施例 7 的相同方式在厚 100μm 的聚碳酸酯挤压成型膜上形成 IZO 透明导电膜之后，测定比电阻、施加负荷即温度变化之后比电阻的变化和是否出现变形，和施加拉伸应力之后比电阻的变化。结果表示在表 6 中。

[0357] 表 6

[0358]

	基材类型	透光率的平均值(%)	比电阻($\times 10^4$ Ω·cm)	施加负荷即温度变化后		施加负荷即拉伸应力后
				比电阻的变化	是否变形	比电阻的变化
实施例7	复合有丙烯酸树脂的BC片	80	4.2	无	a. 无应变 b. 浮动2 mm或更小	无
实施例8	复合有酚醛树脂的BC片	79	4.2	无	a. 无应变 b. 浮动2 mm或更小	无
实施例9	复合有丙烯酸树脂的乙酰化的BC片	80	4.2	无	a. 无应变 b. 浮动2 mm或更小	无
对比例3	玻璃	90	-	-	-	-
对比例4	聚碳酸酯膜	-	4.2	增加20%	a. 存在应变 b. 浮动约5 cm	增加约2倍

[0359] 根据上述结果，明显看出，本发明的透明多层片具有优异的透明性，比玻璃基板轻，更柔韧，具有优异的耐冲击性，而且不存在因温度变化和/或施加应力产生的变形和电导率降低的问题，上述透明多层片可以有效地应用于需要优异的透明性和电导率、耐候性和对机械应力的耐久性等性能的用途中。

[0360] 实施例10：电路板

[0361] <纳米MFC片的形成>

[0362] 以制备例3的相同方式制成纤维含量为70%和厚55μm的纳米MFC片。加压进一步压缩所得到的纳米MFC片，以具有50μm的厚度。压力为30kgf/cm^2(2.9MPa)。

[0363] <预浸渍材料的形成>

[0364] 用下述浸涂方法，用含有环氧树脂的清漆浸渍这样得到的纳米MFC片，形成浸渍树脂的纳米MFC片（预浸渍材料）。

[0365] 以下述方式得到所述清漆：相对于100重量份双酚A型环氧树脂（由Yuka Shell K.K.生产，商品名为“Epicoat828”），将11.4重量份起固化剂作用的间苯二胺（由和光纯药生产）和0.2重量起固化促进剂作用的1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑（由四国化成社生产，商品名为“2E4MZ•CN”）溶解在甲乙酮中。使清漆的固体组分的浓度为50重量%。在这样得到的清漆中，在浸渍纳米MFC片之后，在110℃下干燥5分钟，在120℃下干燥5分钟，除去溶剂，从而形成预浸渍材料。这样浸渍的树脂含量为总预浸渍材料的56重量%。另外，该预浸渍材料的50μm厚的可见光透射率为65%。

[0366] <敷铜箔叠层板>

[0367] 将铜箔（18μm厚，由日本电解社生产）放在这样制成的预浸渍材料的两个表面上，然后使用压榨机进行热压粘合，从而得到敷铜箔叠层板。挤压条件是，在30kgf/cm^2(2.9MPa)的压力下，以10℃/分钟的速率将温度从室温升高到170℃，再在170℃下进行加压粘合60分钟。

[0368] <内层电路板的形成>

[0369] 为了使板的顶部和底部电连接，在预定的位置形成至少一个孔，再电镀孔的内壁，从而形成至少一个通孔。而且，在配置在两个表面上的导电位置上经抗蚀剂曝光、显影和蚀刻步骤形成预定的布线电路，得到内层电路板。

[0370] ＜多层电路板的形成＞

[0371] 使用多个上述内层电路板（在本实施例中，使用三个板）和用作最外层的两个铜箔，使用预浸渍材料作粘合层，通过压榨机，热粘合形成多层板。挤压条件是，在 15kgf/cm^2(1.5MPa) 的压力下以 10℃ / 分钟的速率将温度从室温升高到 170℃，再在 170℃下进行加压粘合 60 分钟。为了使所得多层板的各层之间电连接，在预定的位置形成至少一个孔，再电镀孔的内壁，从而形成至少一个通孔。而且，经抗蚀剂曝光、显影和蚀刻步骤，在最外层的导电位置上形成预定的布线电路，最终得到多层电路板。

[0372] 得到的多层电路板的绝缘层部分全部是透明的，因此，从外部可以观察到使用铜导线在内部形成的布线电路。

[0373] 得到的电路板的性能的测定结果表示在表 7 中。

[0374] 实施例 11 :电路板

[0375] ＜BC 片的形成＞

[0376] 使用冷压机压缩含有细菌纤维素（平均纤维直径 :50nm) 的 nata decoco 片 (1cm 厚），以具有 100μm 的厚度。使压力为 30kgf/cm^2(2.9MPa)。在压缩后，在 70℃下干燥 15 小时，得到纤维含量为 70％和厚度为 50μm 的 BC 片。

[0377] ＜用于内置电容器的内层基板的形成＞

[0378] 在以实施例 10 的相同方式使用上述 BC 片形成预浸渍材料（树脂含量为 70％和 50μm 厚的可见光透射率为 75％）、敷铜箔叠层板和内层电路板之后，为了形成内置电容器，使用具有高绝缘常数的树脂作为与上述基板分立的绝缘层，从而形成内层电路板。

[0379] 以下述方式得到用于具有高绝缘常数的树脂的清漆 :相对于 60 重量份钛酸钡（由 Toho Titanium Co., Ltd. 生产，平均粒径为 0.2μm)，将实施例 10 中使用的 40 重量份双酚 A 型环氧树脂（由 Yuka Shell K.K. 生产，商品名为“Epicoat828”）、4.6 重量份起固化剂作用的间苯二胺（由和光纯药生产）和 0.08 重量起固化促进剂作用的 1- 氰乙基 -2- 乙基 -4- 甲基咪唑（由四国化成社生产，商品名为“2E4MZ •CN”）溶解在甲乙酮中。关于清漆浓度，使固体组分为 80 重量％。将这样得到的清漆涂布到铜箔 (18μm 厚，由日本电解社生产）的一个表面上，形成平均厚度为 28μm 的层，接着在 80℃下热风干燥 10 分钟，从而除去溶剂。而且，在涂布清漆的表面上，配置另一个铜箔 (18μm 厚，由日本电解社生产），以普通敷铜箔叠层板的相同方式，通过压榨机进行热粘合，得到双面敷铜箔叠层板。挤压条件是，施加压力控制厚度，以 10℃ / 分钟的速率将温度从室温升高到 170℃，再在 170℃下进行加压粘合 60 分钟。使厚度为 20μm。该两面铜箔上形成的电极面积确定了内置电容器的容量。为了获得预定的容量，并且考虑到电容器之间的连接、形成电感等，经抗蚀剂曝光、显影和蚀刻步骤形成包括电极的预定的布线电路图案，从而形成内置式电容器内层基板。

[0380] ＜多层电路板的形成＞

[0381] 使用上述两个内层电路板、两个用于内置式电容器的内层基板和两个用作最外层的铜箔，使用预浸渍材料作粘合层，通过压榨机进行热粘合，从而形成多层板。挤压条件是，在 15kgf/cm^2(1.5MPa) 的压力下，以 10℃ / 分钟的速率将温度从室温升高到 170℃，再在

170℃下进行加压粘合 60 分钟。为了使得到的多层板的层间电连接，在预定的位置形成至少一个穿透孔，再电镀孔的内壁，从而形成至少一个通孔。而且，经抗蚀剂曝光、显影和蚀刻步骤在最外层的导电位置上形成预定的布线电路，从而最终得到具有内置式电容器的多层电路板。

[0382] 从外边可以观察到在这样制成的多层电路板内制成的电容器，在将元件安装在该板上之后，通过确认其性能，可以使用激光等容易地进行内置式电容器的修整。另外，与电容器的情况相同，由于也可以从外边观察到感应线圈的形状和位置，所以使用激光等能容易地进行修整。

[0383] 得到的电路板的性能的测定结果表示在表 7 中。

[0384] 实施例 12 :电路板

[0385] < 纳米 MFC 片的形成 >

[0386] 将浆粕纤维浆使用均质机剪切 50 次，然后使用研磨机脱纤维（研磨或超细研磨）30 次，从而得到纳米 MFC（平均纤维直径 :50nm）。在将该纳米 MFC 以 0.2 重量%的比例分散在水中之后，使用玻璃过滤器过滤处理分散液，然后形成膜。然后，在 55℃下干燥该膜，形成厚 70μm 的片。

[0387] 使用该纳米 MFC 片，如实施例 10 的情况，形成多层基板。

[0388] 得到的电路板的性能的测定结果表示在表 7 中。在本实施例中，使用该纳米 MFC 片的预浸渍材料的树脂含量为 30 重量%，50μm 厚的可见光透射率是 70%。

[0389] 表 7

[0390]

性能		实施例 10	实施例 11	实施例 12
机械性能（室温）	挠曲强度(MPa)	300	499	320
	挠曲模量(GPa)	18	5	18
线性热膨胀系数($\times 10^{-6}$ K^{-1})		7	9	8
在 1 GHz 下的电性能	相对绝缘常数	2.9	3.0	2.8
	介电损耗因子	0.032	0.030	0.027
吸水系数（25℃/24 小时）		0.28	0.25	0.29

[0391] 如表 7 所示，可以看出，上述各实施例得到的基板具有高的强度、高的模量和优异的机械性能。因此，可以得到下列效果。

[0392] (1) 当基板的挠曲模量低时，随着厚度降低，在封装制造步骤或在元件安装步骤中容易产生弯曲，结果，可加工性和可靠性严重降低。当挠曲模量高时，如实施例的情况，尽管厚度降低，但是弯曲的量小，因此可以有利地达到高密度安装和降低成本。

[0393] (2) 不但在两侧安装时，而且在单侧安装时，当模量高时，不会频繁地产生翘曲，因此可以形成各种安装结构。

[0394] (3) 具有高强度性能的基板能在其上安装许多元件，而且甚至在许多可靠性试验中，例如温度循环或热冲击处理样品和使其停留在高温环境中，也能防止产生例如破裂等缺陷。

[0395] 上述实施例得到的基板适合用作薄型封装基板，可以进行高密度安装。

[0396] 由树脂与至少一块玻璃布一起组成的常规普通基板具有约 15 ～ 20ppm/K 的线性

热膨胀系数。另一方面，半导体芯片（硅）的线性热膨胀系数是 3 ～ 4ppm/K，因此，当直接安装芯片时，为了降低大的线性热膨胀系数差产生的热应力，一般填充底部填充剂。由于上述实施例得到的基板的线性热膨胀系数是 10ppm/K 或低于 10ppm/K，如表 7 所示，很接近芯片的线性热膨胀系数，所以热应力降低，因此可以实现较高的可靠性。在一些情况中，不需要底部填充剂，结果可以进一步实现降低成本。

[0397] 由于上述实施例的基板在 10GHz 下的相对绝缘常数和介电损耗因子低，例如分别为 3 或低于 3 和 0.032 或低于 0.032，所以得到优异的绝缘性能。根据实施例的板，由于相对绝缘常数降低，所以可以实现更快的传导，另外，由于介电损耗因子降低，所以即使在较高的频率区也可以无损失地进行信号传导。

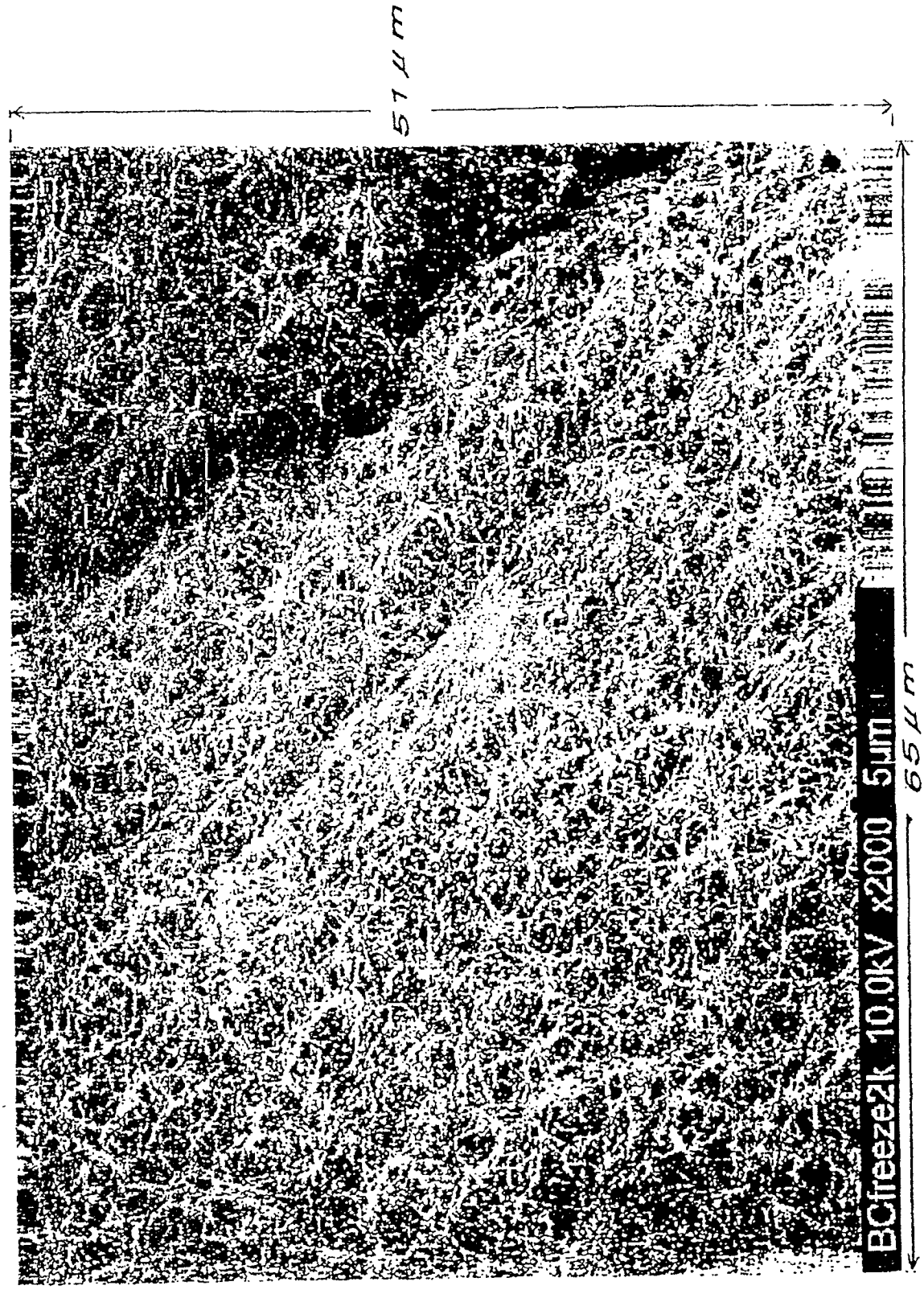


图 1

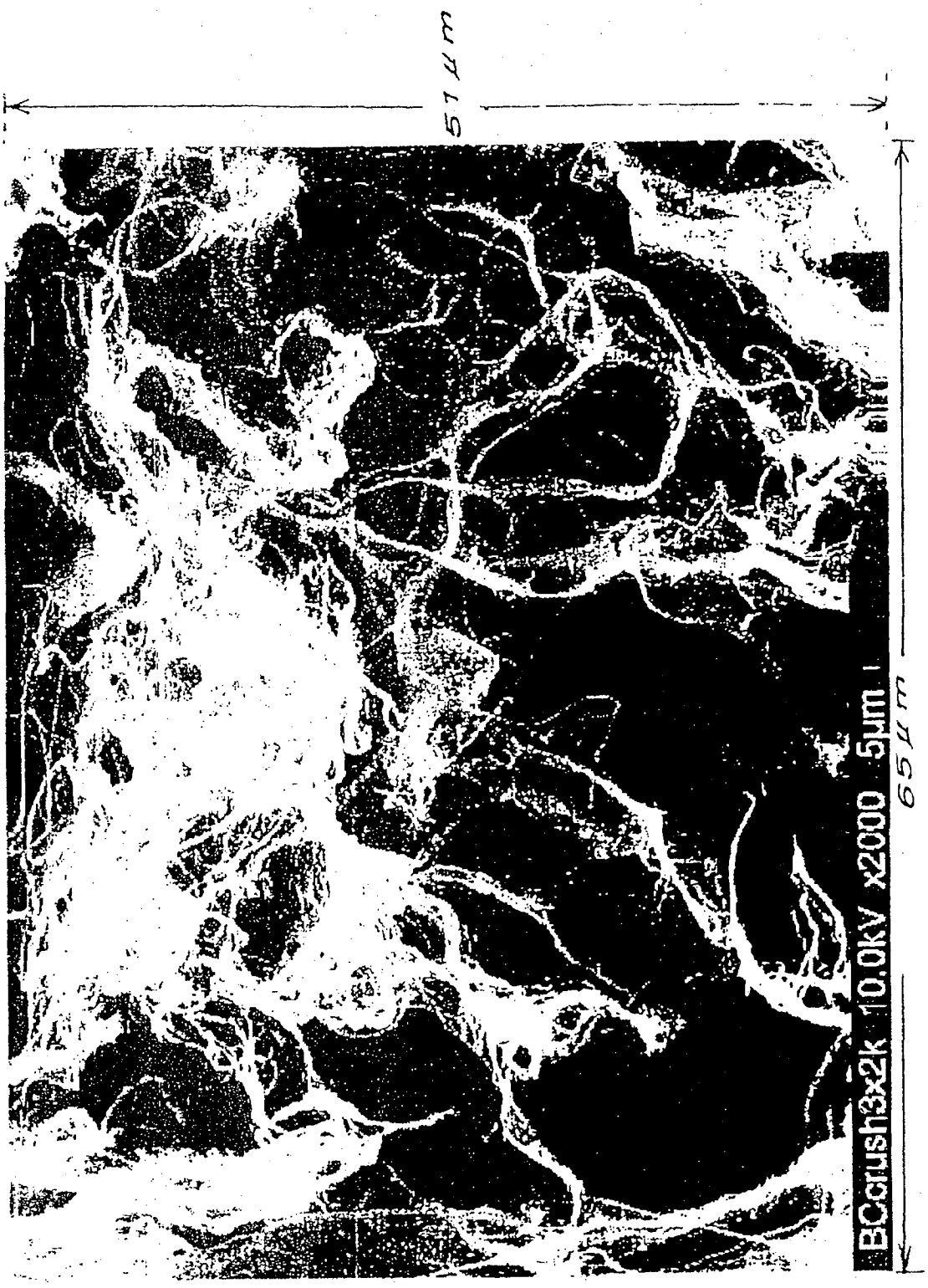
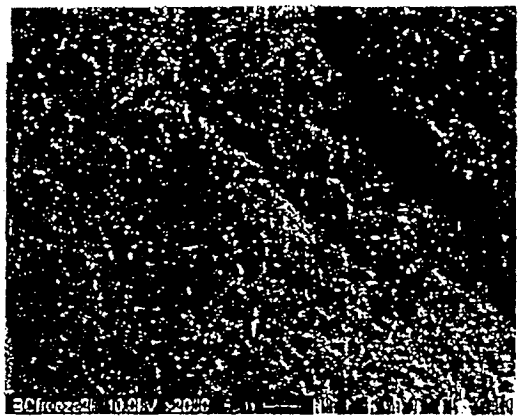


图 2

细菌纤维素



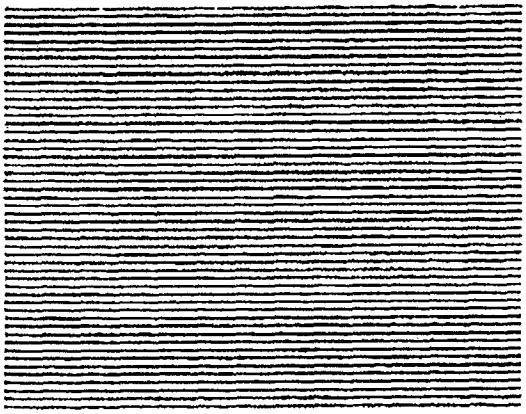
原始图像

图 3a



二进制图像

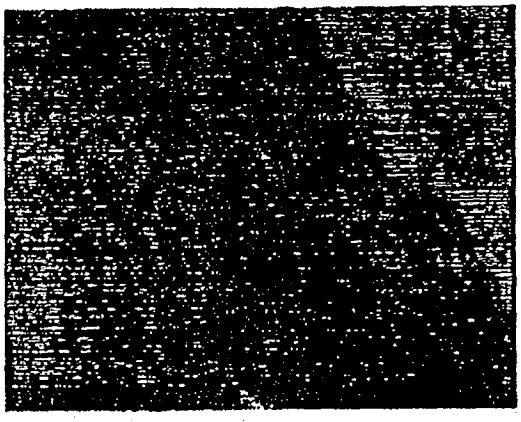
图 3b



条纹图像

图 3c

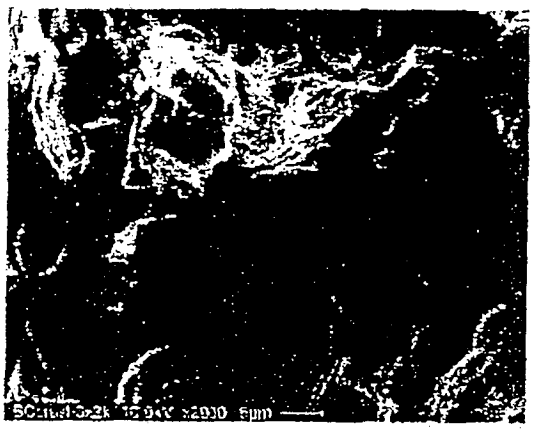
叠加



行程长度图像

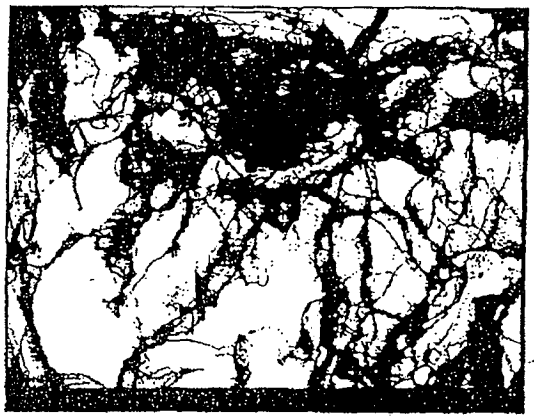
图 3d

解离的细菌纤维素



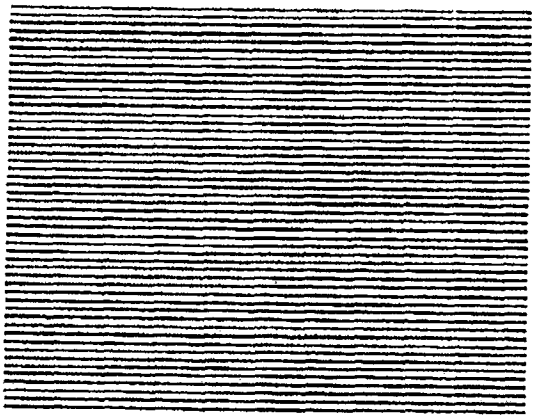
原始图像

图 4a



二进制图像

图 4b



条纹图像

图 4c

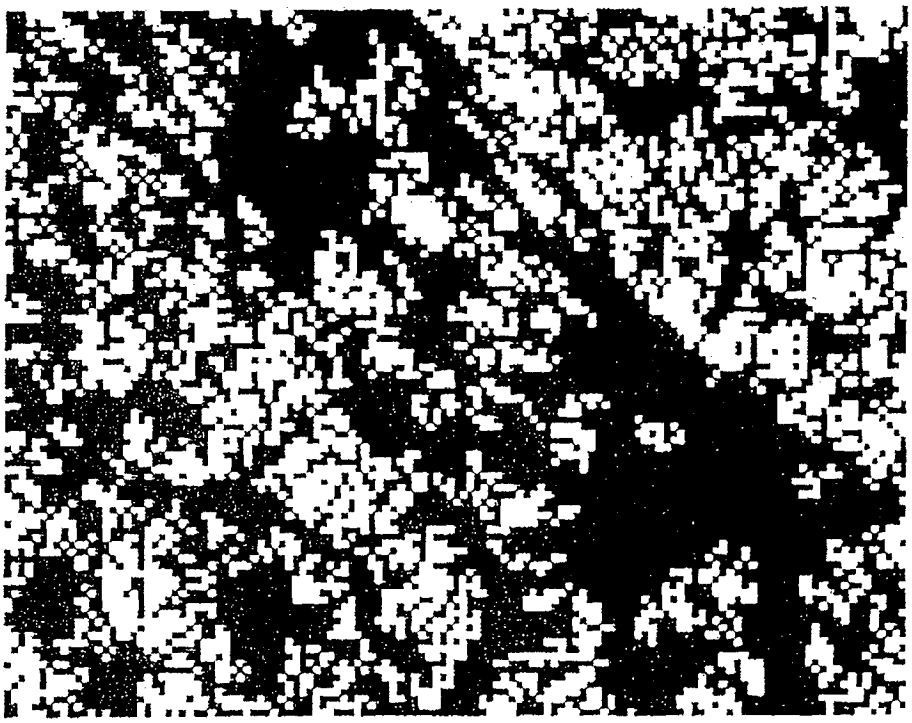
叠加



行程长度图像

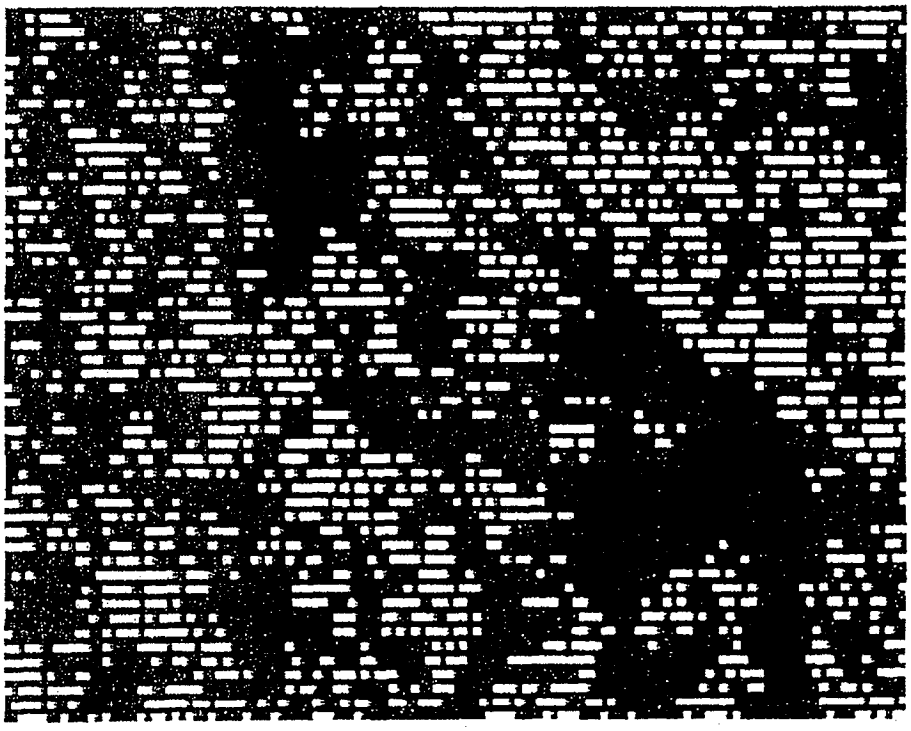
图 4d

细菌纤维素



二进制图像

图 5a



行程长度图像

图 5b

解离的细菌纤维素



二进制图像

图 6a

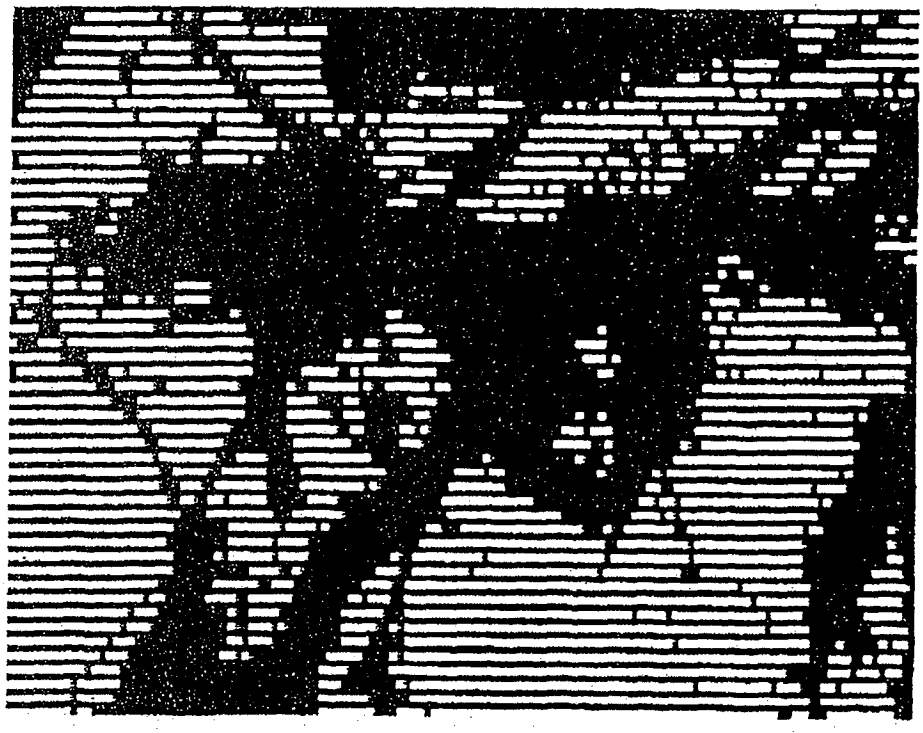


图 6b

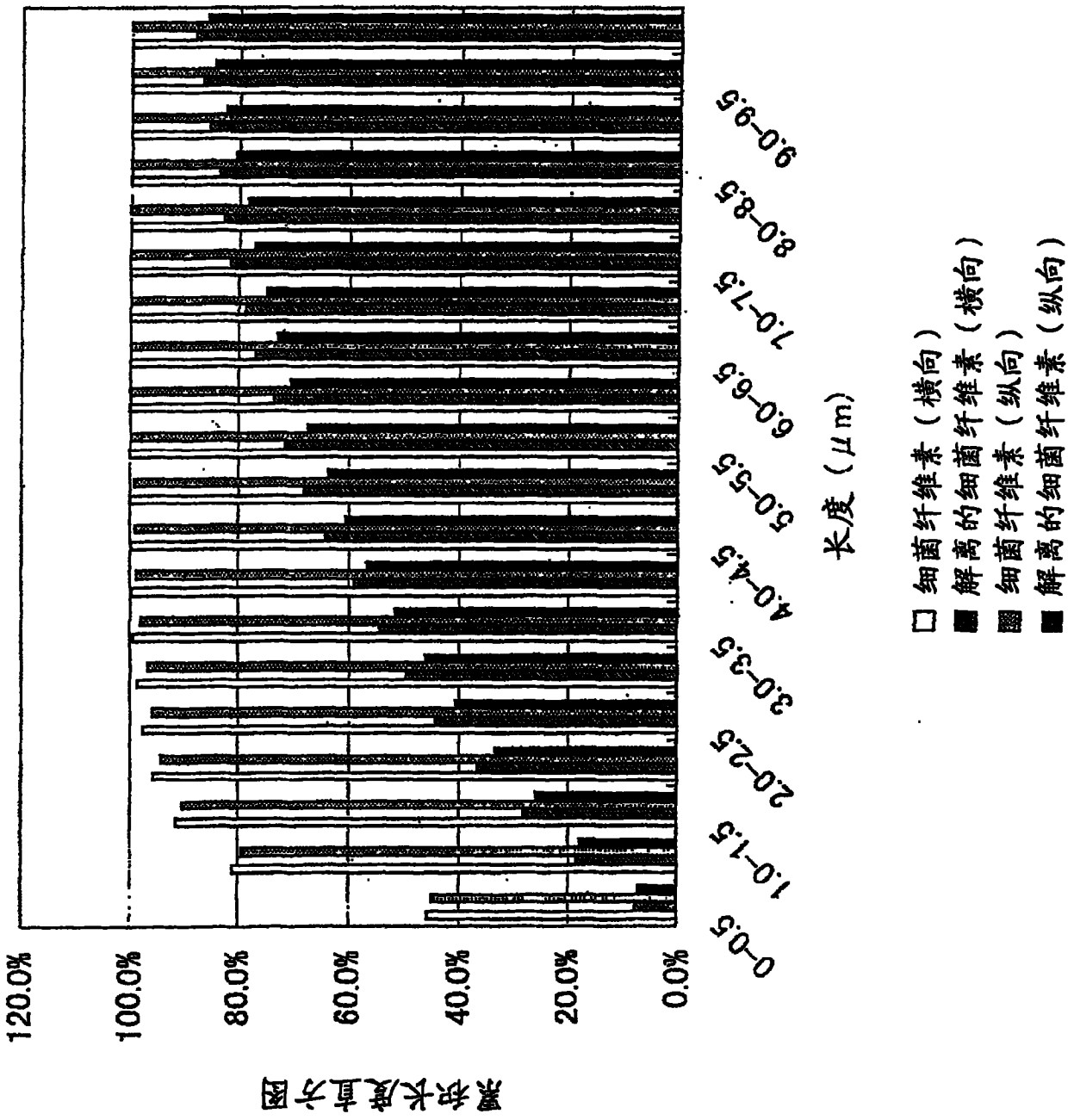

累积长度直方图
120.0%
100.0%
80.0%
60.0%
40.0%
20.0%
0.0%
0-0.5
1.0-1.5
2.0-2.5
3.0-3.5
4.0-4.5
5.0-5.5
6.0-6.5
7.0-7.5
8.0-8.5
9.0-9.5
长度（μm）
细菌纤维素（横向）
解离的细菌纤维素（横向）
细菌纤维素（纵向）
解离的细菌纤维素（纵向）

图 7

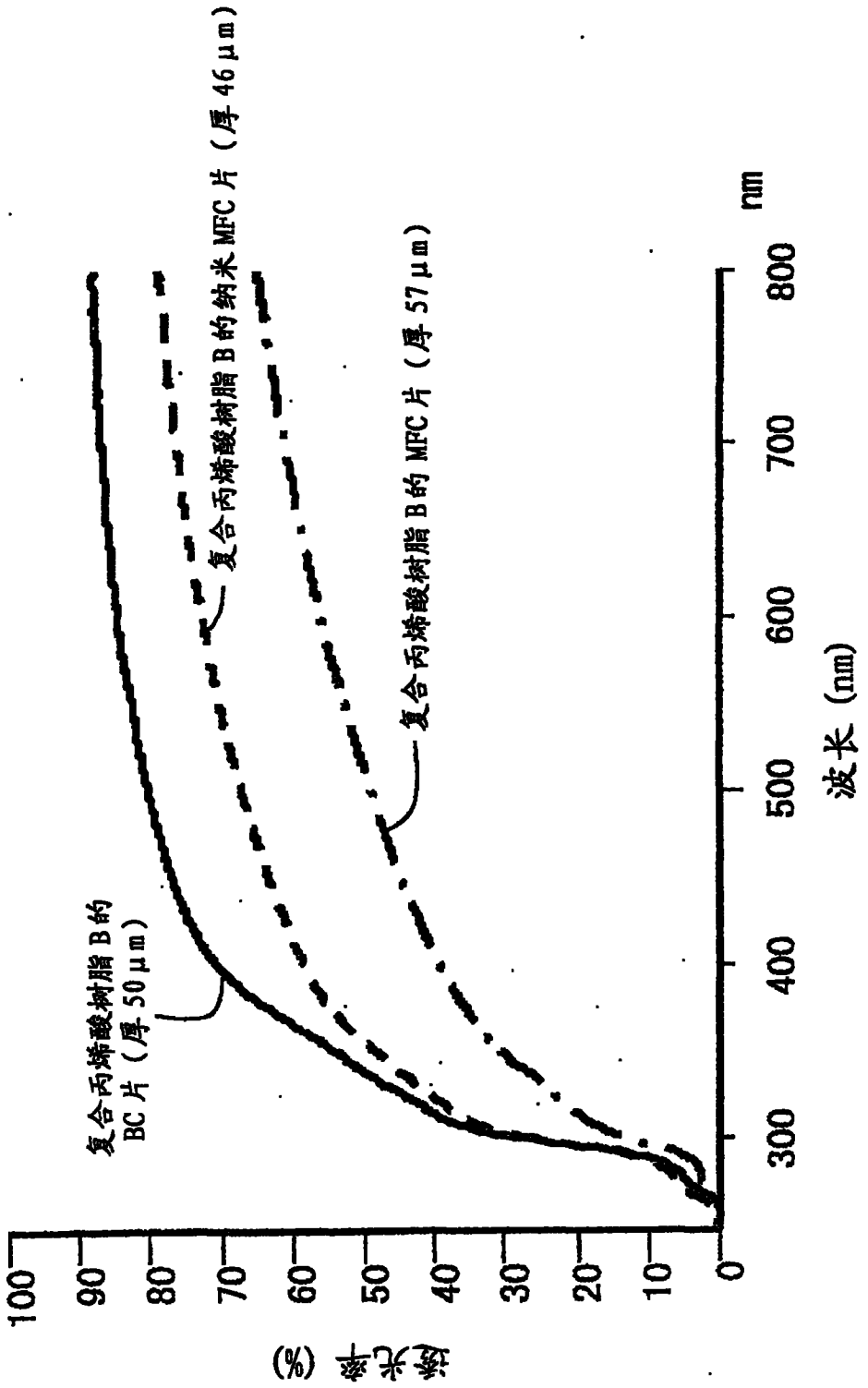

复合丙烯酸树脂B的
BC片（厚50μm）
复合丙烯酸树脂B的纳米MFC片（厚46μm）
复合丙烯酸树脂B的MFC片（厚57μm）
透光率（%）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
400
500
600
700
800
nm
波长（nm）

图 8

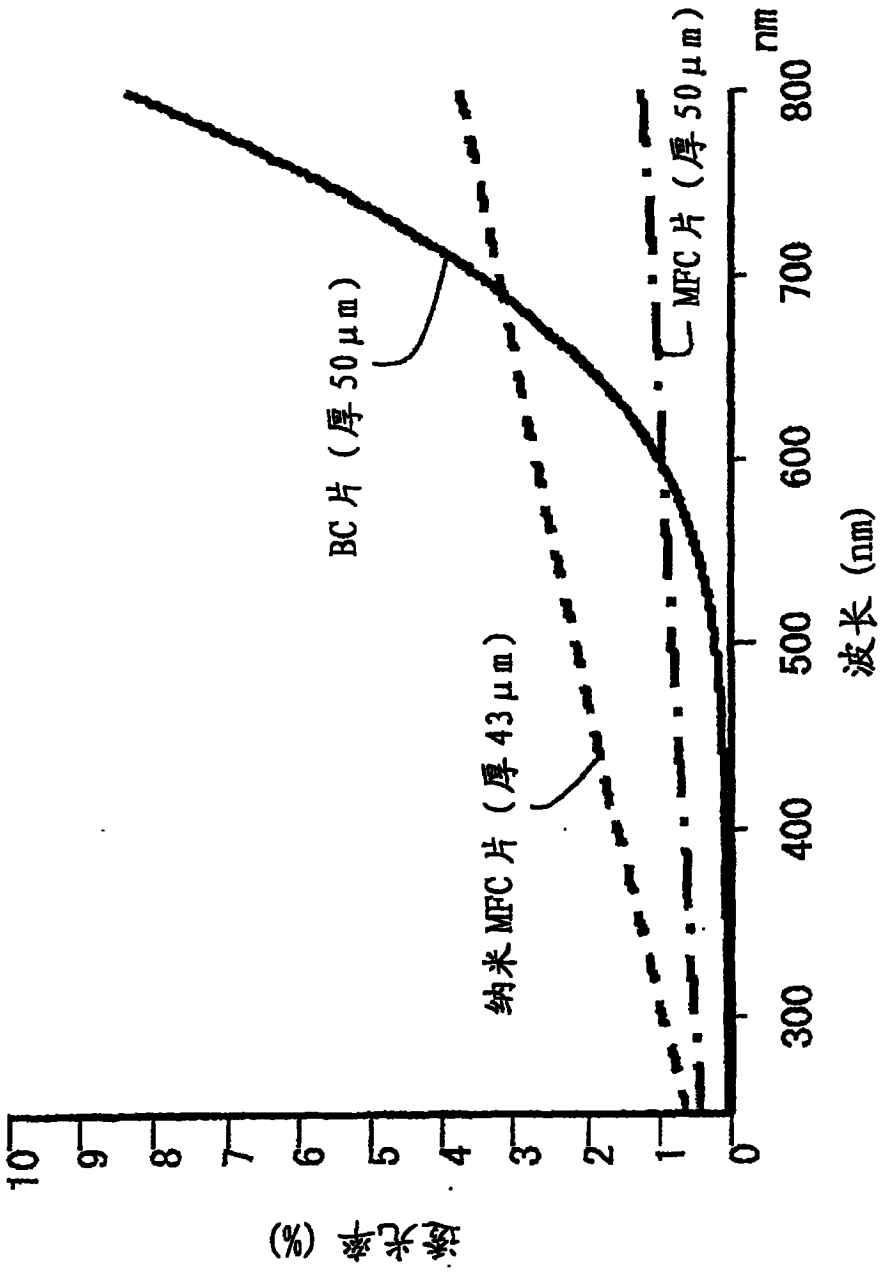

BC片（厚50μm）
纳米MFC片（厚43μm）
MFC片（厚50μm）
波长（nm）
nm
300
400
500
600
700
800
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
(%)

图 9

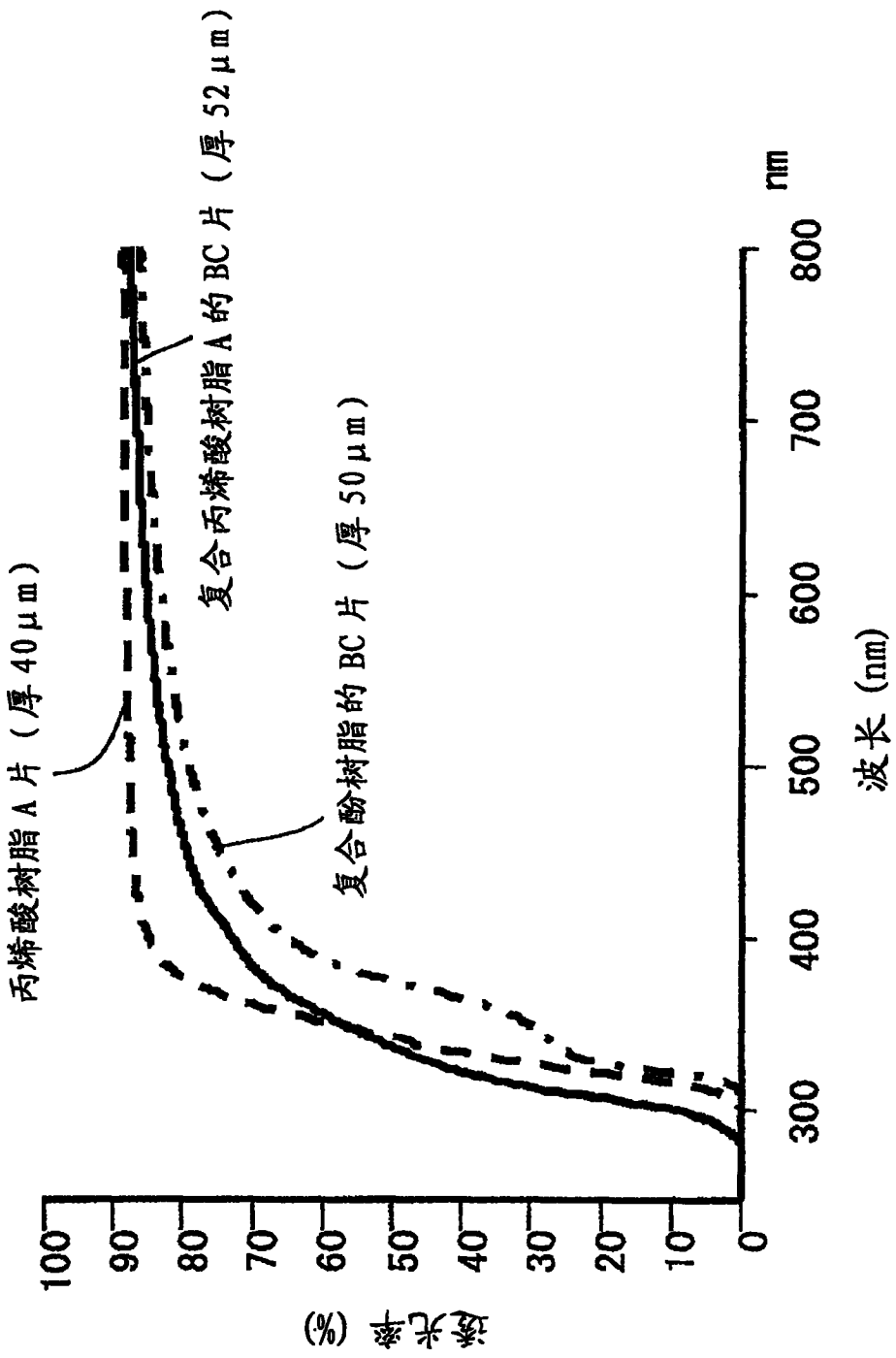

丙烯酸树脂 A 片（厚 40μm）
复合丙烯酸树脂 A 的 BC 片（厚 52μm）
复合酚树脂的 BC 片（厚 50μm）
透光率 (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
400
500
600
700
800
nm
波长 (nm)

图 10

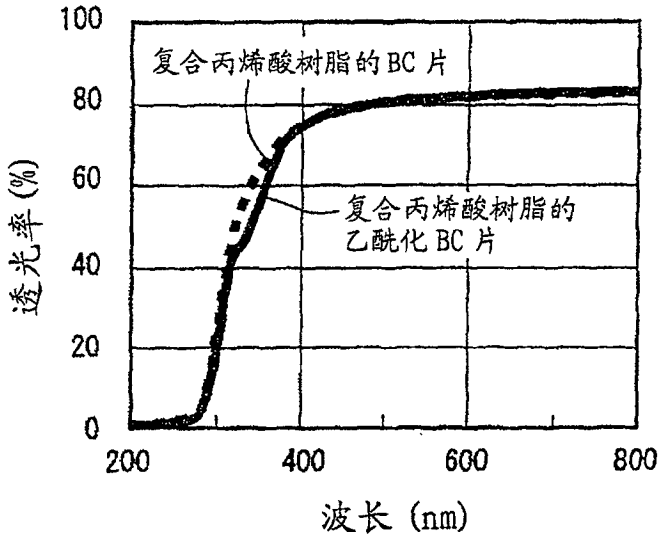

100
80
60
40
20
0
透光率 (%)
复合丙烯酸树脂的BC片
复合丙烯酸树脂的
乙酰化BC片
200
400
600
800
波长 (nm)

图 11

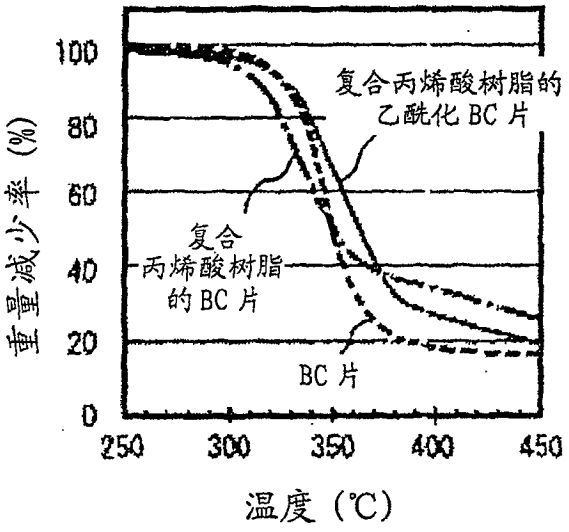

100
80
60
40
20
0
重量减少率 (%)
复合丙烯酸树脂的
乙酰化BC片
复合
丙烯酸树脂
的BC片
BC片
250
300
350
400
450
温度 (℃)

图 12

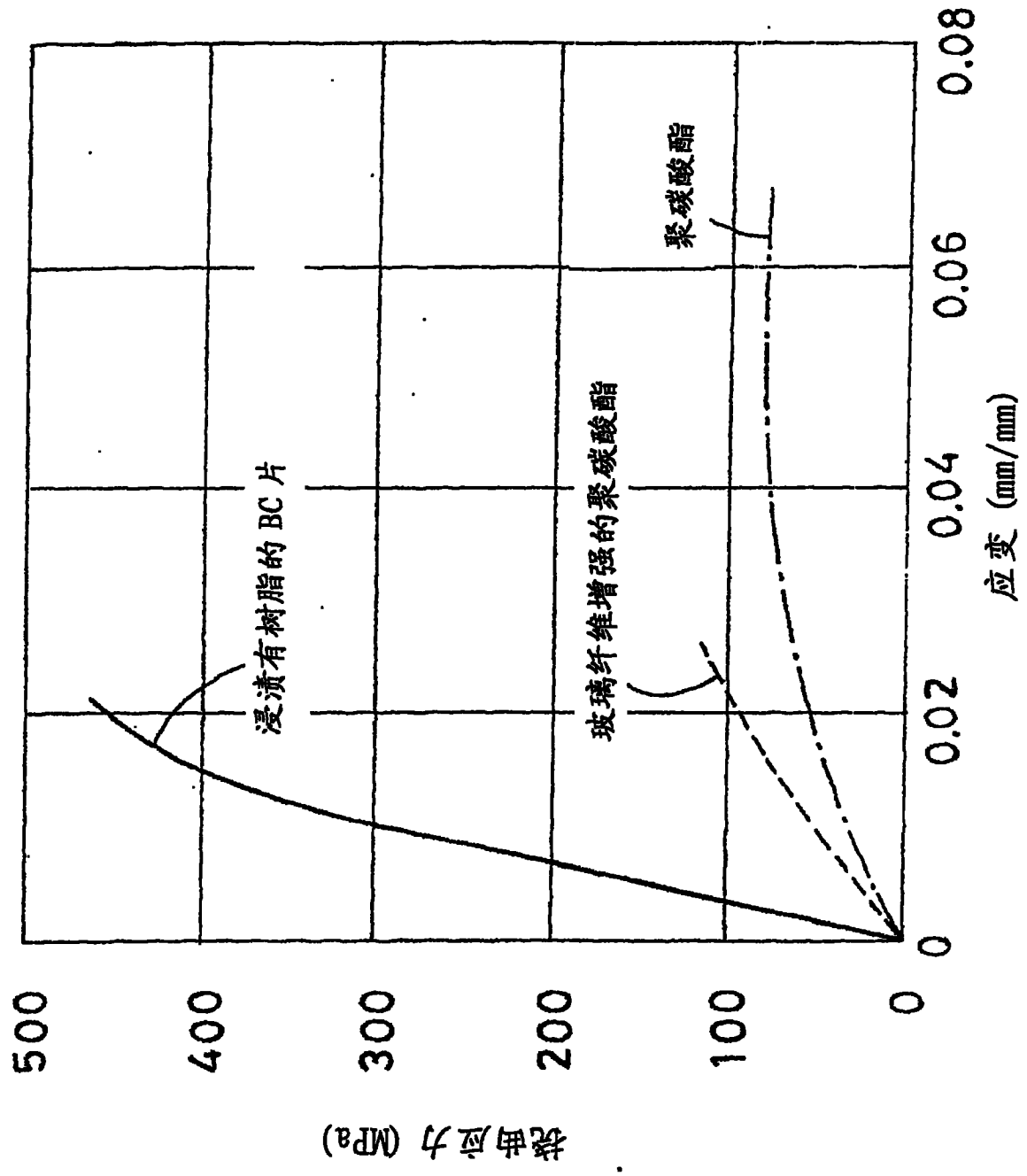


图 13

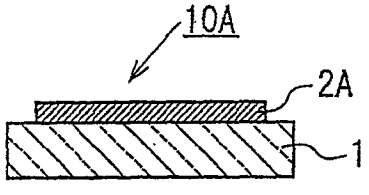


图 14a

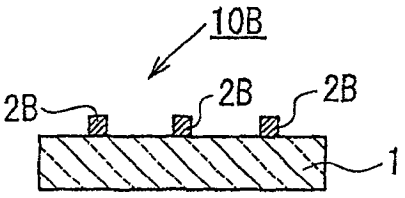


图 14b

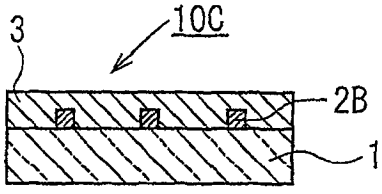


图 14c

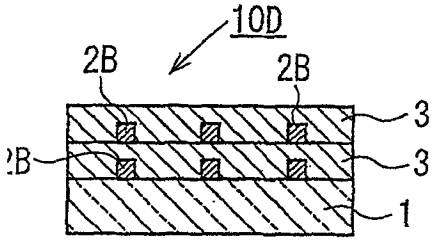


图 14d

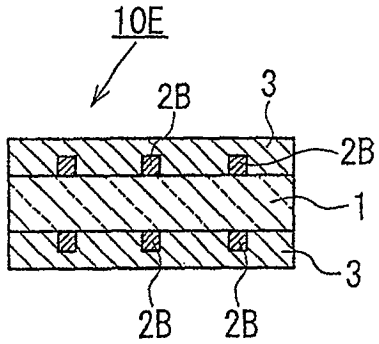


图 14e

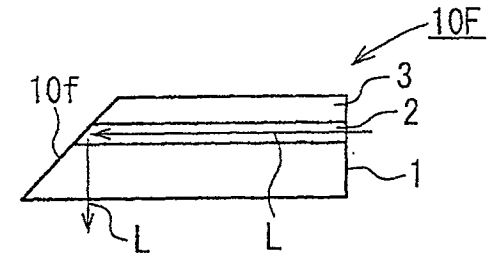


图 15a

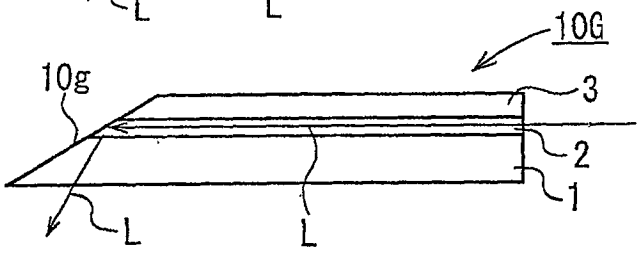


图 15b

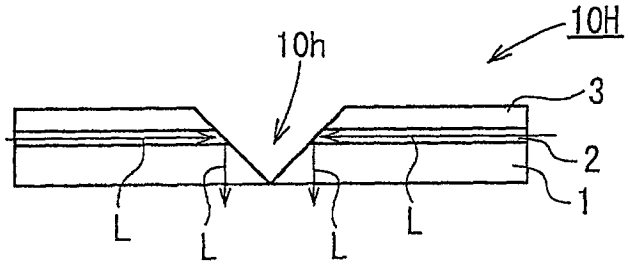


图 15c

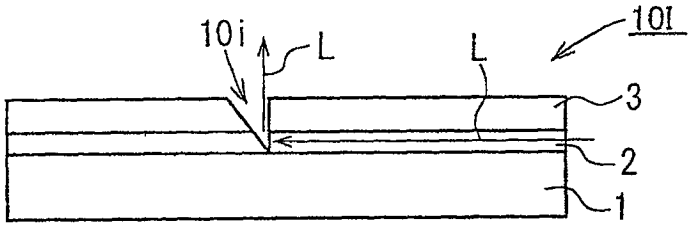


图 15d

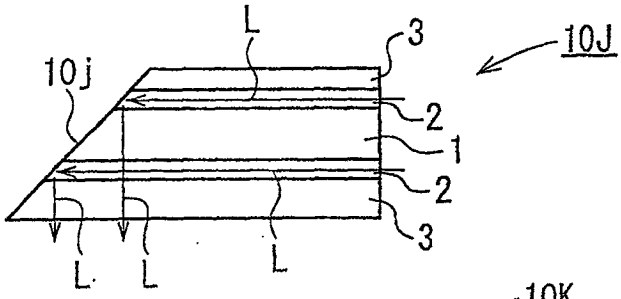


图 15e

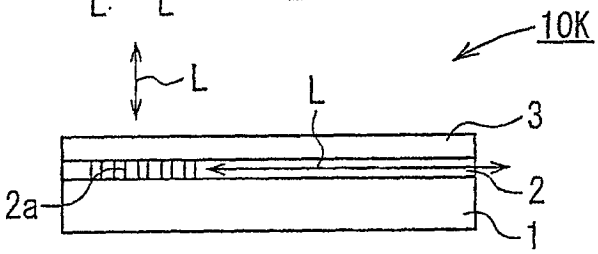


图 15f

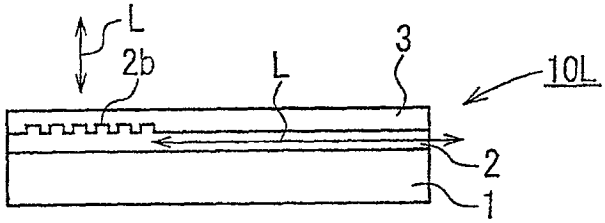


图 15g

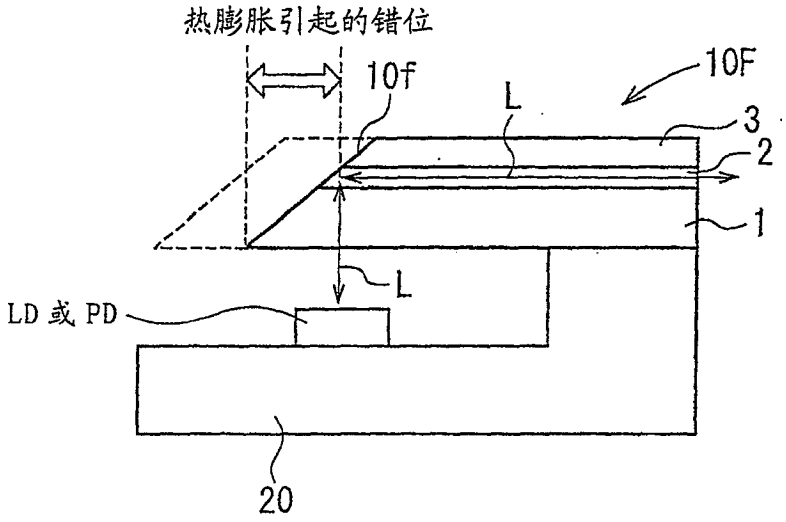

热膨胀引起的错位
10f
10F
L
3
2
1
L
LD 或 PD
20

图 16a

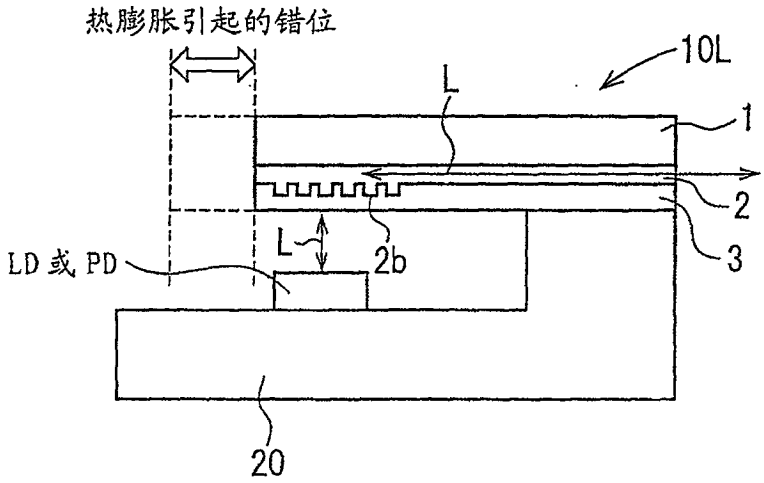

热膨胀引起的错位
10L
L
1
2
3
L
2b
LD 或 PD
20

图 16b