

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成 17 年 10 月 6 日 (2005.10.6)

【公開番号】特開 2004-231934 (P2004-231934A)
 【公開日】平成 16 年 8 月 19 日 (2004.8.19)
 【年通号数】公開・登録公報 2004-032
 【出願番号】特願 2003-173728 (P2003-173728)
 【国際特許分類第 7 版】

C 0 8 L 33/04
 C 0 8 K 7/14
 C 0 8 L 63/00
 G 0 2 F 1/1333

【F I】

C 0 8 L 33/04
 C 0 8 K 7/14
 C 0 8 L 63/00 C
 G 0 2 F 1/1333 5 0 0

【手続補正書】
 【提出日】平成 17 年 5 月 27 日 (2005.5.27)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項 1】

透明樹脂 (a) とガラスフィラー (b) からなり、透明樹脂 (a) のアッペ数が 45 以上である透明複合体組成物であって、前記ガラスフィラー (b) がガラスクロス、ガラス繊維、又はガラス不織布である透明複合体組成物。

【請求項 2】

透明樹脂 (a) とガラスフィラー (b) からなり、透明樹脂 (a) のアッペ数が 45 以上の表示素子用プラスチック基板、又はアクティブマトリックス表示素子用基板である透明複合体組成物。

【請求項 3】

前記ガラスフィラー (b) がガラスクロス、ガラス繊維、又はガラス不織布である請求項 2 の透明複合体組成物。

【請求項 4】

透明樹脂 (a) とガラスフィラー (b) との屈折率差が 0.01 以下である請求項 1 ~ 3 いずれかの透明複合体組成物。

【請求項 5】

前記透明樹脂 (a) が、ガラスフィラー (b) よりも屈折率の高い 1 種以上の成分とガラスフィラー (b) よりも屈折率の低い 1 種以上の成分からなる請求項 1 ~ 4 いずれかの透明複合体組成物。

【請求項 6】

前記ガラスフィラー (b) の屈折率が 1.45 ~ 1.55 である請求項 1 ~ 5 いずれかの透明複合体組成物。

【請求項 7】

前記透明樹脂 (a) のガラス転移温度が 150 以上である請求項 1 ~ 6 いずれかの透

明複合体組成物。

【請求項 8】

透明樹脂 (a) とガラスフィラー (b) からなり、透明樹脂 (a) がアッペ数 45 以上であって 2 つ以上の官能基を有する (メタ) アクリレートを主成分とする架橋したアクリレート樹脂である透明複合体組成物。

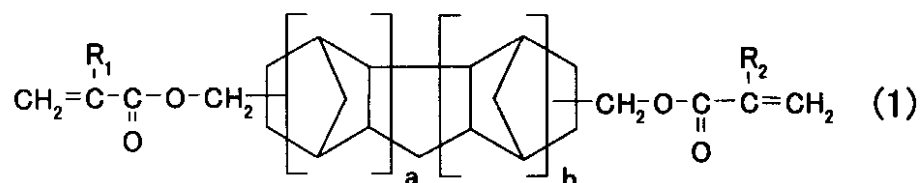
【請求項 9】

前記架橋したアクリレート樹脂が、脂環式構造を有する (メタ) アクリレートを構成成分として含む請求項 8 の透明複合体組成物。

【請求項 10】

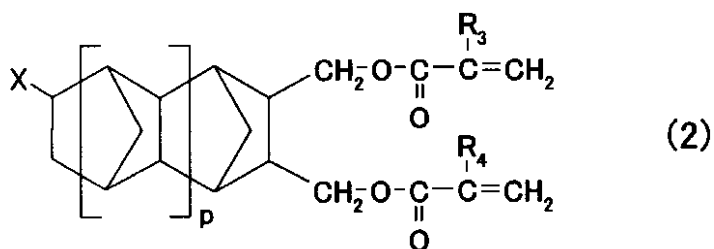
前記脂環式構造を有する (メタ) アクリレートが、一般式 (1) および (2) より選ばれた少なくとも 1 種以上の (メタ) アクリレートである請求項 9 の透明複合体組成物。

【化 1】



(式 (1) 中、 R_1 及び R_2 は水素原子又はメチル基であって互いに異なってもよく、 a は 1 又は 2、 b は 0 又は 1 を示す。)

【化 2】



(一般式 (2) 中、 X は、 H 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 NH_2 、

【化 3】



R_3 及び R_4 は、 H または $-\text{CH}_3$ 、 p は 0 または 1 である。)

【請求項 11】

前記透明樹脂 (a) が、2 つ以上の官能基を有するエポキシ樹脂を主成分とする硬化したエポキシ樹脂である請求項 1 ~ 7 いずれかの透明複合体組成物。

【請求項 12】

前記エポキシ樹脂が、トリグリシジルイソシアヌレートを構成成分とする請求項 11 の透明複合体組成物。

【請求項 13】

前記エポキシ樹脂が、脂環式エポキシ樹脂を構成成分として含む請求項 11 の透明複合体組成物。

【請求項 14】

前記エポキシ樹脂が、酸無水物系硬化剤で硬化した架橋体である請求項 11 ~ 13 いずれ

れかの透明複合体組成物。

【請求項 15】

前記エポキシ樹脂が、カチオン系硬化触媒で硬化した架橋体である請求項 11 ~ 13 いずれかの透明複合体組成物。

【請求項 16】

厚み $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ のシート状に成形されてなる請求項 1、2 又は 8 の透明複合体組成物。

【請求項 17】

$30 \sim 150$ の平均線膨張係数が 40 ppm 以下である請求項 1 ~ 16 いずれかの透明複合体組成物。

【請求項 18】

波長 400 nm における光線透過率が 80% 以上である請求項 1 ~ 17 いずれかの透明複合体組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

【発明の詳細な記述】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では、アッペ数が 45 以上の透明樹脂 (a) を用いることを特徴とし、アッペ数が 50 以上の透明樹脂がより好ましい。ここでいうアッペ数 (a_d) とは、屈折率の波長依存性、すなわち分散の度合いを示すもので、 $a_d = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$ で求めることができる。ここで、 n_C 、 n_D 、 n_F は、それぞれフラウンホーファーの線の C 線 (波長 656 nm)、D 線 (589 nm)、F 線 (486 nm) に対する屈折率である。アッペ数が小さい材料は、波長によって屈折率が大きく変化する。一般的なガラスフィラーはアッペ数が 50 以上であるため、アッペ数が 45 以下の透明樹脂と複合化すると、波長 589 nm で屈折率を合わせたとしても、例えば 400 nm 以下の波長では屈折率が大きく異なり、 400 nm 以下の光線透過率が低下する。アッペ数が 45 以上の透明樹脂の使用により、一般的なガラスフィラーと広い波長範囲で屈折率を一致させることができ、例えば 400 nm 以下の波長においても優れた光線透過率を実現できた。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

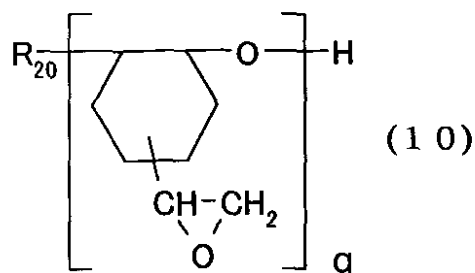
【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

【化 15】



(一般式 (10) 中、 R_{20} はアルキル基またはトリメチロールプロパン残基を示す。q

は 1 ~ 2 0 である。)

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

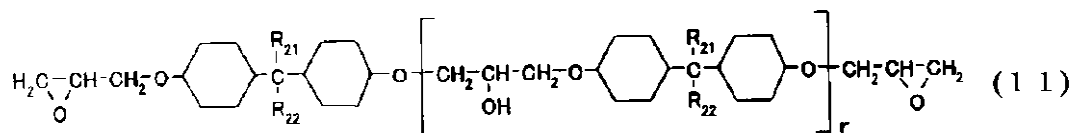
【補正対象項目名】0 0 3 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 6】

【化 1 6】



(式中、 R_{21} 及び R_{22} は互いに異なって良く、H または CH_3 を示す。 r は 0 ~ 2 である。)

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

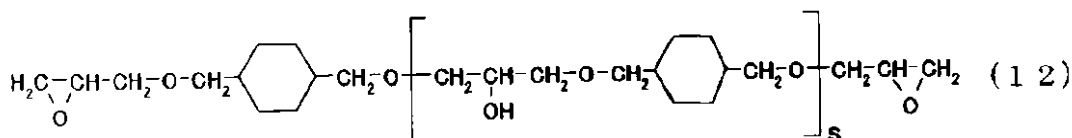
【補正対象項目名】0 0 3 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 7】

【化 1 7】



(式中、 s は 0 ~ 2 である。)

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 1】

(実施例 1)

100 μm の S ガラス系ガラスクロス (ユニチカ グラスファイバー 製 (# 2 1 1 7 タイプ) 屈折率 1 . 5 3 0) を焼きだしして有機物を除去した後、アクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン (アクリルシラン) で処理した。このクロスにジシクロペンタジエニルジアクリレート (東亜合成 (株) 製 M - 2 0 3、架橋後の屈折率 1 . 5 2 7) 9 2 重量部とビス [4 - (アクリロイロキシエトキシ) フェニル] スルフィド (東亜合成 (株) 試作品 T O - 2 0 6 6、架橋後の屈折率 1 . 6 0 6) 8 重量部、光重合開始剤として 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン (チバスペシャルティケミカル製のイルガキュア 1 8 4) を 0 . 5 重量部とからなる樹脂 (架橋後の屈折率 1 . 5 3 3) を含浸し、脱泡した。この樹脂を含浸したクロスを離型処理したガラス板に挟み込んで、両面から約 1 0 J / cm^2 の UV 光を照射して硬化させた。さらに真空オーブン中 2 5 0 °C で 3 時間加熱し、0 . 1 mm の透明シートを得た。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

(実施例2)

100 μm のSガラス系ガラスクロス(ユニチカグラスファイバー製(#2117タイプ)屈折率1.530)を焼きだしして有機物を除去した後、アクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン(アクリルシラン)で処理した。このクロスにジシクロペンタジエニルジアクリレート(東亜合成(株)製M-203、架橋後の屈折率1.527)96重量部とビス[4-(アクリロイロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(東亜合成(株)試作品TO-2065、架橋後の屈折率1.624)4重量部、光重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.5重量部とからなる樹脂(架橋後の屈折率1.531)を含浸し、脱泡した。この樹脂を含浸したクロスに離型処理したガラス板に挟み込んで、両面から約10 J/cm²のUV光を照射して硬化させた。さらに真空オープン中、250 で3時間加熱し、0.1mmの透明シートを得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

(実施例5)

実施例4と同様の処理を行ったNEガラス系ガラスクロスに式(10)で示される脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業製EHPE3150)80重量部、ビスフェノールS型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業製エピクロンEXA1514)20重量部、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化製リカシッドMH-700)77重量部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール(1B2PZ)1重量部を100 で熔融混合した樹脂を含浸し、脱泡した。この樹脂を含浸したクロス2枚を積層して離型処理したガラス板に挟み込み、オープン中で(100 × 2時間)+(120 × 2時間)+(150 × 2時間)+(200 × 2時間)加熱して、0.1mmの透明シートを得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

(実施例6)

100 μm のSガラス系ガラスクロス(ユニチカグラスファイバー製(#2117タイプ)屈折率1.530)を焼きだしして有機物を除去した後、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(エポキシシラン)で処理した。このクロスにトリグリシジルイソシアヌレート(日産化学工業製TEPIC)90重量部、ビスフェノールS型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業製エピクロンEXA1514)10重量部、メチル水添無水ナジック酸(新日本理化製リカシッドHNA-100)153重量部、テトラフェニルホスホニウムブロマイド(北興化学工業製TPP-PB)2重量部を110 で熔融混合した樹脂を含浸し、脱泡した。この樹脂を含浸したクロスに離型処理したガラス板に挟み込んで、オープン中で(100 × 2時間)+(120 × 2時間)+(150 × 2時間)+(175 × 2時間)加熱して、0.1mmの透明シートを得た。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

(実施例9)

平均粒径 $3.1 \mu\text{m}$ の T ガラスパウダー (日東紡製、屈折率 1.530) を焼きだしして有機物を除去した後、アクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン (アクリルシラン) で処理した。このガラスパウダー 100 重量部をジシクロペンタジエニルジアクリレート (東亜合成 (株) 製 M - 203、架橋後の屈折率 1.527) 96 重量部とビス [4 - (アクリロイロキシエトキシ) フェニル] フルオレン (東亜合成 (株) 試作品 TO - 2065、架橋後の屈折率 1.624) 4 重量部、光重合開始剤として 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン (チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア 184) を 0.5 重量部とからなる樹脂 (架橋後の屈折率 1.532) に分散し、脱泡した。これを厚さ $80 \mu\text{m}$ のアルミ箔をスペーサーとしてガラス板に挟み込んで、両面から約 $10 \text{ J} / \text{cm}^2$ の UV 光を照射して硬化させた。さらに真空オーブンを、 250 で 3 時間加熱し、 0.1 mm の透明シートを得た。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

(比較例 1)

$100 \mu\text{m}$ の E ガラス系ガラスクロス (ユニチカ グラスファイバー 製 E 10A (#2117) 屈折率 1.560) を焼きだしして有機物を除去した後、アクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン (アクリルシラン) で処理した。このクロスにジシクロペンタジエニルジアクリレート (東亜合成 (株) 製 M - 203、架橋後の屈折率 1.527) 58 重量部とビス [4 - (アクリロイロキシエトキシ) フェニル] スルフィド (東亜合成 (株) 試作品 TO - 2066、架橋後の屈折率 1.606) 42 重量部、光重合開始剤として 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン (チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア 184) を 0.5 重量部とからなる樹脂 (架橋後の屈折率 1.560) を含浸し、脱泡した。この樹脂を含浸したクロスに離型処理したガラス板に挟み込んで、両面から約 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の UV 光を照射して硬化させた。さらに真空オーブンを、約 100 で 3 時間加熱後、さらに約 250 で 3 時間加熱し、 0.1 mm の透明シートを得た。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

(比較例 2)

$100 \mu\text{m}$ の E ガラス系ガラスクロス (ユニチカ グラスファイバー 製 (#2117 タイプ) 屈折率 1.560) を焼きだしして有機物を除去した後、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (エポキシシラン) で処理した。このクロスにトリグリシジルイソシアヌレート (日産化学工業製 TEPIC) 20 重量部、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂 (大日本インキ化学工業製 エピクロン EXA1514) 80 重量部、メチル水添無水ナジック酸 (新日本理化製 リカシッド HMA - 100) 75 重量部、テトラフェニルホスホニウムブロマイド (北興化学工業製 TPP - PB) 1 重量部を 100 で溶解混合した樹脂を含浸し、脱泡した。この樹脂を含浸したクロスに離型処理したガラス板に挟み込んで、オーブンを (100×2 時間) + (120×2 時間) + (150×2 時間) + (175

× 2 時間)加熱して、0.1 mmの透明シートを得た。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 2】

以上のようにして作製した光学シートについて、下記に示す評価方法により、各種特性を測定した。

a) 平均線膨張係数

セイコーインスツルメンツ(株)製TMA/SS120C型熱応力歪測定装置を用いて、窒素の存在下、1分間に5%の割合で温度を30℃から400℃まで上昇させて20分間保持し、30℃～150℃の時の値を測定して求めた。荷重を5gにし、引張モードで測定を行った。

測定は、独自に設計した石英引張チャック(材質:石英, 線膨張係数0.5 ppm)を用いた。一般に使われているインコネル製のチャックは、それ自体の線膨張が高いことやサンプルの支持形態に不具合があり、100 μmを超える厚いシートに適用すると線膨張係数が圧縮モードで測定した結果よりも大きめに出たり、測定ばらつきが大きくなる問題があった。したがって、石英引張チャックを独自に設計し、それを用いて線膨張係数を測定することにした。この引張チャックを用いることにより、圧縮モードで測定した場合とほぼ同様の値で測定できることを確認している。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 3】

b) 耐熱性(T_g)

セイコーインスツルメンツ(株)製DMS-210型粘弾性測定装置で測定し、1 Hzでのtan δの最大値をガラス転移温度(T_g)とした。

c) 光線透過率

分光光度計U3200(日立製作所製)で400 nm及び550 nmの光線透過率を測定した。

d) 屈折率、アッペ数

アタゴ社製アッペ屈折率計DR-M2を用いて、25℃で波長589 nmの屈折率を測定した。また、波長656 nm及び486 nmの屈折率を測定してアッペ数を求めた。

評価結果を表1～3に示す。