(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/110406 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 299/06 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)
C08F 290/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/055306

(22) 国際出願日: 2010 年 3 月 26 日(26.03.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-080032 2009 年 3 月 27 日(27.03.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社(**SHOWA DENKO K. K.**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 樋田　良二(**TOITA Ryoji**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号　昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 向林　美代(**MUKOBAYASHI Miyo**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号　昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大家　邦久, 外(**OHIE Kunihisa** et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目１４番６号　セルバ人形町６階　大家特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2010/110406 A1

(54) **Title**: TRANSPARENT COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称 : 透明複合材料

(57) **Abstract**: Provided is a transparent composite material having a low linear expansion coefficient and excellent transparency and flexibility. Also provided is a transparent composite sheet using said material. The transparent composite material is formed by curing a resin composite created by dispersing, into a resin component containing urethane (meth)acrylate, 10–40% by mass of a synthetic smectite having a numerical average particle diameter between 10 and 300 nm and an aspect ratio between 10 and 300, that has been organically modified by quaternary ammonium salt and/or quaternary phosphonium salt.

(57) 要約:　本発明は、４級アンモニウム塩及び／または４級ホスホニウム塩によって有機化処理された数平均粒子径が１０～３００ｎｍであり、アスペクト比が１０～３００である合成スメクタイトを、ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂成分中に、１０～４０質量%分散してなる樹脂組成物を硬化してなる線膨張係数が小さく、透明性及び柔軟性に優れた透明複合材料、及びその材料を用いた透明複合シートに関する。

明　細　書

発明の名称 ： 透明複合材料

技術分野

[0001] 本発明は透明複合材料に関する。さらに詳しく言えば、線膨張係数の小さい透明複合材料、その材料からなる透明複合シートとその製造方法、その材料を用いた表示装置及び太陽電池用基板に関する。

背景技術

[0002] 従来、液晶表示素子や有機ＥＬ表示素子用の表示素子基板、カラーフィルター基板、太陽電池用基板等としては、ガラスが広く用いられている。しかしながらガラス基板は割れやすく、曲げられない、比重が大きく軽量化に不向きなどの理由から、近年その代替としてプラスチック素材が検討されている。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエーテルスルホンからなる基板が提案されている（例えば、特開２００７－２６８７１１号公報；特許文献１）。

[0003] しかしながら、これら従来のガラス代替用プラスチック素材は、ガラスに比べ線膨張係数が大きく、これらの材料を用いてディスプレイ基板を製造すると、プラスチック基板とその上に設けた透明電極との線膨張係数の差から加熱／冷却時に反りや配線の断線等の問題が生じるため、線膨張係数の小さな透明プラスチック基板が求められている。

[0004] 一方、特表２００７－５１２５４７号公報（特許文献２）（WO2005/043203）には、層状粘土鉱物を含むウレタン（メタ）アクリレートからなる光学フィルムが開示されているが、この発明はグレア防止の改良を目的としたものである。さらに、特許文献２の実施例として記載されている層状粘土鉱物は天然の粘土鉱物であることから、樹脂自体の透明性を維持することができない。つまり、透明性を備え、かつ線膨張係数の低いウレタン（メタ）アクリレート樹脂についてのものではない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００７－２６８７１１号公報

特許文献2：特表２００７－５１２５４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、プラスチック材料でありながら、線膨張係数が小さく、透明性に優れ、さらに十分な柔軟性を満足することができる液晶表示装置用、有機ＥＬ表示用プラスチック基板、電子ペーパー用基板等のディスプレイ用基板または太陽電池用基板に好適に使用することができる透明複合材料を提供することにある。

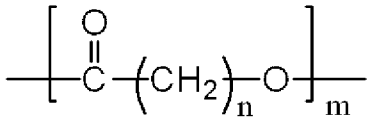
[0007] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、４級アンモニウム塩及び／または４級ホスホニウム塩にてカチオン交換された合成スメクタイトが分散している、ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物から構成される透明複合材料により上記課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は以下の透明複合材料、その材料からなる透明複合シートとその製造方法、その材料を用いた表示装置、及び太陽電池用基板に関する。

[0008] ［１］４級アンモニウム塩及び／または４級ホスホニウム塩によって有機化処理された数平均粒子径が１０～３００ｎｍであり、アスペクト比が１０～３００である合成スメクタイトを、ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂成分中に、１０～４０質量%分散してなる樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする透明複合材料。

［２］ 前記ウレタン（メタ）アクリレートが、ポリカーボネート構造を有するポリオールを用いて合成されるウレタン（メタ）アクリレートである前記［１］に記載の透明複合材料。

［３］ 前記ウレタン（メタ）アクリレートが、一般式（１）

[化1]



(1)

（式中、mは正の整数を表し、ｎは３～７の整数を表す。）

で示されるユニットを有するポリオール及び／または水酸基含有（メタ）アクリレートから合成されるウレタン（メタ）アクリレートである前記［１］または［２］に記載の透明複合材料。

［４］　前記ウレタン（メタ）アクリレートが、カプロラクトン変性ポリオールを用いて合成されるウレタン（メタ）アクリレートである前記［３］に記載の透明複合材料。

［５］　前記ウレタン（メタ）アクリレートが、カプロラクトン変性（メタ）アクリレートを用いて合成されるウレタン（メタ）アクリレートである前記［３］に記載の透明複合材料。

［６］　前記ウレタン（メタ）アクリレートが、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及びトリス（６－イソシアネートヘキシル）イソシアヌレートから選択される１種以上のポリイソシアネートを用いて合成される前記［１］～［５］のいずれかに記載の透明複合材料。

［７］　前記ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂成分中に、エチレン性不飽和基を有する反応性化合物を１～７０質量%含む請求項１～６のいずれかに記載の透明複合材料。

［８］　前記合成スメクタイトが、合成ヘクトライト、合成サポナイト、及び合成スティーブンサイトから選択される１種類以上である前記［１］に記載の透明複合材料。

［９］　前記合成スメクタイトの有機化処理に用いられる４級アンモニウム塩が、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルア

ンモニウム塩、及びＮ－ポリオキシエチレン－Ｎ－ラウリル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム塩から選択される１種以上である前記［１］または［８］に記載の透明複合材料。

［１０］　前記合成スメクタイトの表面に存在する水酸基の少なくとも一部が、表面改質剤によって処理されたものである前記［１］、［８］または［９］に記載の透明複合材料。

［１１］　前記表面改質剤が、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、グリシジル化合物、イソシアネート化合物、カルボン酸類、及びアルコール類から選択される１種以上である前記［１０］に記載の透明複合材料。

［１２］　５０～２５０℃での面方向の平均線膨張係数が３０ｐｐｍ／℃以下で、かつ１００μｍ厚当たりの全光線透過率が８５％以上である前記［１～１１のいずれかに記載の透明複合材料からなる透明複合シート。

［１３］　４級アンモニウム及び／または４級ホスホニウムによって有機化処理された合成スメクタイト、ウレタン（メタ）アクリレート、及び溶剤を含む樹脂組成物を、表面が平滑な平面上に塗布した後、溶剤を乾燥し、表面が平滑なシートまたはフィルムで挟み、電子線（ＥＢ）照射、紫外線（ＵＶ）照射または加熱により硬化させることを特徴とする５０～２５０℃での面方向の平均線膨張係数が３０ｐｐｍ／℃以下で、かつ１００μｍ厚当たりの全光線透過率が８５％以上である透明複合シートの製造方法。

［１４］　前記樹脂組成物が、さらにエチレン性不飽和基を有する反応性化合物を含む前記［１３］に記載の透明複合シートの製造方法。

［１５］　前記［１］～［１１］のいずれかに記載の透明複合材料を基材とした表示装置。

［１６］　前記表示装置が、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、または電子ペーパーである前記［１５］に記載の表示装置。

［１７］　前記［１］～［１１］のいずれかに記載の透明複合材料を基材とした太陽電池用基板。

発明の効果

[0009] 従来のディスプレイ用プラスチック基板では、基板とその上に設けた透明電極との線膨張係数の差が大きいため、加熱・冷却時の反りや配線の断線等の問題があった。本発明の透明複合材料を用いたディスプレイ用基板は線膨張係数が極めて小さいため、そのような問題を解消し、耐久性の高いディスプレイを提供することができ、工業的に極めて有用である。また、特定の樹脂組成をとる本発明の透明複合材料によれば、熱膨張係数が小さく、柔軟性に優れた透明シートを提供することができるため、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、電子ペーパー等のフレキシブルディスプレイ基板、太陽電池用基板等への使用も可能である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に本発明を詳しく説明する。

［透明複合材料］

従来、樹脂の透明性を維持したまま、機械特性及び熱特性を改善することができるフィラーとしては、ガラスクロスやナノシリカ等が知られている。しかし、ガラスクロスの場合には、樹脂とガラスクロスとの線膨張係数が大きく異なるために、加熱・冷却時のマイクロクラックにより白化し材料の透明性が失われる。また、ナノシリカを充填した場合には、少量の添加では透明性は維持できるものの、ディスプレイ用基板や太陽電池用基板の用途に要求される低線膨張係数を達成するためにはナノシリカを高充填する必要があり、この場合には透明性を維持することはできない。また、ベントナイト等の天然クレイを充填する場合には、機械物性、熱物性の向上を図ることが可能であるが、天然クレイ結晶内の酸化鉄やクオーツ等の不純物を完全に除去することは不可能であり、機械特性、熱特性、透明性を同時に向上させることは困難である。

[0011] 本発明の透明複合材料は、特定の性状を有する合成スメクタイトが分散しているウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物を硬化して得られるものであり、その５０～２５０℃での面方向の平均線膨張係数が３０ｐｐｍ

／℃以下であり、柔軟性に優れる。

[0012] 本発明において、透明複合材料の透明性は全光線透過率で評価する。本発明の透明複合材料は、１００μｍ厚当たりの全光線透過率が８５％以上、ヘーズ値が５％以下のものをいう。全光線透過率は９０％以上であることがより好ましい。また、透明複合材料のヘーズ値は３％以下であることがより好ましい。ヘーズ値が５％より大きいと透過光がゆがみ、鮮明さに欠ける。全光線透過率はＪＩＳ　Ｋ－７３６１－１、ヘーズ値はＪＩＳ　Ｋ－７１３６に準拠して測定された値である。

[0013] 本発明の透明複合材料の形状は限定されないが、フィルム、シート、平板等の形状の成形物が特に好適である。厚みが１０μｍ以上２００μｍ以下のものをフィルム、厚みが２００μｍより大きく５０００μｍ以下のものをシート、厚みが５０００μｍより大きいものを板と表現するが、本明細書では、フィルム、シート、板の厚みに拘らずシートと表現する。

[0014] ［樹脂組成物］

本発明で使用する樹脂組成物は、樹脂成分であるウレタン（メタ）アクリレートに、４級アンモニウム塩及び／または４級ホスホニウム塩によって有機化処理された数平均粒子径が１０～３００ｎｍであり、アスペクト比が１０～３００である合成スメクタイトを分散させた組成物である。この樹脂成分には後述する反応性化合物を含んでいてもよい。なお、一般的に、「樹脂」というと硬化する前のプレポリマー状態（オリゴマー、硬化剤、添加剤等を含む）を指す場合とその硬化物を示す場合があるが、本明細書中では硬化する前のプレポリマー状態のものを「樹脂組成物」とする。また、本明細書中、樹脂組成物の組成比は、硬化物における組成比であり、溶剤分を含まないものとする。

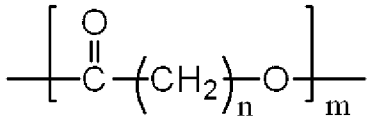
[0015] ［ウレタン（メタ）アクリレート］

本発明におけるウレタン（メタ）アクリレートとは、（Ａ）ポリオール、ポリイソシアネート化合物、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物および必要に応じて水酸基含有アリルエーテル化合物を反応させることによって得

られる樹脂、（Ｂ）ポリオール及び／またはポリヒドロキシ化合物と、エチレン性不飽和基を有するイソシアネート化合物を反応させることによって得られるエチレン性不飽和基を有する樹脂、（Ｃ）水酸基含有（メタ）アクリート化合物とポリイソシアネート化合物を反応させることによって得られる樹脂を指す。このウレタン（メタ）アクリレートは公知の方法にて製造することができる。

[0016] 本発明の透明複合材料から製造されるシートの透明性、低線膨張係数を発現させることができることから、ウレタン（メタ）アクリレートとしては、（１）ポリカーボネート構造を有するポリオールから合成されるウレタン（メタ）アクリレート、及び（２）以下の一般式（１）

[化2]



(1)

（式中、ｍは正の整数を表し、ｎは３～７の整数を表す。）

で示されるユニットを有するポリオール及び／または水酸基含有（メタ）アクリレートから合成されるウレタン（メタ）アクリレートが好ましい。

[0017] 一般に、透明性を維持したまま合成スメクタイトの添加によって低線膨張係数（３０ｐｐｍ／℃以下）を達成するためには熱硬化性樹脂に多量に（４０質量%超）添加する必要がある。しかし、合成スメクタイト添加量が多いために樹脂本来の透明性、機械的強度を発現することができず、脆くて割れやすい材料になってしまう。前記（１）および（２）のウレタン（メタ）アクリレートを使用した場合には、透明性、耐熱性の点からバランスが良く、特にプラスチックフィルムに求められる靭性・柔軟性を発揮することができる。さらに、合成スメクタイト添加量を４０質量%以下と低減しても低線膨張係数を達成することができる。

[0018] ポリカーボネート構造を有するポリオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－

ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，２－シクロヘキサンジオール、１，３－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水素添加ビスフェノールＡ、１，３－アダマンタンジオール、１，３，５－アダマンタントリオール等の脂肪族ポリオールから誘導されるポリカーボネートポリオール等が挙げられる。これらポリオールの中でも、透明性、靭性、耐熱性に優れた透明複合材料が得られることから１，４－シクロヘキサンジメタノールから合成されたポリカーボネートジオールが特に好ましい。また、靭性をさらに向上させることができることから分子量が８００以上のものが好ましい。これらポリオールは１種類のみを用いても良く、２種類以上を組み合わせて用いても良い。

[0019] 一般式（１）で示されるユニットを有するポリオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリシクロデカンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類の５～９員環（炭素数が４～８）のラクトン変性ポリオールが挙げられる。中でも、ｎ＝５であるカプロラクトン変性ポリオール（ポリカプロラクトンポリオール）が特に好ましい。

[0020] 一般式（１）で示されるユニットを有する水酸基含有（メタ）アクリレート化合物の例としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシルエチル）イソシアヌルサンノジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートなどの水酸基含有（メタ）アクリレート類の５～９員環（炭素数が４～８）のラクトン変性化合物が挙げられる。中でも、ｎ＝

５であるカプロラクトン変性（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0021] 一般式（１）で示されるユニットを有するポリオール、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物中の１分子当たりのユニット数ｍは特に限定されないが、ウレタン（メタ）アクリレートとしての機械特性を維持するためには、１分子当たり１～５ユニットが好ましく、特に１～３ユニットが好ましい。

[0022] ポリイソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、水添キシリレンジイソシアネート（Ｈ－ＸＤＩ）、水添ジフェニルメタンジイソシアネート（Ｈ－ＤＭＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）及びこれらのイソシアネートの３量体化合物が挙げられる。これらポリイソシアネート化合物の中で、透明性、靭性、耐熱性の点から、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、水添キシリレンジイソシアネート（Ｈ－ＸＤＩ）、水添ジフェニルメタンジイソシアネート（Ｈ－ＤＭＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、トリス（６－イソシアネートヘキシル）イソシアヌレートが特に好ましい。これらポリイソシアネート化合物は１種類のみを用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0023] 水酸基含有（メタ）アクリレート化合物の例としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシルエチル）イソシアヌルサンノジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これら水酸基含有（メタ）アクリレート化合物は、１種類のみを用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0024] 樹脂の原料として必要に応じて用いられる水酸基含有アリルエーテル化合物の例としては、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテル、

ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、ジプロピレングリコールモノアリルエーテル、トリプロピレングリコールモノアリルエーテル、１，３－ブチレングリコールモノアリルエーテル、ヘキシレングリコールモノアリルエーテル、オクチレングリコールモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、グリエリンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル等が挙げられる。これら水酸基含有アリルエーテル化合物は、１種類のみを用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0025] ［反応性化合物］

樹脂組成物の樹脂成分には、硬化速度のコントロール、粘度調整（作業性の改善）、架橋密度の向上、機能付加等の目的として反応性化合物を加えることもできる。これらの反応性化合物としては特に制限はなく、種々のものが使用できるが、ウレタン（メタ）アクリレートと反応させるためにはビニル基、アリル基等のラジカル重合性の炭素－炭素二重結合（エチレン性不飽和基）を有する化合物が好ましい。このような化合物としては、１分子中に１個のエチレン性不飽和基を有する単官能モノマー、１分子中に２個以上のエチレン性不飽和基を有する多官能モノマー、およびこれらのオリゴマーが挙げられる。これら反応性化合物の好ましい具体例を以下に示す。

[0026] 単官能モノマーの例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、４－ｔ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシメチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、２－ヒド

ロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の脂肪族（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、１－ナフチル（メタ）アクリレート、フルオロフェニル（メタ）アクリレート、クロロフェニル（メタ）アクリレート、シアノフェニル（メタ）アクリレート、メトキシフェニル（メタ）アクリレート及びビフェニル（メタ）アクリレート等の芳香族（メタ）アクリレート、フルオロメチル（メタ）アクリレート、クロロメチル（メタ）アクリレート等のハロアルキル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート、アルキルアミノ（メタ）アクリレート、シアノアクリル酸エステル等の（メタ）アクリレート化合物、アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニル－ε－カプロラクタム、Ｎ－ビニルピロリドン、１－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルカルバゾール、Ｎ－ビニルモルホリン、Ｎ－ビニルピリジン、アクリロイルモルホリン等の含窒素モノマー、スチレン、α－メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、４－ヒドロキシスチレン及びビニルトルエン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられる。

[0027] 多官能モノマーとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，５－ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１

０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン及び２，２－ビス（４－（ω－（メタ）アクリロイロキシポリエトキシ）フェニル）プロパン、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の三官能の架橋性モノマー、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加物のテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の四官能以上の多官能アクリレート、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジメタリル、テレフタル酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル、２，６－ナフタレンジカルボン酸ジアリル、１，５－ナフタレンジカルボン酸ジアリル、１，４－キシレンジカルボン酸アリル及び４，４’－ジフェニルジカルボン酸ジアリル等の芳香族カルボン酸ジアリル類、シクロヘキサンジカルボン酸ジアリル、トリ（メタ）アリルイソシアヌレート、トリ（メタ）アリルシアヌレート、ジアリルクロレンデート等のアリル化合物が挙げられる。

[0028] 反応性オリゴマーの例としては、前記ウレタン（メタ）アクリレート以外のウレタン（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、アクリル（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステル、アリルエステル樹脂等のオリゴマーなどが挙げられる。

[0029] 上記の反応性化合物は、１種単独、または２種以上混合または組み合わせて用いることができる。これらの反応性化合物を使用する場合、樹脂組成物中の合成スメクタイトの含有量が１０～４０質量%を満たす範囲で前記ウレタン（メタ）アクリレートの一部が反応性化合物に置換される。すなわち、

ウレタン（メタ）アクリレートをその７０質量%以下の範囲で反応性化合物に置換することができる。好ましい使用量は、ウレタン（メタ）アクリレート３０～９９質量%、反応性化合物１～７０質量%（ウレタン（メタ）アクリレートとエチレン性不飽和基を有する反応性化合物の総量を１００質量%とする）であり、より好ましくはウレタン（メタ）アクリレート５０～９５質量%、反応性化合物５～５０質量%、さらに好ましくはウレタン（メタ）アクリレート７０～９０質量%、反応性化合物１０～３０質量%である。反応性化合物の使用量が７０質量%を超えるとウレタン（メタ）アクリレート樹脂の優れた透明性が発現されなかったり、ウレタン（メタ）アクリレート由来の機械的強度が低下する場合があり好ましくない。

[0030] ［合成スメクタイト］

本発明に用いられる合成スメクタイトは、数平均粒子径が１０～３００ｎｍであり、アスペクト比が１０～３００である合成スメクタイトであれば特に限定されない。

[0031] 本発明の透明複合材料をディスプレイ用基板等に使用する場合、平均粒子径は可視光の波長より十分小さいものである必要がある。なお、ここでいう可視光とは、波長が３８０～７４０ｎｍの範囲の光をいう。従って、合成スメクタイトの数平均粒子径は１０～３００ｎｍの範囲が好ましく、３０～２００ｎｍの範囲がさらに好ましい。数平均粒子径が１０ｎｍ未満の場合は透明シートの面方向の線膨張係数が十分小さくならない傾向があり、３００ｎｍを超える場合は可視光波長と重なる粒径のものも含まれるため、透明性の点で好ましくない。なお、ここでいう合成スメクタイトの数平均粒子径とは、溶媒中に分散させながら動的光散乱法により求めた数平均粒子径を指す。動的光散乱法による数平均粒子径は、例えば「粒子径計測技術」（粉体工学会編，１９９４年）の第１６９～１７９頁を参照することで求めることができ、具体的な測定装置としては、動的光散乱式粒子径分布測定装置（例えば、（株）堀場製作所製，ＬＢ－５５０型）を挙げることができる。前記の動的光散乱法により求めた合成スメクタイトの数平均粒子径は、本発明におけ

る樹脂中に分散された後の合成スメクタイトの数平均粒子径とは実質的に同じと考えることができる。

[0032] 合成スメクタイトのアスペクト比（Ｚ）は、Ｚ＝Ｌ／ａなる関係で示される。Ｌは、溶媒中、動的光散乱法により求めた前記の数平均粒子径であり、ａは、合成スメクタイトの単位厚みである。単位厚みａは、粉末Ｘ線回折法によって平板状無機物質の回折ピークを測定して算出することができる値である。本発明の合成スメクタイトは、アスペクト比が１０～３００の範囲であり、３０～１００の範囲がさらに好ましい。透明シートの面方向に配向しやすいという観点から、アスペクト比は１０以上であることが好ましく、アスペクト比が１０未満の合成スメクタイトの場合は、線膨張係数が所定の範囲（好ましくは３０ｐｐｍ／℃以下）とならないおそれがある。一方、アスペクト比が３００を超える合成スメクタイトを使用すると、透明シートの全光線透過率が低下するおそれがある。

[0033] このような合成スメクタイトは、公知の方法（例えば、白水晴雄著「粘土鉱物学－粘土科学の基礎」朝倉書店、１９８８年、第９８～１００頁）を使用して合成しても良いし、市販の合成スメクタイトを使用しても良い。市販されている合成スメクタイトの例としては、コープケミカル社製合成スメクタイトＳＷＮ（合成ヘクトライト）、ＲＯＣＫＷＯＯＤ社製合成珪酸塩ＬＡＰＯＮＩＴＥ（合成ヘクトライト）、クニミネ工業社製合成無機高分子スメクトンＳＡ（合成サポナイト）、水澤工業社製合成ケイ酸マグネシウム塩イオナイト（合成スティーブンサイト）を挙げることができる。これらの中でより好ましいものは、透明性、カチオン交換容量、サイズ、分散性等の点からコープケミカル社製合成スメクタイトＳＷＮである。

[0034] 合成スメクタイトを樹脂中に均一に分散させるため、４級アンモニウム塩及び／または４級ホスホニウム塩によって有機化処理する。有機化処理方法としては、合成スメクタイトの薄片状結晶層間に存在するナトリウムやカルシウム等の交換性金属カチオンを、カチオン性界面活性剤などのようなカチオン性を有する種々の物質と交換し、合成スメクタイトの結晶層間に挿入（

インターカレート）することが挙げられる。前記有機化処理方法は、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法とも言われ、この方法は、本発明の透明複合材料の樹脂成分が低極性の場合に有効であり、合成スメクタイトと低極性樹脂との親和性を高め、合成スメクタイトを低極性樹脂中に均一に微分散させることができる。

[0035] この場合の合成スメクタイトのカチオン交換容量は特に限定されないが、好ましくは５０～１２００ミリ当量／１００ｇである。カチオン交換容量が５０ミリ当量／１００ｇ未満の場合には、カチオン交換により合成スメクタイトの結晶層間にインターカレートされるカチオン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が充分に非極性化（疎水化）されない場合がある。カチオン交換容量が１２００ミリ当量／１００ｇより大きい場合には、合成スメクタイトの結晶層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離し難くなることがある。

[0036] ここで用いられるカチオン性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、４級アンモニウム塩、４級ホスホニウム塩等が挙げられる。中でも、合成スメクタイトの結晶層間を充分に疎水化できることから、炭素数６以上のアルキルアンモニウムイオン塩、芳香族４級アンモニウムイオン塩または複素環４級アンモニウムイオン塩が好適に用いられる。

[0037] 前記４級アンモニウム塩としては特に限定されず、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩；ベンジルメチル｛２－［２－（ｐ－１，１，３，３－テトラメチルブチルフェノオキシ）エトキシ］エチル｝アンモニウムクロライド等の芳香環を有する４級アンモニウム塩；トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の４級アンモニウム塩；アルキルピリジニウム塩、イミダゾリウム塩等の複

素環を有する４級アンモニウム塩；ポリエチレングリコール鎖を２つ有するジアルキル４級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を２つ有するジアルキル４級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を１つ有するトリアルキル４級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を１つ有するトリアルキル４級アンモニウム塩等が挙げられる。中でも、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、Ｎ－ポリオキシエチレン－Ｎ－ラウリル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム塩等が好適である。これらの４級アンモニウム塩は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0038] 前記４級ホスホニウム塩としては特に限定されず、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリメチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、トリオクチルメチルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの４級ホスホニウム塩は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0039] 脂肪族系のウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物には脂肪族系の４級アンモニウム塩及び／または４級ホスホニウム塩を用いるのが好ましく、特にトリアルキルメチルアンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を１つ有するトリアルキル４級アンモニウム塩がより好ましい。

[0040] また、本発明に用いられる合成スメクタイトは層間のみではなく、表面に存在する水酸基の少なくとも一部を表面改質剤にて処理を行っても構わない。合成スメクタイトの表面には、水酸基等の官能基があるため、水酸基に対して反応性を有する官能基を有する化合物で表面処理することができる。上記水酸基と化学結合し得る官能基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、シラン化合物（シランカップリング剤）、チタネート化合物（チタネートカップリング剤）、グリシジル化合物、イソシアネート化合物、カル

ボン酸類、アルコール類等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0041] 前記化合物の中ではシラン化合物が好ましく使用することができる。シラン化合物の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルジメチルメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ－アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0042] 透明複合材料中の有機化処理された合成スメクタイトの含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂成分と合成スメクタイトの総量に対して、１０～４０質量%の範囲が好ましく、１５～３０質量%の範囲がより好ましい。有機化処理された合成スメクタイトの含有量が１０質量%未満の場合は、透明複合材料の５０～２５０℃までの平均線膨張係数が大きくなり、３０ｐｐｍ／℃より大きくなる。また、有機化処理された合成スメクタイトの含有量が４０質量%を超えると、合成スメクタイトを樹脂中に均一に分散させることが困難となり、また、透明複合材料の機械強度が低下し脆くて割れやすくなる。

[0043] ［硬化剤］

本発明のウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物は、電子線（ＥＢ）照射、紫外線（ＵＶ）照射または加熱により硬化させることができる。ＵＶ照射または加熱により硬化させる場合には、硬化剤を使用してもよい。

使用できる硬化剤としては特に制限はなく、一般に重合性樹脂の硬化剤として用いられているものを用いることができる。中でも、（メタ）アクリロイロキシ基の重合開始の点からラジカル重合開始剤を添加することが望ましい。ラジカル重合開始剤としては、光重合開始剤、有機過酸化物、アゾ系開始剤等が挙げられる。本発明のウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物をＵＶ照射硬化させる点からは光重合開始剤が特に好ましい。

[0044] 光重合開始剤としては、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルホリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－オン、２－ヒドロキシ－１－｛４－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオニル）ベンジル］フェニル｝－２－メチルプロパン－１－オン、オキシフェニルアセチックアシッド２－［２－オキソ－２－フェニルアセトキシエトキシ］エチルエステル、オキシフェニルアセチックアシッド２－［２－ヒドロキシエトキシ］エチルエステル、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、２－ジメチルアミノ－２－（４－メチルベンジル）－１－（４－モルホリン－４－イルフェニル）ブタン－１－オン、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、１，２－オクタンジオン，１－［４－（フェニルチオ）フェニル－，２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）］、エタノン，１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－，１－（Ｏ－アセチルオキシム）、ヨードニウム，（４－メチルフェニル）［４－（２－メチルプロピル）フェニル］ヘキサフルオロホスフェート（１－）、エチル－４－ジメチルアミノベンゾエート、２－エチルヘキシル－４－ジメチルアミノベンゾエート、及び２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0045] 有機過酸化物としては、ジアルキルパーオキサイド、アシルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシエステル等の公知のものが使用可能であり、その具体例としては、ジイソブチリルパーオキサイド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジーｎープロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジーｓｅｃーブチルパーオキシジカーボネート、１，１，３，３ーテトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジ（４ーｔーブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ（２ーエチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ｔーヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔーブチルパーオキシネオデカノエート、ｔーブチルパーオキシネオヘプタノエート、ｔーヘキシルパーオキシピバレート、ｔーブチルパーオキシピバレート、ジ（３，５，５ートリメチルヘキサノイル）パーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、１，１，３，３ーテトラメチルブチルパーオキシー２ーエチルヘキサノエート、ジサッシニックアシッドパーオキサイド、２，５ージメチルー２，５ージ（２ーエチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、ｔーヘキシルパーオキシー２ーエチルヘキサノエート、ジ（４ーメチルベンゾイル）パーオキサイド、ｔーブチルパーオキシー２ーエチルヘキサノエート、ジ（３ーメチルベンゾイル）パーオキサイド、ベンゾイル（３ーメチルベンゾイル）パーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、１，１ージ（ｔーブチルパーオキシ）ー２ーメチルシクロヘキサン、１，１ージ（ｔーヘキシルパーオキシ）ー３，３，５ートリメチルシクロヘキサン、１，１ージ（ｔーブチルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２ービス［４，４ージ（ｔーブチルパーオキシ）シクロヘキシル］プロパン、ｔーヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔーブチルパーオキシマレイックアシッド、ｔーブチルパーオキシー３，５，５ートリメチルヘキサノエート、ｔーブチルパーオキシラウレート、ｔーブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔーブチルパーオキシー２ーエチルヘキシルモノカーボネート、ｔーヘキシルパーオキシベンゾエート、２，５ージメチルー２，５ージ（ベンゾイルパーオキシ）

ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、２，２－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｎ－ブチル－４，４－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、ジ（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ（ｔ－ヘキシル）パーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｐ－メンタンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキシド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

[0046] アゾ系開始剤としては、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル、ジメチル－２，２’－アゾビス（２－メトキシプロピオネート）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’ －アゾビス［Ｎ－（２－プロペニル）－２－メチルプロピオンアミド］、１－［（１－シアノ－１－メチルエチル）アゾ］ホルムアミド、２，２’－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミド）、２，２’－アゾビス（Ｎ－シクロヘキシル－２－メチルプロピオンアミド）等が挙げられる。

[0047] これらのラジカル重合開始剤は１種類のみを用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。これらの硬化剤の配合量には特に制限はないが、ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物１００質量部に対し、０．１～１０質量部配合することが好ましく、０．５～５質量部配合することがより好ましい。硬化剤の配合量が０．１質量部より少ないと十分な硬化速度を得ることが困難であり、また配合量が１０質量部を超えると、最終的な硬化物が脆くなり、機械的強度が低下する場合がある。

[0048] ［添加剤］

本発明の透明複合材料用ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物には、硬度、強度、成形性、耐久性、耐水性を改良する目的で、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤などの添加剤を必要に応じて添加することができる。

[0049] 酸化防止剤としては、特に制限はなく、一般に用いられているものを用いることができる。中でもフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが好ましく、フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。フェノール系酸化防止剤としては、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、４，４－ブチリデンビス－（６－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、２，２’－メチレンビス－（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス－（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、ｎ－オクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、テトラキス［メチレン－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、トリエチレングリコールビス［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオネート］、トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、４，４－チオビス（６－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、３，９－ビス［２－［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニロキシ］－１，１’－ジメチルエチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン，チオジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、Ｎ，Ｎ’－ヘキサン－１，６－ジイルビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド］等が挙げられる。アミン系酸化防止剤としては、アルキルジフェニルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｓｅｃ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－１，３－ジメチルブチル－ｐ－フェニレンジアミン、ジアルキルヒドロキシルアミン等が挙げられる。イオウ系酸化防止剤としては、ジラ

ウリルー３，３’ーチオジプロピオネート、ジトリデシルー３，３’ーチオジプロピオネート、ジミリスチルー３，３’ーチオジプロピオネート、ジステアリルー３，３’ーチオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス（３ーラウリルチオプロピオネート）等が挙げられる。リン系酸化防止剤としては、トリス［２ー［［２，４，８，１０ーテトラーｔーブチルベンゾ［ｄ，ｆ］［１，３，２］ジオキサホスフェフィンー６ーイル］オキシ］エチル］アミン、ビス［２，４ービス（１，１ージメチルエチル）ー６ーメチルフェニル］エチルエステル亜リン酸、テトラキス（２，４ージーｔーブチルフェニル）［１，１ービフェニル］ー４，４’ージイルビスフォナイト等が挙げられる。これら酸化防止剤は１種でもよく、２種以上を組み合わせて用いても良い。

[0050] 滑剤としては、特に制限はなく、一般に用いられているものを用いることができる。中でも、金属石鹸系滑剤、脂肪酸エステル系滑剤、脂肪族炭化水素系滑剤などが好ましく、金属石鹸系滑剤が特に好ましい。金属石鹸系滑剤としては、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム及びステアリン酸アルミニウム等が挙げられる。これらは複合体として用いても良い。

[0051] 紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、一般に用いられているものを用いることができる。中でも、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤が好ましく、特に、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましい。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、２ー（２’ーヒドロキシー５’ーメチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２ー（２’ーヒドロキシー５’ーブチルフェニル）ベンゾトリアゾール及び２ー（２ーヒドロキシー３’ーｔｅｒｔーブチルフェニル）ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

[0052] これらの添加剤は上述した具体例に制限されるものではなく、本発明の目的、または効果を阻害しない範囲で、消泡剤、レベリング剤、離型剤、撥水剤、難燃剤、低収縮剤、架橋助剤等を添加することができる。

[0053] ［溶剤］

本発明において合成スメクタイトを効率的に層剥離させ、ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物中に分散させるために溶剤を使用することが好ましい。溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、ｎ－プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１、４－ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、（イソ）プロパノール、ブチルアルコール等のアルコール類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、ピリジン、アセトニトリル等の含窒素系溶剤等が挙げられる。操作性の観点から、水、メタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン、Ｎ－メチルピロリドンが好ましい。

[0054] 溶剤の合成スメクタイトに対する比率は、溶剤の種類によるが、合成スメクタイト１００質量部に対して１００～１０，０００質量部であり、より好ましくは２００～５，０００質量部である。溶剤の比率が１００質量部よりも少ないと混合物の組成液粘度が高くなり均一に混合することが困難になる。

[0055] ［透明シートの製造方法］

本発明の透明シートは、４級アンモニウム及び／または４級ホスホニウムによって有機化処理された合成スメクタイト、ウレタン（メタ）アクリレート、所望により使用するエチレン性不飽和基を有する反応性化合物、及び溶剤の混合物を基材上に塗布し、電子線（ＥＢ）照射、紫外線（ＵＶ）照射または加熱により硬化させ、得られた透明シートを剥離して製造することができる。

[0056] ウレタン（メタ）アクリレート及び所望により使用するエチレン性不飽和基を有する反応性化合物（以下、「樹脂成分」という。）、合成スメクタイ

ト、及び溶剤の混合は、例えば、（１）樹脂成分を溶剤に溶解させた後に、合成スメクタイトを溶剤に分散させた分散液を混合する方法、（２）合成スメクタイトを溶剤に分散させた分散液に樹脂成分を直接添加して溶解させる方法、（３）樹脂成分を溶剤に溶解させた後に合成スメクタイトを加えて分散させる方法、または（４）樹脂成分と合成スメクタイトを加熱混練して得られた混合物を溶媒に溶解させ分散させる方法により製造することができる。この中でも、合成スメクタイトの分散性の観点から、樹脂成分を溶剤に溶解させた後に、合成スメクタイトを溶剤に分散させた分散液を混合する方法が特に好ましい。分散方法は特に限定されないが、加熱処理、ミックスローター、マグネティックスターラー、ホモジナイザー、ヘンシェルミキサー、ビーズミル、超高圧微粒化装置、超音波照射等の公知の方法にて分散させることが可能である。

[0057] 次に、合成スメクタイト、ウレタン（メタ）アクリレート、所望により使用するエチレン性不飽和基を有する反応性化合物、及び溶剤を含む混合物の分散液を減圧することにより脱気及び／または濃縮し、分散液の粘度を塗工に最適な粘度に調整する。分散液粘度は特に限定されないが、成形する方法に適した粘度であることが好ましい。例えば、ロールコーティング法およびドクターナイフ法の場合は２５℃における粘度が０．０１～１，０００Ｐａ・ｓの範囲であることが好ましい。粘度が０．０１Ｐａ・ｓより低い、または１，０００Ｐａ・ｓより高いと作業性が悪くなり好ましくない。常温での粘度が高い場合は分散液の温度を上げて作業性を改善することができる。また、減圧時間が短い場合には、分散液中の気体が十分に除去することができず、塗布／乾燥／硬化時に気泡が発生し平滑な透明シートを作製することが困難となる。

[0058] 塗布は、分散液を減圧することにより脱気及び／または濃縮し、粘度調整したものを塗布液として用い、ガラス、金属、プラスチックフィルム等の平滑な基材上にダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、２本ロールビートコート法、ボトムフィード３本リバースコート法

等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法等の通常工業的に用いられている方法により行うことができる。中でも、合成スメクタイトを面方向に配向させるように基材と平行方向に働く力（シェア）をかける方法であるロールコーティング法及びドクターナイフ法が好ましい。ここで、「面方向に配向」とは、合成スメクタイトの各層の大多数が基材表面に対して平行になるように配向していることを指す。合成スメクタイトが面方向に配向している場合には、透明シートの面方向の線膨張係数を効果的に低減させることができる。また、合成スメクタイトの各層が面方向に配向することにより、合成スメクタイト含有量が多い場合でも全光線透過率が高くなる。

[0059] 揮発させることが可能な溶剤を合成スメクタイトの分散および粘度調整に使用した場合には、合成スメクタイトをさらに面方向に配向させることが可能である。すなわち、合成スメクタイト、ウレタンアクリレート樹脂組成物及び溶剤の混合物を基材上に塗布した後、溶剤だけを蒸発させれば塗工液の厚み方向にのみ収縮することになるので、結果的に樹脂の合成スメクタイトはさらに面方向に配向させることができる。反応性モノマーを使用する場合には、比較的揮発性の低い反応性モノマーを用い、揮発性の高い溶剤を併用し適切な条件（温度、圧力、時間等）で乾燥させることが好ましい。溶剤を揮発させることにより合成スメクタイトを面方向に配向させる方法は、上記ロールコーティング法またはドクターナイフ法と併用することは可能であるが、シェアをかけずに塗布する方法単独で実施することもできる。

[0060] 溶剤を揮発させる温度は、０～２００℃が好ましい。０℃未満の場合には、揮発速度が著しく遅いため好ましくない。２００℃より高い場合には、溶剤の急激な揮発や沸騰による発泡または樹脂のゲル化が発生し表面平滑性が低下しヘーズ値が上昇する可能性があり好ましくない。より好ましくは１０～１００℃である。溶剤を揮発させる圧力は、１０Ｐａ～１ＭＰａが好ましい。１Ｐａ未満の場合には、突沸が発生する恐れがあり表面平滑性が低下し

ヘーズ値が上昇する可能性があり好ましくない。より好ましくは１０～２００Ｐａである。溶剤を揮発させる時間は１～１２０分が好ましい。１分未満の場合には、溶剤を十分に揮発させることができず硬化の際に気泡が発生する。１２０分より長い場合には、生産性が悪くなるため好ましくない。溶剤を揮発させる場合には、空気、窒素、アルゴン、二酸化炭素等の気体を使用してもよい。また、これらの気体は溶剤の揮発成分を含んでいてもよい。溶剤を揮発させる際の気体の流速は、０．０１～２００ｍ／ｓが好ましい。０．０１ｍ／ｓより遅い場合には、溶剤の揮発分が滞留してしまうため好ましくない。２００ｍ／ｓより速い場合には、塗布液が不均一となるため好ましくない。より好ましくは、０．１～５０ｍ／ｓである。

[0061] 最後に、ガラス、金属、プラスチックフィルム等の平滑な基材にて挟み、ＥＢ照射、ＵＶ照射または加熱により硬化させた後、基材から離型することによって透明シートを得ることができる。また、ガラス、金属、プラスチックフィルム等の平滑な基材にて挟まない場合には、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン、二酸化炭素等）雰囲気下、ＥＢ照射、ＵＶ照射または加熱により硬化させた後に基材から離型することによって透明シートを得ることができる。例えば、合成スメクタイトが分散され、かつ、溶剤を含む硬化前のウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物を、表面が平滑な平面上、例えば、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに上記方法にて塗布した後、溶剤を揮発させ、表面が平滑な二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムで挟み、ＥＢ照射、ＵＶ照射または加熱により硬化させる方法が挙げられる。

[0062] ＥＢ照射によりウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物を硬化させる場合には、重合開始剤は必要ない。ただし、アフターキュア操作によって硬化を完全にする場合には、熱重合開始剤を併用してもよい。ＥＢ照射の時の電子線の加速電圧は３０～５００ｋＶ、好ましくは５０～３００ｋＶである。また、電子線照射量は、１～３００ｋＧｙ、好ましくは５～２００ｋＧｙである。電子線加速電圧が３０ｋＶ未満の場合には、組成物の厚さが厚

い場合に電子線の透過不足が生じる恐れがあり、５００ｋＶよりも大きい場合には、経済性が悪くなる。また、電子線照射量は３００ｋＧｙを超えると基材を損傷する恐れがあるため好ましくない。

[0063] ＵＶ照射によりウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物を硬化させる場合には、硬化温度は０～１５０℃、好ましくは１０～１３０℃である。また、ＵＶ照射時間は、０．０１～１０時間、好ましくは０．０５～１時間、さらに好ましくは０．１～０．５時間かけて硬化するのが良い。ＵＶ積算光量は１０～５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。１０ｍＪ／ｃｍ^{2}未満であると硬化が不十分になり好ましくない。５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}より大きい場合には生産性が悪くなる。

[0064] 加熱によりウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物を硬化させる場合には、硬化温度は３０～１６０℃、好ましくは４０～１３０℃である。また、硬化時の収縮や歪みの抑制を考慮すると、昇温しながらゆっくりと硬化する方法が好ましく、０．５～１００時間、好ましくは、３～５０時間である。

[0065] ＥＢ照射、ＵＶ照射または加熱による硬化後、ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂硬化物の硬化が不十分な場合には、アフターキュアによって硬化を完全に進行させることができる。アフターキュアを行う場合には、透明シートをガラス、金属、プラスチックフィルム等の平滑な基材から剥離しても構わないし、剥離しなくてもよい。アフターキュアの温度は５０～３００℃、好ましくは８０～２５０℃である。アフターキュアの時間は０．１～１０時間、好ましくは０．５～５時間である。アフターキュアの圧力は１．０×１０$^{-7}$Ｐａ～１ＭＰａ、好ましくは１．０×１０$^{-6}$Ｐａ～０．５ＭＰａである。アフターキュアの雰囲気は空気、窒素、アルゴン、二酸化炭素等の雰囲気下で行うことが可能であるが、着色低減の点からは窒素雰囲気下が好ましい。

[0066] ２層以上からなる透明シートを製造する場合には、最初に１層を基材上に塗布（及び乾燥）後、その上に他の層を塗布（及び乾燥）を繰り返し、ＥＢ

照射、ＵＶ照射または加熱による硬化後、基材から剥離する方法、または、２枚以上のシートを製造し、その２枚以上のシートをラミネートする方法により製造することができる。なお、２枚以上のフィルムをラミネートする場合は、２枚の界面はコロナ処理やアンカーコート等の処理を施してもよい。

実施例

[0067] 以下、実施例および比較例を挙げ本発明を説明するが、本発明はこれらの記載により何らかの限定を受けるものではない。

[0068] ［線膨張係数、ガラス転移温度（Ｔｇ）の測定］

線膨張係数は、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製ＴＭＡ／ＳＳ６１００を使用し、引張モードで測定を行った。フィルム状試験片は、厚さ１００μｍ×３ｍｍ×１２ｍｍ（チャック間距離１０ｍｍ）、張力：０．００１ｋｇｆとし、窒素を１００ｍＬ／ｍｉｎの雰囲気下で昇温速度５℃／ｍｉｎで２５０℃まで温度を上げた後、昇温手段（加熱ヒータ）を切り、１００ｍＬ／ｍｉｎでの窒素フローを継続した状態で５０℃以下まで冷却し、再度、昇温速度５℃／ｍｉｎで５０～２５０℃までの間で、試験片の伸長率を測定した。５０℃と２５０℃との伸長率差と温度差（２００℃）とから５０～２５０℃の間の面方向の平均線膨張係数を計算した。また、伸長率の不連続点の温度をガラス転移温度（Ｔｇ）とした。

[0069] ［全光線透過率］

全光線透過率は、東京電色社製全自動ヘーズメーターＴＣ－Ｈ３ＤＰＫを使用し、ＪＩＳ　Ｋ－７３６１－１に準拠して測定した。

[0070] ［ヘーズ］

ヘーズ値は、東京電色社製全自動ヘーズメーターＴＣ－Ｈ３ＤＰＫを使用し、ＪＩＳ　Ｋ－７１３６に準拠して測定した。

[0071] ［有機変性合成スメクタイト］

以下の２種類の有機変性合成スメクタイトを評価に使用した。

クレイ（１）：

トリオクチルメチルアンモニウム塩でカチオン交換処理された有機変性合

成スメクタイト（コープケミカル社製合成スメクタイトＳＴＮ：数平均粒子径５０ｎｍ、アスペクト比５０、無機成分７１％）。

クレイ（２）：

ヘクトライトの組成を有し、底面間隔が空気中で１２．５Å、陽イオン交換容量が９０ミリ等量／１００ｇである合成スメクタイト２０ｇを、水１０００ｍｌに分散させ、これにトリオクチルメチルアンモニウムクロライド９ｇを添加し、撹拌しながら室温で２時間反応させた。次いで、生成物をろ過し、水にて洗浄を行い、副成塩類を除去した。その後、乾燥、粉砕し有機変性スメクタイト（数平均粒子径５０ｎｍ、アスペクト比５０、無機成分７６％）を得た。

[0072] ［樹脂］

以下の５種類のオリゴマーを樹脂成分として評価に使用した。

オリゴマー（１）：ウレタンアクリレート樹脂

撹拌機、還流冷却管、空気導入管および温度計のついた容量５Ｌの四つ口フラスコに、エタナコールＵＣ－１００（宇部興産社製シクロヘキサンジメタノール型ポリカーボネートジオール：平均分子量１０００）を１モル、イソホロンジイソシアネートを２モル、トルエン６７部（質量部，以下同じ）（エタナコールＵＣ－１００、イソホロンジイソシアネート、２－ヒドロキシエチルアクリレートの総和に対し）、ジブチル錫ジラウレート０．０１部を仕込み、８０℃で４時間撹拌した。その後、２－ヒドロキシエチルアクリレート２モルを２時間かけて滴下し、滴下終了後５時間撹拌を行った。以下、これにより得られた反応物（トルエン溶液）をオリゴマー（１）とする。

[0073] オリゴマー（２）：アリルエステル樹脂

蒸留装置のついた容量２リットルの三つ口フラスコに、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸ジアリル１６２５ｇ、プロピレングリコール３２７ｇ、ジブチル錫オキサイド０．８１３ｇを仕込み、窒素気流下、１８０℃で生成してくるアルコールを留去しながら加熱した。留去したアルコールが約３５０ｇになったところで反応系内を徐々に（約４時間かけて）、６．６ｋＰａ

まで減圧し、アリルアルコールの留出速度を速めた。留出液が殆ど出なくなったところで、反応系内を０．５ｋＰａに減圧し、さらに１時間反応させた後、反応物を室温へと冷却した。以下、これにより得られた反応物をオリゴマー（２）とする。

[0074] オリゴマー（３）：ダイセル・サイテック社製ウレタンアクリレートＥＢ８４６５

（分子量：１４００，官能基（１分子のオリゴマーが有するアクリロイル基（二重結合））数：３，前記一般式（１）におけるｎ＝４，ｍ＝２）

[0075] オリゴマー（４）：ダイセル・サイテック社製ウレタンアクリレートＥＢ８４０５

（分子量：２７００，官能基（１分子のオリゴマーが有するアクリロイル基（二重結合））数：４，前記一般式（１）におけるｎ＝４，ｍ＝２）

[0076] オリゴマー（５）：エポキシアクリレート樹脂

温度調節器、撹拌装置、ジムロート冷却管、空気導入管を付した四つ口フラスコに、東都化成社製水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂　ＳＴ－４０００Ｄ（商品名、エポキシ当量：７２５）２７６．３部（質量部，以下同じ）、トルエン２０２．５部、重合禁止剤として４－メトキシフェノール（ＭＥＨＱ：ハイドロキノンモノメチルエーテル）を０．１９部仕込み、乾燥空気を吹き込み（２０ｍｌ／ｍｉｎ）ながら８０℃に昇温し均一になるまで撹拌した。均一になったところでクラレ社製アクリル酸２７．５部、触媒として塩化ベンジルトリフェニルホスホニウム（北興化学工業社製、商品名ＴＰＰ－ＺＣ）を１．２４部加え１１０℃で温度調整しながら７時間反応させ、酸価が７．８ｍｇＫＯＨ／ｇのところで終了し、オリゴマー（５）（トルエン溶液）を得た。

[0077] 実施例１：

１００ｍｌサンプル瓶にトルエン２７ｇを入れ、そこにクレイ（１）３．０ｇをスターラーで撹拌しつつ少量ずつ加えた。さらにサンプル瓶にふたをし、ミックスローターにて室温下、１日間撹拌し、スメクタイト分散液を得

た。このスメクタイト分散液にオリゴマー（１）のトルエン溶液（樹脂量換算７．０ｇ）を加え、さらにＵＶ硬化剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製ＩＲＧＡＣＵＲＥ６５１）を０．４ｇ加え十分撹拌し組成物（１）とした。組成物（１）をエバポレーターに取り付け、室温下２０ｋＰａにて１０分間撹拌し、粘度調整および組成物中のガス成分を除去した。

この組成物（１）をバーコーターにてＰＥＴフィルム（厚さ５０μｍ）上に乾燥後の厚みが１００μｍの厚みになるように塗布した。８０℃の熱風乾燥機で３０分間乾燥させ、溶剤のトルエンを揮発させた後、さらに上からＰＥＴフィルム（厚さ５０μｍ）でカバーした。ＵＶ照射量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化させた後、両面のＰＥＴフィルムを剥離し、サンプルフィルム（１）を得た。このフィルムの線膨張係数は２１ｐｐｍ／℃であり、Ｔｇは観測されなかった。また、全光線透過率は８９％であり、ヘーズは４．９％であった。また、柔軟性を評価するためこのフィルムを１８０°に折りたたんだが割れを生じなかった。

[0078] 比較例１：

オリゴマー（１）をオリゴマー（２）に変えて同様に調製した組成物（２）を用い、ＵＶ照射量を３０００Ｊ／ｃｍ^{2}に変更した以外は、実施例１と同様の操作を行い、サンプルフィルム（２）を得た。このフィルムの線膨張係数は８４ｐｐｍ／℃であり、Ｔｇは検出されなかった。また、全光線透過率は９１％であり、ヘーズは２．１％であった。

[0079] 実施例２：

５００ｍｌのＰＴＦＥボトルに、オリゴマー（３）を７０ｇ、クレイ（２）を３０ｇ、ＵＶ開始剤（チバ・スペシャルティケミカル社製ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１８４）０．７ｇ、トルエン２７０ｇ加え、十分撹拌し組成物（３）とした。組成物（３）をビーズミル（ジルコニアビーズφ２ｍｍ）にて１０分間混合・分散処理を行った。

この組成物（３）をエバポレーターに取り付け脱泡・粘度調整を行い、アプリケーターにてＰＥＴフィルム（厚さ５０μｍ）上に乾燥後の厚みが１０

０μｍの厚みになるように塗布した。８０℃の熱風乾燥機で３０分間乾燥させ、溶剤のトルエンを揮発させた後、さらに上からＰＥＴフィルム（厚さ５０μｍ）でカバーした。ＵＶ照射量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化させた後、両面のＰＥＴフィルムを剥離し、サンプルフィルム（３）を得た。このフィルムの線膨張係数は２２ｐｐｍ／℃であり、Ｔｇは観測されなかった。全光線透過率は９１％であり、ヘーズは２．２％であった。また、柔軟性を評価するためこのフィルムを１８０°に折りたたんだが割れを生じなかった。

[0080] 実施例３：

実施例２のオリゴマー（３）をオリゴマー（４）に変更して同様に調製した組成物（４）を用いた以外は、実施例２と同様の操作を行い、サンプルフィルム（４）を得た。このフィルムの線膨張係数は２８ｐｐｍ／℃であり、Ｔｇは観測されなかった。全光線透過率は９１％であり、ヘーズは２．２％であった。

[0081] 比較例２：

実施例２のオリゴマー（３）をオリゴマー（５）に変更して同様に調製した組成物（５）を用いた以外は、実施例１と同様の操作を行い、サンプルフィルム（５）を得た。このフィルムの線膨張係数は１３ｐｐｍ／℃であり、Ｔｇは観測されなかった。全光線透過率は９１％であり、ヘーズは１．５％であった。柔軟性を評価するためこのフィルムを１８０°に折りたたんだところ割れが生じた。

[0082] 上記実施例１～３および比較例１、２で得られたサンプルフィルム（１）～（５）の特性値を表１にまとめて示す。

[表1]

樹脂		スメクタイト		線膨張係数(ppm／℃)	全光線透過率(%)	ヘーズ(%)
		種類	添加量(質量%)			
実施例1	オリゴマー(1)	クレイ(1)	30	21	89	4.9
比較例1	オリゴマー(2)	クレイ(1)	30	84	91	2.1
実施例2	オリゴマー(3)	クレイ(2)	30	22	91	2.2
実施例3	オリゴマー(4)	クレイ(2)	30	28	91	2.2
比較例2	オリゴマー(5)	クレイ(2)	30	13	91	1.5

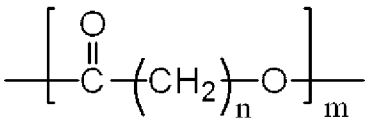
請求の範囲

[請求項1] ４級アンモニウム塩及び／または４級ホスホニウム塩によって有機化処理された数平均粒子径が１０～３００ｎｍであり、アスペクト比が１０～３００である合成スメクタイトを、ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂成分中に、１０～４０質量%分散してなる樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする透明複合材料。

[請求項2] 前記ウレタン（メタ）アクリレートが、ポリカーボネート構造を有するポリオールを用いて合成されるウレタン（メタ）アクリレートである請求項１に記載の透明複合材料。

[請求項3] 前記ウレタン（メタ）アクリレートが、一般式（１）

[化1]



(1)

（式中、ｍは正の整数を表し、ｎは３～７の整数を表す。）

で示されるユニットを有するポリオール及び／または水酸基含有（メタ）アクリレートから合成されるウレタン（メタ）アクリレートである請求項１または２に記載の透明複合材料。

[請求項4] 前記ウレタン（メタ）アクリレートが、カプロラクトン変性ポリオールを用いて合成されるウレタン（メタ）アクリレートである請求項３に記載の透明複合材料。

[請求項5] 前記ウレタン（メタ）アクリレートが、カプロラクトン変性（メタ）アクリレートを用いて合成されるウレタン（メタ）アクリレートである請求項３に記載の透明複合材料。

[請求項6] 前記ウレタン（メタ）アクリレートが、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及びトリス（６－イソシアネートヘキシル）イソシアヌレートから選択される１種以上の

ポリイソシアネートを用いて合成される請求項１～５のいずれかに記載の透明複合材料。

[請求項7] 前記ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹脂成分中に、エチレン性不飽和基を有する反応性化合物を１～７０質量%含む請求項１～６のいずれかに記載の透明複合材料。

[請求項8] 前記合成スメクタイトが、合成ヘクトライト、合成サポナイト、及び合成スティーブンサイトから選択される１種類以上である請求項１に記載の透明複合材料。

[請求項9] 前記合成スメクタイトの有機化処理に用いられる４級アンモニウム塩が、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、及びＮ－ポリオキシエチレン－Ｎ－ラウリル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム塩から選択される１種以上である請求項１または８に記載の透明複合材料。

[請求項10] 前記合成スメクタイトの表面に存在する水酸基の少なくとも一部が、表面改質剤によって処理されたものである請求項１、８または９に記載の透明複合材料。

[請求項11] 前記表面改質剤が、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、グリシジル化合物、イソシアネート化合物、カルボン酸類、及びアルコール類から選択される１種以上である請求項１０に記載の透明複合材料。

[請求項12] ５０～２５０℃での面方向の平均線膨張係数が３０ｐｐｍ／℃以下で、かつ１００μｍ厚当たりの全光線透過率が８５%以上である請求項１～１１のいずれかに記載の透明複合材料からなる透明複合シート。

[請求項13] ４級アンモニウム及び／または４級ホスホニウムによって有機化処理された合成スメクタイト、ウレタン（メタ）アクリレートを含む樹

脂成分、及び溶剤を含む混合物を、表面が平滑な平面上に塗布した後、溶剤を乾燥し、表面が平滑なシートまたはフィルムで挟み、電子線（ＥＢ）照射、紫外線（ＵＶ）照射または加熱により硬化させることを特徴とする５０～２５０℃での面方向の平均線膨張係数が３０ｐｐｍ／℃以下で、かつ１００μｍ厚当たりの全光線透過率が８５％以上である透明複合シートの製造方法。

[請求項14] 前記樹脂成分が、さらにエチレン性不飽和基を有する反応性化合物を含む請求項１３に記載の透明複合シートの製造方法。

[請求項15] 請求項１～１１のいずれかに記載の透明複合材料を基材とした表示装置。

[請求項16] 前記表示装置が、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、または電子ペーパーである請求項１５に記載の表示装置。

[請求項17] 請求項１～１１のいずれかに記載の透明複合材料を基材とした太陽電池用基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/055306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F299/06(2006.01)i, *C08F2/44*(2006.01)i, *C08F290/00*(2006.01)i, *C08J5/18*(2006.01)i, *G02F1/1333*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F299/06, C08F2/44, C08F290/00, C08J5/18, G02F1/1333

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-90263 A (Nitto Denko Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraph [0116] & US 2007/0242362 A1 & CN 101046520 A & KR 10-2007-0097361 A	1-17
A	JP 2003-107215 A (Keiwa Inc.), 09 April 2003 (09.04.2003), claims 1 to 10; paragraph [0024] (Family: none)	1-17
A	JP 2006-96861 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims 1 to 30; paragraphs [0050] to [0054], [0065] (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 22 June, 2010 (22.06.10)	Date of mailing of the international search report 06 July, 2010 (06.07.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/055306

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2009-203469 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 10 September 2009 (10.09.2009), entire text & WO 2009/096607 A1	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５５３０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F299/06(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F290/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F299/06, C08F2/44, C08F290/00, C08J5/18, G02F1/1333

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-90263 A（日東電工株式会社）2008.04.17, 段落 0116 & US 2007/0242362 A1 & CN 101046520 A & KR 10-2007-0097361 A	１－１７
A	JP 2003-107215 A（恵和株式会社）2003.04.09, 請求項 1-10, 段落 0024（ファミリーなし）	１－１７
A	JP 2006-96861 A（富士写真フイルム株式会社）2006.04.13, 請求項 1-30, 段落 0050-0054, 0065（ファミリーなし）	１－１７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２２．０６．２０１０	０６．０７．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　８８２７
村上　騎見高
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｐ，Ａ	JP 2009-203469 A (昭和電工株式会社) 2009.09.10, 全文 & WO 2009/096607 A1	１－１７