

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3728441号

(P3728441)

(45) 発行日 平成17年12月21日(2005.12.21)

(24) 登録日 平成17年10月7日(2005.10.7)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 L 101/00

C O 8 L 101/00

C O 8 K 7/14

C O 8 K 7/14

C O 8 L 33/04

C O 8 L 33/04

C O 8 L 63/00

C O 8 L 63/00

C

G O 2 F 1/1333

G O 2 F 1/1333 5 0 0

請求項の数 18 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-173728 (P2003-173728)
 (22) 出願日 平成15年6月18日(2003.6.18)
 (65) 公開番号 特開2004-231934 (P2004-231934A)
 (43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)
 審査請求日 平成17年5月27日(2005.5.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-179264 (P2002-179264)
 (32) 優先日 平成14年6月20日(2002.6.20)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-354561 (P2002-354561)
 (32) 優先日 平成14年12月6日(2002.12.6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002141
 住友ベークライト株式会社
 東京都品川区東品川2丁目5番8号
 (74) 代理人 100085202
 弁理士 森岡 博
 (72) 発明者 柴原 澄夫
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
 ベークライト株式会社内
 (72) 発明者 岡 渉
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
 ベークライト株式会社内
 (72) 発明者 下邊 安雄
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
 ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明複合体組成物

(57) 【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)のアップ数が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り含有量が1重量%を超え90重量%未満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)のアップ数が45以上であり、ガラスフィラー含有量が1重量%を超え90重量%未満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】

10

20

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) がアッベ数 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。

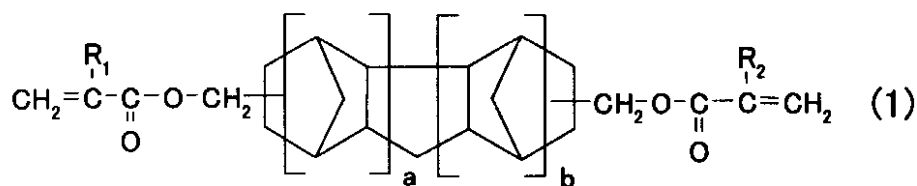
【請求項 9】

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】

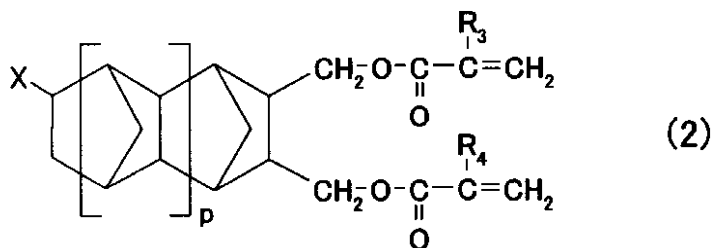
前記脂環式構造を有する (メタ) アクリレートが、一般式 (1) および (2) より選ばれた少なくとも 1 種以上の (メタ) アクリレートである請求項 9 の透明複合体組成物。

【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】

10

20

30

40

50

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 1 1 の透明複合体組成物。

【請求項 1 4】

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 1 1 ~ 1 3 いずれかの透明複合体組成物。

【請求項 1 5】

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 1 1 ~ 1 3 いずれかの透明複合体組成物。

【請求項 1 6】

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。 10

【請求項 1 7】

$30 \sim 150$ の平均線膨張係数が 40 ppm 以下である請求項 1 ~ 1 6 いずれかの透明複合体組成物。

【請求項 1 8】

波長 400 nm における光線透過率が 80% 以上である請求項 1 ~ 1 7 いずれかの透明複合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

20

本発明は透明性に優れた複合体組成物に関する。本発明の複合体組成物は、例えば、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機 EL 表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED 封止材等に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】

樹脂に対してガラス繊維や無機粒子などの各種フィラーを添加することにより、樹脂の剛性、強度、熱膨張率、寸法安定性、吸水率など種々の特性の改善が図られている。しかしながら、樹脂にガラス繊維や無機粒子などのフィラーを添加した複合体は、ほとんどの場合、透明性が損なわれる。樹脂の優れた透明性を保持した複合体を得ることができれば、 30 光学分野など非常に広い範囲で利用が期待できる。

【0003】

透明な樹脂と透明なフィラーとの複合体において透明性が損なわれる原因は、フィラーの屈折率と樹脂の屈折率が異なるため、樹脂中を透過した光が乱屈折 することにあると考えられる。樹脂とフィラーとの屈折率を調整し、透明な複合体を得る試みがこれまでにいろいろ行われている。例えば、特開平 6 - 256604 号公報や特開平 6 - 305077 号公報には、シクロオレフィン樹脂とガラス繊維との屈折率差が特定の範囲内にある透明な複合体が例示されている。また、特開平 4 - 236217 号公報には、酸無水物で硬化したエポキシ樹脂と実質的に同じ屈折率の充填材からなる光透過性エポキシ樹脂組成物が例示されている。しかしながら、これらの文献に示されている複合体は、特定波長における屈折率が一致していることが示されているだけで、より短波長側における屈折率については言及されていない。屈折率の波長依存性は一般に樹脂とフィラーでは異なり、例えば、ナトリウム D 線 (589 nm) では屈折率が一致していたとしても、 400 nm では屈折率がずれており、この波長での光線透過率は低くなっていることが多い。良好な透明性を示すためには、 $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ の広い波長範囲で屈折率が一致する必要がある。屈折率の波長依存性は、アッペ数で示されるので、樹脂と屈折率のアッペ数の近いものが選択できれば、広い波長範囲で屈折率を合わせることが可能と考えられる。特開 2001 - 261367 号公報には、樹脂のアッペ数と ± 5 以内の透明樹脂用ガラスフィラーが例示されている。しかしながら、この文献では通常の樹脂に適合するアッペ数の低い特殊なガラスフィラーに関するものである。そこで汎用のガラスフィラーを用い、広い波長範囲 50

で高い光線透過率を示す透明複合体が望まれている。

【0004】

【発明の目的及び概要】

本発明はかかる課題に鑑みてなされたもので、一般的な物性を有するガラスフィラーに対して所定以上のアッペ数を有する透明樹脂を用いて優れた透明性を有する複合体組成物を提供するものである。

【0005】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、透明樹脂(a)とガラスフィラー(b)からなり、透明樹脂のアッペ数が45以上である透明複合体組成物が、広い波長範囲で高い光線透過率を示すことを見出した。本発明の透明複合体組成物は、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等に好適に用いられる。

10

【0006】

すなわち本発明は、透明樹脂(a)とガラスフィラー(b)からなり、透明樹脂のアッペ数が45以上である透明複合体組成物を提供するものである。

【0007】

本発明の透明複合体組成物は、透明樹脂(a)とガラスフィラー(b)との屈折率差が0.01以下であることが好ましい。また、透明複合体組成物は前記透明樹脂(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ものが好ましい。さらに透明複合体組成物は、前記ガラスフィラー(b)の屈折率が1.45~1.55であるのが好ましい。

20

【0008】

また、前記透明樹脂は、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート、特に脂環式構造を有する(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、または、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートなどの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のが好ましい。

【0009】

【発明の詳細な記述】

以下、本発明を詳細に説明する。

30

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(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、 $d = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$ 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라운ホーファーの線のC線(波長656nm)、D線(589nm)、F線(486nm)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589nmで屈折率を合わせたとしても、例えば400nm以下の波長では屈折率が大きく異なり、400nm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400nm以下の波長においても優れた光線透過率を実現できた。

40

【0010】

アッペ数が45以上の透明樹脂の例としては、PMMAなどの熱可塑性のアクリル樹脂、2つ以上の官能基を有する特定の(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、2つ以上のエポキシ基を有する特定の化合物を架橋させたエポキシ樹脂、ノルボルネン誘導体やシクロヘキサジエン誘導体を重合したシクロオレフィン樹脂、オレフィン-マレイミド交互共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1などのオレフィン樹脂、CR-39などの光学レンズ用の熱硬化性樹脂、などをあげることができる。

透明樹脂(a)とガラスフィラー(b)との屈折率差は、優れた透明性を維持するため0.01以下であることが好ましく、0.005以下がより好ましい。屈折率差が0.01

50

より大きい場合には、得られる透明複合体組成物の透明性が劣る。

【0011】

透明樹脂 (a) とガラスフィラー (b) との屈折率差を 0.01 以下には、1 透明樹脂の屈折率に合ったガラスフィラーを選択する、2 ガラスフィラーの屈折率に合った透明樹脂を選択する、3 ガラスフィラーよりも屈折率の高い 1 種以上の成分とガラスフィラーよりも屈折率の低い 1 種以上の成分を組み合わせる透明樹脂の屈折率をガラスフィラーに合わせる、などにより達成できる。しかし、単独の樹脂でガラスフィラーと屈折率が合う組み合わせは限られていることから、前記 3 の方法が好ましい。この方法によれば、樹脂の屈折率を E ガラス、S ガラス、NE ガラスなどの一般的なガラスフィラーの屈折率に合わせることが容易にできる。

10

【0012】

このように、ガラスフィラー (b) との屈折率を 0.01 以下にするために、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樹脂を用いることが好ましい。例えば、屈折率が 1.53 付近の S ガラスからなるガラスフィラーを用いた場合には、屈折率が 1.53 以下の樹脂成分と屈折率が 1.53 を超える樹脂成分を組み合わせる用いることが好ましく、具体的な好ましい組み合わせとしては、屈折率が 1.53 以下の脂環式構造を有する (メタ) アクリレートと屈折率が 1.55 以上の (メタ) アクリレートである。また、屈折率が 1.51 付近の NE ガラスからなるガラスフィラーを用いた場合には、屈折率が 1.51 を超える脂環式構造を有する (メタ) アクリレートと屈折率が 1.51 以下の (メタ) アクリレートの組み合わせが好ましい。

20

【0013】

(a) 透明樹脂

本発明の透明樹脂 (a) のガラス転移温度は、150 以上であることが好ましく、より好ましくは 180 以上、さらに好ましくは 200 以上である。ガラス転移温度が 150 未満の樹脂を用いた場合、例えばアクティブマトリックス型の表示素子基板に適用しようとすると TFT 素子形成工程で変形やうねりが生じる恐れがある。

本発明の透明樹脂 (a) の好ましい例としては、耐熱性や耐薬品性に優れていることから架橋したアクリレート樹脂又は硬化したエポキシ樹脂を主成分として含むことが好ましい。ここで架橋したアクリレート樹脂とは、2 つ以上の官能基を有する (メタ) アクリレートを UV や加熱等によって架橋したものである。また、硬化したエポキシ樹脂とは、2 つ以上の官能基を有するエポキシ樹脂を硬化剤で硬化したものである。

30

【0014】

(i) (メタ) アクリレート樹脂

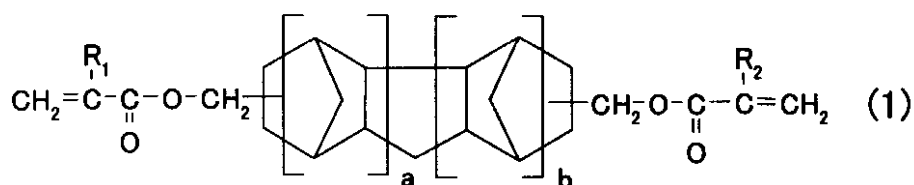
2 つ以上の官能基を有する (メタ) アクリレートとしては、各種の (メタ) アクリレートを用いることができるが、架橋したアクリレートのアッペ数が 4.5 以上となり、耐熱性や透明性に優れることから脂環式構造を有する (メタ) アクリレートを構成成分として含むことが好ましい。

本発明で用いられる脂環式構造を有する (メタ) アクリレートとしては、脂環式構造を含む 2 つ以上の官能基を有する (メタ) アクリレートであれば特に制限されないが、耐熱性や透明性の点から式 (1) 及び (2) より選ばれた少なくとも 1 種以上の (メタ) アクリレートが好ましい。

40

【0015】

【化 4】

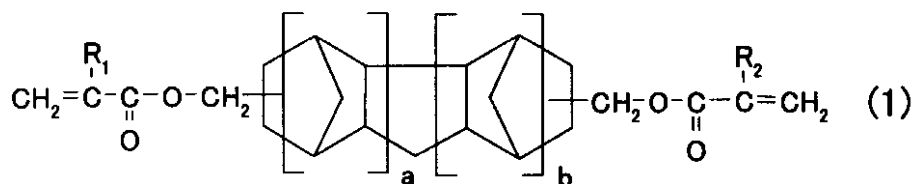


50

(式(1)中、 R_1 及び R_2 は、互いに異なっていても良く、水素原子又はメチル基を示す。 a は1又は2を示し、 b は0又は1を示す。)

【0016】

【化5】

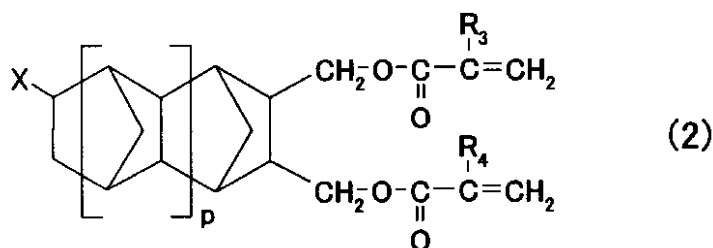


10

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

【0017】

【化6】



20

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

【0018】

【化7】



30

【0019】

式(1)、式(2)で示される(メタ)アクリレートの中でも、反応性、熱安定性の面から、式(1)、式(2)より選ばれた少なくとも1種のアクリレートが好ましく、さらに好ましくは、一般式(1)において、 R_1 、 R_2 が水素で、 a が1、 b が0である構造を持つジシクロペンタジエニルジアクリレート、一般式(2)において、 X が $-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 R_3 、 R_4 が水素で、 p が1である構造を持つパーヒドロ-1,4;5,8-ジメタノナフタレン-2,3,7-(オキシメチル)トリアクリレート、 X 、 R^3 、 R^4 がすべて水素で、 p が0または1である構造を持つアクリレートより選ばれた少なくとも1種以上のアクリレートであり、粘度等の点を考慮すると、最も好ましくは、ジシクロペンタジエニルジアクリレート及び式(2)において X 、 R_3 、 R_4 がすべて水素で、 p が0である構造を持つノルボルナンジメチロールジアクリレートである。式(2)で示される(メタ)アクリレートは、特開平5-70523で示される公知の方法で得ることができる。

40

【0020】

(i-a) 高屈折率(メタ)アクリレート

屈折率1.55以上の(メタ)アクリレートとしては、イオウや芳香族環を含む各種の(メタ)アクリレートが利用でき、特に屈折率が高いことから含イオウ(メタ)アクリレートやフルオレン骨格を有する(メタ)アクリレートが好ましい。

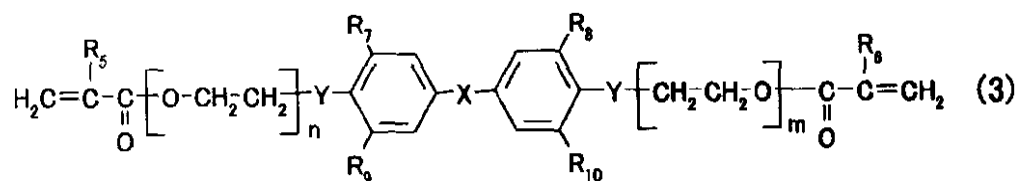
含イオウ(メタ)アクリレートとしては、イオウを含む2つ以上の官能基を有する(メタ

50

）アクリレートであれば特に制限されないが、耐熱性や透明性の点から式（３）に示す（メタ）アクリレートが好ましい。

【００２１】

【化８】



10

（式（３）中、Xは、S又はSO₂を示し、Yは、O又はSを示す。R₅～R₁₀は、互いに異なっても良く、H又はCH₃を示す。nおよびmは0～2である。）

式（３）で示される（メタ）アクリレートの中でも、反応性、耐熱性や取り扱い安さからXがイオウ、Yが酸素、R₅～R₁₀がすべて水素、nとmがともに1であるビス〔４-（アクリロイロキシエトキシ）フェニル〕スルフィドが最も好ましい。

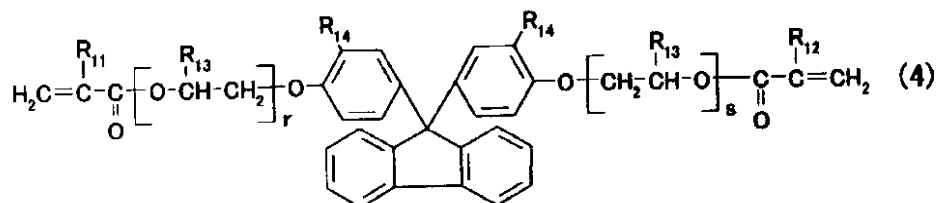
【００２２】

フルオレン骨格を有する（メタ）アクリレートとしては、フルオレン骨格を含む２つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレートであれば特に制限されないが、耐熱性や透明性の点から式（４）および（５）より選ばれた少なくとも１種以上の（メタ）アクリレートが

20

【００２３】

【化９】

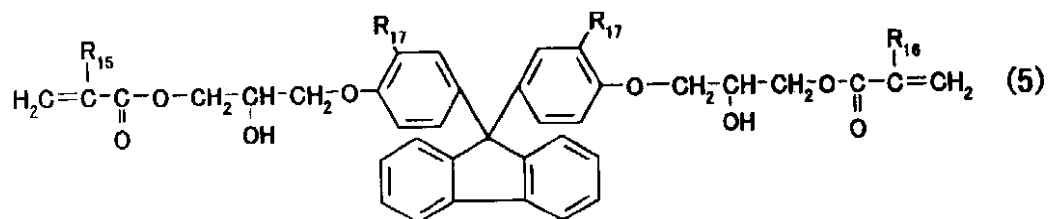


30

（一般式（４）中、R₁₁～R₁₄は、互いに異なっても良く、H又はCH₃を示す。rおよびsは0～2である。）

【００２４】

【化１０】



40

（一般式（５）中、R₁₅～R₁₇は、互いに異なっても良く、H又はCH₃を示す。）
これらの中でも式（４）においてR₁₁～R₁₄がすべて水素で、r及びsが1であるビス〔４-（アクリロイロキシエトキシ）フェニル〕フルオレンが最も好ましい。

【００２５】

（i - b）低屈折率（メタ）アクリレート

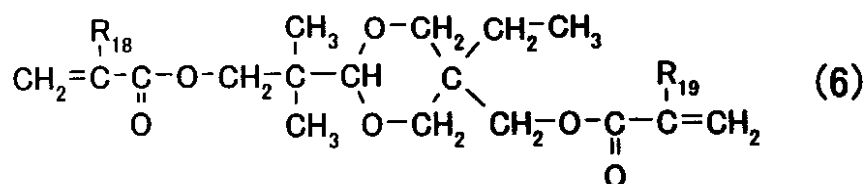
屈折率が１．５１以下の（メタ）アクリレートとしては、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバルアルデヒドとトリメチロールプロパンのアセタール化合物のジ（メタ）アクリレ

50

ート、水添ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどがあげられるが、耐熱性が高いことから式（6）で示されるヒドロキシビバルアルデヒドとトリメチロールプロパンのアセタール化合物のジ（メタ）アクリレートなどの環状エーテル型ジ（メタ）アクリレートが好ましい。

【0026】

【化11】



10

（一般式（6）中、 R_{18} 及び R_{19} は、H 又は CH_3 を示す。）

本発明で用いられる 2 つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレート中には、柔軟性を付与する等の目的で、要求される特性を極端に損なうことのない範囲で、単官能（メタ）アクリレートを含有させることができる。この場合、樹脂成分トータルとしての屈折率を用いるガラスフィラーの屈折率に合うように配合量を決める必要がある。

【0027】

20

〔（メタ）アクリレートの架橋〕

2 つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレートを架橋させる方法としては、活性エネルギー線により硬化させる方法、熱をかけて熱重合させる方法等があり、これらを併用することもできる。特に、反応の完結、リターデーション値を低くする、線膨張係数を低減する等の目的で、活性エネルギー線による硬化及び / 又は熱をかけて熱重合させる工程の後に、さらに高温での熱処理を併用することが好ましい。使用する活性エネルギー線としては、紫外線が好ましい。紫外線を発生させるランプとしては、例えば、メタルハライドタイプ、高圧水銀灯ランプ等が挙げられる。

【0028】

複合体組成物を紫外線等の活性エネルギー線により硬化させる場合は、複合体組成物中にラジカルを発生する光重合開始剤を含有させることが好ましい。その際に用いる光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン、2, 6 - ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、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シドが挙げられる。これらの光重合開始剤は 2 種以上を併用しても良い。

30

【0029】

光重合開始剤の複合体組成物における含有量は、適度に硬化させる量であればよく、2 つ以上の官能基を有する（メタ）アクリレートの合計 100 重量部に対し、0.01 ~ 2 重量部が好ましく、さらに好ましくは、0.02 ~ 1 重量部であり、最も好ましくは、0.1 ~ 0.5 重量部である。光重合開始剤の添加量が多すぎると、重合が急激に進行し、複屈折の増大、着色、硬化時の割れ等の問題が発生する。また、少なすぎると組成物を十分に硬化させることができず、架橋後に型に付着して取れない等の問題が発生する。

40

【0030】

活性エネルギー線による硬化及び / 又は熱重合による架橋後に高温で熱処理する場合は、その熱処理工程の中に、線膨張係数を低減する等の目的で、窒素雰囲気下又は真空状態で、250 ~ 300、1 ~ 24 時間の熱処理工程を含ませることが好ましい。

【0031】

（ii）エポキシ樹脂

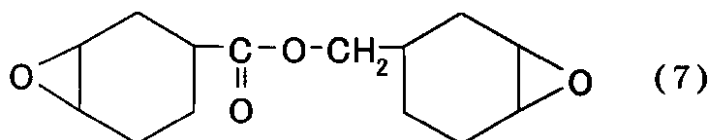
本発明に用いるエポキシ樹脂としては、硬化後のアッペ数が 45 以上となるものであれば

50

特に制限されない。硬化後のアッペ数が45以上となるエポキシ樹脂は、用いる硬化剤によっても異なるが、例えば酸無水物系硬化剤の場合には、式(7)～(12)で示される脂環式エポキシ樹脂や式(13)で示されるトリグリシジルイソシアヌレートなどが好ましいものとして例示できる。なかでも耐熱性が優れていることから式(10)で示される脂環式エポキシ樹脂及び式(13)式で示されるトリグリシジルイソシアヌレートを用いることがより好ましい。

【0032】

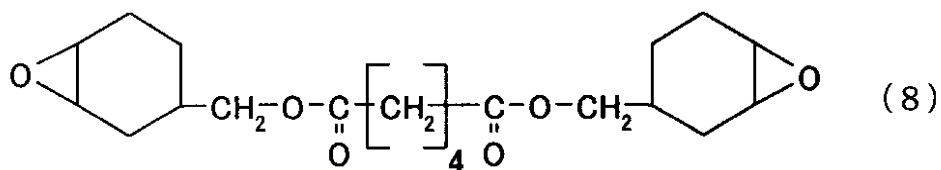
【化12】



10

【0033】

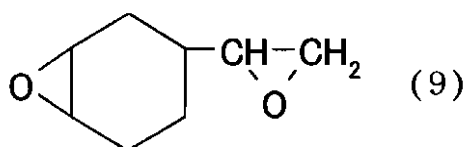
【化13】



20

【0034】

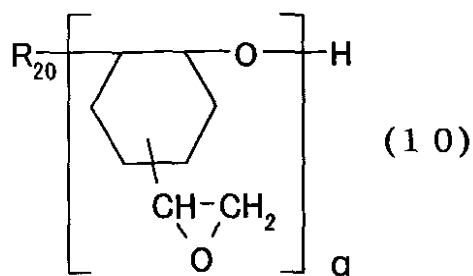
【化14】



30

【0035】

【化15】

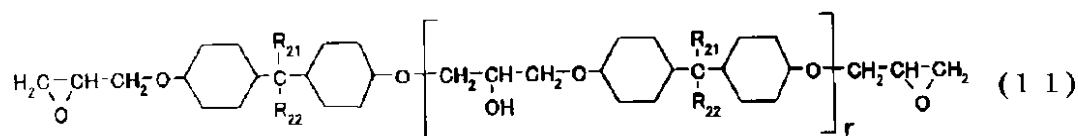


40

(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1～20である。)

【0036】

【化16】

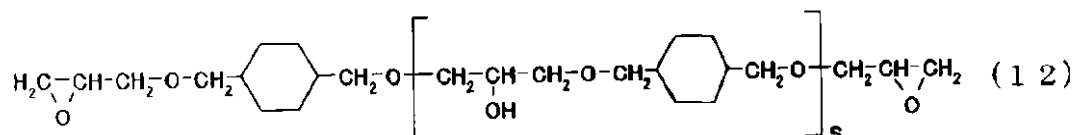


(式中、 R_{21} 及び R_{22} は互いに異なっても良く、Hまたは CH_3 を示す。 r は0~2である。)

【0037】

【化17】

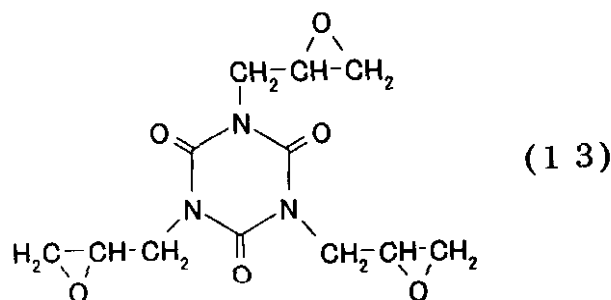
10



(式中、 s は0~2である。)

【0038】

【化18】



20

【0039】

これらエポキシ樹脂は、ガラスフィラーと屈折率を合わせることができれば単独で用いても2種以上を併用しても良い。また、屈折率を調整する目的で、他のエポキシ樹脂を併用しても良い。さらに、柔軟性を付与する等の目的で、要求される特性を極端に損なうことのない範囲で、単官能のエポキシ化合物を含有させることもできる。

本発明に用いるエポキシ樹脂は、硬化剤もしくは重合開始剤存在下、加熱もしくは活性エネルギー線を照射し、硬化して用いる。用いる硬化剤は、組み合わせるエポキシ樹脂と硬化した時のアッペ数が45以上になれば特に限定されないが、優れた透明性の硬化物が得られやすいことから、酸無水物系硬化剤やカチオン系触媒が好ましい。

【0040】

酸無水物硬化剤としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチル水添無水ナジック酸、水添無水ナジック酸などがあげられ、なかでも透明性が優れることからメチルヘキサヒドロ無水フタル酸やメチル水添無水ナジック酸が好ましい。

【0041】

酸無水物系硬化剤を使用する場合は、硬化促進剤を併用することが好ましい。この硬化促進剤としては、1, 8 - ジアザ - ビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン - 7、トリエチレンジアミン等の三級アミン類、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールや1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のリン化合物、四級アンモニウム塩、有機金属塩類

30

40

50

、およびこれらの誘導体等があげられ、これらのなかでも透明性が優れることからリン化合物や1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類が好ましい。これら硬化促進剤は、単独で用いても2種以上を併用して用いても良い。

【0042】

エポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤との配合割合は、エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して、酸無水物系硬化剤における酸無水物基が0.5～1.5当量に設定することが好ましく、0.7～1.2当量がより好ましい。

カチオン系触媒としては、酢酸、安息香酸、サリチル酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸、三フッ化ホウ素アミン錯体、三フッ化ホウ素のアンモニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨウドニウム塩、アルミニウム錯体を含有するカチオン系触媒等をあげることができ、これらのなかでもアルミニウム錯体を含有するカチオン系触媒が好ましい。

10

【0043】

(b) ガラスフィラー

本発明で用いるガラスフィラー(b)の屈折率は特に制限されないが、1.45～1.55であることが好ましく、より好ましくは1.50～1.54である。ガラスフィラーの屈折率が1.55を越える場合、同じ屈折率でアッペ数が45以上の樹脂を選択するのが困難である。また、ガラスフィラーの屈折率が1.45未満では特殊な組成のガラスフィラーであり、コスト的に不利である。屈折率1.50～1.54のガラスフィラーは一般的なガラスフィラーであり、かつ同じ屈折率でアッペ数が45以上の樹脂の選択も容易である。

20

【0044】

本発明で用いるガラスフィラー(b)としては、ガラス繊維、ガラスクロス、ガラス不織布、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスパウダー、ミドルガラスなどがあげられ、中でも線膨張係数の低減効果が高いことから、ガラス繊維、ガラスクロス、ガラス不織布が好ましく、ガラスクロスが最も好ましい。

ガラスの種類としては、Eガラス、Cガラス、Aガラス、Sガラス、Dガラス、NEガラス、Tガラス、石英ガラスなどがあげられ、中でもアッペ数が45以上の樹脂で屈折率制御が容易で、かつ入手が容易なSガラス、Tガラス、NEガラスが好ましい。

ガラスフィラーの含有量は、1～90重量%、好ましくは10～80重量%、より好ましくは30～70重量%である。ガラスフィラーの含有量が1重量%以下では、複合化による低線膨張化の効果が認められず、90重量%以上では成形が困難となる。

30

【0045】

本発明においては、ガラスフィラーと樹脂とが密着しているほど、本発明の複合体組成物の透明性は良くなるため、ガラスフィラー表面をシランカップリング剤などの公知の表面処理剤で処理することが好ましい。具体的には、エポキシ樹脂を用いた場合にはエポキシ基を有するシラン化合物で、(メタ)アクリレートを用いた場合には、アクリルシランで処理することが好ましい。

【0046】

本発明の複合体組成物中には、必要に応じて、透明性、耐溶剤性、耐熱性等の特性を損なわない範囲で、少量の酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、他の無機フィラー等の充填剤等を含んでいても良い。

40

【0047】

[複合体組成物の製造方法]

複合体組成物の製造方法には制限がなく、例えば、樹脂とガラスフィラーとを直接混合し、必要な型に注型したのち架橋させる方法、樹脂を溶剤に溶解し、ガラスフィラーを分散させ、キャストした後、架橋させる方法、樹脂をガラスクロスやガラス不織布に含浸させたのち架橋させる方法などが挙げられる。

本発明の透明複合体組成物を、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチ

50

パネル、光学素子、光導波路、LED封止材等として用いる場合は、30～150の平均線膨張係数が40ppm以下であることが好ましく、より好ましくは30ppm以下、最も好ましくは20ppm以下である。例えば、この複合体組成物をアクティブマトリックス表示素子基板に用いた場合、この上限値を越えると、その製造工程において反りやアルミ配線の断線などの問題が生じる恐れがある。

【0048】

本発明の複合体組成物を、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等として用いる場合は、波長400nmの光線透過率が80%以上であることが好ましく、さらに好ましくは、85%以上である。波長400nmの光線透過率が80%以下の場合は、光を利用する効率が低下するので、光効率が重要な用途には好ましくない。

10

【0049】

本発明の複合体組成物を、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル等として用いる場合は、基板の厚さが50～2000μmであることが好ましい。基板の厚さがこの範囲内であれば、平坦性に優れ、ガラス基板と比較して、基板の軽量化を図ることができる。

【0050】

【実施例】

以下、本発明の内容を実施例により詳細に説明するが、本発明は、その趣旨に反しない限り以下の例に限定されるものではない。

20

【0051】

(実施例1)

100μm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)92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)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1.533)を含浸し、脱泡した。この樹脂を含浸したクロスを開型処理したガラス板に挟み込んで、両面から約10J/cm²のUV光を照射して硬化させた。さらに真空オーブン中250℃で3時間加熱し、0.1mmの透明シートを得た。

30

【0052】

(実施例2)

100μm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を開型処理したガラス板に挟み込んで、両面から約10J/cm²のUV光を照射して硬化させた。さらに真空オーブン中、250℃で3時間加熱し、0.1mmの透明シートを得た。

40

【0053】

(実施例3)

100μmのNEガラス系ガラスクロス(日東紡製、屈折率1.510)を焼きだしして

50

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。このクロスにノルボルナンジメチロールジアクリレート（東亜合成（株）試作品 TO-2111、架橋後の屈折率 1.520）90 重量部とヒドロキシピバルアルデシヒドとトリメチロールプロパンのアセタール化合物のジアクリレート（日本化薬（株）製 KAYARAD R-604、架橋後の屈折率 1.496）10 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 1.512）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/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、250 で 3 時間加熱し、0.1 mm の透明シートを得た。

10

【0054】

（実施例 4）

50 μm の NE ガラス系ガラスクロス（日東紡製、屈折率 1.510）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 TEPI C）100 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）147 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 2 枚を積層して離型処理したガラス板に挟み込み、オーブン中で（100 \times 2 時間）+（120 \times 2 時間）+（150 \times 2 時間）+（175 \times 2 時間）加熱して、0.1 mm の透明シートを得た。

20

【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 EHP E3150）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、オーブン中で（100 \times 2 時間）+（120 \times 2 時間）+（150 \times 2 時間）+（200 \times 2 時間）加熱して、0.1 mm の透明シートを得た。

30

【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 TEPI C）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、オーブン中で（100 \times 2 時間）+（120 \times 2 時間）+（150 \times 2 時間）+（175 \times 2 時間）加熱して、0.1 mm の透明シートを得た。

40

【0057】

（実施例 7）

実施例 5 と同様の処理を行った NE ガラス系ガラスクロスに、式（7）で示される脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製セロキサイド 2021P）80 重量部、カプロラク톤鎖を含む脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製セロキサイド 2083）20 重量部、カチオン系硬化触媒（ダイセル化学工業製 DAICAT EX-1 A 剤 / B 剤 = 1 / 3）2 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

50

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) + (150 × 2 時間) + (230 × 2 時間) 加熱して、0.1 mm の透明シートを得た。

【0058】

(実施例 8)

平均粒径 3.2 μm の NE ガラスパウダー (日東紡製、屈折率 1.510) 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、ノルボルナンジメチロールジアクリレート (東亜合成製 TO-2111、架橋後の屈折率 1.520) 90 重量部とヒドロキシピバルアルデシヒドとトリメチロールプロパンのアセタール化合物のジアクリレート (日本化薬 (株) 製 KAYARAD R-604、架橋後の屈折率 1.496) 10 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 1.512) に分散し、脱泡した。これを厚さ 80 μm 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 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、0.1 mm の透明シートを得た。

【0059】

(実施例 9)

平均粒径 3.1 μm 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 μm 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 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、0.1 mm の透明シートを得た。

【0060】

(比較例 1)

100 μm 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 E10A (#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を開型処理したガラス板に挟み込んで、両面から約 500 mJ/cm² の UV 光を照射して硬化させた。さらに真空オープン中で、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。

【0061】

(比較例 2)

100 μm 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 TEPI C) 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

10

20

30

40

50

ウムブロマイド（北興化学工業製 T P P - P B ） 1 重量部を 1 0 0 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を離型処理したガラス板に挟み込んで、オーブン中で (1 0 0 × 2 時間) + (1 2 0 × 2 時間) + (1 5 0 × 2 時間) + (1 7 5 × 2 時間) 加熱して、 0 . 1 m m の透明シートを得た。

【 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 T M A / S S 1 2 0 C 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 3 0 から 4 0 0 まで上昇させて 2 0 分間保持し、 3 0 ~ 1 5 0 の時の値を測定して求めた。荷重を 5 g にし、引張モードで測定を行った。

10

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、 1 0 0 μ m 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。

【 0 0 6 3 】

20

b) 耐熱性 (T g)

セイコーインスツルメンツ（株）製 D M S 2 1 0 型粘弾性測定装置で測定し、 1 H z での t a n 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 U 3 2 0 0 （日立製作所製）で 4 0 0 n m 及び 5 5 0 n m 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 D R - M 2 を用いて、 2 5 で波長 5 8 9 n m の屈折率を測定した。また、波長 6 5 6 n m 及び 4 8 6 n m 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。

30

【 0 0 6 4 】

【 表 1 】

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	比較例-1
脂環式アクリレート(1)	92	96	—	58
脂環式アクリレート(2)	—	—	90	—
含イオウアクリレート	8	—	—	42
フルオレンアクリレート	—	4	—	—
低屈折率アクリレート	—	—	10	—
光重合開始剤	0.5	0.5	0.5	0.5
Sガラス系ガラスクロス	100 μ 1枚	100 μ 1枚	—	—
NEガラス系ガラスクロス	—	—	100 μ 1枚	—
Eガラス系ガラスクロス	—	—	—	100 μ 1枚
樹脂の屈折率	1.533	1.531	1.512	1.560
樹脂の屈折率アップ数	51	52	56	37
ガラスクロスの屈折率	1.530	1.530	1.510	1.560
基板厚み (μ m)	100	100	100	100
平均線膨張係数(ppm)	11	10	13	16
耐熱性:T _g (°C)	>250	>250	>250	210
光線透過率(%)400nm	85	88	88	70
光線透過率(%)550nm	89	89	89	89

【 0 0 6 5 】

【 表 2 】

	実施例-4	実施例-5	実施例-6	実施例-7	比較例-2
イソシアヌレート型エポキシ樹脂	100	—	90	—	20
脂環式エポキシ樹脂(EHPE)	—	80	—	—	—
脂環式エポキシ樹脂(2021P)	—	—	—	80	—
脂環式エポキシ樹脂(2083)	—	—	—	20	—
ビスフェノールS型EP	—	20	10	—	80
酸無水物(HNA-100)	—	—	153	—	75
酸無水物(MH-700)	147	77	—	—	—
硬化促進剤(TPP-PB)	2	—	2	—	1
硬化促進剤(1B2PZ)	—	1	—	—	—
カチオン系硬化触媒	—	—	—	2	—
NEガラス系ガラスクロス	50 μ 2枚	50 μ 2枚	—	50 μ 2枚	—
Sガラス系ガラスクロス	—	—	100 μ 1枚	—	—
Eガラス系ガラスクロス	—	—	—	—	100 μ 1枚
樹脂の屈折率	1.513	1.512	1.529	1.514	1.561
樹脂のアップ数	52	48	50	53	36
ガラスクロスの屈折率	1.510	1.510	1.530	1.510	1.560
基板厚み (μ m)	100	100	100	100	100
平均線膨張係数(ppm)	15	15	12	15	16
耐熱性:T _g (°C)	256	235	283	201	221
光線透過率(%)400nm	89	84	87	86	65
光線透過率(%)550nm	91	89	89	89	88

【 0 0 6 6 】

【 表 3 】

	実施例-8	実施例-9
脂環式アクリレート(1)	—	96
脂環式アクリレート(2)	90	—
フルオレンアクリレート	—	4
低屈折率アクリレート	10	—
光重合開始剤	0.5	0.5
Sガラス系ガラスパウダー	—	100
NEガラス系ガラスパウダー	100	—
樹脂の屈折率	1.512	1.531
樹脂の屈折率アッベ数	56	52
ガラスクロスの屈折率	1.510	1.530
基板厚み (μm)	110	110
平均線膨張係数(ppm)	35	33
耐熱性: T_g ($^{\circ}\text{C}$)	>250	>250
光線透過率(%)400nm	85	84
光線透過率(%)550nm	88	88

10

【 0 0 6 7 】

【 発明の効果 】

20

以上のように、本発明の透明複合体組成物は、汎用ガラスからなるフィラーを用いても、広い波長範囲で高い光線透過率を示し、例えば、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等に好適に利用できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 倉本 洋光
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内
- (72)発明者 中尾 俊夫
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平02-105294(JP,A)
特開2002-080698(JP,A)
特開2001-261933(JP,A)
特開平05-093087(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08L1/00 - 101/00