

(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
2011 年 3 月 31 日(31.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/037083 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/066162
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 17 日(17.09.2010)
- (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 2009-221353 2009 年 9 月 25 日(25.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 末崎 穰(SUEZAKI, Minoru) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 沖 阿由子(OKI, Ayuko) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 奥井 亮(OKUI, Ryo) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 宮 ▲ 崎 ▼ 主 税, 外(MIYAZAKI, Chikara et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町 1 丁目 5 番 4 号 大同生命ビル 6 階 Osaka (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 (AL, 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))

(54) Title: TRANSPARENT COMPOSITE SHEET

(54) 発明の名称: 透明複合シート

(57) Abstract: Provided is a transparent composite sheet whereby there is little distortion in fluoroscopic images. Said transparent composite sheet contains a cured transparent resin and a glass cloth embedded in said cured transparent resin. Using the provided transparent composite sheet, the image clarity as defined in JIS K7374 is at least 50% with an optical comb width of 0.125 mm.

(57) 要約: 透視像の歪みが少ない透明複合シートを提供する。本発明に係る透明複合シートは、透明樹脂硬化物と、該透明樹脂硬化物中に埋め込まれたガラスクロスとを含有する。本発明に係る透明複合シートでは、JIS K7374 に定義される像鮮明度が、光学くし目幅 0.125 mm において 50% 以上である。



WO 2011/037083 A1

明 細 書

発明の名称： 透明複合シート

技術分野

[0001] 本発明は、透明樹脂硬化物と、該透明樹脂硬化物中に埋め込まれたガラスクロスとを含有する透明複合シートに関し、より詳細には、透視像の歪みが少ない透明複合シートに関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子又は有機ＥＬ表示素子等の表示素子用基板、並びに太陽電池用基板等に、ガラス基板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、曲げ性が低く、更に軽量化できないという問題がある。このため、近年、ガラス基板のかわりに、プラスチック基板を用いることが検討されている。

[0003] しかしながら、従来のプラスチック基板は、ガラスに比べて、熱膨張係数が１０～２０倍程度大きいことがある。熱膨張係数が大きいプラスチック基板を用いて表示素子又は太陽電池を製造すると、半導体層又はカラーフィルタ層などを形成するための加熱及び冷却プロセスにおいて、プラスチック基板と半導体無機膜又は導電無機膜との熱膨張係数の差に起因して、該無機膜にクラックが生じることがある。さらに、熱膨張係数が大きいプラスチック基板を用いて表示素子を製造すると、製造工程における温度ばらつきによってプラスチック基板の寸法が大きく変化し、フォトリソグラフィプロセスにおけるマスクアライメントが困難になることがある。

[0004] 熱膨張係数を低くするために、例えば、下記の特許文献１には、ガラスクロスに樹脂組成物を塗布し、含浸させ、乾燥することにより得られたプラスチック基板が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００４－１５１２９１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1 に記載のプラスチック基板では、ガラスクロスに樹脂組成物を含浸させ、乾燥することにより樹脂組成物を硬化させる際に、樹脂組成物の硬化収縮によって、プラスチック基板の表面にガラスクロスの繊維形状を反映した凹凸が生じやすい。このため、プラスチック基板を通して視認される透過像に、歪みが生じるという問題がある。

[0007] 本発明の目的は、透視像の歪みが少ない透明複合シートを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の広い局面によれば、透明樹脂硬化物と、該透明樹脂硬化物中に埋め込まれたガラスクロスとを含有し、J I S K 7 3 7 4 に定義される像鮮明度が、光学くし目幅 0. 1 2 5 mm において 5 0 % 以上である、透明複合シートが提供される。

[0009] 本発明に係る透明複合シートのある特定の局面では、上記ガラスクロスは、フィラメント径 3 ~ 1 0 μ m、T e x 番手 1 0 ~ 2 0、かつ撚り数 2 / インチ以下のガラス繊維単糸により形成されており、上記ガラスクロスは、経系及び緯系の密度が 4 0 ~ 7 0 本 / インチである織布を、下記式 (X) の開繊度が 2 ~ 4 の範囲内であるように開繊処理したガラスクロスである。

開繊度 = 開繊処理後のガラスクロスにおける繊維束の糸幅 / ガラス繊維単糸の径 . . . 式 (X)

[0010] 上記透明樹脂硬化物と上記ガラスクロスとの屈折率差は 0. 0 1 以下であることが好ましい。上記透明樹脂硬化物のアッペ数は 3 5 ~ 5 0 の範囲内であることが好ましい。

[0011] 本発明に係る透明複合シートの他の特定の局面では、上記透明樹脂硬化物は、下記式 (1) で表されるチオール基含有シラン化合物の加水分解縮合物を含む透明樹脂の硬化物である。

$R_1Si(OR_2)_3$. . . 式 (1)

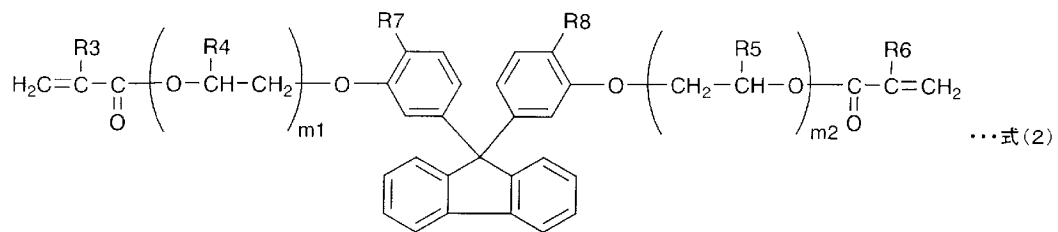
[0012] 上記式（１）中、 R_1 は、チオール基を有しかつ芳香環を有しない炭素数１～８の有機基、又はチオール基を有しかつ芳香環を有する有機基を表し、 R_2 は、水素原子、芳香環を有しない炭素数１～８の有機基、又は芳香環を有する有機基を表す。

[0013] 本発明に係る透明複合シートのさらに他の特定の局面では、上記透明樹脂は、炭素－炭素二重結合を有する化合物をさらに含む。

[0014] 本発明に係る透明複合シートの別の特定の局面では、上記透明樹脂硬化物が、フルオレン骨格を有する化合物を含む透明樹脂の硬化物である。

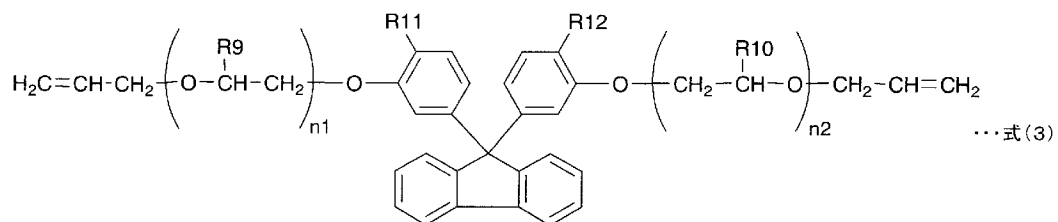
[0015] 本発明に係る透明複合シートのさらに別の特定の局面では、上記フルオレン骨格を有する化合物は、下記式（２）又は下記式（３）で表されるフルオレン骨格を有する化合物である。

[0016] [化1]



[0017] 上記式（２）中、 $R_3 \sim R_8$ はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、 m_1 及び m_2 はそれぞれ１又は２を表す。

[0018] [化2]



[0019] 上記式（３）中、 $R_9 \sim R_{12}$ はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、 n_1 及び n_2 はそれぞれ０～２の整数を表す。

[0020] 本発明に係る透明複合シートの他の特定の局面では、上記透明樹脂は、エポキシ基を有する化合物及びイソシアネート基を有する化合物の内の少なく

とも一種をさらに含む。

[0021] 本発明に係る透明複合シートのさらに他の特定の局面では、上記エポキシ基を有する化合物はフルオレン骨格を有する。

[0022] 上記ガラスクロス繊維は、Eガラス繊維又はTガラス繊維であることが好ましい。

発明の効果

[0023] 本発明に係る透明複合シートは、透明樹脂硬化物と、該透明樹脂硬化物中に埋め込まれたガラスクロスとを含有し、J I S K 7 3 7 4に定義される像鮮明度が、光学くし目幅0. 1 2 5 mmにおいて5 0 %以上であるので、透視像の歪みが少ない。

[0024] 従って、本発明に係る透明複合シートを、特に液晶表示素子又はE L 表示素子のような表示素子の基板又はタッチパネル用のシートとして用いた場合には、画像の歪みが低減された良好な表示を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0026] 本発明者らは、透明樹脂硬化物にガラスクロスが埋め込まれている透明複合シートにおける透視像の歪み低減するために、透明複合シートの表面の凹凸を低減することを検討した。この結果、上記透明複合シートにおける透視像の歪みは、単に表面の凹凸によるレンズ効果のみではないことを見出した。さらに、ガラス繊維の近傍において透明樹脂硬化物の屈折率に分布があり、この透明樹脂硬化物の屈折率変化によって透過光線が歪曲することによっても、上記透視像の歪みが生じることを見出した。

[0027] すなわち、本発明者らは、上記透明複合シートにおける透視像の歪みは、シートの表面を平坦化することだけでは改善されず、ガラス繊維の近傍における透明樹脂硬化物の屈折率分布を制御する必要があることを見出した。

[0028] さらに、本発明者らは、J I S K 7 3 7 4に定義される像鮮明度が、光学くし目幅0. 1 2 5 mmにおいて5 0 %以上である透明複合シートにおいて、透視像の歪みが十分に少なく、透明複合シートを特に液晶表示素子又は

EL表示素子のような表示素子の基板又はタッチパネル用のシートとして用いた場合には、画像の歪みが低減された良好な表示を得ることができることを見出した。

[0029] 本発明に係る透明複合シートは、透明樹脂硬化物（A）と、該透明樹脂硬化物（A）中に埋め込まれたガラスクロス（b）とを含有する。本発明に係る透明複合シートは、透明樹脂硬化物（A）となる透明樹脂（a）と、ガラスクロス（b）とを含有する透明複合材料を用いて形成できる。例えば、加熱及び活性光線の照射の内の少なくとも一種により、透明複合材料を硬化させることにより、透明複合シートを得ることができる。透明複合材料は、例えば、透明樹脂（a）をガラスクロス（b）に含浸させることにより得ることができる。

[0030] 以下、本発明に係る透明複合シートに含まれる各成分、並びに該透明複合シートを得るための透明複合材料に含まれる各成分の詳細を説明する。

[0031] （透明樹脂（a）及び透明樹脂硬化物（A））

上記透明複合材料に含まれている透明樹脂（a）は、透明な樹脂であれば特に限定されない。透明樹脂（a）は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0032] 上記透明樹脂（a）としては、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、シルセスキオキサン樹脂及びアリル基含有樹脂等が挙げられる。

[0033] 透明樹脂（a）は、硬化前に室温（25℃）で液状の硬化性樹脂であることが好ましい。透明樹脂（a）は、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シルセスキオキサン樹脂及びアリル基含有樹脂からなる群から選択された少なくとも一種であることが好ましい。

[0034] 硬化前に室温で液状の硬化性樹脂である上記（メタ）アクリル樹脂として

は、（メタ）アクリルオリゴマーが挙げられる。上記（メタ）アクリル樹脂は、加熱及び活性光線の照射により架橋し、硬化する。上記（メタ）アクリル樹脂の硬化物は、可視光線に対して、高い透過性を有する。上記（メタ）アクリル樹脂は、2つ以上の（メタ）アクリロイル基を有することが好ましい。

[0035] 上記（メタ）アクリル樹脂は、脂環式（メタ）アクリレート又は環状エーテル構造を有する（メタ）アクリレートであることがより好ましい。上記脂環式（メタ）アクリレート樹脂は、ノルボルナンジメチロールジアクリレート及びジシクロペンタジエニルジアクリレートの内の少なくとも一種であることが好ましい。上記環状エーテル構造を有する（メタ）アクリレートは、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレートであることが好ましい。これらの好ましい（メタ）アクリル樹脂の使用により、透明複合シートの透明性及び耐熱性をより一層高めることができる。上記（メタ）アクリル樹脂は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0036] 上記（メタ）アクリルは、アクリルとメタクリルとを示す。上記（メタ）アクリレートは、アクリレートとメタクリレートとを示す。上記（メタ）アクリロイルは、アクリロイルとメタクリロイルとを示す。

[0037] 透明樹脂（a）を架橋し、硬化させる方法としては、加熱する方法、活性光線を照射する方法、並びに加熱し、かつ活性エネルギー線を照射する方法が挙げられる。透明樹脂（a）は、加熱及び活性光線の照射の内の少なくとも一方により硬化する樹脂であることが好ましい。

[0038] 透明樹脂（a）が（メタ）アクリル樹脂又はアリル基含有樹脂である場合には、活性光線を照射する方法が好ましい。硬化反応を完結させる観点からは、活性光線の照射の後に、さらに加熱する方法がより好ましい。

[0039] 上記活性光線は、紫外線であることが好ましい。該紫外線を照射するための光源としては、例えば、メタルハライドタイプ及び高圧水銀灯ランプ等が挙げられる。

[0040] 透明樹脂（a）を活性光線の照射により架橋し、硬化させるために、上記透明複合材料は、光重合開始剤を含有することが好ましい。透明樹脂（a）が上記（メタ）アクリル樹脂又はアリル基含有樹脂である場合に、光重合開始剤が用いられることが好ましい。該光重合開始剤は、ラジカルを発生する光重合開始剤であることが好ましい。上記光重合開始剤は、透明樹脂（a）中に添加されることが好ましい。

[0041] 上記光重合開始剤は特に限定されない。上記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N，N'－テトラエチルー4，4'－ジアミノベンゾフェノン、4－メトキシ－4'－ジメチルアミノベンゾフェノン、2，2－ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイン、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、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α －ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン、2－クロロチオキサントン、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2－メチルー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－モルフォリノフェニル）－ブタノン－1，2，6－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、t－ブチルアントラキノン、1－クロロアントラキノン、2，3－ジクロロアントラキノン、3－クロロ－2－メチルアントラキノン、2－エチルアントラキノン、1，4－ナフトキノ、9，10－フェナントラキノ、1，2－ベンゾアントラキノ、1，4－ジメチルアントラキノ、2－フェニルアントラキノ、2－（o－クロロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール2量体、2－メルカプトベンゾチアゾール、2－メルカプトベンゾオキサゾール、及び4－（p－メトキシフェニル）－2，6－ジ（トリクロロメチル）－s－トリアジン等が挙げられる。上記光重合開始剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0042] 透明樹脂（a）100重量部に対して、上記光重合開始剤の含有量の好ましい下限は0.01重量部、より好ましい下限は0.1重量部、好ましい上

限は2重量部、より好ましい上限は1重量部である。上記光重合開始剤の含有量が多いほど、透明複合材料の感度が高くなる。上記光重合開始剤の含有量が上記好ましい下限を満たすと、透明複合材料を十分に硬化させることができる。上記光重合開始剤の含有量が上記好ましい上限を満たすと、硬化反応が急激に進行し難くなり、更に硬化時の割れ及び透明樹脂硬化物（A）の着色等の問題が生じ難くなる。

[0043] 加熱及び活性光線の照射の内の少なくとも一方により、透明複合材料を架橋し、硬化させた後に、さらに高温で熱処理することが好ましい。熱処理により、透明複合シートの線膨張係数を低くすることができる。上記熱処理の条件は、窒素雰囲気下又は真空状態で、150～250℃、1～24時間の条件であることが好ましい。

[0044] 透明樹脂（a）としてエポキシ樹脂を用いてもよい。該エポキシ樹脂は、例えば従来公知のエポキシ樹脂を使用でき特に限定されない。上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型又はビスフェノールS型などのエポキシ樹脂、フェノールノボラック型又はクレゾールノボラック型などのノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート型又はヒンダントイン型などの含窒素環型エポキシ樹脂、脂環式型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型などのジシクロ型エポキシ樹脂、エステル型エポキシ樹脂、並びにエーテルエステル型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂の変性物を用いてもよい。透明複合シートの変色を防止する観点からは、上記エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート型エポキシ樹脂及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂からなる群から選択された少なくとも一種であることが好ましい。上記エポキシ樹脂は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0045] 透明樹脂（a）を硬化させるために、上記透明複合材料は、硬化剤を含有

していてもよい。特に透明樹脂（a）がエポキシ樹脂である場合に、硬化剤が用いられることが好ましい。上記硬化剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。上記透明複合材料は、光重合開始剤及び硬化剤の内の少なくとも一種を含有することが好ましい。

[0046] 上記硬化剤としては、例えば、有機酸化合物及びアミン化合物等が挙げられる。上記有機酸化合物としては、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びメチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。上記アミン化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタフェニレンジアミン、ジアミンジフェニルメタン及びジアミノジフェニルスルホン酸等が挙げられる。これらのアミン化合物のアミンアダクトを用いてもよい。

[0047] また、他の硬化剤としては、例えば、アミド化合物、ヒドラジド化合物、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物、フェノール化合物、ユリア化合物及びポリスルフィッド化合物等が挙げられる。

[0048] 上記アミド化合物としては、ジシアンジアミド及びポリアミド等が挙げられる。上記ヒドラジド化合物としては、ジヒドラジット等が挙げられる。上記イミダゾール化合物としては、メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、エチルジイミダゾール、イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、フェニルイミダゾール、ウンデシルイミダゾール、ヘプタデシルイミダゾール及び2-フェニル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。上記イミダゾリン化合物としては、メチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、エチルイミダゾリン、イソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、フェニルイミダゾリン、ウンデシルイミダゾリン、ヘプタデシルイミダゾリン及び2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等が挙げられる。

[0049] 上記硬化剤として、酸無水物化合物も使用できる。該酸無水物化合物の使用により、透明複合シートの変色をより一層防止できる。上記酸無水物化合物としては、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、無水ナジック酸、無水グルタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ジクロロコハク酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物及びクロレンジック酸無水物等が挙げられる。

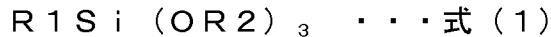
[0050] 上記エポキシ樹脂と上記酸無水物化合物とを併用する場合、エポキシ樹脂と硬化剤との含有量は特に制限されない。エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して、酸無水物化合物の酸無水物の当量の好ましい下限は 0.5 当量、より好ましい下限は 0.7 当量、好ましい上限は 1.5 当量、より好ましい上限は 1.2 当量である。上記硬化剤の当量が上記好ましい下限を満たすと、透明複合シートの着色を十分に抑制できる。上記硬化剤の当量が上記好ましい上限を満たすと、透明複合シートの耐湿性が良好になる。

[0051] 上記透明複合材料は、硬化促進剤を含有していてもよい。該硬化促進剤は特に限定されない。上記硬化促進剤としては、例えば、第三級アミン、イミダゾール、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、有機金属塩、リン化合物及び尿素化合物等が挙げられる。上記硬化促進剤は、第三級アミン、イミダゾール及び第四級ホスホニウム塩からなる群から選択された少なくとも一種であることが好ましい。上記硬化促進剤は、1 種のみが用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

[0052] 上記硬化促進剤の含有量は特に制限されない。透明樹脂 (a) 100 重量部に対して、上記硬化促進剤の含有量の好ましい下限は 0.05 重量部、より好ましい下限は 0.2 重量部、好ましい上限は 7.0 重量部、より好ましい上限は 3.0 重量部である。上記硬化促進剤の含有量が上記好ましい下限を満たすと、透明複合材料を十分に硬化させることができる。上記硬化促進剤の含有量が上記好ましい上限を満たすと、透明複合シートの着色をより一層抑制できる。

[0053] 透明樹脂 (a) は、下記式 (1) で表されるチオール基含有シラン化合物

の加水分解縮合物（以下、加水分解縮合物（a 1）ともいう）を含むことが好ましい。透明樹脂硬化物（A）は、加水分解縮合物を含む透明樹脂の硬化物であることが好ましい。加水分解縮合物（a 1）は、シルセスキオキサン樹脂である。加水分解縮合物（a 1）の使用により、透明複合材料の透明性及び耐熱性をより一層高めることができる。



[0054] 上記式（１）中、 R_1 は、チオール基を有しかつ芳香環を有しない炭素数１～８の有機基、又はチオール基を有しかつ芳香環を有する有機基を表し、 R_2 は、水素原子、芳香環を有しない炭素数１～８の有機基、又は芳香環を有する有機基を表す。

[0055] 上記 R_1 としては、具体的には、チオール基を有する炭素数１～８の脂肪族炭化水素基、チオール基を有する炭素数１～８の脂環式炭化水素基、又はチオール基を有する芳香族炭化水素基等が挙げられる。上記 R_2 としては、具体的には、水素原子、炭素数１～８の脂肪族炭化水素基、炭素数１～８の脂環式炭化水素基、又は芳香族炭化水素基等が挙げられる。チオール基を有する場合の「炭化水素基」は、炭素原子と水素原子とだけでなく、チオール基に由来する硫黄原子も含む基である。複数の上記 R_2 は同一であってもよく、異なってもよい。

[0056] 上記式（１）で表されるチオール基含有シラン化合物を含有する成分（以下、成分（a 1 1）ともいう）を加水分解及び縮合させることにより、加水分解縮合物（a 1）を得ることができる。すなわち、加水分解反応及び縮合反応により、加水分解縮合物（a 1）を得ることができる。

[0057] 上記式（１）で表されるチオール基含有シラン化合物としては、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、３－メルカプトプロピルトリブトキシシラン、１，４－ジメルカプト－２－（トリメトキシシリル）ブタン、１，４－ジメルカプト－２－（トリエトキシシリル）ブタン、１，４－ジメルカプト－２－（トリプロポキシシリル）ブタン、１，４－

ジメルカプトー２－（トリブトキシシリル）ブタン、２－メルカプトメチルー３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、２－メルカプトメチルー３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、２－メルカプトメチルー３－メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、２－メルカプトメチルー３－メルカプトプロピルトリブトキシシラン、１，２－ジメルカプトエチルトリメトキシシラン、１，２－ジメルカプトエチルトリエトキシシラン、１，２－ジメルカプトエチルトリプロポキシシラン、及び１，２－ジメルカプトエチルトリブトキシシラン等が挙げられる。なかでも、加水分解反応の反応性が高く、かつ入手が容易であるため、３－メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。上記式（１）で表されるチオール基含有シラン化合物は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0058] 加水分解縮合物（a １）を得る際に、上記式（１）で表されるチオール基含有シラン化合物は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。さらに、加水分解縮合物（a １）を得る際に、上記チオール基含有シラン化合物以外の架橋性化合物を用いてもよい。加水分解縮合物（a １）には、上記チオール基含有シラン化合物のみを用いたものだけでなく、上記チオール基含有シラン化合物と、該チオール基含有シラン化合物以外の架橋性化合物を用いたものも含まれる。上記成分（a １ １）には、上記式（１）で表されるチオール基含有シラン化合物と、必要に応じて用いられる上記架橋性化合物とが含まれる。

[0059] 上記架橋性化合物としては、トリアルキルアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、テトラアルコキシチタン及びテトラアルコキシジルコニウム等が挙げられる。なかでも、トリアルキルアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン又はテトラアルコキシシランが好ましい。これらの好ましい架橋性化合物の使用により、加水分解縮合物（a １）の架橋密度を容易に調整できる。上記アルキルトリアルコキシシランの使用により、加水分解縮合物（a １）に含まれるチオール基の数を容易に調整できる。テトラアルコキシチタ

ン又はテトラアルコキシジルコニウムの使用により、加水分解縮合物（a 1）の硬化物の屈折率が高くなる。上記架橋性化合物は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0060] 上記トリアルコキシシランとしては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン及びトリフェニルエトキシシラン等が挙げられる。上記ジアルキルジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン及び3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。上記アルキルトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン及びフェニルトリエトキシシラン等が挙げられる。上記テトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン及びテトラブトキシシラン等が挙げられる。上記テトラアルコキシチタンとしては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン及びテトラブトキシチタン等が挙げられる。上記テトラアルコキシジルコニウムとしては、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム及びテトラブトキシジルコニウム等が挙げられる。これら以外の金属アルコキシドを用いてもよい。

[0061] 加水分解縮合物（a 1）を得る際の加水分解反応に用いる触媒は、従来公知の触媒を用いることができ特に限定されない。触媒活性が高く、更に縮合反応の触媒としても機能するので、上記触媒はギ酸であることが好ましい。

[0062] 成分（a 1 1）100重量部に対して、上記触媒の含有量の好ましい下限は0.1重量部、より好ましい下限は1重量部、好ましい上限は25重量部、より好ましい上限は10重量部である。上記触媒の含有量が上記好ましい

下限を満たすと、上記加水分解反応が十分に進行し、反応時間を短くすることができる。上記触媒の含有量が上記好ましい上限を満たすと、透明樹脂（a）の保存安定性が高くなる傾向がある。さらに、後工程で触媒を容易に除去できる。

[0063] 上記加水分解反応の反応温度及び反応時間は、上記シラン化合物の反応性に応じて任意に設定できる。上記反応温度は、通常0～100℃、好ましくは20～60℃である。上記反応時間は、1分～2時間程度である。

[0064] 上記加水分解反応の際に、溶剤を用いてもよく、溶剤を用いなくてもよい。該溶剤の種類は特に限定されない。溶剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。上記加水分解反応の際に用いられる上記溶剤は、縮合反応に用いられる溶剤と同じであることが好ましい。上記シラン化合物の反応性が低い場合は、上記加水分解反応の際に、溶剤を用いないことが好ましい。

[0065] [加水分解反応により生じた水酸基のモル数] / [成分（a 1 1）に含まれるアルコキシ基の合計モル数]（以下、モル比Aともいう）が0.5以上であるように、上記加水分解反応を進行させることが好ましい。上記モル比Aは0.8以上であることがより好ましい。上記縮合反応は、加水分解により生じた水酸基間だけでなく、該水酸基と残存アルコキシ基との間でも進行する。このため、上記モル比Aは0.5以上であることが好ましい。

[0066] 上記縮合反応では、加水分解により生じた水酸基間で水が生成し、更に水酸基とアルコキシ基間でアルコールが生成する。この縮合反応により、加水分解縮合物（a 1）はガラス化する。

[0067] 上記縮合反応では、従来公知の縮合触媒を用いることができる。上記ギ酸は、触媒活性が高く、加水分解反応の触媒としてだけでなく、縮合反応の触媒としても作用する。従って、上記縮合触媒は、ギ酸であることが好ましい。上記縮合反応での反応温度及び反応時間はそれぞれ、成分（a 1 1）の反応性に応じて任意に設定できる。上記反応温度は、通常40～150℃程度、好ましくは60～100℃である。上記反応時間は、30分～12時間程

度である。

- [0068] [未反応の水酸基と未反応のアルコキシ基との合計モル数] / [成分 (a 1 1) に含まれるアルコキシ基の合計モル数] (以下、モル比Bともいう) が0.3以下であるように上記縮合反応を進行させることが好ましい。上記モル比Bは0.2以下であることがより好ましい。上記モル比Bが上記好ましい上限を満たすと、未反応の水酸基とアルコキシ基とが、透明樹脂 (a) の保管中に縮合反応してゲル化し難くなる。さらに、硬化物において縮合反応が進行し難くなり、硬化物にクラックが生じ難くなる。
- [0069] 上記縮合反応の際に、成分 (a 1 1) の濃度の好ましい下限は2重量%、より好ましい下限は15重量%、好ましい上限は80重量%、より好ましい上限は60重量%である。上記縮合反応によって生成する水及びアルコールよりも沸点が高い溶剤を用いることが好ましい。この場合には、反応系中から、溶剤を容易に除去できる。上記濃度が上記範囲内にある場合には、反応中にゲル化し難くなり、加水分解縮合物 (a 1) の分子量が大きくなりすぎず、加水分解縮合物 (a 1) の保存安定性がより一層高くなる。
- [0070] 上記縮合反応の際に、該縮合反応によって生成する水及びアルコールよりも沸点が高い溶剤を用いることが好ましい。該溶剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また、上記架橋性化合物を溶剤として用いることもできる。
- [0071] 上記縮合反応の後に、触媒を除去することが好ましい。触媒の除去により、加水分解縮合物 (a 1) の保存安定性を高めることができる。上記触媒の除去方法は、触媒の種類に応じて公知方法を適宜に選択できる。上記触媒の除去方法としては、触媒の沸点以上に加熱する方法、及び減圧する方法等が挙げられる。上記触媒がギ酸である場合には、これらの方法によりギ酸を容易に除去できる。
- [0072] 透明樹脂硬化物 (A) は、フルオレン骨格を有する化合物を含む透明樹脂の硬化物であることが好ましい。透明樹脂 (a) は、フルオレン骨格を有する化合物を含むことが好ましい。透明樹脂 (a) 100重量%中、フルオレ

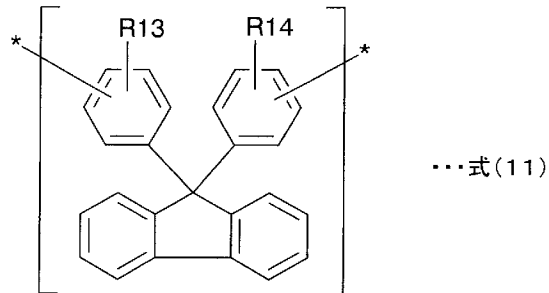
ン骨格を有する化合物の含有量は、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上である。フルオレン骨格を有する化合物の含有量の上限は特に限定されない。透明樹脂(a) 100重量%中、フルオレン骨格を有する化合物の含有量は70重量%以下程度であり、好ましくは50重量%以下である。

[0073] 透明樹脂硬化物(A)は、下記式(11)で表される構造単位を有する化合物を含む透明樹脂の硬化物であることが好ましく、下記式(11)で表される構造単位と、(メタ)アクリロイル基、アリル基又はエポキシ基とを有する化合物を含む透明樹脂の硬化物であることがより好ましく、下記式(2)、下記式(3)又は下記式(4)で表されるフルオレン骨格を有する化合物を含む透明樹脂の硬化物であることが更に好ましい。上記フルオレン骨格を有する化合物は、下記式(11)で表される構造単位を有する化合物であることが好ましく、下記式(11)で表される構造単位と、(メタ)アクリロイル基、アリル基又はエポキシ基とを有する化合物であることがより好ましく、下記式(2)、(3)又は下記式(4)で表されるフルオレン骨格を有する化合物であることがより好ましい。下記式(2)で表されるフルオレン骨格を有する化合物は、(メタ)アクリロイル基を有する。下記式(3)で表されるフルオレン骨格を有する化合物は、アリル基を有する。下記式(4)で表されるフルオレン骨格を有する化合物は、エポキシ基を有する。

[0074] 透明樹脂硬化物(A)は、下記式(12)で表される構造単位を有する化合物を含む透明樹脂の硬化物であることが好ましく、下記式(12)で表される構造単位と、(メタ)アクリロイル基又はアリル基とを有する化合物を含む透明樹脂の硬化物であることがより好ましく、下記式(2)又は下記式(3)で表されるフルオレン骨格を有する化合物を含む透明樹脂の硬化物であることが更に好ましい。上記フルオレン骨格を有する化合物は、下記式(12)で表される構造単位を有する化合物であることが好ましく、下記式(12)で表される構造単位と、(メタ)アクリロイル基又はアリル基とを有する化合物であることがより好ましく、下記式(2)又は(3)で表される

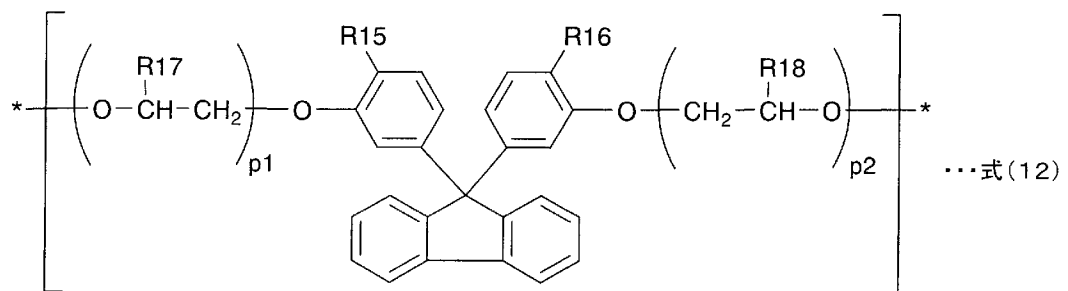
フルオレン骨格を有する化合物であることがより好ましい。

[0075] [化3]



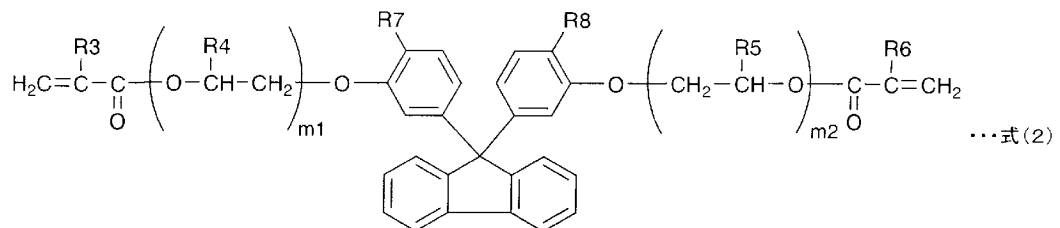
[0076] 上記式(11)中、R13及びR14はそれぞれ、水素原子、メチル基又はエポキシ基を含む有機基を表す。上記式(11)中、R13及びR14はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表すことが好ましい。なお、上記式(11)中、2つのベンゼン環に結合している基の結合部位は特に限定されない。

[0077] [化4]



[0078] 上記式(12)中、R15～R18はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、p1及びp2はそれぞれ0～2の整数を表す。

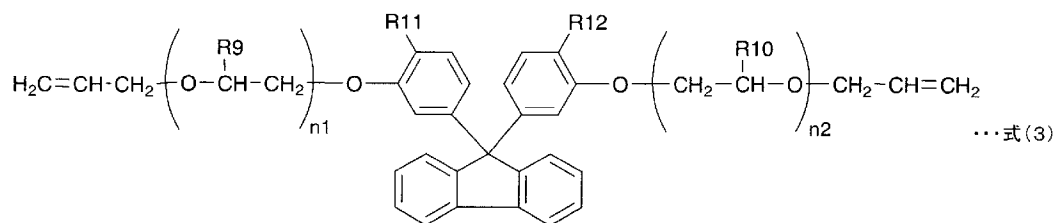
[0079] [化5]



[0080] 上記式(2)中、R3～R8はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、

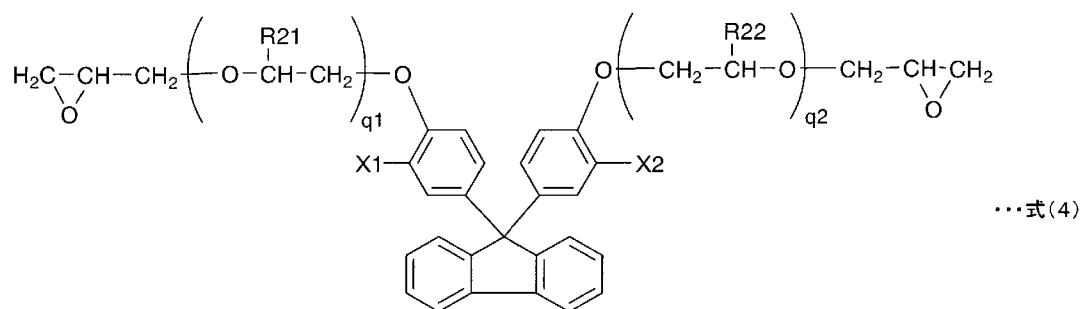
m 1 及び m 2 はそれぞれ 1 又は 2 を表す。

[0081] [化6]



[0082] 上記式(3)中、R 9 ～ R 1 2 はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、n 1 及び n 2 はそれぞれ 0 ～ 2 の整数を表す。

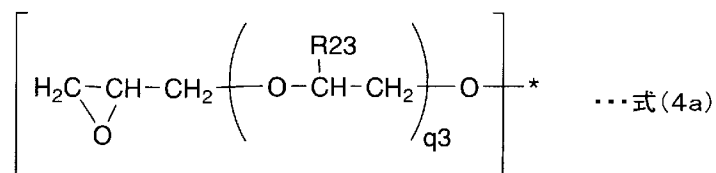
[0083] [化7]



[0084] 上記式(4)中、R 2 1 及び R 2 2 はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、q 1 及び q 2 はそれぞれ 0 ～ 2 の整数を表し、X 1 及び X 2 はそれぞれ水素原子又はエポキシ基を含む有機基を表す。

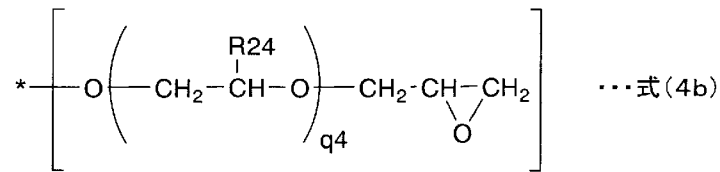
[0085] 上記式(4)中、X 1 が水素原子又は下記式(4 a)で表される基であり、かつ X 2 が水素原子又は下記式(4 b)で表される基であることが好ましい。

[0086] [化8]



[0087] 上記式(4 a)中、R 2 3 は水素原子又はメチル基を表し、q 3 は 0 ～ 2 の整数を表す。

[0088] [化9]



[0089] 上記式（4b）中、R²⁴は水素原子又はメチル基を表し、q₄は0～2の整数を表す。

[0090] 本発明者らは、フルオレン骨格を有する化合物の使用が、透明複合シートにおける上記像鮮明度を高めることに大きく寄与することを見出した。さらに、本発明者らは、特に、上記式（2）、（3）又は（4）で表されるフルオレン骨格を有する化合物が、上記像鮮明度を大きく高めることに大きく寄与することも見出した。さらに、本発明者らは、特に、上記式（2）又は（3）で表されるフルオレン骨格を有する化合物が、上記像鮮明度を顕著に高めることに大きく寄与することも見出した。

[0091] 透明樹脂（a）は、加水分解縮合物（a1）、上記フルオレン骨格を有する化合物、又は、加水分解縮合物（a1）と上記フルオレン骨格を有する化合物との混合物などに加えて、エポキシ基を有する化合物（以下、エポキシ化合物（a2）ともいう）及びイソシアネート基を有する化合物（以下、イソシアネート化合物（a3）ともいう）の内の少なくとも一種をさらに含むことが好ましい。この場合には、加熱により透明樹脂（a）を効率的に架橋させ、硬化させることができる。

[0092] エポキシ化合物（a2）は特に限定されない。エポキシ化合物（a2）としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、トリアジン骨格含有エポキシ樹脂、フルオレン骨格含有エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリフェノールフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変

性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂及びアリーールアルキレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。エポキシ化合物（a 2）は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0093] 上記エポキシ基を有する化合物（エポキシ化合物（a 2））は、フルオレン骨格を有することが好ましい。フルオレン骨格を有するエポキシ化合物の使用により、透明複合シートにおける上記像鮮明度をさらに一層高めることができる。

[0094] エポキシ化合物（a 2）は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコート828」など）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコート807」など）、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成社製の商品名「サントートST-3000」など）、又は脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業社製の商品名「セロキサイド2021」など）であることが好ましい。これらの好ましいエポキシ化合物（a 2）の使用により、透明複合材料の硬化物の透明性及び耐熱性をより一層高めることができる。

[0095] 上記エポキシ化合物（a 2）の分子量は高い方が好ましい。高分子量のエポキシ化合物（a 2）の使用により、透明複合材料の硬化物の可撓性が高くなる。高分子量のエポキシ化合物（a 2）としては、エポキシ当量が2000g／当量以上のエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコート1010」及び「エピコート4007P」など）、エポキシ変性シリコーン樹脂（信越化学工業社製の商品名「X-22-163A」など）、並びにポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。なかでも、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。

[0096] イソシアネート化合物（a 3）は特に限定されない。イソシアネート化合物（a 3）としては、例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。イソシアネート化合物（a 3）としては、具体的には、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4

、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、及びm-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、並びにダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート等が挙げられる。イソシアネート化合物（a3）は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0097] 透明複合材料の硬化物の透明性及び耐熱性を高める観点からは、イソシアネート化合物（a3）は、イソホロレンジイソシアネートであることが好ましい。

[0098] イソシアネート化合物（a3）の分子量は高い方が好ましい。高分子量のイソシアネート化合物（a3）の使用により、透明複合材料の硬化物の可撓性が高くなる。高分子量のイソシアネート化合物（a3）としては、ポリオールのジイソシアネート変性物、及びポリメリックMDI（三井武田ケミカル社製の商品名「コスモネートM」など）等が挙げられる。上記ポリオールとしては、ポリカーボネートジオール及びポリエステルジオール等が挙げられる。

[0099] 加熱による透明樹脂（a）の硬化反応を促進するために、エポキシ化合物（a2）と触媒とを併用してもよい。エポキシ化合物（a2）と併用される

触媒としては、例えば、三級アミン、イミダゾール、有機ホスフィン及びテトラフェニルボロン塩等が挙げられる。

- [0100] 上記三級アミンとしては、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、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等が挙げられる。上記イミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール及び2-ヘプタデシルイミダゾール等が挙げられる。上記有機ホスフィンとしては、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン及びフェニルホスフィン等が挙げられる。上記テトラフェニルボロン塩としては、テトラフェニルホスホニウム テトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール テトラフェニルボレート、及びN-メチルモルホリン テトラフェニルボレート等が挙げられる。

- [0101] 上記イソシアネート化合物（a 3）と触媒とを併用することが好ましい。イソシアネート化合物（a 3）と併用される触媒としては、有機スズ化合物及び三級アミン等が挙げられる。

- [0102] 上記有機スズ化合物としては、ジブチルスズジラウレート及びオクチル酸スズ等が挙げられる。上記三級アミンとしては、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、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、及びトリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等が挙げられる。

- [0103] 透明樹脂（a）100重量部に対して、上記エポキシ化合物（a 2）及びイソシアネート化合物（a 3）と併用される触媒の含有量は、0.01～5重量部の範囲内であることが好ましい。

- [0104] 透明樹脂（a）100重量%中、加水分解縮合物（a 1）と、エポキシ化合物（a 2）及びイソシアネート化合物（a 3）の内の少なくとも一種との配合比は、用途に応じて適宜に決定できる。

- [0105] [加水分解縮合物 (a 1) に含まれるチオール基のモル数] / [エポキシ化合物 (a 2) に含まれるエポキシ基とイソシアネート化合物 (a 3) に含まれるイソシアネート基との合計のモル数] (以下、モル比 C ともいう) は、0.9 ~ 1.1 の範囲内であることが好ましい。上記モル比 C が 0.9 以上であると、硬化後にエポキシ基及びイソシアネート基が残存し難くなり、透明複合材料の硬化物の耐候性が高くなる。上記モル比が 1.1 以下であると、チオール基が残存し難くなり、チオール基の分解による悪臭が生じ難くなる。
- [0106] 透明樹脂 (a) は、加水分解縮合物 (a 1) に加えて、炭素-炭素二重結合を有する化合物 (以下、不飽和化合物 (a 4) ともいう) をさらに含むことが好ましい。該不飽和化合物 (a 4) の使用により、加熱及び活性光線の照射により、透明複合材料を硬化させることができる。
- [0107] 不飽和化合物 (a 4) は特に限定されない。不飽和化合物 (a 4) の上記炭素-炭素二重結合としては、ビニル基、(メタ) アクリロイル基及びアリル基等が挙げられる。上記炭素-炭素二重結合は、加水分解縮合物 (a 1) のチオール基と反応 (エン-チオール反応) する。この反応の反応機構は、重合開始剤の有無により異なる。このため、加水分解縮合物 (a 1) 及び不飽和化合物 (a 4) は、最適な配合量に適宜調整される。
- [0108] 上記重合開始剤が用いられない場合は、炭素-炭素二重結合 1 個に対して、チオール基 1 個が付加反応する。上記重合開始剤が用いられる場合は、炭素-炭素二重結合 1 個に対して、チオール基 1 個が付加反応することに加えて、連鎖的ラジカル反応が進行する。この結果、上記重合開始剤が用いられない場合は、加水分解縮合物 (a 1) に含まれるチオール基と不飽和化合物 (a 4) に含まれる炭素-炭素二重結合とは、1 : 1 (モル比) で反応する。上記重合開始剤が用いられる場合には、加水分解縮合物 (a 1) に含まれるチオール基と、不飽和化合物 (a 4) に含まれる炭素-炭素二重結合とは、1 : 1 (モル比) では反応しない。
- [0109] 上記の観点から、重合開始剤が用いられない場合は、加水分解縮合物 (a

1) と不飽和化合物 (a 4) との配合比は、[加水分解縮合物 (a 1) に含まれるチオール基のモル数] / [不飽和化合物 (a 4) に含まれる炭素-炭素二重結合のモル数] (以下、モル比 D 1 ともいう) は、0.9 ~ 1.1 の範囲内であることが好ましい。上記モル比 D 1 は 1.0 であることがより好ましい。上記モル比 D 1 が 0.9 以上であると、硬化後に炭素-炭素二重結合が残存し難くなり、透明複合材料の硬化物の耐候性が高くなる。上記モル比が 1.1 以下であると、チオール基が残存し難くなり、チオール基の分解による悪臭が生じ難くなる。

[0110] 重合開始剤が用いられる場合は、加水分解縮合物 (a 1) と不飽和化合物 (a 4) との配合比は、[加水分解縮合物 (a 1) に含まれるチオール基のモル数] / [不飽和化合物 (a 4) に含まれる炭素-炭素二重結合のモル数] (以下、モル比 D 2 といもいう) は、0.01 ~ 1.1 の範囲内であることが好ましい。上記モル比 D 2 が 0.01 以上であると、透明複合材料の硬化物の水蒸気バリア性をより一層高めることができる。さらに、硬化後に炭素-炭素二重結合が残存し難くなり、透明複合材料の硬化物の耐候性が高くなる。上記モル比 D 2 が 1.1 以下であると、チオール基が残存し難くなり、チオール基の分解による悪臭が生じ難くなる。

[0111] また、炭素-炭素二重結合を有する官能基とチオール基との反応より優先して、炭素-炭素二重結合を有する官能基同士が反応するのを抑制するために、不飽和化合物 (a 4) は、アリル基を有することが好ましい。

[0112] アリル基を 1 つ有する化合物としては、けい皮酸、モノアリルシアヌレート、モノアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、ビスフェノール A モノアリルエーテル、ビスフェノール F モノアリルエーテル、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、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、及びトリプロピレングリコールモノアリルエーテル等が挙げられ

る。

[0113] アリル基を2つ有する化合物としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル、ビスフェノールAジアリルエーテル、ビスフェノールFジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、及びトリプロピレングリコールジアリルエーテル等が挙げられる。

[0114] アリル基を3つ以上含有する化合物としては、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、及びトリメチロールプロパントリアリルエーテル等が挙げられる。アリル基を有する化合物は、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート又はペンタエリスリトールトリアリルエーテルであることが特に好ましい。

[0115] 不飽和化合物(a4)の分子量は高いことが好ましい。高分子量の不飽和化合物(a4)の使用により、透明樹脂硬化物(A)の可撓性が高くなる。高分子量の不飽和化合物(a4)としては、メチルアリルシロキサンとジメチルシロキサンとからなる共重合体、エピクロルヒドリンとアリルグリシジルエーテルとからなる共重合体(ダイソー社製の商品名「エピクロマー」、及び日本ゼオン社製の商品名「G e c h r o n」など)、並びにアリル基末端ポリイソブチレンポリマー(カネカ社製の商品名「エピオン」)等が挙げられる。

[0116] [不飽和化合物(a4)に含まれる炭素-炭素二重結合のモル数] / [不飽和化合物(a4)のモル数] (以下、モル比Eともいう)は2以上であることが好ましい。上記モル比Eは、1分子あたりに含まれる炭素-炭素二重結合の平均個数を示す。上記モル比Eが2以上であると、透明樹脂(a)の

硬化性が高くなり、かつ透明樹脂硬化物（A）の架橋密度が高くなる。このため、透明樹脂硬化物（A）の耐熱性及び硬度が高くなる傾向がある。

[0117] 加水分解縮合物（a 1）を用いる場合には、重合開始剤を用いなくてもよい。ただし、上記透明複合材料は、加水分解縮合物（a 1）を含む場合にも、重合開始剤を含有していてもよい。該重合開始剤としては、光カチオン重合開始剤及び光ラジカル重合開始剤等が挙げられる。

[0118] 上記光カチオン重合開始剤としては、紫外線の照射により酸を発生する化合物であるスルホニウム塩、ヨードニウム塩、メタロセン化合物及びベンゾイントシレート等が挙げられる。上記光カチオン重合開始剤の市販品としては、ユニオンカーバイド社製の商品名「サイラキュアUVI-6970」、「サイラキュアUVI-6974」及び「サイラキュアUVI-6990」、チバ・ジャパン社製の商品名「イルガキュア264」、並びに日本曹達社製の商品名「CIT-1682」等が挙げられる。

[0119] 上記光ラジカル重合開始剤としては、チバ・ジャパン社製の商品名「ダロキュア1173」、「イルガキュア651」、「イルガキュア184」及び「イルガキュア907」、並びにベンゾフェノン等が挙げられる。

[0120] 透明樹脂（a）100重量部に対して、上記重合開始剤の含有量の好ましい下限は1重量部、好ましい上限は15重量部、より好ましい上限は10重量部、さらに好ましい上限は5重量部である。

[0121] 透明樹脂（a）の保存安定性をより一層高めるために、エンーチオール反応抑制剤を使用できる。該エンーチオール反応抑制剤としては、リン化合物、ラジカル重合禁止剤、三級アミン及びイミダゾール等が挙げられる。

[0122] 上記リン化合物としては、トリフェニルホスフィン及び亜リン酸トリフェニル等が挙げられる。上記ラジカル重合禁止剤としては、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）等が挙げられる。

ール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩、及びジフェニルニトロソアミン等が挙げられる。上記三級アミンとしては、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジアミノメチル)フェノール、及びジアザビスクロウンデセン等が挙げられる。上記イミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチルヘキシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール及び1-シアノエチル-2-メチルイミダール等が挙げられる。

[0123] 上記リン化合物のなかでも、亜リン酸トリフェニルが好ましい。該亜リン酸トリフェニルは、エン-チオール反応の抑制効果が高く、かつ室温で液状であるため、取り扱いが容易である。透明樹脂(a)100重量部に対して、上記リン化合物の含有量は0.1~10重量部の範囲内であることが好ましい。上記リン化合物の含有量が0.1重量部以上であると、エン-チオール反応を十分に抑制できる。上記リン化合物の含有量が10重量部以下であると、硬化後に上記リン化合物の残存量が少なくなり、上記リン化合物に由来する透明樹脂硬化物(A)の物性の低下を抑制できる。

[0124] 上記ラジカル重合禁止剤のなかでも、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩が好ましい。該N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩は、少量でもエン-チオール反応を抑制でき、かつ透明樹脂硬化物(A)の透明性を高めることができる。透明樹脂(a)100重量部に対して、上記ラジカル重合禁止剤の含有量は0.0001~0.1重量部の範囲内であることが好ましい。上記ラジカル重合禁止剤の含有量が0.001重量部以上であると、エン-チオール反応を十分に抑制できる。上記ラジカル重合禁止剤の含有量が0.1重量部以下であると、硬化性が高くなる傾向がある。

[0125] 上記三級アミンのなかでも、ベンジルジメチルアミンが好ましい。該ベンジルジメチルアミンは、エン-チオール反応の抑制効果が高く、かつ室温で液状であるため、取り扱いが容易である。透明樹脂(a)100重量部に対

して、上記三級アミンの含有量は0.001～5重量部の範囲内であることが好ましい。上記三級アミンの含有量が0.001重量部以上であると、エーチオール反応を十分に抑制できる。上記三級アミンの含有量が5重量部以下であると、加水分解縮合物（a1）中の未反応の水酸基及びアルコキシ基の縮合反応が生じ難くなり、ゲル化が生じ難くなる。

[0126] 加水分解縮合物（a1）と不飽和化合物（a4）との配合比は、用途に応じて適宜変更できる。また、加水分解縮合物（a1）と不飽和化合物（a4）とを併用する場合には、必要に応じて溶剤を配合できる。

[0127] 透明樹脂硬化物（A）のアップベ数は、35～50の範囲内であることが好ましい。透明樹脂（a）のアップベ数が上記範囲内である場合には、透明複合シートの光線透過率をより一層高くすることができる。

[0128] 透明樹脂硬化物（A）は、例えば、上記透明複合材料の作製の際に、ガラスクロス（b）を添加しなかった材料を硬化させることによっても得られる。また、透明樹脂硬化物（A）は、例えば、透明樹脂（a）と、該透明樹脂（a）を硬化させるための光重合開始剤及び硬化剤の内の少なくとも一方等とを混合した混合物を硬化させることによっても得られる。

[0129] （ガラスクロス（b））

ガラスクロス（b）のフィラメント径は3～10 μ mであることが好ましい。フィラメント径が3 μ m以上であると、引っ張り強度がより一層高くなる。フィラメント径が10 μ m以下であると、折り曲げ強度がより一層高くなる。

[0130] 単系の太さは、Tex番手で10～20であることが好ましい。10番手以上であると、ガラスクロス（b）の厚みが厚くなり、強度又は熱膨張性の低減効果を十分に得ることができる。20番手以下であると、開繊処理が容易である。

[0131] 単系の撚り数は2／インチ以下であることが好ましい。撚り数が2／インチ以下であると、開繊度2以上の開繊処理が容易である。

[0132] ガラスクロス（b）の経系及び緯系の密度（織り密度）はそれぞれ40～

70本／インチであることが好ましい。40本／インチ以上であると、ガラスクロス（b）の目（バスケットホール）が十分に小さくなり、透明複合シートの表面の凹凸を低減できる。70本／インチ以下であると、ガラスクロス（b）の目が詰まり過ぎることなく、開繊処理が容易になる。

[0133] 透明複合シートの透視像の歪みをより一層低減する観点からは、ガラスクロス（b）は、下記式（X）の開繊度が2～4の範囲内であるように開繊処理したガラスクロスであることが好ましい。

開繊度＝開繊処理後のガラスクロス（b）における繊維束の糸幅／ガラス繊維単系の径・・・式（X）

[0134] 上記のような観点から、特に透明複合シートの透視像の歪みをより一層低減する観点から、本発明に係る透明複合シートに含まれているガラスクロス（b）は、フィラメント径3～10 μ m、Tex番手10～20、かつ撚り数2／インチ以下のガラス繊維単系により形成されており、かつ、ガラスクロス（b）は、経糸及び緯糸の密度が40～70本／インチである織布を、上記式（X）の開繊度が2～4の範囲内であるように開繊処理したガラスクロスであることが好ましい。

[0135] ガラスクロス（b）の厚さは、使用する糸の種類、織り密度および開繊度によって変化するため、厳密な範囲を定義することが困難である。ガラスクロス（b）の厚みを例示すると、経糸と緯糸とが交わる厚い部分で、40～80 μ m程度である。

[0136] ガラスクロス（b）の材質として、ソーダガラス、ホウ珪酸ガラス及び無アルカリガラス等が用いられる。なかでも、無アルカリガラスが好ましい。無アルカリガラスの使用により、透明複合シートを表示素子用基板又は太陽電池用基板として用いたときに、ガラスクロス（b）に由来するアルカリ成分が半導体素子に悪影響を及ぼさなくなる。

[0137] ガラスクロス（b）の繊維は、Eガラス又はTガラスであることが好ましい。該Eガラスは、ガラス繊維強化回路基板用の芯材として広く用いられている。繊維径、繊維束径、ガラスクロスとしての目付、織り密度及び厚さ等

に関して、上記Eガラスは、種々の規格品が揃っている。また、性能、コスト及び入手の容易性の観点から、Eガラスは好適に用いられる。

[0138] ガラスクロス（b）の繊維は、Tガラスであることがより好ましい。Tガラス繊維は、Eガラス繊維よりも、高強度及び低熱膨張等の点で優れている。

[0139] ガラスクロス（b）の引っ張り弾性率の好ましい下限は5 GPa、より好ましい下限は10 GPa、好ましい上限は500 GPa、より好ましい上限は200 GPaである。上記引っ張り弾性率が低すぎると、透明複合シートの強度が低くなる傾向がある。

[0140] 透明樹脂（a）100重量部に対して、ガラスクロス（b）の含有量の好ましい下限は50重量部、より好ましい下限は100重量部、好ましい上限は300重量部、より好ましい上限は200重量部である。ガラスクロス（b）の含有量が少なすぎると、ガラスクロス（b）による熱膨張の低減効果が不十分となる傾向がある。ガラスクロス（b）の含有量が多すぎると、ガラスクロス（b）に透明樹脂（a）を含浸させることが困難となり、透明複合シートの表面又は内部にボイドが発生して透明性が低下しやすくなる。

[0141] （他の成分）

上記透明複合材料は、各種用途での必要性に応じて、可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤、離型剤、表面処理剤及び粘度調節剤等を含有していてもよい。

[0142] （透明複合シート）

本発明に係る透明複合シートは、透明樹脂（a）が硬化した透明樹脂硬化物（A）と、該透明樹脂硬化物（A）中に埋め込まれているガラスクロス（b）とを含有する。

[0143] 本発明に係る透明複合シートの製造方法としては、特に限定されないが、例えば以下のような方法が挙げられる。

[0144] 常温又は加熱下で流動性を有する透明樹脂（a）を、基材上に塗布する。次に、基板上の透明樹脂（a）上にガラスクロス（b）を重ねて、透明樹脂

(a) をガラスクロス (b) に含浸 (吸収) させ、透明複合材料を得る。その後、必要に応じて乾燥し、他の基材でプレス又はラミネートして、透明複合材料の厚みを調整し、均一化し、シート状にする。次に、加熱及び活性光線の照射の内の少なくとも一方により、シート状の透明複合材料を架橋し、硬化させ、透明複合シートを形成する。その後、基材を透明複合シートから剥離して、透明複合シートが得られる。

[0145] 透明樹脂 (a) にガラスクロス (b) を浸漬し、超音波を照射しながら透明樹脂 (a) をガラスクロス (b) に含浸させてもよい。

[0146] 本発明に係る透明複合シートの厚みは、特に制限されないが、ガラスクロス (b) の仕様、並びに透明樹脂 (a) とガラスクロス (b) との比率から、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0147] 透明複合シートの厚みが $200 \mu\text{m}$ を超える必要がある場合には、シート状の透明複合材料を複数積層した後に硬化させるか、又は、透明複合材料のシート化と硬化とを繰り返して、透明複合シートを得ることが好ましい。また、適当な接着層を介して透明複合シートを積層してもよい。

[0148] 本発明に係る透明複合シートの光透過率は、 80% 以上であることが好ましく、 85% 以上であることがより好ましく、 90% 以上であることがさらに好ましく、 92% 以上であることが特に好ましい。光透過率が高いほど、例えば、液晶表示素子又は有機 EL 表示素子などの表示素子基板等に透明複合シートを用いて、画像表示装置を得た場合に、表示品位が高くなり、画像が鮮明になる。

[0149] 上記光透過率は、市販の分光光度計を用いて、波長 550 nm の全光線透過率を測定することによって求めることができる。

[0150] 透明複合シートの水蒸気バリア性を高める観点からは、本発明に係る透明複合シートの水蒸気透過率は、 $1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 以下であることが好ましい。透明複合シートの寸法安定性を高める観点からは、本発明に係る透明複合シートの $30 \sim 250^\circ\text{C}$ における平均線膨張係数は、 $20 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。

- [0151] 本発明に係る透明複合シートのヘイズ値は、10%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましく、2%以下であることがより好ましい。
- [0152] 上記ヘイズ値は、JIS K7136に基づいて測定される。測定装置として、市販のヘイズメーカーが用いられる。測定装置としては、例えば、東京電色社製「全自動ヘイズメーターTC-H111DPK」等が挙げられる。
- [0153] 本発明に係る透明複合シートには、表面平滑化層、ハードコート層又はガスバリア層を積層してもよい。
- [0154] 上記表面平滑化層又はハードコート層を形成する際には、例えば、透明複合シート上に、既知の表面平滑化剤又はハードコート剤を塗布し、必要に応じて溶剤を除去するために乾燥する。次に、加熱及び活性光線の照射の内の少なくとも一方により、表面平滑化剤又はハードコート剤を硬化させる。
- [0155] 透明複合シート上に表面平滑化剤又はハードコート剤を塗布する方法は、特に制限されない。例えば、ロールコート法、スピンコート法、ワイヤバーコート法、ディップコート法、エクストルージョン法、カーテンコート法又はスプレーコート法等の従来公知の方法を採用できる。
- [0156] 本発明に係る透明性複合材シートにガスバリア層を積層することにより、水蒸気や酸素のバリア性を高めてもよい。ガスバリア層は特に限定されない。上記ガスバリア層の材料としては、例えば、アルミニウムなどの金属、 SiO_2 及び SiN などの珪素化合物、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、並びに酸化亜鉛等が挙げられる。水蒸気バリア性、透明性及び透明複合シートへの密着性を高める観点からは、 SiO_2 及び SiN などの珪素化合物が好ましい。
- [0157] ガスバリア層を形成する方法は、特に限定されず、蒸着法及びスパッタリング法等の乾式法、並びにゾルーゲル法等の湿式法が挙げられる。なかでも、スパッタリング法が好ましい。スパッタリング法により形成されたガスバリア層は、緻密でガスバリア性に優れており、かつ、透明複合シートへの密

着性も良好である。

[0158] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

[0159] (実施例 1)

透明樹脂 (a) としてのトリシクロデカンジメタノールジメタクリレート (NKエステル DCP、新中村化学工業社製) 50 重量部及び 9, 9-ビス [4- (アクリロイロキシエトキシ) フェニル] フルオレン (NKエステル A-BPEF、新中村化学工業社製) 48 重量部に、光重合開始剤としての 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン (イルガキュア 184、チバ・ジャパン社製) 0.5 重量部を添加し、混合し、透明樹脂液 1 を得た。

[0160] フィラメント径 5 μm 、Tex 番手 11、撚り数 1/インチの E ガラス繊維単糸を、経糸及び緯糸の密度 53 本/インチで平織りした後に、開繊度が 3.5 であるように開繊処理した厚さ 42 μm のガラスクロス (b) を用意した。得られた透明樹脂液 1 にガラスクロス (b) を、透明樹脂 (a) とガラスクロス (b) とが下記の表 1 に示す含有量となるように浸漬し、超音波を照射しながら透明樹脂液 1 をガラスクロス (b) に含浸させた。

[0161] その後、透明樹脂液 1 を含浸したガラスクロス (b) を引き上げて、ステンレス板上に乗せ、オープン内で 80°C で 10 分間乾燥した。さらに、減圧チャンバー内で 10 Pa の圧力まで減圧しながら脱泡した後、ガラス板で挟み込み、上部より 0.01 MPa の圧力で 3 分間加圧して、厚みを均一化した。ガラス板側から高圧水銀灯にて 2000 mJ/cm^2 (365 nm) の UV 光を照射して、架橋し、硬化させて、透明複合シートを得た。

[0162] (実施例 2)

透明樹脂 (a) としての 3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート (セロキサイド 2021P、ダイセル化学工業社製) 30 重量部及びビスアリールフルオレン系エポキシ樹脂 (オンコート EX-1010、長瀬産業社製、上記式 (4) で表さ

れ、上記式（４）中、 q_1 及び q_2 はそれぞれ 0 を表し、 X_1 及び X_2 はそれぞれ水素原子を表す化合物に相当する）20 重量部に、硬化剤としてのメチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸との 7 : 3（重量比）混合物（リカシッド MH-700、新日本理化社製）42 重量部と、硬化促進剤（ヒシコーリン PX-4ET、日本化学工業社製）1 重量部とを添加し、混合し、透明樹脂液 2 を得た。

[0163] フィラメント径 $6\ \mu\text{m}$ 、Tex 番手 17、撚り数 1/インチの E ガラス繊維単糸を、経糸及び緯糸の密度 60 本/インチで平織りした後に、開繊度が 4 であるように開繊処理した厚さ $70\ \mu\text{m}$ のガラスクロス（b）を用意した。得られた透明樹脂液 2 にガラスクロス（b）を、透明樹脂（a）とガラスクロス（b）とが下記の表 1 に示す含有量となるように浸漬し、超音波を照射しながら透明樹脂液 2 をガラスクロス（b）に含浸させた。

[0164] その後、透明樹脂液 2 を含浸したガラスクロス（b）を引き上げて、ステンレス板上に乗せ、減圧チャンバー内で 10 Pa の圧力まで減圧しながら脱泡した後、ガラス板で挟み込み、上部より 0.01 MPa の圧力で 3 分間加圧して、透明複合材料をシート状にした。次に、シート状の透明複合材料をオーブン内で 100℃ で 60 分間加熱したのち、更に 180℃ で 180 分加熱して、架橋し、硬化させて、透明複合シートを得た。

[0165] （実施例 3）

透明樹脂（a）としてのポリシルセスキオキサン（上記加水分解縮合物（a1）に相当する、HBSQ101、荒川化学工業社製）50 重量部及びイソシアヌル酸トリアリル 30 重量部に、光重合開始剤としての 2-メチルー 1[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン（イルガキュア 907、チバ・ジャパン社製）0.2 重量部を添加し、混合し、透明樹脂液 3 を得た。

[0166] フィラメント径 $5\ \mu\text{m}$ 、Tex 番手 11、撚り数 1/インチの E ガラス繊維単糸を、経糸及び緯糸の密度 53 本/インチで平織りした後に、開繊度が 3.5 であるように開繊処理した厚さ $42\ \mu\text{m}$ のガラスクロス（b）を用意

した。得られた透明樹脂液 3 にガラスクロス (b) を、透明樹脂 (a) とガラスクロス (b) とが下記の表 1 に示す含有量となるように浸漬し、超音波を照射しながら透明樹脂液 3 をガラスクロス (b) に含浸させた。

[0167] その後、透明樹脂液 3 を含浸したガラスクロス (b) を引き上げて、ステンレス板上に乗せ、減圧チャンバー内で 10 Pa の圧力まで減圧しながら脱泡した後、ガラス板で挟み込み、上部より 0.01 MPa の圧力で 3 分間加圧して、透明複合材料をシート状にした。次に、ガラス板側から高圧水銀灯にて 2000 mJ/cm^2 (365 nm) の UV 光を照射して、シート状の透明複合材料を架橋し、硬化させて、透明複合シートを得た。

[0168] (実施例 4)

透明樹脂 (a) としてのポリシルセスキオキサン溶液 (上記加水分解縮合物 (a1) に相当する、コンポセラン SQ102-1、荒川化学工業社製) 70 重量部及びイソホロンジイソシアネート 50 重量部に、反応触媒としてのジブチルスズジラウレート 0.2 重量部を添加し、混合し、透明樹脂液 4 を得た。

[0169] フィラメント径 $6 \mu\text{m}$ 、Tex 番手 17、撚り数 1/インチの E ガラス繊維単糸を、経糸及び緯糸の密度 60 本/インチで平織りした後に、開繊度が 4 であるように開繊処理した厚さ $70 \mu\text{m}$ のガラスクロス (b) を用意した。得られた透明樹脂液 4 にガラスクロス (b) を、透明樹脂 (a) とガラスクロス (b) とが下記の表 1 に示す含有量となるように浸漬し、超音波を照射しながら透明樹脂液 4 をガラスクロス (b) に含浸させた。

[0170] その後、透明樹脂液 4 を含浸したガラスクロス (b) を引き上げてステンレス板上に乗せ、オープン内で 80°C で 10 分間乾燥した。次に、もう一枚のステンレス板で挟み込み、上部より 0.01 MPa の圧力で 3 分間加圧して、透明複合材料をシート状にした。次に、シート状の透明複合材料をオープン内で 120°C で 20 分間加熱して、架橋し、硬化させて、透明複合シートを得た。

[0171] (実施例 5)

透明樹脂（a）としてのポリシルセスキオキサン（上記加水分解縮合物（a 1）に相当する、HBSQ 101、荒川化学工業社製）30重量部、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート（NKエステル DCP、新中村化学工業社製）25重量部、及び9, 9-ビス[4-（アリロキシエトキシ）フェニル]フルオレン（試作品）23重量部に、光重合開始剤としての2-メチルー1[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン（イルガキュア907、チバ・ジャパン社製）0.2重量部を添加し、混合し、透明樹脂液5を得た。

[0172] フィラメント径5 μm 、Tex番手11、撚り数1／インチのEガラス繊維単糸を、経糸及び緯糸の密度53本／インチで平織りした後に、開繊度が3.5であるように開繊処理した厚さ42 μm のガラスクロス（b）を用意した。得られた透明樹脂液5にガラスクロス（b）を、透明樹脂（a）とガラスクロス（b）とが下記の表1に示す含有量となるように浸漬し、超音波を照射しながら透明樹脂液5をガラスクロス（b）に含浸させた。

[0173] その後、透明樹脂液5を含浸したガラスクロス（b）を引き上げて、ステンレス板上に乗せ、減圧チャンバー内で10 Paの圧力まで減圧しながら脱泡した後、ガラス板で挟み込み、上部より0.01 MPaの圧力で3分間加圧して、透明複合材料をシート状にした。次に、ガラス板側から高圧水銀灯にて2000 mJ/cm^2 （365 nm）のUV光を照射して、シート状の透明複合材料を架橋し、硬化させて、透明複合シートを得た。

[0174] （比較例1）

ガラスクロス（b）を、フィラメント径5 μm 、Tex番手11、撚り数4.4／インチのEガラス繊維単糸を、経糸及び緯糸の密度53本／インチで平織りした後に、開繊度が2であるように開繊処理した厚さ60 μm のガラスクロス（b）に変更したこと、並びに透明樹脂（a）とガラスクロス（b）とを下記の表1に示す含有量となるように用いたこと以外は実施例3と同様にして、透明複合シートを作製した。

[0175] （比較例2）

ガラスクロス（b）を、フィラメント径 $7\mu\text{m}$ 、Tex番手22.5、撚り数1.0／インチのEガラス繊維単糸を、経糸の密度60本／インチ及び緯糸の密度58本／インチで平織りした後に、開繊度が5であるように開繊処理した厚さ $95\mu\text{m}$ のガラスクロス（b）に変更したこと、並びに透明樹脂（a）とガラスクロス（b）とを下記の表1に示す含有量となるように用いたこと以外は実施例3と同様にして、透明複合シートを作製した。

[0176] （比較例3）

透明樹脂（a）としてのエトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（EO：3mol）（NKエステル ABE-300、新中村化学工業社製）100重量部に、光重合開始剤としての1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン（イルガキュア184、チバ・ジャパン社製）0.5重量部を添加し、混合し、透明樹脂液6を得た。

透明樹脂溶液1にかえて得られた透明樹脂液6を用いて、実施例1と同様にして、透明複合シートを得た。

[0177] （参考例1）

実施例3で用いた透明樹脂溶液3をステンレス板上に展開し、ガラス板で挟み込んでから高圧水銀灯にて $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ （365nm）のUV光を照射して、シート状に硬化させ、透明複合シートを作製した。

[0178] （評価）

（1）透明複合シートの厚み

尾崎製作所製厚みゲージを用いて、透明複合シートの厚みを測定した。

[0179] （2）屈折率及びアッペ数

デジタルアッペ屈折計（エルマ製）にて、屈折率 n_D （波長589.3nm）及びアッペ数を測定した。

[0180] （3）像鮮明度

JIS K7374に準拠して、写像性測定器ICM-1T（スガ試験機社製）を用いて、得られた透明複合シートの写像性を測定した。光学くし目幅 0.125mm における像鮮明度（%）を求めた。

[0181] (4) 光線透過率

分光光度計UV-310PC（島津製作所製）を用いて、得られた透明複合シートの550nmにおける光線透過率を測定した。

[0182] (5) ヘイズ値

JIS K7136に基づいて、全自動ヘイズメーターTC-H111DPK（東京電色社製）を用いて、得られた透明複合シートのヘイズを測定した。

[0183] (6) 引張強さ

JIS K7164に準拠して、テンシロン万能材料試験機RTC-1310A（オリエンテック社製）を用いて、得られた透明複合材シートの引張強さを測定した。試験片の幅は25mmとした。

[0184] (7) 線膨張係数

TMA/EXSTAR6000型熱応力歪測定装置（セイコー電子社製）を用いて、得られた透明複合シートを30℃から250℃まで10℃/分の速度で昇温した後、10℃/分の速度で0℃まで冷却した。その後、再度、10℃/分の速度で昇温し、この昇温時の30℃～250℃における平均線膨張係数を求めた。

[0185] 結果を下記の表1に示す。

[0186] 下記の表1では、透明複合シートを得る際に用いた透明樹脂（a）とガラスクロス（b）との含有量を示した。また、得られた透明複合シートの厚みを示した。さらに、実施例及び比較例で用いた透明樹脂溶液1～6を硬化させて、実施例及び比較例で用いた透明樹脂（a）の硬化物（透明樹脂硬化物（A））の屈折率とアッペ数とを測定し、この測定結果を下記の表1に示した。さらに、ガラスクロス（b）の屈折率とアッペ数とを、下記の表1に示した。

[0187]

[表1]

配合成分	実施例1		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	参考例1
	透明樹脂(a)	[重量部]								
特性値及び評価	ガラスクロス(b)	44	50	58	52	56	52	54	56	100
	透明複合シートの厚み	[μm]	100	75	100	75	90	120	70	75
	透明樹脂硬化物(A)の屈折率		1.559	1.558	1.559	1.557	1.558	1.558	1.556	1.558
	ガラスクロス(b)の屈折率		1.558	1.558	1.558	1.558	1.558	1.558	1.558	—
	透明樹脂硬化物(A)のアッベ数		34	36	43	40	46	46	40	46
	ガラスクロス(b)のアッベ数		56	56	56	56	56	56	56	—
	像鮮明度(光学くし目幅0.125mm)	[%]	58	55	60	67	28	3	40	99
	光線透過率(550nm)	[%]	90	90	91	91	92	92	91	92
	ヘイズ値	[%]	2.9	3.3	3.1	2.1	2.2	2.5	2.2	1.0
	引張強度	[N/25mm]	220	390	380	225	255	680	220	11
	線膨張係数	[ppm/°C]	18	16	15	16	17	16	17	170

[0188] 実施例1～5の透明複合シートでは、比較例1～3の透明複合シートと比較して、透視像の歪みが少なく、透視像の歪みがほとんどみられなかった。

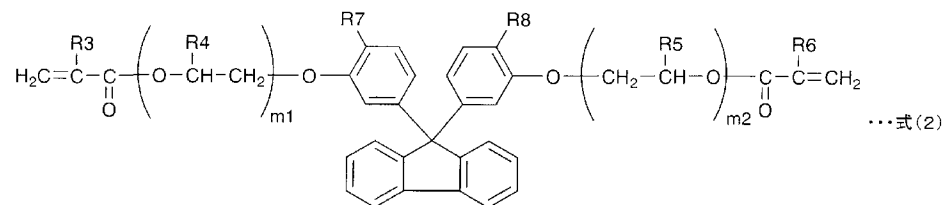
請求の範囲

- [請求項1] 透明樹脂硬化物と、該透明樹脂硬化物中に埋め込まれたガラスクロスとを含有し、
- J I S K 7 3 7 4 に定義される像鮮明度が、光学くし目幅 0. 1 2 5 mm において 5 0 % 以上である、透明複合シート。
- [請求項2] 前記ガラスクロスが、フィラメント径 3 ~ 1 0 μ m、T e x 番手 1 0 ~ 2 0、かつ撚り数 2 / インチ以下のガラス繊維単糸により形成されており、
- 前記ガラスクロスは、経糸及び緯糸の密度が 4 0 ~ 7 0 本 / インチである織布を、下記式 (X) の開繊度が 2 ~ 4 の範囲内であるように開繊処理したガラスクロスである、請求項 1 に記載の透明複合シート。
- 開繊度 = 開繊処理後のガラスクロスにおける繊維束の糸幅 / ガラス繊維単糸の径 . . . 式 (X)
- [請求項3] 前記透明樹脂硬化物と前記ガラスクロスとの屈折率差が 0. 0 1 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の透明複合シート。
- [請求項4] 前記透明樹脂硬化物のアッペ数が 3 5 ~ 5 0 の範囲内である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の透明複合シート。
- [請求項5] 前記透明樹脂硬化物が、下記式 (1) で表されるチオール基含有シラン化合物の加水分解縮合物を含む透明樹脂の硬化物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の透明複合シート。
- $R 1 S i (O R 2) _3 . . . 式 (1)$
- 前記式 (1) 中、R 1 は、チオール基を有しかつ芳香環を有しない炭素数 1 ~ 8 の有機基、又はチオール基を有しかつ芳香環を有する有機基を表し、R 2 は、水素原子、芳香環を有しない炭素数 1 ~ 8 の有機基、又は芳香環を有する有機基を表す。
- [請求項6] 前記透明樹脂が、炭素-炭素二重結合を有する化合物をさらに含む、請求項 5 に記載の透明複合シート。

[請求項7] 前記透明樹脂硬化物が、フルオレン骨格を有する化合物を含む透明樹脂の硬化物である、請求項1～6のいずれか1項に記載の透明複合シート。

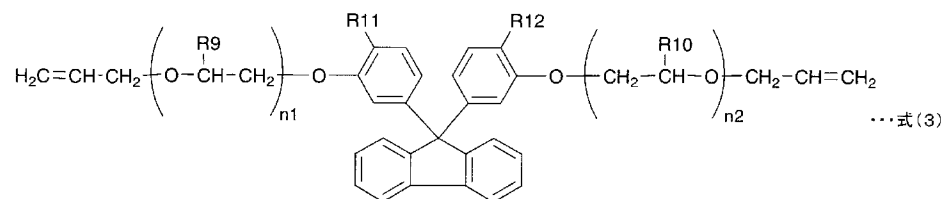
[請求項8] 前記フルオレン骨格を有する化合物が、下記式(2)又は下記式(3)で表されるフルオレン骨格を有する化合物である、請求項7に記載の透明複合シート。

[化1]



前記式(2)中、R3～R8はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、m1及びm2はそれぞれ1又は2を表す。

[化2]



前記式(3)中、R9～R12はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、n1及びn2はそれぞれ0～2の整数を表す。

[請求項9] 前記透明樹脂が、エポキシ基を有する化合物及びイソシアネート基を有する化合物の内の少なくとも一種をさらに含む、請求項5～8のいずれか1項に記載の透明複合シート。

[請求項10] 前記エポキシ基を有する化合物がフルオレン骨格を有する、請求項9に記載の透明複合シート。

[請求項11] 前記ガラスクロス繊維が、Eガラス繊維又はTガラス繊維である、請求項1～10のいずれか1項に記載の透明複合シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18 (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)

C08J5/18

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.
Y	JP 2005-290286 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims 1 to 6; paragraphs [0021], [0027], [0029], [0042], [0043] (Family: none)	1-11
Y	JP 2005-281889 A (Asahi-Schwebel Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), paragraph [0022] (Family: none)	1-7, 9-11
Y	JP 2001-073249 A (Unitika Glass Fiber Co., Ltd.), 21 March 2001 (21.03.2001), paragraph [0019] (Family: none)	1-7, 9-11

☒ 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
27 October, 2010 (27.10.10)

Date of mailing of the international search report
09 November, 2010 (09.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066162

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/064535 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 07 August 2003 (07.08.2003), claims 1, 5, 6, 9; page 3, lines 47 to 50; page 7, lines 12 to 15; page 7, line 47 to page 8, line 4 in the corresponding Domestic re-publication of PCT international publication & JP 4117792 B & JP 4285242 B & US 2004/0126592 A1 & US 2004/0132867 A1 & EP 1477529 A1 & EP 1471112 A1 & WO 2003/064535 A1 & WO 2003/064530 A1 & CA 2473121 A & NO 20043486 A & CA 2472965 A & NO 20043528 A & CN 1606597 A & CN 1606600 A	8
A	JP 2007-119630 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0002], [0016] (Family: none)	1-11
A	JP 2007-091962 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 12 April 2007 (12.04.2007), claim 1; paragraphs [0001], [0023], [0028] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J5/18(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（I P C））

Int.Cl. C08J5/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y	JP 2005-290286 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2005. 10. 20 請求項 1-6、【0021】、【0027】、【0029】、【0042】、【0043】 （ファミリーなし）	1-11
Y	JP 2005-281889 A（旭シェーベル株式会社）2005. 10. 13 【0022】 （ファミリーなし）	1-7、9-11

☒ 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

2 7 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

村上 騎見高

4 J

4 7 7 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y	JP 2001-073249 A (ユニチカグラスファイバー株式会社) 2001.03.21 【0019】 (ファミリーなし)	1-7、9-11
Y	WO 2003/064535 A1 (住友ベークライト株式会社) 2003.08.07 対応する再公表特許公報の請求項 1、5、6、9、第 3 頁第 47-50 行、 第 7 頁第 12-15 行、第 7 頁第 47 行-第 8 頁第 4 行 & JP 4117792 B & JP 4285242 B & US 2004/0126592 A1 & US 2004/0132867 A1 & EP 1477529 A1 & EP 1471112 A1 & WO 2003/064535 A1 & WO 2003/064530 A1 & CA 2473121 A & NO 20043486 A & CA 2472965 A & NO 20043528 A & CN 1606597 A & CN 1606600 A	8
A	JP 2007-119630 A (住友ベークライト株式会社) 2007.05.17 【0002】、【0016】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-091962 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2007.04.12 請求項 1、【0001】、【0023】、【0028】 (ファミリーなし)	1-11