

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

C08L101/00

C08L 63/00

C08L 33/06

C08K 3/40

[21] 申请号 03809509.2

[43] 公开日 2005 年 8 月 3 日

[11] 公开号 CN 1649966A

[22] 申请日 2003.6.19 [21] 申请号 03809509.2

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 20 [33] JP [31] 179264/2002

[32] 2002. 12. 6 [33] JP [31] 354561/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007763 2003. 6. 19

[87] 国际公布 WO2004/000945 日 2003. 12. 31

[85] 进入国家阶段日期 2004. 10. 27

[71] 申请人 住友电木株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 柴原澄夫 冈 涉 下边安雄

仓本洋光 中尾俊夫

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 高龙鑫 王 颖

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 透明复合材料组合物

[57] 摘要

本发明的目的在于得到一种使用一般的玻璃填料，在很宽的波长范围内具有高的透过率，能够适用于透明板、光学透镜、液晶显示元件用塑料基板、滤色器用基板、有机 EL 显示元件用塑料基板、太阳能电池基板、触摸板、光学元件、光波导路、LED 封装材料等上，可代替玻璃的光学材料。利用由透明树脂和玻璃填料组成，透明树脂的阿贝数为 45 或者 45 以上的透明复合材料组合物，可以得到上述光学材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种透明复合材料组合物，由透明树脂（a）和玻璃填料（b）组成，透明树脂（a）的阿贝数为 45 或者 45 以上。

2. 按照权利要求 1 所述的透明复合材料组合物，其中，透明树脂（a）与玻璃填料（b）的折射率差为 0.01 或者 0.01 以下。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的透明复合材料组合物，其中，所述透明树脂（a）由一种或者一种以上比玻璃填料（b）折射率高的成分和一种或者一种以上比玻璃填料（b）折射率低的成分组成。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的透明复合材料组合物，其中，所述玻璃填料（b）的折射率为 1.45~1.55。

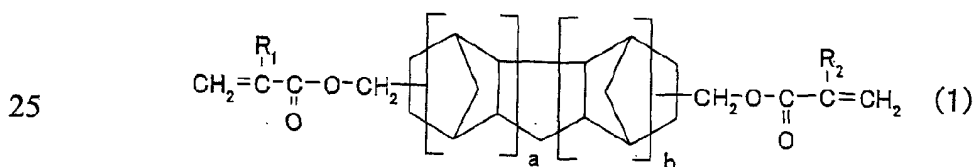
5. 按照权利要求 1 或 2 所述的透明复合材料组合物，其中，所述玻璃填料（b）是玻璃布。

6. 按照权利要求 1 或 2 所述的透明复合材料组合物，其中，所述透明树脂（a）的玻璃化转变温度为 150°C 或者 150°C 以上。

7. 按照权利要求 1 或 2 所述的透明复合材料组合物，其中，所述透明树脂（a）是以具有两个或者两个以上官能团的（甲基）丙烯酸酯为主要成分 of 交联的丙烯酸酯树脂。

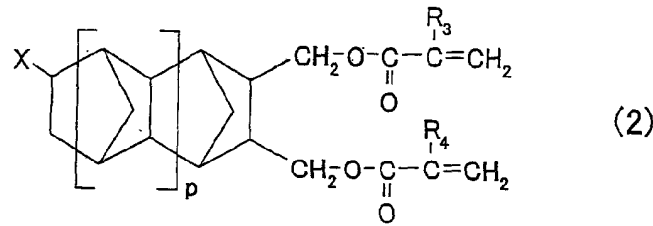
8. 按照权利要求 7 所述的透明复合材料组合物，其中，所述交联的丙烯酸酯树脂包含具有脂环式结构的（甲基）丙烯酸酯作为构成成分。

9. 按照权利要求 8 所述的透明复合材料组合物，其中，所述具有脂环式结构的（甲基）丙烯酸酯是选自通式（1）和/或通式（2）的至少一种或者一种以上的（甲基）丙烯酸酯，

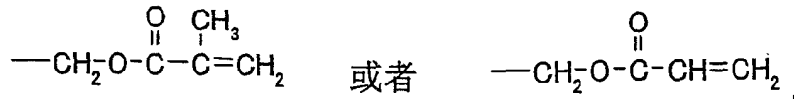


（通式（1）中，R₁和R₂为氢原子或甲基，并且它们可以互相不同，a表示1或2，b表示0或1）；

30



5 (通式(2)中, X为H、-CH₃、-CH₂OH、NH₂、



10 R₃和R₄为H或-CH₃, p为0或1。)

10. 按照权利要求1或2所述的透明复合材料组合物, 其中, 所述透明树脂(a)是以具有两个或者两个以上官能团的环氧树脂作为主要成分的固化的环氧树脂。

11. 按照权利要求10所述的透明复合材料组合物, 其中, 所述环氧树脂
15 是异氰脲酸三缩水甘油酯作为构成成分。

12. 按照权利要求10所述的透明复合材料组合物, 其中, 所述环氧树脂含有脂环式环氧树脂作为构成成分。

13. 按照权利要求10所述的透明复合材料组合物, 其中, 所述环氧树脂是用酸酐系固化剂固化的交联体。

14. 按照权利要求10所述的透明复合材料组合物, 其中, 所述环氧树脂
20 是用阳离子系固化催化剂固化的交联体。

15. 按照权利要求1所述的透明复合材料组合物, 其形成厚度为50~2000微米的片状。

16. 按照权利要求1所述的透明复合材料组合物, 其在30~150℃的平均
25 线膨胀系数为40ppm或者40ppm以下。

17. 按照权利要求1所述的透明复合材料组合物, 其在波长400nm下的光线透过率为80%或者80%以上。

18. 按照权利要求1所述的透明复合材料组合物, 其中, 透明复合材料组合物是显示元件用塑料基板、或者有源矩阵型显示元件用基板。

30

透明复合材料组合物

技术领域

- 5 本发明涉及一种透明性优良的复合材料组合物。本发明的复合材料组合物，例如可适用于透明板、光学透镜、液晶显示元件用塑料基板、滤色器用基板、有机 EL 显示元件用塑料基板、太阳能电池基板、触摸板、光学元件、光波导路、LED 封装材料等上。

10 背景技术

- 通过在树脂中添加玻璃纤维或无机粒子等各种填料，可以改善树脂的刚性、强度、热膨胀率、尺寸稳定性、吸水率等各种特性。然而，在树脂中添加了玻璃纤维或无机粒子等填料的复合材料，几乎在所有场合下都有损于透明性。若能得到一种树脂的优良透明性得到保持的复合材料，则可以在光学领域等之中获得非常广泛的应用。

透明树脂与透明填料的复合材料中，有损于透明性的原子，据认为是因填料的折射率与树脂的折射率不同，所以往往使透过树脂的光线产生乱折射。

- 迄今为止，人们就调整树脂与填料的折射率，以获得透明的复合材料进行了各种试验。例如在特开平 6-256604 号公报或者特开平 6-305077 号公报中，
20 举出了一种环烯烃树脂与玻璃纤维的折射率之差处于特定范围内的透明的复合材料。而且在特开平 4-236217 号公报中，列举了一种由被酸酐固化的环氧树脂与实质上折射率相同的填料组成的透光性环氧树脂组合物。然而这些文献中所示的复合材料，仅特定波长的折射率才显示一致，在更短波长一侧的折射率不能说一致。折射率的波长依存性一般因树脂而异，例如钠 D 线（589nm）
25 下的折射率一致，但是在 400nm 下折射率就会产生偏移，在此波长下的光线透过率大多降低。为了显示良好的透明性，折射率必须在 400~800nm 这一广泛波长范围内一致。折射率的波长依存性由于以阿贝数表示，所以据认为若能选择与树脂的折射率的阿贝数接近的物质，则能在很宽的波长范围内与折射率吻合。在特开 2001-261367 号公报上，例示了一种与树脂的阿贝数在±5 以内

的透明树脂用玻璃填料。然而，此文献中涉及的是适合于通常树脂的阿贝数低的特殊的玻璃填料。于是人们要求一种采用泛用性好的玻璃填料，在很宽的波长范围内显示高的光线透过率的透明的复合材料。

5 发明内容

本发明鉴于这些课题，目的在于采用相对具有一般物理性质的玻璃填料具有既定数值以上的阿贝数的透明树脂，提供一种具有优良透明性的复合材料组合物。

10 本发明人等达成上記课题而进行了深入研究，结果发现由透明树脂 (a) 与玻璃填料 (b) 组成，且透明树脂的阿贝数处于 45 以上的透明复合材料组合物，在广泛的波长范围内显示高的光线透过率。本发明的透明复合材料组合物，可适用于透明板、光学透镜、液晶显示元件用塑料基板、滤色器用基板、有机 EL 显示元件用塑料基板、太阳能电池基板、触摸板、光学元件、光波导路、LED 封装材料等。

15 也就是说，本发明提供一种由透明树脂 (a) 和玻璃填料 (b) 组成，且透明树脂的阿贝数为 45 或者 45 以上的透明复合材料组合物。

20 本发明的透明复合材料组合物，透明树脂 (a) 与玻璃填料 (b) 之间的折射率差优选为 0.01 或者 0.01 以下。而且透明复合材料组合物中，所述的透明树脂 (a) 优选由一种或者一种以上比玻璃填料 (b) 折射率高的成分和一种或者一种以上比玻璃填料 (b) 折射率低的成分组成。此外，透明复合材料组合物中，所述的玻璃填料 (b) 的折射率优选为 1.45~1.55。

25 而且所述的透明树脂，优选以具有两个或者两个以上官能团的 (甲基) 丙烯酸酯，特别是具有脂环式结构的 (甲基) 丙烯酸酯作为主要成分的交联的丙烯酸酯树脂，或者脂环式环氧树脂、异氰脲酸三缩水甘油酯等具有两个以上官能团的环氧树脂作为主要成分的固化的环氧树脂。

以下详细说明本发明。

30 本发明中，特征在于采用阿贝数 45 或者 45 以上的透明树脂 (a)，更优选阿贝数 50 或者 50 以上的透明树脂。这里所述的阿贝数 (v_d) 是指显示折射率的波长依存性，即表示分散的程度的数，所以可以用 $v_d = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$ 求出。式中 n_C 、 n_D 、 n_F 分别是对弗朗荷谱线的 C 线 (波长 656nm)、D 线 (589nm)

和 F 线（486nm）的折射率。阿贝数小的材料因波长引起的折射率的变化大。一般的玻璃填料由于其阿贝数处于 50 或者 50 以上，所以一旦与阿贝数 45 或者 45 以下的透明树脂复合，即使在波长 589nm 下折射率吻合，例如在 400nm 以下波长下折射率也会有很大差异，使 400nm 以下的光线透过率降低。通过

5 使用阿贝数 45 以上的透明树脂，能够在广泛的波长范围内使折射率与一般的玻璃填料一致，例如即使在低于 400nm 的波长下也能获得优良的光线透过率。

作为阿贝数处于 45 以上的透明树脂的实例，可以举出 PMMA 等热塑性丙烯树脂、以具有两个以上官能团的特定的（甲基）丙烯酸酯作为主要成分的交联的丙烯树脂、使具有两个以上环氧基的特定化合物交联的环氧树脂、降冰片烯衍生物或者环己烷二烯衍生物聚合而成的环烯烃树脂、烯烃-马来酰亚胺交替共聚物、聚-4-甲基戊烯-1 等烯烃树脂、CR-39 等光学透镜用热固性树脂等。

10

透明树脂（a）和玻璃填料（b）之间的折射率差，为了维持优良的透明性优选处于 0.01 或者 0.01 以下，更优选处于 0.005 或者 0.005 以下。折射率差

15 大于 0.01 的情况下，所得到透明复合材料组合物的透明性差。

为使透明树脂（a）和玻璃填料（b）之间的折射率差处于 0.01 或者 0.01 以下，可以通过①选择与透明树脂的折射率吻合的玻璃填料、②选择与玻璃填料的折射率吻合的透明树脂、③将一种以上折射率比玻璃填料高的成分与一种以上折射率比玻璃填料低的成分组合，使透明树脂的折射率与玻璃填料吻合等

20 方法达成。但是，用单一树脂与玻璃的折射率吻合的组合由于有限，所以优选上述方法③。采用这种方法，能够容易使折射率与 E 玻璃、S 玻璃、NE 玻璃等一般玻璃填料的折射率吻合。

因此，为使与玻璃填料（b）的折射率差处于 0.01 或者 0.01 以下，优选采用由一种以上折射率比玻璃填料（b）高的成分与一种以上折射率比玻璃填料

25 （b）低的成分组成的树脂。例如当采用由折射率处于 1.53 附近的 S 玻璃组成的玻璃填料的情况下，优选将折射率处于 1.53 以下的树脂成分与折射率超过 1.53 以上的树脂成分组合使用。具体的优选的组合实例是折射率处于 1.53 以下的具有脂环式结构的（甲基）丙烯酸酯与折射率处于 1.55 以上的（甲基）丙烯酸酯。而且当采用由折射率处于 1.51 附近的 NE 玻璃组成的玻璃填料的情况下，

30 优选的组合是折射率超过 1.51 的具有脂环式结构的（甲基）丙烯酸

酯与折射率处于 1.51 以下的 (甲基) 丙烯酸酯。

(a) 透明树脂

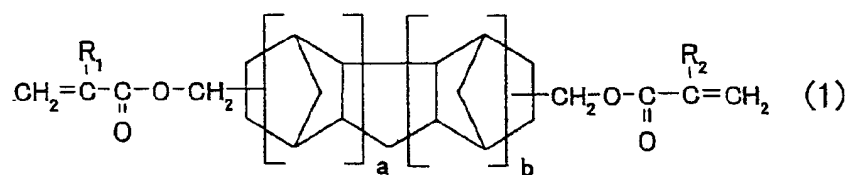
本发明的透明树脂 (a) 的玻璃化转变温度优选处于 150 或者 150°C 以上; 更优选处于 180 或者 180°C 以上, 特别优选处于 200 或者 200°C 以上。使用玻
5 璃化转变温度低于 150°C 的树脂的情况下, 例如若要想适用于有源矩阵型显示
元件基板, 则在 TFT 元件形成过程中, 就会有产生变形和弯曲之虑。

作为本发明的透明树脂 (a) 的优选实例, 从耐热性或耐药品性优良的角度考虑, 优选含有交联的丙烯酸酯树脂或固化的环氧树脂作为主要成分。这里
10 所述的交联的丙烯酸酯树脂, 是使具有两个或两个以上官能团的 (甲基) 丙烯
酸酯利用 UV 或者加热等方式交联的树脂。而且所述的固化的环氧树脂是指用
固化剂将具有两个或者两个以上官能团的环氧树脂固化的树脂。

(i) (甲基) 丙烯酸酯树脂

作为具有两个以上官能团的 (甲基) 丙烯酸酯, 虽然可以使用各种 (甲基)
丙烯酸酯, 但是从交联的丙烯酸酯的阿贝数处于 45 以上、使耐热性或透明性
15 优良角度考虑, 优选含有具有脂环式结构的 (甲基) 丙烯酸酯作为主要构成成
分。

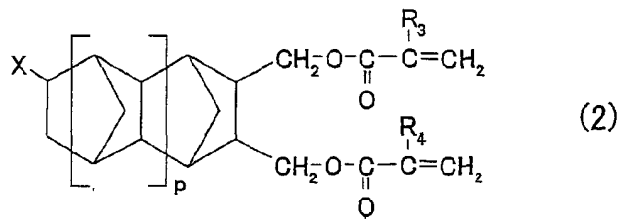
作为本发明中用的具有脂环式结构的 (甲基) 丙烯酸酯, 只要是包含脂环
式结构的具有两个以上官能团的 (甲基) 丙烯酸酯就无特别限制, 从耐热性和
透明性优良的观点来看, 优选从式 (1) 和式 (2) 中选出的至少一种或一种以
20 上的 (甲基) 丙烯酸酯。



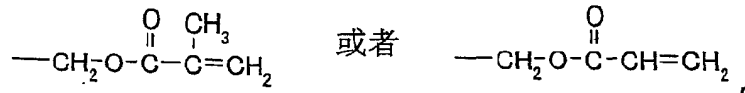
25

(式 (1) 中, R_1 和 R_2 可以互相不同, 表示氢原子或甲基。a 表示 1 或 2, b
表示 0 或 1。)

30



5 (通式(2)中, X表示H、-CH₃、-CH₂OH、NH₂、



R₃和R₄表示H或-CH₃, p表示0或1。)

10 式(1)和式(2)所示的(甲基)丙烯酸酯中,从反应性、热稳定性方面考虑,优选从式(1)、式(2)中选出的至少一种丙烯酸酯,更优选从通式(1)中具有R₁和R₂为氢、a为1、b为0的结构的双环戊二烯二丙烯酸酯,在通式(2)中X是-CH₂O-COOCH=CH₂、R₃和R₄为氢、p为1的结构的全氢-1,4;5,8-二甲撑萘-2,3,7-(羟甲基)三丙烯酸酯,具有X、R³和R⁴均为氢、p为0或1

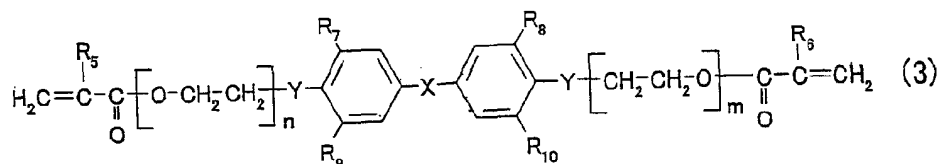
15 的结构丙烯酸酯中选出的至少一种或者一种以上丙烯酸酯。考虑到粘度等方面,最好是双环戊二烯二丙烯酸酯和在式(2)中具有X、R₃和R₄均为氢、p为0的结构的双冰片烷二羟甲基二丙烯酸酯。式(2)中所示的(甲基)丙烯酸酯,可以采用特开平5-70523所示的公知方法得到。

(i-a) 高折射率(甲基)丙烯酸酯

20 作为折射率处于1.55或1.55以上的(甲基)丙烯酸酯,可以利用含有硫或芳环的各种(甲基)丙烯酸酯,从折射率特别高的观点考虑,优选含硫(甲基)丙烯酸酯或者含有茛骨架的(甲基)丙烯酸酯。

作为含硫(甲基)丙烯酸酯,只要是含硫的具有两个或者两个以上的官能团的(甲基)丙烯酸酯就无特别限制,但是从耐热性或透明性来看优选式(3)

25 所示的(甲基)丙烯酸酯。

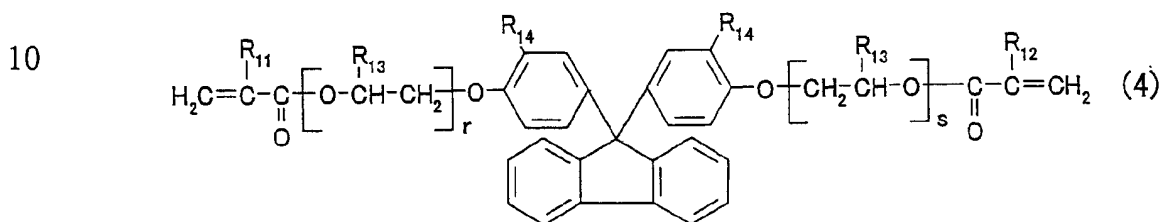


30

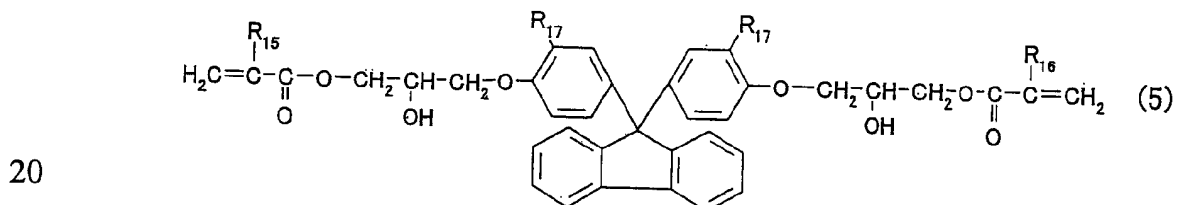
(式(3)中, X表示S或SO₂, Y表示O或S。R₅~R₁₀也可以互相不同, 表示H或CH₃。n和m为0~2。)

即使在式(3)表示的(甲基)丙烯酸酯中, 从反应性、耐热性或容易处理的角度来看, 最好是X是硫、Y是氧、R₅~R₁₀均为氢、n和m均为1的双
5 [4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯基]硫醚。

作为具有芴骨架的(甲基)丙烯酸酯, 只要是包含芴骨架的具有两个以上官能团的(甲基)丙烯酸酯就无特别限制, 但是从耐热性或透明性角度来看, 优选从式(4)和(5)中选出的至少一种或者一种以上的(甲基)丙烯酸酯。



15 (通式(4)中, R₁₁~R₁₄也可以互相不同, 表示H或CH₃。r和s表示0~2。)



(通式(5)中, R₁₅~R₁₇也可以互相不同, 表示H或CH₃。)

这些物质中, 最好是在式(4)中, R₁₁~R₁₄均为氢, r和s为1的双[4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴。

25 (i-b) 低折射率(甲基)丙烯酸酯

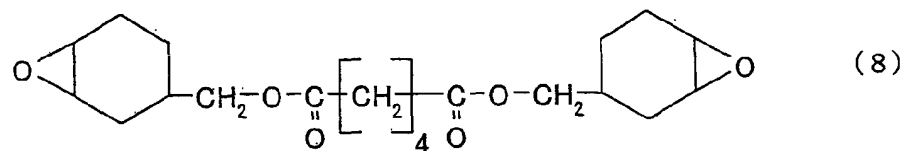
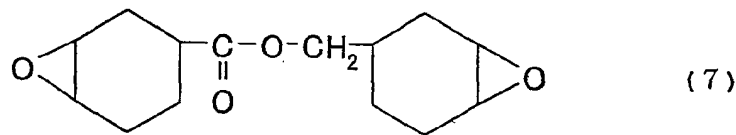
作为折射率处于1.51或者1.51以下的(甲基)丙烯酸酯, 可以举出己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基三甲基乙醛与三羟甲基丙烷的缩醛化合物的二(甲基)丙烯酸酯、氢化双酚A环氧乙烷加成物的二(甲基)
30 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等, 但是从耐热性高的观点来看,

该热处理工序中，为了减小线膨胀系数等，优选包括在氮气气氛下或者在真空状态下于 250~300℃ 热处理 1~24 小时的热处理工序。

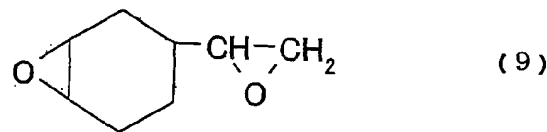
(ii) 环氧树脂

作为本发明使用的环氧树脂，只要是固化后的阿贝数处于 45 或者 45 以上就无特别限制。固化后阿贝数达到 45 以上的环氧树脂，虽然因所用的固化剂而异，但是例如在酸酐系固化剂的情况下，作为其实例可以举出式 (7)~(12) 所示的脂环式环氧树脂或者式 (13) 所示的异氰脲酸三缩水甘油酯等。其中从耐热性优良的角度来看，更优选式 (10) 所示的脂环式环氧树脂和式 (13) 所示的异氰脲酸三缩水甘油酯。

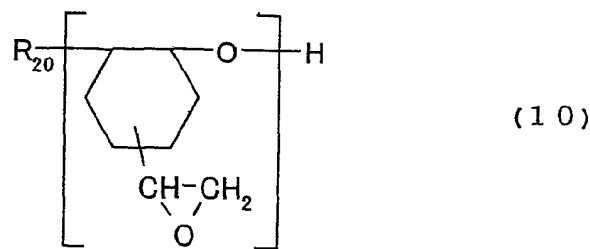
10



15

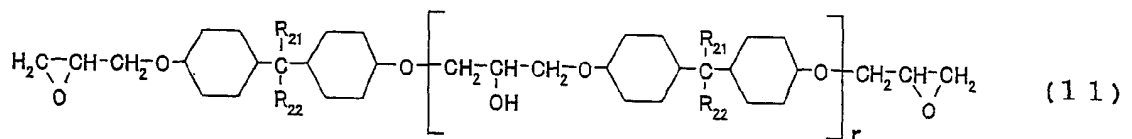


20



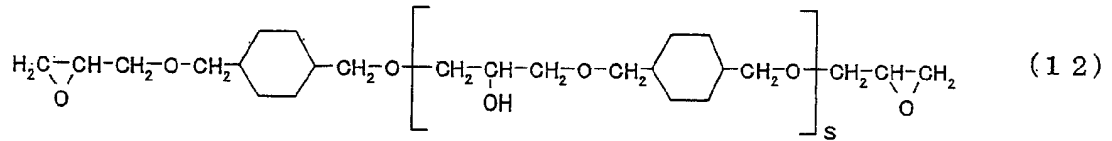
(通式 (10) 中， R_{20} 表示烷基或三羟甲基丙烷残基。q 为 1~20。)

25

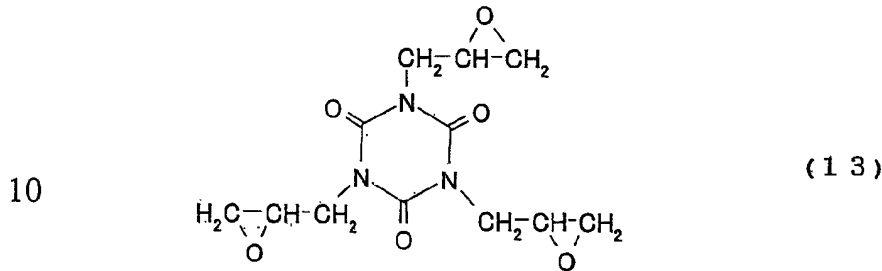


30

(通式 (11) 中， R_{21} 和 R_{22} 也可以互相不同，表示 H 或 CH_3 。r 为 0~2。)



5 (通式(8)中, s为0~2。)



15 这些环氧树脂只要具有能与玻璃填料吻合的折射率,既可以单独使用,也可以两种或者两种以上并用。而且为了调整折射率,还可以并用其他环氧树脂。此外,在赋予柔软性等目的下,在不显著损害所要求的特性的范围内,也可以使其含有单官能团环氧树脂化合物。

20 本发明使用的环氧树脂,在固化剂或聚合引发剂存在下,经过加热或照射活性能量射线,使其固化后使用。只要所组合的环氧树脂和固化之后的阿贝数达到45或者45以上,就对使用的固化剂没有特别限制,但是从容易获得透明性固化物的观点来看,优选酸酐系固化剂或者阳离子系催化剂。

25 作为酸酐系固化剂,可以举出邻苯二甲酸酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、降冰片烯二酸酐、戊二酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基氢化降冰片烯二酸酐、氢化降冰片烯二酸酐等,其中从透明性优良的角度来看,优选甲基六氢邻苯二甲酸酐或者甲基氢化降冰片烯二酸酐。

30 使用酸酐系固化剂的情况下,优选并用固化促进剂。作为这种固化促进剂,例如可以举出1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一碳烯-7、三亚乙基二胺等叔胺类,2-乙基-4-甲基咪唑或者1-苄基-2-苯基咪唑等咪唑类,三苯膦、四苯基磷翁四苯基硼酸盐等磷化合物,季胺盐、有机金属盐类,及其衍生物等,这些物质中

从透明性优良的观点来看，优选磷化合物或者 1-苄基-2-苯基咪唑等咪唑类。这些固化促进剂可以单独使用或者两种以上并用。

环氧树脂与酸酐系固化剂的配比，相对于环氧树脂中一当量的环氧基而言，酸酐系固化剂中的酸酐基团优选设定在 0.5~1.5 当量，更优选 0.7~1.2 当量。

作为阳离子系催化剂，可以举出乙酸、苯甲酸、水杨酸、对甲苯磺酸等有机酸，三氟化硼的胺络合物、三氟化硼的铵盐、芳香族二偶氮翁盐、芳香族硫翁盐、芳香族碘翁盐、含有铝络合物的阳离子系催化剂等，这些催化剂中优选含有铝络合物的阳离子系催化剂。

10 (b) 玻璃填料

对本发明使用的玻璃填料 (b) 的折射率虽然没有特别限制，但是优选折射率为 1.45~1.55，更优选 1.50~1.54。当玻璃填料的折射率超过 1.55 的情况下，很难选择相同折射率下阿贝数处于 45 或者 45 以上的树脂。而且，当玻璃填料的折射率低于 1.45 时，是一种特殊组成的玻璃填料，在成本上不利。折射率为 1.50~1.54 的玻璃填料是一般的玻璃填料，而且也容易在相同折射率下选择阿贝数处于 45 或者 45 以上的树脂。

作为本发明使用的玻璃填料 (b)，可以举出玻璃纤维、玻璃布、玻璃无纺布、玻璃珠、玻璃片、玻璃粉末、研碎玻璃 (milled glass) 等，其中从线膨胀系数的降低效果来看，优选玻璃纤维、玻璃布、玻璃无纺布，更优选玻璃布。

作为玻璃的种类，可以举出 E 玻璃、C 玻璃、A 玻璃、S 玻璃、D 玻璃、NE 玻璃、T 玻璃、石英玻璃等，其中优选容易用阿贝数 45 或者 45 以上的树脂控制折射率，且容易得到的 S 玻璃、T 玻璃、NE 玻璃。

玻璃填料的含量为 1~90 重量%，优选 10~80 重量%，更优选 30~70 重量%。当玻璃填料含量处于 1 重量%以下时，不能发现因复合引起的低线膨胀的效果，而处于 90 重量%以上时成形将会变得困难。

本发明中，由于玻璃填料与树脂之间越密着，本发明的复合材料组合物的透明性就越优良，所以优选用硅烷偶合剂等公知的表面处理剂处理玻璃填料的表面。更具体地讲，使用环氧树脂的情况下，优选具有环氧基的硅烷化合物处理，而在使用 (甲基) 丙烯酸酯的情况下，则优选使用丙烯基硅烷处理。

30 本发明的复合材料组合物中，必要时还可以在无损于透明性、耐溶剂性、

耐热性等特性的范围内，含有少量的抗氧化剂、紫外线吸收剂、染颜料、其他无机填料等填充剂等。

[复合材料组合物的制造方法]

5 对于复合材料组合物的制造方法并无特别限制，例如可以举出将树脂与玻璃填料直接混合，注入所需形状的模具之中后使其交联的方法、将树脂溶解在溶剂中，将玻璃填料分散，浇铸后使其交联的方法、使树脂含浸在玻璃布和玻璃无纺布后使其交联的方法等。

10 使用本发明的透明复合材料组合物作为透明板、光学透镜、液晶显示元件用塑料基板、滤色器用基板、有机 EL 显示元件用塑料基板、太阳能电池基板、触摸板、光学元件、光波导路、LED 封装材料等的情况下，30~150℃的平均线膨胀系数优选处于 40 或者 40ppm 以下，更优选处于 30 或者 30ppm 以下，最好处于 20 或者 20ppm 以下。例如当采用这种复合材料组合物作为有源矩阵型显示元件基板的情况下，一旦超过该上限值，在其制造工序中就有弯曲或者铝布线断线等问题发生之虑。

15 使用本发明的复合材料组合物作为透明板、光学透镜、液晶显示元件用塑料基板、滤色器用基板、有机 EL 显示元件用塑料基板、太阳能电池基板、触摸板、光学元件、光波导路、LED 封装材料等的情况下，波长 400nm 的光线透过率优选处于 80%或者 80%以上，更优选处于 85%或者 85%以上。当波长 400nm 光线的透过率处于 80%以下的情况下，由于光线利用效率低，所以对
20 于光效率重要的用途而言不好。

使用本发明的复合材料组合物作为液晶显示元件用塑料基板、滤色器用基板、有机 EL 显示元件用塑料基板、太阳能电池基板、触摸板等的情况下，基板的厚度优选 50~2000 微米。基板的厚度若处于此范围内，则平坦性优良，与玻璃基板相比，能够实现基板的轻量化。

25

具体实施方式

以下利用实施例详细说明本发明的内容，但是只要不违背其宗旨，本发明并不限于以下的实例。

(实施例 1)

30 通过煅烧 100 微米的 S 玻璃系玻璃布(ユニチカクロス制造(#2117 型)，

折射率 1.530) 除去有机物后, 用丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(丙烯基硅烷) 处理。在此玻璃布上含浸由 92 重量份的二环戊二烯基二丙烯酸酯(东亚合成株式会社制造, M-203, 交联后的折射率为 1.527)、8 重量份的双[4-(丙烯酰氧基乙氧基) 苯基]硫醚(东亚合成株式会社的试制品, TO-2066, 交联后的折射率 1.606)、以及作为光聚合引发剂用的 0.5 重量份的 1-羟基-环己基苯基酮(汽巴特殊化学品公司(チバスペシヤリテイケミカル) 出品, イルガキユア 184) 组成的树脂(交联后的折射率为 1.533), 然后脱泡。将含浸了此树脂的玻璃布夹持在经脱模处理的玻璃板上, 从两面照射大约 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 的 UV 光线, 使其固化。进而在真空烘箱中 250°C 下加热 3 小时后, 得到了 0.1 毫米的透明片材。

(实施例 2)

通过煅烧 100 微米的 S 玻璃系玻璃布(ユニチカクロス制造(#2117 型), 折射率 1.530) 除去有机物后, 用丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(丙烯基硅烷) 处理。在此玻璃布上含浸由 96 重量份的二环戊二烯基二丙烯酸酯(东亚合成株式会社制造, M-203, 交联后的折射率为 1.527)、4 重量份的双[4-(丙烯酰氧基乙氧基) 苯基]苄(东亚合成株式会社的试制品, TO-2065, 交联后的折射率为 1.624)、以及作为光聚合引发剂用的 0.5 重量份的 1-羟基-环己基苯基酮(汽巴特殊化学品公司出品, イルガキユア 184) 组成的树脂(交联后的折射率为 1.531), 然后脱泡。将含浸了此树脂的玻璃布夹持在经脱模处理的玻璃板上, 从两面照射大约 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 的 UV 光线使其固化。进而在真空烘箱中 250°C 下加热 3 小时后, 得到了 0.1 毫米的透明片材。

(实施例 3)

通过煅烧 100 微米的 NE 玻璃系玻璃布(日东纺制造, 折射率为 1.510) 除去有机物后, 用丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(丙烯基硅烷) 处理。在此玻璃布上含浸由 90 重量份的降冰片烷基二羟甲基二丙烯酸酯(东亚合成株式会社试制品, TO-2111, 交联后的折射率为 1.520)、10 重量份的羟基三甲基乙醛和三羟甲基丙烷的缩醛化物的二丙烯酸酯(日本化药株式会社制造, KAYARAD R-604, 交联后的折射率为 1.496)、以及作为光聚合引发剂用的 0.5 重量份的 1-羟基-环己基苯基酮(汽巴特殊化学品公司出品, イルガキユア 184) 组成的树脂(交联后的折射率为 1.512), 然后脱泡。将含浸了此树脂的

玻璃布夹持在经脱模处理的玻璃板上，从两面照射大约 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 的 UV 光线使其固化。进而在真空烘箱中 250°C 下加热 3 小时后，得到了 0.1 毫米的透明片材。

(实施例 4)

- 5 煅烧 50 微米的 NE 玻璃系玻璃布（日东纺制造，折射率为 1.510）除去有机物后，用 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（乙氧基硅烷）处理。在此玻璃布上含浸在 110°C 下将 100 重量份的异氰脲酸三缩水甘油酯（日产化学工业制造，TEPIC）、147 重量份的甲基六氢邻苯二甲酸酐（新日本理化制造，リカシッド MH-700）、以及 2 重量份的溴化四苯磷（北兴化学工业出品，TPP-PB）
- 10 熔融混合而成的树脂，然后脱泡。层叠含浸了此树脂的两块玻璃布，用经过脱模处理的玻璃板夹住，在烘箱中经过（ $100^\circ\text{C}\times 2$ 小时）+（ $120^\circ\text{C}\times 2$ 小时）+（ $150^\circ\text{C}\times 2$ 小时）+（ $175^\circ\text{C}\times 2$ 小时）加热后，得到了 0.1 毫米的透明片材。

15 (实施例 5)

- 在经过与实施例 5 同样处理过的 NE 玻璃系玻璃布上，含浸在 110°C 下将 80 重量份的式（10）所示的脂环式环氧树脂（ダイセル化学工业制造的 EHPE3150）、20 重量份的双酚 S 型环氧树脂（大日本油墨化学工业制造，エピクロン EXA1514）、77 重量份的甲基六氢邻苯二甲酸酐（新日本理化制造，
- 20 リカシッド MH-700）和 1 重量份的 1-苄基-2-苯基咪唑（1B2PZ）熔融混合而成的树脂，然后脱泡。层叠含浸了此树脂的两块玻璃布，用经过脱模处理的玻璃板夹住，在烘箱中经过（ $100^\circ\text{C}\times 2$ 小时）+（ $120^\circ\text{C}\times 2$ 小时）+（ $150^\circ\text{C}\times 2$ 小时）+（ $200^\circ\text{C}\times 2$ 小时）加热后，得到了 0.1 毫米的透明片材。

25 (实施例 6)

- 通过煅烧 100 微米的 S 玻璃系玻璃布（ユニチカクロス制造（#2117 型），折射率为 1.530）除去有机物后，用 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（乙氧基硅烷）处理。在此玻璃布上含浸在 110°C 下将 90 重量份的异氰脲酸三缩水甘油酯（日产化学工业制造 TEPIC）、10 重量份的双酚 S 型环氧树脂（大日本
- 30 油墨化学工业制造，エピクロン EXA1514）、153 重量份的甲基氢化降冰片

烯二酸酐（新日本理化制造，リカシッド HNA-100）和 2 重量份的溴化四苯
磷（北兴化学工业出品，TPP-PB）熔融混合而成的树脂,然后脱泡。将含浸了
此树脂的玻璃布用经过脱模处理的玻璃板夹住，在烘箱中经过（100℃×2 小
时）+（120℃×2 小时）+（150℃×2 小时）+（175℃×2 小时）加热后，
5 得到了 0.1 毫米的透明片材。

（实施例 7）

在经过与实施例 5 同样处理过的 NE 玻璃系玻璃布上，含浸在 100℃下将
80 重量份的式（7）所示的脂环式环氧树脂（ダイセル化学工业制造 2021P）、
20 重量份的含有己内酯链的脂环式环氧树脂（ダイセル化学工业制造，セロ
10 キサイド 2083）和 2 重量份的阳离子系固化催化剂（ダイセル化学工业制造，
DAICAT EX-1, A 剂/B 剂=1/3）熔融混合而成的树脂,然后脱泡。层叠含浸了
此树脂的两块玻璃布，用经过脱模处理的玻璃板夹住，在烘箱中经过（100℃
×2 小时）+（150℃×2 小时）+（230℃×2 小时）加热后，得到了 0.1 毫
米的透明片材。

15

（实施例 8）

煅烧平均粒径为 3.2 微米的 NE 玻璃系玻璃粉末（日东纺制造，折射率为
1.510）除去有机物后，用丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷（丙烯基硅烷）处理。
将 100 重量份的这种玻璃粉末分散在由 90 重量份的降冰片烷基二羟甲基二丙
20 烯酸酯（东亚合成制造，TO-2111,交联后的折射率为 1.520）、10 重量份的羟
基三甲基乙醛与三羟甲基丙烷的缩醛化合物的二丙烯酸酯（日本化药株式会社
制造，KAYARAD R-604，交联后的折射率为 1.496）、以及 0.5 重量份的作为
光聚合引发剂用的 1-羟基-环己基苯基酮（汽巴特殊化学品公司出品，イルガ
キユア 184）组成的树脂（交联后的折射率为 1.512）中,然后脱泡。以厚度 80
25 微米的铝箔作为隔板将其夹在玻璃板上，从两面照射大约 10J/cm² 的 UV 光线
使其固化。进而在真空烘箱中 250℃下加热 3 小时后，得到了 0.1 毫米的透明
片材。

（实施例 9）

30 煅烧平均粒径为 3.1 微米的 T 玻璃系玻璃粉末（日东纺制造，折射率为

1.530) 除去有机物后,用丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(丙烯基硅烷)处理。将 100 重量份的这种玻璃粉末分散在由 96 重量份的二环戊二烯基二丙烯酸酯(东亚合成制造 M-203,交联后的折射率为 1.527)、4 重量份的双[4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯基]茛(东亚合成株式会社的试制品, TO-2065, 交联后的折射率为 1.624)、以及 0.5 重量份的作为光聚合引发剂用的 1-羟基-环己基苯基酮(汽巴特殊化学品公司出品, イルガキユア 184)组成的树脂(交联后的折射率为 1.532)中,然后脱泡。以厚度 80 微米的铝箔作为隔板将其夹在玻璃板上,从两面照射大约 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 的 UV 光线使其固化。进而在真空烘箱中 250°C 下加热 3 小时后,得到了 0.1 毫米的透明片材。

10

(对照例 1)

煅烧 100 微米的 E 玻璃系玻璃布(ユニチカクロス制造 E10A (#2117), 折射率为 1.560)除去有机物后,用丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(丙烯基硅烷)处理。在此玻璃布上含浸由 58 重量份的二环戊二烯基二丙烯酸酯(东亚合成株式会社制造, M-203,交联后的折射率为 1.527)、42 重量份的双[4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯基]硫醚(东亚合成株式会社的试制品, TO-2066, 交联后的折射率为 1.606)、以及 0.5 重量份的作为光聚合引发剂用的 1-羟基-环己基苯基酮(汽巴特殊化学品公司出品, イルガキユア 184)组成的树脂(交联后的折射率为 1.560),然后脱泡。将含浸了此树脂的玻璃布夹持在经脱模处理的玻璃板上,从两面照射大约 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的 UV 光线使其固化。进而在真空烘箱中在大约 100°C 下加热 3 小时后,再于 250°C 下加热 3 小时,得到了 0.1 毫米的透明片材。

(对照例 2)

25 煅烧 100 微米的 E 玻璃系玻璃布(ユニチカクロス制造 (#2117 型), 折射率为 1.560)除去有机物后,用 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(乙氧基硅烷)处理。在此玻璃布上含浸由 20 重量份的异氰脲酸三缩水甘油酯(日产化学工业制造 TEPIC)、80 重量份的双酚 S 型环氧树脂(大日本油墨化学工业制造, エピクロン EXA1514)、75 重量份的甲基氢化降冰片烯二酸酐(新日本理化制造, リカシツド HMA-100)和 1 重量份的溴化四苯磷(北兴化学工

30

业出品, TPP-PB) 熔融混合而成的树脂,然后脱泡。将含浸了此树脂的玻璃布用经过脱模处理的玻璃板夹住,在烘箱中经过(100℃×2小时)+(120℃×2小时)+(150℃×2小时)+(175℃×2小时)加热后,得到了0.1毫米的透明片材。

5 利用以下所示的评价方法对以上方式制造的光学片材测定了各种特性。

a)平均线膨胀系数

利用精工电子株式会社(Seiko 电子(株))制造的 TMA/SS120C 型热应力变形测定装置,在氮气气氛下,以1分钟5℃的速度使温度从30℃升温至
10 400℃,保持20分钟,测定并求出了30℃~150℃时的数值。在载荷为5克下以拉伸模式进行了测定。

测定采用了独自设计的石英拉伸卡盘(材料:石英,线膨胀系数0.5ppm)。一般使用的因科内尔(Inconel)制造的卡盘,其本身的线膨胀系数高而且不适用于样品的支持形式,当用厚度超过100微米的片材时,具有线膨胀系数比用压
15 缩模式测定的结果大,测定的偏差大的问题。因而独自设计了石英拉伸卡盘,决定采用这种卡盘测定线膨胀系数。通过采用这种拉伸卡盘来确认,能够测定与压缩模式下测定时几乎相同的数值。

b)耐热性(Tg)

20 利用精工电子株式会社制造的 DMS-210 型粘弹性测定装置进行测定,以1Hz 下的 $\tan \delta$ 的最大值作为玻璃化转变温度(Tg)。

c)光线透过率

25 利用 U3200 型分光光度计(日立制作所制造),测定了400nm和550nm的光线透过率。

d)折射率、阿贝数

30 使用アタゴ株式会社制造的 DR-M2 型阿贝折射计,在25℃下测定了波长589nm的折射率。而且还测定了波长656nm和486nm的折射率,求出了阿贝数。

评价结果示于表 1 之中。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对照例 1
脂环式丙烯酸酯 (1)	92	96	—	58
脂环式丙烯酸酯 (2)	—	—	90	—
含硫丙烯酸酯	8	—	—	42
苄丙烯酸酯	—	4	—	—
低折射率丙烯酸酯	—	—	10	—
光聚合引发剂	0.5	0.5	0.5	0.5
S 玻璃系玻璃布	100 微米一个	100 微米一个	—	—
NE 玻璃系玻璃布	—	—	100 微米一个	—
E 玻璃系玻璃布	—	—	—	100 微米一个
树脂的折射率	1.533	1.531	1.512	1.560
树脂的折射率阿贝数	51	52	56	37
玻璃布的折射率	1.530	1.530	1.510	1.560
基板厚度 (微米)	100	100	100	100
平均热膨胀系数 (ppm)	11	10	13	16
耐热性: Tg (°C)	>250	>250	>250	210
光线透过率 (%) 400nm	85	88	88	70
光线透过率 (%) 550nm	89	89	89	89

5

10

表 2

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	对照例 2
异氰脲酸酯型环氧树脂	100	—	90	—	20
脂环式环氧树脂(EHPE)	—	80	—	—	—
脂环式环氧树脂(2021P)				80	
脂环式环氧树脂(2083)				20	
双酚 S 型 EP	—	20	10	—	80
酸酐(HNA-100)	—	—	153	—	75
酸酐(MH-700)	147	77	—	—	—
固化促进剂(TPP-PB)	2	—	2	—	1
固化促进剂(1B2PZ)	—	1	—	—	—
阳离子系固化催化剂	—	—	—	2	—
NE 玻璃系玻璃布	50 微米 两个	50 微米 两个		50 微米 两个	
S 玻璃系玻璃布	—	—	100 微米一个	—	—
E 玻璃系玻璃布	—	—	—	—	100 微米一个
树脂的折射率	1.513	1.512	1.529	1.514	1.561
树脂的阿贝数	52	48	50	53	36
玻璃布的折射率	1.510	1.510	1.530	1.510	1.560
基板厚度(微米)	100	100	100	100	100
平均热膨胀系数(ppm)	15	15	12	15	16
耐热性: Tg: (°C)	256	235	283	201	221
光线透过率(%) 400nm	89	84	87	86	65
光线透过率(%) 550nm	91	89	89	89	88

表 3

	实施例 8	实施例 9
脂环式丙烯酸酯 (1)	—	96
脂环式丙烯酸酯 (2)	90	—
苄丙烯酸酯	—	4
低折射率丙烯酸酯	10	—
光聚合引发剂	0.5	0.5
S 玻璃系玻璃布	—	100
NE 玻璃系玻璃布	100	—
树脂的折射率	1.512	1.531
树脂的折射率阿贝数	56	52
玻璃布的折射率	1.510	1.530
基板厚度 (微米)	110	110
平均热膨胀系数 (ppm)	35	33
耐热性: T _g (°C)	>250	>250
光线透过率 (%) 400nm	85	84
光线透过率 (%) 550nm	88	88

产业上利用的可能性

- 综上所述,本发明的透明复合材料组合物,即使采用普通玻璃制成的填料,
- 5 也能在很长的波长范围内显示高的光线透过率,例如可以适当用在透明板、光学透镜、液晶显示元件用塑料基板、滤色器用基板、有机 EL 显示元件用塑料基板、太阳能电池基板、触摸板、光学元件、光波导路、LED 封装材料等上。