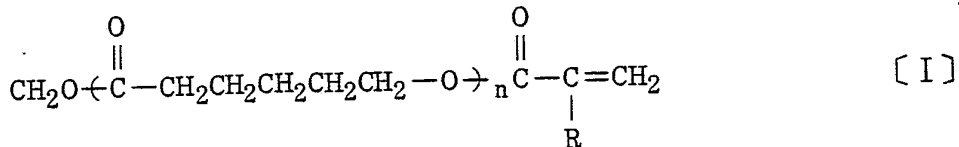
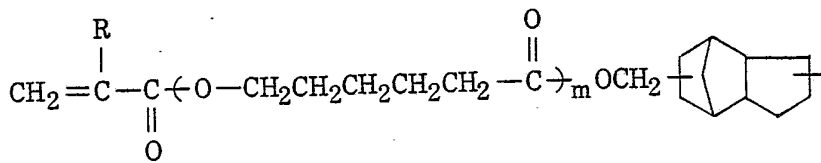


(57) 要約

一般式



(式中、m及びnの平均値はそれぞれ0~5の数好ましくは0~3の数であり、m+nの平均合計値は1~10の数であって好ましくは1~6の数であり、RはH又はCH₃である。)で表わされる新規なジ(メタ)アクリル酸エステルが提供される。上記ジ(メタ)アクリル酸エステル、ポリウレタン(メタ)アクリレート、モノエチレン性不飽和モノマー及び任意成分として光重合開始剤を含有する樹脂組成物が提供される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	ML	マリ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CN	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TG	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米

- 1 -

明 細 書

ジ（メタ）アクリル酸エステル及び樹脂組成物

（産業上の利用分野）

本発明は、熱、紫外線、イオン化放射線又はラジカル開始剤の存在下で容易に不飽和基含有樹脂類と共重合しうる新規なジ（メタ）アクリル酸エステルおよびこれを含む樹脂組成物に関するものである。

（従来技術）

光ファイバーは情報伝送性能が大であり外部の緩衝を比較的に受けないので、最近数年間特に通信分野において用途が著しく増加している。光ファイバーは、通信分野で使用されるため一般にガラス性である。しかしガラスファイバーは元来もろく、水蒸気により化学的におかされるので容易に破壊され、取扱いが困難である。従って従来より、光学ガラスファイバーは、表面に樹脂被覆が施されている。このような樹脂被覆材料としては、従来エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が用いられているが、硬化に長時間を要するので生産性に劣るほか、柔軟性に欠けるので、

- 2 -

側圧により伝送特性が損なわれる欠点がある。最近上記欠点を改良する目的でウレタンアクリレートを含む紫外線硬化性組成物がさかんに検討され、光学ガラスファイバー用紫外線硬化性組成物およびかかる被膜を形成する方法が、例えば、特開昭58-223638および特開昭59-170154明細書に提案されている。

これらは、上記の問題を解決する手段として、非常に低いモジュラスのプライマリーコーティングを選択し、ある程度成功している。しかし低モジュラスを与えるためには、ガラスと接触するコーティングに望まれる高度と強靱性が犠牲にされており、プライマリーコーティングの上にトップコーティングを施すことが望ましく、これに関する紫外線硬化性組成物が検討されている。例えば、特開昭59-170155号明細書に紫外線硬化性トップコーティング組成物が提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

現在使用されている紫外線硬化性トップコーティング組成物は、速い硬化速度、所望の特性が容易に且つ正確に得られる利点を有するが、吸水性が大きいため水によってガラスファイバーがおかされやすく、又、硬化膜の伸びが小さくファイバーの製造時にファイバーを巻き取る時にファイバーがわれたりして、

- 3 -

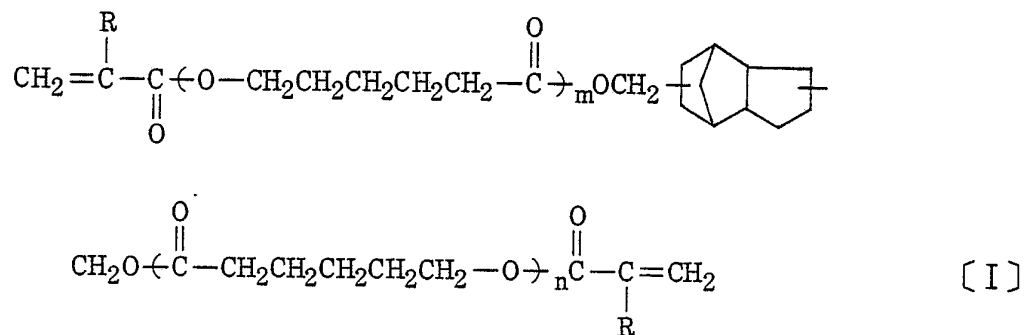
不良品となる場合が多い欠点を有している。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、種々の用途に使用可能な新規なジ(メタ)アクリル酸エステル、及び、硬化速度が早く、硬化して得られる樹脂被膜の伸びが大きく吸水率が小さく、光伝送用の光学ガラスファイバーのトップコートに適した新規な樹脂組成物を提供するものである。

即ち、本発明は、

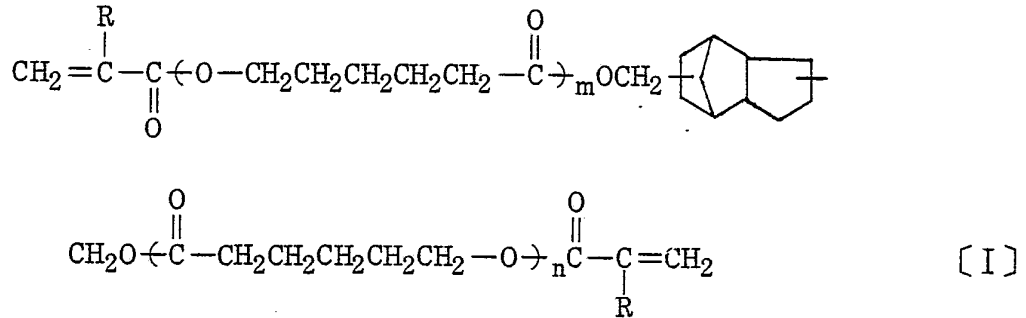
(1) 一般式 [I]



(式中、m及びnの平均値は、それぞれ0～5の数好ましくは0～3の数であり、m+nの平均合計値は1～10の数であって、好ましくは、1～6の数であり、RはH又はCH₃である。)

で表わされるジ(メタ)アクリル酸エステル、及び

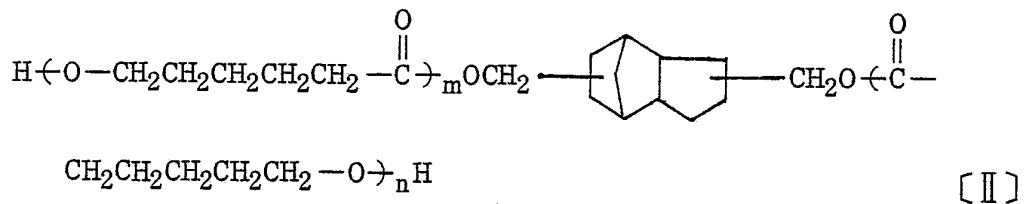
(2) ポリウレタン(メタ)アクリレート(A), 一般式



(式中、m及びnの平均値は、それぞれ0~5の数好ましくは0~3の数であり、m+nの平均合計値は1~10の数好ましくは、1~6の数であり、RはH又はCH₃である。)

で表わされるジ(メタ)アクリル酸エステル(B),モノエチレン性不飽和モノマー(C)及び任意成分として光重合開始剤(D)を含むことを特徴とする樹脂組成物、に関するものである。

一般式[I]で表わされるジ(メタ)アクリル酸エステルは、
一般式[II]



- 5 -

(式中、 m 及び n は前記のものを示す。)

を有する化合物をアクリル酸もしくはメタクリル酸でエステル化する事により得ることができる。

また一般式 [II] のトリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンとの付加物は、トリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンとの反応により製造する。

トリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンとの付加物 (一般式 [II]) の製造

トリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンの反応中において、有効量の触媒を使用することが好ましく、その使用量は、カプロラクトンの重量を基準にして0.001 ~ 1.0重量%好ましくは0.01~0.2重量%である。触媒の例として、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等の有機チタン化合物、テトラフェニルすず、テトラオクチルすず、ジラウリルすずオキサイド、ジ-n-ブチルすずジクロライド等のすず化合物などを挙げるができる。トリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンの反応は、50 ~ 300 °C好ましくは、110~200 °Cの温度において、仕込み反応物間の反応が完結するのに十分な時間にわたって行う。反応

- 6 -

に仕込むエプシロンカプロラクトンの量は、トリシクロデカンジメチロールの仕込量 1 モル当り約 1 モル～10 モル、好ましくは 1～6 モルである。酸化副反応を最小化するために、該反応は、窒素等の不活性ガス雰囲気下において行うことが好ましい。この反応により得られる該トリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンとの付加物の混合物からなる生成物をそのまま次のエステル化反応に利用することができる。

ジ(メタ)アクリル酸エステル(一般式 [I]) の製造

ジ(メタ)アクリル酸エステル(一般式 [I]) はトリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンとの付加物(一般式 [II]) とアクリル酸もしくはメタクリル酸またはそれらの混合物との反応により製造される。アクリル酸またはメタクリル酸の使用量は、仕込んだ付加物(一般式 [II]) 1 モル当り、それらの約 2～4 モルである。

化学量論的量である 2 モルを該付加物(一般式 [II]) の水酸基の反応性水素と反応させることが望ましいけれど実際上は反応を完全に行うことができる様にそれらのわずかに過剰量を仕込むことが好ましい。該反応は、アクリル二重結合の重合を最小化または遅延させるために重合防止剤と接触させて行うこ

- 7 -

とが好ましい。上記重合防止剤は当業者に周知であり、それらは該混合物の 0.01 ~ 5 重量%の濃度で使用する。それら重合防止剤の例として、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、p-ベンゾキノン、フェソチアジン、N-ニトロソジフェニルアミン、銅塩等が挙げられる。該反応は、一般的に約 50℃ ~ 130℃、好ましくは、65℃ ~ 90℃の温度においてジ(メタ)アクリル酸エステル(一般式 [I])を生成するためのアクリル酸またはメタクリル酸による付加物(一般式 [II])のエステル化を確実に完結させるのに十分な時間にわたって行う。この時間は、バッチの規模、それぞれの反応物及び触媒及び採用される反応条件により変動する。またエステル化触媒を使用されるアクリル酸またはメタクリル酸に対して 0.1 ~ 15モル%、好ましくは 1 ~ 6モル%の濃度で存在させる。任意の公知のエステル化触媒を使用することができ、これらの例として、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸などを挙げることができる。ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンのような不活性溶剤を存在させて、このエステル化反応中に生成した水分の除去を助けることが望ましい。

このジ（メタ）アクリル酸エステルは刺激性が小さく、比較的
的低粘度であり、硬化速度が早く、他の不飽和基含有樹脂等と
混合して種々の用途に使用することが出来る。

ジ（メタ）アクリル酸エステルおよび不飽和基含有樹脂を
含む組成物は、熱、紫外線、イオン化放射線、ラジカル開始剤、
好ましくは紫外線で硬化させることが出来る。硬化を紫外線で
行う場合には、光重合開始剤を該組成物に対し 0.1~10重量%
の濃度において組み入れる。これらの光重合開始剤は周知であ
り、それらの例として、ベンジルケタール、ベンゾインイソプ
ロピルエーテル、ベンゾフェノン、チオキサントン、アントラ
キノンなど種々のものを挙げる事ができる。ジ（メタ）アク
リル酸エステルと共に使用し得る不飽和基含有樹脂の例として、
エポキシ化したビスフェノール A のアクリル酸エステル、エポ
キシ化した亜麻仁油のアクリル酸エステル、エポキシ化したフ
ェノールノボラックのアクリル酸エステルの様なエポキシアク
リレート類、マレイン酸、フマール酸及びアジピン酸等の飽和
及び不飽和カルボン酸類を含有する不飽和ポリエステル類、ジ
イソシアネート類およびポリイソシアネート類とヒドロキシア
ルキルアクリル酸エステルを反応させてなるウレタンアクリレ

ート類などである。本発明のジ(メタ)アクリル酸エステルを含む組成物は、例えば、シート、コイル、成形物、フィルム、パネル、管などの任意の形状の木材、金属、ガラス、織物、紙、繊維、プラスチックのような任意の許容される基材に塗布することができる。

次に、前記のポリウレタン(メタ)アクリレート(A)、一般式[I]で表わされるジ(メタ)アクリル酸エステル(B)、モノエチレン性不飽和モノマー(C)及び任意成分として光重合開始剤(D)を含む本発明の樹脂組成物について説明する。

本発明の樹脂組成物に含まれるポリウレタン(メタ)アクリレート(A)の平均分子量は通常500以上、好ましくは500~5000程度である。このようなポリウレタン(メタ)アクリレートとして、分子中にエーテル基を持つポリエーテルポリオール、ポリウレタン(メタ)アクリレート、カーボネート基を持つカーボネートポリオール、ポリウレタン(メタ)アクリレート、エステル基を持つポリエステルポリオール、ポリウレタン(メタ)アクリレート、あるいは、エーテル基及びエステル基の両方を分子中に持つポリウレタン(メタ)アクリレート等を挙げることができる。ポリエーテルポリオールとしては、たとえばポ

- 10 -

リプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及び1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ビスフェノールA等にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが付加した化合物を用いることができる。ポリエステルポリオールは、アルコール成分と酸成分とを反応させる事により得る事ができる。たとえばポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及び1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ビスフェノールA等にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが付加した化合物及びエプシロンカプロラクトンが付加した化合物等をアルコール成分として使用し、一方の酸成分としては、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ドデカンジカルボン酸などの二塩基酸及びその無水物が使用できる。上記のアルコール成分と酸

- 11 -

成分及びエプシロンカプロラクトンの三者を同時に反応させる事によって得られる化合物もポリエステルポリオールとして使用できる。

カーボネートポリオールは、例えば次のようにして製造することができる。即ち、カーボネート誘導体、例えば、ジフェニルカーボネート、ビス-クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、フェニルトルイル-カーボネート、フェニル-クロロフェニル-カーボネート、2-トリル-4-トリル-カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアリールカーボネート又はジアルキルカーボネートとジオール類例えば、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、2-メチルプロパンジオール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール又は上記のジオール化合物と、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸あるいは ϵ -カプロラクトンの反応生成物であるポリエステルジオール等とのエステル交換反応によって得ることができる。又、ホスゲンと前記ジオール類との反応によ

- 12 -

っても製造することができる。

こうしたポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオールを用いてポリウレタン(メタ)アクリレート(A)を得るには、ポリオールのヒドロキシル基に対して、有機ジイソシアネートとヒドロキシル基を有する重合性モノマーとを実質的にNCO基を含まない所まで反応せしめることにより、ポリウレタン(メタ)アクリレート(A)は得ることができる。有機ジイソシアネートとして代表的なものにはトリ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等の芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート、2,2'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートがあり、またヒドロキシル基を有する重合性モノマーとしては、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシラウリル(メタ)アクリレート、エプシロンカプロラクトン- β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート付加物の如きヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート等で

ある。

かかるNCO基とOH基との反応は、無触媒でも進行するが、たとえば、トリエチルアミン等の第三級アミン、ジブチルチンジラウリレートやジブチルチンジアセテート等の有機金属化合物類、あるいは塩化スズ類等のような慣用の触媒を使用してもよい。

ポリウレタン(メタ)アクリレート(A)の使用割合は、樹脂組成物中20~70重量%の範囲で使用するのが好ましく、特に30~60重量%の範囲で使用するのが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、一般式[I]で表わされるジ(メタ)アクリル酸エステル(B)を含む。ジ(メタ)アクリル酸エステル(B)の使用量は樹脂組成物中5~50重量%であるのが好ましく特に20~40重量%であるのが好ましい。

本発明の樹脂組成物はモノエチレン性不飽和モノマー(C)を使用するが、使用し得るモノエチレン性不飽和モノマーとしては、種々のものが使用できるが、そのホモポリマーのガラス転移温度のできるだけ高いものを使用するのが好ましく、具体例として、ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート(日立化成(株)社製、FA-512A)、ジシクロペンタジエンアクリ

- 14 -

レート（日立化成（株）社製、FA-511A）、水添ジシクロペンタジエンアクリレート（日立化成（株）社製、FA-513A）、イソボルニル（メタ）アクリレート、水添 β -ナフトールの（メタ）アクリレート、トリシクロデカンメチロールの（メタ）アクリレート、フェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、アダマンタン（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。モノエチレン性不飽和モノマーのうち、特に好ましいものとしては、水添ジシクロペンタジエンアクリレート（日立化成（株）社製、FA-513A）、ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート（日立化成（株）社製、FA-512A）が挙げられる。モノエチレン性不飽和モノマー（C）の使用量は、樹脂組成物中10～50重量%であるのが好ましく特に20～40重量%であるのが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、任意成分として光重合開始剤（D）を含む。光重合開始剤（D）としては、公知のどのような光重合開始剤であっても良いが配合後貯蔵安定性の良い事が要求される。この様な光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロ

- 15 -

ピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル系、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン系、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-ドデシル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン系、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-エチルアントラキノン、2-クロルアントラキノンなどのアントラキノン系、その他、チオキサントン系光重合開始剤などがあげられる。これら光重合開始剤(D)は、一種でも、二種以上任意の割合で混合使用してもかまわない。その使用量は、通常、樹脂組成物の0~10重量%である。

本発明の樹脂組成物を光学ガラスファイバー用コーティング剤として用いる場合、光重合開始剤(D)は必須成分であり、この場合、光重合開始剤の使用量は樹脂組成物中0.1~10重量%であるのが好ましく、特に1~5重量%であるのが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、更に必要に応じて、重合性モノマー、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポ

- 16 -

リアロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリレート化合物及び、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等の化合物を更に加えて用いることができる。また、所望により、変性用樹脂や各種添加剤を加えてもよく、変性用樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリエーテル、ポリアミドイミド、シリコーン樹脂、フェノール樹脂等を挙げることができる。また上記添加剤としては、有機ケイ素化合物、界面活性剤、重合禁止剤等を挙げることができる。

本発明の樹脂組成物は、プラスチックの保護コーティング等に使用できるが、特に光学ガラスファイバー用コーティング剤として有用である。光学ガラスファイバー用コーティング剤としては、光ファイバーのガラス表面保護に施されるプライマリ―又はバッファーコーティングを保護するための紫外線硬化性トップコーティング剤として本発明の樹脂組成物は特に有用である。

本発明の樹脂組成物を光学ガラスファイバー用コーティング剤として用いる場合、樹脂組成物中の(B)成分としてはジメタクリル酸エステルよりもジアクリル酸エステルの方が好ましい。

本発明の樹脂組成物を光学ガラスファイバー用コーティング剤として用いて光学ガラスファイバーを被覆する場合コーティング法としては、ダイスコーティング法が適当である。

本発明の樹脂組成物を用いて光学ガラスファイバーを被覆する場合、光学ガラス母材を線引きし、これにプライマリーコーティング剤を被覆し、紫外線照射により硬化し、次いで本発明の樹脂組成物をトップコーティング剤としてプライマリーコートの上に好ましくは20～300 μの厚さで被覆する。

本発明の樹脂組成物は紫外線照射により容易に硬化する。本発明の樹脂組成物の紫外線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば低圧又は高圧水銀灯、キセノン灯等を用い紫外線を照射すればよい。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施中の部は、重量部である。

(トリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラク톤の付加物の合成例)

合成例 1.

攪拌機、温度調節装置、温度計、凝縮器を備えた2 l 反応器

- 18 -

にトリシクロデカンジメチロール942.2部、エプシロンカプロラクトン547.2部、イソプロピルチタネート0.27部を仕込み、窒素中で、150~160℃に加熱し、未反応のエプシロンカプロラクトンが1重量%以下になるまで反応させた。得た付加物は淡黄色液体で、水酸基価360.5、酸価1.2であった。分子量測定の結果、該トリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンの付加物は分子中にエプシロンカプロラクトン平均約1個の付加量を有することが示された。

合成例2.

合成例1と同一の反応器にトリシクロデカンジメチロール588.8部、エプシロンカプロラクトン684.8部、塩化第1スズ0.34部を仕込み窒素中で110~120℃に加熱し、未反応のエプシロンカプロラクトンが1重量%以下になるまで反応させた。得た付加物は、淡黄色液体で水酸基価266.5、酸価1.5であった。分子量測定の結果、該トリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンの付加物は、分子中にエプシロンカプロラクトン平均約2個の付加量を有する事が示された。

(ジ(メタ)アクリル酸エステルの実施例)

実施例1

- 19 -

攪拌機、温度調節装置、温度計、凝縮器及び分離器を備えた 2 l 反応器に、前記合成例 1 で得たトリシクロデカンジメチロール 1 モルとエプシロンカプロラクトン 1 モルの付加物 470.3 部、アクリル酸 262 部、硫酸 7.86 部、ヒドロキノン 1.98 部、ベンゼン 364 部、シクロヘキサン 90.6 部を仕込み、加熱し、生成水は、溶剤と共に蒸溜、凝縮させ分離器で水のみ系外に取り除き、溶剤は反応器に戻す。水が 54.6 部生成した時点で冷却した。反応温度は 81 ~ 89 °C であった。反応混合物をベンゼン 809 部及びシクロヘキサン 202.4 部に溶解し、20%苛性ソーダ水溶液で中和した後、20%食塩水 500 部で 3 回洗浄する。溶剤を減圧留去して淡黄色の液体 523.4 部を得た。このものは、下記の性質を有する。

比	重 (25°C)	1.105	
粘	度 (25°C)	241.7	C P S
鹼	化 価	401.3	mg KOH / g
酸	価	0.02	mg KOH / g
屈	折 率 (20°C)	1.4975	
		C (%)	H (%)
元	素 分 析 値	68.89	8.20

- 20 -

得られた生成物の高分解能核磁気共鳴(NMR)による吸収周波数の測定を行った結果を下記に示す。

No.	吸収周波数 (Hz)
1	11739.6
2	11246.0
3	8831.1
4	8703.3
5	5263.8
6	5233.0
7	5200.0
8	4662.3
9	4651.3
10	4622.7
11	4594.0
12	4587.4
13	4349.5
14	4334.0
15	3366.7

- 2 1 -

No.	吸収周波数 (Hz)
16	3318.3
17	3089.1
18	3040.6
19	3016.4
20	3001.0
21	2967.9
22	2912.9
23	2895.2
24	2826.9
25	2809.3
26	2789.5
27	2747.6
28	2738.8
29	2725.6
30	2663.9
31	2633.0
32	2586.8
33	2309.1

- 22 -

No.	吸収周波数 (Hz)
34	2254.0
35	2214.4
36	2205.6
37	2086.6
38	2060.2
39	1983.0
40	1916.9
41	1901.5
42	1883.9
43	1853.0
44	1727.4
45	1705.4
46	1663.5
47	1656.9

なお上記測定には、基準物質としてテトラメチルシランを用い、溶媒としてクロロホルムを用い H^1 , C^{13} -H のカップリングさせた測定をして最終的に C^{13} の D カップルの同定結果を示した。上記吸収のうち、No. 5, 6, 7 は溶媒の吸収のピーク位置を示

- 23 -

す。

実施例 2

実施例 1 と同一の反応器に、前記合成例 2 で得られたトリシクロデカンジメチロール 1 モルとエプシロンカプロラクトン 2 モルの付加物 509.5 部、アクリル酸 207.4 部、硫酸 6.2 部、ヒドロキノン 1.6 部、ベンゼン 384 部、シクロヘキサン 96 部を仕込み生成水が 57.6 部になるまで実施例 1 と同様に反応を行った。反応温度は 80 ~ 87 °C であった。反応混合物をベンゼン 1065 部、シクロヘキサン 266.3 部に溶解し、20% 苛性ソーダ水溶液で中和した後、20% NaCl 水溶液 400 部で 3 回洗浄する。溶剤を減圧留去して淡黄色の液体 743.1 部を得た。このものは、下記の性質を有する。

比	重 (25°C)	1.102	
粘	度 (25°C)	419.2	C P S
鹼	化 価	420.9	mg KOH / g
酸	価	0.04	mg KOH / g
屈	折 率 (20°C)	1.4925	

	C (%)	H (%)
元素分析値	67.66	8.32

- 24 -

NMRによる測定結果

No.	吸収周波数 (Hz)
1	11732.9
2	11239.4
3	8828.9
4	8701.1
5	5263.8
6	5233.0
7	5200.0
8	4662.3
9	4620.5
10	4607.2
11	4585.2
12	4349.5
13	4334.0
14	3357.9
15	3316.1
16	3089.1
17	3038.4

- 25 -

No.	吸收周波数 (Hz)
18	3016.4
19	2967.9
20	2912.9
21	2895.2
22	2824.7
23	2809.3
24	2787.3
25	2738.8
26	2725.6
27	2661.7
28	2630.8
29	2586.8
30	2304.7
31	2254.0
32	2214.4
33	2086.6
34	2060.2
35	1983.0

- 26 -

No.	吸収周波数 (Hz)
36	1916.9
37	1883.9
38	1857.4
39	1727.4
40	1705.4
41	1661.3
42	0.0

上記吸収のうち、No. 5, 6, 7 は溶媒の吸収ピーク位置を示す。

実施例 3

前記に記載された合成例の手順にしたがって、分子中に平均約 4 個のエプシロンカプロラクトンの付加量を有するトリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンの付加物を合成し、この付加物を、実施例 1 と同一の反応器に 502.8 部、アクリル酸 133.2 部、硫酸 4.0 部、フェノチアジン 1 部、ベンゼン 384 部、シクロヘキサン 96 部を仕込み、加熱し生成水が 27.7 部になるまで、実施例 1 と同様に反応を行った。反応温度は 80 ~ 88 °C であった。反応混合物をベンゼン 720 部、シク

- 27 -

ロヘキサン180部に溶解し、20%苛性ソーダ水溶液で中和した後、20%NaCl水溶液400部で3回洗浄する。溶剤を減圧留去して淡黄色の液体510.9部を得た。このものは下記の性質を有する。

比	重 (25℃)	1.0985	
粘	度 (25℃)	561.3	C P S
鹼	化 価	441.3	mg KOH / g
酸	価	0.02	mg KOH / g
屈	折 率 (20℃)	1.4879	
		C (%)	H (%)
元	素 分 析 値	66.31	8.49

NMRによる測定結果

No.	吸収周波数 (Hz)
1	11735.1
2	11241.6
3	8831.1
4	8703.3
5	5268.3

- 28 -

No	吸収周波数 (Hz)
6	5235.2
7	5202.2
8	4684.4
9	4651.3
10	4622.7
11	4609.4
12	4587.4
13	4349.5
14	4336.2
15	3360.1
16	3349.1
17	3316.1
18	3089.1
19	3040.6
20	3016.4
21	3001.0
22	2970.1
23	2915.1

- 29 -

No.	吸収周波数 (Hz)
24	2899.6
25	2826.9
26	2809.3
27	2789.5
28	2756.4
29	2738.8
30	2727.8
31	2663.9
32	2633.0
33	2589.0
34	2306.9
35	2256.2
36	2212.2
37	2088.8
38	2060.2
39	1985.2
40	1916.9
41	1886.1

- 30 -

42	1859.6
43	1727.4
44	1707.6
45	1663.5
46	0.0

上記吸収のうちNo.5,6,7は溶媒の吸収ピーク位置を示す。

実施例 4

前記に記載された合成例の手順にしたがって、分子中に平均約10個のエプシロンカプロラクトンの付加量を有するトリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンの付加物を合成し、この付加物を、実施例1と同一の反応器に642.3部、アクリル酸72.6部、p-トルエンスルホン酸7.5部、フェノチアジン0.6部、ベンゼン560部、シクロヘキサン140部を仕込み、加熱し生成水が17.2部になるまで、実施例1と同様に反応を行った。反応温度は81~88℃であった。反応混合物をベンゼン800部、シクロヘキサン200部に溶解し、20%苛性ソーダ水溶液で中和した後、20%NaCl水溶液400部で3回洗浄する。溶剤を減圧留去して淡黄色の半固体状の物質539.1

- 3 1 -

部を得た。このものは下記の性質を有する。

酸	価	0.02	mg KOH / g
鹼	化 価	465.1	mg KOH / g
		C (%)	H (%)
元 素 分 析 値		64.75	8.65

NMRによる測定結果

No.	吸収周波数 (Hz)
1	11739.6
2	11243.8
3	8833.3
4	8701.1
5	5261.6
6	5230.8
7	5197.7
8	4684.4
9	4651.3
10	4585.2
11	4351.7

- 3 2 -

No.	吸収周波数 (Hz)
12	4336.2
13	4261.3
14	4221.7
15	3346.9
16	3313.9
17	3086.9
18	3038.4
19	3016.4
20	2967.9
21	2915.1
22	2899.6
23	2809.3
24	2787.3
25	2725.6
26	2663.9
27	2630.8
28	2591.2
29	2306.9

- 33 -

No.	吸収周波数 (Hz)
30	2254.0
31	2212.2
32	2187.9
33	2088.8
34	2055.7
35	1916.9
36	1883.9
37	1859.6
38	1727.4
39	1661.3
40	1474.1
41	0.0

上記吸収のうち No. 5, 6, 7 は溶媒の吸収ピーク位置を示す。

実施例 5

前記に記載された合成例の手順にしたがって、分子中に平均約 4 個のエプシロンカプロラクトンの付加量を有するトリシクロデカンジメチロールとエプシロンカプロラクトンの付加物を

- 3 4 -

合成し、この付加物を、実施例 1 と同一の反応器に 502.8 部、メタクリル酸 159.1 部、硫酸 4.0 部、ヒドロキノン 0.5 部、フェノチアジン 0.5 部、トルエン 470 部を仕込み、加熱し生成水が 27.7 部になるまで、実施例 1 と同様に反応を行った。反応温度は 108~115 °C であった。反応混合物をトルエン 1000 部に溶解し、20% 苛性ソーダ水溶液で中和した後、20% NaCl 水溶液 400 部で 3 回洗浄する。溶剤を減圧留去して淡黄色の液体 545.6 部を得た。このものは下記の性質を有する。

比	重 (25°C)	1.090	
粘	度 (25°C)	686.4	C P S
鹼	価	423.5	mg KOH / g
酸	価	0.01	mg KOH / g
屈	折 率 (20°C)	1.4856	

	C (%)	H (%)
元素分析値	66.97	8.71

NMR による測定結果

No.	吸収周波数 (Hz)
1	11735.1

- 3 5 -

No.	吸收周波数 (Hz)
2	11323.1
3	9236.5
4	8853.1
5	8831.1
6	8703.3
7	8472.0
8	5268.3
9	5235.2
10	5204.4
11	4684.4
12	4668.9
13	4651.3
14	4640.3
15	4609.4
16	4585.2
17	4360.5
18	4336.2
19	4219.5

- 36 -

No	吸収周波数 (Hz)
20	3349.1
21	3329.3
22	3316.1
23	3089.1
24	3040.6
25	3018.6
26	3003.2
27	2970.1
28	2915.1
29	2899.6
30	2809.3
31	2789.5
32	2725.6
33	2663.0
34	2633.4
35	2593.4
36	2306.9
37	2254.0

- 37 -

38	2212.2
39	2196.8
40	2190.1
41	2088.8
42	2057.9
43	1919.1
44	1886.1
45	1857.4
46	1727.4
47	1707.6
48	1663.5
49	1238.3
50	0.0

上記吸収のうち、No. 8, 9, 10は溶媒の吸収ピーク位置を示す。

応用例 1

後記の表 - 1 に示されているデータは、前記の方法で製造したジ(メタ)アクリル酸エステルP.I.I.(一次刺戟指数)、硬化速度、吸水率の結果である。比較のために、1,6-ヘキサ

- 38 -

ンジオールジアクリル酸エステル、ネオペンチルグリコールジアクリル酸エステルに関するデータも含まれる。

試 験 法

本件に関するデータを得るための試験法は、下記の通りである。

P I I (一次刺戟指数)

P I I の測定には、ジ(メタ)アクリル酸エステルを使用し、そのデータはHuntingdon Research Centre(Huntingdon Cambs., PE186ES, England)で測定されたものである。

測定法の概要

6羽のバリカンで剪毛した白ウサギを用い、検体0.5 mlを1個所に適用する。ウサギは固定し、局所(背部の傍脊柱部)に検体をバッチ式で適用し、直ちにバッチ部をふくめ胴体をゴム、布などのごとき不浸透性物質で24時間被覆する。24時間後にバッチを取り除き、局所に現われた皮膚の反応を皮膚反応基準にしたがって採点する。72時間後、再び皮膚の反応を採点する。擦り傷をつけた皮膚についても健康皮膚と同数適用する。皮膚の擦り傷は角質層の剥離にとどめ真皮にまで及んで出血を起したりしないように注意する。24及び72時間の判定は擦

り傷をつけた皮膚についても行う。健康皮膚及び擦り傷をつけた皮膚の24及び72時間の紅斑疹および痂生成の小計を水腫生成の小計に加算し次にこれを4で割って一羽毎の動物のスコアを得た。次に6羽の動物に対するスコアの平均値を計算した。この値はPII（一次刺戟指数 Primary Irritation Index）と呼ばれている平均一次刺戟スコアで表わすものである。

- 40 -

皮膚反応基準

<u>紅斑疹および痂の生成</u>	<u>評 点</u>
紅斑疹を形成せず	0
極めて僅かに紅斑疹を形成する (辛ろうじて認め得る程度)	1
明瞭な紅斑疹を形成する	2
中等又は重度の紅斑疹を形成する	3
重症の紅斑疹(赤かぶ状の赤色)、ないし 僅かの痂を形成し深部に障害を起している。	4

<u>水腫の生成</u>	<u>評 点</u>
水腫を形成せず	0
極めて僅かに水腫を形成する (辛ろうじて認め得る程度)	1
軽微の水腫(水腫の周縁に明確な隆起あり)	2
中等度の水腫(隆起度約 1 mm)	3
重症の水腫(隆起度が 1 mm 以上で暴露範囲 以上に及んでいる。)	4

前記に関しては、Draize, John. H., Woodard, Geoffrey, および Calvery. Herbert O., の “ Methods for the Study of Irritation and Toxicity of Substances Applied Topically to the Skin and Mucous Membranes ” (皮膚および粘膜に局所的に塗布した物質の刺激性および毒性の研究方法)、J. pharm. & Exp. Ther. 82, 337 (1944) を参照されたい。

硬 化 速 度

硬化速度は、実施例 1～5 で得られた新規なジ(メタ)アクリル酸エステル、1,6--ヘキサンジオールアクリル酸エステル、ネオペンチルグリコールジアクリル酸エステルをエポキシアクリレート樹脂(エピコート 828(シェル石油化学社製ビスフェノール型エポキシ樹脂)をアクリル酸でエステル化して得られた樹脂)に溶解し、増感剤としてダロキュアー 1173(メルク社製)をそれぞれの溶解物に対して 3 重量% 添加したものを、ポリ塩化ビニルのシートにロールコーターで膜厚 25 μ 塗布した後高圧水銀灯(東芝社製、2 KW)により高圧水銀灯 8 cm 下を通過させた時の指触乾燥するまで水銀灯の通過秒数。

吸 水 率

実施例 1～5 で得られた新規なジ(メタ)アクリル酸エステ

- 4 2 -

ル、1,6-ヘキサンジオールジアクリル酸エステル、ネオペンチルグリコールジアクリル酸エステルに増感剤イルガキュアー184（チバガイギー社製）をそれぞれ5重量%添加したものを、タテ3.0 cm、ヨコ3.0 cm、厚み0.1 cmの石英ガラス製の容器に注入し、高圧水銀灯により紫外線硬化させ得られた注型物を、20℃の水中に入れ、1週間後、注型物の重量の増加量を測り、吸水率を計算した。

- 43 -

表 - 1

No.	樹脂 (比率重量%)	ジアクリル酸エステル (比率重量%)	PII	硬化速度 (秒数)	吸水率 (%)
1	エポキシアクリレート (30)	1,6-ヘキサンジオール ジアクリル酸エステル (70)	6.2	22	0.80
2	" (30)	ネオペンチルグリコール ジアクリル酸エステル (70)	4.96	18.5	0.71
3	" (30)	実施例1で得られたもの (70)	1.5	6.7	0.50
4	" (30)	実施例2で得られたもの (70)	1.6	6.7	0.45
5	" (30)	実施例3で得られたもの (70)	1.2	6.7	0.28
6	" (30)	実施例4で得られたもの (70)	-	10.1	0.35
7	" (30)	実施例5で得られたもの (70)	-	13.4	0.42

[ポリウレタン (メタ) アクリレート (A) の製造例]

製造例 1

攪拌機、温度調節装置、温度計、凝縮器を備えた 2 l 反応器に、ポリプロピレングリコール (分子量約 2000, OH 価 56.1) 253.1 部、ネオペンチルグリコールとアジピン酸と ϵ -カプロラク톤の反応物であるポリエステルポリオール (ダイセル化学工業 (株) 製, プラクセル L-220AL, 分子量約 2000, OH 価 57.5) 251.3 部、イソホロンジイソシアネート 84.7 部を仕込み、昇温後、80℃で 10 時間反応し、次いで反応液を 60℃に冷却し、 ϵ -カプロラクトン- β -ヒドロキシエチルアクリレート (ダイセル化学工業 (株) 製, プラクセル FA-2) 91.4 部、メトキノン 0.3 部、ジラウリル酸ジ n-ブチルスズ 0.1 部を仕込み、昇温後、75~80℃で反応を行った。約 0.1% 以下の遊離イソシアネート基により示される反応の完了まで該反応を継続した。生成物は、下記の性質を有する。

粘 度 (60℃) 110P

屈折率 (20℃) 1.4721

製造例 2

製造例 1 と同一の反応器に、ポリテトラメチレングリコール

- 45 -

(分子量2040, OH 価55.0) 714 部, ネオペンチルグリコール 67.6部, イソホロンジイソシアネート444.6 部を仕込み、昇温後、80℃で10時間反応し、次いで反応液を60℃に冷却し、2-ヒドロキシエチルアクリレート239 部, メトキノン0.7 部, ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫0.3 部を仕込み、昇温後、75~80℃で反応を行った。約0.1%以下の遊離イソシアネート基により示される反応の完了まで該反応を継続した。生成物は、下記の性質を有する。

粘 度 (2 5 ℃) 244P

屈折率 (2 0 ℃) 1.4792

[樹脂組成物の実施例]

実施例 A 1

製造例 2 で得たポリウレタンアクリレート (A) 4 0 部, 実施例 2 で得たジアクリル酸エステル (B) 2 5 部, ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート (日立化成 (株) 社製, FA-512A) (C) 3 5 部及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバ・ガイギー社製, イルガキュア-184) (D) 5 部, メチルヒドロキノン0.01部を混合し、樹脂組成物 A を

調製した。樹脂組成物及びその硬化物の特性を表-2に示す。

実施例 A 2

製造例 1 で得たポリウレタンアクリレート (A) 10 部, 製造例 2 で得たポリウレタンアクリレート (A) 40 部, 実施例 1 で得たジアクリル酸エステル (B) 25 部, 水添ジシクロペンタジエンアクリレート (日立化成(株)社製, FA-513A) (C) 25 部及びベンジルジメチルケタール (チバ・ガイギー社製, イルガキュア-651) (D) 3 部, メチルヒドロキノン 0.01 部を混合し、樹脂組成物 B を調製した。樹脂組成物及びその硬化物の特性を表-2に示す。

実施例 A 3

製造例 2 で得たポリウレタンアクリレート (A) 35 部, 実施例 3 で得たジアクリル酸エステル (B) 40 部, フェニルオキシエチルアクリレート (共栄社油脂(株)社製, PO-A) (C) 10 部, ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート (日立化成(株)社製, FA-512A) (C) 15 部及びベンジルジメチルケタール (D) 3 部, メチルヒドロキノン 0.01 部を混合し、樹脂組成物 C を調製した。樹脂組成物及びその硬化物の特性を表-2に示す。

実施例 A 4

製造例 1 で得たポリウレタンアクリレート (A) 10 部, 製造例 2 で得たポリウレタンアクリレート (A) 35 部, 実施例 1 で得たジアクリル酸エステル (B) 25 部, 水添ジシクロペンタジエンアクリレート (C) 20 部, N-ビニルピロリドン (C) 10 部及びベンジルジメチルケタール (D) 3 部, メチルヒドロキノン 0.01 部を混合し、樹脂組成物 D を調製した。樹脂組成物及びその硬化物の特性を表-2 に示す。

実施例 A.5

製造例 2 で得たポリウレタンアクリレート (A) 40 部, 実施例 2 で得たジアクリル酸エステル (B) 15 部, 実施例 3 で得たジアクリル酸エステル (B) 10 部, 水添ジシクロペンタジエンアクリレート (C) 15 部, N-ビニルピロリドン (C) 10 部, テトラヒドロフルフリルアクリレート (C) 10 部及びベンジルジメチルケタール (D) 3 部, メチルヒドロキノン 0.01 部を混合し、樹脂組成物 E を調製した。樹脂組成物及びその硬化物の特性を表-2 に示す。

比較例 1

比較のために光ファイバー用の紫外線硬化性トップ・コート

ィング組成物として Desoto Chemical 社から市販されている Desoto 950×042 を樹脂組成物 F とした。樹脂組成物及びその硬化物の特性を表 -- 2 に示す。

表 -- 2

	樹脂組成物					
	A	B	C	D	E	F
組成物の粘度 (25°C, cps)	3300	4500	2200	1600	2300	18500
硬 度 (ショアD)	70	60	45	65	60	54
破断強度 (23°C, Kg/mm^2)	2.1	3.0	2.5	3.4	2.8	2.4
破断伸度 (23°C, %)	56	70	80	75	86	35
ヤング率 (60°C, Kg/mm^2)	1.4	3.5	2.3	6.9	1.4	2.4
" (40°C, Kg/mm^2)	9.4	18.7	10.5	26.8	6.8	6.1
" (23°C, Kg/mm^2)	22.9	30.1	25.3	47.8	31.2	15.0
" (-20°C, Kg/mm^2)	97.9	72.1	69.1	95.7	95.2	77.1
吸水率 (重量増加%)	0.9	0.7	0.4	1.6	1.9	4.7

上記表 - 2 において

[ショア硬度 D] の測定 : A, B, C, D, E 及び F の組成物は、高圧水銀ランプ (ランプ出力 2 KW) を平行に配した光源下 8 cm の位置で照射して (コンベアスピード 5 m / min) 厚さ 250 μ m のシートを作製し、これを用いて測定した。測定法は JIS-Z 2246 の方法に準じて行った。

[破断強度 : kg / mm^2 , 破断伸度 : % , ヤング率 : kg / mm^2] の測定 : 試験は、上記のショア硬度 D の測定に使用したものと同一の条件で作製したシートを用いて測定を行った。

[吸水率] の測定 : 試験片は、上記のショア硬度 A の測定に使用したものと同一の条件で作製した。これを用いて、純水中に 20 $^{\circ}\text{C}$ / 24 時間浸せきして試験の前・後の重量を測定し、吸水による重量の増加を % で表わした。

実施例 A 6

光学ガラスファイバー用母材を約 2000 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、5 m / 秒の速度で外形 125 ミクロンの光学ガラスファイバーに紡糸した。連続する次の工程で、ダイスコーティング法により、プライマリーコーティング剤 (ポリウレタンアクリレート 50 % , テトラヒドロフルフリルアルコールの ϵ -カプロラクトン 1 モル付

- 50 -

加物のモノアクリレート45%及び光重合開始剤5%の混合物)を被覆し紫外線を照射して硬化した。次いで、得られたプライマリーコートした光学ガラスファイバーに実施例1~5の樹脂組成物A~Eをそれぞれトップコートしたのち、高圧水銀灯により紫外線を照射して硬化させた。得られた被覆光学ガラスファイバーは、樹脂組成物A~Eのいずれをトップコートした場合も、-60℃まで伝送損失の変化は認められなかった。

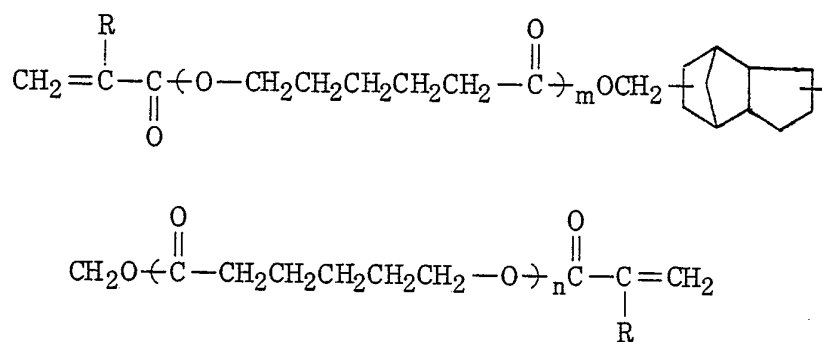
(発明の効果)

本発明のジ(メタ)アクリル酸エステルは皮膚毒性(Primary Irritation Index)が小さく、比較的 low 粘度であり、硬化速度が速い。

本発明の樹脂組成物は硬化速度が速く、適度な粘度を有し、又、硬化して得られる樹脂被膜の伸びが大きく吸水率が小さく適度のヤング率及び硬度を有し、特に光伝送用の光学ガラスファイバーのトップコーティング用に適する。

請求の範囲

1. 一般式



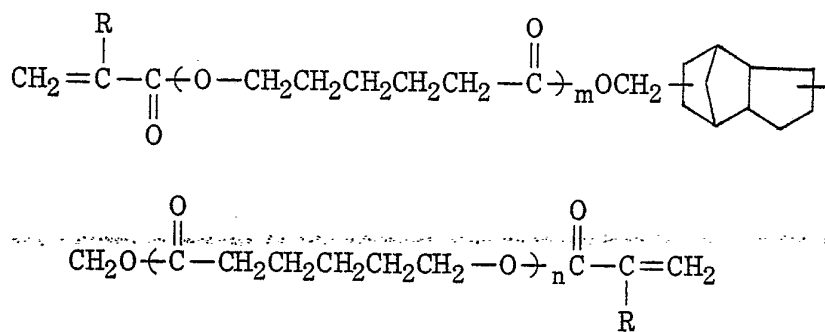
(式中、m及びnの平均値は、それぞれ0～5の数であり、m+nの平均合計値は1～10の数であり、RはH又はCH₃である。)

で表わされるジ(メタ)アクリル酸エステル。

2. RがHである請求の範囲1のエステル。

3. m及びnの平均値はそれぞれ0～3の数であり、m+nの平均合計値は1～6の数である請求の範囲1又は2のエステル。

4. ポリウレタン(メタ)アクリレート(A), 一般式



- 52 -

(式中、 m 及び n の平均値は、それぞれ0～5の数であり、 $m+n$ の平均合計値は1～10の数であり、 R は H 又は CH_3 である。)

で表わされるジ(メタ)アクリル酸エステル(B)、モノエチレン性不飽和モノマー(C)及び任意成分として光重合開始剤(D)を含むことを特徴とする樹脂組成物。

5. ポリウレタン(メタ)アクリレート(A)を20～70重量%、ジ(メタ)アクリル酸エステル(B)を5～50重量%、モノエチレン性不飽和モノマー(C)を10～50重量%、光重合開始剤(D)を0～10重量%含有する請求の範囲4の樹脂組成物。

6. 光重合開始剤(D)を0.1～10重量%含む請求の範囲5の樹脂組成物。

7. ジ(メタ)アクリル酸エステル(B)の R が H である請求の範囲5又は6の樹脂組成物。

8. ジ(メタ)アクリル酸エステル(B)の m 及び n の平均値はそれぞれ0～3の数であり、 $m+n$ の平均合計値は1～6の数である請求の範囲5又は6の樹脂組成物。

9. ポリウレタン(メタ)アクリレート(A)の平均分子量が

500 ~ 5000である請求の範囲4, 5又は6の樹脂組成物。

10. 光学ガラスファイバー被覆用の請求の範囲6の樹脂組成物。

11. ジ(メタ)アクリル酸エステル(B)のRがHである請求の範囲10の光学ガラスファイバー被覆用樹脂組成物。

12. ジ(メタ)アクリル酸エステル(B)のm及びnの平均値はそれぞれ0~3の数であり、m+nの平均合計値は1~6の数である請求の範囲11の光学ガラスファイバー被覆用樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP85/00509

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ C07C 69/675, C08F 299/06, C03C 25/02, G02B 6/44		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07C 69/54, 69/675, C08F 299/06, C03C 25/02, G02B 6/44	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT¹⁴		
Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
E	JP, A, 60-193945 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 2 October 1985 (02. 10. 85) Claim (Family: none)	1-3
A	JP, A, 56-26844 (Bayer A.G.), 16 March 1981 (16. 03. 81) Claim & EP, A2, 23686 & DE, A1, 2931925 & US, A, 4323696	1-3
A	JP, B2, 58-51011 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 November 1983 (14. 11. 83) Claim, Page 2 (Family: none)	4-9
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁶</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
November 27, 1985 (27.11.85)	December 9, 1985 (09.12.85)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 85/00509

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁴ C07C 69/675 , C08F 299/06 , C03C 25/02 , G02B 6/44		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
I P C	C07C 69/54 , 69/675 , C08F 299/06 , C03C 25/02 , G02B 6/44	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
E	JP, A, 60-193945 (日本化薬株式会社), 2.10月.1985(02.10.85)特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-3
A	JP, A, 56-26844 (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 16.3月.1981(16.03.81)特許請求の範囲 & EP, A2, 23686 & DE, A1, 2931925 & US, A, 4323696	1-3
A	JP, B2, 58-51011 (日立化成工業株式会社), 14.11月.1983(14.11.83)特許請求の範囲, 第2ページ(ファミリーなし)	4-9
*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」 先行文献ではあるが、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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 27.11.85	国際調査報告の発送日 09.12.85	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 日野 あけみ	4 H 6 5 5 6