(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3607748号
(P3607748)
(45)発行日　平成17年1月5日(2005.1.5)　(24)登録日　平成16年10月15日(2004.10.15)

(51)Int.Cl.[7]　F I
B32B 27/08　B32B 27/08
G02B 6/44　G02B 6/44　301B
G02B 6/44　331

請求項の数 1　(全 22 頁)

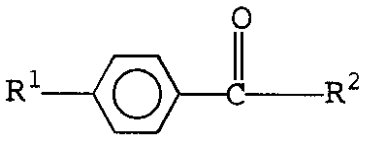
(21)出願番号　特願平7-120195
(22)出願日　平成7年5月18日(1995.5.18)
(65)公開番号　特開平8-262286
(43)公開日　平成8年10月11日(1996.10.11)
審査請求日　平成14年5月16日(2002.5.16)
(31)優先権主張番号　特願平7-9259
(32)優先日　平成7年1月24日(1995.1.24)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100080609
弁理士　大島　正孝
(73)特許権者　303043450
デーエスエム　アイピー　アセット　ビーヴイ
ＤＳＭ　ＩＰ　Ａｓｓｅｔｓ　Ｂ．Ｖ．
オランダ国　６４１１　テーエー　ヘールレン　ヘット　オーフェルローン　１
Ｈｅｔ　Ｏｖｅｒｌｏｏｎ　１　６４１１　ＴＥ　Ｈｅｅｒｌｅｎ，　Ｔｈｅ　Ｎｅｔｈｅｒｌａｎｄｓ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層被覆

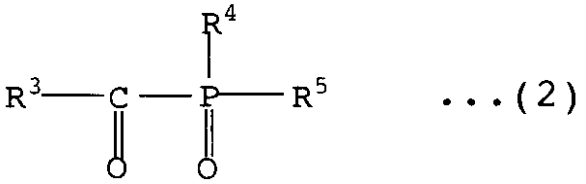
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１の被覆層、第２の被覆層および基体がこの順序に積層されてなり、
（ｉ）第１の被覆層は、下記式（１）
【化１】



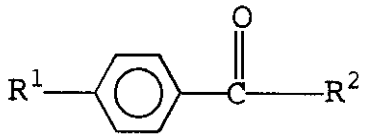
・・・(1)

（式（１）中、R^1は水素原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、炭素数１～３のアルキルチオ基または４－モルホリノ基を示し、R^2はヒドロキシシクロヘキシル基、１，１－ジアルコキシ－１－フェニルメチル基、１，１－ジアルキル－１－（４－モルホリノ）メチル基、ジアルキルヒドロキシメチル基またはジアルキルアミノベンジルアルキルメチル基を示す）
で示される光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物の硬化層であり、
（ｉｉ）第２の被覆層は、下記式（２）

【化２】

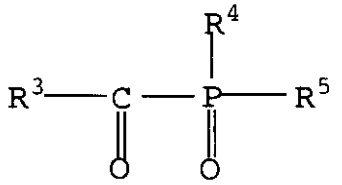


（式（２）中、R^3はフェニル基、トリアルキルフェニル基、トリアルコキシフェニル基、ジアルキルフェニル基またはジアルコキシフェニル基を示し、R^4はフェニル基または炭素数１～２０の１価の炭化水素基を示し、R^5はR^4と同一であるかまたはベンゾイル基、ジアルコキシベンゾイル基、ジアルキルベンゾイル基、トリアルキルベンゾイル基、トリアルコキシベンゾイル基およびアルコキシ基のいずれかを示す）
で示される光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物の硬化層である、
ことを特徴とする基体上の多層被覆。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は基体上の多層被覆に関し、詳しくは未硬化の樹脂組成物を基体表面上に多層に塗布し、外層方向からの光照射によって基体近くの内層も外層と同じく良好に硬化している基体の多層被覆に関する。
【０００２】
【従来の技術】
プラスチック、木材等の表面性改良のため、光硬化樹脂による被覆が施され、また光ファイバーに用いられているガラスファイバーは脆く損傷し易いので保護、補強等のため、光硬化樹脂による被覆が施されている。
【０００３】
例えば光ファイバーの場合には、コア上に設けられたクラッド層上に１次被覆と２次被覆が施されるが、生産性向上の観点や、硬化時の揮発成分の発生防止の観点からも２層に塗布して一回の光照射で硬化させることが望ましい。
【０００４】
しかしながら、多層に塗布した硬化性樹脂を一回の光照射で硬化させる場合、外層の光吸収と内層の光吸収が適度に異なっていないと、内層の硬化が不十分になる。
そこで現在では、多層に被覆する場合もそれぞれに光照射を行なって硬化させるプロセスが多く取られており、設備の巨大化、生産性の低下等の点で不利である。
【０００５】
しかしながら、最近、生産性の向上の要求に伴い、一回の光照射で内層の硬化が十分となる技術に対する要求が高まっている。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、基体上に塗布された光硬化性樹脂の複数の被覆層が一度の光照射により硬化して得られる基体上の多層被覆を提供することにある。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明によれば、第１の被覆層、第２の被覆層および基体がこの順序に積層されてなり、
（ｉ）第１の被覆層は、下記式（１）
【０００８】
【化３】



・・・(1)

【０００９】
（式（１）中、R^1は水素原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、炭素数１～３のアルキルチオ基または４－モルホリノ基を示し、R^2はヒドロキシシクロヘキシル基、１，１－ジアルコキシ－１－フェニルメチル基、１，１－ジアルキル－１－（４－モルホリノ）メチル基、ジアルキルヒドロキシメチル基またはジアルキルアミノベンジルアルキルメチル基を示す）
で示される光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物の硬化層であり、
（ｉｉ）第２の被覆層は、下記式（２）
【００１０】
【化４】



・・・(2)

【００１１】
（式（２）中、R^3はフェニル基、トリアルキルフェニル基、トリアルコキシフェニル基、ジアルキルフェニル基またはジアルコキシフェニル基を示し、R^4はフェニル基または炭素数１～２０の１価の炭化水素基を示し、R^5はR^4と同一であるかまたはベンゾイル基、ジアルコキシベンゾイル基、ジアルキルベンゾイル基、トリアルキルベンゾイル基、トリアルコキシベンゾイル基およびアルコキシ基のいずれかを示す）
で示される光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物の硬化層である、
ことを特徴とする基体上の多層被覆が提供されて、上記本発明の目的が達成される。
【００１２】
以下、本発明を詳述することにより、本発明の目的、構成、利点および効果が明らかとなろう。
本発明の多層被覆の第１の被覆層および第２の被覆層を形成するにあたって用いられる光硬化性樹脂組成物に含有される光重合開始剤は、上記式（１）で示されるもの（以下、「化合物Ｉ」とする）が第１の被覆層を形成するために用いられ、上記式（２）で示されるもの（以下、「化合物ＩＩ」とする）が第２の被覆層を形成するために用いられる。
【００１３】
化合物Ｉとしては、前記式（１）において、R^1が水素原子、炭素数１～１２の１価の炭化水素基、メチルチオ基または４－モルホリノ基であるものが好ましく、なかでもR^1が水素原子、メチルチオ基または４－モルホリノ基であるものがさらに好ましい。
前記式（１）において、R^2が１－ヒドロキシシクロヘキシル基、１，１－ジメトキシ－１－フェニルメチル基、１，１－ジメチル－１－（４－モルホリノ）メチル基、１，１－ジメチル－１－ヒドロキシメチル基またはジメチルアミノベンジルエチルメチル基であるものが好ましい。
【００１４】
特に好ましい化合物Ｉは、R^1とR^2の組合せが下記表１の如き化合物Ｉ－１～Ｉ－５である。
【００１５】
【表１】

	化合物Ｉ－１	化合物Ｉ－２	化合物Ｉ－３	化合物Ｉ－４	化合物Ｉ－５
R^1	水素原子	水素原子	水素原子	メチルチオ基	４－モルホリノ基
R^2	１－ヒドロキシシクロヘキシル基	１，１－ジメチルヒドロキシメチル基	１，１－ジメトキシ－１－フェニルメチル基	１，１－ジメチル－１－（４－モルホリノ）メチル基	ジメチルアミノベンジルエチルメチル基

【００１６】
化合物ＩＩとしては、R^3 がフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基、２，４，６－トリエチルフェニル基、２，４，６－トリプロピルフェニル基、２，４，６－トリブチルフェニル基、２，４，６－トリメトキシフェニル基、２，４，６－トリエトキシフェニル基、２，６－ジメトキシフェニル基、２，６－ジエトキシフェニル基、２，６－ジプ

ロポキシフェニル基、２，６－ジメチルフェニル基、２，６－ジエチルフェニル基または２，６－ジブチルフェニル基であり、R^4がフェニル基または炭素数１～２０の１価の炭化水素基であり、そしてR^5がR^4と同一であるかまたはベンゾイル基、２，６－ジメトキシベンゾイル基、２，６－ジエトキシベンゾイル基、２，６－ジメチルベンゾイル基、２，６－ジエチルベンゾイル基、２，４，６－トリメチルベンゾイル基、２，４，６－トリエチルベンゾイル基、２，４，６－トリプロピルベンゾイル基、２，４，６－トリブチルベンゾイル基、２，４，６－トリメトキシベンゾイル基、２，４，６－トリエトキシベンゾイル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基であるものが好ましく、なかでもR^3がフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基または２，６－ジメトキシフェニル基、R^4がフェニル基または炭素数２～１５の１価の炭化水素基であり、そしてR^5がR^4と同一であるかまたはベンゾイル基、２，６－ジメトキシベンゾイル基、２，４，６－トリメチルベンゾイル基、メトキシ基およびエトキシ基のいずれかであるものがより好ましい。

【００１７】

特に好ましい化合物ＩＩは、R^3、R^4およびR^5の組合せが下記表２の如き化合物である。

【００１８】

【表２】

	化合物Ⅱ－１	化合物Ⅱ－２	化合物Ⅱ－３
R^3	2,4,6－トリメチルフェニル基	2,4,6－トリメチルフェニル基	2,6－ジメトキシフェニル基
R^4	フェニル基	フェニル基	2,4,6－トリメチルベンジル基
R^5	フェニル基	エトキシ基	2,6－ジメトキシベンゾイル基

【００１９】

これら光重合開始剤である化合物Ｉおよび化合物ＩＩは、充分に硬化を行なうことおよび

硬化物の物性を適切に維持する観点から、各々の光硬化性樹脂組成物中に固形分換算で０．０５～１０重量％の割合で含有されることが好ましく、０．１～５重量％の割合で含有されることがより好ましい。

【００２０】

第１の被覆層および第２の被覆層を形成するための光硬化性樹脂組成物は重合性成分としてウレタン（メタ）アクリレートを含むことが、耐久性、高速硬化性、高い靭性、柔軟性等の点で好ましい。このウレタン（メタ）アクリレートはポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させることにより得られる。

【００２１】

上記ポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコールあるいは二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオール等のポリエーテルジオールが挙げられる。

【００２２】

上記ポリエーテルジオールを合成するための原料としてのイオン重合性環状化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン－１－オキシド、イソブテンオキシド、３，３－ビスクロロメチルオキセタン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、３－メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。

【００２３】

また、上記イオン性重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類、β－プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルジオールを使用することもできる。

【００２４】

上記二種以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、テトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと２－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと３－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとエチレンオキシド、ブテン－１－オキシドとエチレンオキシド、テトラヒドロフランとブテン－１－オキシドとエチレンオキシド等を挙げることができる。これらのイオン重合性環状化合物の組合せの開環共重合体はランダムに結合していてもよいし、ブロック状に結合していてもよい。

【００２５】

これらのポリエーテルジオールは、例えばＰＴＭＧ１０００、ＰＴＭＧ２０００（以上、三菱化学（株）製）、ＰＰＧ１０００、ＥＸＣＥＮＯＬ　２０２０、１０２０（以上、旭オーリン（株）製）、ＰＥＧ１０００、ユニセーフＤＣ１１００、ＤＣ１８００（以上、日本油脂（株）製）、ＰＰＴＧ２０００、ＰＰＴＧ１０００、ＰＴＧ４００、ＰＴＧＬ２０００（以上、保土ヶ谷化学（株）製）、Ｚ－３００１－４、Ｚ－３００１－５、ＰＢＧ２０００Ａ、ＰＢＧ２０００Ｂ（以上、第一工業製薬（株）製）等の市販品として入手することができる。

【００２６】

他のポリオールとして、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール等が挙げられる。これらのジオールはポリエーテルジオールと併用して用いることもできる。

【００２７】

上記ポリエステルジオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポ

リテトラメチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール等の多価アルコールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマール酸、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸とを反応して得られるポリエステルポリオール等を挙げることができる。市販品としてはクラポールＰ－２０１０、ＰＭＩＰＡ、ＰＫＡ－Ａ、ＰＫＡ－Ａ２、ＰＮＡ－２０００（以上、（株）クラレ製）等を挙げることができる。

【００２８】

また、ポリカーボネートジオールとしては、例えば１，６－ヘキサンポリカーボネート、ポリテトラメチレングリコールポリカーボネート等が挙げられ、市販品としてはＤＮ－９８０、９８１、９８２、９８３（以上、日本ポリウレタン（株）製）、ＰＣ－８０００（米国ＰＰＧ（株）製）、ＰＣ－ＴＨＦ－ＣＤ２０００、ＰＣ－ＴＨＦ－ＣＤ１０００（以上ＢＡＳＦ（株）製）等が挙げられる。

【００２９】

さらにポリカプロラクトンジオールとしては、ε－カプロラクトンと、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、１，２－ポリ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、１，４－シクロヘキサンジメタノール、１，４－ブタンジオール等の２価のジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオールが挙げられる。これらのジオールは、プラクセル２０５、２０５ＡＬ、２１２、２１２ＡＬ、２２０、２２０ＡＬ（以上、ダイセル（株）製）等が市販品として入手することができる。

【００３０】

上記以外のジオールもウレタン（メタ）アクリレートを得るためのポリオールとして、上記ジオールと併用して使用することができる。このようなジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールＡのブチレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールＦのエチレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールＦのブチレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールＡのブチレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールＦのエチレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールＦのブチレンオキサイド付加ジオール、ジシクロペンタジエンのジメチロール化合物、トリシクロデカンジメタノール、β－メチル－δ－バレロラクトン、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、ヒマシ油変性ポリオール、ポリジメチルシロキサンの末端ジオール化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ポリオール等が挙げられる。

【００３１】

なお、上記したようなジオールを併用する以外にも、ポリオキシアルキレン構造を有するジオールとともにジアミンを併用することも可能である。このようなジアミンとしては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン、４，４′－ジアミノジフェニルメタン等のジアミンやヘテロ原子を含むジアミン、ポリエーテルジアミン等が挙げられる。

【００３２】

これらのジオールの好ましい分子量は、数平均分子量で、好ましくは５０～１５，０００であり、特に好ましくは１００～８，０００である。これらのジオールは一種でも二種以上を併用して用いてもよい。

【００３３】

一方、ポリイソシアネートとしては、例えば２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、１，３－キシリレンジイソシアネート、１，４－キシリレ

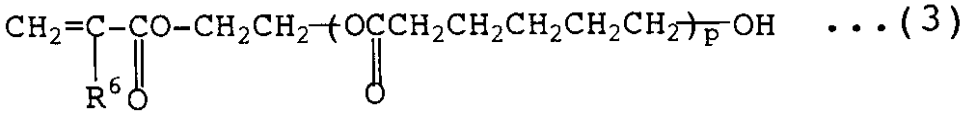
ンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、３，３′－ジメチル－４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、３，３′－ジメチルフェニレンジイソシアネート、４，４′－ビフェニレンジイソシアネート、１，６－ヘキサンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス（４－シクロヘキシルイソシアネート）、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，４－ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス（２－イソシアネートエチル）フマレート、６－イソプロピル－１，３－フェニルジイソシアネート、４－ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。これらのポリイソシアネートは一種でも二種以上を併用して用いてもよい。

【００３４】

水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリロイルフォスフェート、４－ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートあるいは下記式（３）

【００３５】

【化５】



【００３６】

（式（３）中、R^6 は水素原子またはメチル基を示し、ｐは１～１５、好ましくは１～４の整数である）

で示される（メタ）アクリレート等が挙げられ、さらにはアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物も挙げることができる。これらのうち、特に２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が好ましい。これらの水酸基含有（メタ）アクリレートは一種でも二種以上を併用して用いてもよい。

【００３７】

ウレタン（メタ）アクリレートを合成する際に、光硬化性樹脂組成物の硬化物のガラスとの密着性を向上させる目的で下記の化合物を添加して反応に関与させることができる。このような化合物としては、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリアルコキシシラン等が挙げられる。これらの化合物のうち、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。また、これらの化合物の市販品としては、ＫＢＭ５７３、８０３、ＫＢＥ９０３（以上、信越シリコーン（株）製）、Ａ－１８９、１１００、１１２０（以上、日本ユニカー（株）製）、ＳＨ６０２０、６０６２、ＳＺ６０８３（以上、東レ・ダウ　コーニング・シリコーン（株）製）等が挙げられる。これらの化合物の添加により分子末端にトリアルコキシシリル基を有するウレタン（メタ）アクリレートを合成することができる。

【００３８】

本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレートの好ましい数平均分子量は、３５０～２０，０００であり、特に好ましくは４００～１５，０００である。ウレタン（メタ）ア

クリレートの数平均分子量が上記範囲であることにより、光硬化性樹脂組成物の粘度を適切に調整することができ取扱いが良好であり、しかもその硬化物の破断伸びおよび靱性がより好ましく維持され、種々の材料、例えば木材、ポリマーシート、さらには光ファイバーの被覆材料として使用した際に期待する被覆材としての効果がより一層得られる。特に光ファイバーの被覆材料として使用すると、伝送損失も少なくなる。

【００３９】

本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレートの合成は、上記のポリオール、ポリイソシアネート、水酸基含有（メタ）アクリレートおよびその他の任意成分を反応させることにより行われる。この反応では、ジイソシアネートのイソシアネート基とジオールの水酸基および水酸基含有（メタ）アクリレートの水酸基とがそれぞれ反応するウレタン化反応が主に進行する。

【００４０】

上記のウレタン化反応においては、通常、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸ジｎ－ブチル錫、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、２－メチルトリエチレンジアミン等のウレタン化触媒を反応物の総量１００重量部に対して０．０１～１重量部用いることができる。なお、反応温度は０～９０℃、特に１０～８０℃が好ましい。

【００４１】

このようにして得られるウレタン（メタ）アクリレートの光硬化性樹脂組成物中の割合は、固形分換算で通常１～９０重量％であることが好ましく、木材、ポリマーシート、光ファイバー等に塗布する際の塗工性、硬化させた後の被覆層の柔軟性、長期信頼性を維持するために３０～８０重量％とするのが特に好ましい。

【００４２】

第１および第２の被覆層を形成するための光硬化性樹脂組成物は、前述した成分以外に光硬化性樹脂組成物の性質を損なわない範囲で重合性希釈剤および前記光重合開始剤である化合物ＩおよびＩＩ以外の光重合開始剤を含有し、また必要に応じてその他の添加剤も含有することができる。

【００４３】

上記重合性希釈剤は、分子中にエチレン性不飽和基を少なくとも１個有する常温で液体あるいは固体の化合物であり、一般にはエチレン性不飽和基として（メタ）アクリロイル基を持つ（メタ）アクリレート化合物またはビニル基を持つ化合物が好適に用いられる。（メタ）アクリロイル基またはビニル基を有する化合物には、これらの基を１個有する単官能性化合物と該基を複数個有する多官能性化合物があり、いずれの化合物も用いることができる。比較的弾性率の低い硬化物を所望する場合には主として単官能化合物が用いられ、多官能化合物を適当な割合で併用することにより硬化物の弾性率を調節することもできる。

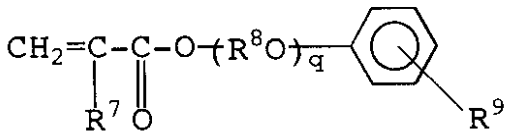
【００４４】

上記単官能性化合物としては、例えば２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（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、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロ

ヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、ｔ－オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、７－アミノ－３，７－ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ′－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類および下記の式（４）～（６）で表わされる化合物が挙げられる。

【００４５】

【化６】



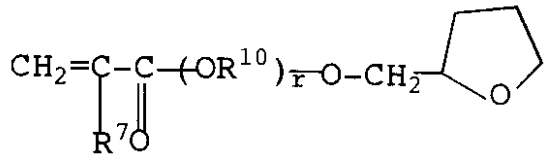
・・・(4)

【００４６】

（式（４）中、R^7は水素原子またはメチル基を示し、R^8は炭素数２～６、好ましくは２～４のアルキレン基を示し、R^9は水素原子または炭素数１～１２、好ましくは１～９のアルキル基を示し、ｑは０～１２、好ましくは１～８の整数である。）

【００４７】

【化７】



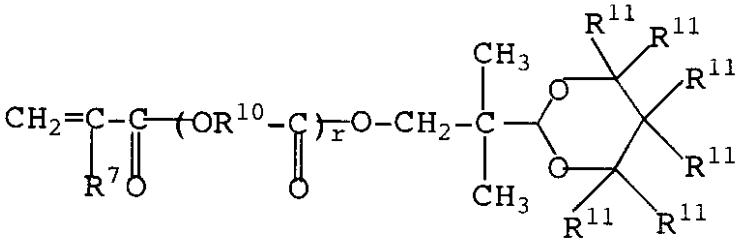
・・・(5)

【００４８】

（式（５）中、R^7は式（４）のR^7と同意であり、R^{10}は炭素数２～８、好ましくは２～５のアルキレン基を示し、ｒは１～８、好ましくは１～４の整数である。）

【００４９】

【化８】



・・・(6)

【００５０】
（式（６）中、Ｒ^{7}、Ｒ^{10}およびｒは式（５）のＲ^{7}、Ｒ^{10}およびｒと同意であり、複数のＲ^{11}は、各々独立に、水素原子またはメチル基を示す。）
【００５１】
これらの単官能性化合物の市販品としては、アロニックスＭ１１１、Ｍ１１３、Ｍ１１４、Ｍ１１７（以上、東亜合成（株）製）、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＴＣ１１０Ｓ、Ｒ６２９、Ｒ６４４（以上、日本化薬（株）製）、ビスコート３７００（大阪有機化学工業（株）製）等が挙げられる。
【００５２】
また、上記多官能性化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテルに（メタ）アクリレートを付加させたエポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、市販品としては、ユピマーＵＶ、ＳＡ１００２、ＳＡ２００７（以上、三菱化学（株）製）、ビスコート７００（大阪有機化学工業（株）製）、ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｒ－６０４、ＤＰＣＡ－２０、３０、６０、１２０、ＨＸ－６２０、Ｄ－３１０、３３０（以上、日本化薬（株）製）、アロニックスＭ－２１０、２１５、３１５、３２５（以上、東亜合成（株）製）等が挙げられる。
【００５３】
なお、これらの（メタ）アクリロイル基またはビニル基を有する化合物の分子量は、通常２００～３，０００程度の範囲である。上記のうち特に好ましい化合物の具体例としては、市販品としてアロニックスＭ１１１、Ｍ１１３、Ｍ１１４、Ｍ１１７（以上、東亜合成（株）製）、ＳＡ１００２（三菱化学（株）製）、ＤＣＰＡ－２０、３０、６０（以上日本化薬（株）製）が挙げられる。
【００５４】
これら（メタ）アクリロイル基またはビニル基を有する化合物を用いることで、硬化物の柔軟性を広い範囲で制御することができる。また、これらの化合物を二種以上併用することによって、得られる組成物の硬化速度を向上させることができる。
【００５５】
これらの重合希釈剤は、光硬化性樹脂組成物中に５～８０重量％、特に２０～７０重量％配合するのが好ましい。
【００５６】
本発明における光硬化性樹脂組成物は、光によって、場合によってはさらに加熱することにより硬化することができる。なお、ここで光とは、赤外線、可視光線、紫外線を意味する。
光硬化性樹脂組成物を光照射と共に熱硬化も行なわせる場合、光重合開始剤である化合物

ＩおよびＩＩ以外に重合開始剤として、通常の熱によって分解してラジカルを発生するラジカル重合開始剤を併用することができ、例えば過酸化物、アゾ化合物等を挙げることができ、具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチル－オキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

【００５７】

また、光硬化性樹脂組成物を光硬化させる場合、化合物ＩおよびＩＩ以外の光重合開始剤および必要に応じてさらに光増感剤を併用することができる。

【００５８】

このような光重合開始剤としては、例えば２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、３－メチルアセトフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４，４′－ジメトキシベンゾフェノン、４，４′－ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、２－クロロチオキサントン等が挙げられる。

【００５９】

また、光増感剤としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、４－ジメチルアミノ安息香酸、４－ジメチルアミノ安息香酸メチル、４－ジメチルアミノ安息香酸エチル、４－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられ、市販品としてはユベクリルＰ１０２、１０３、１０４、１０５（以上、ＵＣＢ（株）製）等が挙げられる。

これら化合物ＩおよびＩＩ以外の重合開始剤は、光硬化性樹脂組成物中、０．１～１０重量％配合させるのが好ましい。このような配合割合であることにより充分な硬化が達成できる。

【００６０】

光硬化性樹脂組成物には、上記成分以外の添加剤を必要に応じて加えてもよい。このような添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、老化防止剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可そ剤、滑剤、溶媒、フィラー、着色剤、漏れ性改良剤、塗面改良剤等が挙げられる。酸化防止剤の市販品としては、Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０、１０３５、１０７６、１２２２（以上、チバガイギー（株）製）等が挙げられ、紫外線吸収剤としては、Ｔｉｎｕｖｉｎ　Ｐ、２３４、３２０、３２６、３２７、３２８、２１３（以上、チバガイギー（株）製）、Ｓｕｍｉｓｏｒｂ１１０、１３０、１４０、２２０、２５０、３００、３２０、３４０、３５０、４００（以上、住友化学工業（株）製）等が挙げられ、光安定剤の市販品としては、Ｔｉｎｕｖｉｎ２９２、１４４、６２２ＬＤ（以上、チバガイギー（株）製）、サノールＬＳ－７７０、７６５、２９２、２６２６、１１１４、７４４（以上、三共化成工業（株）製）等が挙げられ、シランカップリング剤としては、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、市販品としては、ＳＨ６０６２、ＳＺ６０３０（以上、東レ・ダウ　コーニング・シリコーン（株）製）、ＫＢＥ９０３、ＫＢＭ８０３（以上、信越シリコーン（株）製）等が挙げられ、老化防止剤の市販品としては、Ａｎｔｉｇｅｎｅ　Ｗ、Ｓ、Ｐ、３Ｃ、６Ｃ、ＲＤ－Ｇ、ＦＲ、ＡＷ、ＧＡ－８０（以上、住友化学工業（株）製）等が挙げられる。

【００６１】

また光硬化性樹脂組成物には、その他の添加剤としてエポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、クロロプレン、ポリエーテル、ポリエステル、ペンタジエン誘導体、スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体、スチレン／エチレン／ブテン／スチレンブロック共重合体、スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコーン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等のポリマーまたはオリゴマーも配合するこ

ともできる。
【００６２】
本発明における光硬化性樹脂組成物は、前記各成分を常法により混合して調製することができる。このようにして調製される光硬化性樹脂組成物は液状であり、その粘度は、好ましくは１００～２０，０００ｃｐｓ　／２５℃、より好ましくは１，５００～１５，０００ｃｐｓ　／２５℃である。
【００６３】
以上説明した液状の光硬化性樹脂組成物を用いて本発明の多層被覆を製造することができる。
【００６４】
本発明の多層被覆が被覆される基体としては、ガラスファイバー、塩化ビニルシート、ポリカーボネートシート、ガラス板、ポリエチレンフィルム、木材、アクリルシート、金属板等を挙げることができる。なかでも、ガラスファイバー、塩化ビニルシート、ポリカーボネートシート、木材等が好ましい。
【００６５】
本発明の多層被覆は、光重合開始剤として化合物Ｉを含む光硬化性樹脂組成物（以下、「組成物Ｉ」とする）の硬化層である第１の被覆層および第１の被覆層よりも基体表面近くに設けられた化合物ＩＩをを含む光硬化性樹脂組成物（以下、「組成物ＩＩ」とする）の硬化層からなる第２の被覆層から少なくともなる。
【００６６】
本発明の多層被覆について、光ファイバー芯線の場合を例として説明すると、コア部およびそれを覆うクラッド層上に直接第２の被覆層が存在し、さらに第２の被覆層上に直接第１の被覆層が存在する。
【００６７】
このような多層被覆は、クラッド層上にまず組成物ＩＩを塗布し、引き続き組成物Ｉを塗布した後紫外線照射をすることにより、一度の紫外線照射によって組成物ＩおよびＩＩが硬化して、第１の被覆層および第２の被覆層からなる多層被覆が形成される。
【００６８】
クラッド層を直接覆う第２の被覆層は応力緩衝層となり低ヤング率であり、その上の第１の被覆層は光ファイバー芯線の取扱い性向上のための保護層であって高ヤング率である。従って、組成物Ｉおよび組成物ＩＩを構成する硬化性成分は上述の物性を満足すべく前述した成分から適宜に選択される。
なお、好ましい第１の被覆層は約１～１００μｍの厚さであり、好ましい第２の被覆層は約１～１００μｍの厚さである。
【００６９】
また、別の例として、ポリカーボネートに多層被覆する例を挙げることができる。このとき、ポリカーボネート表面と接着性の良い層を第１の被覆層とし、硬度の高い硬化物を与える被覆層を第２の被覆層として硬化させることにより、高硬度で傷が付きにくく、かつ基材に対して密着性の高い被覆層を得ることができる。
【００７０】
本発明の多層被覆を有するものとしては、前述した光ファイバー芯線の他に、塩化ビニル床材、液晶パネル用のガラス板、ポリカーボネートシート、プラスチックレンズ、家具用木材等が挙げられる。
【００７１】
【実施例】
以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において部と記述してあるのは重量部を意味する。
【００７２】
ウレタンアクリレート合成例１
攪拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート３．０部、数平均分子量４，００

０のエチレンオキシドとブテンオキシドとの開環共重合体５０．５部、および添加剤として重合禁止剤である２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．０１部を仕込んだ。そして、これらを攪拌しながら液温度が１０℃以下になるまで氷冷し、ジブチル錫ジラウレート０．０４部を添加した。次いで、液温度を２０～３０℃で制御しながら２時間攪拌した。その後にγ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン０．３部を加え、３０～４０℃で１時間攪拌した。攪拌後、ヒドロキシエチルアクリレート１．２部を加え、液温度５０～６０℃にて４時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが０．１重量％以下になった時を反応終了とした。得られたウレタンアクリレートの樹脂液をＵＡ－１とする。

【００７３】

ウレタンアクリレート合成例２

攪拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート５．５部、数平均分子量２，０００のテトラヒドロフランと３－メチルテトラヒドロフランとの開環共重合体４２．０部および添加剤として重合禁止剤である２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．０１部を仕込んだ。そして、これらを攪拌しながら液温度が１０℃以下になるまで氷冷し、ジブチル錫ジラウレート０．０４部を添加した。次いで、液温度を２０～３０℃で制御しながら２時間攪拌した。その後、ヒドロキシエチルアクリレート２．２部を加え、液温度５０℃～６０℃にて４時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが０．１重量％以下になった時を反応終了とした。得られたウレタンアクリレートの樹脂液をＵＡ－２とする。

【００７４】

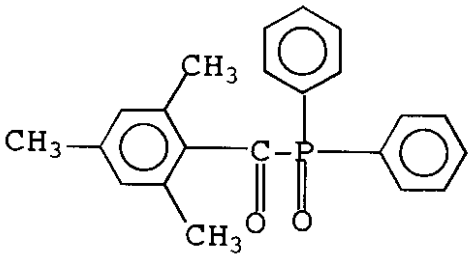
下層（第２の被覆層）に用いる液状光硬化性樹脂組成物の調製

表３に示す組成の各成分を攪拌機を備えた反応容器に仕込み、液温度を５０～６０℃に制御しながら３時間攪拌し、液状光硬化性樹脂組成物を得た。

なお、表３中、Ｍ１１３とＭ１１４は東亜合成（株）製のアロニックスＭ１１３、アロニックスＭ１１４を表わし、Ｌｕｃｉｒｉｎ　は光重合開始剤であり、下記式（７）

【００７５】

【化９】



・・・(7)

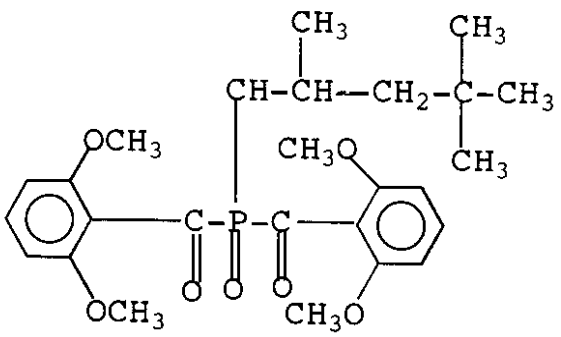
【００７６】

で示される構造を有し、化合物ＩＩである。

ＢＢＴＰＯはビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルフォスフィンオキシドであり、下記式（８）

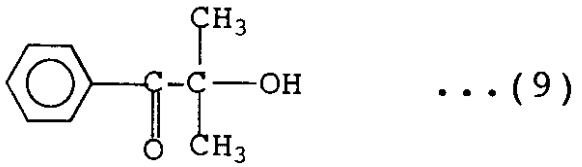
【００７７】

【化１０】



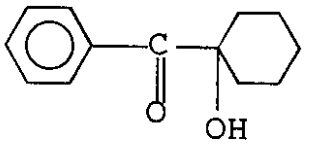
・・・(8)

【００７８】
で示される構造を有し、化合物ＩＩである。
Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３は光重合開始剤であり、下記式（９）
【００７９】
【化１１】

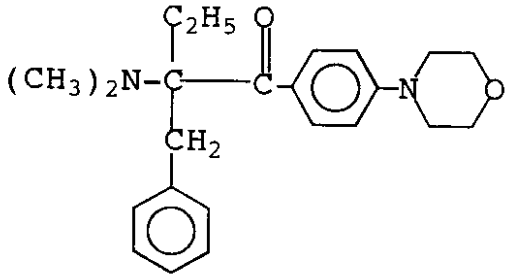


...(9)

【００８０】
で示される構造を有し、化合物Ｉである。
Ｉｒｇａｃｕｒｅ１８４およびＩｒｇａｃｕｒｅ３６９は光重合開始剤であり、Ｉｒｇａｃｕｒｅ１８４は下記式（１０）、Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９は下記式（１０’）
【００８１】
【化１２】



...(10)



...(10')

【００８２】
で示される構造を有し、化合物Ｉである。
【００８３】
【表３】

光硬化性組成物

成分		組成物Ⅱ						比較組成物		組成物Ⅱ	
		L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7	L-8	L-9	L-10
ウレタンアクリレート	UA-1	55	55	0	0	0	55	55	0	55	55
	UA-2	0	0	50	50	50	0	0	50	0	0
重合希釈剤	M113	15	15	20	20	20	15	15	20	15	15
	M114	0	17	0	0	0	0	0	0	17	17
	イソボルニルアクリレート	21	0	14	14	14	21	21	14	0	0
	N-ビニルカプロラクタム	6	3	6	6	6	6	6	6	3	3
	ラウリルアクリレート	0	0	7	7	7	0	0	7	0	0
光重合開始剤	Lucirin（化合物Ⅱ）	1.5	1.5	0	0	1.5	0	0	0	0.75	0
	BBTPO（化合物Ⅱ）	0	0	1.5	0.75	0	1.5	0	0	0	0.75
	Darocur 1173（化合物Ⅰ）	0	0	0	0.75	0	0	0	0	0	0
	Irgacure 184（化合物Ⅰ）	0	0	0	0	0	0	1.5	1.5	0	0
	Irgacure 369（化合物Ⅰ）	0	0	0	0	0	0	0	0	0.75	0.75

上記の数値は各成分の配合割合（部）である。

【００８４】

ウレタンアクリレート合成例３

攪拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート２１．０部、ジブチル錫ジラウレート０．０６部、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．０１５部およびトリシクロデカンジメタノールジラウレート１１．９部を仕込み、１５℃以下に冷却した。そして、これらを攪拌しながら液温度が３０℃以下に保たれるように冷却しつつヒドロキシエチルアクリレート１５．２５部を滴下した。滴下終了後、３０℃で１時間反応させた。次に、トリシクロデカンジメタノール２．６４部、数平均分子量２，０００のテトラヒドロフランと３－メチルテトラヒドロフランとの開環共重合体２８．５部を加え、２０～５５

℃で攪拌し、残留イソシアネートが０．１重量％以下になった時を反応終了とした。得られたウレタンアクリレートの樹脂液をＵＡ－３とする。

【００８５】

ウレタンアクリレート合成例４

攪拌機を備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート１４部、ジブチル錫ジラウレート０．０８部、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．０２部、Ｎ－ビニルピロリドン７．７部およびトリシクロデカンジメタノールジラウレート１５．５部を仕込み、５～１０℃に冷却した。次いで、攪拌しながら温度が１０℃以下に保たれるようにヒドロキシエチルアクリレート５．８部を滴下した。滴下終了後、３０℃で１時間反応させた。次にエチレングリコール１．７部および数平均分子量２，０００のポリテトラメチレングリコール５４．７部を加え、３０～５０℃で２時間反応させた。さらにヒドロキシエチルアクリレートを０．５部加え、５０～６０℃で反応を続け、残留イソソアネートが０．１重量％以下になるまで反応させた。得られたウレタンアクリレートの樹脂液をＵＡ－４とする。

【００８６】

ウレタンアクリレート合成例５

攪拌機を備えた反応容器に、トルエンジイソソアネート１０．３部、ジブチル錫ジラウレート０．０１３部、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．００９部およびイソボルニルアクリレート１３．７部を加え、５～１０℃に冷却した。次いで、ヒドロキシエチルアクリレート１３．７部を温度が４０℃以下になるように滴下した後、さらに１時間、４５～５５℃で反応させた。残留イソシアネートが０．１重量％以下になった時を反応終了とした。得られたウレタンアクリレートの樹脂液をＵＡ－５とする。

【００８７】

上層（第１の被覆層）に用いる液状光硬化性樹脂組成物の調製

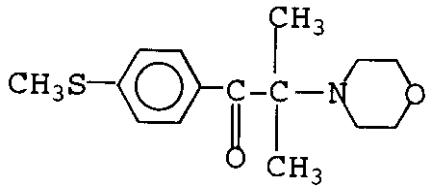
表４に示す組成の各成分を攪拌機を備えた反応容器に仕込み、液温度を５０～６０℃に制御しながら３時間攪拌し、液状光硬化性樹脂組成物を得た。

なお、表４中、Ｉｒｇａｃｕｒｅ１８４、Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９およびＤａｒｏｃｕｒ１１７３は表３で示したものと同じである。

Ｉｒｇａｃｕｒｅ９０７は下記式（１１）で示される構造を有し、化合物Ｉである。

【００８８】

【化１３】



...(11)

【００８９】

ＳＡ１００２はトリシクロデカンジメタノールジアクリレートを表わす。

【００９０】

【表４】

光硬化性組成物（組成物Ｉ）					
成分		U-1	U-2	U-3	U-4
ウレタン アクリレート	UA-3 UA-4 UA-5	79 0 0	0 50 50	79 0 0	79 0 0
重合希釈剤	ビニルピロリドン ｲｿﾎﾞﾙﾆﾙｱｸﾘﾚｰﾄ SA1002	8 7 3.5	0 0 0	8 7 3.5	8 7 3.5
光重合開始剤	Irgacure 184（化合物Ｉ） Darocur 1173（化合物Ｉ） Irgacure 907（化合物Ｉ） Irgacure 369（化合物Ｉ）	3 0 0 0	0 3 0 0	2.5 0 0.5 0	0 0 0 3

上記の数値は各成分の配合割合（部）である。

【００９１】

試験例１～１４、比較試験例１～２

上記の如く調製した上層および下層に使用する液状光硬化性樹脂組成物を以下のような方法で硬化させ、試験片を作製し、下記の如く評価を行なった。この結果を表５および表６（比較）に示した。

【００９２】

１．　試験片の作成：

１７５ミクロン厚のアプリケーターバーを用いてガラス板上に下層用の液状光硬化性樹脂組成物を塗布した。次いで、上層用の液状光硬化性樹脂組成物を石英板に７５ミクロン厚のアプリケーターバーを用いて塗布した。その後、下層用の組成物が塗布されたガラス板上に１ｍｍ厚のアルミブロックをスペーサーとして置いて、上層用の組成物が塗布された石英板を乗せた。これを窒素中に置き、上層側から１０ｍＪ／ｃｍ^{2}のエネルギーを有する紫外線で照射し硬化した。上層用および下層用組成物の硬化物それぞれをガラス板から剥し、上層用組成物の硬化物から３５ミクロン厚、下層用組成物の硬化物から７５ミクロン厚の試験片を得た。別途、硬化の際に用いる紫外線として５０ｍＪ／ｃｍ^{2}のエネルギーを有する紫外線を使用する以外は上記操作を繰返し、上記と同じ厚さの試験片を得た。以下、上層用組成物の硬化物からの試験片を「上層試験片」、下層用組成物の硬化物からの試験片を「下層試験片」と称する。

【００９３】

２．　ゲル含率の測定

上層および下層試験片約１ｇを円筒濾紙に詰め、ソックスレー抽出器でメチルエチルケトンを用いて１２時間以上抽出した。抽出後の試験片は真空下で６０℃に６時間以上乾燥させた。抽出前後の試験片の重量から下記の式を用いてゲル含率を算出した。

【００９４】

【数１】

$$\frac{\text{抽出後の試験片の重量}}{\text{抽出前の試験片の重量}} \times 100 = \text{ゲル含率 (\%)}$$

【００９５】

【表５】

試験例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
上層用組成物	U-1	U-1	U-1	U-1	U-1	U-1	U-2	U-2	U-2	U-2	U-2	U-2	U-3	U-3	U-1	U-2	U-3	U-4
下層用組成物	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-1	L-2	L-9	L-10	L-9	L-1
上層試験片のゲル含率（%）																		
50mJ/cm^2	97	97	97	97	97	97	96	96	96	96	96	96	97	96	97	96	97	96
10mJ/cm^2	84	84	84	84	84	84	83	83	83	83	83	83	84	83	84	83	84	84
下層試験片のゲル含率（%）																		
50mJ/cm^2	91	91	92	92	91	91	90	90	92	91	92	91	91	91	92	91	91	91
10mJ/cm^2	78	79	84	83	76	83	76	77	81	81	75	80	79	78	79	75	78	80
ゲル含率比[1]（10/50）	0.86	0.87	0.91	0.90	0.98	0.91	0.84	0.86	0.88	0.89	0.82	0.88	0.87	0.86	0.86	0.82	0.86	0.88

1）１０ｍＪ／ｃｍ^{2}で照射した場合のゲル含率と５０ｍＪ／ｃｍ^{2}で照射した場合のゲル含率との比

【００９６】

【表６】

比較試験例	1	2
上層用組成物 下層用組成物	U-1 L-7	U-1 L-8
上層試験片の ゲル含率（%） 50mJ/cm^2 10mJ/cm^2	 97 84	 97 84
下層試験片の ゲル含率（%） 50mJ/cm^2 10mJ/cm^2	 90 48	 90 45
ゲル含率比[1)] (10/50)	0.53	0.50

1）表５の場合と同意

【００９７】
表５から明らかなように、上層用および下層用の各々の光硬化性組成物にそれぞれ前記式（１）および（２）で示される光重合開始剤を使用した場合において、１０ｍＪ／ｃｍ^{2}で照射した場合のゲル含率と５０ｍＪ／ｃｍ^{2}で照射した場合のゲル含率の比が高く、下層の硬化性樹脂が良好に硬化することが示された。
【００９８】
試験例１５および比較例３
全高８ｍのガラスファイバー線引装置（吉田工業（株）製）を用いて、ガラスに接触する第２の被覆層に、表３中に示す組成物Ｌ－７（組成物ＩＩ）、その外層（第１の被覆層）の上に表４中に示す組成物Ｕ－２（組成物Ｉ）を使用して、１８０ｍ／ｍｉｎの速度でガラスファイバーを作成しながら塗布した。形成された被覆はＵＶランプ（ＨＭＷ－５２３、３．５ＫＷ、オーク製作所製）を用いて紫外線を照射して硬化させた。このようにして得られた被覆されたガラスファイバーは、ガラス芯線の直径が１２５μｍ、第１層の厚さが３０μｍ、第２層の厚さは３０μｍであった。この被覆をガラス芯線より取り除き、多層被覆層全体のゲル含率を前記の方法で測定した。結果を表７に示す。比較のため、上記と同じ条件で第１層に表３中に示す組成物Ｌ－７、第２層に表４中に示す組成物Ｕ－２を用いて被覆したファイバーを作成した。同様にして、多層被覆層全体のゲル含率を測定した。結果を表７に示す。
【００９９】
【表７】

	試験例１５	比較試験例３
ゲル含率	９４％	８３％

【０１００】
【発明の効果】
本発明の基体上の多層被覆は、基体上に塗布された光硬化性樹脂組成物の複数の被覆層が、一度の光照射により硬化して得られるものであるから、生産性に優れコストが安い。

【０１０１】
以上詳述した本発明の基体上の多層被覆の好ましい態様および本欄に記載されている他の発明を以下に付記する。
１．　式（１）で示される光重合開始剤が、前記化合物Ｉ－１～Ｉ－４の少なくともいずれかである多層被覆。
２．　式（２）で示される光重合開始剤が、前記化合物ＩＩ－１～ＩＩ－３の少なくともいずれかである多層被覆。
３．　光硬化性樹脂組成物がウレタン（メタ）アクリレートを含む多層被覆。
４．　多層被覆が光ファイバー芯線のクラッド層を基体としてクラッド層を被覆している多層被覆。
５．　基体上に式（２）で示される光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物を塗布して塗布層（２）を形成し、さらに塗布層（２）上に式（１）で示される光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物を塗布して塗布層（１）を形成した後、光照射して、塗布層（１）および（２）を同時に硬化させることを特徴とする基体上に多層被覆を形成する方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100080609
弁理士 大島 正孝
(74)代理人 110000084
特許業務法人アルガ特許事務所
(72)発明者 石川 美由紀
東京都中央区築地二丁目１１番２４号 日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者 小宮 全
東京都中央区築地二丁目１１番２４号 日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者 宇加地 孝志
東京都中央区築地二丁目１１番２４号 日本合成ゴム株式会社内

審査官 佐野 健治

(56)参考文献 特開平０１－１６７２６４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１５１６４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－０１５４７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０３４０７６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B32B 27/00-27/42
G02B 6/44