PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

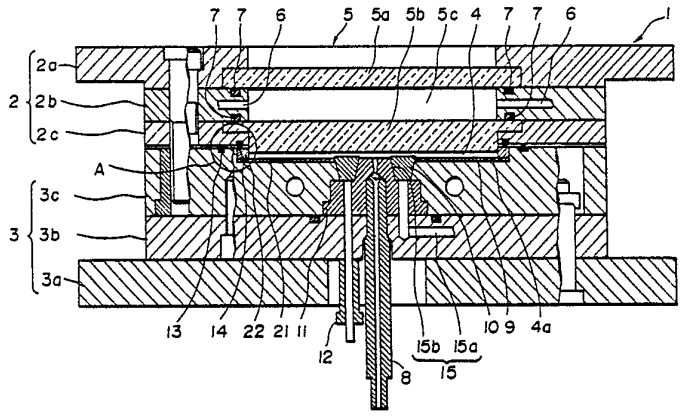
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

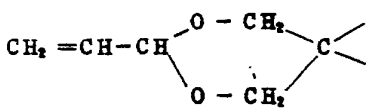
(51) 国際特許分類 4	A1	(11) 国際公開番号	WO 87/02681
C08G 75/02, G11B 11/00 B29C 45/00, B32B 27/28		(43) 国際公開日	1987年5月7日 (07.05.87)

(21) 国際出願番号 PCT/JP86/00225
(22) 国際出願日 1986年5月1日 (01. 05. 86)
(31) 優先権主張番号 特願昭60-243268
特願昭60-253186
特願昭61-55355
特願昭61-56359
特願昭61-56362
特願昭61-56360
(32) 優先日 1985年10月30日 (30. 10. 85)
1985年11月12日 (12. 11. 85)
1986年3月13日 (13. 03. 86)
1986年3月14日 (14. 03. 86)
1986年3月14日 (14. 03. 86)
1986年3月14日 (14. 03. 86)
(33) 優先権主張国 JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)
昭和電工株式会社
(SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)〔JP/JP〕
〒105 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ)
佐枝 繁 (SAEDA, Shigeru)〔JP/JP〕
〒154 東京都世田谷区上馬5丁目35番10号 Tokyo, (JP)
吉田晴雄 (YOSHIDA, Haruo)〔JP/JP〕
〒870-01 大分県大分市明野北町S-19-308 Ohita, (JP)
蛯川甚一 (NINAGAWA, Jinichi)〔JP/JP〕
〒235 神奈川県横浜市磯子区汐見台3丁目2番3209-913
Kanagawa, (JP)
遠藤美和 (ENDO, Yoshikazu)〔JP/JP〕
〒146 東京都大田区東矢口1丁目4番8-401 Tokyo, (JP)
鷲山潤一郎 (WASHIYAMA, Junichiro)〔JP/JP〕
〒221 神奈川県横浜市神奈川区入江1丁目16番1-122
Kanagawa, (JP)
御法川直樹 (MINORIKAWA, Naoki)〔JP/JP〕
〒210 神奈川県川崎市川崎区桜本1丁目2番20号 Kanagawa, (JP)
(74) 代理人
弁理士 志賀正武 (SHIGA, Masatake)
〒104 東京都中央区八重洲2丁目1番5号 東京駅前ビル6階
Tokyo, (JP)
(81) 指定国
DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), US.
添付公開書類 国際調査報告書

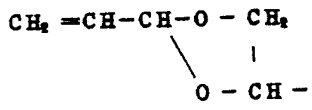
(54) Title: CURABLE COMPOSITION AND METHOD FOR MOLDING IT

(54) 発明の名称 硬化性組成物とその成形法





(I)



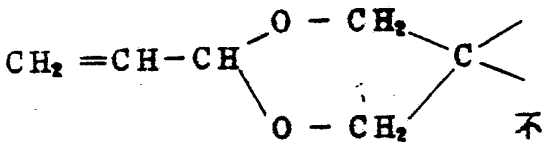
(II)

(57) Abstract

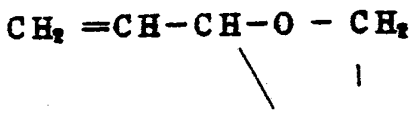
A curable composition comprising a compound having at least an unsaturated cycloacetal group represented by formula (I) (unsaturated dioxane type) or formula (II) (unsaturated dioxolane type), a compound having at least two SH groups per molecule, and a compound having at least two reactive unsaturated bonds and being selected from the group consisting of bisphenols, triazine ring-containing compounds, and isocyanuric acid derivatives, and a method for injection molding of the composition are disclosed. The curable composition undergoes polymerization by crosslinking reaction caused by irradiation with high energy rays, and the resulting molding having formed thereon an aluminum oxide layer can be used as an optical disc base having high optical reliability, and excellent mechanical strength, water resistance, heat resistance and hardness.

(57) 要約

本発明の1分子あたり少なくとも不飽和ジオキサン環



不飽和ジオキソラン環



で表わされる不飽和シクロアセタール基を有する化合物と1分子あたり少なくとも2個のSH基を有する化合物とビスフェノール類，トリアジン環を有する化合物，イソシアヌル酸誘導体からなる群より選ばれた1つを含む1分子あたり少なくとも2個の反応性不飽和結合を有する化合物とからなる硬化性組成物とその反応射出成形による成形法である。本発明の硬化性組成物は高エネルギー線の照射のもと成形中に架橋反応により重合が行われ、得られる成形品は表面に酸化アルミニウムからなる層を形成して透明性基材となし光学的に信頼性の高い光ディスク基材としてすぐれた機械的強度，耐水性，耐熱性，硬度を有している。

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

明　細　書

硬化性組成物とその成形法

技　術　分　野

本発明は情報記録盤等に好適に利用できる硬化性組成物に関し、特に光を用いて映像や音声などの情報を記録，再生するビデオディスク，オーディオディスク，光メモリディスクなどの光ディスクの基板用材料として好適に利用できる硬化可能な組成物及びその組成物からディスク基板を製造する成形法に関する。

背　景　技　術

コンパクトディスク，ビデオディスクの普及とともに光メモリディスクは精力的に研究，開発され、実用的に使用されつつある。光メモリディスクはギガバイト（ＧＢ）クラスの大容量記録が可能であり、その上取扱いも簡単であることから、磁気ディスク，フロッピーディスクに代わる計算機のバックアップメモリなどの用途が有望視されている。この光メモリディスクは非接触方式によって情報の記録，再生を行なうことができるため、長寿命化が可能であると考えられている。このように情報の記録，再生に使用される光ディスクは基板が透明であり、均質であること、さらに極めて安定な材料であることが重要である。

この種の光ディスクの基板用材料として、従来、価格と物理的性質の均衡からポリメタアクリル酸メチル樹脂（ＰＭＭＡ），ポリカーボネート樹脂が主に使用されてきた。しかしながら、ＰＭＭＡの基板は耐熱性が不足していること、吸湿率が大きく吸湿による寸法変化が大きいことなどの欠点がある。

ポリカーボネート樹脂の基板は成形性が悪く、成形のときに分子が配向して得られる成形品に複屈折が生じ易い。またポリカーボネート基板は書込みレーザ光による繰返し照射に対して耐熱性が不足している。さらに光学グレードのポリカーボネート基板は成形のときの流動性を向上させるためにポリカーボネートの分子量を小さくしてある。そのためにポリカーボネート基板は耐水性，耐衝撃性の低下，表面硬度の低下がみられる。

本発明の目的は透明な、複屈折の少ない、硬化可能な組成物を提供することである。

本発明の他の目的は耐熱性，表面硬度の高い吸水量の少ない硬化可能な組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、光ディスク用基板として使用できる硬化性組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、本発明の硬化性組成物を効率的にディスク基板に成形する成形法を提供することである。

本発明によれば、この目的を達成し得る硬化性組成物は、１分子あたりすくなくとも２個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物（以下アセタール化合物と略称する）と、１分子あたりすくなくとも２個のメルカプト基を有する化合物（以下メ

ルカプト化合物と略称する）とからなる硬化性組成物である。

さらに本発明によれば、

本発明によれば、

A成分として1分子あたり少なくとも2個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、

B成分として1分子あたり少なくとも2個のメルカプト基を有する化合物と、

C成分として1分子あたり少なくとも合計2個のアクリロイル基および／またはメククリロイル基の反応性不飽和結合を有するところのビスフェノール類，トリアジン環を有する化合物，イソシアヌル酸誘導体からなる群よりえらばれる一つの化合物とからなる硬化性組成物である。

さらに本発明によれば

A成分として1分子あたり少なくとも2個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、

B成分として1分子あたり少なくとも2個のメルカプト基を有する化合物と、

C成分として1分子あたり少なくとも合計2個のアクリロイル基および／またはメククリロイル基の反応性不飽和結合を有するところのビスフェノール類，トリアジン環を有する化合物，イソシアヌル酸誘導体からなる群より選ばれた一つの化合物と、

さらにD成分として1分子あたり少なくとも1個のメルカプト基を有するシリコン化合物及び／または1分子あたり少なくとも1個のメルカプト基を有するカルボン酸と炭素数4以上の

直鎖もしくは分岐アルコールとのエステル化合物、１分子あたり少なくとも合計２個のアクリロイル基及び／またはメククリロイル基を有する炭素数８以上のアルキル基及び同じくアルキルハロゲン置換体とからなる群より選ばれた１つとからなる硬化性組成物である。

さらに本発明は、

Ａ成分として１分子あたり少なくとも２個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、

Ｂ成分として１分子あたり少なくとも２個のメルカプト基を有する化合物とを硬化させて得られる成形体の表面に酸化アルミニウムからなる層が形成された透明性基材であり、さらにＡ成分として１分子あたり少なくとも２個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、Ｂ成分として１分子あたり少なくとも２個のメルカプト基を有する化合物と、Ｃ成分として１分子あたり少なくとも２個のアクリロイル基および／またはメククリロイル基の反応性不飽和結合を有するところのビスフェノール類，同じくトリアジン環を有する化合物，イソシアヌル酸誘導体からなる群よりえらばれる一つとからなる硬化性組成物を硬化させて得られる成形体の表面に酸化アルミニウム層が形成された透明性基材である。

さらに本発明によれば、すくなくとも一部が高エネルギー線が透過し得る材質製の窓部を外部とキャビティの間に設けてなる金型のキャビティ内を排気し、ついでキャビティ内に架橋型の前述のＡ，Ｂ，Ｃ成分またはＡ，Ｂ，Ｃ，Ｄ成分よりなる硬

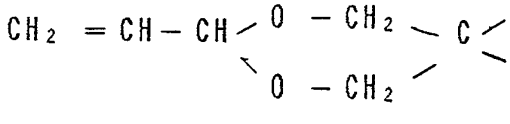
化性組成物を射出注入し、ついで注入された樹脂組成物に金型の外部から窓部をを通して高エネルギー線を照射し、前述の樹脂組成物を硬化せしめることを特徴とする硬化性樹脂の成形法である。さらに本発明によれば少くとも一部が高エネルギー線が透過し得る材質からなる金型のキャビティのなかに硬化性樹脂を注入し、ついで金型を通して硬化性樹脂に高エネルギー線を照射し、高エネルギー線照射中にキャビティを縮小するように金型の少なくとも一部を運動させる硬化性樹脂の成形法である。

発　明　の　開　示

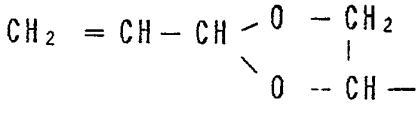
本発明の硬化性組成物を詳しく説明する。

アセタール系化合物：

本発明の硬化性組成物の第１成分のアセタール系化合物（Ａ化合物）は不飽和ジオキサン型の



および／または不飽和ジオキソラン型の



で表わされる不飽和シクロアセタール基を１分子中に少なくとも２個有する不飽和シクロアセタール化合物である。

本発明の硬化性組成物に好適に使用されるアセタール系化合

物としては次の(i)ないし(iv)の化合物を挙げることができる。

(i) ジアリリデンペンタエリスリトール，トリアリリデンソルビトール，ジアリリデン－2・2・6・6－テトラメチロールシクロヘキサノンまたはこれらの混合物。

(ii) モノアリリデントリメチロールプロパン及び／またはモノアリリデントリメチロールエタンとトリレンジイソシアネート，ポリアルキレンアリルイソシアネート，メタフェニレンジイソシアネート，キシリレンジイソシアネート，ヘキサメチレンジイソシアネート，イソホロンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物との反応生成物、

(iii) モノアリリデントリメチロールプロパン及び／またはモノアリリデントリメチロールエタンとコハク酸無水物，マレイン酸無水物，イタコン酸無水物，フタル酸無水物，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とのエステル化物，

(iv) モノアリリデントリメチロールプロパン及び／またはモノアリリデントリメチロールエタンとカルボン酸無水物のエステルと、多価グリシジルエーテル型エポキシ化合物や、フタール酸，アジピン酸などのグリシジルエステル型エポキシ化合物などのエポキシ化合物とを反応させて得られる化合物である。

B成分のメルカプト系化合物：

本発明の硬化性組成物の第2成分として使用されるメルカプト系化合物は1分子あたり少なくとも2個のメルカプト基を有する脂肪族または芳香族ポリメルカプタンである。

本発明の組成物に利用されるメルカプト系化合物として次の(i)ないし(v)の化合物を挙げることができる。

(i) ジペンテンジメルカプタン，エチルシクロヘキシルジメルカプタン，１・６－ヘキサンジメルカプタン，

(ii) カルボキシル基を有するメルカプト化合物と、多価アルコールとのエステル化合物である。カルボキシル基を有するメルカプト化合物としては例えばチオグリコール酸，β－メルカプトプロピオン酸，メルカプトコハク酸を挙げることができる。多価アルコールとしては、ペンタエリストール，ジペンタエリストール，トリメチロールプロパンやトリメチロールエタンを挙げることができる。

(iii) メルカプト基に対してβ－位置の炭素原子に水酸基を有する化合物である。

(iv) エポキシ樹脂と硫化水素との反応によって得られる化合物である。

(v) エポキシ樹脂とチオグリコール酸との反応によって得られる化合物である。

Ｃ成分の反応性不飽和結合を有する化合物：

本発明の硬化性組成物の第３成分である反応性不飽和結合を有する化合物（Ｃ）とは１分子あたり少なくとも２個の反応性不飽和結合を有する化合物であり、前述のアセタール化合物（Ａ）やメルカプト系化合物（Ｂ）と共重合可能でかつ均一混合し得るものであれば種々の化合物を利用できる。

そのような化合物としてビスフェノール類（Ｃ－１），トリ

アジン系化合物（Ｃ－２），イソシアヌル酸誘導体（Ｃ－３），さらにその他の化合物（Ｃ－４）が挙げられる。これらのなかでビスフェノール類（Ｃ－１），トリアジン系化合物（Ｃ－２），イソシアヌル酸誘導体（Ｃ－３）はこれらが配合される硬化性組成物に耐熱性を付与する効果がある。

以下、これらの化合物について説明する。

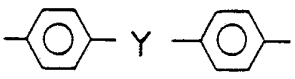
ビスフェノール類（Ｃ－１）：

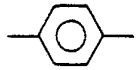
本発明の第３成分である反応性不飽和結合化合物として使用できる。好適なビスフェノール類（Ｃ－１）とは１分子あたり少なくとも２個のアクリロイル基および／またはメククリロイル基を有するビスフェノール類である。

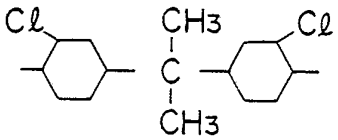
本発明の組成物に好適に利用されるビスフェノール類（Ｃ－１）としては、次の（１）式で示される一般式の構造を有している。

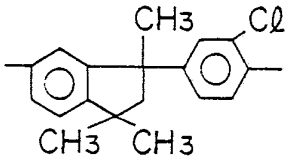
$$(R_1)_{n_1}-X-(R_2)_{n_2} \quad \cdots (1)$$

ここで n_1，n_2 は１～３の整数であり、Ｘは次の構造式で示される基である。

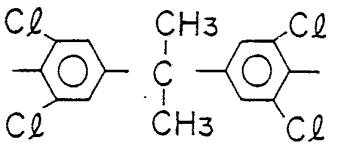


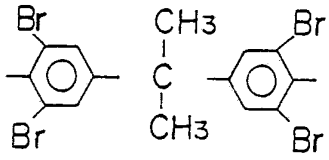
，

，



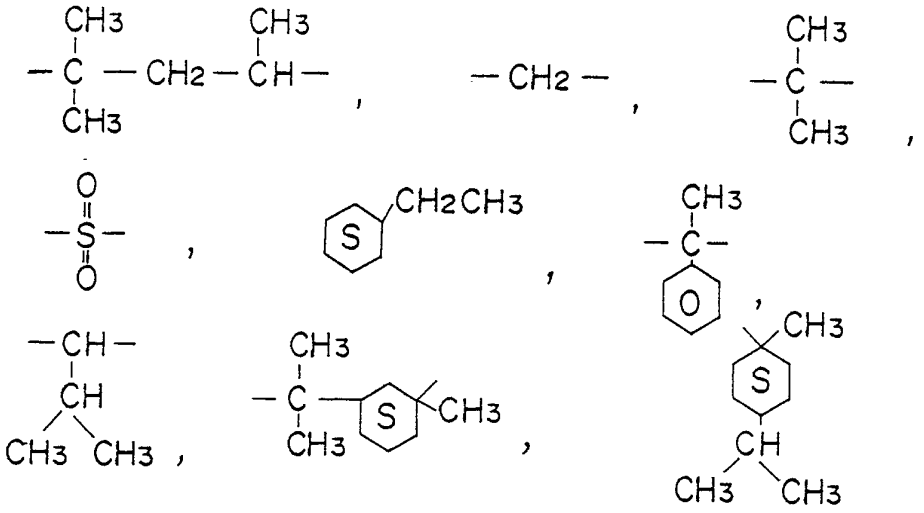
，


，

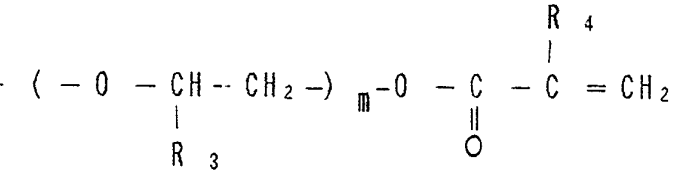


，


さらにここでＹは次の構造式で示される基である。



さらに（１）式におけるＲ１，Ｒ２は次の一般式で示す構造を有し、



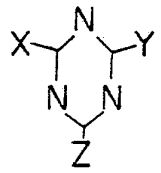
ここでＲ３，Ｒ４は水素，メチル基，エチル基，およびそのハロゲン原子置換体でありｍは０～６の整数である。

上述の各化合物は単独でも２種以上の混合物としても使用できる。

トリアジン系化合物（Ｃ－２）：

本発明の組成物に好適に利用されるトリアジン系化合物（Ｃ－２）は１分子あたり少なくとも１個のトリアジン環を有し、かつ１分子あたり少なくとも合計２個のアクリロイル基および／またはメククリロイル基を有する化合物であり、一般式として次の（２）式で示される構造を有し、もしくはこの化合物が

ホルマリン，多価アルコール，エチレンオキサイドなどを介してオリゴマー化した化合物である。



…（2）

ここでX，Y，Zは水素，アルキル基，アルコキシ基，アルコキシ基をメタアクリル酸またはアクリル酸で変性した基，

$-N\begin{matrix}-CH_2-OR_5\\ \diagdown\\ \quad CH_2-OR_6\end{matrix}$，ここで$R_5$，$R_6$は水素，メチル基，エチル基，プロピル基の如き脂肪族アルキル基，ベンジル基，

$-(CH_2-CH_2-O-)_n-CO-\underset{\displaystyle X'}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$を示す。

ここでn＝0～4でX′は水素，アルキル基である。

このトリアジン系化合物（C－2）の代表的な化合物は

（1） N,N′－ビス（メタ）アクリロイルオキシメチル－ N,N′,N″,N″－テトラキスメトキシメチルメラミン，

N,N′,N″,N″－テトラキス（メタ）アクリロイルオキシメチル－ N′,N‴－ビスエトキシメチルメラミン，

（2） N,N,N′,N′,N″,N″－ヘキサキス（2－（メタ）アクリロイルエトキシオキシメチル）メラミン，

（3）2・4－ビス［［N,N－ビス［2－（2－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）エトキシメチル］］アミノ］－6－エトキシ－1，3，5－トリアジン，

（4）2・4－ビス［p－（2－（メタ）アクリロイルオキシ

エトキシ）フエニルオキシ］－６－［［N,N －ビス［２－（２－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）エトキシメチル］］アミノ］－１，３，５－トリアジン，

（５）２・２－ビス［［ N,N′ ,N″ －トリスメトキシルチル－N′ ,N″ －（２－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）メチル］メラミニルオキシ］フエニル］プロパンを挙げることができる。 また、オリゴマー化に使用する多価アルコールとしてエチレングリコール，ジエチレングリコール，プロピレングリコール，１・３－ブタンジオール，１，６－ヘキサンジオール，水素添加したビスフエノールＡ，トリメチロールプロパン，ペンタエリスリトール，フタル酸，イソフタル酸及びテレフタル酸のエチレンオキサイド付加物が挙げられる。

なお、分子のなかのトリアジン環１個あたりの官能基の数は２以上であればよく、エステル結合による吸水効果、架橋密度をたかめることによる耐熱性との向上の均衡を考慮し、１分子中のトリアジン環１個あたりの官能基の数は４～６の範囲内であることが望ましい。

イソシアヌル酸誘導体（Ｃ－３）：

本発明の硬化性組成物の第３成分であり、反応性不飽和結合を有する化合物として好適なイソシアヌル酸誘導体は１分子あたり少なくとも合計２個のアクリロイル基及び／またはメタクリロイル基を有するイソシアヌル酸誘導体である。

このイソシアヌル酸誘導体（Ｃ－３）としては次の化合物が示される。

（1）イソシアヌル酸にエチレンオキサイド，プロピレンオキサイド等を付加して得られる反応生成物にアクリロイル酸及び／またはメタクリル酸を反応させて得られる反応生成物。

（2）イソシアヌル酸にエピクロルヒドリンを付加し、これを脱塩酸して得られる生成物とエチレングリコール，プロピレングリコール，グリセリンなどの多価アルコールとの反応物にアクリロイル酸及び／またはメタクリル酸を反応させて得られる反応生成物。

（3）イソシアヌル酸とエチレンクロルヒドリンとアリルクロライドとの反応生成物にアクリル酸及び／またはメタクリル酸を反応させて得られる反応生成物。

（4）イソシアヌル酸とエチレンオキサイドとの付加物にアクリル酸グリシジル及び／またはメタクリル酸グリシジルとを反応させて得られる反応生成物。

（5）イソシアヌル酸とクロロアセトアミドとの反応生成物にホルマリンを作用させてメチルロール基を導入し、この化合物のメチルロール基とアクリル酸及び／またはメタクリル酸との反応生成物。

（6）イソシアヌル酸とアクリルアミドの反応生成物をメチロール化したものと、アクリル酸及び／またはメタクリル酸との反応生成物。

（7）（1）から（6）までの反応生成物のアクリロイル基もしくはメタアクリロイル基の一部が飽和アシル基で置換した化合物。

これらの化合物は単独で用いることも2種類以上混合して用いることも可能である。

このイソシアヌル酸誘導体（C－3）の代表的なものとして

トリス（2－アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート，

トリス（2－メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート，

ジ（2－アクリロイルオキシエチル）－2ヒドロキシエチルイソシアヌレート，

ジ（2－メタクリロイルオキシエチル）－2ヒドロキシエチルイソシアヌレート，

ジ（2－アクリロイルオキシエチル）－2アセトキシエチルイソシアヌレート，

ジ（2－メタクリロイルオキシエチル）－アセトキシエチルイソシアヌレート，

ジ（2－アクリロイルオキシエチル）－アリルイソシアヌレート，

ジ（2－メタクリロイルオキシエチル）アリルイソシアヌレート

などがある。

なお、この分子のなかのアクリロイル基及び／またはメタクリル基の数は合計2個以上であれば良い。

その他の化合物の第3成分である反応性不飽和結合を有する化合物として次のような化合物が例示される。

1．エチレングリコール　ジ（メタ）アクリレート，

ジエチレングリコール　ジ（メタ）アクリレート，
トリ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，
プロピレングリコール　ジ（メタ）アクリレート，
ポリプロピレングリコール　ジ（メタ）アクリレート，
ブチレングリコール　ジ（メタ）アクリレート，
トリメチロール　プロパン　トリ（メタ）アクリレート，
ペンタエリストール　トリ（メタ）アクリレート，
ジグリシジルビスフエノールA　ジ（メタ）アクリレート，
ペンタエリストール　テトラメタクリレート，
ビスフエノールA　エポキシジメタクリレートなどのアクリロイル及びまたはメタクリロイル化合物。

2．ジビニルベンゼン，ジビニルアジペートのようなビニル化合物。

3．ジアリルフタレート，ジアリルサクシネート，ジアリルアジペート，トリアリルイソシアヌレート，ジグリコールビスアリルカーボネート，ジアリルマレエート，ジアリルフマレート。

その他の添加物として、本発明の硬化性組成物は、各種の開始剤，光増感剤，酸化防止剤，熱安定剤，離型剤，染料，帯電防止剤，防曇剤，界面活性剤，レベリング剤，重合調整剤，紫外線吸収剤などの添加剤を必要に応じて加えることができる。

各成分の配合について次に説明する。

アセタール系化合物（Ａ）とメルカプト系化合物との配合割合は当量比で１：１～０．５程度であることが望ましい。アセタール系化合物（Ａ）の配合量が多い場合には硬化に長時間を要するうえ成形体に不均一性が発生し易い。メルカプト系化合物（Ｂ）の配合量が極端に多い場合には得られる成形体が不快臭を有するものとなったり、硬度等の物性の低下が認められる。硬化性樹脂とするためにはアセタール系化合物（Ａ）１分子あたりの不飽和シクロアセタール基の数とメルカプト系化合物（Ｂ）１分子あたりのメルカプト基の数との合計が４個以上、好ましくは５個以上であることが必要である。

アセタール系化合物（Ａ）とメルカプト系化合物（Ｂ）に対する第３成分の反応性不飽和結合を有する化合物（Ｃ）の配合量は使用量が多すぎた場合には得られる成形体の硬度が高すぎてもろい成形体となる。また使用量が少なすぎると所望の耐熱性成形体が得られない。このような理由からこの反応性不飽和結合を有する化合物（Ｃ）の配合割合はアセタール系化合物（Ａ）１当量に対して０．２～６．３当量、より好ましくは０．５～５．４当量であることが望ましい。

さらに第３成分としての不飽和結合を有する化合物のビスフエノール系化合物を使用する場合にはその配合割合は当量比で、

アセタール系化合物（Ａ）：メルカプト系化合物（Ｂ）：ビスフエノール系化合物（Ｃ－１）＝１：０．２５～１．５：０．１～１０

の程度であることが望ましい。ビスフエノール系化合物（Ｃ－

１）の配合量が少ないと得られる硬化物の耐熱性が劣り、記録媒体層を形成するときにそりを生じることがある。ビスフエノール系化合物（Ｃ－１）の配合量が多いと硬化物がもろくなる。さらに第３成分としてトリアジン系化合物（Ｃ－２）の配合量は使用量が多すぎた場合には、硬化物の硬度が高すぎて、得られる硬化物がもろくなる。またその使用量が少なすぎると所望の耐熱性は得られない。トリアジン系化合物（Ｃ－２）の配合比率はアセタール系化合物（Ａ）１当量に対して０．２～６．３重量部であることが望ましい。

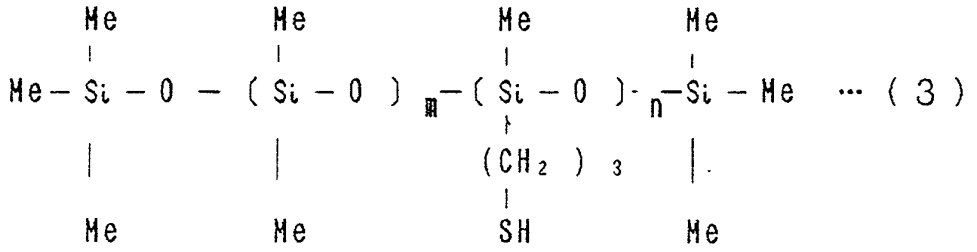
イソシアヌル酸誘導体（Ｃ－３）の配合割合はその使用量が多すぎる場合には得られる硬化物の硬度は高すぎてもろくなる。またその使用量が少なすぎると所望の耐熱性が得られない。従ってイソシアヌル酸誘導体（Ｃ－３）の配合割合はアセタール系化合物（Ａ）１当量に対して０．２～６．３重量部であることが望ましい。

また上述のごとく本発明の硬化性組成物に反応性不飽和化合物を混合物の粘度を下げ作業性を改良し、成形体の硬化をさらに完全にするために加えることができる。たとえば前述のエチレングリコールジアクリレートである。その際この反応性不飽和化合物の配合割合はアセタール系化合物（Ａ），メルカプト系化合物（Ｂ），反応性不飽和結合を有する化合物（Ｃ）の混合物１当量に対して４当量以下、好ましくは０．１～４当量程度である。この反応性不飽和化合物が多く添加されるときには得られる硬化物はもろくなる。その結果小さな傷でも粉々に破

壊される。

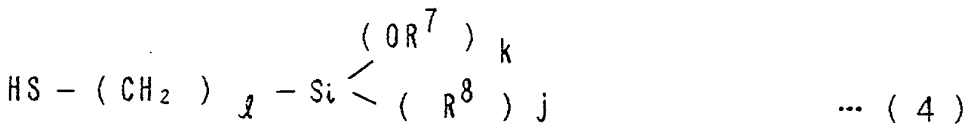
さらに本発明の第1成分のアセタール系化合物（A），第2成分のメルカプト系化合物（B），第3成分の反応性不飽和結合を有する化合物（C）の硬化性組成物に硬化後の離形性を向上させるためにD成分として1分子中に少なくとも1個のメルカプト基を有するシリコーン化合物及び／または1分子あたり少なくとも1個のメルカプト基を有するカルボン酸と炭素数4以上の直鎖もしくは分岐アルコールとの反応生成物のエステル化合物と、同じくD成分として1分子あたり少なくとも2個のメタクリロイル基及び／またはアクリロイル基を有し、かつ炭素数8以上のアルキル基及び／またはそのハロゲン原子置換体を有する化合物を添加して硬化性組成物を得ることができる。

D成分としての1分子中に少なくとも1個のメルカプト基を有するシリコーン化合物及び／または1分子あたり少なくとも1個のメルカプト基を有するカルボン酸と炭素数4以上の直鎖もしくは分岐アルコールとの反応生成物のエステル化合物は（3，4）式及び（5）式の一般式でその構造が示される。



… (3)

及び



… (4)

ここでℓは0～8の整数、k，jは0～3の整数でありk＋j＝3である。R^7，R^8はエチル，エチルなどのアルキル基である。（3）式の代表的な化合物としてメルカプト変性シリコーンがあげられる。

$HS(CH_2)_3Si-(OMe)_3$

$HS(CH_2)_3Si(Me)-(OMe)_2$

$HS(CH_2)_5-Si-(OMe)_3$

またエステル化合物は5式として次の一般式で示される。

$$HS-(CH_2)_n-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR \qquad \cdots(5)$$

ここでRは単数数3～10の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、nは1～5の整数である。単数数が3以下の場合には所望の離型性は得られない。代表的な化合物としてチオグリコール酸2－エチルヘキシル，チオグリコール酸ペンチル，γ－メルカプト酪酸2－エチルヘキシル，γ－メルカプト酪酸－イソアミルがある。

D成分であるメルカプト基を有するカルボン酸エステルをあらかじめ反応性不飽和結合を有する化合物（C）と重合付加させる。これにより硬化後の組成物の離型性を有するメルカプト基を有するカルボン酸エステルがブリードするのを防止できると共に極めて離型性の良好な透明樹脂を成形することができる。

一般にビスフエノール類，トリアジン環を有する化合物，イソシアル酸誘導体のような耐熱性モノマーをブレンドすると、

しばしば離型が悪くなるので離形剤を用いる必要がある。これに対して本発明による離型剤成分であるメルカプト基を有するカルボン酸エステルを重合前に第3成分（C）のモノマーに結合させることにより成形後ブリードのないすぐれた離型性を実現できる。

このメルカプト基を有するカルボン酸エステルと反応性不飽和結合を有する化合物（C）との重合は45～55℃で10分～1時間行なうことにより完了する。このとき温度を高くすると重合が進みすぎて流動性がなくなり、温度が低すぎると重合が不十分となり残留メルカプト基の影響で硬化物の色が著しく黄色に着色する。

D成分として1分子中に少なくとも2個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有し、かつ炭素数8個以上のアルキル基及び／またはそのハロゲン置換体を有する化合物は硬化性組成物の離型性を向上する。このような化合物として次の（Ⅰ）と（Ⅱ）との反応生成物が代表として示すことができる。

（Ⅰ）グリセリン，トリメチロールプロパン，ペンタエリストールなどの3価以上のアルコールとアクリル酸，メタクリル酸及び／またはその酸塩化物。

（Ⅱ）オクチル酸，ノナン酸，デカン酸，ヘキサデカン酸，ステアリン酸及び／またはその酸塩化物。

またその他にアミノ基，N－メチロール基，活性ハロゲン基を反応成分として、アクリロイル基，メタクリロイル基，アルキル基を導入した化合物などを用いることもできる。

成形方法

本発明の硬化性組成物からディスク基板などの情報記録盤を製作するには注型法が便利な方法である。例えばガラスまたは金属板上にフォトレジスト法により情報ピット（突起）あるいはトラッキング溝などの凹凸形状の情報記録部を形成し、これをもとにしてポリエステルの成形用の複製型（スタンパ）を作成し、このスタンパ表面に金属薄膜をコーティングして型を得る。この型に常温または特定の温度条件以下でたとえば１００℃以下で液体である本発明の組成物を流し込んで十分に型の隅々までゆきわたらせたのち、加熱及び／または高エネルギー線の照射により組成物を硬化する。硬化後、型からはずしてディスク基板を製作する。ディスク基板の表面には型の微細な凹凸が転写されている。このほかに、凹凸部を有する２枚のガラス板の間に本発明の硬化性組成物を注入し、高エネルギー線をガラス板をへだてて照射し、硬化し、型から硬化物をはずすことにより基板を作ることができる。

硬化方法

本発明の硬化性組成物を硬化せしめる方法は、まず、アセタール系化合物（Ａ），メルカプト系化合物（Ｂ），反応性不飽和結合を有する化合物（Ｃ）を所定の割合で均一に混合する。この混合物をガラス，セラミック，プラスチック，ゴムから作られている所定の形状の型に注入し、次の方法により硬化させる。

（１）高エネルギー線を照射させる方法

この方法はγ線，X線，紫外線（UV），電子線，等の活性なエネルギー線を組成物に照射させることにより硬化性組成物を硬化させる方法である。このときのエネルギー線の照射エネルギー量は一般には0．01J／cm^2以上、500J／cm^2以下である。特に0．1～100J／cm^2の範囲が好ましい。照射エネルギー量が0．01J／cm^2未満では硬化が不完全である。一方500J／cm^2を越えて照射すると得られる硬化物の一部が劣化し、着色し、良好な情報記録盤が得られない。

この方法によれば硬化時間を短縮することが出来る。エネルギー線の照射は2回以上に分けて行ってもよく、1度で行なってもよい。必要に応じて光増感剤，安定剤を加えることもできる。

（2）熱による方法

本発明の硬化性組成物の熱による硬化は、加熱温度、重合開始剤の使用の有無、それらの種類及び配合量によって異なる。一般に加熱温度は室温から300℃であり、とくに50～130℃が好適である。加熱温度が室温未満では硬化時間が長くなるために生産性がよくない。一方、300℃を越えるならば、硬化物は熱によって劣化が生じる。加熱時間は温度および重合開始剤の使用の有無、それらの種類および使用割合などによって異なるが、一般には0．1～100時間であり、特に1～20時間が好適である。

重合開始剤の使用量が多いと、得られる硬化物が着色したり、もろくなる。従って、得られる効果物の物性と生産性との均衡

を考慮して重合開始剤の使用量は本発明の硬化性組成物１００重量部に対して１０重量部以下、好ましくは５重量部以下である。

これらの高エネルギー線を照射させる方法及び熱による方法を併用することもできる。

（３）反応射出成形法

本発明の硬化性組成物は高エネルギー線が透過し得る材質製の窓部が外部とキャビティの間に設けられてなる金型のキャビティ内を排気し、ついでキャビティ内に本発明による硬化性組成物を射出注入し、ついで注入された硬化性組成物に金型の窓部を通して外部から高エネルギー線を照射して硬化性組成物を硬化せしめる方法である。

さらに本発明の硬化性組成物の反応射出成形法は少なくとも一部が高エネルギー線を透過し得る材質からなる金型のキャビティのなかに硬化性組成物を注入し、ついで金型を通して硬化性組成物に高エネルギー線を照射することにより硬化性組成物を硬化させる成形法において高エネルギー線照射のあいだの金型のキャビティを縮少するために金型の一部を縮少させる手段を設けることを特徴とする。

従来コンパクトディスクの成形法として射出成形法が知られているポリカーボネートやポリメタクリル酸メチルはこの方法で成形される。しかしながら、粘度の高い樹脂の溶融体を高圧でキャビティに注入するためにこの射出成形法では注入時に樹脂に大きな剪断応力が加わり、この結果として分子の配向が生

じ、得られたディスクに顕著な光学的異方性を生じ易くする。このため、射出成形法によって光情報記録盤を製造すると得られるディスクが情報の再生の際に誤りを生じ易い。また、射出成形法においては、金型のキャビティ面に取り付けたスタンパの摩耗が激しく、スタンパの寿命が短かい。

この射出成形法では、光学的異方性，成形収縮による反りの発生等を防止するためにできる限り溶融温度の低い樹脂を使用する必要があり、製造されるディスクの耐熱性を充分に向上することができない。このため、出力の大きな半導体レーザーを用いて情報の再生あるいは記録速度を高速化しようとすると、トラッキング用の溝やピットなどが溶融消失し、読み出し速度の高速化の障害となっている。

所謂２ｐ（ホト　ポリマ）法と称し、ガラスからなる透明基板をスタンパと対向して置き、スタンパと基板との間に紫外線による硬化性樹脂を注入し、ついで基板をスタンパ側に押圧しつつ基板側から紫外線を照射して樹脂を硬化せしめ、その後、スタンパを剥離してピットが転写されたピット層と基板とからなるディスクを成形する。この２ｐ法においても透明基板に高価な光学ガラスを用いる必要があり、製造されるディスクの価格が高くなる。さらにスタンパと基板との間に紫外線硬化樹脂を注入するときに気泡を巻き込み、この気泡により書き込みのときに誤りを生じる。この方法で製造されるディスクは透明基板に用いられるガラスと硬化性樹脂との間に熱膨脹率の差があるため温度変化によってピット層が剥離し易くその取り扱いに

注意を要する。

本反応の反射射出成形法によれば、これらの欠点のない基板を作成可能であり、生産性も良好である。

次に本発明の光情報記録盤の金型および成形装置を説明する。

第１図は反応射出成形法に用いる成形装置に使用する金型、第２図は金型の一部を拡大して示す概略図、第３図は成形装置である。

金型１は上型２と下型３とから構成されており、上・下金型２，３の間にはキャビティ４が形成されている。上型２は取り付け板２ａと介在板２ｂと型板２ｃとから構成されている。また、この上型２には後述する高エネルギー線としての紫外線が透過し得る窓部５が設けられている。

窓部５は、取り付け板２ａ，介在板２ｂ間で挟持された第１の石英ガラス板５ａと介在板２ｂ，型板２ｃの間で挟持された第２の石英ガラス板５ｂとからなるもので、第１，第２の石英ガラス板５ａと５ｂとの間は金型１を冷却する冷媒が流通する冷却室５ｃとなっている。この冷却室５ｃには冷媒路６，６が連通されている。この冷却室５ｃには後述の高エネルギー線の透過の障害とならない冷媒が流通せしめられる。またこの冷却室５ｃには第１および第２の石英ガラス板５ａ，５ｂと介在板２ｂとの間に設けられたパッキング７，７により液密に構成されている。

下型３は取付け板３ａと受け板３ｂと型板３ｃとから構成されている。キャビティ４は第２の石英ガラス板５ｂと型板３ｃ

との間に形成されている。

下型３はキャビティ４の中央に連通するようにノズル８が設けられている。また型板３ｃが形成するキャビティ面４ａにはスタンパ９が環状のスタンパ固定用内枠１０により挟持固定されている。スタンパ固定用内枠１０はノズル８にはめあわされたスプールブッシュ１１に装着されており、これらスタンパ固定用内枠１０，スプールブッシュ１１はねじ１２によって下型３に固定されている。

この金型１にあっては、成形時にキャビティ４を縮小できるように特殊な構造が設けられている。すなわち、第１図のＡで示した部分の拡大図である第２図に示すように上型２の第２の石英ガラス５ｂは型板２ｃよりも突出するように設けられている。また、下型３の型板３ｃには、キャビティ４を形成するための凹部２１が形成されており、その底にスタンパ９が取り付けられるようになっている。型板３ｃの凹部２１には上型２から突出する石英ガラス板５ｂの周面と液密に摺接する内周面を有するリング板２２が嵌め合されている。また、このリング部材２２によってスタンパ９の周縁部が固定されるようになっている。リング部材２２の厚さは、成形する製品の厚さよりも大とされている。これら、キャビティ４を気密にするためのパッキン１３，１４が用いられ、それには真空用のＯリング，テフロンシールリング等が用いられる。またスタンパ固定用内枠１０の外面にもキャビティ４の気密性を維持するための正面処理、たとえばテフロンコーティングが施されている。キャビティ４

内の空気は下型３に設けられた排気路１５によって、外部に排気される。

この排気路１５は下型３の受け板３ｂ，スプールブッシュ１１を貫いて形成された孔１５ａと、スプールブッシュ１１とスタンパ固定用内枠１０との間の隙間１５ｂにより形成されている。また、この排気路１５の隙間１５ｂは気体が流通でき、キャビティ４に注入される樹脂が流通不能であるような寸法で構成されている。

第３図は成形装置の一例を示すものである。この成形装置は高エネルギー線照射装置３１と型締機構３２および射出機構、温調機構（図示せず）などからなるものである。

この成形装置の照射装置３１には均一な配向分布を与えるための反射板（図示せず）などが組みこまれている。この照射装置の照射条件は制御ユニット３３で制御される。また型締機構３２は上型２が取り付けられる上プレート３２ａと下型３が取り付けられる下プレート３２ｂと下プレート３２ｂを上・下動せしめる駆動ユニット３２ｃとからなっている。また、この成形機の型締機構３２には、金型１のキャビティを縮小せしめる際に用いるエアシリンダ３５が下プレート２ｂの下方に位置するように設けられている。金型１のノズル８にはホースを介して射出装置２６が連結され、金型１の排気路１５には真空ポンプ２５が連結されている。真空ポンプを作動させてキャビティ内の空気を排除する。成形を行なうためには、金型１の上型２を成形装置の上プレート３２ａに取り付け、下型３を下プレー

ト３２ｂに取り付ける。そして、まず、上型２の型板２ｃと下型３の型板３ｃ間には隙間が残り、上型２の石英ガラス５ｂが下型３のリング部材２２内に若干挿入される状態にまで上・下型２，３を閉じる（第２図に示す状態）。この状態でキャビティ内の空気を排気路１５を介して排気する。

この排気はキャビティ４内の気圧が１Ｔｏｒｒ以下になるようにするのが望ましい。キャビティ４内が１Ｔｏｒｒを越えると、気泡が混入したディスクが発生し易く、歩留まりの低下を招く。

キャビティ４内の排気が終了した後にキャビティ４内には成形機の射出装置２６により硬化性組成物がノズル８を通して射出注入される。この硬化性組成物には所定の高エネルギー線により架橋して硬化する本発明による硬化性組成物が用いられる。この組成物は充分に脱泡したものが用いられる。

このように金型１のキャビティ４に所定量の硬化性組成物を射出注入した後に成形機の照射装置３１を作動させて金型１の窓部５を介してキャビティ４のなかの硬化性組成物に高エネルギー線を照射する。

高エネルギー線の照射を受けて硬化した硬化性組成物は成形機の型締装置３２を駆動して金型１を開放することにより、ディスクとして取りだされる。得られたディスクには金型１のキャビティ面４ａに取り付けられたスタンパ９のピットが転写されている。

上述の動作が繰返されて、ディスクが順次に製造される。

次に本発明によれば液状組成物を金型に注入して硬化反応せ

しめる射出成形法において、金型中に注入された組成物が硬化反応して収縮し、成形体の表面の一部が凹こむ（ヒケ）のを避けるために、硬化の際にキャビティを縮小するために金型の一部分を運動させる。キャビティ４の縮小は上型２，下型３をさらに閉止させることによって行われる。この場合成形機の型締機構３２には金型１のキャビティを縮小せしめるときに使用するエアシリンダを下型３の下方に位置するように設ける。

前述の成形法において、キャビティ４の縮小は上型２，下型３をさらに閉止させるためエアシリンダにより所定の圧力で上方に付勢する。

金型１の窓部５は石英ガラス製を示したが高エネルギー線を透過することのできる材料、たとえば光学ガラス，塩結晶が用いられる。またγ線の場合には薄い金属板で形成できる。

光ディスクは透明性樹脂からなる基材上に記録媒体層が設けられている。経時的に記録媒体層と透明性樹脂との密着性が低下して記録媒体層が剥離し易くなる。この剥離を阻止するために本発明の硬化性組成物から硬化成形した成形体の表面に酸化アルミニウムの層を８０ｎｍ～１００００ｎｍに形成する。

酸化アルミニウム層を成形体表面に形成するには真空蒸着法，スパッタ法，イオンプレーティング法によって行なうことができる。酸化アルミニウム層は本発明による硬化性組成物と極めて良好な親和性を示す。この酸化アルミニウム層は透明硬化組成物の上に設けられる記録媒体層とも良好な密着性を有している。したがって本発明の透明硬化組成物の基材は記録媒体層と

良好に密着できる。このようにして得られた光ディスクは長期の使用に供されてもアルミニウム層が剥離することが無い。

本発明の硬化性組成物は各成分が互いに物性を補い合い、個々の成分だけでは到底達成することのできないすぐれた物性を発現する。すなわちアセタール系化合物（Ａ）とメルカプト系化合物（Ｂ）の場合では、得られる硬化物が可動性，耐水性がある。アセタール系化合物（Ａ）とメルカプト系化合物（Ｂ）とビスフェノール類，トリアジン環を有する化合物，イソシアヌル酸誘導体の群からえらばれる反応性不飽和結合を有する化合物（Ｃ）とからなる硬化性組成物から得られる硬化物は期待し得ない改善された特性を有するものである。

図面の簡単な説明

第１図は本発明の硬化性組成物を反応射出成形する金型の断面を示す概略図、第２図は第１図の金型の部分拡大断面図、第３図は本発明の硬化性組成物を光情報記録盤に成形するのに使用できる反応射出成形機、第４図は膜構成を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

実施例によって本発明の硬化性組成物及びその成形法をさらに詳しく説明する。実施例において作成されるディスクは外径１２０㎜，内径１５㎜，厚さ１．２㎜である。得られた成形体について下記の物性を調べた。

１．耐熱性（ＨＤＴ）

ＡＳＴＭ　Ｄ－６４８の方法により試験した。荷重は６６ｐ

ｓｉであった。

２．吸水率

ＡＳＴＭ　Ｄ－５７０の方法によって成形体を２３℃の水中に２４時間浸漬して試験した。

３．複屈折測定

自動エリプソメータによりディスク成形体を回転させながら各点の複屈折を測定した。光源はＨｅ－Ｎｅレーザで波長は６３２．８ｎｍである。測定値はダブルパスの値を示す。複屈折はレタデーションの絶対値を平均した。

４．重合による収縮

重合後の組成物の密度を比較して算出した。

５．表面硬度

バーコルハード法により測定した。

６．耐溶剤性

アセトン及び塩化メチレンに試料を浸漬した時の表面の変化を目視で観察した。

○…変化なし　　×…変化あり

７．アイゾット衝撃値

Ｖノッチを試料に刻み、ＡＳＴＭ　Ｄ－２５６により試験した。

８．透明度

波長７８０ｎｍで試料の透明度を測定した。

実施例１

ジアリリデンペンタエリスリトール（Ａ－１）２１．２部（重量部：以下全て重量部で示す。）をペンタエリスリトールテトラチオグリコレート（Ｂ－１）２１．６部に溶解させ、５０℃，３０分間撹拌する。さらにトリメチロールプロパントリアクリレートを４０部加えた。これにベンゾフェノン０．４ｇを加え、組成物を調整した。この組成物をガラス製のモールドの中に流し込み、３ｋｗメタルハライドランプによって両面１５㎝の距離から約１００秒紫外線を照射し、重合させた。無色透明な成形体を得た。

実施例２

実施例１において N,N′,N″－トリス（アクリロイルメチル）－ N,N′,N″－トリス（メトキシメチル）メラミン（Ｃ－１－１）８０部をさらに加えた他は、実施例１と同様の操作を行ない、無色透明な成形体を得た。

実施例３

ジアリリデンペンタエリスリトール（Ａ－１）２１．２部を１，１，１－トリメチロールプロパントリチオグリコレート（Ｂ－２）２０．５部に溶解させ、５０℃，３０分間撹拌した。さらにペンタエリスリトールアクリレートを４０部， N,N,N′,N′,N″,N″－ヘキサス（２－アクリロイルエトキシメチル）メラミン（Ｃ－１－２）４０．２部加え、さらにアゾビスイソブチロニトリル０．１５部を加え、組成物を調整した。この組成物を実施例１で使用したガラス製のモールドの中に流し込ん

だ。モールドを７０℃の温水槽に３０分間浸漬した後、温水槽の温度を毎時１０℃の速度で９０℃まで昇温し、９０℃で３時間保持した後、１２０℃の高温槽に移し、２時間保持して重合を完結させ、無色透明な成形体を得た。

実施例４

実施例３において、ジアリリデンペンタエリスリトール（Ａ－１）をジアリリデン－２，２，６，６－テトラメチロールシクロヘキサノン（Ａ－２）に変え、その量を２９．４部とし、アゾビスイソブチロニトリルをベンゾインプロピルエーテルに変え、その量を０．１０部にした組成物を調整し、実施例１と同様の操作により無色透明な成形体を得た。

比較例１

Ｎ,Ｎ,Ｎ′,Ｎ′,Ｎ″,Ｎ″－ヘキサキス（２－アクリロイルエトキシメチル）メラミン（Ｃ－２）１００部にベンゾインイソプロピルエーテル０．１部を加え実施例１と同様の操作により無色透明な成形体を得た。

比較例２

実施例３において１，１，１--トリメチロールプロパントリチオグリコレート（Ｂ－２）を加えないほかは実施例３と同様の操作を行ない透明な成形体を得た。

比較例３

ＰＭＭＡ樹脂（協和ガス化学工業製：パラペットＦ１０００ａ）の射出成形品。

比較例４

ポリカーボネート樹脂（帝人化成製：パンライト）の射出成形品。

比較例５

ＣＲ－３９モノマー（PPG.Industry Corp 製）９６部にＩＰＰを４部加え、実施例１で使用したモールドに注入後３８℃で１５時間保持し、その後３時間かけて６０℃に昇温し、６０℃で２時間保持した。その後２時間かけて室温まで冷却した。次に１１５℃で１時間アニールして、無色透明な成形体を得た。

実施例１～４及び比較例１～５の物性を第１表に示した。

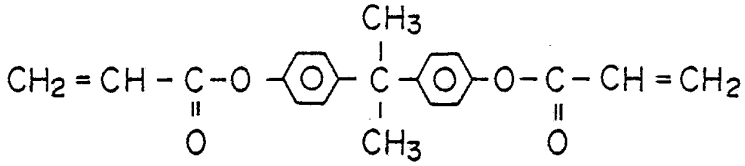
第 １ 表

物性 単位	HDT 〔℃〕	吸水率 〔%〕	複屈折 〔nm〕	表面硬度	耐溶剤性	アイゾット衝撃値 〔Kgf cm／cm〕	透明度 〔%〕
実施例１	115	0.20	3	41	○	0.99	93
〃 2	130	0.22	5	48	○	1.30	93
〃 3	155	0.22	4	48	○	1.25	93
〃 4	162	0.22	4	48	○	1.31	93
比較例１	171	0.30	10	55	○	0.10	92
〃 2	155	0.25	10	48	○	0.80	93
〃 3	86	0.30	10	43	×	0.97	93
〃 4	135	0.20	50	12	×	1.50	90
〃 5	100	0.22	15	26	○	0.30	92

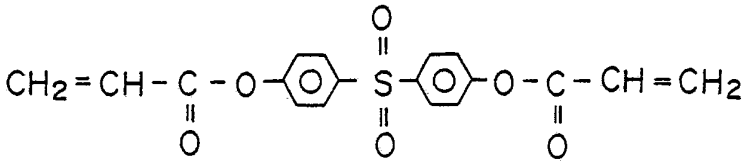
アセタール系化合物（Ａ化合物）とメルカプト系化合物（Ｂ化合物）とから複屈折が低く、吸水率も小さな成形体が得られる。さらに、トリアジン環を有する化合物を加えることにより耐熱性，表面硬度を改善できる。

また従来のＰＭＭＡ樹脂，ポリカーボネート樹脂，ＣＲ－３９樹脂を加えても耐熱性，光学的特性，表面硬度のバランスの取れた材料となっている。

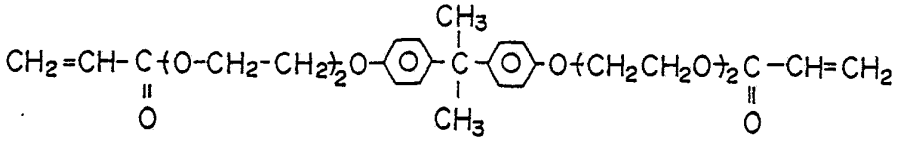
次にＣ化合物としてビスフェノール類を加えた系について実施した。なお、ここで使用したビスフェノール類とは下に示すものである。



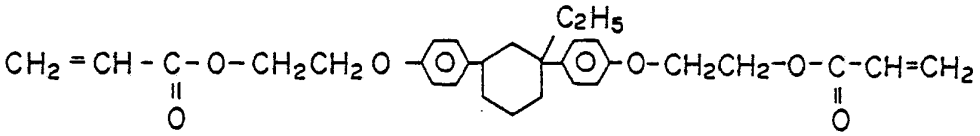
(C-2-1)



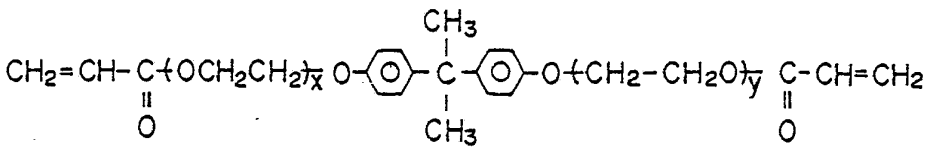
(C-2-2)



(C-2-3)



(C-2-4)



(C-2-5)

x+y=17

実施例５

ジアリリデンペンタエリスリトール（Ａ－１）２１．２部をペンタエリスリトールテトラチオグリコレート（Ｂ－１）２１．６倍に溶解させ、５０℃，３０分間撹拌する。これを組成物Ａとする。トリメチロールプロパントリアクリレート４０部にベンゾインイソプロピルエーテル０．１部加えさらに（Ｃ－２－１）４０部を加え６０℃にて均一に溶解して室温まで冷却した。これに先に調整したＡを加え均一になるまで撹拌した。実施例１と同様の手法でこの組成物を硬化させ、無色透明な成形体を得た。

実施例６～８

実施例５において（Ｃ－２－１）のかわりに（Ｃ－２－２），（Ｃ－２－３），（Ｃ－２－４）を使用した組成物より得られた成形体をそれぞれ実施例６，７，８とする。

比較例６

実施例５において（Ｃ－２－１）のかわりに（Ｃ－２－５）を４０部使用した他は実施例５と同様の操作を行ない、無色透明な成形体を得た。

比較例７

（Ｃ－２－１）５０部にベンゾインイソプロピルエーテル０．１部を加え、さらにトリメチロールプロパントリアクリレート５０部を加え、６０℃にて均一に溶解し、実施例１と同様な操作により成形体を得た。

実施例５～８及び比較例６，７で得られた成形体及び先の実

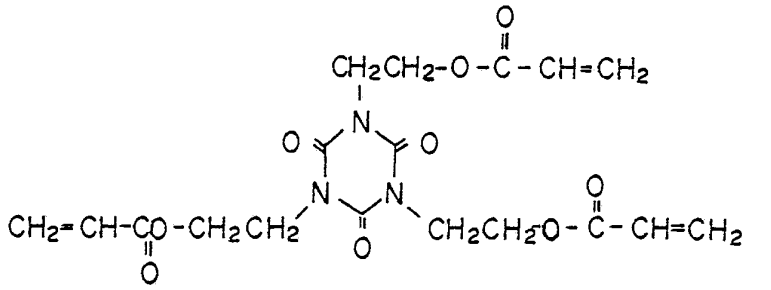
施例１，比較例３～５で得られた成形体についての物性を第２表に示す。

第 ２ 表

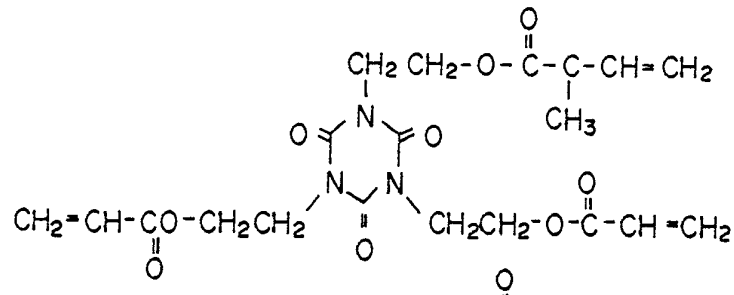
物 性 単 位	HDT (℃)	吸水率 (%)	複屈析 (nm)	表面硬度	耐溶剤性	アイゾット衝撃値 (Kgf cm／cm)	透明度 (%)
実施例５	135	0.18	8	48	○	0.92	92
〃 ６	138	0.22	10	48	○	0.92	91
〃 ７	120	0.20	8	46	○	1.30	92
〃 ８	133	0.20	8	48	○	1.00	92
比較例６	75	0.21	7	32	○	1.90	92
〃 ７	130	0.20	15	50	○	0.20	90
実施例１	115	0.20	3	41	○	0.99	93
比較例３	86	0.30	10	43	×	0.97	93
〃 ４	135	0.20	50	12	×	1.50	90
〃 ５	100	0.22	15	26	○	0.30	92

ビスフェノール類を加える事により、成形体の耐熱性が改善され、さらに従来のＰＭＭＡ樹脂，ポリカーボネート樹脂に比して良好な特性を有する成形体が得られている。

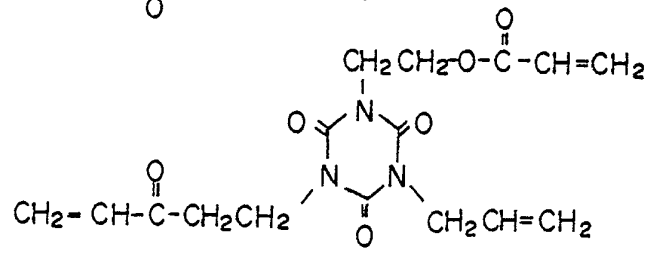
次にＣ化合物としてイソシアヌル酸誘導体を使用した系について実施した。ここで使用したものは以下の化合物である。



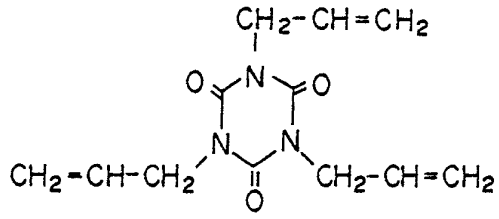
(C－３－１)



(C－3－2)



(C－3－3)



(C－3－4)

実施例９

ジアリリデンペンタエリスリトール（Ａ－１）２１．２部をペンタエリストールテトラチオグリコレート（Ｂ－１）２１．６部に溶解させ、５０℃，３０分間撹拌させた。次いで、ベンゾフェノン０．２部を加え、先の（Ａ－１）と（Ｂ－２）との混合物へ加えた後、均一になるまで撹拌した。次いで実施例１と同様の操作により無色透明な成形体を得た。

実施例１０，１１

実施例９において（Ｃ－３－１）のかわりに（Ｃ－３－２），（Ｃ－３－３）を使用したものをそれぞれ実施例１０，１１とする。

比較例８

ジアリリデンペンタエリスリトール（Ａ－１）１０．６部と

（Ｃ－３－４）で示される化合物８．３部をペンタエリスリトールテトラチオグリコレート（Ｂ－１）２１．６部に溶解させ、５０℃，３０分間撹拌させた。これにトリメチロールプロパントリアクリレート４０部及びベンゾインエチルエーテル０．１部を加え均一になるまで撹拌した。

次いで実施例１と同様の操作により無色透明な成形体を得た。

比較例９

（Ｃ－３－１）で示される化合物１００部にベンゾインエチルエーテル０．１部加え、実施例１と同様な操作により無色透明な成形体を得た。

実施例９～１１及び比較例８，９で得られた成形体及び参考例として実施例１および比較例３～５で得られた成形体についての物性を第３表に示す。

第３表

物性 単位	HDT (℃)	吸水率 (%)	複屈析 (nm)	表面硬度	耐溶剤性	アイゾット衝撃値 (Kgf cm／cm)	透明度 (%)
実施例 9	130	0.22	6	50	○	1.02	92
〃 10	132	0.22	6	50	○	1.01	92
〃 11	125	0.21	6	47	○	0.98	92
比較例 8	120	0.20	12	48	○	0.88	91
〃 9	140	0.27	18	53	○	1.12	91
実施例 1	115	0.20	3	41	○	0.99	93
比較例 3	86	0.30	10	43	×	0.97	93
〃 4	135	0.20	50	12	×	1.50	90
〃 5	100	0.22	15	26	○	0.30	92

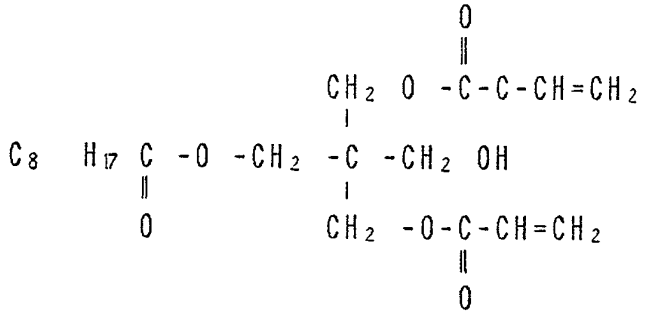
次に第４成分（Ｄ）を使用した系を示す。（Ｄ）化合物は成形体のモールドからの離型性を向上させる。

（Ｄ）化合物として以下のものを使用した。

メルカプト変性オイル

（信越化学製Ｘ－２２－９８０）　（Ｄ－１）

チオグリコール酸２－エチルヘキシル　（Ｄ－２）



（Ｄ－３）

ネオペンチルグリコールジアクリレート　（Ｄ－４）

実施例１２

ジアリリデン－２，２，６，６－テトラメチロールシクロヘキサノン２５部を１，１，１－トリメチロールプロパントリ（β－メルカプト）プロピオナート２５部と１，１，１－トリメチロールプロパントリアクリレート３０部の混合液に溶解させ、さらにベンゾフェノン０．４部を加えた。これとは別に２，２－ビス［４－（２－アクリロイルエチルオキシ）フエニル］プロパン６０部にメルカプト変性シリコーンオイル（Ｄ－１）１．０部を加え、５０℃にて１５分間撹拌した。その後、これを上述の組成物に加えて充分に混合撹拌した。この組成物より実施例１と同様の操作により成形体を得た。

実施例１３

ジアリリデンペンタエリスリトール３０部及びグリセリンテトラチオグリコラート３０部，エチレングリコールジアクリレート６０部，アゾビスイソブチロニトリル０．２０部を加え充分に撹拌して組成物を調整した。これとは別にトリ（２－アクリロイルエチルオキシ）イソシアヌラート８０部にチオグリコール酸２－エチルヘキシル（Ｄ－２）３．５部を加えた。４５℃で２０分間はげしく撹拌した。この組成物をガラス製モールドに流し込み、７０℃にて３０分あいだ保持した後、毎時１０℃の速さで９０℃まで昇温し、９０℃で３時間保持した。その後１２０℃にて２時間硬化した。

実施例１４

ジアリリデンペンタエリスリット２１．２部に１，１，１－トリメチロールプロパントリチオグリコレート２１部を加え、５０℃で３０分間撹拌し、均一な混合液を得た。これに（Ｄ－３）で示される化合物を１部加えた。N,N,N′,N′,N″,N″－ヘキサキス（２－アクリロイルエトキシメチル）メラミン２０部とトリメチロールプロパントリアクリレート４０部とアゾビスイソブチロニトリルとを混合し、先に述べた混合液とを加え均一になるまで撹拌した。この組成物より実施例２と同様の手法により透明な成形体を得た。

比較例１０～１２

実施例１２～１４に於いて（Ｄ）化合物を混合しないものを調整し、得られた成形体をそれぞれ比較例１０，１１，１２とする。

比較例１３

実施例１４において（Ｄ－３）のかわりに（Ｄ－４）を１部加えた組成物を調整し、実施例１４と同様な操作により無色透明な成形体を得た。

実施例１２～１４及び比較例１０～１３について離型性を示したのが第４表である。

離型性は６０℃の水中から２５℃の水中成形体をモールドごと投入した時の離型を示すものであり、○：良い，△：はがれにくい，×：非常にはがれにくい、で示した。

第　４　表

	実施例			比較例			
	１２	１３	１４	１０	１１	１２	１３
離型性	○	○	○	△	△	×	△

本発明の成形体を光ディスクとして使用する場合、記録媒体との接着性が問題となる。ここでは中間層の実施例を示す。

実施例１５

実施例１で得た成形体を真空蒸着装置に入れ、到達真空度２×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒで３時間排気した。なお温度は５０℃である。次に、酸素ガスを１０$^{-4}$Ｔｏｒｒ導入しながら酸化アルミニウム（Al_2O_3）を蒸着した蒸着速度は２００Å／minであり、膜厚は２０００Åであった。この上に、さらにアルミニウム層を５０００Åだけ真空蒸着により形成し、さらにエポキシ樹脂の保護層を形成した。

実施例１６

実施例３で得た成形体を用いて実施例１５と同様の操作によりディスクを得た。

実施例１７

実施例５で得た成形体を用いて実施例１５と同様の操作によりディスクを得た。

実施例１８

実施例９で得た成形体を用いて実施例１５と同様の操作によりディスクを得た。

実施例１９

実施例１で得た成形体をＤＣマグネトロンスパッタリング装置内に入れ、到達真空度５×１０$^{-6}$ Ｔｏｒｒで３時間排気した。アルゴンガスを１．５×１０$^{-3}$ Ｔｏｒｒ導入し、ターゲットと成形体との距離を１５㎝として酸化アルミニウム膜を形成させた。成膜速度は２００Å／minで、膜厚は１９００Åであった。次にこの上に酸化ジルコニウムを形成した。成膜速度は３００Å／min，膜厚は２１００Åであった。さらにこの上にアルミニウム層を５０００Å形成し、エポキシ樹脂でコートした。

比較例１４

実施例１５において酸化アルミニウム層を形成せずにアルミニウム層を形成したもの。

比較例１５～１７

実施例１５においてAl_2O_3層のかわりにZrO_2，TiO_2，SiO_2層を形成したものをそれぞれ比較例１５，１６，１７とする。

比較例１８

実施例１９において

酸化アルミニウム層と酸化ジルコニウム層を逆の順序で付けたもの。

実施例１５～１９及び比較例１４～１８で得られた板について密着性テストを実施した。

その方法は

エポキシ樹脂保護膜の面にナイフで１㎜角のマス目を１００個切り、その上にセロハン粘着テープ（ニチバン㈱製）を強く貼り付け、９０度方向に急激に剥離した。その時の剥離されなかったマス目の個数を示す。

膜構成を第４図に示す。

第５表にその結果を示す。

第 5 表

	実施例					比較例				
	15	16	17	18	19	14	15	16	17	18
密着性	90	100	96	92	100	20	52	41	48	62

本発明の組成物は、ガラスのモールド中に注入し、紫外光，熱により硬化することが可能であるが第１図の金型，第３図の装置を用いて成形することが可能である。

以下に実施する手法によれば、連続的にディスク基板を生産することが可能である。

実施例２０

実施例１で使用した組成物を調整し、第３図に示す装置を用いてディスク基板の成形を行った。

第１図の金型を閉じてキャビティ４の中を10^{-1} Ｔｏｒｒに排気した。キャビティ４の幅は、１．３㎜であった。次に排気されたキャビティ内に実施例１で使用した組成物を計量ポンプを用いて５Kg／㎠で所定量注入した。ついでキセノンランプを用いて紫外線を金型１の石英ガラス板５ａ，５ｂからなる窓部５を介して組成物に照射した。照射時間は１００秒であった。またキセノンランプの光は反射板を用いて集光した。紫外線照射中、金型１には３０℃に保たれた冷却水を通して冷却を行った。この後、金型１を用いて外径１２０㎜，厚さ１．２㎜のディスクを取り出した。なお、この操作は連続して行なうことが可能であった。

実施例２１

実施例９で使用した組成物を用いて実施例２０と同じ操作によりディスクを得た。

実施例２２

実施例２０に於いて紫外線照射中、型の下に設置された加圧装置により６Kg／㎠の圧力で加圧した他は実施例２０と同様の操作を行なった。

実施例２３

実施例１３で調整した組成物を用い、実施例２２と同様の操作によりディスクを得た。

実施例１９，２０

実施例１及び２の成形法をそれぞれ比較例１９，２０とした。

実施例２０～２３及び比較例１９，２０について成形サイクル，連続成形性を比較し第６表に示す。

成形サイクルとは一枚のディスクを作るのに必要な時間である。

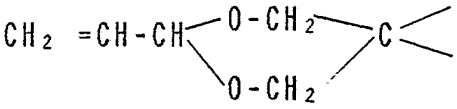
第 6 表

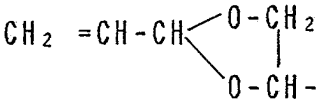
	複屈折nm	成形サイクル（秒）	連続成形性	備　考
実施例２０	3～ 5	120	有	
〃 21	6	〃	〃	
〃 22	6	〃	〃	
〃 23	4	〃	〃	
比較例19	3	〃	無	光硬化 実施例1
〃 20	5	7.5時間	〃	熱硬化 実施例2

請　求　の　範　囲

1．1分子あたり少なくとも2個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、
1分子あたり少なくとも2個のメルカプト基を有する化合物とからなることを特徴とする硬化性組成物。

2．前記不飽和シクロアセタール基を有する化合物のシクロアセタール基は

不飽和ジオキサン型　,

不飽和ジオキソラン型　

であらわされ、前記メルカプト基を有する化合物は脂肪族ポリメルカプタン，芳香族ポリメルカプタンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載による硬化性組成物。

3．1分子あたり少なくとも2個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、1分子あたり少なくとも2個のメルカプト基を有する化合物とからなる硬化性組成物にさらに1分子中に少なくとも1個のメルカプト基を有する化合物、及び／または1分子中に少なくとも1個のメルカプト基を有するカルボン酸と炭素数4以上の直鎖もしくは分岐アルコールとの反応生成物のカルボン酸エステルを添加してなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載による硬化性組成物。

4．1分子あたり少なくとも2個の不飽和アセタール基を有す

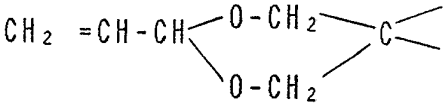
る化合物と、１分子あたり少なくとも２個のメルカプト基を有する化合物とからなる硬化性組成物にさらに１分子あたり少なくとも２個のアクリロイル基及び／またはメタクリロイル基を有しかつ炭素数が８～１７以上のアルキル基を有する化合物及びそのハロゲン原子置換体を添加してなることを特徴とする特許請求の範囲第１項記載による硬化性組成物。

５．１分子あたり少なくとも２個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、

１分子あたり少なくとも２個のメルカプト基を有する化合物と、１分子あたり少なくとも２個の反応性不飽和結合を有する化合物とからなることを特徴とする硬化性組成物。

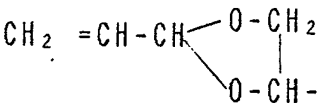
６．不飽和シクロアセタール基を有する化合物のシクロアセタール基は

不飽和ジオキサン型



,

不飽和ジオキソラン型



であらわされることを特徴とする特許請求の範囲第５項記載による硬化性組成物。

７．メルカプト基を有する化合物は脂肪族ポリメルカプタン，芳香族ポリメルカプタンであることを特徴とする特許請求の範囲第５項記載による硬化性組成物。

８．反応性不飽和結合を有する化合物は１分子あたり少なくとも２個のアクリロイル基及びまたはメタクリロイル基を有する

ビスフエノール類であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載による硬化性組成物。

9．反応性不飽和結合を有する化合物は1分子あたり少なくとも2個のアクリロイル基及び／またはメタクリロイル基を有するトリアジン環を有する化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載による硬化性組成物。

10．反応性不飽和結合を有する化合物は1分子あたり少なくとも2個のアクリロイル基及びまたはメタクリロイル基を有するイソシアヌル酸誘導体であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載による硬化性組成物。

11．反応性不飽和結合を有する化合物は1分子あたり少なくともビニル基，アリル基，アクリロイル基，メタクアクリロイル基を有する化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載による硬化性組成物。

12．1分子あたり少なくとも2個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、

1分子あたり少なくとも2個のメルカプト基を有する化合物と、

1分子あたり少なくとも2個の反応性不飽和結合を有する化合物とからなる硬化性組成物にさらに1分子中に少なくとも1個のメルカプト基を有する化合物及び／または1分子中に少なくとも1個のメルカプト基を有するカルボン酸と炭素数4以上の直鎖もしくは分岐アルコールとの反応生成物のカルボン酸エステルを添加することを特徴とする特許請求の範囲第5項記載

による硬化性組成物。

１３．１分子あたり少なくとも２個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、

１分子あたり少なくとも２個のメルカプト基を有する化合物と、

１分子あたり少なくとも２個の反応性不飽和結合を有する化合物を有する化合物とから硬化性組成物にさらに１分子あたり少なくとも２個のアクリロイル基及び／またはメタクリロイル基を有しかつ炭素数が８～１７のアルキル基を有する化合物及びそのハロゲン原子置換体を添加することを特徴とする特許請求の範囲第５項記載による硬化性組成物。

１４．１分子あたり少なくとも２個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、

１分子あたり少なくとも２個のメルカプト基を有する化合物とからなる組成物を硬化させて得られる成形体の表面に酸化アルミニウムからなる層を形成してなることを特徴とする透明性基材。

１５．１分子あたり少なくとも２個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、

１分子あたり少なくとも２個のメルカプト基を有する化合物とからなる組成物に、さらに１分子あたり少なくとも２個のアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を有する化合物を添加してなる組成物を硬化させて得られる成形体の表面に酸化アルミニウムからなる層を形成することを特徴とする透明性

基材。

１６．１分子あたり少なくとも２個のアクリロイル基及び／またはメタクリロイル基を有する化合物がビスフエノール類，トリアジン環を有する化合物，イソシアヌル酸誘導体からなる群より選ばれた１つであることを特徴とする特許請求の範囲第１５項記載による透明性基材。

１７．高エネルギー線を透過する材質からなる金型のなかに硬化性組成物を射出し、ついで前記金型を通して前記組成物に高エネルギー線を照射して前記組成物を硬化せしめることを特徴とする反応射出成形法。

１８．高エネルギー線は紫外線であることを特徴とする特許請求の範囲第１７項記載による反応射出成形法。

１９．金型は高エネルギー線が透過し得る材質製の窓部が外部とキャビティとの間に設けられてなり、前記金型のキャビティ内を排気し、前記キャビティ内に硬化性組成物を射出注入し、ついで注入された組成物に前記金型の外部より前記窓部を通して高エネルギー線を照射して前記組成物を硬化することを特徴とする特許請求の範囲第１７項記載による反応射出成形法。

２０．硬化性樹脂は１分子あたり少なくとも２個の不飽和シクロアセタール基を有する化合物と、

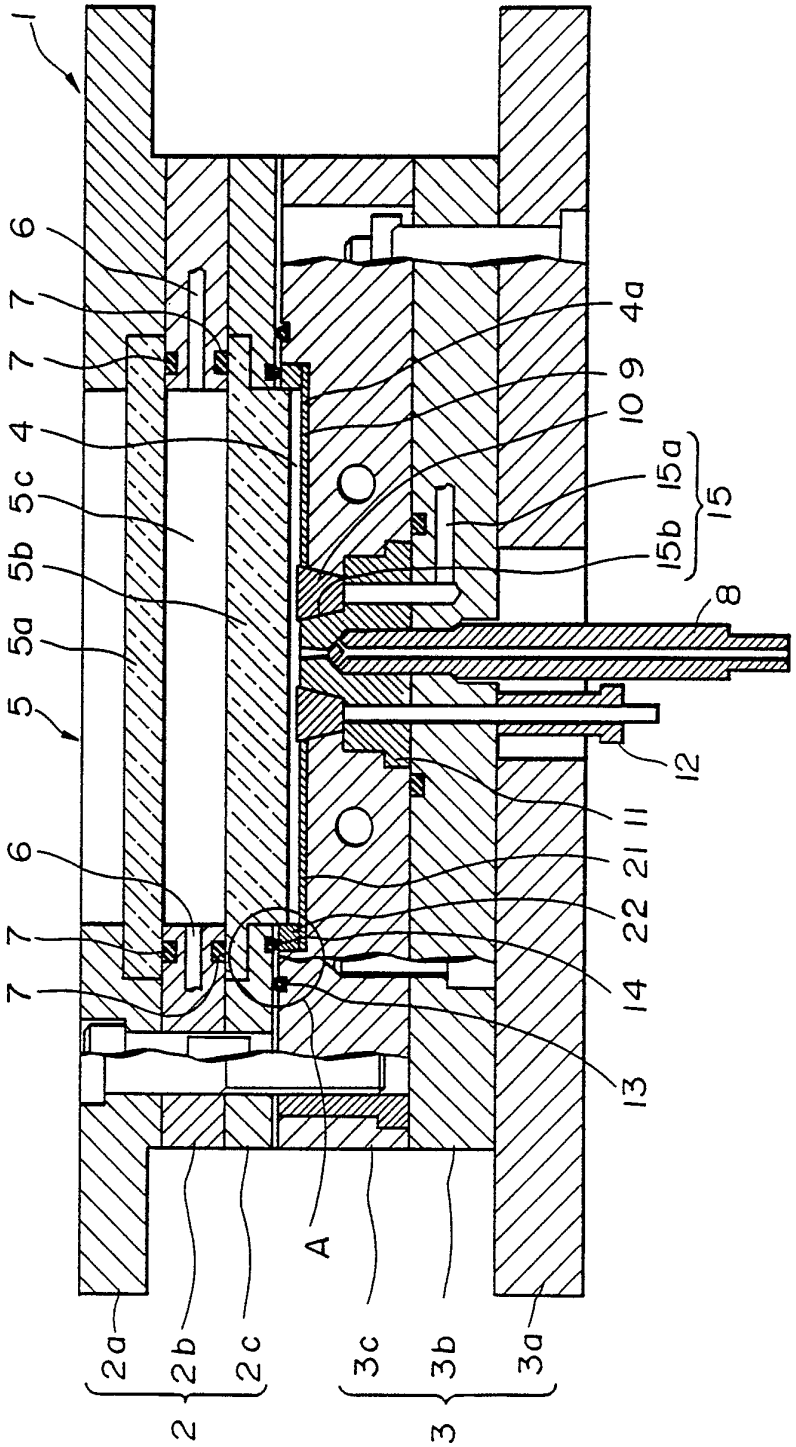
１分子あたり少なくとも２個のメルカプト基を有する化合物と、

１分子あたり少なくとも２個の反応性不飽和結合を有する化合物からなる硬化性組成物であることを特徴とする特許請求の

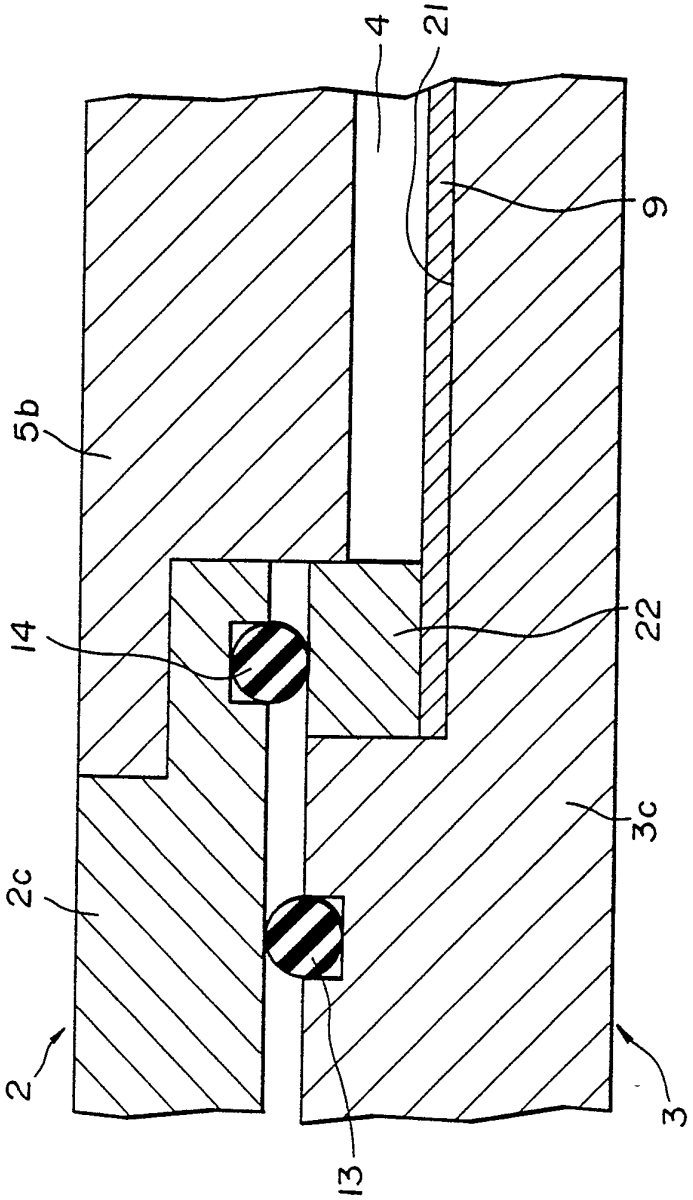
範囲第１７項及び第１９項のいずれか１つによる反応射出成形法。

２１．前記高エネルギー線照射中に前記キャビティを縮小するために前記金型の一部分の金型を運動させることを特徴とする特許請求の範囲第１９項記載による反応射出成形法。

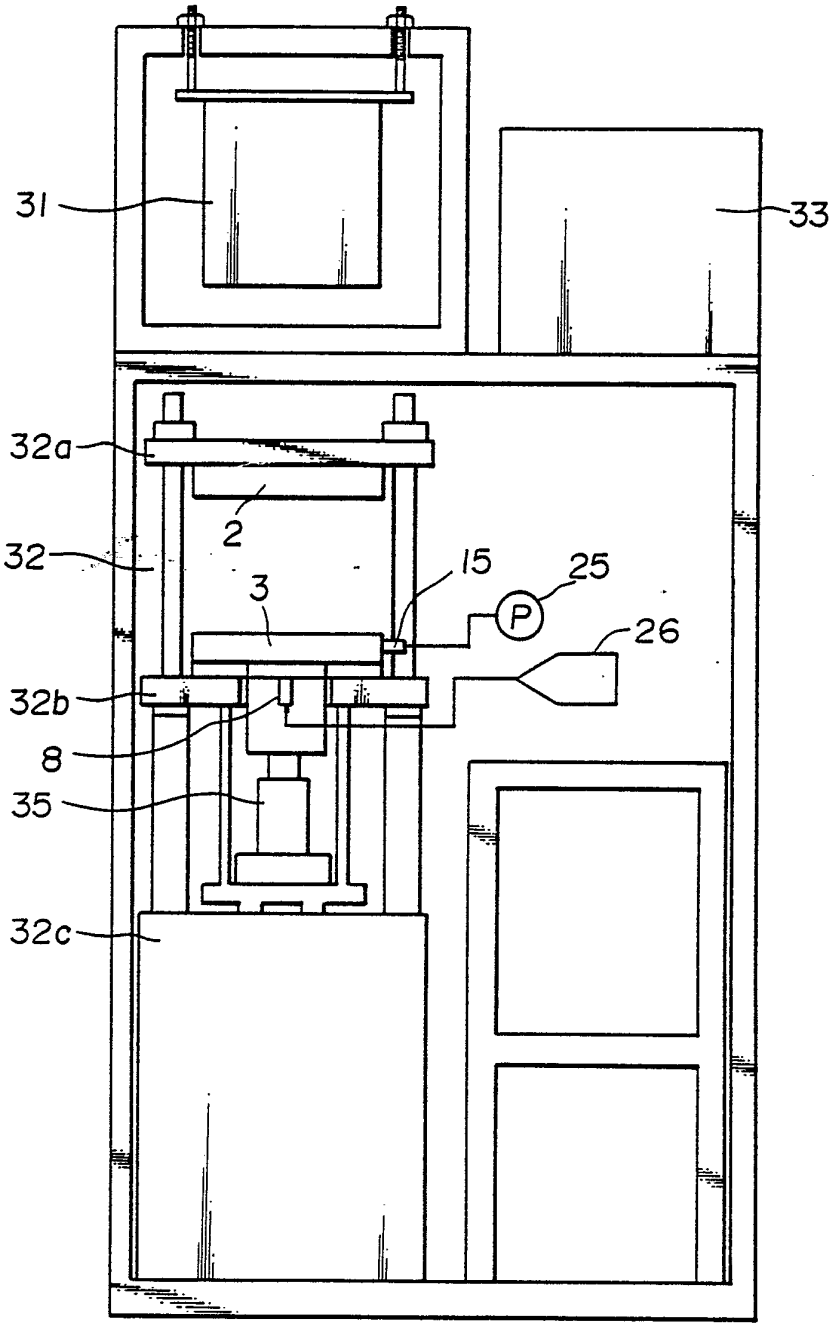
第 1 図


1
6
7
7
7
4
5c
5b
5a
5
6
7
7
4a
9
10
15a
15b
15
8
12
11
21
22
14
13
A
2a
2b
2c
2
3c
3b
3a
3

第2図

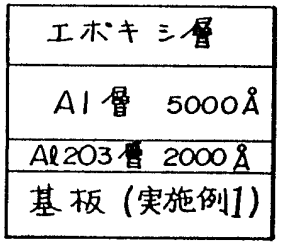


第3図

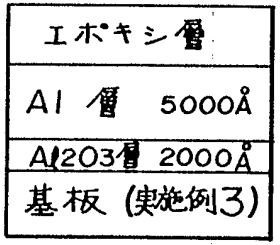


第4図

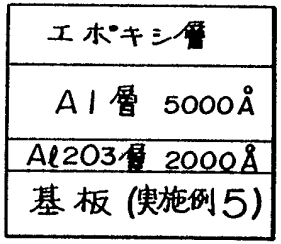
実施例 15



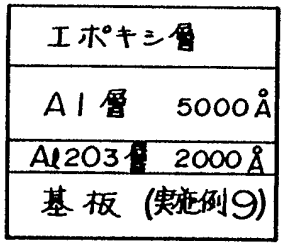
実施例 16



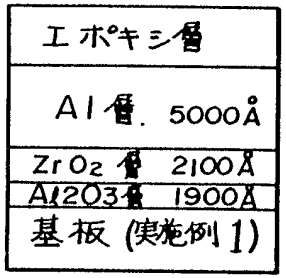
実施例 17



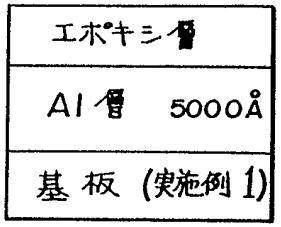
実施例 18



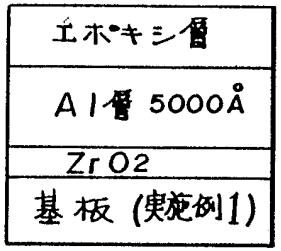
実施例 19



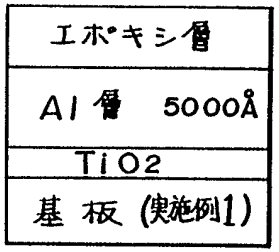
比較例 14



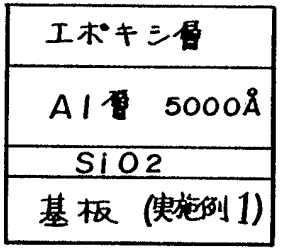
比較例 15



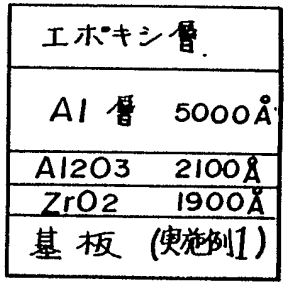
比較例 16



比較例 17



比較例 18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP86/00225

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] C08G75/02, G11B11/00, B29C45/00, B32B27/28

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [4]

Classification System	Classification Symbols
IPC	C08G75/02, G11B11/00, B29C45/00, B32B27/28

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [5]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [14]

Category*	Citation of Document, [16] with indication, where appropriate, of the relevant passages [17]	Relevant to Claim No. [18]
X	JP, A, 53-14800 (Showa High Polymer Co., Ltd.) 9 February 1978 (09. 02. 78) & DE, A, 2734076 & FR, A1, 2359869 & US, A, 4119617	1 - 13
X	JP, A, 53-42297 (Thiokol Corp.) 17 April 1978 (17. 04. 78) & DE, A1, 2739164 & FR, A1, 2363598 & GB, A, 1547006 & US, A, 4157421	1 - 13
X	JP, A, 57-209929 (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.) 23 December 1982 (23. 12. 82) (Family: none)	1 - 13
X	JP, A, 60-195127 (Showa High Polymer Co., Ltd.) 3 October 1985 (03. 10. 85) (Family: none)	4 - 13
X	JP, A, 59-193924 (Showa Denko Kabushiki Kaisha and one other) 2 November 1984 (02. 11. 84) (Family: none)	1 - 21

* Special categories of cited documents: [16]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document 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

"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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search [2]	Date of Mailing of this International Search Report [2]
July 9, 1986 (09. 07. 86)	July 21, 1986 (21. 07. 86)
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 86/ 00225

Ⅰ. 発明の属する分野の分類

国際特許分類(IPC) Int. Cl⁴
C08G75/02, G11B11/00
B29C45/00, B32B27/28

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
IPC	C08G75/02, G11B11/00 B29C45/00, B32B27/28

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
X	JP, A, 53-14800(昭和高分子株式会社) 9. 2月. 1978(09. 02. 78) &DE, A, 2734076 &FR, A1, 2359869 &US, A, 4119617	1-13
X	JP, A, 53-42297(チオコール・コーポレーション) 17. 4月. 1978(17. 04. 78) &DE, A1, 2739164 &FR, A1, 2363598 &GB, A, 1547006 &US, A, 4157421	1-13
X	JP, A, 57-209929(日東電気工業株式会社) 23. 12月. 1982(23. 12. 82) (ファミリーなし)	1-13
X	JP, A, 60-195127(昭和高分子株式会社) 3. 10月. 1985(03. 10. 85)(ファミリーなし)	4-13

*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	国際調査報告の発送日
09. 07. 86	21.07.86
国際調査機関	権限のある職員
日本国特許庁(ISA/JP)	4J 2102 特許庁審査官 鈴木紀子