

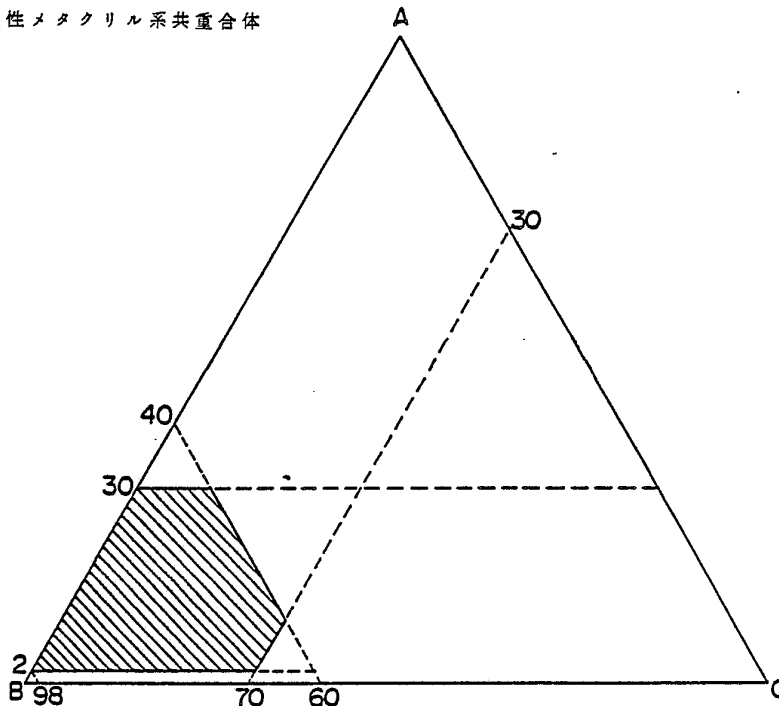


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ C08F 220/14, 220/18, 220/102 G11B 7/24	A1	(11) 国際公開番号 WO 89/06248 (43) 国際公開日 1989年7月13日 (13.07.89)
(21) 国際出願番号 PCT/JP88/00009 (22) 国際出願日 1988年1月7日 (07. 01. 88) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小関知功 (KOSEKI, Tomonori) (JP/JP) 〒248 神奈川県鎌倉市稲村ガ崎5丁目13-4番地 Kanagawa, (JP) 今泉公夫 (IMAIZUMI, Kimio) (JP/JP) 〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中181番地 旭化成新城寮 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 〒100 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社 特許部 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE, GB, US. 添付公開書類 国際調査報告書		

(54) Title: LOWLY HYGROSCOPIC METHACRYLATE POLYMER

(54) 発明の名称 低吸湿性メタクリル系共重合体



(57) Abstract

A novel, lowly hygroscopic methacrylate copolymer composed of methyl methacrylate units, tertbutylcyclohexyl methacrylate units and, if necessary, particular ethylenically unsaturated compound units copolymerizable with these comonomer units in particular weight ratios. The copolymer is colorless and transparent, has good moldability, low double refraction properties, and good stability, and shows low hygroscopicity and excellent heat resistance, thus being suitable as material for moldings such as optical element bases and light-transmitting extruded plates and capable of being advantageously used particularly as optical disc bases and the like.

(57) 要約

本発明のメタクリル系共重合体は、メタクリル酸メチル単位に加えて、メタクリル酸tert-ブチルシクロヘキシル単位ならびに所望によりこれら単量体単位と共重合可能な特定のエチレン性不飽和化合物単位とを特定量比で含有してなる新規な低吸湿性共重合体である。本発明の共重合体は、無色性、透明性、成形性、低複屈折性、熱安定性を有し、さらに低吸湿性、耐熱性に優れ、それ故、光学素子基体及び光透過性押出板などの成形品の素材に適し、特に光ディスク基盤などの用途に有利に用いることができる。

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

明細書

低吸湿性メタクリル系共重合体

5 技術分野

本発明は新規な低吸湿性メタクリル系共重合体に関する。
更に詳しくは、本発明は、メタクリル酸tert-ブチルシクロ
ヘキシル単位及びメタクリル酸メチル単位、ならびに所望に
よりこれら単量体単位と共重合可能な特定のエチレン性不飽
10 和化合物単位とを特定量比で含有してなり、無色性、透明性、
成形性、低複屈折性、熱安定性を有し、さらに低吸湿性、耐
熱性に優れ、それ故、光学素子基体及び光透過性押出板など
の成形品の素材に適した低吸湿性メタクリル系共重合体に関
するものである。本発明は又、この低吸湿性メタクリル系共
15 重合体より作られる成形品に関する。

本発明でいう光学素子基体とは光学素子のボディー基体を
意味する。又、ここでいう光学素子とは、光線の透過、屈折、
反射等光学特性を利用する器具の総称である。光学素子の具
体例としては、例えば、光学式情報記録用ディスク（以下光
20 ディスクという）、光学式情報記録用カード、光学式情報記
録用シート、光学式情報記録用フィルム、レンズ、ミラー、
プリズムを挙げることができる。光透過性押出板は、例えば
看板、ディスプレイ、間仕切り、採光窓、テレビ前面板、液

晶表示装置前面板などを包含する。

背景技術

従来、メタクリル酸メチル樹脂は、透明性に優れ、かつ複
5 屈折が小さいなど、光学的に優れた樹脂であることから、例
えば光ディスク基盤などの光学素子基体、或いは透光板など、
光が透過することによって機能を発揮する製品の素材として
幅広く用いられている。

しかしながら、このメタクリル酸メチル樹脂は吸湿性が大
10 きく、吸湿によって寸法変化、そり、変形などが生じ、また、
耐熱性もあまり良好でないので、高温環境下においては、機
械的性質の低下、そり、変形などが生じるという欠点を有し
ており、その用途に制限を受けているのが実状である。

現在、光ディスクとしては、読出専用型ディスク、追記型
15 ディスク、書き換え型ディスクなどの各種型式のディスクが
実用に供されている。これらのディスクの基盤材料としては、
透明性、成形性、低複屈折性、熱安定性、低吸湿性、耐熱性
などの諸特性が要求されているが、これらのすべての特性を
満足する樹脂はまだ見出されておらず、このため従来の樹脂
20 を基盤材料とする光ディスクは多くの制約を受けているのが
実情である。例えば、読出専用型ディスクの1種であるビデ
オディスクにおいては、従来メタクリル酸メチル樹脂がその
基盤材料として使用されている。しかしながら、メタクリル

酸メチル樹脂は吸湿性が大きくて、この樹脂を用いて基盤を成形し、片面に金属を蒸着し、保護膜をコートしたものは吸湿により、そり、変形を生じるため、2枚を貼り合わせることに
5 によって、そり、変形を防止し、実用に供せられているのが実情である。

読出専用型ディスクの1種であるコンパクトディスク（デジタルオーディオディスク）においては、従来ポリカーボネート樹脂がその基盤材料として使用されている。このコンパクトディスクにおいては、ディスク基盤2枚を貼り合わせる
10 ことが行なわれないために、吸湿により、そり、変形を生じ、且つ耐熱性が低くて夏の車内放置のような高温環境下で変形のおそれ大きいメタクリル酸メチル樹脂はディスク基盤材料としては使用されない。一方、ポリカーボネート樹脂は、成形性が悪く複屈折も大きい
15 が、コンパクトディスクは、光ディスクとしては比較的大きさが小さく且つ高度な精度を要しないため実用に供せられている。

そこで、メタクリル酸メチル樹脂の特徴である、優れた透明性、成形性、低複屈折性、熱安定性を有し、さらに低吸湿性、耐熱性に優れた樹脂を基盤材料として用いた光ディスク
20 が得られれば、読出専用型ディスク、追記型ディスク、書き換え型ディスクなどのいずれの型式のディスクとしても有利に使用することができる。

メタクリル酸メチル樹脂の吸湿性を改善するために、メタ

クリル酸メチルをスチレンと共重合する技術が知られている

(日本国特開昭 57-33446 号公報、同 57-1621

35 号公報、同 57-108012 号公報)。しかしながら、

スチレンを共重合しても吸湿性の改善効果はあまり大きくな

5 く、またその改善効果を大きく発揮させるために、スチレン

単位の含有量を増加すると、複屈折が大きくなってメタクリ

ル酸メチル樹脂本来の優れた特徴が失われ、光学素子基体

(例えば光ディスク基盤)に使用できなくなるという問題が

生じ、さらに、スチレンを共重合しても耐熱性は改善されな

10 いので、メタクリル酸メチル樹脂の耐熱性より高い耐熱性を

必要とする用途には使用することができない。

一方、複屈折をあまり大きくしないでメタクリル酸メチル

樹脂の吸湿性を改善するために、メタクリル酸メチルとメタ

クリル酸シクロヘキシルを共重合する技術が知られている

15 (日本国特開昭 57-186241 号公報、同 58-127

754 号公報、同 58-154751 号、同 59-1518

号公報、同 60-104110 号公報)。しかしながら、メ

タクリル酸シクロヘキシルを共重合しても吸湿性の改善効果

はあまり小さくなく、また、その改善効果を大きく発揮させ

20 るために、メタクリル酸シクロヘキシル単位の含有量を増加

すると、耐熱性が著しく低下し、かつ極めてもろくなるため

に、例えば取扱い時の熱によって光ディスクにそりや変形が

生じて、精度の高い情報の記録や読み取りが困難になったり、

取扱い時に光ディスクが破損したりして、光ディスクとしての用途が著しく制限されるのを免れないという好ましくない事態を招来する。

また、複屈折を大きくしないで、メタクリル酸メチル樹脂
5 の吸湿性を改善するためにメタクリル酸シクロヘキシルの他に、アクリル酸4-イソプロピルシクロヘキシル及びフマル酸ジシクロヘキシルを共重合させた例（日本国特開昭57-186241号）や、メタクリル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシル及びメタクリル酸イソボルニルを共重合させた例（日本国特開昭60-104110号公報）が開示されている。しかしながら、これらの例においては、メタクリル酸メチル樹脂の吸湿性を改善するが、得られた樹脂は耐熱変
10 形性が低く、又機械的強度や熱安定性が不良であるという問題がある。

15 さらに、メタクリル酸メチル樹脂の吸湿性と耐熱性を共に改善するために、メタクリル酸メチルをメタクリル酸イソボルニルと共重合する技術が知られている（日本国特開昭59-227909号公報、特開昭60-115605号公報）。しかしながら、メタクリル酸イソボルニルを共重合しても、
20 吸湿性の改善効果はあまり小さくなく、また吸湿性改善効果を大きく発揮させるためにメタクリル酸イソボルニル単位の含有量を増加すると、著しくもろくなるために、例えば取扱い時に光ディスクを破損したりして、光ディスク基盤材料と

しての用途の制限を免れないという問題がある。メタクリル酸イソボルニルを、前記公報に記載されているところのラジカル重合の通常の重合条件下に共重合しても、得られた樹脂中に未反応単量体がかなり残存し、このものを樹脂から除去することは著しく困難である。樹脂中に未反応単量体が残存すると、樹脂の耐熱性が著しく低下するのみならず、熱安定性も著しく低下する。したがって、大量の残存単量体を含有する樹脂から成形品を得ようとしても、成形時に着色したり、発泡したりして成形できなかったり、あるいは成形できても、得られた成形品は着色していたり、耐熱性が予期したほど優れていなかったりして、用途の制限を免れない。しかも、メタクリル酸イソボルニルを共重合して得られた樹脂はもともと熱安定性が低く、例えば、得られた樹脂を溶媒に溶かして再沈殿させる精製法により残存単量体を減少させた樹脂でも、光ディスク基盤に成形する射出成形において高いピット再現性を得るために用いられる280℃のような高温熔融成形を行なう場合、著しい着色と分解発泡が同時に起こり、良好な成形品を得ることが困難である。

また、メタクリル酸メチル樹脂の吸湿性と耐熱性を同時に改善するために、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸3,5-ジメチルアダマンチル、メタクリル酸フエンチルを共重合させた例が開示されている（日本国特開昭59-227909号公報）。しかしながら、この例においては、メタ

クリル酸メチル樹脂の吸湿性を改善するが、得られた樹脂の機械的強度が低い上に、熱安定性が不良であって、280℃のような高温で熔融成形する場合に、著しい着色や分解発泡を起こす問題がある。

5

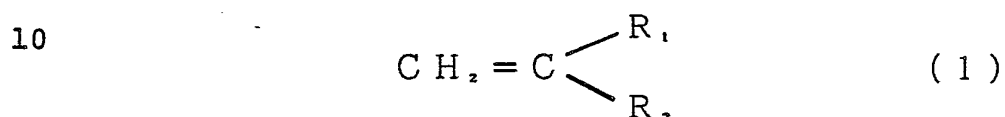
発明の開示

本発明の目的は、無色性、透明性、成形性、熱安定性を有し、耐熱性に優れ、さらに十分の機械的強度を維持しながら優れた低吸湿性を示し、それ故、光学素子基体及び光透過性
10 押出板などの成形品の素材に適した低吸湿性メタクリル系共重合体を提供することにある。

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究の結果、メタクリル酸メチルとすくなくともメタクリル酸tert-ブチルシクロヘキシルとを共重合して得られる樹脂が、メタクリル酸メチル樹脂本来の優れた透明性、成形性及び低複屈折性
15 を有し、且つ機械的強度を維持しながら、吸水率（平衡吸水率）がメタクリル酸メチル樹脂が2%程度にも達するのに比較して約1%に迄おさえられるということを意外にも知見した。従来から光ディスク基盤材料の開発においては、吸湿反
20 り性を低くおさえることが重要であるが、吸湿反り性を改良しようとするれば、成形加工性や複屈折性、それに機械的強度を犠牲にせざるを得ず、技術的ジレンマに悩まされてきたのが実情である。従って、このような技術的ジレンマを解決し、

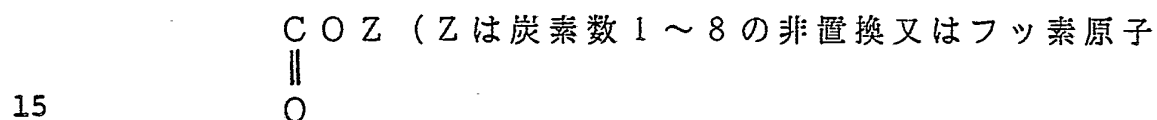
しかも吸水性がメタクリル酸メチル樹脂のそれに対して50%程度も低くおさえることを可能にする本発明は画期的なことであり、光ディスク盤などの光学素子基体のみならず、従来反り変形が大きな問題であった光透過性押出板などの他の諸製品の材料としてその有用性が期待されるものである。本

即ち、本発明によれば、(A)メタクリル酸tert-ブチルシクロヘキシル単位2~30モル%、(B)メタクリル酸メチル単位60~98モル%、(C)式(1)



[式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、

R_2 はフェニル基、メチル置換フェニル基又は



で置換されたアルキル基を表す)]

で表わされるエチレン性不飽和化合物単位0~30モル%からなり、(A)+(B)+(C)=100モル%である共重合体であって、かつ共重合体の重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ の範囲にあることを特徴とする低吸湿性メタクリル系共重合体が提供される。

本発明のメタクリル系共重合体において、(A)成分であるメタクリル酸tert-ブチルシクロヘキシル単位の含有量は

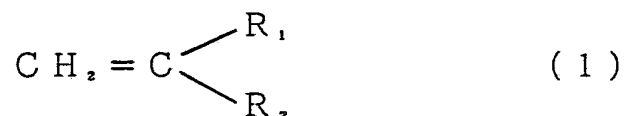
(A)、(B)及び(C)成分の合計モル量に対して2～30mol%であり、メタクリル酸tert-ブチルシクロヘキシル単位の量が上記範囲より少ないと、本発明の特徴である低吸湿性及び高耐熱性が十分に発揮されない。上記範囲を超えた場合には吸湿性や耐熱性は改善するが、機械的強度が低下するので好ましくない。tert-ブチルシクロヘキシル単位の好ましい含有量は5～20mol%である。

メタクリル酸tert-ブチルシクロヘキシルにはオルト、メタ、パラの異性体があり、更にその各々について、シス体及びトランス体が存在する。本発明においてはそのいずれも使用することができ、またいかなる割合の混合体をも使用することができる。本発明の共重合体中におけるこれらの含有量は、ガスクロマトグラフィー分析によって定量することが可能である。

(B)成分としてのメタクリル酸メチル単位の含有量は、(A)、(B)及び(C)成分の合計モル量に対して60～98mol%である。この範囲より少ないと、メタクリル酸メチル本来の優れた特性である透明性、成形性及び低複屈折性が悪くなり、又、この範囲を超えると本発明が意図する低吸湿性や耐熱性が不十分となり好ましくない。(B)成分の好ましい含有量は70～94mol%である。

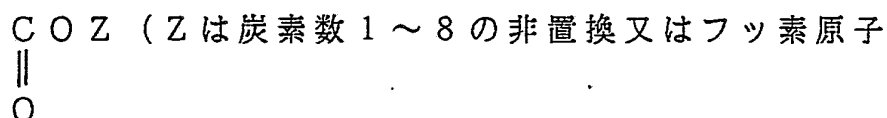
本発明に係る共重合体において、所望により、(A)成分及び(B)成分と共重合可能なエチレン性不飽和化合物単位

を (C) 成分として含有することができる。そのようなエチレン性化合物単量体は、式 (1)



5 [式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、

R_2 はフェニル基、メチル置換フェニル基又は



で置換されたアルキル基を表す)]

- 10 で表わされるものである。このような単量体の例としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸 1, 1, 1-トリフルオロエチルなどのアクリル
- 15 酸フッ化アルキルエステル；あるいはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物を挙げることができる。(C) 成分としてのエチレン性不飽和化合物単位を含有させることにより、熱安定性や成形時の流動性、あるいは吸湿性を改善することができるが、過度の使用
- 20 によっては耐熱性の低下を招くので好ましくない。(C) 成分の含有量は、(A)、(B) 及び (C) 成分の合計モル量に対して 0 ~ 30 mol%、好ましくは 2 ~ 20 mol% である。

添付の図に、本発明によってカバーされる領域を 3 角図に

よって示す。図中、斜線の部分が領域である。

本発明の共重合体は、キャスト重合、塊状重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合などの一般に行なわれている重合方法によって製造することができる。

- 5 溶液重合を行なう場合には、メタクリル酸tert-ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸メチル、及び所望により式(1)のエチレン性不飽和化合物からなる単量体混合物をトルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素の溶媒に溶解して調製した溶液を用いることができる。懸濁重合や乳化重合により重
- 10 合させる場合には、媒体として水を用いて行なうことができる。塊状重合により重合させる場合には、通常の加熱により生ずる遊離ラジカルやあるいは放射線照射により重合を開始させることができる。単量体混合物の各成分の量比としては、目的とする共重合体の(A)、(B)、及び(C)成分の単量体単位
- 15 の量比と実質的に同一の量比を用いることができる。

- 本発明樹脂を重合する際に用いられる開始剤としては、一般にラジカル重合において用いられる任意の開始剤を使用することができる、例えばアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキ
- 20 サイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過酸化物が特に好ましく挙げられる。その使用量は、一般に単量体総量の0.01~10重量%の範囲である。本発明樹脂を重合する際に、必要に応じて用いられる

分子量調節剤としては、一般にラジカル重合において用いられる任意の分子量調節剤を使用することができ、例えばブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸 2-エチルヘキシルなどのメルカプタン化合物が特に好ましく挙げられる。

本発明の共重合体を重合する際の温度については、特に制限はないが、通常 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ばれる。最適重合温度は重合方式、重合装置、重合開始剤、分子量調節剤、得られる共重合体樹脂の特性などを考慮して決定される。重合は約 $120 \sim 150$ 分行なった後、更に約 1 時間キュアさせ、本発明の共重合体を得ることができる。

本発明による共重合体の重量平均分子量は $10^4 \sim 10^7$ の範囲である。キャスト法のように直接重合によって光透過性板のような成形品を得る場合には $10^5 \sim 10^7$ という比較的高い重量平均分子量を取ることができる。光ディスク基盤のような射出成形品を対象とする場合には、通常 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の範囲であり、好ましくは $5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ 、更に好ましくは $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ である。この場合、重量平均分子量が 10^4 未満では機械的強度が低下し、 2×10^5 を超えると成形時の型転写精度が低下する。また光透過性押出板のような押出成形品を対象とする場合には、重量平均分子量は $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ の範囲であり、更に

好ましい範囲は $1.5 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5$ である。この
場合、重量平均分子量が 1×10^5 未満では十分な機械的強
度や寸法安定性が得られず、 3×10^5 を超えると通常の押
出成形条件では押出せず、高温にて押出しをしようとすると
5 熱分解や着色が起きる。

なおここにいう重量平均分子量は、標準ポリスチレンを標
準試料としてGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ
ィー）によって測定したものである。

本発明の共重合体を構成するメタクリル酸tert-ブチルシ
10 クロヘキシル、メタクリル酸メチルあるいはこれらと共重合
可能な式（1）で表わされるエチレン性不飽和化合物単位の
各々の含有率は ^{13}C -NMR法（核磁気共鳴法）により測定
することができる。すなわち、共重合体を重水素化溶媒
[CDCl_3 、 C_6D_6 、 CD_3NO_2 、 DMSO (dimethyl
15 sulfoxide)- d_6]に溶解させて室温、あるいは高温下で ^{13}C
-核のスペクトル分析を行なって定量することができる。

本発明による共重合体は単独で用いることができるが、そ
の特徴である優れた透明性、成形性、低複屈折性、熱安定性、
低吸湿性、高耐熱性などの性質を損わない範囲内で、ポリメ
20 タクリル酸メチル、アクロニトリル-スチレン共重合体、メ
タクリル酸メチル-スチレン共重合体などの他の樹脂とブレ
ンドして用いることもできる。

本発明による共重合体が多量の残存単量体を含有する場合

には、本発明共重合体の特徴の1つである高耐熱性の他、高熱安定性などが損なわれるので、残存単量体の少ないことが好ましく、残存単量体の含量は5重量%以下であり、好ましくは2重量%以下であり、更に好ましくは1重量%以下である。本発明の共重合体は、前記した通常の重合条件下で重合することによって、実用上十分に低い残存単量体にすることができ、さらに残存単量体含量が著しく低い共重合体を得るために、通常の残存単量体除去法を適用することが好ましい。残存単量体の除去法には、得られた共重合体を気流下に加熱する方法、減圧下に加熱する方法、ベント付押出機により減圧下にベント押出する方法などがある。

本発明の共重合体樹脂には、その優れた特徴をあまり大きく損なわない範囲内で、一般に知られた添加剤を加えることによって、樹脂の各種性質を改善することもできる。例えば、各種酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、金属封鎖剤、滑剤、離型剤、可塑剤、耐衝撃性改善剤、帯電防止剤、離燃化剤、防腐剤、染料、顔料などを添加することができる。

本発明のメタクリル系共重合体樹脂は、プラスチック技術の分野でよく知られた成形方法により本発明共重合体の諸特性を生かした各種の有用な成形品を得ることができる。

本発明の共重合体樹脂を押出成形に付すことにより光透過性押出板を得ることができる。すなわち押出機にて熔融された本発明の共重合体樹脂を適切に温度調節された引き取り口

ール上に引き取ることによって平板に加工される。押し出し及び引き取りの際の温度条件は押し出し板の特性或いは用途などによって選択されるが、一般に200～280℃の範囲にて押出成形を行なうことが適当である。押出成形によって得られる光透過性押出板は、例えば看板、ディスプレイ、間仕切り、採光窓、テレビ前面板、液晶表示装置前面板などであり、低吸湿性、高耐熱性、透明性、熱安定性及び機械的強度等などに優れているので高い性能を発揮する。

又、キャスト法によって高い重量平均分子量を有する強度の高い本発明共重合体樹脂よりなる光透過性板を得ることができ、各種用途に有利に用いることができる。

本発明の共重合体樹脂は、射出成形や圧縮成形により各種の光学素子基体を成形することができるが、生産性、寸法精度等から考えて射出成形によるのが好ましい。前述したように光学素子基体とは光学素子のボディー基体を意味する。光学素子の具体例としては、例えば、光学式情報記録用ディスク（以下光ディスクという）、光学式情報記録用カード、光学式情報記録用シート、光学式情報記録用フィルム、レンズ、ミラー、プリズムを挙げることができる。その他、自動車のテールランプやメーターカバー等も射出成形により有利に得ることができる。

光ディスクは、片面に微小な凹凸を付した盤状金型を用いて、本発明のメタクリル系共重合体樹脂を射出成形すること

によって基盤を得、次いでその基盤に、メモリー機能膜や、
反射膜や保護膜を設け、必要な場合はさらにそれら2枚を気
体、固体の中間層を設けたり、あるいは設けずに貼りあわ
せることによって得られる。また基盤を得る方法としては、
5 前記したように、メタクリル系樹脂を射出成形するほかに、
キャスト重合や押出成形によって平盤を得た後、さらにこの
平板を圧縮成形することによって得ることもでき、また、キ
ャスト重合によって直接得ることもできる。

光ディスクは、光によって情報を記録し、または光によっ
10 て記録された情報を読み取る光学式情報記録用ディスクであ
り、読出専用型ディスク、追記型ディスク、書き換え型ディ
スクなどの各種型式のディスクを包含する。またコンパクト
ディスクのように、1枚の基盤から成るディスクの他にビデ
オディスクのように2枚の基盤を貼りあわせたディスクも包
15 含する。さらに基板の表面に、信号である、あるいは信号と
なるべき微細な凹凸のある一般のディスクの他に、滑らかな
基板の表面に金属や色素などのメモリー層を被覆したディス
クも包含するほかに、また、メモリー層が磁性体である光磁
気ディスクも包含するものである。

20 前述したように、本発明のメタクリレート系共重合体を成
形して得られる光ディスク基盤は、メタクリル酸メチル樹脂
の特徴である優れた透明性、成形性、低複屈折性、熱安定性
を有する上に、メタクリル酸メチル樹脂の欠点である吸湿性

及び耐熱性が大幅に改善される。従来メタクリル酸メチル樹脂が使用されているビデオディスク基盤に本発明の共重合体樹脂からなる光ディスク基盤を使用した場合、樹脂の吸湿性が小さく、耐熱性が大きいため、高湿、高温などの、より苛
5 酷な状況下でも使用できるようになる。

また、従来ポリカーボネート樹脂が使用されているコンパクトディスク基盤に本発明の共重合体樹脂よりなる光ディスク基盤を使用した場合、樹脂の複屈折が小さく、成形性が良いため、より高精度なディスクが容易に得られる。

10 また、従来実用化が困難であった、コンパクトディスクより大きく、かつコンパクトディスクと同様な1枚の基盤から成る記録情報量の大きな光ディスクに、本発明の光ディスク基盤は好ましく用いられる。

さらに、ビデオディスクやコンパクトディスクより、高精度が要求されたり、情報量が大きかったり、苛酷な状況下で
15 使用されたりする追記型ディスクや、光磁気ディスクを含む書き換え型ディスクの基盤に必要な特性をすべて十分に満たす光ディスク基盤は従来得られていなかったが、本発明の共重合体樹脂よりなる光ディスク基盤はこの用途にも好ましく
20 用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に記述するために実施例により説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

5 実施例における各物性は次の方法により測定したものである。

(1) 残存単量体

 n-ブチルアルコールを内部標準物質として含有するアセトンに試料を溶解し、昇温ガスクロマトグラフィー法によ
10 って定量した。

(2) 共重合体中の成分組成

 核磁気共鳴吸収法 (NMR) 法によって共重合体各成分の特定部位の¹³C核のスペクトル分析を行ない、組成比を決定した。測定条件は試料共重合体をDMSO-d₆に溶解
15 させて温度70℃にて積算回数12,000回、定量モードでの分析を行なった。

(3) 重量平均分子量 ($\overline{M}_w$)

 重合によって得られたビーズ状重合体をジクロロメタンに溶解させて(50mg/30ml)試料溶液を調製し、Gel
20 Permeation Chromatography (GPC) 測定を行なった。測定結果から、標準ポリスチレンの分子量測定によって得られた検量線をポリメチルメタクリレートに換算したものをを用いて、重量平均分子量を算出した。

(4) 引張破断強さ

A S T M - D 6 3 8 に基づいて測定を行なった。試験片は 9 6 °C で 2 時間アニーリングを行なった後状態調節 (2 3 °C 、 相 対 湿 度 5 2 % で 4 8 時 間) を行なって測定した。

5 (5) 加熱撓み温度 (H D T)

A S T M - D 6 4 8 に基づいて測定を行なった。試験片は 9 6 °C で 2 時間アニーリングを行なった後状態調節 (2 3 °C 、 相 対 湿 度 5 2 % で 4 8 時 間) を行なって測定した。

(6) 平衡吸水率

10 A S T M - D 5 7 0 に基づいて 2 3 °C で測定した。

(7) 全光線透過率

A S T M - D 1 0 0 3 に基づいて 2 3 °C で測定した。

(8) 複屈折

15 片面に情報標識の入ったディスク盤について、中心から 5 0 mm の部分を偏光顕微鏡を用いて複屈折の測定を行なった。

(9) 吸湿反り性

(i) 光ディスク基盤

20 温度 5 0 °C 、 相 対 湿 度 9 0 % の状態で 1 0 時間光ディスク基盤の反り変形試験を行なった。反りの測定はディスク基盤の中心がディスク基盤の外周上にある少なくとも 2 点を通る平面から隔たる距離を時間ごとに測定して最大反り量を求めた。

(ii) 押出板

押出板を $2 \times 300 \times 300$ mm の大きさに切ったものを試験片として用い、その片面をサランフィルム[®]で覆い、温度 50°C 、相対湿度 90% の雰囲気下において 48 時間放置した。次いで、この試験片の反り変形（平板を水平面に置いた際の中心部と辺の midpoint との高さの差）を測定した。

実施例 1

内容量 10 l のガラス製セパラブルフラスコに水 5 l 、ポリアクリル酸カリウム 50 l 、リン酸水素ナトリウム 1.5 g を加え温度 $30 \sim 35^{\circ}\text{C}$ にてかき混ぜて水相を調製した。一方、別のガラス製容器にメタクリル酸 *p*-tert-ブチルシクロヘキシル〔シス体／トランス体 = $23/77$ (w/w)〕 88 g ($2\text{ mol}\%$)、メタクリル酸メチル 1879 g ($96\text{ mol}\%$) 及びメタクリル酸メチル 33 g ($2\text{ mol}\%$) を加え、さらにこれらの単量体の合計重量 2000 g (100 重量部) に対してアゾビスイソブチロニトリル 3 g (0.15 重量部)、*n*-オクチルメルカプタン 4 g (0.20 重量部) を加えて単量体相を調製した。

この単量体相を前記水相に加え、かき混ぜることによって懸濁させ、さらにセパラブルフラスコ内の空気を窒素に置換した後、かき混ぜながら 75°C の温度に 2 時間保つことによって重合を行なった。さらに重合反応を完結させるために 95°C に昇温したのちこの温度に 1 時間保った。次いで、重合

系を室温に冷却し内容物を濾過、水で洗浄、乾燥することによって無色のビーズ状重合体を得た。

得られたビーズ状重合体をスクリー径 30 mm ϕ のベント型 2 軸押出機を用いて、230℃、ベント真空度 730 mm Hg 以上でストランド状に押し出し、これをカッターで切断することによって顆粒状物（ペレット）を得た。

得られたペレットを 3 ozスクリー型射出成形機を用いて、230℃で射出成形することによって試験片を得た。以上得られたビーズ状重合体及び試験片の分析結果を第 1 表及び第 2 表に示す。

実施例 2 ～ 12

単量体の種類及び組成、分子量調節剤（n-オクチルメルカプタン）の量を第 1 表のように変更した以外は実施例 1 と同様に重合、成形及び評価を行なった。これらの結果を第 1 表及び第 2 表に示す。

実施例 13

メタクリル酸p-tert-ブチルシクロヘキシルの代りにメタクリル酸o-tert-ブチルシクロヘキシル〔シス体／パラ体 = 23／77（w／w）〕を用い、各単量体の組成を第 1 表のように変更した以外は実施例 1 と同様に重合、成形及び評価を行なった。これらの結果を第 1 表及び第 2 表に示す。

実施例 14

メタクリル酸p-tert-ブチルシクロヘキシルの代りにメ

タクリル酸 m -tert-ブチルシクロヘキシル〔シス体／パラ体＝23／77（w／w）〕を用い、各単量体の組成を第1表のように変更した以外は実施例1と同様に重合、成形及び評価を行なった。これらの結果を第1表及び第2表に示す。

5 実施例15（光ディスク基盤）

実施例1において得られたペレットを精密射出成形機（名機製作所M-200／800DM）を用いて片面に情報標識の入った300mm ϕ 、厚み1.2mmの基盤を得た。射出成形温度は290℃、射出圧力、射出スピードは高圧、高速で行なった。

この基盤を蒸着装置に固定し 10^{-5} mmHgの真空下にアルミウム蒸着を行ない、さらに保護膜としてUVコート（アクリル樹脂をコートして紫外線照射により架橋したもの）を被覆して片面蒸着基盤を作成した。この片面蒸着基盤について複屈折及び吸湿反り性を測定した。結果を第3表に示す。

15 実施例16～28（光ディスク基盤）

それぞれ実施例2～14において得られたペレットを用いて光ディスク盤を実施例15と同様の方法で作製して複屈折及び吸湿反り性の測定を行なった。結果を第3表に示す。

20 実施例29（押出板）

実施例1においてN-オクチルメルカプタンの添加量を0.16重量部に変更したこと以外は実施例1と同様にして重合を行ない、ビーズ状重合体を得て更に押出機にてペレッ

トを得た。次いで、このペレットを平板用ダイスを装着したスクリー径 30 mm ϕ のベント型 2 軸押出機を用いて、230 °C、ベント真空度 730 mm Hg 以上の条件下に押出し、さらに押し出された樹脂溶融物を 120 °C 以上に加熱した引き取りロール上に引き取ることによって無色透明で良好な外観の押出板が得られた。この押出板につき、吸湿反り性を測定した。結果を第 4 表に示す。

実施例 30 ~ 35 (押出板)

単量体組成、分子量調節剤 (n-オクチルメルカプタン) 添加量を第 4 表に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして重合を行ない、実施例 29 と同条件で押出板を作製し、吸湿反り性を測定した。結果を第 4 表に示す。

比較例 1

第 5 表に示すように、単量体としてメタクリル酸メチル 98 mol% 及びアクリル酸メチル 2 mol% を用いた以外は、実施例 1 と同様に重合、成形を行ない、諸特性の評価を行なった。結果を第 6 表に示す。

比較例 2 及び 3

単量体組成を第 5 表に示すように変更した以外は実施例 1 と同様に重合、成形を行ない、諸特性の評価を行なった。結果を第 6 表に示す。

比較例 4

第 5 表に示すように、メタクリル酸 p-tert-ブチルシク

ロヘキシルの代りにアクリル酸イソブチルを用いた以外は実施例 3 と同様に重合、成形を行ない、諸特性の評価を行なった。結果を第 6 表に示す。

比較例 5

- 5 第 5 表に示すように、メタクリル酸p-tert-ブチルシクロヘキシルの代りにメタクリル酸シクロヘキシルを用いた以外は実施例 3 と同様に重合、成形を行ない、諸特性の評価を行なった。結果を第 6 表に示す。

比較例 6 ～ 10

- 10 比較例 1 ～ 5 において各々得られた共重合体をペレット化して、実施例 15 と同様に光ディスク盤を成形し、諸特性の評価を行なった。結果を第 7 表に示す。

第 1 表

実施例 番号	仕込モノマー組成					残存単量体 濃度 (wt%) ビーズ/ ペレット	重量平均 分子量 ($\bar{M}_w$) ($\times 10^4$)	共重合体組成			4) エチレン性 不飽和化合 物単量体 (mol%)
	t-BCHMA (mol%)	MMA (mol%)	エチレン性 不飽和化合物 単量体		1) 開始剤 (重量部)			2) 分子 調節剤 (重量部)	t-BCHMA (mol%)	MMA (mol%)	
			種類	量 (mol%)							
1	2	96	MA	2	0.15	0.20	13.5	2.4	95.5	2.1	
2	4	94	MA	2	0.15	0.20	13.7	4.0	94.1	1.9	
3	10	88	MA	2	0.15	0.20	13.1	9.5	88.7	1.8	
4	20	78	MA	2	0.15	0.20	13.7	17.3	80.8	1.9	
5	20	70	MA	10	0.15	0.20	13.7	18.4	71.8	9.8	
6	30	68	MA	2	0.15	0.20	13.3	29.1	68.9	2.0	
7	10	87	EA	3	0.15	0.20	13.8	9.8	87.6	2.6	
8	10	80	EA	10	0.15	0.20	13.4	10.0	80.9	9.1	
9	10	88	IBA	2	0.15	0.20	13.4	9.8	88.4	1.8	
10	10	81	IBA	9	0.15	0.20	13.8	9.9	81.1	9.0	
11	10	70	St	20	0.15	0.20	13.1	9.7	76.7	20.6	
12	10	88	MA	2	0.15	0.29	7.9	9.3	89.1	1.6	
13	10	88	MA	2	0.15	0.20	13.2	9.7	88.6	1.7	
14	10	88	MA	2	0.15	0.20	13.6	9.8	88.6	1.6	

(註) t-BCHMA: tert-butylcyclohexyl methacrylate EA: ethyl acrylate MMA: methyl methacrylate

IBA: isobutyl acrylate MA: methyl acrylate St: styrene

1) 開始剤: N, N'-アゾビスイソブチロニトリル 2) 分子量調節剤: n-オクチルメルカプタン

3) GPC測定条件: 50 mg in 30 ml of dichloromethane

4) ^{13}C -NMR測定条件: DMSO-d₆, 70°C、積算12,000回、定量モードにより測定

第 2 表

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
引張破断強さ (kg/cm ²)	770	760	750	710	720	640	740	730	740	750	740	670	650	670
1)														
H D, T (°C)	107	108	111	114	103	117	98	87	99	87	110	109	103	105
平衡吸水率 (%)	1.8	1.5	1.3	1.0	1.0	0.6	1.2	1.3	1.5	1.5	1.1	1.4	1.4	1.3
全光線透過率 (%)	93	93	93	93	93	92	93	93	93	93	90	93	92	93

(註) 1) H D T : 加熱撓み温度

第 3 表

実施例番号	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
複屈折 (nm)	23	19	19	16	17	19	20	22	19	23	70	17	18	19
吸湿反り性 (μm)	680	470	310	240	230	190	380	330	370	330	310	370	340	310

第 4 表

実施例 番号	仕込モノマー組成				残存単量体 濃度 (wt%) ビーズ/ ペレット		3) 重量平均 分子量 ($\bar{M}_w$) ($\times 10^4$)	共重合体組成				4) 吸 反 性 (μm)
	t-BCHMA (mol%)	MMA (mol%)	エチレン性 不飽和化合物		1) 開始剤 (重量部) (重量部)	2) 分子 量 調節剤 (重量部)		t- BCHMA (mol%)	MMA (mol%)	エチレン 性不飽和 化合物 単量体 (mol%)		
			単量体	種類							量 (mol%)	
29	2	96	MA	2	0.15	0.16	0.3/0.1	16.4	1.9	96.4	1.7	850
30	4	94	MA	2	0.15	0.16	0.3/0.2	16.5	3.8	94.5	1.7	685
31	10	88	MA	2	0.15	0.16	0.4/0.2	16.4	9.7	88.6	1.7	250
32	20	78	MA	2	0.15	0.16	0.3/0.2	16.1	18.8	79.3	1.9	210
33	30	68	MA	2	0.15	0.16	0.4/0.3	16.4	29.0	69.1	1.9	200
34	10	88	MA	2	0.15	0.14	0.4/0.3	18.3	9.9	88.1	1.9	230
35	10	88	MA	2	0.15	0.13	0.3/0.2	21.0	9.8	88.3	1.9	235

(註) t-BCHMA:tert-butylcyclohexyl methacrylate EA:ethyl acrylate MMA:methyl methacrylate

IBA:isobutyl acrylate MA:methyl acrylate St:styrene

1) 開始剤:N,N'-アゾビスイソプロピロニトリル 2) 分子量調節剤:n-オクチルメルカプタン

3) GPC測定条件:50 mg in 30ml of dichloromethane.

4) ^{13}C -NMR測定条件:DMSO-d₆、70°C、積算12,000回、定量モードにより測定

第 5 表

比較例 番号	仕込モノマー組成						残量単量体 濃度 (wt%) ビーズ/ プレート	3) 重量 平均 分子量 ($\bar{M}_w$) ($\times 10^4$)	4) 共重合体組成			
	単量体①		単量体② (MMA) (mol%)	単量体③		1) 開始剤 (重量部)			2) 分子量 調節剤 (重量部)	① (mol%)	② (MMA) (mol%)	③ (mol%)
	種類	量 (mol%)		種類	量 (mol%)							
1	—	—	98	MA	2	0.20	0.15	13.6	—	98.3	1.7	
2	t-BCHMA	50	48	MA	2	0.20	0.15	13.1	52.0	46.1	1.9	
3	t-BCHMA	10	50	MA	40	0.20	0.15	13.2	10.4	51.5	38.1	
4	IBOMA	10	88	MA	2	0.20	0.15	13.1	10.3	88.0	1.7	
5	CHMA	10	88	MA	2	0.20	0.15	13.7	10.6	87.5	1.9	

(註) t-BCHMA: tert-butylcyclohexyl methacrylate

MMA: methyl methacrylate

IBOMA: isobornyl methacrylate

CHMA: cyclohexyl methacrylate

1) 開始剤: N, N'-アゾビスイソブチロニトリル

2) 分子量調節剤: n-オクチルメルカプタン

3) GPC測定条件: 50 mg in 30ml of dichloromethane

4) ^{13}C -NMR測定条件: DMSO-d₆、70°C、積分12,000回、定量モードにより測定

第 6 表

比較例番号	1	2	3	4	5
引張破断強さ (kg/cm ²)	770	230	810	520	730
1)					
H D T (°C)	94	105	70	101	87
平衡吸水率 (%)	2.1	0.3	1.4	1.6	1.7
全光線透過率 (%)	92	92	91	92	92

(註) 1) H D T : 加熱撓み温度

第 7 表

比較例番号	6	7	8	9	10
複 屈 折 (nm)	20	23	19	19	21
吸湿反り性 (μm)	740	160	230	250	300

図面の簡単な説明

図は本発明によってカバーされる領域を示す３角図である。

図中、斜線で示したところが本発明の領域である。

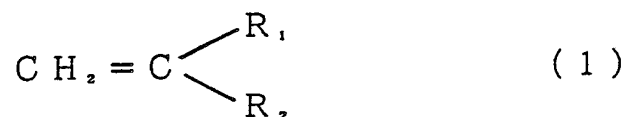
産業上の利用可能性

- 5 本発明のメタクリル系共重合体は、メタクリル酸メチル樹脂の特徴である優れた透明性、成形性、低複屈折性、熱安定性を有する上に、メタクリル酸メチル樹脂の欠点である吸湿性及び耐熱性が、機械的強度を犠牲にすることなく大幅に改善された新規な樹脂である。該メタクリル系共重合体はこの
- 10 ような優れた特徴を有することから、その成形品は種々の用途に有利に使用することができ、特に光学式情報記録用ディスク（光ディスク）、光学式情報記録用カード、光学式情報記録用シート、光学式情報記録用フィルム、レンズ、ミラー、プリズム、光伝送繊維などの光学用素子基体として、或いは
- 15 看板、ディスプレイ、間仕切り、採光窓、テレビ前面板、液晶表示装置前面板などに用いる光透過性板としての用途に好適である。

請求の範囲

1. (A) メタクリル酸tert-ブチルシクロヘキシル単位 2
 ～30モル%、(B) メタクリル酸メチル単位 60～98モ
 ル%、(C) 式(1)

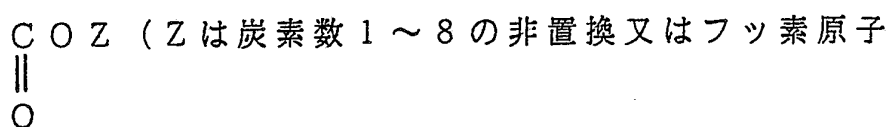
5



[式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、

R_2 はフェニル基、メチル置換フェニル基又は

10



で置換されたアルキル基を表す)]

で表わされるエチレン性不飽和化合物単位 0～30モル%か
 らなり、(A) + (B) + (C) = 100モル%である共重
 合体であって、かつ共重合体の重量平均分子量が $10^4 \sim$

15

10^5 の範囲にあることを特徴とする低吸湿性メタクリル系
 共重合体。

2. エチレン性不飽和化合物単位 (C) が 1～10モル%で
 あり、しかも一般式(1)中の R_1 がH、 R_2 が $\begin{array}{c} \text{C O Z} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 、Zが

20

炭素数 1～8 のアルキル基である特許請求の範囲第1項記載
 の低吸湿性メタクリル系共重合体。

3. エチレン性不飽和化合物単位 (C) が 5～30モル%で
 あり、しかも一般式(1)中の R_2 がフェニル基又はメチル

置換フェニル基である特許請求の範囲第1項記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

4. 成形品であることを特徴とする特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

5 5. 成形品が射出成形品である特許請求の範囲第4項記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

6. 射出成形品が光学素子基体である特許請求の範囲第5項記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

10 7. 光学素子基体が光ディスク基盤である特許請求の範囲第6項記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

8. 共重合体の重量平均分子量が $10^4 \sim 2 \times 10^5$ の範囲である特許請求の範囲第5～7項のいずれかに記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

15 9. 共重合体の重量平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ の範囲である特許請求の範囲第8項記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

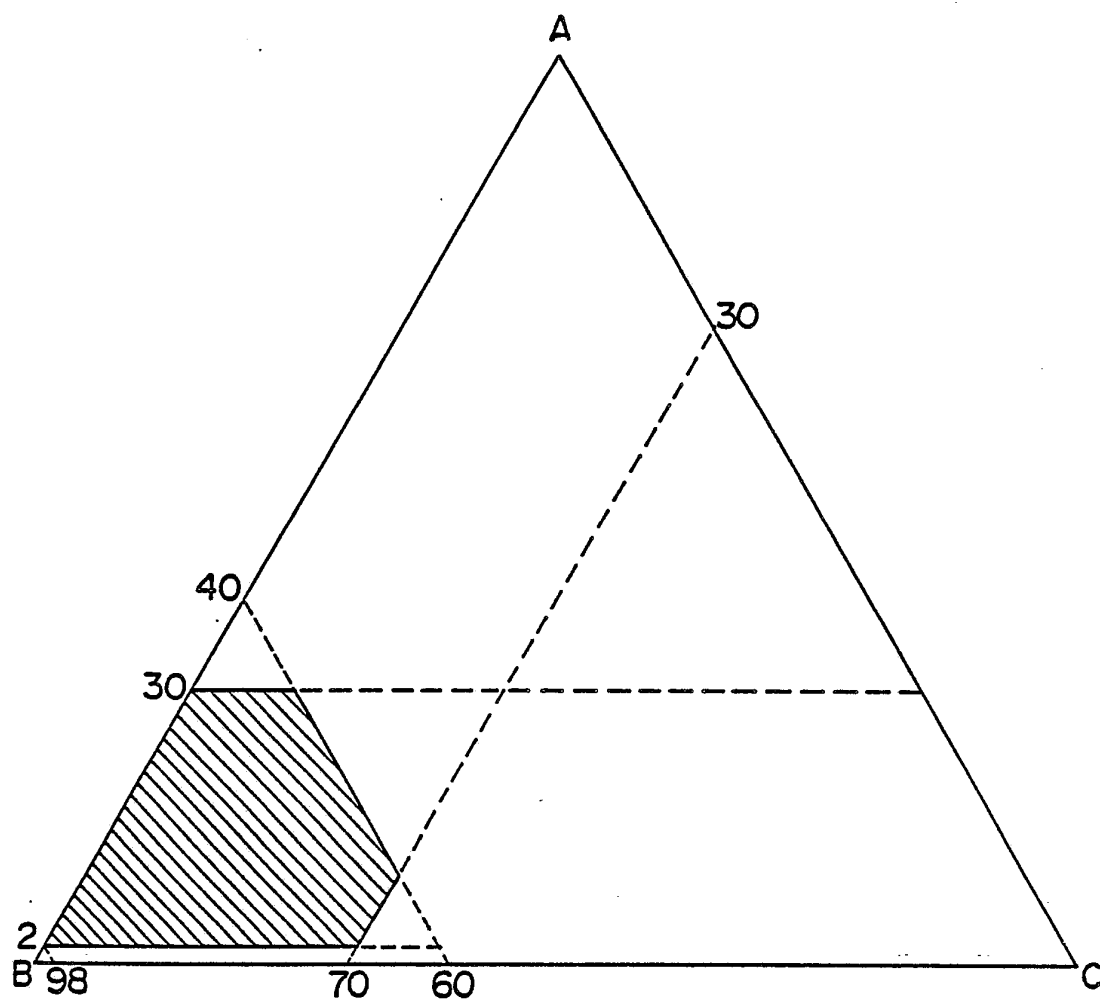
10. 成形品が押出成形品である特許請求の範囲第4項記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

20 11. 押出成形品が光透過性押出板である特許請求の範囲第10項記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

12. 共重合体の重量平均分子量が $10^5 \sim 3 \times 10^5$ の範囲である特許請求の範囲第10～11項のいずれかに記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

13. 共重合体の重量平均分子量が $1.5 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5$ の範囲である特許請求の範囲第12項記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。

5 14. 成形品がキャスト法によって得られる光透過性板である特許請求の範囲第4項記載の低吸湿性メタクリル系共重合体。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP88/00009

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 C08F220/14, C08F220/18 102, G11B7/24		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08F20/14, C08F220/14, C08F20/18, C08F220/18, G11B7/24	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
Jitsuyo Shinan Koho	1970 - 1988	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1970 - 1988	
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, 59-227909 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 21 December 1984 (21. 12. 84) Claims 1, 2 (Family: none)	1-14
X	JP, A, 60-147416 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 3 August 1985 (03. 08. 85) Claims 1, 2 (Family: none)	1-14
X	JP, A, 60-104110 Röhm G.m.b.H.) 8 June 1985 (08. 06. 85) & DE, A, 3337890 & FR, A, 2553919 & GB, A, 2149414 & US, A, 4680359	1-14
X	JP, A, 58-5318 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) 12 January 1983 (12. 01. 83) (Family: none)	1-14
X	JP, A, 58-127754 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) 29 July 1983 (29. 07. 83) (Family: none)	1-14
¹⁵ * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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 "G" 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	
March 7, 1988 (07. 03. 88)	March 22, 1988 (22. 03. 88)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

X	JP, A, 58-154751 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) 14 September 1983 (14. 09. 83) (Family: none)	1-14
X	JP, A, 59-1518 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) 6 January 1984 (06. 01. 84) & EP, A, 97948 & US, A, 4509163	1-14
X	JP, A, 60-115605 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) 22 June 1985 (22. 06. 85) (Family: none)	1-14

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers..... because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers..... because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08F220/14, C08F220/18 102, G11B7/24		
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	C08F20/14, C08F220/14, C08F20/18, C08F220/18, G11B7/24	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1970-1988年 日本国公開実用新案公報 1970-1988年		
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, 59-227909 (住友化学工業株式会社) 21. 12月. 1984 (21. 12. 84) 特許請求の範囲 1, 2 (ファミリーなし)	1-14
X	JP, A, 60-147416 (住友化学工業株式会社) 3. 8月. 1985 (03. 08. 85) 特許請求の範囲 1, 2 (ファミリーなし)	1-14
X	JP, A, 60-104110 (レーム・ゲゼルシャフト・ ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 8. 6月. 1985 (08. 06. 85) & DE, A, 3337890 & FR, A, 2553919 & GB, A, 2149414 & US, A, 4680359	1-14
X	JP, A, 58-5318 (三菱レイヨン株式会社) 12. 1月. 1983 (12. 01. 83) (ファミリーなし)	1-14
※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 07. 03. 88	国際調査報告の発送日 22.03.88	
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 伏 見 隆 夫 ㊞	4 J 8 6 2 0

第2ページから続く情報

(Ⅱ欄の続き)		
X	JP. A. 58-127754 (旭化成工業株式会社) 29. 7月. 1983 (29. 07. 83 (ファミリーなし))	1-14
X	JP. A. 58-154751 (旭化成工業株式会社) 14. 9月. 1983 (14. 09. 83) (ファミリーなし)	1-14
X	JP. A. 59-1518 (三菱レイヨン株式会社) 6. 1月. 1984 (06. 01. 84) & EP. A. 97948 & US. A. 4509163	1-14

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲_____は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲_____は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲_____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲_____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の 番号	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. 60-115605 (三菱レイヨン株式会社) 22. 6月. 1985 (22. 06. 85) (ファミリーなし)	1-14