

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4305576号
(P4305576)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.		F I	
G 1 1 B	7/254 (2006.01)	G 1 1 B	7/24 5 3 4 D
G 1 1 B	7/257 (2006.01)	G 1 1 B	7/24 5 3 5 E
G 1 1 B	7/24 (2006.01)	G 1 1 B	7/24 5 2 2 P
C O 8 F	299/06 (2006.01)	C O 8 F	299/06

請求項の数 14 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2009-504925 (P2009-504925)	(73) 特許権者	000002886
(86) (22) 出願日	平成20年10月28日(2008.10.28)		D I C株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/069500		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(87) 国際公開番号	W02009/063743	(74) 代理人	100124970
(87) 国際公開日	平成21年5月22日(2009.5.22)		弁理士 河野 通洋
審査請求日	平成21年1月29日(2009.1.29)	(72) 発明者	山口 純司
(31) 優先権主張番号	特願2007-297905 (P2007-297905)		埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C株式会社 埼玉工場内
(32) 優先日	平成19年11月16日(2007.11.16)	(72) 発明者	伊藤 大介
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C株式会社 埼玉工場内
早期審査対象出願		(72) 発明者	谷本 洋一
			千葉県市原市八幡海岸通12 D I C株式会社 千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ディスク用紫外線硬化型組成物および光ディスク

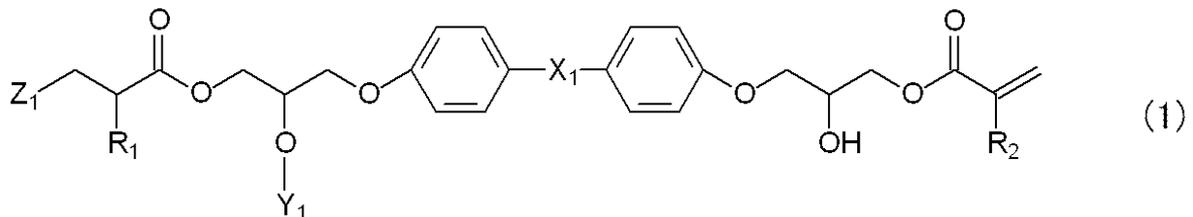
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

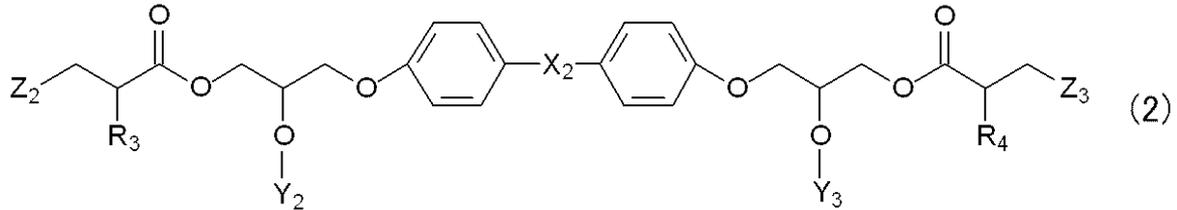
基板上に、少なくとも光反射層と、光透過層とが積層され、前記光透過層側からレーザー光を入射して情報の再生を行う光ディスクの光透過層に使用する紫外線硬化型組成物であって、

式(1)~(2)

【化1】



【化2】

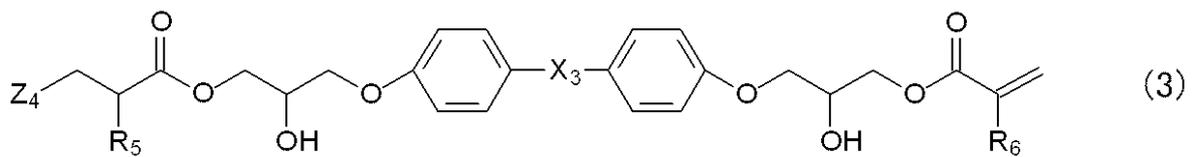


(式(1)~(2)中、 $X_1 \sim X_2$ は、それぞれ独立して SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。) 10

で表される構造単位の少なくとも一種と、

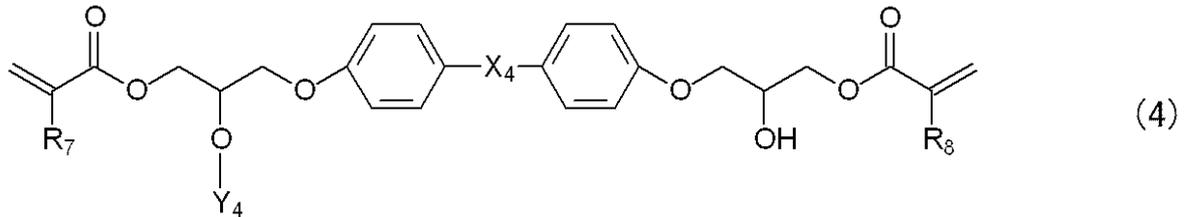
式(3)~(4)

【化3】



(式(3)中、 X_3 は、 SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_5 \sim R_6$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。) 20

【化4】



(式(4)中、 X_4 は、 SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_7 \sim R_8$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。) 30

で表される構造単位とからなり、

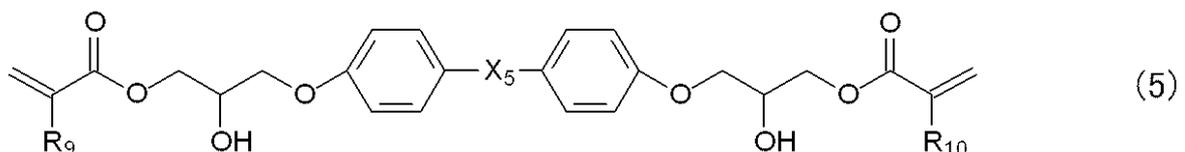
前記式(1)で表される構造単位中の Y_1 が、式(1)~(2)で表される他の構造単位の $Z_1 \sim Z_3$ のいずれか又は式(3)中の Z_4 に結合し、

前記式(2)で表される構造単位中の $Y_2 \sim Y_3$ が、それぞれ水素原子、あるいは、式(1)~(2)で表される他の構造単位の $Z_1 \sim Z_3$ のいずれか又は式(3)中の Z_4 に結合し、

前記式(1)~(2)で表される構造単位中の $Z_1 \sim Z_3$ が、それぞれ式(1)~式(2)で表される他の構造単位中の $Y_1 \sim Y_3$ のいずれか又は式(4)中の Y_4 と結合した分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)を含有し、前記分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる重量平均分子量が1000~10000であることを特徴とする光ディスク用紫外線硬化型組成物。 40

【請求項2】

前記分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)、および式(5)



(式(5)中、 X_5 は SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれ 50

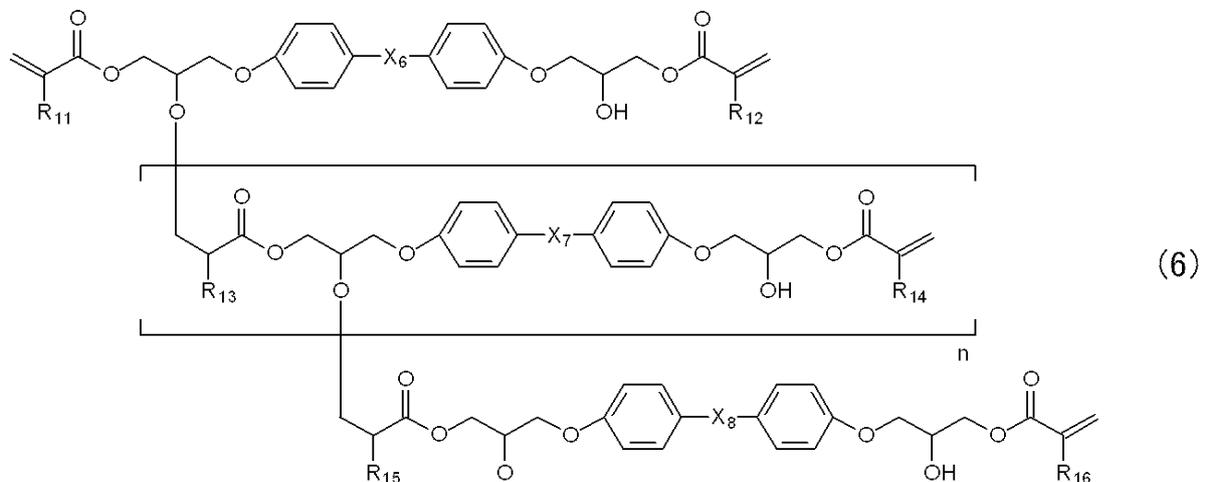
る 2 価の基を表し、 $R_9 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。) で表されるエポキシ(メタ)アクリレート(E2)を含有し、

前記分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)とエポキシ(メタ)アクリレート(E2)との比が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるクロマトグラムにおける面積比で、分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)/エポキシ(メタ)アクリレート(E2) = 10/1 ~ 1/2 である請求項1に記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【請求項3】

前記分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)として、式(6)

【化5】



(式(6)中、 $X_6 \sim X_8$ は、それぞれ独立して SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる 2 価の基を表し、 $R_{11} \sim R_{16}$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 n は 0 ~ 20 である。)

で表される分岐エポキシ(メタ)アクリレートを含有する請求項1に記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【請求項4】

基板上に、少なくとも光反射層と、光透過層とが積層され、前記光透過層側からレーザー光を入射して情報の再生を行う光ディスクの光透過層に使用する紫外線硬化型組成物であって、

(1-1) 芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)、

(1-2) (1-2-1) 芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)

および/または

(1-2-2) 前記(A1)および(A2)以外の

芳香族二官能エポキシ樹脂(B)、

を含有する混合物中の芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)中の水酸基とアクリロイル基とを、或いは、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)および芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)中の水酸基とアクリロイル基とを反応させて水酸基、アクリロイル基およびエポキシ基を有する分岐エポキシアクリレート中間体を含有する反応混合物を得た後、該反応混合物と不飽和モノカルボン酸とを混合し、前記分岐エポキシ(メタ)アクリレート中間体のエポキシ基と前記不飽和モノカルボン酸中のカルボキシル基とを反応させて得られる分岐エポキシ(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【請求項5】

前記(1-1) 芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)、

(1-2) (1-2-1) 芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)

および/または

(1-2-2) 前記(A1)および(A2)以外の

芳香族二官能エポキシ樹脂(B)、

10

(6)

20

30

40

50

を含有する混合物が、

芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) とアクリル酸 (a) とを、リン系触媒 (C) の存在下、芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) 中のエポキシ基がアクリル酸 (a) 中のカルボキシル基に対して過剰となる条件で反応させることにより得られるものである請求項 4 に記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【請求項 6】

前記芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) とアクリル酸 (a) との反応における芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) 中のエポキシ基とアクリル酸 (a) 中のカルボキシル基との当量比 ((エポキシ基当量) / (カルボキシル基当量)) が、 1 . 1 ~ 5 . 5 である請求項 5 に記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物。

10

【請求項 7】

紫外線照射により硬化させた硬化物の動的弾性率が、 2 0 0 0 M P a (3 0) 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【請求項 8】

前記分岐エポキシ (メタ) アクリレート (E 1) の含有量が、紫外線硬化型組成物に含まれるラジカル重合性化合物全量中の 1 0 ~ 8 0 質量 % である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【請求項 9】

2 5 度での B 型粘度が 1 0 0 0 ~ 2 5 0 0 m P a である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物。

20

【請求項 1 0】

ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ジアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートから選ばれる少なくとも一種を含有する請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項 1 1】

基板上に、光反射層及び光透過層が順に積層され、前記光透過層側からブルーレーザーを入射して情報の再生を行う光ディスクであって、前記光透過層が、請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物の硬化物からなることを特徴とする光ディスク。

30

【請求項 1 2】

前記光透過層上に、ハードコート層を有する請求項 1 1 に記載の光ディスク。

【請求項 1 3】

基板上に、第一の光反射層、第一の光透過層、第二の光反射層、第二の光透過層が順に積層され、前記第二の光透過層側からブルーレーザーを入射して情報の再生を行う光ディスクであって、前記第一の光透過層及び第二の光透過層が、請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物の硬化物からなることを特徴とする光ディスク。

40

【請求項 1 4】

前記第二の光透過層上に、ハードコート層を有する請求項 1 2 に記載の光ディスク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、エポキシ (メタ) アクリレートを含有する光ディスク用紫外線硬化型組成物、および、当該光ディスク用紫外線硬化型組成物を光透過層として使用した光ディスクに関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2】

高密度記録可能な光ディスクとして主流となっている DVD (D i g i t a l V e r

50

s a t i l e D i s c) は厚さ 0 . 6 m m の 2 枚の基板を接着剤で貼り合わせた構造を有している。DVD においては高密度化を達成するため、CD (C o m p a c t D i s c) に比べ短波長の 6 5 0 n m のレーザーを用い、光学系も高開口数化している。

【 0 0 0 3 】

しかし、HDTV (h i g h d e f i n i t i o n t e l e v i s i o n) に対応した高画質の映像等を記録または再生する為には更なる高密度化が必要となる。DVD の次世代に位置する更なる高密度記録の方法及びその光ディスクの検討が行われており、DVD よりも更に短波長のブルーレーザー及び高開口数の光学系を用いる新しい光ディスク構造による高密度記録方式が提案されている。

【 0 0 0 4 】

この新しい光ディスクはポリカーボネート等のプラスチックで形成される透明又は不透明の基板上に記録層を形成し、次いで記録層上に約 1 0 0 μ m の光透過層を積層してなり、該光透過層を通して記録光又は再生光が、あるいはその両方が入射する構造の光ディスクである。この光ディスクの光透過層には、生産性の観点から、紫外線硬化型組成物を使用することがもっぱら研究されている。

【 0 0 0 5 】

光ディスクに使用される紫外線硬化型組成物としては、例えば、ラジカル重合系のエポキシアクリレートを使用した光ディスク用樹脂組成物が開示されている (特許文献 1 参照) 。当該組成物は、透湿性の低いアクリレートとして、エポキシアクリレート、特にビスフェノール A 型のエポキシアクリレートなどの高比重液状オリゴマーを使用することにより、金属薄膜の腐食の少ない樹脂膜を提供するものである。しかし、ここで開示されている一般的なビスフェノール A 型のエポキシアクリレートを含有する組成物は、紫外線硬化時に反りを生じやすく、約 1 0 0 μ m の光透過層を有する光ディスクを形成すると高温高湿耐久試験時に反射膜の腐食が生じやすいため、エラーが大きく増加する問題があった。

【 0 0 0 6 】

紫外線硬化時に反りを低減する為に、柔軟な構造を有するエポキシアクリレートを使用した紫外線硬化型組成物として、例えば、エポキシアクリレートをラクトンにより変性した変性エポキシアクリレートを使用した紫外線硬化型組成物が開示されている (例えば、特許文献 2 参照) 。当該組成物は、使用するエポキシアクリレート中に柔軟な骨格を有するものであるが、光透過層へ適用した際には更なる反りの低減が求められるものであった。

【 0 0 0 7 】

さらに、レジストインキ用の紫外線硬化型樹脂組成物として、分岐型エポキシアクリレートが開示されており、製膜時の指蝕乾燥性と硬化塗膜の柔軟性に優れる材料として有効である事が示されている。 (例えば、特許文献 3 参照)

【 0 0 0 8 】

光透過層は、信号パターンが記録された金属薄膜の保護が重要な役目であり、高弾性率で硬い光透過層が必要とされているのも関わらず、上述のとおり、これまでは、反りを低減する為に柔軟な構造の樹脂組成物を用いた塗料設計が指向されてきた。従って光透過層の硬度が不十分となり、保護層としての役目を十分に満足できなかった。特に、光透過層の膜厚が厚くなるブルーレーザー用光ディスクにおいては、高弾性率を達成した塗膜の硬化収縮による反りは大きくなるため、高弾性率と低収縮の両立が困難とされていた。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 3 0 2 3 0 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 0 6 4 4 9 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 6 - 1 9 9 9 4 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明が解決しようとする課題は、硬化時に反りを生じにくく、高い弾性率の硬化被膜

10

20

30

40

50

を形成可能で、エラーの少ない光ディスクを形成可能な光ディスク用紫外線硬化型組成物を提供することにある。また、反りが少なく、高い弾性率で変形を生じにくい光透過層を有する光ディスクを提供すること、更には高温高湿耐久試験時のエラー増加の少ない光ディスクを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、レジストインキ用途では柔軟な硬化塗膜とされていた分岐型エポキシアクリレートが剛直なビスフェノール骨格を分子骨格中に有し、かつ、複数のラジカル重合性基を有することから、本発明の課題である光ディスクの保護層として十分な弾性率を達成する事が可能であり、高弾性率の硬い硬化塗膜を実現すると共に、硬化収縮の少ない硬化被膜を形成できることを見出し、本発明に至った。

10

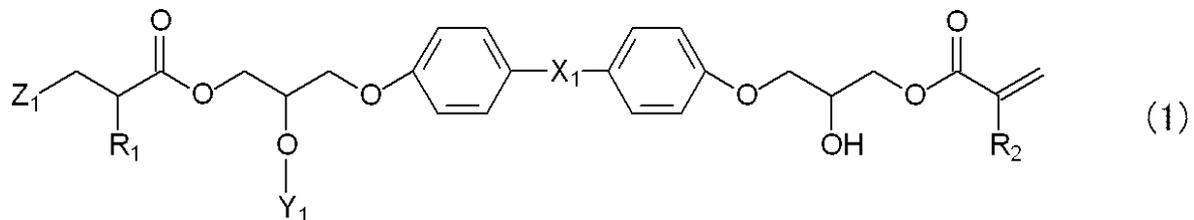
【0012】

すなわち本発明は、基板上に、少なくとも光反射層と、光透過層とが積層され、前記光透過層側からレーザー光を入射して情報の再生を行う光ディスクの光透過層に使用する紫外線硬化型組成物であって、

式(1)~(2)

【0013】

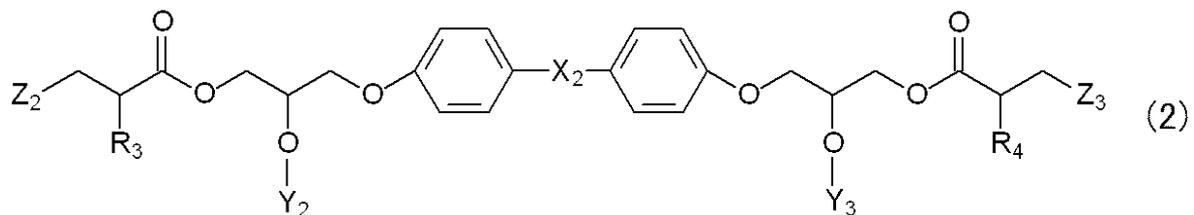
【化1】



20

【0014】

【化2】



30

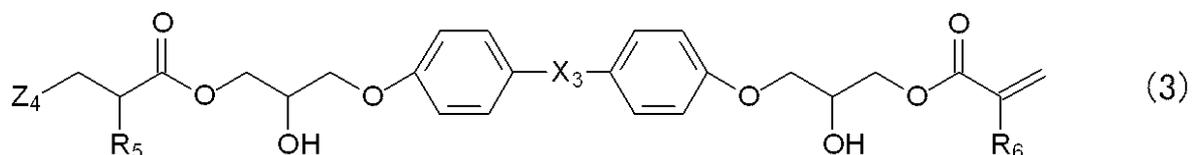
(式(1)~(2)中、 $X_1 \sim X_2$ は、それぞれ独立して SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。)

で表される構造単位の少なくとも一種と、

式(3)~(4)

【0015】

【化3】

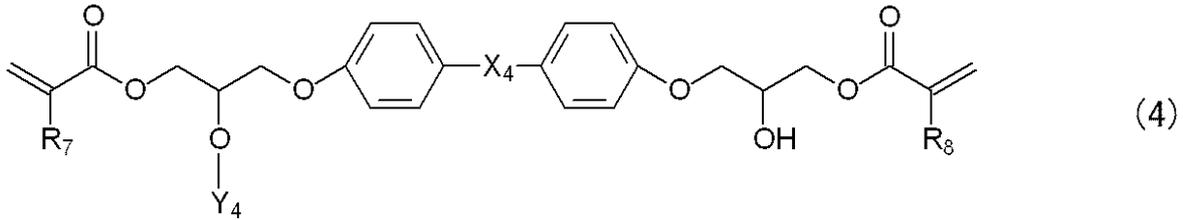


40

(式(3)中、 X_3 は、 SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_5 \sim R_6$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。)

【0016】

【化4】



(式(4)中、 X_4 は、 SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_7 \sim R_8$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。) 10
で表される構造単位とからなり、

前記式(1)で表される構造単位中の Y_1 が、式(1)~(2)で表される他の構造単位の $Z_1 \sim Z_3$ のいずれか又は式(3)中の Z_4 に結合し、

前記式(2)で表される構造単位中の $Y_2 \sim Y_3$ が、それぞれ水素原子、あるいは、式(1)~(2)で表される他の構造単位の $Z_1 \sim Z_3$ のいずれか又は式(3)中の Z_4 に結合し、

前記式(1)~(2)で表される構造単位中の $Z_1 \sim Z_3$ が、それぞれ式(1)~式(2)で表される他の構造単位中の $Y_1 \sim Y_3$ のいずれか又は式(4)中の Y_4 と結合した分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)を含有する光ディスク用紫外線硬化型組成物、及び、該光ディスク用紫外線硬化型組成物の硬化膜を光透過層として有する光ディスク 20
を提供するものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明の光ディスク用紫外線硬化型組成物は、変形を生じにくい高い弾性率を有しながら、硬化時に生じる硬化膜内の歪みを緩和し、反りを抑えることができ、エラーを少なくできる。また、銀又は銀合金反射膜の光ディスクにおいて、該組成物を光透過層として使用した場合に、優れた耐久性や耐光性を得ることができる。したがって、本発明の光ディスクは光透過層の膜厚の厚いブルーレーザー用光ディスクとして最適である。

【0018】

また、本発明の光ディスク用紫外線硬化型組成物は、高弾性率でかつ反りが少ないことから、表層にハードコート層を設けた場合に好適な耐摩耗性を発現できる。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

〔紫外線硬化型組成物〕

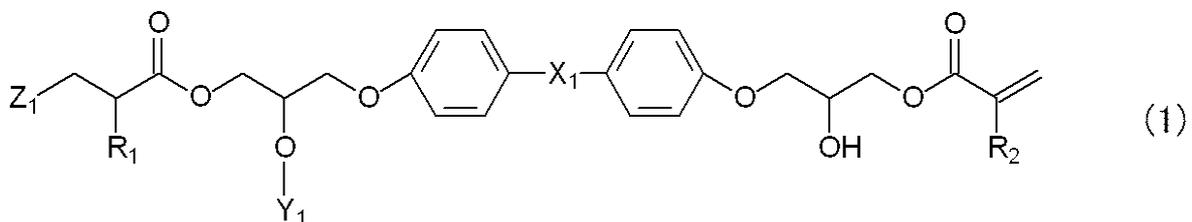
本発明の光ディスク用紫外線硬化型組成物は、基板上に、少なくとも光反射層と、光透過層とが積層され、前記光透過層側からレーザー光を入射して情報の再生を行う光ディスクにおいて、高い弾性率と少ない硬化収縮が求められる光透過層に使用する紫外線硬化型組成物である。

【0020】

本発明の光ディスク用紫外線硬化型組成物は、式(1)~(2) 40

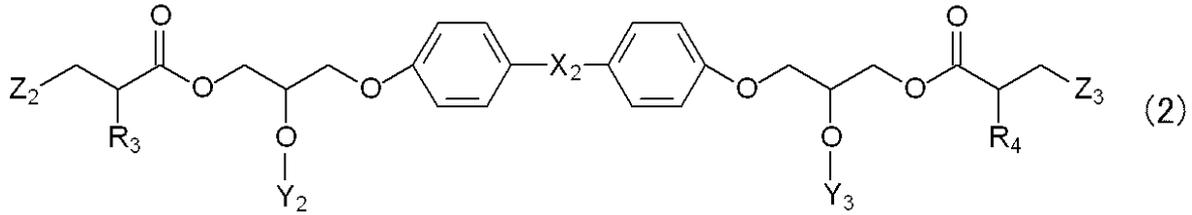
【0021】

【化5】



【0022】

【化6】



(式(1)~(2)中、 $X_1 \sim X_2$ は、それぞれ独立して SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。)

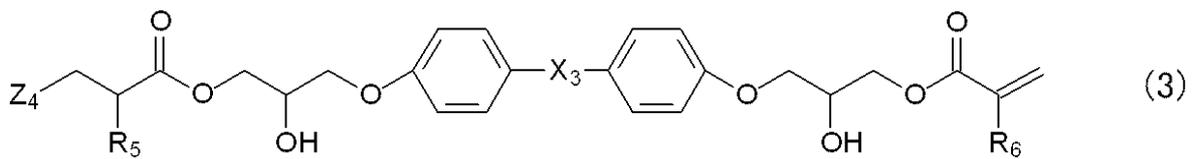
10

で表される構造単位の少なくとも一種と、

式(3)~(4)

【0023】

【化7】

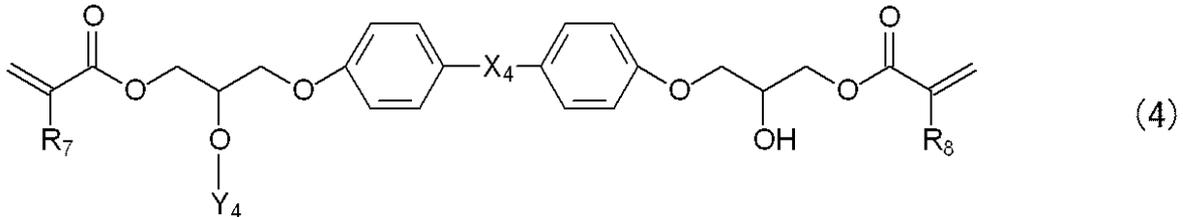


(式(3)中、 X_3 は、 SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_5 \sim R_6$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。)

20

【0024】

【化8】



(式(4)中、 X_4 は、 SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_7 \sim R_8$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。)

30

で表される構造単位とからなり、

前記式(1)で表される構造単位中の Y_1 が、式(1)~(2)で表される他の構造単位の $Z_1 \sim Z_3$ のいずれか又は式(3)中の Z_4 に結合し、

前記式(2)で表される構造単位中の $Y_2 \sim Y_3$ が、それぞれ水素原子、あるいは、式(1)~(2)で表される他の構造単位の $Z_1 \sim Z_3$ のいずれか又は式(3)中の Z_4 に結合し、

前記式(1)~(2)で表される構造単位中の $Z_1 \sim Z_3$ が、それぞれ式(1)~式(2)で表される他の構造単位中の $Y_1 \sim Y_3$ のいずれか又は式(4)中の Y_4 と結合した分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)を含有する。

40

【0025】

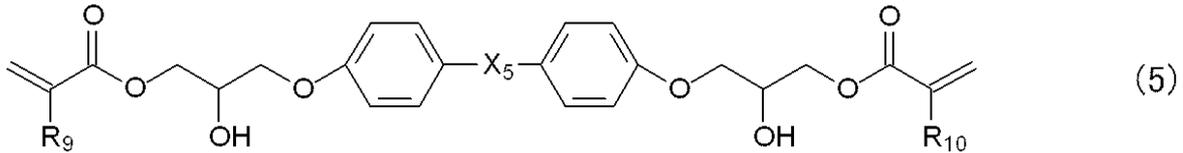
上記分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)のなかでも、 $X_1 \sim X_4$ が $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基であり、 $R_1 \sim R_8$ が水素原子のものが、安価に製造できると共に反応制御が容易となるため好ましい。

【0026】

また、上記分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)は、式(5)

【0027】

【化9】



(式(5)中、 X_5 は SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_9 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。)で表されるエポキシ(メタ)アクリレート(E2)とのエポキシ(メタ)アクリレート混合物として使用されても良い。通常、分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)の製造時に、式(5)で表されるエポキシ(メタ)アクリレート(E2)が生成するため、両者の混合物を使用することが製造工程上有利である。

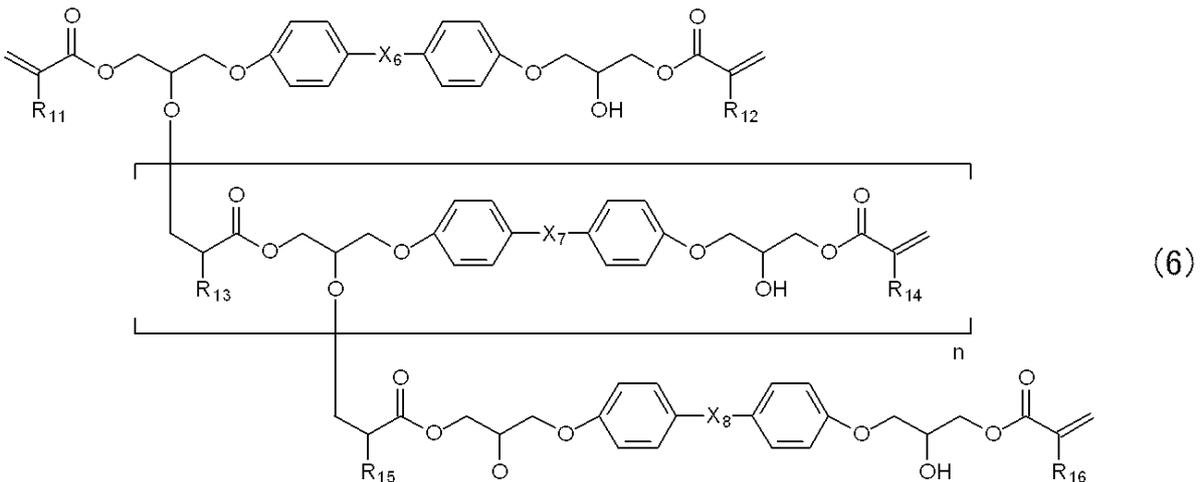
10

【0028】

本発明においては、上記分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)として、式(6)

【0029】

【化10】



20

(式(6)中、 $X_6 \sim X_8$ は、それぞれ独立して SO_2 、 CH_2 、 $CH(CH_3)$ または $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基を表し、 $R_{11} \sim R_{16}$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 n は0~20である。)

30

で表される分岐エポキシ(メタ)アクリレートを有することが反応制御が容易となるため好ましい。なかでも、 $X_6 \sim X_8$ が $C(CH_3)_2$ から選ばれる2価の基であり、 $R_{11} \sim R_{16}$ が水素原子のものが、安価に製造できると共に反応制御が容易となるため特に好ましい。

【0030】

上記分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)は多くの分岐構造を分子骨格中に有している事で、紫外線硬化後の塗膜構造が高架橋密度に形成される事が特徴であり、特に分子中にフェニル骨格を有することで、フェニル骨格に起因する硬い分子骨格を有するため、アクリロイル基の含有量を低く設計して紫外線硬化による架橋反応を少なくしても、塗膜硬度を硬く設計する事が可能となる。すなわち、紫外線硬化時に生じる硬化収縮による硬化膜内の歪みを緩和することができ、その結果、高い弾性率を有し、塗膜硬度を厚く設計しても硬化時の反りが少ない光ディスク用塗料を実現できる。光ディスクの中でも特に厚い光透過層が必要とされるブルーレーザーにより信号の記録再生を行う光ディスク用途に最適である。

40

【0031】

上記分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)は、

(1-1)芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)、

(1-2)(1-2-1)芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)

50

および/または
 (1 - 2 - 2) 前記 (A 1) および (A 2) 以外の
 芳香族二官能エポキシ樹脂 (B)、

および

(1 - 3) リン系触媒 (C)

を含有する混合物中の芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A 2) 中の水酸基とアクリロイル基とを、或いは、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A 2) および芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A 1) 中の水酸基とアクリロイル基とを反応させて水酸基、アクリロイル基およびエポキシ基を有する分岐エポキシ (メタ) アクリレート中間体 (e 1) を含有する反応混合物を得た後、該反応混合物と不飽和モノカルボン酸とを混合し、該反応混合物中の分岐エポキシ (メタ) アクリレート中間体 (e 1) のエポキシ基と前記不飽和モノカルボン酸中のカルボキシル基とを反応させて得ることができる。

10

【 0 0 3 2 】

前記反応混合物中の水酸基とアクリロイル基とエポキシ基を有する分岐エポキシ (メタ) アクリレート中間体 (e 1) は、芳香族二官能エポキシ樹脂ジアクリレート (A 2) 中の水酸基とアクリロイル基とを、或いは、芳香族二官能エポキシ樹脂ジアクリレート (A 2) および芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A 1) 中の水酸基とアクリロイル基とを反応させて得られる分岐状のエポキシ (メタ) アクリレートであり、芳香族二官能ジアクリレート (A 2)、芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A 1) および芳香族エポキシ化合物 (B) からなる群から選ばれる 1 種以上の樹脂成分は、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A 2) と、芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A 1) および/または芳香族二官能エポキシ樹脂 (B) と、リン系触媒 (C) を含有する混合物内 (反応系内) での分岐エポキシ (メタ) アクリレート (E 1) の合成反応を行なった後の未反応樹脂成分である。

20

【 0 0 3 3 】

前記芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A 2) は、芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) 中の 2 個のエポキシ基がアクリル酸 (a) でアクリロイル化されているものである。ここで用いる芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) としては、例えば、テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂等のピフェノール型エポキシ樹脂；ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性の芳香族二官能エポキシ樹脂；ジヒドロキシナフタレン類をエポキシ化してなるジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂；芳香族二価カルボン酸のグリシジルエステル型樹脂；キシレノールから誘導された二官能エポキシ樹脂、ナフタレンアラルキルエポキシ樹脂；これら芳香族二官能エポキシ樹脂をジシクロペンタジエンで変性したエポキシ樹脂；これら芳香族二官能エポキシ樹脂をジカルボン酸類で変性したエステル変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

30

【 0 0 3 4 】

芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A 2) の調製に用いる芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) は単独で用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。

40

【 0 0 3 5 】

前記芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A 1) および/または芳香族エポキシ化合物 (B) としては、例えば、前記芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) 中の 2 個のエポキシ基のうち 1 個のエポキシ基がアクリル酸でアクリル化されている芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A 1) の単独、前記芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) の単独、または、これらの混合物が挙げられる。ここで用いる芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) としては、前記芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A 2) の調製に用いるものと同じものを使用しても良いし、異なるものを使用しても良い。また、芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A 1) の調製に用いる芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) は単独で用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。

50

【0036】

反応混合物を得るには、例えば、それぞれ別途製造した芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)と、別途製造した芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)および/または芳香族二官能エポキシ樹脂(B)と、リン系触媒(C)とを含有する混合物中で、必要により有機溶剤または反応性希釈剤の存在下、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)中の水酸基とアクリロイル基とを反応させる、或いは、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)および芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)中の水酸基とアクリロイル基とを反応させれば良い。反応させる時の温度は通常100~170、好ましくは100~150である。反応させる時間は通常1~20時間、好ましくは2~15時間である。なお、この際には、別途製造した芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)が芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)および/または芳香族二官能エポキシ樹脂(B)を含有してなる混合物であってもよく、またゲル化を生じない範囲であれば、必要に応じて3官能以上の芳香族多官能エポキシ樹脂のアクリレートを併用してもよい。さらに、この際、芳香族モノエポキシ化合物のモノアクリレートおよび/または芳香族モノエポキシ化合物を併用してもよい。

10

【0037】

前記したように、前記反応混合物を得るには芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)と、芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)および/または芳香族二官能エポキシ樹脂(B)と、リン系触媒(C)を含有する混合物を用いるが、これら(A2)と(A1)および/または(B)として、芳香族二官能エポキシ樹脂(b)とアクリル酸(a)とを、芳香族二官能エポキシ樹脂(b)中のエポキシ基がアクリル酸(a)中のカルボキシル基に対して過剰となる条件で反応させて、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)と、芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)および/または芳香族二官能エポキシ樹脂(B)を含有する反応系とした(以下、この工程を「工程1」と略記することがある。)ものを用いると、以後の反応混合物の製造を続けて実施できることから好ましい。

20

【0038】

特に、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)と芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)を含有する反応系〔ただし、未反応の芳香族二官能エポキシ樹脂(B)を含有していてもよい。〕、すなわち、前記(A2)と(A1)からなる反応系、または前記(A2)と(A1)と(B)からなる反応系とすることが、容易に実施できることから好ましい。

30

【0039】

さらにこの反応系内の芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)中の水酸基とアクリロイル基とを、或いは、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)および芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)中の水酸基とアクリロイル基とを、リン系触媒(C)の存在下で反応させる。そして、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)、或いは、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)及び芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)を高分子量化してなる、水酸基とアクリロイル基とエポキシ基を有する分岐エポキシ(メタ)アクリレート中間体(e1)ならびに、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート(A2)、芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート(A1)および芳香族二官能エポキシ樹脂(B)からなる群から選ばれる1種以上の未反応樹脂成分とを含有する反応混合物とする。

40

【0040】

尚、本発明で用いる芳香族二官能エポキシ樹脂(B)は前記(A1)および(A2)以外のエポキシ樹脂である。前記工程1では、芳香族二官能エポキシ樹脂(b)とアクリル酸(a)とを、芳香族二官能エポキシ樹脂(b)中のエポキシ基がアクリル酸(a)中のカルボキシル基に対して過剰となる条件で反応させるので、アクリル酸(a)と反応せずに残った芳香族二官能エポキシ樹脂(b)が存在する。この残存する芳香族二官能エポキ

50

シ樹脂 (b) は、芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) とアクリル酸 (a) との反応物である芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A2) や芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A1) と異なる。従って、残存する芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) は (A1) および (A2) 以外の芳香族二官能エポキシ樹脂 (B) となる。

【0041】

本発明で用いるリン系触媒 (C) としては、例えば、ホスフィン類、ホスホニウム塩類等が挙げられる。中でも、ホスフィン類が最も好ましい。

【0042】

前記ホスフィン類としては、トリアルキルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリアルキルフェニルホスフィン等が挙げられ、なかでも反応制御が容易なことからトリフェニルホスフィンが特に好ましい。

10

【0043】

リン系触媒 (C) の使用量としては、触媒量が多いほど混合物中の芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A2) および芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A1) 中の水酸基とアクリロイル基との反応が進行しやすいが、ゲル化しやすくなることおよび組成物の安定性が悪化することを考慮すると、芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) とアクリル酸 (a) の合計重量に対して 10 ~ 30,000 ppm の範囲が好ましい。

【0044】

前記芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) や芳香族二官能エポキシ樹脂 (B) としては、なかでも硬化性に優れる樹脂組成物が得られることから、エポキシ当量が 135 ~ 2,000 g / 当量であるものが好ましく、エポキシ当量が 135 ~ 500 g / 当量であるものがより好ましい。また、硬化物の機械物性に優れる樹脂組成物が得られることから、テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂等のピフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン類をエポキシ化してなるジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂または 1,6 - ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂がより好ましく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂が最も好ましい。

20

【0045】

芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) 中のエポキシ基がアクリル酸 (a) 中のカルボキシル基に対して過剰である範囲としては、特に限定されないが、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A2) 中の水酸基とアクリロイル基の反応、或いは、芳香族二官能エポキシ樹脂のジアクリレート (A2) および芳香族二官能エポキシ樹脂のモノアクリレート (A1) 中の水酸基とアクリロイル基の反応が円滑に進行することから、芳香族二官能エポキシ樹脂 (b) 中のエポキシ基とアクリル酸 (a) 中のカルボキシル基の当量比〔(エポキシ基当量) / (カルボキシル基当量)〕が 1.1 ~ 5.5 となる範囲であることが好ましい。また、得られる分岐型ポリエーテル樹脂の分子量調整が容易になることから、前記当量比〔(エポキシ基当量) / (カルボキシル基当量)〕は、なかでも 1.25 ~ 3.0 となる範囲であることがより好ましい。

30

【0046】

反応混合物中のエポキシ基と前記不飽和モノカルボン酸中のカルボキシル基とを反応させる工程においては、前記反応混合物中のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸中のカルボキシル基を反応させることにより、エポキシ基の大部分または全部が消費されて、水酸基とアクリロイル基含有不飽和モノカルボン酸エステル構造を有する分岐エポキシ(メタ)アクリレート (E1) となり、反応系はこの分岐エポキシ(メタ)アクリレート (E1) と芳香族二官能エポキシ樹脂のジ(不飽和モノカルボン酸)エステルを含有する分岐エポキシ(メタ)アクリレート組成物 (II) を得ることができる。

40

【0047】

ここで用いる不飽和モノカルボン酸としては、例えば、重合性不飽和基とカルボキシル基をそれぞれ 1 個有する化合物等が挙げられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、

50

クロトン酸、桂皮酸、モノメチルマレート、モノエチルマレート、モノプロピルマレート、モノブチルマレート、モノ(2-エチルヘキシル)マレート、ソルビン酸等を通常用いるが、さらにヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシシクロヘキシル(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)アクリレート等の様な水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物とジカルボン酸無水物との反応による得られる不飽和ハーフエステル化物、重合性不飽和基と1個のカルボキシル基を有する化合物に ϵ -カプロラク톤を反応させたラクトン変性不飽和モノカルボン酸、アクリル酸のダイマー等であってもよい。これらの中でも、アクリル酸および/またはメタクリル酸が好ましい。

10

【0048】

また、反応混合物中のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸中のカルボキシル基の当量比(エポキシ基/カルボキシル基)が0.9/1~1/0.9となる範囲で反応させることで経時安定性、硬化性に優れる分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)が得られることから好ましい。さらに、紫外線硬化性に優れることから、不飽和モノカルボン酸としてはアクリル酸および/またはメタクリル酸が好ましい。

【0049】

反応混合物中のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸の反応温度は通常80~160であるが、なかでも合成時の安定性が良好なことから100~140であることが好ましい。また、反応時間は、通常1~20時間、好ましくは2~15時間である。この時、反応触媒として、塩基性触媒を追加添加しても良い。

20

【0050】

塩基性触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリスジメチルアミノメチルフェノール、ベンジルジメチルアミン、ジエタノールアミン等の3級アミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロオキシド等の4級アンモニウムヒドロキシド類；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；ジエチルアミン塩酸塩、ジアザビスシクロウンデセン等の窒素化合物類；トリフェニルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類；テトラ-n-ブチルホスホニウムヒドロオキシド等のテトラアルキルホスホニウムヒドロオキシド類；ナフテン酸クロムなどの金属塩類；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類；テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド等のホスホニウム塩類等のハロゲン系触媒；水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等の無機触媒が挙げられる。

30

【0051】

これらの塩基性触媒としては、非ハロゲン系触媒が好ましく、さらに3級アミン類、4級アンモニウム塩類等の窒素化合物類；ホスフィン類、ホスホニウム塩類等のリン系触媒等が好ましい。これらのなかでも、第一工程で必須の触媒として使用できることから、ホスフィン類、ホスホニウム塩類等のリン系触媒がより好ましく、ホスフィン類が最も好ましい。

40

【0052】

前記ホスフィン類としては、トリアルキルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリアルキルフェニルホスフィン等が挙げられ、なかでも反応制御が容易なことからトリフェニルホスフィンが特に好ましい。

【0053】

塩基性触媒の使用量としては、触媒量が多いほど反応が進行しやすいが、ゲル化しやすくなることおよび組成物の安定性が悪化することを考慮すると、芳香族二官能エポキシ樹脂(b)とアクリル酸(a)の合計重量に対して10~30,000ppmの範囲が好ましい。異なるリン系触媒を添加しても良いし、反応途中で追加しても良い。

【0054】

50

本発明の分岐エポキシ(メタ)アクリレートを合成した場合、通常、上記式(1)や(2)で表される構造単位の繰り返し数 n が 1 ~ 100 の範囲にある分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)と、上記式(5)で表されるエポキシ(メタ)アクリレートの混合物として得られ、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等で分析すると、 n が種々の値を示す化合物の分布が観察できる。従って、本発明の紫外線硬化型組成物を調整する際には、当該混合物を使用することが簡便である。当該混合物を使用する場合には、 $n = 1 \sim 100$ の分岐エポキシ(メタ)アクリレートを 30 質量%以上含有する混合物を使用することが好ましく、35 質量%以上含有する混合物がより好ましい。

【0055】

本発明においては、上記の分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)と上記式(5)で表されるエポキシ(メタ)アクリレートの混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した結果より確認される分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)の重量平均分子量(Mw)が、1000 ~ 10000 のものを使用することが好ましく、1500 ~ 8000 であることが好ましく、2000 ~ 6000 であることがさらに好ましい。分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)の分子量を上記の範囲とすることにより、粘度が必要以上に高くなる事が避けられ、本発明の紫外線硬化型組成物中に含有される必須成分である分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)の含有量を高くする事が出来る。また、混合物中の分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)とエポキシ(メタ)アクリレート(E2)との比が、上記GPCで測定したクロマトグラムによる面積比で、分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1) / エポキシ(メタ)アクリレート(E2) = 10 / 1 ~ 1 / 2 であることが好ましく、5 / 1 ~ 1 / 1 であることがより好ましく、3 / 1 ~ 3 / 2 が更に好ましい。

【0056】

なお、GPCによる重量平均分子量は、例えば、東ソー(株)社製 HLC-8220 を用い、カラムは Super HZM M4 本を使用し、溶媒は THF を用い、1.0 ml/min の流量でカラム温度が 40、検出器温度が 30、分子量は標準ポリスチレン換算で測定を行うことで特定される。

【0057】

本発明の紫外線硬化型組成物中には、分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)を、紫外線硬化型組成物に含まれるラジカル重合性化合物全量中の 10 ~ 80 質量%含有することが好ましく、20 ~ 70 質量%含有することがより好ましい。また、紫外線硬化型組成物中には公知のラジカル重合性モノマー、オリゴマー、光重合開始剤、及び熱重合開始剤等を用いる事が出来る。更に本発明の紫外線硬化型組成物中には、公知任意の添加剤、助剤を用いることが出来る。

【0058】

本発明の分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)以外のラジカル重合性化合物としては、光ディスクに使用される単官能(メタ)アクリレート、多官能(メタ)アクリレート、あるいは他の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマー等を適宜組み合わせで使用できる。分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)以外のラジカル重合性化合物としては、希釈性の良い(メタ)アクリレートや、組成物の表面張力を好適な範囲に調整しやすい(メタ)アクリレート、硬化性に優れる(メタ)アクリレート、基板への密着性に優れる(メタ)アクリレートなどを好ましく使用できる。

【0059】

単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(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、トリデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、イソステアシル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキ

シエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチルテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の芳香族(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、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、テトラシクロドデカニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシメチル-2-メチルピシクロヘプタンアダマンチル(メタ)アクリレート、などを使用できる。

10

【0060】

上記単官能(メタ)アクリレートのなかでは、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0061】

なかでも、低粘度であり希釈性に優れるフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートが好ましい。フェノキシエチルアクリレートは十分な柔軟性を与え、テトラヒドロフルフリルアクリレートは、ポリカーボネート基板に対する密着性を良好にする。

20

【0062】

本発明の紫外線硬化型組成物に含まれるラジカル重合性化合物全量中の単官能(メタ)アクリレートの含有量としては、5~40質量%であることが好ましく、10~30質量%であることが好ましい。

【0063】

二官能(メタ)アクリレートは、単独または併用して使用することができる。

二官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジ(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、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性アルキル化リン酸ジ(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、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエーテル(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、脂環式構造を有する(メタ)アクリレートとしては、脂環式の二官能(メタ)アクリレートとして、ノルボルナンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ノルボルナンジエタノールジ(メタ)アクリレート、ノルボルナンジメタノールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシド2モル付加して得たジオールのジ(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、トリシクロデカンジエタノールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシド2モル付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ペンタシクロペンタデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ペンタシクロペンタデカンジエタノールジ(メタ)アクリレート、ペンタシクロペンタデカンジメタノールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシド2モル付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ペンタシクロペンタデカンジエタノール

30

40

50

ルにエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド2モル付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等を使用できる。

【0064】

上記二官能(メタ)アクリレートのなかでは、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(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、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートが好ましい。

10

【0065】

なかでも、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレートは、耐久性が良いので好ましい。また、ネオペンチルグリコール及び1,6-ヘキサジオールジアクリレートは、ポリカーボネート

20

【0066】

本発明の紫外線硬化型組成物に含まれるラジカル重合性化合物全量中の二官能(メタ)アクリレートの含有量としては、5~70質量%であることが好ましく、10~50質量%であることが好ましい。

【0067】

また、硬化後の弾性率を高く調整したい場合には、三官能以上の(メタ)アクリレートを使用することができる。例えば、ビス(2-アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(2-アクリロイルオキシプロピル)ヒドロキシプロピルイソシアヌレート、ビス(2-アクリロイルオキシブチル)ヒドロキシブチルイソシアヌレート、ビス(2-メタクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(2-メタクリロイルオキシプロピル)ヒドロキシプロピルイソシアヌレート、ビス(2-メタクリロイルオキシブチル)ヒドロキシブチルイソシアヌレート、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-アクリロイルオキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(2-アクリロイルオキシブチル)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、トリス(2-メタクリロイルオキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(2-メタクリロイルオキシブチル)イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(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、ペンタエリスリトールテトラ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールジ又はトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、等を使用できる。

30

40

【0068】

なかでも、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイドを付加して得たトリオールのトリアクリレートは、硬化性が速く且つ硬化収縮率が低いので好ましい。

【0069】

本発明の紫外線硬化型組成物に含まれるラジカル重合性化合物全量中の三官能以上の(

50

メタ) アクリレート)の含有量としては、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることが好ましい。

【0070】

また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルエーテルモノマー等のラジカル重合性化合物も必要に応じて使用できる。

【0071】

本発明において、分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)と併用できる他のオリゴマーとしては、例えば、ポリエーテル骨格のウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル骨格のウレタン(メタ)アクリレート、ポリカーボネート骨格のウレタン(メタ)アクリレートなどのポリウレタン(メタ)アクリレート或いは、ポリエステル骨格のポリオールに(メタ)アクリル酸をエステル化したポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル骨格のポリオールに(メタ)アクリル酸をエステル化したポリエーテル(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂のグリシジル基にアクリル酸を反応したエポキシ(メタ)アクリレート等を挙げる事が出来、これらのオリゴマーの中から1種もしくは2種以上を用いる事が出来る。

10

【0072】

本発明の紫外線硬化型組成物は、その表面張力が36mN/m以下であることが好ましく、20~36mN/mであることが特に好ましい。表面張力を当該範囲とすることで、被着対象に対する濡れ性が良好になり、膜厚の均質な硬化被膜が得られ易くなる。

【0073】

本発明においては、分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)と併用する他のエポキシ(メタ)アクリレートとしてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)が、500~20000のものを使用することが好ましく、800~15000であることがより好ましい。エポキシ(メタ)アクリレートの構造、分子量を上記の範囲とすることにより、本発明の紫外線硬化型組成物を使用した光ディスクの耐久性及び耐光性がより優れたものとなる。また、本発明で使用する分岐エポキシ(メタ)アクリレート(E1)と併用する他のウレタン(メタ)アクリレートのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)としては、1000~20000であることが好ましく、1500~10000であることがより好ましい。これにより、本発明の紫外線硬化型組成物を使用した光ディスクの耐久性及び耐光性がより優れたものとなる。

20

30

【0074】

本発明の紫外線硬化型組成物中のオリゴマーの含有量は、紫外線硬化型組成物に含まれるラジカル重合性化合物中の5~30質量%であることが好ましく、5~20質量%であることが特に好ましい。オリゴマーの含有量を当該範囲とすることで硬化膜に適度な柔軟性を付与することが可能となる。

【0075】

光重合開始剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、分子開裂型または水素引き抜き型のものが本発明で使用する光重合開始剤として好適である。本発明に使用する光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインイソブチルエーテル、2,4-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、ベンジル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン及び2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン等の分子開裂型や、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド等の水素引き抜き型の光重合開始剤を使用することができる。

40

【0076】

また、増感剤として、例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチ

50

ル、p - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N , N - ジメチルベンジルアミン及び 4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン等が使用でき、更に、前記の光重合性化合物と付加反応を起こさないアミン類を併用することもできる。もちろん、これらは、紫外線硬化性化合物への溶解性に優れ、かつ紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いることが好ましい。また、紫外線硬化型樹脂組成物には、必要に応じて、添加剤として、界面活性剤、レベリング剤、熱重合禁止剤、ヒンダードフェノール、ホスファイト等の酸化防止剤、ヒンダードアミン等の光安定剤、ベンゾトリアゾール等の腐食防止剤を使用することもできる。

【 0 0 7 7 】

更に必要に応じて、接着性、密着性を改善するシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の助剤、或いは濡れ性や表面平滑性を改善する助剤を公知任意の量加えることが出来る。

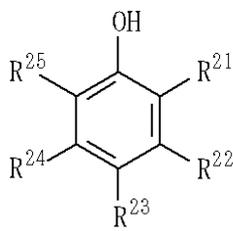
10

【 0 0 7 8 】

本発明の紫外線硬化型組成物中には、式 (7) で表される化合物を添加することが好ましい。式 (7) で表される化合物を添加することにより、光ディスクを高温高湿環境下に長時間放置した後の反射膜の外観変化、及び信号の読み取りエラーの増加を相当程度防止することができる。

【 0 0 7 9 】

【 化 1 1 】

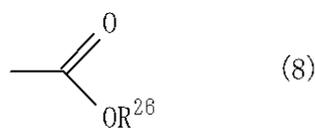


20

(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれ独立して、(i) 水素原子、(i i) ハロゲン原子、(i i i) 水酸基、(i v) 炭素数 1 ~ 8 のアルコキシル基、(v) カルボキシル基、(v i) 式 (8)

【 0 0 8 0 】

【 化 1 2 】



30

(式中、 R^{26} は、ハロゲン原子で置換されていても良い炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はハロゲン原子で置換されていても良い炭素数 1 ~ 20 のアルケニル基を表す。) で表される基、或いは (v i i) 置換基としてカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシロキシル基又はアルコキシル基を有していても良い炭素数 1 ~ 24 のアルキル基若しくはアルケニル基を表すが、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} の中の少なくともひとつは水酸基である。)

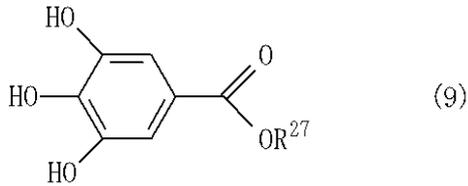
40

【 0 0 8 1 】

前記式 (7) で表される化合物としては種々の構造の化合物があるが、中でも下記式 (9)、式 (10)、式 (11) 及び式 (12) で表される化合物が好ましい。

【 0 0 8 2 】

【化13】

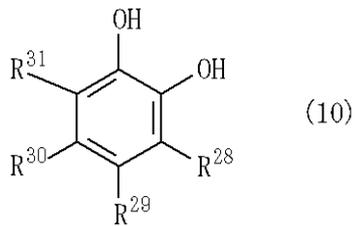


(式中、 R^{27} は、水素原子、ハロゲン原子で置換されていても良い炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はハロゲン原子で置換されていても良い炭素数 1 ~ 20 のアルケニル基を表す。)

10

【0083】

【化14】

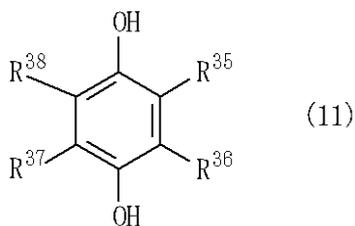


(式中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシル基、置換基として $-COOH$ 、 $-COOR^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 又は $-OR^{15}$ を有していても良い炭素数 1 ~ 24 のアルキル基、或いは置換基として $-COOH$ 、 $-COOR^{32}$ 、 $-OCOR^{33}$ 又は $-OR^{34}$ を有していても良い炭素数 1 ~ 24 のアルケニル基を表す(式中、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 8 のアルケニル基を表す。))

20

【0084】

【化15】



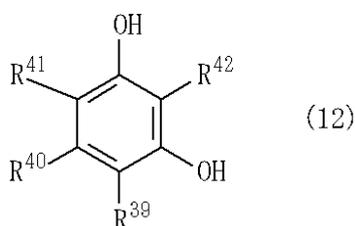
(式中、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 及び R^{38} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシル基、置換基として $-COOH$ 、 $-COOR^{32}$ 、 $-OCOR^{33}$ 又は $-OR^{34}$ を有していても良い炭素数 1 ~ 24 のアルキル基、或いは置換基として $-COOH$ 、 $-COOR^{32}$ 、 $-OCOR^{33}$ 又は $-OR^{34}$ を有していても良い炭素数 1 ~ 24 のアルケニル基を表す(式中、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 8 のアルケニル基を表す。))

30

40

【0085】

【化16】



(式中、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原

50

子、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシル基、置換基として -COOH、-COOR^{3 2}、-OCOR^{3 3} 又は -OR^{3 4} を有していても良い炭素数 1 ~ 24 のアルキル基、或いは置換基として -COOH、-COOR^{3 2}、-OCOR^{3 3} 又は -OR^{3 4} を有していても良い炭素数 1 ~ 24 のアルケニル基を表す（式中、R^{3 2}、R^{3 3}、及び R^{3 4} はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 8 のアルケニル基を表す。）。

【0086】

上記式(9)におけるアルキル基及びアルケニル基は分岐状又は直鎖状であって良く、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であることが好ましい。中でも、R^{2 7}は水素原子、又は無置換の炭素数 1 ~ 20 の分岐鎖を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、水素原子、又は無置換の炭素数 1 ~ 8 の分岐鎖を有していてもよいアルキル基であることがより好ましい。更に、水素原子、又は無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることが特に好ましい

10

【0087】

上記式(9)で表される没食子酸エステルとしては、具体的には、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸イソプロピル、没食子酸イソペンチル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシル、没食子酸テトラデシル、没食子酸ヘキサデシル、没食子酸オクタデシル等がある。式(9)で表される化合物としては、没食子酸を使用することが好ましい。没食子酸は、市販品として、例えば、大日本住友製薬(株)製が容易に入手可能である。

【0088】

式(10)中、R^{2 8}、R^{2 9}、R^{3 0}及びR^{3 1}は、具体的には、(i)水素原子、(ii)フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等のハロゲン原子、(iii)メトキシ、エトキシ、プトキシ、オクチロキシ等のアルコキシル基、(iv)メチル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ラウリル又はオクタデシル等のアルキル基、(v)エテニル、プロペニル又は2-ブテニル等のアルケニル基、(vi)4-カルボキシブチル、2-メトキシカルボニルエチル、メトキシメチル、エトキシメチル等が挙げられる。

20

【0089】

式(10)で表される化合物中で好ましいのは、カテコール、3-sec-ブチルカテコール、3-tert-ブチルカテコール、4-sec-ブチルカテコール、4-tert-ブチルカテコール、3,5-ジ-tert-ブチルカテコール、3-sec-ブチル-4-tert-ブチルカテコール、3-tert-ブチル-5-sec-ブチルカテコール、4-オクチルカテコール及び4-ステアリルカテコールであり、より好ましいのは、カテコール及び4-tert-ブチルカテコールである。特に4-tert-ブチルカテコールを使用することが好ましい。4-tert-ブチルカテコールの市販品としては、例えば、大日本インキ化学工業(株)製DIC TBC-5Pがある。

30

【0090】

式(11)中のR^{3 5}、R^{3 6}、R^{3 7}及びR^{3 8}、及び、式(12)中のR^{3 9}、R^{4 0}、R^{4 1}及びR^{4 2}は、具体的には、水素原子、メチル基、プロピル基、ヘキシル基、ノニル基、ドデシル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、iso-ヘキシル基、tert-オクチル基等が挙げられる。

40

【0091】

式(11)で表される化合物の中で好ましいのは、ハイドロキノン、2-ヒドロキシハイドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2,5-ビス(1,1,3,3-テトラメチルブチル)ハイドロキノン又は2,5-ビス(1,1-ジメチルブチル)ハイドロキノンである。また、式(11)で表される化合物中で好ましいのは、レスルシノール(benzene-1,3-diol)、オルシノール(5-methylbenzene-1,3-diol)である。式(11)で表される化合物の中でもハイドロキノン(benzene-1,4-diol)、2-ヒドロキシハイドロキノン(benzene-1,2,4-triol)を使用することがより好ましい。また、式(12)で表される化合物として、本発明で使用することが好ましいその他の化合物としてはピ

50

ロガロール (1 , 2 , 3 - t r i h y d r o x y b e n z e n e) がある。

【 0 0 9 2 】

上記式 (9) ~ 式 (1 2) で表される化合物の中で、式 (9) で表される没食子酸又は没食子酸エステル及び式 (1 1) で表されるヒドロキノン系化合物は、高温高湿環境下における耐久性を特に向上させることができ、式 (7) で表される化合物の中でも特に好ましい化合物である。また、式 (7) で表される化合物の中では没食子酸が最も好ましい化合物である。

【 0 0 9 3 】

式 (7) で表される化合物の紫外線硬化型組成物中への添加量としては、紫外線硬化型組成物全体に対して、0 . 0 1 ~ 5 質量% が好ましく、より好ましくは0 . 0 2 ~ 0 . 5 質量% である。

10

【 0 0 9 4 】

本発明の紫外線硬化型組成物の粘度は、1 0 0 0 ~ 2 5 0 0 m P a ・ s であることが好ましい。粘度を当該範囲とすることで、光ディスクの光透過層を好適に作製できる。

【 0 0 9 5 】

本発明の紫外線硬化型組成物は、紫外線を照射した後の硬化膜の動的弾性率が、2 0 0 0 M P a (3 0) 以上となるように調整することが好ましい。中でも2 5 0 0 M P a となる組成であることがより好ましい。当該弾性率がこの範囲となる組成であると、光透過層に強い圧力が加わっても変形を生じるおそれがなく、光ディスクの機械的強度を高めることが容易である。また、高温高湿環境下に長時間曝されても、反射膜の外観変化、及び

20

【 0 0 9 6 】

[光ディスク]

本発明の光ディスクは、基板の上に、少なくとも光反射層と光透過層とが形成され、前記光透過層を通してレーザー光により記録又は再生を行う光ディスクであって、前記光透過層が、上記の紫外線硬化型組成物の硬化物からなるものである。本発明の光ディスクは、光透過層として、上記した紫外線硬化型組成物を使用することにより、光透過層へ強い圧力が加わっても変形を生じにくく苛酷な使用条件下でも優れた記録・再生特性を与える。また、銀又は銀合金を反射膜として使用した場合であっても、優れた耐久性や耐光性を与え、さらにハードコートの耐摩耗性を向上させることができる。

30

【 0 0 9 7 】

本発明の光ディスクにおける光透過層は、レーザー光の発振波長が3 7 0 ~ 4 3 0 n m であるブルーレーザーを効率良く透過することが好ましい。光透過層の厚みは5 0 ~ 1 5 0 μ m の範囲であり、7 5 ~ 1 5 0 μ m であることが特に好ましい。光透過層の厚みは、通常、約1 0 0 μ m に設定されるが、厚みは光透過率や信号の読み取り及び記録に大きく影響を及ぼすため、十分な管理が必要である。光透過層は、当該厚さの硬化層単層で形成されていても、複数層が積層されていてもよい。

【 0 0 9 8 】

光反射層としては、レーザー光を反射し、記録・再生が可能な光ディスクを形成できるものであればよく、例えば、金、銅、アルミニウムなどの金属又はその合金、シリコンなどの無機化合物を使用できる。なかでも、4 0 0 n m 近傍の光の反射率が高いことから銀又は銀を主成分とする合金を使用することが好ましい。光反射層の厚さは、1 0 ~ 6 0 n m 程度の厚さとすることが好ましい。

40

【 0 0 9 9 】

基板としては、ディスク形状の円形樹脂基板を使用でき、当該樹脂としてはポリカーボネートを好ましく使用できる。光ディスクが再生専用の場合には、基板の上に情報記録を担うピットが光反射層と積層される表面に形成される。

【 0 1 0 0 】

また、書込可能な光ディスクの場合には、光反射層と光透過層との間に情報記録層が設けられる。情報記録層としては、情報の記録・再生が可能であればよく、相変化型記録層

50

、光磁気記録層、あるいは有機色素型記録層のいずれであってもよい。

【0101】

情報記録層が相変化型記録層である場合には、当該情報記録層は通常、誘電体層と相変化膜から構成される。誘電体層は、相変化層に発生する熱を緩衝する機能、ディスクの反射率を調整する機能を求められ、ZnSとSiO₂の混合組成が用いられる。相変化膜は、膜の相変化により非晶状態と結晶状態で反射率差を生じるものであり、Ge-Sb-Te系、Sb-Te系、Ag-In-Sb-Te系合金を用いることができる。

【0102】

本願発明の光ディスクは、情報記録部位が二つ以上形成されていても良い。例えば、再生専用光ディスクの場合には、ピットを有する基板の上に、第一の光反射層、第一の光透過層が積層され、当該第一の光透過層上又は他の層を積層し、当該層上に第二の光反射層、第二の光透過層を形成してもよい。この場合には第一の光透過層やこれに積層する他の層上にピットが形成される。また、記録・再生可能な光ディスクの場合は、基板の上に、情報記録層、光反射層及び光透過層とが積層された構成を有するものであるが、当該光透過層上に更に、第二の光反射層、第二の情報記録層、第二の光透過層を形成して二層の情報記録層を有する構成、あるいは、同様に層を積層して三層以上の情報記録層を有する構成としてもよい。複数層を積層する場合には、各層の層厚さの和が上記の厚さになるように適宜調整すればよい。

【0103】

また、本発明の光ディスクにおいては、光透過層が最表面の層であってもよいが、更にその表層に表面コート層を設けてもよい。

【0104】

本発明の光ディスクには、再生専用のディスクと、記録・再生可能なディスクがある。再生専用のディスクは、1枚の円形樹脂基板を射出成形する際に、情報記録層であるピットを設け、次いで該情報記録層上に光反射層を形成し、更に、該光反射層上に紫外線硬化型組成物をスピコート法等により塗布した後、紫外線照射により硬化させて光透過層を形成することにより製造することができる。また、記録・再生可能なディスクは、1枚の円形樹脂基板の上に光反射層を形成し、次いで相変化膜、又は光磁気記録膜等の情報記録層を設け、更に、該光反射層上に紫外線硬化型組成物をスピコート法等により塗布した後、紫外線照射により硬化させて光透過層を形成することにより製造することができる。

【0105】

光反射層上に塗布した紫外線硬化型組成物を紫外線照射することにより硬化させる場合、例えばメタルハライドランプ、高圧水銀灯などを用いた連続光照射方式で行うこともできるし、USP5904795記載の閃光照射方式で行うこともできる。効率よく硬化出来る点で閃光照射方式がより好ましい。

【0106】

紫外線を照射する場合、積算光量は0.05~1J/cm²となるようにコントロールするのが好ましい。積算光量は0.05~0.8J/cm²であることがより好ましく、0.05~0.6J/cm²であることが特に好ましい。本発明の光ディスクに使用する紫外線硬化型組成物は、積算光量が少量であっても、十分に硬化し、光ディスク端面や表面のタックが発生せず、更に光ディスクの反りや歪みが発生しない。

【0107】

[実施態様]

以下、本発明の光ディスクの具体例として、単層型光ディスク及び二層型光ディスクの具体的構成の一例を以下に示す。

【0108】

本発明の光ディスクのうち、単層型光ディスクの好ましい実施態様としては、例えば、図1に示したように、基板1上に、光反射層2と、光透過層3とが積層され、光透過層側からブルーレーザを入射して情報の記録又は再生を行う構成が例示できる。図中の凹凸は、記録トラック(グループ)を模式的に表したものである。光透過層3は、本発明の紫

10

20

30

40

50

外線硬化型組成物の硬化物からなる層であり、その厚さは $100 \pm 10 \mu\text{m}$ の範囲である。基板1の厚さは1.1mm程度、光反射膜は銀等の薄膜である。

【0109】

図2は図1に示した構成の最表層にハードコート層4を設けた構成である。ハードコート層は、高硬度で、耐摩耗性に優れる層であることが好ましい。ハードコート層の厚さは、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい

多層型光ディスクの好ましい実施態様としては、例えば、図3に示したように、基板1上に、光反射層5と、光透過層6とが積層され、さらにその上に、光反射層2と、光透過層3とが積層され、光透過層3側からブルーレーザーを入射して情報の記録又は再生を行う二層型光ディスクの構成が例示できる。光透過層3及び光透過層6は、紫外線硬化型組成物の硬化物からなる層であり、少なくともいずれかの層が本発明の紫外線硬化型組成物からなる層である。層の厚さとしては、光透過層3の厚さと光透過層6の厚さの和が $100 \pm 10 \mu\text{m}$ の範囲である。基板1の厚さは1.1mm程度、光反射膜は銀等の薄膜である。

10

【0110】

当該構成の二層型光ディスクにおいては、記録トラック(グループ)が、光透過層6の表面にも形成されるため、光透過層6は、接着性に優れる紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる層の上に、記録トラックを好適に形成できる紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる層を積層した複層で形成されていてもよい。また当該構成においても最表層にハードコート層が設けられていてもよい。

20

【0111】

図1に示す光ディスクの製造方法を以下に説明する。

まず、ポリカーボネート樹脂を射出成形することによって、記録トラック(グループ)と呼ばれるレーザー光をトラッキングするための案内溝を有する基板1を作製する。次に基板1の記録トラック側の表面に、銀合金などをスパッタまたは蒸着することにより光反射層2を成膜する。この上に本発明の紫外線硬化型組成物を塗布し、ディスクの片面または両面から紫外線を照射して、紫外線硬化型組成物を硬化させ、光透過層3を形成し、図1の光ディスクを作製する。図2の光ディスクの場合には、この上に更にスピコート等によりハードコート層4を形成する。

【0112】

図3に示す光ディスクの製造方法を以下に説明する。

まず、ポリカーボネート樹脂を射出成形にすることによって、記録トラック(グループ)と呼ばれるレーザー光をトラッキングするための案内溝を有する基板1を作製する。次に、基板1の記録トラック側の表面に、銀合金などをスパッタまたは蒸着することにより光反射層6を成膜する。

30

【0113】

この上に、本発明の紫外線硬化型組成物又は任意の紫外線硬化型組成物の光透過層5を形成するが、その際に型を用いて表面に記録トラック(グループ)を転写する。記録トラック(グループ)を転写する工程は次の通りである。基板1に形成された光反射層6上に紫外線硬化型組成物を塗布し、その上に記録トラック(グループ)を形成するための型と貼り合わせ、この貼り合わせたディスクの片面または両面から紫外線を照射して、紫外線硬化型組成物を硬化させる。その後、型を剥離して、光透過層5の記録トラック(グループ)を有する側の表面に、銀合金などをスパッタまたは蒸着することにより光反射層2を成膜し、この上に、紫外線硬化型組成物を塗付した後、紫外線照射により硬化させ、光透過層3を形成することで、図3の光ディスクを作製できる。また、光反射層に相変化型記録層を用いる場合でも上記と同様の方法により光ディスクを作成することができる。

40

【実施例】

【0114】

次に、合成例及び実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下実施例中の「部」は「質量部」を表す。

50

【0115】

なお本発明で平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用い、下記の条件により求めた。

測定装置 ; 東ソー株式会社製 HLC-8220
 カラム ; 東ソー株式会社製ガードカラムHXL-H
 + 東ソー株式会社製 Super HZMM (4本)

検出器 ; RI (示差屈折計)

測定条件: カラム温度 40
 溶媒 テトラヒドロフラン
 流速 1.0 ml / 分

標準 ; ポリスチレン

試料 ; 樹脂固形分換算で0.4重量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(100 μl)

10

【0116】

<合成例1>

温度計、攪拌機および環流冷却器を備えたフラスコに、フェノキシエチルアクリレート65.5gを入れ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量189g/当量；大日本インキ化学工業株式会社製EPICLON850）189gを溶解し、重合禁止剤としてハイドロキノン0.1gを加えた後、アクリル酸50.7g（0.7mol）を仕込んだ。触媒としてトリフェニルホスフィン0.48gを添加し、攪拌を行いながら2時間で130℃まで昇温した。130℃で6時間保持した後、酸価が0mg/KOHになった事を確認した後、80℃まで降温してアクリル酸22.2g（0.3mol）を仕込んだ。1時間で再び130℃まで昇温してトリフェニルホスフィン0.48gを添加し4時間保持後、分岐エポキシアクリレート（EA1）を含有する淡黄色透明の樹脂状の反応混合物（酸価=0.2mg/KOH、酢酸ブチル希釈ガードナー粘度（反応混合物/酢酸ブチル=80/20）=U²-V、エポキシ当量=15,000）を得た。

20

【0117】

得られた分岐エポキシ（メタ）アクリレート（EA1）の混合液のGPCによる分子量分布測定を行った（図4）。得られた結果より、分岐エポキシ（メタ）アクリレート（EA1）の数平均分子量（Mn）2507、重量平均分子量（Mw）3786であった。また、分岐エポキシアクリレート（EA1）と、前述した式（5）で表されるエポキシアクリレートとの面積比は（分岐エポキシアクリレート）/（式（5）で表されるエポキシアクリレート）で表される比で1.63であった。

30

【0118】

<合成例2>

合成例1と同様の装置を用い、フェノキシエチルアクリレート65.5gを入れ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂189gを溶解し、重合禁止剤としてハイドロキノン0.1gを加えた後、アクリル酸43.4g（0.6mol）を仕込んだ。触媒としてトリフェニルホスフィン0.46gを添加し、攪拌を行いながら2時間で130℃まで昇温した。130℃で6時間保持した後、酸価が0mg/KOHになった事を確認した後、80℃まで降温してアクリル酸29.5g（0.4mol）を仕込んだ。1時間で再び130℃まで昇温してトリフェニルホスフィン0.46gを添加し4時間保持後、分岐エポキシアクリレート（EA2）を含有する淡黄色透明の樹脂状の反応混合物（酸価=0.2mg/KOH、酢酸ブチル希釈ガードナー粘度（反応混合物/酢酸ブチル=80/20）=V²-W、エポキシ当量=11,000）を得た。

40

【0119】

得られた分岐エポキシアクリレート（EA2）の混合液のGPCによる分子量分布測定を行った（図5）。得られた結果より、分岐エポキシアクリレート（EA1）の数平均分子量（Mn）2934、重量平均分子量（Mw）5205であった。また、分岐エポキシアクリレート（EA1）と、前述した式（5）で表されるエポキシアクリレートとの面積

50

比は(分岐エポキシアクリレート)/(式(5)で表されるエポキシ(メタ)アクリレート)で表される比で1.97であった。

【0120】

<合成例3>

合成例1と同様の装置を用い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂189gを溶解し、重合禁止剤としてヒドロキノン0.1gを加えた後、アクリル酸72.4g(1mol)を仕込んだ。触媒としてトリフェニルホスフィン1.31gを添加し、攪拌を行いながら2時間で110℃まで昇温した。110℃で6時間保持した後、エポキシ(メタ)アクリレート(EA3)を含有する淡黄色透明の樹脂状の反応混合物(酸価=0.2mg/KOH、酢酸ブチル希釈ガードナー粘度(反応混合物/酢酸ブチル=80/20)=X、エポキシ当量=12,000)を得た。得られたエポキシアクリレート(EA3)について、GPCによる分子量分布測定を行った(図6)。得られた結果よりエポキシアクリレート(EA3)の数平均分子量(Mn)=1010および重量平均分子量(Mw)=1063であった。

10

【0121】

<合成例4>

合成例1と同様の装置を用い、カプロラクトン変性-ヒドロキシエチルアクリレート(水酸基価=244mg/KOH,ダイセル化学工業株式会社製 プラクセルFA1-DDM)を230g、無水フタル酸を148g、重合禁止剤としてヒドロキノン0.1g仕込んだ後、攪拌を行いながら2時間で120℃まで昇温した。120℃で10時間保持し、酸価が148mg/KOHになった事を確認した後、80℃まで降温してビスフェノールA型エポキシ樹脂189g、トリフェニルホスフィン2.85gを添加した。再び120℃まで昇温後、4時間保持してエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(EA4)を含有する淡黄色透明の樹脂状の反応混合物(酸価=0.7、酢酸ブチル希釈粘度(反応混合物/酢酸ブチル=70/30)=F-G、エポキシ当量=10,200)を得た。GPCによる分子量分布測定結果からエポキシアクリレート樹脂(EA4)の数平均分子量(Mn)は1360、重量平均分子量(Mw)=3840であった。

20

【0122】

<紫外線硬化型組成物の製造>

下記表1~2に示した組成により配合した各組成物を60℃で1時間加熱、溶解して、実施例1~5及び比較例1~7の各実施例及び比較例の紫外線硬化型組成物を調製した。得られた組成物について、下記の評価を行った。

30

【0123】

<粘度の測定方法>

紫外線硬化型組成物について、25℃における粘度をB型粘度計((株)東京計器製、BM型)を用いて測定した。

【0124】

<弾性率の測定方法>

紫外線硬化型組成物を、ガラス板上に硬化塗膜が $100 \pm 10 \mu\text{m}$ になるように塗布した後、メタルハライドランプ(コールドミラー付き、ランプ出力120W/cm)を用いて窒素雰囲気中で 500 mJ/cm^2 で硬化させた。この硬化塗膜の弾性率をティー・エイ・インストルメント(株)社の自動動的粘弾性測定装置で測定し、30℃における動的弾性率 E' を弾性率とした。

40

【0125】

<硬化収縮率>

25℃における硬化前の組成物の液比重と、硬化して得られた硬化塗膜の25℃における固体比重をそれぞれ測定し下記式により硬化収縮率を求め、以下のように評価した。

なお、硬化塗膜の作製方法は弾性率測定用と同様である。

$$\text{硬化収縮率(\%)} = [(\text{固体比重}) - (\text{液比重})] / (\text{固体比重}) \times 100$$

【0126】

50

< 光ディスクの作成条件 >

直径120mm、厚さ1.1mmのポリカーボネート基板を準備し、(株)コベルコ科研製銀合金ターゲットGBD05(銀を主成分とするビスマスとの合金)を20~40nmの膜厚でスパッタした後、該金属反射膜上に、表1の各組成物をオリジン電気(株)製の塗布実験機を使用し膜厚が硬化後に $100 \pm 5 \mu\text{m}$ となるように塗布した。ウシオ電機(株)製クセノンフラッシュ照射装置(型式:FUV-201WJ02)を使用し、仮硬化1ショット(充電電圧3420V)、本硬化15ショット(充電電圧3420V)の条件で紫外線を照射、硬化させ試験用サンプルディスクを得た。

【0127】

< 反り評価 >

Dr.Schwab Inspection Technology社(製)argus bluを用い反り角の測定を行った。半径位置が55mmから56mmでのRadial Tiltの平均値から反り角を求めた。初期の反り角と表1の各組成物の硬化後の反り角を測定した。また、各サンプルディスクについて環境試験器「PR-2PK」(エスベック(株)製)を使用し、80~85%RH240時間の高温高湿環境下での暴露(耐久試験)後の反り角を測定した。なお、表1にて耐久試験前の反り角は各組成物を硬化後、25~45%RH環境下1日放置後の測定値であり、耐久試験後の反り角は80~85%RHの環境下240時間放置後、サンプルディスクを取り出し25~45%RH環境下1日放置後の測定値である。硬化後の反り角並びに耐久試験後の反り角について以下のように評価した。ここで、反り角の値が正(+)の場合は組成物を塗布した側とは反対側に、負(-)の場合は塗布した側に反ったことを意味する。

: ± 0.8 度以内x : ± 0.8 度を超える

【0128】

< 光ディスクのエラーレート測定 >

各サンプルディスクについて環境試験器「PR-2PK」(エスベック(株)製)を使用し、80~85%RH240時間の高温高湿環境下での暴露(耐久試験)を行った。各サンプルディスクのエラーレートRandom SERをパルステック工業(株)製「INSPECTOR」にて測定した。耐久試験後のRandom SERの平均値を以下のように評価した。

: 2×10^{-4} 以下: 2×10^{-4} を越え 5×10^{-3} 以下x : 5×10^{-3} を越える

【0129】

10

20

30

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
エポキシアクリレート	EA1	60	67		54	72
	EA2			56		
	EA3					
	EA4					
2官能アクリレート	TCDDA					
	HPNDA	30		34	10	
	CL-HPNDA					
	BisA-4EO-DA				10	
単官能アクリレート	PEA	8	31	8	24	
	THF-A					26
添加剤	PM-2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	GA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
光重合開始剤	Irg.184D	2	2	2	2	2
粘度 (mPa・s / 25℃)		2090	2020	1920	1620	2170
弾性率(MPa / 30℃)		2760	2270	2940	2870	2880
硬化収縮率 (%)		5.9	5.6	5.6	5.5	5.9
エラーレート Random SER (ave.)	初期	3.87×10^{-5}	4.79×10^{-5}	4.09×10^{-5}	4.94×10^{-5}	2.19×10^{-5}
	240hr	4.12×10^{-5}	5.09×10^{-5}	5.84×10^{-5}	5.43×10^{-5}	3.67×10^{-5}
	評価	○	○	○	○	○
反り変化	初期の反り角	0.83	0.84	0.85	0.71	0.56
	硬化後の反り角	-0.52	0.43	-0.53	-0.34	-0.41
	評価	○	○	○	○	○
	環境試験前の反り角	0.45	0.81	0.74	0.25	0.40
	環境試験後の反り角	-0.41	0.13	-0.78	-0.51	-0.03
	評価	○	○	○	○	○

10

20

【0130】

30

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
エポキシアクリレート	EA1							
	EA2							
	EA3	53	60	46		37	41	28
	EA4				34			
2官能アクリレート	TCDDA				64			
	HPNDA	30		15		30		34
	CL-HPNDA			30				
	BisA-4EO-DA							
単官能アクリレート	PEA	15	38	7		8	31	8
	THF-A							
添加剤	PM-2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	GA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
光重合開始剤	Irg.184D	2	2	2	2	2	2	2
粘度 (mPa·s / 25℃)		2040	2070	1960	1820	1210	1050	490
弾性率(MPa / 30℃)		3120	3360	2330	3040	3200	3060	2650
硬化収縮率 (%)		6.1	5.6	5.8	6.0	6.3	5.9	6.4
エラーレート Random SER (ave.)	初期	1.45×10^{-5}	1.67×10^{-5}	2.97×10^{-5}	4.54×10^{-5}	3.24×10^{-5}	3.89×10^{-5}	-
	240hr	注2	注2	注2	注1	注1	1.40×10^{-2}	-
	評価	×	×	×	×	×	×	-
反り変化	初期の反り角	0.79	0.77	0.79	0.89	0.50	0.48	-
	硬化後の反り角	-0.79	0.00	-0.21	-1.38	-1.37	-0.15	-
	評価	○	○	○	×	×	○	-
	環境試験前の反り角	0.05	0.53	0.29	-0.67	0.26	0.42	-
	環境試験後の反り角	-1.26	-0.71	-0.26	-1.90	-1.19	0.24	-
	評価	×	○	○	×	×	○	-

注1)：反り角が大きくなり信号測定装置でエラーレート測定不可

注2)：反射膜が腐食し信号測定装置でエラーレート測定不可(装置上限は 10^{-2})

【0131】

表 1 中の略号は以下のとおりである。

EA1：合成例 1 にて得られたエポキシアクリレート (EA1) と式 (5) で表されるエポキシアクリレートの混合物 (エポキシ (メタ) アクリレート (EA1) / 式 (5) で表されるエポキシ (メタ) アクリレート = 1 . 63)

EA2：合成例 2 にて得られたエポキシ (メタ) アクリレート (EA2) と式 (5) で表されるエポキシ (メタ) アクリレートの混合物 (エポキシ (メタ) アクリレート (EA1) / 式 (5) で表されるエポキシ (メタ) アクリレート = 1 . 97)

EA3：合成例 3 にて得られたエポキシ (メタ) アクリレート (EA3)

EA4：合成例 4 にて得られたエポキシ (メタ) アクリレート (EA4)

TCDDA：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート

HPNDA：ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート

CL-HPNDA：カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、HX-220 (日本化薬 (株) 製)

BisA-4EO-DA：エチレンオキサイド変性 (4モル) ビスフェノール A ジアクリレート

PEA：フェノキシエチルアクリレート

THF-A：テトラヒドロフルフリルアクリレート

PM-2：エチレンオキサイド変性リン酸ジメタクリレート (日本化薬 (株) 製)

GA：没食子酸 (大日本住友製薬 (株) 製)

Irg.184：イルガキュア 184 (チバ・ジャパン (株) 製)

【0132】

上記より明らかとなっており、本発明の分岐エポキシ (メタ) アクリレートを含有する実施例 1 ~ 3 の紫外線硬化型組成物は、光ディスクに適用した際に反りの発生を抑制でき、ま

10

20

30

40

50

た反射膜の腐食を生じさせず、良好な特性の光ディスクを形成できるものであった。一方、分岐していない合成例3のエポキシアクリレートを使用した比較例1～3の紫外線硬化型組成物組成物は、反射膜の腐食によるエラーレートの増大が見られ、合成例4のエポキシアクリレートを使用した比較例4の紫外線硬化型組成物では反りの低減が充分でなかった。また、比較例5～7はそれぞれ実施例1～3に対して式(5)で表されるエポキシアクリレートを同量含有するものである。比較例5の紫外線硬化型組成物では環境試験後の反りが大きく、比較例6の紫外線硬化型組成物では反射膜の腐食によるエラーレートの増大が見られ、比較例7の紫外線硬化型組成物では低粘度のため $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の膜厚を得ることができなかった。

【図面の簡単な説明】

10

【0133】

- 【図1】本発明の単層型光ディスクの一例を示す図である。
- 【図2】本発明の単層型光ディスクの一例を示す図である。
- 【図3】本発明の二層型光ディスクの一例を示す図である。
- 【図4】合成例1のエポキシアクリレートのGPCによる分子量分布測定である。
- 【図5】合成例2のエポキシアクリレートのGPCによる分子量分布測定である。
- 【図6】合成例3のエポキシアクリレートのGPCによる分子量分布測定である。

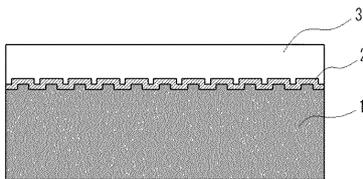
【符号の説明】

【0134】

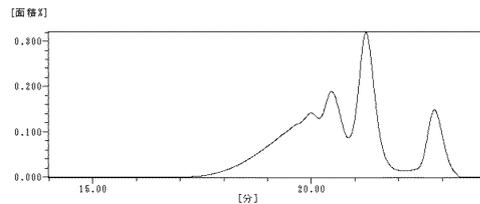
- 1 基板
- 2 光反射層
- 3 紫外線硬化型組成物の光透過層
- 4 ハードコート層
- 5 光反射層
- 6 紫外線硬化型組成物の光透過層

20

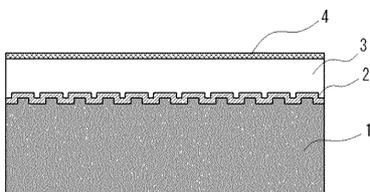
【図1】



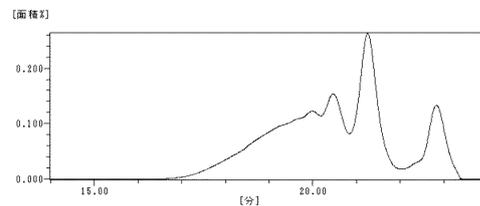
【図4】



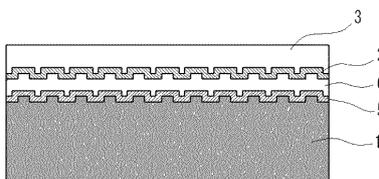
【図2】



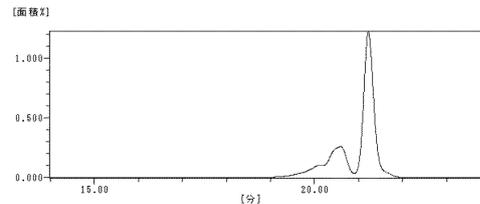
【図5】



【図3】



【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 徳田 博之
千葉県市原市八幡海岸通12 D I C株式会社 千葉工場内
- (72)発明者 川島 康成
千葉県市原市八幡海岸通12 D I C株式会社 千葉工場内
- (72)発明者 寺田 浩之
千葉県市原市八幡海岸通12 D I C株式会社 千葉工場内

審査官 蔵野 雅昭

- (56)参考文献 特開2006-199942(JP,A)
特開2003-206449(JP,A)
特開平11-302309(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G11B 7/254
C08F 299/06
G11B 7/24
G11B 7/257