

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4513003号
(P4513003)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月21日(2010.5.21)

(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 4 1 K
G 1 1 B 7/24 (2006.01)

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-326311 (P2004-326311)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成16年11月10日(2004.11.10)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2006-139819 (P2006-139819A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成18年6月1日(2006.6.1)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成19年11月5日(2007.11.5)		弁理士 河野 通洋
前置審査		(72) 発明者	田中 重弘 埼玉県北足立郡吹上町富士見二丁目8-1-401
		(72) 発明者	伊藤 大介 埼玉県上尾市緑丘5-4-20
		(72) 発明者	村田 義章 千葉県中央区浜野町938-1-302
		(72) 発明者	北澤 清一 千葉県市原市西広4-4-3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ディスク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の基板上に情報読み取り用のレーザー光を反射するための第1の銀、銀合金又はアルミニウムからなる反射膜を備え、更に前記第1の反射膜上に紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる樹脂層を備えた光ディスクの該硬化膜に使用する紫外線硬化型組成物であって、
 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのラクトン付加物(a1)と二塩基酸無水物(a2)から得られるハーフエステル化合物(A)と、エポキシ樹脂(B)とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂を含有し、前記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのラクトン付加物(a1)が、1モルの2-ヒドロキシエチルアクリレートに2モルの - カプロラクトンが付加した化合物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。

【請求項2】

第1の基板上に情報読み取り用のレーザー光を反射するための第1の銀、銀合金又はアルミニウムからなる反射膜を備え、更に前記第1の反射膜上に紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる樹脂層を備えた光ディスクであって、前記紫外線硬化型組成物が請求項1に記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物であることを特徴とする光ディスク。

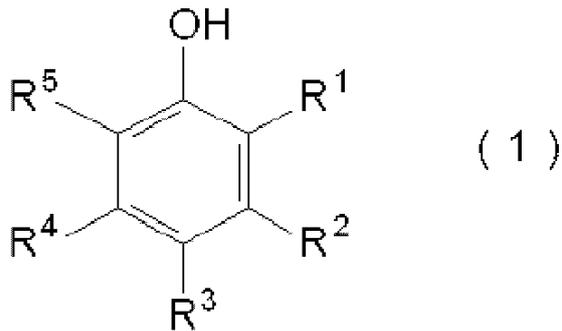
【請求項3】

更に、情報読み取り用のレーザー光を反射するための第2の銀、銀合金又はアルミニウムからなる反射膜を備えた第2の基板が、前記樹脂層と前記第2の反射膜とが接するように、前記樹脂層上に設けられた請求項2に記載の光ディスク。

【請求項 4】

前記紫外線硬化型組成物が、式(1)

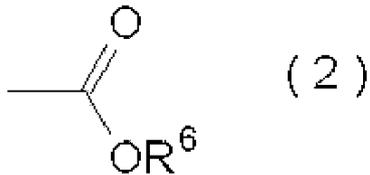
【化1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立的に、(i)水素原子、(ii)ハロゲン原子、(iii)水酸基、(iv)炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、(v)カルボキシ基、(vi)式(2)

【化2】



20

(式中、 R^6 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(vii)置換基としてカルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基又はアルコキシ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^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の中の少なくともひとつは水酸基である。)で表される化合物を含有する請求項 2 又は 3 に記載の光ディスク。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板上に情報読み取り用のレーザー光を反射するための反射膜を備え、更にその反射膜上に紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる保護層を備えた光ディスク、及び少なくとも1枚の光ディスク用基板に情報読み取り用のレーザー光を反射するための反射膜を備えた2枚の基板を紫外線硬化型組成物の硬化膜により貼り合わせた貼り合わせ型の光ディスクに関する。

【背景技術】

40

【0002】

光ディスクには種々のタイプがある。例えば、基板上に形成された情報記録層上に該記録層を保護するための紫外線硬化型樹脂組成物の硬化膜が形成された光ディスクや、少なくとも1枚の光ディスク用基板に情報記録層が形成された2枚の基板を紫外線硬化型樹脂組成物の硬化膜により貼り合わせた貼り合わせ型の光ディスクがある。

情報記録層とは、ポリカーボネート等の合成樹脂からなる光ディスク用基板上に形成した、ピットと称する凹凸、相変化材料又は色素等からなる層と、その上に形成された情報読み取り用のレーザー光を反射するための半透明反射膜又は完全反射膜とからなる積層体である。半透明反射膜及び完全反射膜は情報記録層の最上部に形成される層であり、一般的には金属又は金属合金の薄膜からなる層である。

50

【 0 0 0 3 】

貼り合わせ型の光ディスクの代表例としては、DVD（デジタルバーサタイルディスク又はデジタルビデオディスク）がある。中でも再生専用型のDVDにおいては、種々のタイプが存在する。例えば、「DVD-10」と称する光ディスクは、基板の片面に記録情報に対応するピットと称する凹凸を設け、その上に情報読み取り用のレーザー光を反射するための層として、例えばアルミニウムの層を形成した光ディスク用ポリカーボネート基板を2枚用意して、それらをアルミニウムの層を接着面として貼り合わせたものである。「DVD-5」は、「DVD-10」を製造するための前記基板と、情報記録層を設けていない通常の透明なポリカーボネート基板とを貼り合わせたものである。また、「DVD-9」は、基板の片面に設けたピット上にアルミニウムの反射膜を形成した基板と、基板の片面に設けたピット上に金又は金を主成分とする合金、銀又は銀を主成分とする合金或いはケイ素化合物等からなる半透明反射膜を形成した基板とを、反射膜同士を接着面として貼り合わせたものである。更に、「DVD-18」は、片面に2層の情報記録層を有する基板を2枚貼り合わせた構造のものである。現在では記録容量が大きく片面から2層の情報を読み取れる「DVD-9」が主流になっている。

10

【 0 0 0 4 】

このDVD-9等の半透明反射膜としては、金またはケイ素化合物が主として使用されている。しかし、金は材料の値段が非常に高くコスト面で不利であり、またケイ素化合物は成膜が非常に困難であるという欠点がある。そこで、金と比較して低コストであり成膜も容易であることから銀または銀を主成分とする合金への置き換えが盛んに検討されている。

20

【 0 0 0 5 】

さらに、DVDは再生専用型と記録型に大別でき、記録型のDVDにおいては、追記型のDVD-R、DVD+Rと呼ばれる方式と書き換え型のDVD-RW、DVD+RW、DVD-RAMと呼ばれる方式がある。これらのDVDの内、追記型のDVD-R、DVD+Rと呼ばれるDVDは、他のDVDとは異なり、記録層に有機色素を用いるという特徴を持つ。追記型光ディスクは、透明基板上に、レーザー光の照射によって不可逆的に光学特性が変化したり凹凸形状が形成されたりすることによって記録層が形成される。この記録層としては、例えばレーザー光の照射による加熱で分解し、その光学定数が変化すると共に、体積変化によって基板の変形を生じさせるシアニン系、フタロシアニン系、アゾ系の有機色素等が用いられる。

30

【 0 0 0 6 】

こうした多くの方式が開発されているが、次々に開発される種々の記録方式を用いた光ディスクには、情報記録層に記録された信号が安定して読み取れること、信号の読み取りエラーの発生が極力抑えられていることが共通して求められている。特に、高温高湿環境下に長時間曝露された後であっても、情報記録層を形成する反射膜の外観変化が無く、信号の読み取りエラーの増加が起こらないことが重要である。

【 0 0 0 7 】

ところで、そのような光ディスクの特性は、情報記録層上に設けられる樹脂層を形成するための紫外線硬化型組成物の特性により大きく影響される。例えば、貼り合わせ型の光ディスクに使用される紫外線硬化型組成物としては、情報記録面を形成する種々の材料に対して優れた接着性を示す事が求められる。即ち、光ディスク用紫外線硬化型組成物が接着する対象となる被接着体は、ポリカーボネート、アルミニウム、金、金合金、銀、銀合金、ケイ素化合物、有機色素等が有るが、これら総てに対し優れた接着力を示すことが求められる。

40

【 0 0 0 8 】

貼り合わせ型の光ディスクに使用される紫外線硬化型組成物として、1分子中に1個の水酸基を含有する（メタ）アクリレートと二塩基酸無水物の反応物であるハーフエステル化合物と1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂との反応物と反応性希釈剤と光重合開始剤を含有する光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化性接着剤組成物に

50

関する技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。当該技術は、銀等からなる半透明反射膜を有する貼り合わせ型光ディスクにおいて、高い耐久性（信頼性）を有する接着剤組成物を提供することを目的としており、80、85%RH環境下に500時間放置した後も反射膜の外観変化が発生しないことが報告されている。しかしながら、当該技術に記載された実施例の組成物、つまり、2-アクリロイルオキシエチルフタレートとビスフェノールA型のエポキシ樹脂の反応物を含有する紫外線硬化型組成物を詳細に検討すると、初期の接着力が低く、また、高温高湿環境下に長時間放置した後における接着力の低下、及び信号の読み取りエラーの増加が認められ、実用上、更に、改良が必要であることが判明した。

【0009】

一方、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのラクトン付加物とジカルボン酸無水物とエポキシ樹脂とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂と、ラジカル重合性単量体とを必須成分として含有する活性エネルギー線硬化型塗料用組成物に関する技術が知られている（例えば、特許文献2参照）。当該技術は、高い硬度とクラックの発生を抑制する伸度を有する硬化塗膜を得るための木材用塗料を主目的としている。また、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートと酸無水物と二官能以上のエポキシ樹脂とを反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート、及び必要に応じて加えられる（メタ）アクリロイル基含有化合物を含有する活性エネルギー線硬化型光ファイバーコーティング用樹脂組成物に関する技術が知られている（例えば、特許文献3参照）。当該技術は、硬化速度が速く、硬化物が光ファイバーコーティング用として適切な耐湿熱性、低吸湿性を有する活

【0010】

【特許文献1】特開2003-206449号公報（特許請求の範囲、第4段落、実施例）

【特許文献2】特開2003-105230号公報（特許請求の範囲、第5段落、実施例）

【特許文献3】特開2004-51905号公報（特許請求の範囲、第5段落、実施例）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、本発明の目的は、高温高湿環境下に長時間放置した前後における接着力の低下や反射膜の外観変化を起こすことが無く、更に信号の読み取りエラーが増加することがない、高温高湿環境下に曝露された場合の耐久性に優れる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】

【0012】

従来から、光ディスク基板の情報記録面と紫外線硬化型組成物の硬化皮膜との接着性を向上させるためには、紫外線硬化型組成物が硬化する際の収縮率を低減させたり、硬化後の膜の弾性率を低くすることにより、硬化時の歪みを低下させ、或いは緩和することが有効であることが判っている。そのための手段として、比較的高分子量のオリゴマーの使用比率を増加して、低分子量のモノマーの使用比率を低く抑えることが従来から試みられている。

【0013】

本発明者らは、本発明の課題を解決するため、コーティング剤や接着剤の分野において広く使われており、光ディスク用紫外線硬化型組成物においても一般的に用いられているビスフェノールA型エポキシアクリレートを含有する紫外線硬化型組成物を検討した。しかしながら、ビスフェノールA型エポキシアクリレートは粘度が高く、したがって、塗工

10

20

30

40

50

性能を一定の保つために該化合物を多く使用することが困難であり、しかも、該化合物を使用した組成物は、硬化後の硬化皮膜の弾性率が高くなり、硬化時の歪みが緩和されない。そのため、信号の読み取りエラーや外観不良等の不具合が起こり易かった。更に、高温高湿環境下に長時間曝露した場合、熱や水分によって硬化時の歪みが記録層表面で更に拡大し、信号の読み取りエラーの増加や外観不良が起こる原因となることが判った。

【0014】

そこで、前記特許文献1の実施例に記載されている2-アクリロイルオキシエチルフタレートとビスフェノールA型のエポキシ樹脂の反応物を含有する紫外線硬化型組成物を検討した。該反応物を含有する紫外線硬化型組成物は、該反応物を多く含有しても塗工性能を損なうほど粘度が上昇することはなかった。しかしながら、該反応物を含有する紫外線硬化型組成物の硬化皮膜は、光ディスク基板の情報記録面に対する初期の接着力が低く、また、高温高湿環境下に長時間放置した後における接着力の低下が起こり、更に信号の読み取りエラーの増加が発生した。これは、該反応物を含有する紫外線硬化型組成物の硬化膜の弾性率が高く、したがって、硬化時に発生した歪みが緩和されないためと推測している。

10

【0015】

以上の結果を基に、本発明者らは硬化時に発生した歪みを緩和することができる分子構造を有するオリゴマーを検討した。その結果、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのラクトン付加物と二塩基酸無水物から得られるハーフエステル化合物と、エポキシ樹脂とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂が目的とする特性を有することが判り、本発明を完成させた。

20

【0016】

すなわち本発明は、第1の基板上に情報読み取り用のレーザー光を反射するための第1の反射膜を備え、更に前記第1の反射膜上に紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる樹脂層を備えた光ディスクであって、前記紫外線硬化型組成物が、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのラクトン付加物(a1)と二塩基酸無水物(a2)から得られるハーフエステル化合物(A)と、エポキシ樹脂(B)とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂を含有することを特徴とする光ディスクを提供するものである。

30

【発明の効果】

【0017】

本発明の光ディスクにおける紫外線硬化型組成物の硬化皮膜は、光ディスク基板の情報記録面に対する初期の接着力が高い。したがって、本発明の光ディスクは、高温高湿環境下に長時間放置した後には接着力の低下や反射膜の外観変化を起こすことが無く、更に信号の読み取りエラーが増加することがない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の光ディスクに使用する紫外線硬化型組成物は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのラクトン付加物(a1)と二塩基酸無水物(a2)から得られるハーフエステル化合物(A)と、エポキシ樹脂(B)とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂を含有する。

40

なお、本明細書中で反射膜とは、情報読み取り用のレーザー光を反射するための半透明反射膜又は該レーザー光を実質的に透過しない完全反射膜のことであり、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸のことであり、アクリル酸又はメタクリル酸の誘導体についても同様である。

【0019】

前記エポキシアクリレート樹脂は、下記の反応工程で製造することが好ましい。第一段の反応として、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのラクトン付加物(a1)の水酸基と、二塩基酸無水物(a2)とを、(a1)の水酸基と二塩基酸無水物(a2)

50

)のモル比が0.9~1.1、好ましくは等モルにて反応させてハーフエステル化合物(A)を得る。

第二段の反応として、得られたハーフエステル化合物(A)とエポキシ樹脂(B)とを、ハーフエステル化合物(A)のカルボキシル基とエポキシ樹脂(B)のグリシジル基とを、モル比が0.9~1.1、好ましくは等モルにて反応させる。

【0020】

この第1段反応は禁止剤の存在下、反応温度60~120、好ましくは70~100で反応する事が望ましい。60以下では反応時間が長くなり、120以上ではヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのラクトン付加物(a1)の不飽和二重結合の重合が起きやすくなる。第2段の反応は、60以下では反応時間が長くなり、120以上ではヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのラクトン付加物(a1)の不飽和二重結合の重合が起きやすくなるため、禁止剤の存在下、反応温度60~120、好ましくは70~100で反応する事が望ましい。グリシジル基の開環触媒として公知任意の触媒を用いる事が出来る。トリエチレンジアミン、トリnブチルアミン等の三級アミン類、トリフェニルフォスファイト、亜燐酸エステル、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類などがその代表例として挙げる事が出来る。

10

【0021】

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのラクトン付加物(a1)は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートにラクトンを開環付加して得られる。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。ラクトンとしては、-プロピオラクトン、-ブチロラクトン、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-バレロラクトン、-メチル- -バレロラクトン、-カプロラクトン、-カプロラクトン等が挙げられる。

20

中でも、1モルの2-ヒドロキシエチルアクリレートに2モルの -カプロラクトンが付加した化合物が好ましい。

【0022】

エポキシアクリレート樹脂の重量平均分子量(Mw)は900~8000であることが好ましく、1200~3000であることがより好ましい。また、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比率(Mw/Mn)は、1.3~2.8であることが好ましく、1.4~2.0であることがより好ましい。重量平均分子量(Mw)及び(Mw/Mn)が上記範囲であるとエポキシアクリレート樹脂の粘度が低く、紫外線硬化型組成物としてのエポキシアクリレート樹脂(オリゴマー)の濃度を高くできるため、不飽和二重結合濃度を下げる事が出来、その結果、硬化塗膜の硬化収縮による歪みが減少するため、好ましい。

30

【0023】

二塩基酸無水物(a2)としては、フタル酸無水物、1,2,3,6テトラヒドロフタル酸無水物及びその誘導体、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物及びその誘導体、1,2,3,4-テトラヒドロフタル酸無水物及びその誘導体、2,3,4,5-テトラヒドロフタル酸無水物及びその誘導体、ヘキサヒドロフタル酸無水物及びその誘導体、琥珀酸無水物及びその誘導体、モノアルキル琥珀酸無水物及びその誘導体、ジアルキル琥珀酸無水物及びその誘導体、マレイン酸無水物及びその誘導体、モノアルキルマレイン酸無水物及びその誘導体、ジアルキルマレイン酸無水物及びその誘導体が挙げられる。中でもフタル酸無水物、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を用いることが好ましい。

40

【0024】

エポキシ樹脂(B)としては、特に構造が限定されるものではないが、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂類、ノボラック型エポキシ樹脂類、脂環式エポキシ樹脂類、グリシジルエステル類、グリシジルエステル類、グリシジリアミン類、複素環式エポキシ樹脂類、臭素化エポキシ樹脂類などが挙げられる。

50

【 0 0 2 5 】

上記のビスフェノール型エポキシ樹脂類としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の2級水酸基にカプロラクトン付加したラクトン変性エポキシ樹脂、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；上記のノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂等；上記脂環式エポキシ樹脂としては、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレ-ト、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレ-ト、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサン等；前記グリシジルエステル類としては、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマ-酸グリシジルエステル等；前記グリシジルアミン類としては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルP-アミノフェノール、N,N-ジグリシジルアニリン等；前記複素環式エポキシ樹脂としては、1,3-ジグリシジル-5,5-ジメチルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレ-ト等が挙げられる。

10

中でも、ビスフェノール型エポキシ樹脂がコストパフォーマンスに優れ、取りわけビスフェノールA型エポキシ樹脂が、接着力、耐久性などの性能とコストに優れ、好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明の光ディスクに使用する紫外線硬化型組成物中には、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(ラクトン付加物(a1))と二塩基酸無水物(a2)から得られるハーフエステル化合物(A)と、エポキシ樹脂(B)とを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂を、紫外線硬化型組成物全体に対して10~90質量%含有することが好ましく、20~70質量%含有することが好ましい。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。

20

【 0 0 2 7 】

ラジカル重合性モノマーとして、例えば、単官能(メタ)アクリレートとしては、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、イソステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(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、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、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、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

【 0 0 2 8 】

多官能(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-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、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、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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキルエーテル(メタ)ポリアクリレート類、；ノルボルナンジメタノールジアクリレート、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サイド又は

40

50

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、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、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、ペンタシクロペンタデカンジエタノー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)アクリレート等の脂環構造を有するモノマー類、 ; トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、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)イソシアヌレート等のイソシアヌレート構造を有するモノマー類、 ; ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸(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、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を挙げることができ、前記ラジカル重合性不飽和モノマーの 1 種もしくは 2 種以上を用いることができる。

【0029】

本発明で使用するこのできる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)アクリレート等の活性エネルギー線線硬化性オリゴマーの 1 種もしくは 2 種以上を用いる事が出来る。

【0030】

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。

【0031】

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

10

20

30

40

50

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を使用することもできる

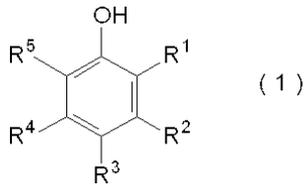
【 0 0 3 2 】

本発明の光ディスクに使用する紫外線硬化型組成物中には、式(1)で表される化合物を添加することが好ましい。式(1)で表される化合物を添加することにより、紫外線硬化型組成物の硬化皮膜の初期接着力をより高くすることができ、更に、本発明の光ディスクを高温高湿環境下に長時間放置した後の接着力の低下、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。

10

【 0 0 3 3 】

【化1】

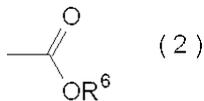


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立的に、(i)水素原子、(ii)ハロゲン原子、(iii)水酸基、(iv)炭素数1~8のアルコキシ基、(v)カルボキシ基、(vi)式(2)

20

【 0 0 3 4 】

【化2】



(式中、 R^6 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(vii)置換基としてカルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基又はアルコキシ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^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の中の少なくともひとつは水酸基である。)

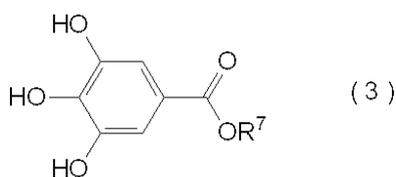
30

【 0 0 3 5 】

前記式(1)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(3)で表される没食子酸又は没食子酸エステルであることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

【化3】



40

(式中、 R^7 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。)

【 0 0 3 7 】

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^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

50

ル基であることが特に好ましい

【0038】

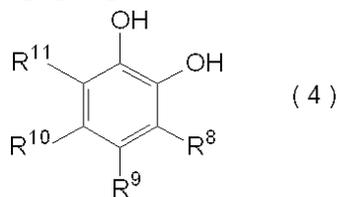
没食子酸エステルとしては、具体的には、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸イソプロピル、没食子酸イソペンチル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシル、没食子酸テトラデシル、没食子酸ヘキサデシル、没食子酸オクタデシル等がある。式(3)で表される化合物としては、没食子酸を使用することが好ましい。没食子酸は、市販品として、例えば、大日本製薬(株)製が容易に入手可能である。

【0039】

また、前記式(1)で表される化合物としては、下記式(4)で表される化合物も好ましい。

【0040】

【化4】



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立的に、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 $-COOH$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-OCOR^{13}$ 又は $-OR^{14}$ 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 $-COOH$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-OCOR^{13}$ 又は $-OR^{14}$ 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^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} はそれぞれ独立的に、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。))

【0041】

式(4)中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} 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。

【0042】

式(4)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。

【0043】

更に、前記式(1)で表される化合物としては、下記式(5)及び式(6)で表される化合物も好ましい。

【0044】

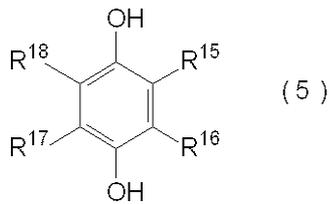
10

20

30

40

【化5】

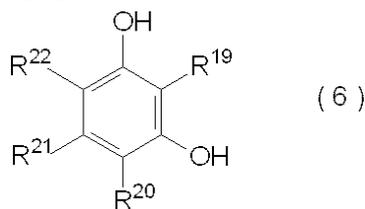


(式中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ独立的に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルコシル基、置換基として $-COOH$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-OCOR^{13}$ 又は $-OR^{14}$ を有していても良い炭素数1～24のアルキル基、或いは置換基として $-COOH$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-OCOR^{13}$ 又は $-OR^{14}$ を有していても良い炭素数1～24のアルケニル基を表す(式中、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} はそれぞれ独立的に、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルケニル基を表す。))

10

【0045】

【化6】



(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立的に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルコシル基、置換基として $-COOH$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-OCOR^{13}$ 又は $-OR^{14}$ 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 $-COOH$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-OCOR^{13}$ 又は $-OR^{14}$ 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^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} はそれぞれ独立的に、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

【0046】

式(5)中の R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} 、及び、式(6)中の R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} 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。

30

【0047】

式(5)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-ヒドロキシヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ビス(1,1,3,3-テトラメチルブチル)ヒドロキノン又は2,5-ビス(1,1-ジメチルブチル)ヒドロキノンである。また、式(6)で表される化合物中で好ましいのは、レソルシノール(benzene-1,3-diol)、オルシノール(5-methylbenzene-1,3-diol)である。これらの中では、式(5)で表される化合物の方が式(6)で表される化合物よりも好ましく、式(5)で表される化合物の中でもヒドロキノン(benzene-1,4-diol)、2-ヒドロキシヒドロキノン(benzene-1,2,4-triol)を使用することがより好ましい。また、式(1)で表される化合物として、本発明で使用する事が好ましいその他の化合物としてはピロガロール(1,2,3-trihydroxybenzene)がある。

40

【0048】

上記式(3)～式(6)で表される化合物の中で、式(3)で表される没食子酸又は没食子酸エステル及び式(5)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(1)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(3)及び式(5)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。

【0049】

50

式(1)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、0.05～10質量%が好ましく、より好ましくは0.1～10質量%である。0.3～7質量%であることが更に好ましく、1～5質量部であることが特に好ましい。

【0050】

本発明の光ディスクは、第1の基板上に情報読み取り用のレーザー光を反射するための第1の反射膜を備え、更に該第1の反射膜上に上記紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる樹脂層を備えた構造を有する光ディスクである。本発明の光ディスクは、このような構造の光ディスク、或いはこのような構造を部分的に有する光ディスクである。そのような光ディスクとしては、例えば、銀又は銀を主成分とする合金の薄膜を光反射層とし、該光反射層上に保護層として紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる樹脂層を備えたCD-ROM又はCD-R等がある。また、例えば、銀又は銀を主成分とする合金の薄膜からなる光反射層を有する基板を、該光反射層を接着面として紫外線硬化型組成物により他の基板と貼り合わせたDVD-5がある。

10

【0051】

また、本発明の光ディスクは、前記第1の反射膜上に設けた上記紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる樹脂層上に、更に、情報読み取り用のレーザー光を反射するための第2の反射膜を備えた第2の基板が、前記樹脂層と前記第2の反射膜とが接するように、前記樹脂層上に設けられた構造の光ディスクであっても良い。このような構造の光ディスクとしては、情報読み取り用のレーザー光を反射するための反射膜を備えた2枚の光ディスク用基板の少なくとも一方の基板が、その表面に、例えば銀又は銀を主成分とする合金からなる反射膜を有し、2枚の基板の反射膜同士を接着面として前記2枚の光ディスク用基板を貼り合わせたDVD-9、DVD-18、DVD-10等の貼り合わせ型の光ディスクがある。

20

【0052】

本発明で使用する光ディスク用基板としては、光ディスク用基板として通常用いられるものが使用でき、特にポリカーボネート基板を好適に用いることができる。また、情報読み取り用のレーザー光を反射するための反射膜としては、種々の材料を使用することができる。例えば、アルミニウム、金、金合金、銀、銀合金、ケイ素化合物、等が使用可能である。中でも、本発明の光ディスクとしては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。光ディスクに用いられる「銀を主成分とする合金」としては、例えば、米国特許第6007889号公報に記載されている銀と金の比率(Ag_xAu_y)が以下の比率である銀合金があげられる。

30

$$0.9 < x < 0.999$$

$$0.001 < y < 0.10$$

【0053】

本発明の光ディスクのタイプは、好ましくは再生専用型DVDである「DVD-5」、「DVD-10」、「DVD-9」及び「DVD-18」、書き込み可能型のDVD-R、DVD+R、書き換え可能型のDVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM等のDVDであり、特に好ましくは「DVD-9」及び「DVD-18」である。

40

【0054】

また、本発明の光ディスクはこれらには限定されず、例えば、厚さ約1.1mmの光ディスク用基板の、例えば銀又は銀を主成分とする合金の薄膜上に、該組成物の硬化膜による、厚さ約0.1mm程度の保護層又はカバー層又は光透過層を形成したもの、すなわち、情報読み書き用のレーザー光として青紫色レーザー光に適したタイプのものであっても良いし、DVDと同様の厚さ0.6mmの基板を2枚貼り合わせた構造を有するSACD(スーパーオーディオCD)であっても良い。

【0055】

以下に、「DVD-5」、「DVD-10」、「DVD-9」及び「DVD-18」を製造する場合の例を記載する。本発明の光ディスクの例としてはこれらに限定されるもの

50

ではない。また、下記製造例で使用する紫外線硬化型組成物は、本発明で使用する上記式(1)で表される化合物を含有した紫外線硬化型組成物を意味する。

【0056】

(DVD-9の製造)

記録情報を担うピットと称する凹凸の上に40~60nmの金属薄膜(第2の反射膜)が積層された光ディスク用基板(A:第2の基板)1枚と、記録情報を担うピットと称する凹凸の上に10~30nmの銀又は銀を主成分とする合金の半透明反射膜(半透明反射膜:第1の反射膜)が積層された光ディスク用基板(B:第1の基板)1枚を用意する。

【0057】

なお、前記第2の反射膜としては、例えばアルミニウムを主成分とするものや銀又は銀を主成分とする合金を使用することができる。また、前記光ディスク用基板としては、光ディスク用基板として公知のものが使用できる。例えば、アモルファスポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等が挙げられるが、特にポリカーボネート基板を使用することが好ましい。

【0058】

次いで、紫外線硬化型組成物を前記基板(A:第2の基板)の金属薄膜(第2の反射膜)上に塗布し、更に、半透明反射膜(第1の反射膜)が積層された前記基板(B:第1の基板)を、半透明反射膜(第1の反射膜)の膜面が接着面となるように、金属薄膜(第2の反射膜)面に塗布された紫外線硬化型組成物を介して基板(A:第2の基板)と貼り合わせ、この貼り合わせた2枚の基板の片面又は両面から紫外線を照射して、両者を接着させ「DVD-9」とする。

【0059】

(DVD-18の製造)

更に、前記のDVD-9を製造した後に、基板(A:第2の基板)上に形成された金属薄膜(第2の反射膜)を基板(B:第1の基板)側に残したまま、基板(A:第2の基板)のみを剥離することにより、基板(B:第1の基板)/半透明反射膜(第1の反射膜)/紫外線硬化型組成物の硬化膜/金属薄膜(第2の反射膜)が順次積層されたディスク中間体を作製する。そのようなディスク中間体を2枚用意する。次いで、この2枚のディスク中間体の金属薄膜(第1の反射膜)を接着面として、それらが対向するように接着することにより「DVD-18」が得られる。

【0060】

(DVD-10の製造)

記録情報を担うピットと称する凹凸の上に、銀又は銀を主成分とする合金による40~60nmの反射膜が積層された光ディスク用第2の基板枚(C1:第1の基板)及び(C2:第2の基板)を用意する。片方の基板(C1:第1の基板)の反射膜(第1の反射膜)上に紫外線硬化型組成物を塗布し、もう片方の基板(C2:第2の基板)を反射膜(第2の反射膜)の膜面が接着面となるように、基板(C1:第1の基板)の反射膜(第1の反射膜)面に塗布された前記組成物を介して基板(C1:第1の基板)と貼り合わせ、この貼り合わせた2枚の基板の片面又は両面から紫外線を照射して、両者を接着させ「DVD-10」とする。

【0061】

(DVD-5の製造)

記録情報を担うピットと称する凹凸の上に、銀又は銀を主成分とする合金による40~60nmの第1の反射膜が積層された光ディスク用基板(D:第1の基板)を用意する。別に、ピットを有さない光ディスク用基板(E)を用意する。基板(D:第1の基板)の前記第1の反射膜上に紫外線硬化型組成物を塗布し、該組成物を介して基板(D:第1の基板)と基板(E)を貼り合わせ、この貼り合わせた2枚の基板の片面又は両面から紫外線を照射して、両者を接着させ「DVD-5」とする。

【0062】

紫外線照射にあたっては、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

10

20

30

40

50

光照射方式で行うこともできるし、米国特許第5904795号公報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。

【実施例】

【0063】

次に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0064】

<合成例 - 1>

還流冷却管、及び空気導入管、温度計を備えた攪拌機付き反応器に、プラクセルFA2D（ダイセル化学（株）製 2-ヒドロキシエチルアクリレートの カプロラクトン2モル付加物）を505部、無水フタル酸を217部メトキノン0.5部加えて攪拌乍ら90まで昇温する。9時間90で反応後、エピクロン850（大日本インキ化学工業（株）製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量276g/当量）を276部、トリフェニルホスフィン2部加えて95 5時間反応して、酸価0.8KOHmg/g、粘度（25、mPas）132000の<J-1>を得た。GPC測定分子量は、数平均分子量（Mn）1483，重量平均分子量（Mw）2542，分散度（Mw/Mn）は1.71であった。

10

【0065】

<合成例 - 2>

還流冷却管、及び空気導入管、温度計を備えた攪拌機付き反応器に、プラクセルFA2D（ダイセル化学（株）製 2-ヒドロキシエチルアクリレートの カプロラクトン2モル付加物）を502部、リカシッドTH（新日本理化（株）製 テトラヒドロ無水フタル酸）を222部メトキノン0.5部加えて攪拌乍ら90まで昇温する。9時間90で反応後、エピクロン850（大日本インキ化学工業（株）製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量188g/当量）を274部、トリフェニルホスフィン2部加えて95 5時間反応して、酸価0.8KOHmg/g、粘度（25、mPas）132000の<J-2>を得た。GPC測定分子量は、数平均分子量（Mn）1483，重量平均分子量（Mw）2542，分散度（Mw/Mn）は1.71であった。

20

【0066】

<合成例 - 3>

還流冷却管、及び空気導入管、温度計を備えた攪拌機付き反応器に、プラクセルFA2D（ダイセル化学（株）製 2-ヒドロキシエチルアクリレートの カプロラクトン2モル付加物）を500部、リカシッドHH（新日本理化（株）製 ヘキサヒドロ無水フタル酸）を224部メトキノン0.2部加えて攪拌乍ら90まで昇温する。9時間90で反応後、エピクロン850（大日本インキ化学工業（株）製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量188g/当量）を273部、トリフェニルホスフィン2部加えて95 5時間反応して酸価0.8KOHmg/g、粘度（25、mPas）125000の<J-3>を得た。GPC測定分子量は、数平均分子量（Mn）1587，重量平均分子量（Mw）2787，分散度（Mw/Mn）は1.75であった。

30

【0067】

<合成例 - 4>

還流冷却管、及び空気導入管、温度計を備えた攪拌機付き反応器に、2-ヒドロキシプロピルアクリレート（大阪有機化学工業（株）製）を310部、リカシッドSA（新日本理化（株）製 無水琥珀酸）を239部メトキノン0.4部加えて攪拌乍ら90まで昇温する。9時間90で反応後、エピクロン850（大日本インキ化学工業（株）製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量188g/当量）を448部、トリフェニルホスフィン2部加えて95 5時間反応して、冷却した。酸価0.8KOHmg/g、半固形の<h-1>を得た。GPC測定分子量は、数平均分子量（Mn）978，重量平均分子量（Mw）1560，分散度（Mw/Mn）は1.59であった。

40

【0068】

50

< 合成例 - 5 >

還流冷却管、水を分離するデカンター及び空気導入管、温度計を備えた攪拌機付き反応器に、エピクロン1055（大日本インキ化学工業（株）製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量478g/当量）を865部、アクリル酸133部、メトキノン0.5部、トリフェニルホスフィン2部加えて955時間反応して、酸価1.0KOHmg/g、融点49の<h-2>を得た。GPC測定分子量は、数平均分子量（Mn）1439，重量平均分子量（Mw）2892，分散度（Mw/Mn）は2.01であった。

【0069】

< 合成例 - 6 >

還流冷却管、水を分離するデカンター及び空気導入管、温度計を備えた攪拌機付き反応器に、YD-8125（東都化成（株）製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量173g/当量）を346部、とライトエステルHOA-MPL（無水フタル酸と2-アクリロイルオキシエチルフタレートのハーフエステル 共栄社化学（株）製）501.6部、メトキノン0.4部、トリフェニルホスフィン2部加えて985時間反応して、酸価0.9KOHmg/g、半固形の<h-3>を得た。GPC測定分子量は、数平均分子量（Mn）1140，重量平均分子量（Mw）1769，分散度（Mw/Mn）は1.55であった。

【0070】

< 紫外線硬化型組成物および光ディスクの製造 >

下記表1及び表2に示した組成により配合した各組成物を60で3時間加熱、溶解して、各紫外線硬化型組成物を調製した。各組成物の粘度は25においてB型粘度計にて測定した。

【0071】

【表1】

表1

	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	組成物6
J-1	28	48				
J-2			25	43	43	
J-3						25
h-1						
h-2						
h-3						
EOTMPTA	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
BPE4-A	40	10	40	10	10	40
M-222	11	21	11	21	21	11
カヤライト R-684						
TEGDA						
PHE	11	11	13.8	15.8	15.8	13.8
THFA	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
PM-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Irg184						
Irg651	5	5	5	5	5	5
TPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DBE	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
メトキノン				0.25		
没食子酸	0.25	0.25	0.25	0	0.25	0.25
合計	100.5	100.5	100.3	100.3	100.3	100.3
粘度 (25°C/B型)	542	578	510	518	520	519

【0072】

【表 2】

表 2

	組成物 7	組成物 8	組成物 9	組成物 10	組成物 11	組成物 12
J-1						
J-2		25				
J-3	43					
h-1			25	43		
h-2					15	
h-3						40
EOTMPTA	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	20
BPE4-A	10	40	40	10	48	0
M-222	21	11	11	21	11	0
カヤラッド R-684						10
TEGDA						10
PHE	15.8	13.8	13.8	15.8	15.8	20
THFA	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	
PM-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
Irg184						7
Irg651	5	5	5	5	5	
TPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
DBE	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
没食子酸	0.25	0	0	0	0	0
合計	100.3	100.0	100.0	100.0	100.0	107.0
粘度 (25°C/B型)	527	528	605	675	790	790

10

20

【 0 0 7 3 】

表 1 及び表 2 中の化合物は以下の通り。

BPE4A：ライトアクリレート BPE4A（共栄社化学（株）製）

EOTMPTA：アロニックス M-350

（東亜合成製 トリメチロールプロパントリエトキシトリアクリレート）

M220：アロニックス M-220

（東亜合成（株）製 トリプロピレングリコールジアクリレート）

THFA：大阪有機化学工業（株）製 テトラフルリルアクリレート

PHE：大阪有機化学工業（株）製 フェノキシエチルアクリレート

カヤラッド R-684：日本化薬（株）製 トリシクロデカンジメチロールジメタクリレート

TEGDA：テトラエチレングリコールジアクリレート

Irg.184：イルガキュア 184（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）

TPO：ダロキュア TPO（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）

Irg.651：イルガキュア 651（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）

DBE：N-ジメチルアミノ安息香酸エチル

【 0 0 7 4 】

（DVD-9 型ディスクの作製）

記録情報を担うピットと称する凹凸の上に 40～60 nm のアルミニウム金属薄膜（反射層）が積層された光ディスク用ポリカーボネート基板 1 枚と、記録情報を担うピットと称する凹凸の上に 15 nm の銀を主成分とする合金の半透明膜（半透明反射層）が積層された光ディスク用ポリカーボネート基板 1 枚を用意した。

次いで、表 1 及び表 2 の各紫外線硬化型組成物を前記基板のアルミニウム薄膜上に塗布し、更に、銀を主成分とする合金の半透明膜が積層された前記基板を、半透明膜の膜面が接着面となるように、アルミニウム薄膜面に塗布された紫外線硬化型組成物を介して基板と重ね合わせた。次いでスピンドーターで硬化塗膜の膜厚が約 50～60 μm になるよう回転させた。次いで、ウシオ電機株式会社製「クセノンフラッシュ照射装置 SBC-04 型」を用い、設定電圧 1800 V で、銀合金半透明膜付きの基板側から空気中で 10 ショット紫外線を照射して、各紫外線硬化型組成物の硬化膜により貼り合わせた DVD-9

30

40

50

型光ディスクを作製した。

【0075】

(DVD-9型ディスクの耐久試験及びPIエラーの測定)

エスベック株式会社製「PR-2PK」を使用して、80 85%RH160時間の高温高湿環境下での曝露(耐久試験)を行った。試験前後のサンプルについて、銀合金半透明膜のついた情報記録層(L0と称す)のPIエラー及びアルミニウム反射膜記録層(L1と称す)のPIエラーを測定し評価した。

【0076】

(PIエラーの測定及び外観変化)

PIエラーは、Audio Development 社製「SA-300」により測定した。またPIエラー比(耐久試験後/耐久試験前)を計算により求め、評価した。評価結果を表3及び表4に示した。組成物1~8のサンプルは、高温高湿環境下での耐久試験においても良好な結果を示した。

また、耐久試験前後の外観変化を目視にて確認した。

: 変化無し、 x : アルミニウム薄膜又は銀を主成分とする合金の半透明膜の光沢変化やピンホールが発生する等の外観変化、又は黄変、黒変等の変色がある。

【0077】

(耐久試験前後の接着力の測定)

金属反射膜としてアルミニウム薄膜又は銀を主成分とする合金の半透明膜を有するポリカーボネート基板の該金属反射膜の面上に、表1及び表2の各紫外線硬化型組成物をスピンドルコーターで硬化塗膜の膜厚が約50~60μmになるよう塗布し、告いでアイグラフィックス社製メタルハライドUVランプ120w、0.5J/cm²にて該塗膜を硬化させて、接着力測定用サンプルを作製した。各サンプルについて、エスベック株式会社製「PR-2PK」を使用して、80 85%RH24時間の高温高湿環境下で耐久試験を行った。その後、サンドペーパー#1500、#280で塗膜を全体が薄く曇る程度に軽く研磨し、水、エタノールで研磨粉を拭き取り、小西ボンド製構造用接着剤WF-731を用い10mm角の治具を研磨した面に取り付けた。テスター産業製プッシュプルゲージ(500Nフルスケール)にて基板に取り付けた治具を引っ張り、その引っ張り強度を測定し、接着力とした。

【0078】

(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50~60μm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500mJ/cm²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、25における動的弾性率E'を弾性率とした。

【0079】

【表3】

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
紫外線硬化型組成物	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	組成物6
弾性率E' / MPa (25℃)	1730	1050	1430	530	530	1180
耐久試験前の接着力 銀合金	8.7	11.1	10.4	11.1	11.2	11.8
耐久試験後の接着力 銀合金	7.2	12.6	9.7	13.3	14.5	4.6
耐久試験前の接着力 アルミニウム	1.9	3.3	2.7	4.9	7.6	3.9
耐久試験後の接着力 アルミニウム	3.2	5.4	14.4	7.7	12.7	14.3
PIエラー比(倍数) L0側	1.4	1.9	1.3	1.7	1.4	1.6
PIエラー比(倍数) L1側	1.3	1.3	1.4	1.4	1.2	1.5
耐久試験後の外観変化	○	○	○	○	○	○

【0080】

【表 4】

表 4

	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
紫外線硬化型組成物	組成物 7	組成物 8	組成物 9	組成物 10	組成物 11	組成物 12
弾性率 E' / MPa (25°C)	680	530	2150	2540	2560	2520
耐久試験前の接着力 銀合金	11.7	9.5	3.1	2.2	8.5	8.5
耐久試験後の接着力 銀合金	13.2	9.7	2.2	3.3	2.4	2.2
耐久試験前の接着力 アルミニウム	5.8	4.9	2.6	4.4	1.8	1.8
耐久試験後の接着力 アルミニウム	12.5	12.4	1.7	1.9	1.3	1.2
PIエー比 (倍数) L0側	1.7	3.2	9.3	8.3	10.2	18.0
PIエー比 (倍数) L1側	0.3	4.3	6.1	6.6	7.0	5.4
耐久試験後の外観変化	○	○	×	×	×	×

10

【0081】

オリゴマー h - 2 の融点は 49 であり、25 に於ける粘度を測定できないが、h - 2 をわずか 15.2% 含有する組成物 11 は粘度が高く、塗工に適する粘度の上限に達した。組成物 4、5、7 のオリゴマーの含有比率は 43% であるが、オリゴマーの使用比率が 15% である組成物 11 より低い。オリゴマー J 1 ~ J 3 は組成物 11 で使用しているオリゴマー h - 2 に比べ、光ディスク用紫外線硬化型組成物のオリゴマー含有比率を高くする事が出来る。

【0082】

また、硬化塗膜の弾性率 (E' / MPa) は、合成例 J - 1、J - 2、J - 3 のオリゴマーを増やすと低下するが、合成例 4 のオリゴマー h - 1 ではオリゴマーの含有比率を増やすと弾性率が高くなる。更に、表 3、表 4 中の弾性率 (E' / MPa) を比較すると比較例 1 ~ 4 の光ディスクに使用している組成物 9 ~ 12 の硬化皮膜の弾性率は、実施例 1 ~ 8 の光ディスクに使用している組成物 1 ~ 8 の硬化皮膜の弾性率に比べ高弾性率であった。特に h - 2 のオリゴマーを含む比較例 3 の光ディスクに使用している組成物 11 は高弾性率である事がわかる。以上のことから、塗料の粘度を高くすることがない特殊な構造を有するオリゴマーを多く含有する組成物を使用することにより、優れた接着強度を有し、高温高湿環境下に放置された場合の耐久性に優れ、金属反射膜の外観変化や変色が起こらない光ディスクを得ることができることが判る。

20

【0083】

本発明の光ディスクは、硬化膜の弾性率を高くすることがないオリゴマーを多く使用しているため、硬化後の膜に歪みが生じたとしても応力緩和が働き、その歪みを速やかに解消するので、高温高湿環境下に曝された場合でも初期の接着力が低下することがない。特に、オリゴマー J - 1 ~ J - 3 を 48% 若しくは 43% 含有する組成物を使用した実施例 2、4、5、7、8 の光ディスクにおいては、耐久試験後の接着力が、初期よりもむしろ向上している。これは本発明により見出された特異な現象であり、本発明の光ディスクが優れた耐久性能を有することを証明するものである。

30

フロントページの続き

審査官 渡部 博樹

- (56)参考文献 特開2003 - 206449 (JP, A)
特開2001 - 101710 (JP, A)
特開2001 - 310952 (JP, A)
特開2003 - 105230 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 1 1 B 7 / 2 4

G 1 1 B 7 / 2 6