

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-217879
(P2004-217879A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 290/06	C08F 290/06	4J027
C09D 4/02	C09D 4/02	4J038
C09D 5/00	C09D 5/00	Z
C09D 175/16	C09D 175/16	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-10212 (P2003-10212)</p> <p>(22) 出願日 平成15年1月17日 (2003.1.17)</p>	<p>(71) 出願人 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号</p> <p>(72) 発明者 藤本 寿一 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内</p> <p>(72) 発明者 葉山 康司 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内</p> <p>Fターム(参考) 4J027 AG03 AG12 AG23 AG24 AG27 AG28 BA08 BA13 CC03 CC05 CD05 CD08</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物、及び光ディスク

(57) 【要約】

【課題】 硬化収縮率が低く、硬度、透明性及び耐久性に優れ、記録膜の保護性能を有する硬化物層を光ディスク用基板に形成しうる光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物を得る。

【解決手段】 ポリカプロラクトンポリオール (a1)、ジイソシアネート化合物 (a2) 及びヒドロキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル (a3) を反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート (A)、下記一般式 (I) で示される (メタ) アクリル酸エステル (B)、及び前記成分 (A)、(B) 以外の (メタ) アクリル酸エステル (C) を含有する組成物、及びその組成物を基材に塗布し、それを硬化させて得た硬化物層を有する光ディスク。

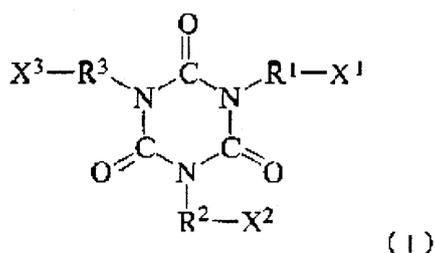
【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカプロラクトンポリオール (a 1)、ジイソシアネート化合物 (a 2) 及びヒドロキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル (a 3) を反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート (A)、下記一般式 (I) で示される (メタ) アクリル酸エステル (B)、及び前記成分 (A)、(B) 以外の (メタ) アクリル酸エステル (C) を含有する光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物。

【化 1】



(但し、式中 X^1 及び X^2 はアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を示し、 X^3 はヒドロキシル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。)

【請求項 2】

有機溶剤の含有量が、組成物中に 0 ~ 0 . 3 質量 % の範囲である請求項 1 記載の光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 3】

請求項 1 記載の光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物を基材に塗布し、それを硬化させてなる硬化物層を有する光ディスク。

【請求項 4】

硬化物層が、波長 4 0 0 n m の光線透過率が 8 0 % 以上である請求項 4 記載の光ディスク。

【請求項 5】

光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化収縮率が、8 % 未満である請求項 3 又は 4 記載の光ディスク。

【請求項 6】

硬化物層の厚みが 2 0 ~ 1 5 0 μ m の範囲である請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の光ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物、及び光ディスクに関するものである。さらに詳しくは、重合時の体積収縮率 (以下、硬化収縮率と略記) が低く、硬度、透明性、及び耐湿性、耐熱性等の耐久性に優れ、記録膜の保護性能を有する硬化物層を光ディスク用基板に形成しうる光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物であり、また本発明の光ディスクは反りがなく、機械的精度、硬度、耐湿性や耐熱性等の耐久性に優れる光ディスクに関する。

【0002】

【従来の技術】

10

20

30

40

50

情報記録媒体として、コンパクトディスク（以下、CDと略記）、追記型光ディスク、光磁気ディスク、相変化型光ディスク等の光ディスクが広く一般に用いられている。

これらの光ディスクの構造は、ピット、グループ等の微細な凹凸を形成した透明樹脂基板上に金属薄膜等からなる記録膜を形成し、その記録膜の劣化を防ぐためにその上に紫外線硬化性組成物からなる保護層を順次積層されてなるのが一般的であり、その保護層を形成するための紫外線硬化性組成物も開示されている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3を参照）。

【0003】

近年は、記憶容量を高めるために、0.6mm厚の光ディスク基板を貼り合わせたデジタルビデオディスク又はデジタルバーサタイルディスク（以下、DVDと略記）が広く、普及しつつある（例えば、特許文献4参照）。

10

さらにDVDよりも記憶容量を向上させ、高品位の動画情報等を長時間録画することが可能な高密度光ディスクが提案されている（例えば、特許文献5参照）。

前記高密度型光ディスクは、具体的には、プラスチック等で形成される透明又は不透明の支持体基板上に記録膜を形成し、次いで記録膜上に約100μmの透明層を積層してなり、該透明層側を通して記録光及び/又は再生光が入射するように使用される光ディスクである。

それらの光ディスクは、硬化性組成物の硬化収縮率の低減化がまだ十分ではないために反りが生じて記録及び/又は再生ができない、硬化物層の短波長光に対する光線透過率が低く短波長の光線を用いて記録及び/又は再生を十分にできない等といった課題があり、実用化にはまだ十分ではないのが現状である。

20

【0004】

一方で、硬化収縮率を低く抑え柔軟な硬化物層が得られるDVD用接着剤組成物が開示されている。（例えば、特許文献6、特許文献7参照）。

しかしながら、このような組成物を硬化させて得た、前記高密度型光ディスクの透明層は、低収縮かつ柔軟であるがゆえに記録及び/又は再生の障害になる程度の反りは生じないものの、耐擦傷性に劣るといった課題があった。

【0005】

【特許文献1】

特開平2-123172号公報

30

【特許文献2】

特開平3-131605号公報

【特許文献3】

特開平4-264167号公報

【特許文献4】

特開平8-212597号公報

【特許文献5】

特開平8-235638号公報

【特許文献6】

特開平10-245467号公報、

40

【特許文献7】

特開2000-345111号公報等

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、硬化収縮率が低く、硬度、透明性、及び耐湿性や耐熱性等の耐久性に優れ、記録膜の保護性能を有する硬化物層を光ディスク用基板に形成しうる光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物であり、また本発明の光ディスクは反りがなく、機械的精度、硬度、耐湿性や耐熱性等の耐久性に優れる光ディスクを提供することにある。

【0007】

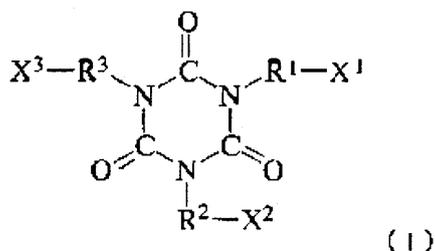
【課題を解決するための手段】

50

本発明は、ポリカプロラクトンポリオール (a 1)、ジイソシアネート化合物 (a 2) 及びヒドロキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル (a 3) を反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート (A)、下記一般式 (I) で示される (メタ) アクリル酸エステル (B)、及び前記成分 (A)、(B) 以外の (メタ) アクリル酸エステル (C) を含有する光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物、及びそれを基材に塗布し、それを硬化させてなる硬化物層を有する光ディスクにある。

【0008】

【化2】



10

20

(但し、式中 X^1 及び X^2 はアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を示し、 X^3 はヒドロキシル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。)

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】

なお、本発明において「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸又はメタクリル酸」を、「(メタ)アクリロイル基」は「アクリロイル基又はメタクリロイル基」を、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート又はメタクリレート」をそれぞれ意味する。

30

【0011】

本発明の光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物 (以下、本発明の組成物と略記) は、ポリカプロラクトンポリオール (a 1)、ジイソシアネート化合物 (a 2) 及びヒドロキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル (a 3) を反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート (A) を含有する。この成分 (A) は、本発明の組成物の優れた硬化性や硬化収縮率の低減効果を付与し、かつ得られる硬化物層に硬度、透明性、耐湿性や耐熱性等の耐久性、及び記録膜の保護性能を付与する成分である。

【0012】

成分 (A) を得るために用いるポリカプロラクトンポリオール (a 1) は、多価アルコールと ϵ -カプロラクトンとを酸性触媒下で反応させることにより得られる。

40

成分 (a 1) を合成するために用いる多価アルコールの具体例としては、例えばネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、3-メチルペンタンジオール、2, 4-ジエチルペンタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、トリシクロデカンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、水添ビスフェノール A、ビスフェノール A 等のジオール類; グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールブタン、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート等のトリオール類が挙げられ

50

る。

これらは一種単独で、もしくは二種以上を併用して用いることができる。

【0013】

その中でも、低粘度であることから、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、及びトリメチロールプロパンから選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて成分(a1)を合成することが好ましい。

成分(A)を得るために用いるジイソシアネート化合物(a2)は、前記した成分(a1)の末端ヒドロキシル基と反応し、ウレタンプレポリマーを合成するための必須成分である。

【0014】

成分(a2)の具体例としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、ビス(4-イソシアナトフェニル)メタン、ビス(3-クロロ-4-イソシアナトフェニル)メタン、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、トリス(4-イソシアナトフェニル)メタン、1,2-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,2-水添キシリレンジイソシアネート、1,4-水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水添テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、デカリレンジイソシアネート等が挙げられる。

これらは一種単独で、もしくは二種以上を併用して用いることができる。

【0015】

その中でも、得られる硬化物層の耐黄変性と機械的特性が良好であることから、脂環式ジイソシアネート化合物が好ましい。その具体例としては、例えばイソホロンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、1,2-水添キシリレンジイソシアネート、1,4-水添キシリレンジイソシアネート、水添テトラメチルキシリレンジイソシアネート、デカリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物類や、これらの化合物の二量体もしくは三量体の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

さらにその中でも、光ディスクの記録膜保護性能の向上の観点から、加水分解性塩素量が100ppm以下であるジイソシアネート化合物がより好ましい。

【0016】

なお、ここでいう加水分解性塩素量とは、ジイソシアネート化合物を過剰のメタノール(塩素フリー)で反応させ、ウレタン化合物にした後、純水を加えて還流を行い加水分解を行い、硝酸で酸性条件とし、その後硝酸銀溶液を用いて電位差滴定することにより得られる値である。

【0017】

本発明に用いるヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル(a3)は、成分(A)にラジカル反応性を付与する成分である。

【0018】

成分(a3)の具体例としては、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、モノ(メタ)アクリル酸シクロヘキサンジメタノール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルとカプロラク톤の付加物、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルとカプロラク톤の付加物、ジ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、トリ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、ペンタ(メタ)アクリル酸ジペンタエリスリトール、等が挙げられる。

これらは一種単独で、もしくは二種以上を併用して用いることができる。

【0019】

その中でも、本発明の組成物の粘度を低減させるという観点から、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸

10

20

30

40

50

4 - ヒドロキシブチルがより好ましい。

【0020】

本発明に用いる成分(A)の合成は、前記した成分(a1)~(a3)を用い、公知の方法を適宜選択して行えばよく、特に限定されるものではない。

具体例としては、例えば、成分(a2)と、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫等の触媒との混合物中に、成分(a1)を50~90の条件下で滴下して反応させウレタンプレポリマーを合成した後、該ウレタンプレポリマーに成分(a3)を反応させて成分(A)を得ればよい。

また、先に成分(a2)と成分(a3)を反応させた後に、成分(a1)を反応させてもよい。

成分(A)の合成時において反応終点を確認する方法は、特に限定されるものではなく、例えばイソシアネート量定量により判定する等、公知の方法を適用すればよい。

成分(A)の合成時における成分(a1)~成分(a3)の最終的な反応率は、好ましくは97%以上、特に好ましくは99%以上である。

【0021】

成分(A)中には、成分(a3)が残存しないことが最も好ましいが、硬化物層の耐水性の観点から、得られる成分(A)中に残存する成分(a3)の量が成分(A)中に好ましくは2質量%以下、より好ましくは1質量%以下であればよい。

【0022】

また、成分(A)中には成分(a1)や成分(a3)が残存しないことが最も好ましいが、得られる硬化物層の耐水性の観点から、成分(a1)や成分(a3)のヒドロキシル基に由来するヒドロキシル基価が、成分(A)中に好ましくは10mg KOH/g以下、より好ましくは5mg KOH/g以下であればよい。

【0023】

本発明の組成物において、成分(A)の含有量は特に限定されないが、成分(A)、(B)及び(C)の合計量100質量%中、下限値は30質量%以上が好ましく、35質量%以上がより好ましい。また上限値は90質量%以下が好ましく、好ましくは85質量%以下がより好ましい。

成分(A)の含有量が30質量%以上の場合には、組成物の硬化収縮率が低減する傾向にあり、また得られる硬化物層の硬度を付与できる傾向にある。一方成分(A)の含有量が90質量%以下の場合には、得られる組成物の粘度を低減でき、光ディスク用基材や光ディスク用記録膜への塗作業性が良好となる傾向にあり、得られる硬化物層の反りがなくなる傾向にある。

【0024】

本発明に用いる、前記一般式で示される(メタ)アクリル酸エステル(B)は、得られる硬化物層に記録膜の保護性能及び硬度を付与する成分である。

【0025】

本発明の組成物において、成分(B)の具体例としては、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)イソシアヌレート等が挙げられる。

これらは一種単独で、もしくは二種以上を併用して用いることができる。

【0026】

10

20

30

40

50

本発明の組成物において、成分(B)の含有量は、成分(A)、(B)及び(C)の合計量100質量%中、下限値は5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。また上限値は30質量%以下が好ましく、好ましくは25質量%以下がより好ましい。成分(B)の含有量が5質量%以上の場合には、記録膜の保護性能が良好となる傾向にある。一方成分(B)の含有量が30質量%以下の場合には、硬化物層の硬度が良好となる傾向にある。

【0027】

本発明に用いる前記成分(A)、(B)以外の(メタ)アクリル酸エステル(C)は、得られる組成物の粘度調整や、基材との付着性を付与する成分である。

成分(C)としては、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート類、エポキシポリ(メタ)アクリレート類、ウレタンポリ(メタ)アクリレート類の他、それら及び前記成分(A)、(B)以外の(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられる。

【0028】

ポリエステルポリ(メタ)アクリレート類の具体例としては、例えば、フタル酸、アジピン酸等の多塩基酸、エチレングリコール、ヘキサングジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコール及び(メタ)アクリル酸又はその誘導体との反応で得られるポリエステルポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0029】

エポキシポリ(メタ)アクリレート類の具体例としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル化合物に、(メタ)アクリル酸又はその誘導体を反応させたエポキシジ(メタ)アクリレート等のエポキシポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0030】

ウレタンポリ(メタ)アクリレート類の具体例としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等のイソシアネート化合物に、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、カプロラクトン変性(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、トリ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、等のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを反応させたウレタンポリ(メタ)アクリレート類や、ヒドロキシエトキシ化ビスフェノールA、ポリブタジエンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、スピログリコール等のヒドロキシル基に上記ジイソシアネート化合物を付加し、残ったイソシアネート基に、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、カプロラクトン変性(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、トリ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルを反応させたウレタンポリ(メタ)アクリレート類等が挙げられる。

【0031】

それら及び前記成分(A)、(B)以外の(メタ)アクリル酸エステル類としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリル酸エステル、トリスエトキシレテッドトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリル酸エステル、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリル酸エステル、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1,4-ブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,6-ヘキサングジオール、ジ(メタ)アクリル酸ノナンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,10-デカングジオール、ジ(メタ)アクリル酸ネオペンチルグリコール、(メ

タ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリル酸エステル、ジ(メタ) アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ(メタ) アクリル酸トリプロピレングリコール、ジ(メタ) アクリル酸トリシクロデカンジメタノール、ジ(メタ) アクリル酸ポリエトキシレーテッドビスフェノール A、ジ(メタ) アクリル酸ポリプロポキシレーテッドビスフェノール A、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸フェノキシエチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ターシャリブチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸ノルボルニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ) アクリル酸サイクリクトリメチロールプロパンフォルマル、4 - (メタ) アクリロイルオキシメチル - 2 - メチル - 2 - エチル - 1, 3 - ジオキソラン、4 - (メタ) アクリロイルオキシメチル - 2 - メチル - 2 - イソブチル - 1, 3 - ジオキソラン、モノ(メタ) アクリル酸シクロヘキサジメタノール、(メタ) アクリル酸 2 - メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 3 - メトキシブチル、(メタ) アクリル酸メトキシトリエチレングリコール、(メタ) アクリル酸プトキシエチル、(メタ) アクリル酸メトキシジプロピレングリコール等の(メタ) アクリル酸エステル類等が挙げられる。これらは一種単独で、もしくは二種以上を併用して用いることができる。

10

【0032】

その中でも、得られる組成物の硬化収縮率が低減する傾向にあり、かつ該組成物の硬化物の耐水性が優れる傾向にあることから、分子内に環状骨格を有する化合物を用いることが好ましい。

20

【0033】

この分子内に環状骨格を有する化合物の具体例としては、例えば、-ジ(メタ) アクリル酸 1, 6 - ヘキサジオール、ジ(メタ) アクリル酸トリシクロデカンジメタノール、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、ジ(メタ) アクリル酸ポリエトキシレーテッドビスフェノール A、ジ(メタ) アクリル酸ポリプロポキシレーテッドビスフェノール A、ジ(メタ) アクリル酸ポリエトキシレーテッド水添ビスフェノール A、ジ(メタ) アクリル酸ポリプロポキシレーテッド水添ビスフェノール A、ジ(メタ) アクリル酸ポリエトキシレーテッドシクロヘキサジメタノール、ジ(メタ) アクリル酸ポリプロポキシレーテッドシクロヘキサジメタノール等の多官能モノマー；

30

【0034】

(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸フェノキシエチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ターシャリブチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸ノルボルニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ) アクリル酸サイクリクトリメチロールプロパンフォルマル、4 - (メタ) アクリロイルオキシメチル - 2 - メチル - 2 - エチル - 1, 3 - ジオキソラン、4 - (メタ) アクリロイルオキシメチル - 2 - メチル - 2 - イソブチル - 1, 3 - ジオキソラン等の単官能モノマー等が挙げられる。

40

【0035】

本発明の組成物において、成分(C)の含有量は、成分(A)、(B)及び(C)の合計量 100 質量% 中、下限値は 5 質量% 以上が好ましく、10 質量% 以上がより好ましい。またその上限値は 40 質量% 以下が好ましく、好ましくは 35 質量% 以下がより好ましい。

本発明において、成分(C)の含有量が 5 質量% 以上の場合には、低粘度で、基材に対する付着性が良好となる傾向にある。一方成分(C)の含有量が 40 質量% 以下の場合には、得られる組成物の臭気が少ない傾向にある。

【0036】

以上が本発明の組成物の構成成分であるが、その性能を損なわない範囲であれば、必要に

50

応じて、例えば、光重合開始剤、光増感剤、熱可塑性高分子、滑剤、レベリング剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、無機フィラー、有機フィラー、表面有機化処理した無機フィラー等の公知の添加剤を、本発明の組成物中に適宜配合して用いてもよい。

【0037】

効率よく活性エネルギー線を照射することにより硬化させるには、本発明の組成物に光重合開始剤(D)(以下、成分(D)という)を添加すればよい。

【0038】

成分(D)の具体例としては、例えば、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェン、メチルオルトベンゾイルベンゾエイト、4-フェニルベンゾフェノン、t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、メチルベンゾイルホルメート等が挙げられる。これらは一種単独で、もしくは二種以上を併用して用いることができる。

【0039】

また、例えば特開平8-235638号公報記載の光ディスクの光透過層として、本発明の組成物の透明層を用いる場合には、記録及び/又は再生に用いるレーザー光が十分に硬化物層を通過するよう、光重合開始剤の種類及び添加量を適宜選択して用いることが好ましい。

具体的には、記録及び/又は再生用の光線として波長400nm程度の青色レーザー光を利用する場合、得られる硬化物層が該レーザー光を吸収しないよう、短波長感光型光重合開始剤を添加することが好ましい。

【0040】

この短波長感光型光重合開始剤の具体例としては、例えば、ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルトベンゾイルベンゾエイト、4-フェニルベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、メチルベンゾイルホルメート等が挙げられる。

これらは一種単独で、もしくは二種以上を併用して用いることができる。

【0041】

本発明において、成分(D)の添加量は、成分(A)~(C)の合計100質量部に対して20質量部以下の範囲で添加すればよく、0.01~10質量部の範囲が好ましく、0.1~6質量部の範囲がより好ましい。

成分(D)の添加量が少ないと、本発明の組成物の硬化性が不十分となる傾向にあり、10質量部を超えると、得られる硬化物層の耐黄変性が低下し、透明性や塗膜の深部硬化性が不良となる傾向にある。

【0042】

更に、本発明の組成物には、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸アミル、4-ジメチルアミノアセトフェノン等の公知の光増感剤を添加してもよい。

【0043】

また、本発明の組成物には、光ディスクの長期使用において、青色レーザーによる光ディスクの記録及び/又は再生時のエラーを防ぐために、硬化物層の耐黄変性を付与する目的

10

20

30

40

50

で、酸化防止剤や光安定剤を適宜添加してもよい。

【0044】

酸化防止剤や光安定剤の具体例としては、例えば、各種市販されている、住友化学(株)製のスミライザーBHT、スミライザーS、スミライザーBP-76、スミライザーMDP-S、スミライザーGM、スミライザーBBM-S、スミライザーWX-R、スミライザーNW、スミライザーBP-179、スミライザーBP-101、スミライザーGA-80、スミライザーTNP、スミライザーTPP-R、スミライザーP-16；旭電化工業(株)製のアデカスタブAO-20、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60AO-70、アデカスタブAO-80、アデカスタブAO-330、アデカスタブPEP-4C、アデカスタブPEP-8、アデカスタブPEP-24G、アデカスタブPEP-36、アデカスタブHP-10、アデカスタブ2112、アデカスタブ260、アデカスタブ522A、アデカスタブ329K、アデカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタブ3010；チバスベシヤリティーケミカルズ(株)製のチヌピン770、チヌピン765、チヌピン144、チヌピン622、チヌピン111、チヌピン123、チヌピン292；日立化成工業(株)製のファンクリルFA-711M、FA-712HM等が挙げられる(以上、全て商品名)。

これらは一種単独で、もしくは二種以上を併用して用いることができる。

【0045】

これら酸化防止剤や光安定剤の添加量は特に限定されないが、成分(A)、(B)及び(C)の合計量100質量部に対して、0.001~2質量部の範囲が好ましく、0.01~1質量部の範囲がさらに好ましい。

【0046】

また、光ディスクの記録膜を保護するという観点から、有機溶剤の含有量が、本発明の組成物中に0~0.3質量%の範囲が好ましい。

本発明の組成物中に占める有機溶剤の量が前記範囲内であれば、例えば耐腐食性に劣る銀等の薄膜を記録膜(膜厚5~20nm)として使用する光ディスクの場合、経時的な記録膜の腐食を抑制できる傾向にある。

より好ましくは0~0.2質量%の範囲であり、特に好ましくは有機溶剤を全く含有しない。

【0047】

なお、ここでいう有機溶剤とは、常圧において、沸点200以下の非ラジカル重合性有機化合物を意味する。その具体例としては、例えば脂肪族及び芳香族系炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、エステル等の低分子量有機化合物等が挙げられる。

【0048】

本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステルの中には、蒸留による精製が困難な化合物もある。そのような化合物には、その合成工程で用いる、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系有機溶剤、又はそれらを混合してなる有機溶剤等の各種有機溶剤が残存している場合がある。

【0049】

そこで、本発明においては、そのような化合物が本発明の組成物に含まれる場合も検討し、有機溶剤の含有量の許容範囲を見出したものである。

【0050】

本発明の組成物の塗工方法は特に限定されるものではなく、公知の方法で行えばよいが、光ディスクの生産性の観点から、スピンコーター法が好ましい。

【0051】

本発明の組成物の塗膜を硬化させる手段としては、活性エネルギー線、例えば、 γ 線及びX線などの活性エネルギー線を公知の方法で照射すればよい。

その中でも、特に装置コストや生産性の観点から、紫外線を使用することが好ましい。

【0052】

10

20

30

40

50

活性エネルギー線を発生させる光源としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、無電極UVランプ等が挙げられる。

紫外線を発生させる光源としては、特に限定されるものではないが、実用性、経済性、汎用性の観点からは、高圧水銀ランプやメタルハライドランプを用いることが好ましい。

活性エネルギー線の雰囲気下は、空気中でもよいし、窒素、アルゴン等の不活性ガス中でもよい。

【0053】

次に本発明の光ディスクについて、以下詳細に説明する。

本発明の光ディスクは、前記光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物を基材に塗布し、その後それを硬化させて得た硬化物層を有するものである。 10

ここでいう硬化物層とは、CD等従来の光ディスクの記録膜を保護する保護コート層、高密度光ディスクの光透過層や、DVD等の多層記録型ディスクの接着剤兼光透過層等、光ディスクを構成する硬化物層全般を意味する。

【0054】

この硬化物層は、外観上、及び記録膜のデータの記録及び/又は再生時のエラーが生じないように、透明性に優れていることが好ましい。

【0055】

その中でも、硬化物層は、特に、記録容量が高機密化になるに従い、その光線透過率の精度が要求されることから、データの記録及び/または再生時のエラーが生じないように、波長400nmの光線透過率が80%以上であることがより好ましく、90%以上がさらに好ましい。 20

【0056】

また、本発明の光ディスクは、得られる光ディスクの機械的精度の観点から、硬化物層を形成する前記活性エネルギー線硬化性組成物の硬化収縮率が低いことが好ましく、8%未満が好ましく、7.5%未満がより好ましい。

【0057】

なお、ここでいう硬化収縮率とは、以下の方法により算出した値である。

即ち、20における硬化前の組成物の液比重(Y1)と、その組成物を硬化して得られた硬化物層の20における比重(Y2)をそれぞれ測定し、下記の数式(1)により求めた値を硬化収縮率(%)とする。 30

【0058】

【数1】

$$\text{硬化収縮率 (\%)} = \{(Y2 - Y1) / Y2\} \times 100 \quad \dots (1)$$

40

【0059】

本発明の光ディスクにおいて、硬化収縮率が8%未満の組成物の場合には、硬化物層と記録膜との付着性が良好で、塗膜の重合硬化による光ディスクの反り等の不具合が生じない傾向にあり、得られる光ディスクの機械的精度が良好で記録及び/又は再生が良好である傾向にある。

【0060】

また、本発明の光ディスクにおける該硬化物層の硬度は、鉛筆硬度で2B以上が好ましく 50

、該硬化物層上が光ディスクの最表面に形成される場合には、B以上がより好ましい。
なお、ここでいう鉛筆硬度とは、ポリカーボネート上に形成した硬化物をJIS K - 5
400準拠の方法で得られる値である。

【0061】

この鉛筆硬度が2Bより柔らかい場合には、硬化物層表面に傷がつきやすいため、光ディスクの記録及び/又は再生時のエラーが生じる傾向にある。

【0062】

本発明の光ディスクを構成する硬化物層は、記録及び/又は再生時のエラーを防ぐために、レーザー光、特に波長380~800nmの範囲の光線透過率が80%以上であることが好ましく、85%以上がより好ましい。

10

【0063】

なお、本発明の光ディスクの記録及び/又は再生時に使用するレーザー光の波長は、特に限定されないが、一般に光ディスクの記録及び/又は再生時に使用されている、波長380~800nmの範囲のレーザー光が好ましく、特に光ディスクの記録容量を高密度にできることから、400nm前後の青紫色レーザー光が好ましい。

【0064】

本発明において、光ディスクの硬化物層の厚みは、所望する特性を有する光ディスクが得られる範囲で適宜最適化すればよく特に限定されない。

具体的には、例えば、DVDの接着剤として利用する場合には、20~60μmの範囲であれば接着性が十分でかつ記録及び/又は再生に不具合が生じないことから好ましい。さらに特開平8-235638号公報記載の光ディスク用光透過層として利用する場合には、20~150μmの範囲であれば、記録膜の酸化や水分による劣化を抑制でき、また光ディスクの反り量を抑制できることから好ましい。

20

【0065】

本発明の光ディスクにおける硬化物層を形成するには、例えば、光ディスク用基板が1枚の場合には、記録膜を有する支持体基板上に、該記録膜側に活性エネルギー線硬化性組成物を塗布して均一な厚みの塗膜を形成し、これに活性エネルギー線を照射して硬化させればよい。

【0066】

また、貼り合わせ光ディスクを形成するには、光ディスク用貼り合わせ基板2枚の片方の片面又は両方の片面ずつ前記組成物を塗布して貼り合わせした後に、該基板側から活性エネルギー線を照射して前記組成物を硬化させてもよい。

30

【0067】

本発明の光ディスクに形成された硬化物層のガラス転移温度(以下、Tgと略記)は、特に限定されない。しかしながら、車載用途等、耐熱性の要求される環境での使用を考慮すると、Tgは50以上が好ましく、60以上がより好ましい。

【0068】

本発明の光ディスクに用いる基板としては特に限定されないが、低コスト、軽量、光ディスクのランド及びグルーブを成型する容易性の観点から、プラスチックが好ましい。

【0069】

本発明の光ディスクにおいては、その中でも、ポリカーボネート系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、アモルファスポリオレフィン系樹脂等の材質からなるプラスチック材料からなる成型品を光ディスク用の基板として用いることが特に好ましい。

40

【0070】

本発明の光ディスクにおいて、記録膜としては特に限定されず、従来公知の記録用材料を使用すればよい。

【0071】

例えば、読み取り専用光ディスクの場合、記録膜の材質としては、金、白金、銀、アルミニウム等の光反射率の高い金属であれば使用可能であり、これらとTi、Cr、Mn、Cu、Pd、Ta等の金属との合金も使用可能である。

50

追記型光ディスクの場合、記録膜の材質としては、シアニン色素、フタロシアニン色素、アゾメチン色素、アゾ金属キレート等の色素が使用可能である。

【0072】

また、例えば書き換え可能な光ディスクの場合、相変化記録膜の材質としては、銀・In・Te・Sb合金、銀・In・Te・Sb・Ge合金、Ge・Sb・Te合金、Ge・Sn・Sb・Te合金、Sb・Te合金等が挙げられ、光磁気記録膜の材質としては、Tb・Fe・Co系合金等が挙げられる。

【0073】

さらに、これらの各種記録膜上に、SiN、ZnS、SiO₂等の誘電膜を積層してもよい。

10

【0074】

これらの記録膜を形成するには、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等公知の薄膜形成技術を使用すればよい。

【0075】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により、本発明を具体的に示す。以下の記載において「部」は「質量部」を意味する。

なお、実施例中の評価は、下記評価方法や評価基準に従って行う。

【0076】

また、実施例中の反り角とは、光ディスク最外周における光透過層側への半径方向の最大反り角を意味する。

20

【0077】

(粘度)

得られた組成物の25における粘度を、E型粘度計(東機産業(株)製、商品名:TV-20型粘度計)を用いて測定する。

【0078】

(有機溶剂量)

得られた組成物について、GC-MS分析装置(アジレント社製、商品名:5890シリーズII型ガスクロマトグラフ、商品名:5971A型質量分析計)を用いて有機溶剤を定性し、組成物中に含まれる有機溶剂量(質量%)をGC分析により定量する。

30

【0079】

(硬化収縮率)

20における硬化前の組成物の液比重(Y1)と、硬化して得られた硬化物層の20における比重(Y2)をそれぞれ測定し、下記式により硬化収縮率(%)を求め、下記評価基準により評価する。

【0080】

【数2】

40

$$\text{硬化収縮率}(\%) = \{(Y2 - Y1) / Y2\} \times 100 \quad \dots(1)$$

【0081】

: 8%未満

x: 8%以上

50

【 0 0 8 2 】

(硬 度)

得られた光ディスクに形成された硬化物層表面の硬度について、J I S K - 5 4 0 0 に準拠して鉛筆硬度を測定し、下記基準により評価する。

： 2 B より硬い

× : 2 B より柔らかい

【 0 0 8 3 】

(光 線 透 過 率)

〔 初 期 〕

得られた光ディスクから剥離した硬化物層について、分光光度計（日立製作所（株）製、商品名：U - 3 4 0 0）を用い、空気をリファレンスとして、波長400nmにおける光線透過率（%）を測定し、下記評価基準により評価する。 10

： 8 0 % 以上

× : 8 0 % 未 満

【 0 0 8 4 】

〔 耐 久 性 試 験 後 〕

得られた光ディスクから剥離した硬化物層について80、85%RHの環境条件下に96時間放置した後、取り出した直後に再び前記と同様の方法で評価する。

なお、光線透過率が80%以上の場合には透明性が良好であり、光線透過率が80%未満の場合には、透明性が不良と判断する。 20

【 0 0 8 5 】

(反 り 角)

〔 初 期 〕

得られた評価用光ディスクについて、光ディスク光学器械特性測定装置（ジャパンイーエム（株）製、商品名：D L D - 3 0 0 0）を用いて、20、50%RH環境下にて光ディスクの中心から半径55mm位置における半径方向最大反り角を測定しこれを初期の反り角とし、下記評価基準により評価する。

： 0 ~ 0 . 3 度

× : 0 . 3 度 <

【 0 0 8 6 】

〔 耐 久 性 試 験 後 〕

また、耐久試験後の反り角は、該円盤状基板を80、85%RHの環境条件下に96時間放置した後、20、50%RH環境下にて96時間放置した後、前記と同様の方法で評価する。

【 0 0 8 7 】

(記 録 膜 の 保 護 性 能)

反り角の耐久性試験後の光ディスクを用い、基板側から銀記録膜表面を微分干渉顕微鏡（倍率：800倍）にて観察し、下記基準により評価した。

： 変 化 な し (欠 陥 は な く 、 良 好 な 鏡 面 を 維 持)

： 表 面 に 若 干 荒 れ 発 生

× : 表 面 に 白 化 、 ピ ン ホ ー ル 等 の 腐 食 が 発 生

【 0 0 8 8 】

(合 成 例 1) [ウ レ タ ン ア ク リ レ ー ト (U A 1 : A 成 分) の 製 造]

(1) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積5リットルの三口フラスコに、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン(住友バイエルウレタン社製、商品名：デスモジュールW：加水分解塩素量4ppm)1324g(5モル)、及びジブチル錫ジラウレート0.5gを仕込んでウォーターバスで内温が40になるように加熱した。

【 0 0 8 9 】

(2) 一方、ジエチレングリコールとε-カプロラクトンから合成されたポリカプロ 50

ラクトンジオール（ダイセル化学工業（株）製プラクセル205；平均分子量：530）1219g（2.3モル）を側管付きの滴下ポートに仕込んだ。次に上記（1）のフラスコ中の内容物を攪拌しつつ、フラスコ内温を35～45に保ちながらこの滴下ポート内の液を、4時間等速滴下により滴下し、同温度で2時間攪拌して反応させた。

【0090】

（3）次いで、フラスコ内容物の温度を60に昇温後、別の滴下ポートに仕込んだ2-ヒドロキシエチルアクリレート626g（5.4モル）と2,6-ジ-ターシャリブチル-4-メチルフェノール1.5gを均一に混合溶解させた液を、フラスコ内温を55～65に保ちながら2時間等速滴下により滴下した後、フラスコ内容物の温度を70～80に保って4時間反応させて、ウレタンアクリレート（UA1）を製造した。その際、反応の終点は、残存イソシアネート当量の測定により、反応率が99%以上の時点を反応の終点とした。

10

【0091】

（合成例2）[ウレタンアクリレート（UA2：A成分）の製造]

（1）攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積5リットルの三つ口フラスコに、イソホロンジオイソシアネート（住友バイエルエレタン社製、商品名：デスモジュールI、加水分解塩素量80ppm）666g（3モル）及び2,6-ジ-ターシャリブチル-4-メチルフェノールを0.5g仕込んでウォーターバスで内温が60になるように加熱した。

【0092】

（2）一方、2-ヒドロキシエチルアクリレート418g（3.6モル相当量）とジブチル錫ジラウレート0.5gを均一に混合溶解させた液を側管付きの滴下ポートに仕込んだ。次に上記（1）のフラスコ中の内容物を攪拌しつつ、フラスコ内温を55～65に保ちながらこの滴下ポート内の液を、5時間等速滴下により滴下し、同温度で3時間攪拌して反応させた。

20

【0093】

（3）次いで、フラスコ内容物の温度を50に降温後、ジブチル錫ジラウレート0.2gをフラスコ内に追加し、別の滴下ポートに仕込んだ、トリメチロールプロパンとε-カプロラクトンから合成されたポリカプロラクトントリオール（ダイセル化学工業（株）製プラクセル305；平均分子量：546）1310g（2.4モル）を、フラスコ内温を45～55に保ちながら、4時間等速滴下により滴下した後、同温度で2時間反応させた。その後、フラスコ内容物の温度を昇温して、65～75に保って4時間反応させて、ウレタンアクリレート（UA2）を製造した。その際、反応の終点は、残存イソシアネート当量の測定により、反応率が99%以上の時点を反応の終点とした。

30

【0094】

（合成例3）[ウレタンアクリレート（UA3）の製造]

（1）攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積5リットルの三つ口フラスコに、ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン（住友バイエルウレタン社製、商品名：デスモジュールW、加水分解塩素量4ppm）1324g（5モル）、及びジブチル錫ジラウレート0.5gを仕込んでウォーターバスで内温が70になるように加熱した。

40

【0095】

（2）一方、ポリテトラメチレングリコール（保土ヶ谷化学工業（株）製、商品名：PTG850SN；平均分子量：863）1985g（2.3モル）を側管付きの滴下ポートに仕込んだ。次に上記（1）のフラスコ中の内容物を攪拌しつつ、フラスコ内温を65～75に保ちながらこの滴下ポート内の液を、4時間等速滴下により滴下し、同温度で2時間攪拌して反応させた。

【0096】

（3）次いで、別の滴下ポートに仕込んだ2-ヒドロキシエチルアクリレート626g（5.4モル）と2,6-ジ-ターシャリブチル-4-メチルフェノール1.5gを均一

50

に混合溶解させた液を、フラスコ内温を70～80 に保ちながら2時間等速滴下により滴下した後、同温度で4時間反応させて、ウレタンアクリレート(UA3)を製造した。その際、反応の終点は、残存イソシアネート当量の測定により、反応率が99%以上の時点を反応の終点とした。

【0097】

(合成例4) [ウレタンアクリレート(UA4)の製造]

(1) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積5リットルの三つ口フラスコに、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン(住友バイエルウレタン社製デスモジュールW:加水分解塩素量4ppm)1324g(5モル)、及びジブチル錫ジラウレート0.5gを仕込んでウォーターバスで内温が70 になるように加熱した。

10

【0098】

(2) 一方で、ジエチルペンタンジオールとアジピン酸から構成されるポリエステルジオール(協和発酵工業(株)製キョーワポール1000PA;平均分子量:1028)2364g(2.3モル)を側管付きの滴下ポートに仕込んだ。次に上記(1)のフラスコ中の内容物を攪拌しつつ、フラスコ内温を65～75 に保ちながらこの滴下ポート内の液を、4時間等速滴下により滴下し、同温度で2時間攪拌して反応させた。

【0099】

(3) 次に、別の滴下ポートに仕込んだ2-ヒドロキシエチルアクリレート626g(5.4モル)と2,6-ジ-ターシャリブチル-4-メチルフェノール1.5gを均一に混合溶解させた液を、フラスコ内温を70～80 に保ちながら2時間等速滴下により滴下した後、同温度で4時間反応させて、ウレタンアクリレート(UA4)を製造した。その際、反応の終点は、残存イソシアネート当量の測定により、反応率が99%以上の時点を反応の終点とした。

20

【0100】

[実施例1]

(1) 活性エネルギー線硬化性組成物の調製

成分(A)として合成例1で得られたウレタンアクリレート(UA1)55質量部、成分(B)としてトリス(2-アクリロイルオキシ)イソシアヌレート15質量部、成分(C)としてテトラヒドロフルフリルアクリレート30質量部、及び成分(D)として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3質量部を添加して混合溶解して組成物を得た。得られた組成物について、前記評価方法にて評価を行い、その評価結果を表1に示した。なお得られた組成物中には、トリス(2-アクリロイルオキシ)イソシアヌレートの合成時に用いたトルエンが残存有機溶剤として確認された。

30

【0101】

(2) 光ディスクの作製及び評価

帝人化成(株)製パンライトAD9000TG(ポリカーボネート樹脂)を射出成型して得た光ディスク形状を有する透明円盤状鏡面基板(直径12cm、板厚1.1mm、反り角0度)に、バルザース(株)製スパッタリング装置CDI-900により、銀合金を膜厚20nmとなるようにスパッタリングし、銀半透明膜を有する光ディスク基板を得た。得られた光ディスク基板の銀半透明膜上に、前記硬化性組成物をスピンコーターで塗布して塗膜を形成し、それをフュ-ジョンUVシステムズ・ジャパン(株)製、モデルF-450のDパルプを用い、ランプ高さ15cm、積算光量1000mJ/cm²のエネルギー量で硬化させて、平均膜厚が100μmの硬化物層を有する光ディスクを作成した。得られた光ディスクについて、前記評価方法にて評価を行い、その評価結果を表1に示した。

40

【0102】

[実施例2～6、比較例1～6]

表1に示す組成物を用いる以外は、実施例1と同様にして光ディスクを作製した。得られた組成物及び光ディスクについて、前記評価方法に基づいて評価を行い、その評価結果を表1に示した。

50

なお、比較例 6 は、特開平 4 - 2 6 4 1 6 7 号公報記載の実施例 1 を追試したものである。

【 0 1 0 3 】

[実施例 7]

表 1 に示す組成物を用い、光ディスク基板上に平均膜厚が 2 0 μ m の硬化物層を形成する以外は、実施例 1 と同様にして光ディスクを作成し、その評価を表 1 に示した。

【 0 1 0 4 】

[実施例 8]

表 1 に示す組成物を用い、光ディスク基板上に平均膜厚が 1 5 0 μ m の硬化物層を形成する以外は、実施例 1 と同様にして光ディスクを作成し、その評価を表 1 に示した。

10

【 0 1 0 5 】

【 表 1 】

組成	実施例										比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6		
(A) UA1	55			60		55	55	55	96	55						
UA2		60	65		45											
(B) M315	15		8	7		25	15	15	4		70	15	15			
M313		10			20											
(C) UA3											55					
UA4												55				
TMPTA		5											45			
HBPE4				5										18		
BPE4					10									36.9		
C6DA				5	10											
C10DA		10														
TCDA			7													
THFA	30	15	20	18		20	30	30	45	30	30	30				
NPGDA					15											
TCA				5												
PM2														0.1		
(D) HCPK	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	9		
評価結果																
粘度(mPa·s)	3500	4500	8000	6700	4000	12000	3500	3500	注1	880	160	3000	3600	35		
有機溶剤量(質量%)	0.08	0.25	0.04	0.2	0.25	0.13	0.08	0.08	0.02	0.01	0.3	0.1	0.15	0.4		
硬化収縮率(%)	6.8	6.4	6	6	7	7	6.8	6.8	-	7.5	9.3	6.2	6	10		
硬度	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	×	○	○	×		
光線透過率(%)	B	B	B	B	B	B	B	B	-	4B	2H	6B	6B	HB		
初期	○	○	○	○	○	○	○	○	-	×	○	×	×	○		
耐久性試験後	90	90	90	90	90	90	90	90	-	90	90	90	86	78		
初期	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	○	○	○	×		
耐久性試験後	88	88	88	88	88	88	89	87	-	88	81	88	80	70		
初期	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	○	○	○	×		
反り角(度)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	注2	0.1	0.1	注2		
初期	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	×	○	○	×		
耐久性試験後	0.2	0.2	0.15	0.15	0.25	0.25	0.1	0.25	-	0.3	注2	0.2	0.2	注2		
初期	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	×	○	○	×		
記録膜の保護性能	○	○	○	○	○	○	○	○	-	△	○	○	○	×		

20

30

40

【 0 1 0 6 】

50

なお、表中の注及び略号は、以下の通りである。

注1：粘度が高すぎて粘度測定不能。そのため、有機溶剂量以外の評価は不能。

注2：反り角が1度を越えて、測定不能。

【0107】

U A 1：合成例1で得られたウレタンアクリレート (U A 1)

U A 2：合成例2で得られたウレタンアクリレート (U A 2)

U A 3：合成例3で得られたウレタンアクリレート (U A 3)

U A 4：合成例4で得られたウレタンアクリレート (U A 4)

M 3 1 5：トリス (2 - アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート (東亜合成 (株) 製)

M 3 1 3：トリス (2 - アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート及びビス (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2 - ヒドロキシエチルイソシアヌレートの混合物 (東亜合成 (株) 製)

T M P T A：トリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学 (株) 製)

H B P E 4：エチレンオキサイド (4 モル) 変性水添ビスフェノール A ジアクリレート (第一工業製薬 (株) 製)

B P E 4：エチレンオキサイド (4 モル) 変性ビスフェノール A ジアクリレート (新中村化学 (株) 製)

C 6 D A：1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (第一工業製薬 (株) 製)

C 1 0 D A：1, 10 - デカンジオールジアクリレート (新中村化学 (株) 製)

T C D A：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (東亜合成 (株) 製)

T H F A：テトラヒドロフルフリルアクリレート (大阪有機化学工業 (株) 製)

N P G D A：ネオペンチルグリコールジアクリレート (日本化薬 (株) 製)

T C A：トリシクロデカニルアクリレート (日立化成 (株) 製)

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

H C P K：1 - ヒドロキシ - シクロヘキシルフェニルケトン (チバスペシャルティーカーミカルズ (株) 製)

【0108】

(比較例の考察)

比較例1は、本発明の構成成分のうち成分 (C) を含まない組成物を用いた例である。そのため、組成物の粘度が高く、塗布することができず、硬化物層を形成することができなかった。

比較例2は、本発明の構成成分のうち成分 (B) を含まない組成物を用いた例である。そのため、記録膜の保護性能が不良で、また硬化物層の硬度も低かった。

比較例3は、本発明の構成成分のうち成分 (A) を含まない組成物を用いた例である。そのため、硬化物層の硬化収縮率が高く、そのため得られた光ディスクの反りが大きく光ディスクとして使用不可であった。

比較例4及び比較例5は、本発明の構成成分のうち成分 (A) の代わりにU A 3又はU A 4を用いた例である。

そのため、それらの比較例で得られた硬化物層は非常に柔らかく硬度が低かった。

比較例6は、本発明の構成成分のうち成分 (A) 及び成分 (B) を含まない組成物を用いた例である。

そのため、組成物の硬化収縮率が高く、反りが1度を越えて測定不能であった。また、光線透過率も低く、記録及び/又は再生時にエラーが生じやすい光ディスクであった。

【0109】

【発明の効果】

以上の通り、本発明の光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物は、優れた硬度、透明性、及び耐湿性や耐熱性等の耐久性に優れ、記録膜の保護性能を有する硬化物層を形成することができる。

また、本発明の組成物を用いれば、硬化収縮率が小さいため反りがなく、優れた機械的精

10

20

30

40

50

度、硬度、耐湿性や耐熱性等の耐久性を有する光ディスクを容易に得ることができ、特に 100 μm 程度の硬化物層を有する光ディスクの製造に好適である。

従って、本発明の光ディスクは、CD、DVD等従来の光ディスクとして有用であるばかりでなく、特に400nm付近の青色レーザーを用いて記録及び/又は再生を行う光ディスクとしても極めて有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成15年5月28日(2003.5.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項3】

請求項1記載の光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物層を基板上に有する光ディスク。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項4】

硬化物層の波長400nmの光線透過率が80%以上である、請求項3記載の光ディスク。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

近年は、記憶容量を高めるために、0.6mm厚の光ディスク基板を貼り合わせたデジタルビデオディスク又はデジタルバーサタイルディスク(以下、DVDと略記)が広く、普及しつつある(例えば、特許文献4参照)。

さらにDVDよりも記憶容量を向上させ、高品位の動画情報等を長時間録画することが可能な高密度光ディスクが提案されている(例えば、特許文献5参照)。

前記高密度型光ディスクは、具体的には、プラスチック等で形成される透明又は不透明の支持体基板上に記録膜を形成し、次いで記録膜上に約100μmの透明層を積層してなり、該透明層側を通して記録光及び/又は再生光が入射するように使用される光ディスクである。

それらの光ディスクは、硬化性組成物の硬化収縮率の低減化がまだ十分ではないために反りが生じて記録及び/又は再生ができない、硬化物層の短波長光に対する光線透過率が低く短波長の光線を用いて記録及び/又は再生を十分にできない等といった課題があり、実用化にはまだ十分ではないのが現状である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、硬化収縮率が低く、硬度、透明性、及び耐湿性や耐熱性等の耐久性に優

れ、記録膜の保護性能を有する硬化物層を光ディスク用基板に形成しうる光ディスク用活性エネルギー線硬化性組成物を提供すること、及び反りがなく、機械的精度、硬度、耐湿性や耐熱性等の耐久性に優れる光ディスクを提供することにある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

本発明に用いる前記成分(A)、(B)以外の(メタ)アクリル酸エステル(C)は、得られる組成物の粘度調整や、得られる硬化物層の基板への付着性を付与する成分である。成分(C)としては、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート類、エポキシポリ(メタ)アクリレート類、ウレタンポリ(メタ)アクリレート類の他、それら及び前記成分(A)、(B)以外の(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

その中でも、硬化物層は、特に、記録容量が高機密化になるに従い、その光線透過率の精度が要求されることから、データの記録及び/又は再生時のエラーが生じないように、波長400nmの光線透過率が80%以上であることがより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

また、硬化物層を形成する前記活性エネルギー線硬化性組成物は、得られる光ディスクの機械的精度の観点から、その硬化収縮率が低いことが好ましいことから、8%未満が好ましく、7.5%未満がより好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

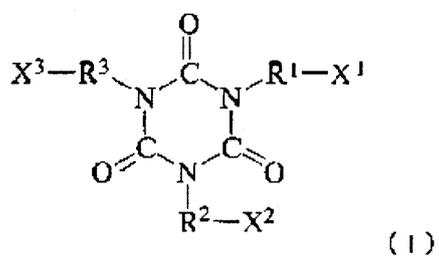
【0059】

本発明の光ディスクにおいて、硬化収縮率が8%未満の組成物を用いて硬化物層を形成すれば、硬化物層と記録膜との付着性が良好で、塗膜の重合硬化による光ディスクの反り等の不具合が生じない傾向にあり、また得られる光ディスクの機械的精度が良好で記録及び/又は再生が良好となる傾向にある。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 FA112 FA152 FA172 FA252 FA262 FA281 FA282 KA06 PA17 PB11
PC08

【要約の続き】



(但し、式中 X^1 及び X^2 はアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を示し、 X^3 はヒドロキシル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数1～4の炭化水素基を示す。)

【選択図】なし