

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年6月9日(09.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/067909 A1

(51) 国際特許分類:

G11B 7/254 (2006.01) G11B 7/24 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) G11B 7/257 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/006927

(22) 国際出願日: 2010年11月29日(29.11.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-274048 2009年12月2日(02.12.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPONKAYAKU KABUSHIKIKAI) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 堤 裕貴 (TSUTSUMI, Hiroki) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 小林 大祐 (KOBAYASHI, Daisuke) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 内藤 正弘 (NAITOU, Masahiro) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 松尾 雄一郎 (MATSUO, Yuichiro) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 木戸場 潤 (KIDO-BA, Jun) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-

3-1-12日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 本橋 隼 (MOTOHASHI, Hayato) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都中央区日本橋三丁目15番8号アミノ酸会館ビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ULTRAVIOLET CURABLE RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL DISCS, AND CURED PRODUCT OF SAID RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物及びその硬化物

(57) Abstract: Disclosed is a multilayer optical disc having, as the middle layer thereof, a cured product layer formed from an ultraviolet curable resin composition which contains: an urethane(meth)acrylate (A) having one or two (meth)acrylate groups within one molecule obtained by reacting a monofunctional or bifunctional organic isocyanate (a) having a molecular weight of 350 or less with a mono(meth)acrylate (b) having a hydroxyl group; a (meth)acrylate monomer (B); and a photopolymerization initiator (C). In the ultraviolet curable resin composition, the content of component (A) is less than 5 to 40 weight% in relation to the total of component (A) and component (B), and the remainder consists of component (B). Also provided is a resin composition for the abovementioned cured product layer. When said resin composition is used to form the abovementioned middle layer, few changes caused by warping are produced before and after curing the resin composition, and the stamper exhibits excellent peeling properties after curing. Therefore said resin composition is suitable for use in forming a substrate by means of the 2P method. Moreover, multilayer optical discs can be produced in large quantities, and few changes caused by warping are produced on the resulting optical discs before and after an endurance test which was performed under high temperature and high humidity conditions.

(57) 要約: 本発明は、分子量が350以下である単官能又は2官能有機イソシアネート(a)と水酸基を有するモノ(メタ)アクリレート(b)とを反応させて得られる1分子中に1又は2個の(メタ)アクリレート基を有するウレタン(メタ)アクリレート(A)、(メタ)アクリレートモノマー(B)及び光重合開始剤(C)を含有し、(A)成分及び(B)成分の総量に対して、(A)成分の含有量が5~40重量%未満であり、残部が(B)である紫外線硬化型樹脂組成物の硬化物層を中間層として有する多層光ディスク及び該硬化物層のための樹脂組成物に関する。該樹脂組成物は、上記中間層を形成した場合、上記樹脂組成物の硬化前後の反りの変化が小さく、硬化後のスタンパの剥離性が良好であることから2P法による基板成形に適しており、多層光ディスクの量産性にも優れ、そして得られた光ディスクの高温多湿下での耐久試験前後での反りの変化も小さいという特徴を有する。



WO 2011/067909 A1

明 細 書

発明の名称：

光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物、該組成物に紫外線等を照射して得られる硬化物、及び、該硬化物を透明樹脂中間層として有する光ディスクに関する。本発明は特に、硬化時の反りの変化量及び高温多湿下に置かれた後での反りの変化量が小さく、スタンパからの剥離性に優れ、次世代高密度光ディスクを効率的に生産するために有用な紫外線硬化型樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、光ディスクに対する大容量化の要求が著しい。光ディスクの記録容量を高める技術としては、記録・再生ビームの短波長化、記録・再生ビーム照射光学系における対物レンズの高NA（開口数）化、記録層の多層化などが挙げられる。これらのうち記録層の多層化による大容量化は、短波長化や高NA化に比べ、低コストでの大容量化が可能である。

例えば、2つの記録層を有するDVDディスクは、2つの記録層が透明樹脂中間層を介して積層した構造を有する。具体的には、記録・再生ビーム入射方向から、0.6mmの第1の透明樹脂基板、第1の記録層、第1の半透明反射層、接着層、透明樹脂中間層、第2の記録層、第2の反射層、接着層、0.6mmの第2の透明樹脂基板の順に積層した構造である。

この場合の透明樹脂中間層の形成方法としては、第1の半透明反射層上に形成された接着層上に、透明樹脂中間層を形成する紫外線硬化型樹脂組成物を塗布し、記録・再生ビームのガイド用案内溝などの凹凸パターンを有する透明樹脂スタンパを乗せてスピコートをし、紫外線硬化型樹脂組成物層を硬化させた後、該スタンパを剥離することにより、紫外線硬化型樹脂組成物の表面に凹凸パターンが転写された透明樹脂中間層を形成する方法、又は、

凹凸パターンを有する透明樹脂スタンパ上に紫外線硬化型樹脂組成物の硬化物層を形成した後、第1の半透明反射層上に塗布された接着層形成用樹脂上に、該硬化物層付きの透明樹脂スタンパを乗せ、スピンコートにより接着層を形成し、該接着層を硬化させた後、透明樹脂スタンパを該紫外線硬化型樹脂組成物の硬化物層から剥離することにより、凹凸パターンが転写された透明樹脂中間層を形成する方法が挙げられる（転写法）。

[0003] 読み取り専用ブルーレイディスクでは、例えば、直径120mm、厚み1.1mmのポリカーボネート基板の片面にピット状の記録パターンが転写され、この基板の表面に第1の記録層となる第1の反射膜、例えば銀合金反射膜が成膜され、さらに、第1の反射膜上に接着層を介して、ピット状の記録パターンが転写された透明樹脂中間層が形成され、この透明樹脂中間層上に第2の記録層となる第2の反射膜、例えば銀合金反射膜が成膜される。銀合金反射膜は、例えばスパッタリング法により、真空中で成膜する手法が提案されている。

記録型ブルーレイディスクでは、例えば、直径120mm、厚み1.1mmのポリカーボネート基板の片面にピット状の記録パターンが転写され、この基盤の表面に第1の反射膜、第1の誘電体層、第1の記録層、第2の誘電体層が積層され、さらに、接着層、透明樹脂中間層、第2の反射膜、第3の誘電体層、第2の記録層、第4の誘電体層の順に積層した構造となっている。

これらの場合、通常、透明樹脂中間層は、第1の反射膜又は第2の誘電体層上に形成した接着層上に、透明樹脂中間層を形成する紫外線硬化型樹脂組成物を塗布し、記録・再生ビームのガイド用案内溝などの凹凸パターンのある透明樹脂スタンパに押しつけ、紫外線硬化樹脂組成物を硬化させた後、該スタンパを剥離し、紫外線硬化型樹脂組成物の表面に凹凸を転写させて形成される（転写法）。

通常、透明樹脂中間層の凹凸面上に第2の反射膜が形成され、その反対の面に、接着層を介して、読み取り専用ブルーレイディスクでは第1の反射膜

が接着し、また、記録型ブルーレイディスクでは第2の誘電体層が接着している。

[0004] 一般に、該転写法を2P (Photo Polymerization) 法といい、使用する紫外線硬化型樹脂組成物を2P樹脂（又は2P剤）という。

透明樹脂スタンパに用いる透明樹脂としては、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン系樹脂（特に非晶質ポリオレフィン）、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中で、2P樹脂を硬化させた後の剥離性、低吸湿性、形状安定性等の点からは非晶質ポリオレフィンが好ましく、材料コストの点からはポリカーボネート樹脂が好ましい。コストを低減する目的で安価なポリカーボネート製スタンパを使用した場合にも容易に剥離でき、歩留まりが向上し、複数の記録層を有する光記録媒体を供給することを可能とする多層光記録媒体の製造方法が提案され、当該製造方法に適した樹脂も開発されている（特許文献1）。

一般に、DVDの0.6mmの樹脂基板、ブルーレイディスクの1.1mmの樹脂基板はポリカーボネート樹脂が使用される。ポリカーボネート樹脂を透明樹脂スタンパとして使用する場合、2P樹脂とは異なる紫外線硬化型樹脂を樹脂基板側の第1の反射膜又は第2の誘電体層との接着層に使用することで、硬化後の2P樹脂層からポリカーボネート製樹脂スタンパを容易に剥離することができる。

[0005] 透明樹脂スタンパからの剥離性が悪いと透明樹脂中間層の一部が透明樹脂スタンパと共に剥離してしまい、透明樹脂中間層に欠陥が生じる。透明樹脂スタンパから透明樹脂中間層への凹凸パターンの転写性が悪いと記録・再生時にエラーが生じる。更に、紫外線硬化後の光ディスクの反りが大きい場合、形成した透明樹脂中間層の凹凸面上に記録層や反射層を均一に形成できず、またDVDの場合は第2の基板を貼り合わせることができず、ブルーレイディスクの場合は0.1mmの光透過層を均一に形成できない。また、高温

高温下で保存したときに光ディスクの反りが大きくなり、透明樹脂中間層に形成された凹凸パターンが変形すると、第1又は第2の記録層の記録特性（例えば、ジッタ特性）が同等にならない。

- [0006] 特許文献2～5に記載の2P樹脂では、金属製のスタンプを用いてガラス基板上に形成された樹脂層に凹凸パターンを形成しており、透明樹脂スタンプによる凹凸パターン形成についての記載はない。また、特許文献6～9に2P樹脂の記載はあるが、本発明の樹脂についての記載はない。特許文献10には、光ディスクにおける光透過層に使用する紫外線硬化型組成物が記載されているが、該紫外線硬化型組成物の硬化物の透明樹脂スタンプからの剥離性については記載されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2007-224057号公報
特許文献2：特開平5-59139号公報
特許文献3：特開平5-132534号公報
特許文献4：特開平5-140254号公報
特許文献5：特開平5-132506号公報
特許文献6：特開2003-331463号公報
特許文献7：特開2004-288242号公報
特許文献8：特開2004-288264号公報
特許文献9：特開2005-332564号公報
特許文献10：特開2009-158026号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 通常、多層ディスク用の2P剤として用いられる紫外線硬化型樹脂組成物は、スタンプでの凹凸パターンの形成及び硬化後の、スタンプからの剥離性が高い必要がある。スタンプからの剥離性が悪いと、該硬化物の一部がスタ

ンパに付着してしまい、その欠損部分において反射膜又は誘電体層が接着しない、或いは、凹凸パターンの欠損により記録・再生時にエラーが生じるなどの問題が生じ、光ディスクの生産効率の低下を招くこととなる。また、スタンパからの剥離性が高い樹脂組成物であっても、樹脂組成物の硬化時、又は、該樹脂組成物の硬化物層を有する光ディスクを高温多湿下に置いた場合に、その前後における反りの変化が大きいと、光ディスク情報の読み取りエラーが生じる等の問題が起こる。

[0009] そこで、本発明の目的は、スタンパ、特にポリカーボネート製透明樹脂スタンパからの剥離に優れ、かつ、得られた光ディスクを高温多湿下に置いた場合にも、その前後における反りの変化が小さい樹脂組成物及びその硬化物層を有する多層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

[0010] 本発明者らは、分子量の350以下の単官能又は2官能有機イソシアネートと水酸基を有する（メタ）アクリレートとを反応させて得られる1分子中に1又は2個の（メタ）アクリレート基を有するウレタン（メタ）アクリレート、及び、（メタ）アクリレートモノマーを含有する紫外線硬化型樹脂組成物（紫外線硬化性樹脂組成物若しくは光硬化性樹脂組成物とも言う）の硬化物がスタンパからの剥離性に優れ、該樹脂組成物の硬化時における光ディスクの反りの変化が小さく、更に、得られた多層光ディスクは高温多湿下に置かれても、その前後における反りの変化が小さいことを見出した。

[0011] 本発明は、次の（1）～（19）に関する。

（1）

分子量が350以下である単官能又は2官能有機イソシアネート（a）と水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）とを反応させて得られる1分子中に1又は2個の（メタ）アクリレート基を有するウレタン（メタ）アクリレート（A）、（メタ）アクリレートモノマー（B）及び光重合開始剤（C）を含有し、（A）成分及び（B）成分の総量に対して、（A）成分の含有量が5～40重量%未満であり、残部が（B）成分である紫外線硬化型

樹脂組成物の硬化物層を有する多層光ディスク。

(2)

有機イソシアネート (a) が C₆ ~ C₁₀ 脂環式モノ又はジイソシアネート、C₆ ~ C₁₀ 芳香環モノ又はジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び (メタ) アクリロイルオキシ C₂ ~ C₄ アルキルイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種である上記 (1) に記載の多層光ディスク。

(3)

有機イソシアネート (a) が、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートからなる群から選択される少なくとも一種である上記 (1) に記載の多層光ディスク。

(4)

水酸基を有するモノ (メタ) アクリレート (b) が、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) アクリレート及び、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル若しくはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物からなる群から選択される少なくとも一種である上記 (1) ~ (3) のいずれか一項に記載の多層光ディスク。

[0012] (5)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が 1 分子中に 1 又は 2 個の (メタ) アクリレート基を有する化合物である上記 (1) ~ (4) のいずれか一項に記載の多層光ディスク。

(6)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が、イソボルニル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (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、プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ (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）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種である上記（５）に記載の多層光ディスク。

（７）

樹脂組成物の総量に対して、ウレタン（メタ）アクリレート（Ａ）と（メタ）アクリレートモノマー（Ｂ）の合計含量が９０～９９重量％であり、光重合開始剤（Ｃ）の含量が１～１０重量％である上記（１）～（６）のいずれか一項に記載の多層光ディスク。

（８）

樹脂組成物の総量に対して、ウレタン（メタ）アクリレート（Ａ）を５～３５重量％、（メタ）アクリレートモノマー（Ｂ）を５５～９０重量％、光重合開始剤（Ｃ）を１～１０重量％含有する上記（１）～（７）のいずれか一項に記載の多層光ディスク。

[0013] （９）

有機イソシアネート（ａ）がイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートからなる群から選択される少なくとも一種であり、

水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（ｂ）がヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート及びヒドロキシブチル（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種であり、

（メタ）アクリレートモノマー（Ｂ）としてイソボルニル（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、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種であり、

樹脂組成物の総量に対して、ウレタン（メタ）アクリレート（Ａ）を５～３

5重量%、(メタ)アクリレートモノマー(B)を55~90重量%、光重合開始剤(C)を1~10重量%含有する上記(1)又は(7)に記載の多層光ディスク。

(10)

(メタ)アクリレートモノマー(B)として、イソボルニル(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)アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種(B-1)を含み、ウレタン(メタ)アクリレート(A)と該(B-1)成分との合計含量が、(A)成分及び(B)成分の総量に対して、80~100重量%である請求項1に記載の多層光ディスク。

(11)

硬化物層が多層光ディスクの中間層である上記(1)~(10)及び(19)のいずれか一項に記載の多層光ディスク。

[0014] (12)

(i) 透明樹脂基板上に積層された反射層又は誘電体層上、又は透明樹脂スタンパ上のいずれか一方に、上記(1)~(10)及び(19)のいずれか一項に記載された樹脂組成物を直接塗布し、両者を貼り合わせた後、紫外線を照射して該樹脂組成物を硬化させて中間層を形成するか、(ii) 透明樹脂スタンパ上に上記(1)~(10)及び(19)のいずれか一項に記載された樹脂組成物を直接塗布し、次いで、該樹脂層に紫外線を照射して該樹脂層を硬化させ、該硬化物層と、透明樹脂基板上に積層された反射層又は誘電体層とを、接着層を介して貼り合わせて中間層を形成した後、透明樹脂スタンパを中間層から剥離し、中間層上に、直接、第2層用の、色素層及び反射層、又は、誘電体層を形成し、誘電体層の場合には、更に記録層及び誘電体層を形成する工程を含む多層光ディスクの製造方法。

(13)

上記(1)~(10)及び(19)のいずれか一項に記載された紫外線硬

化型樹脂組成物の、多層光ディスクにおける中間層を形成するための用途。

(14)

分子量が350以下である単官能又は2官能有機イソシアネート(a)と水酸基を有するモノ(メタ)アクリレート(b)とを反応させて得られる1分子中に1又は2個の(メタ)アクリレート基を有するウレタン(メタ)アクリレート(A)、(メタ)アクリレートモノマー(B)及び光重合開始剤(C)を含有し、(A)及び(B)の総量に対して、(A)の含有量が5～40重量%未満であり、残部が(B)である多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

(15)

(メタ)アクリレートモノマー(B)が1分子中に1又は2個の(メタ)アクリレート基を有する化合物である上記(14)に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

[0015] (16)

有機イソシアネート(a)がイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートからなる群から選択される少なくとも一種であり、

水酸基を有するモノ(メタ)アクリレート(b)がヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート及びヒドロキシブチル(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種であり、

(メタ)アクリレートモノマー(B)がイソボルニル(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、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種であり、

樹脂組成物の総量に対して、ウレタン(メタ)アクリレート(A)を5～35重量%、(メタ)アクリレートモノマー(B)を55～90重量%、光重

合開始剤（C）を１～１０重量％含有する上記（１４）又は（１５）に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

（１７）

（メタ）アクリレートモノマー（Ｂ）として、イソボルニル（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）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種（Ｂ－１）を含み、ウレタン（メタ）アクリレート（Ａ）と該（Ｂ－１）成分との合計含量が、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量に対して、８０～１００重量％である上記（１４）～（１６）に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

（１８）

該（Ｂ－１）成分として、少なくとも二種を含み、かつ一種はヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートであり、（メタ）アクリレートモノマー（Ｂ）の総量に対して、該二種の合計含量が９０～１００重量％である上記（１７）に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

（１９）

上記（１８）に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物の硬化物層を有する多層光ディスク。

発明の効果

[0016] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物の硬化物は、スタンパからの剥離性、特にポリカーボネート製透明樹脂スタンパからの剥離性に優れ、該樹脂組成物の硬化時における光ディスクの反りの変化が小さい。また、該樹脂組成物の硬化物層を中間層として有する多層光ディスクは高温多湿下に置かれても、その前後における反りの変化が小さいという特徴を有する。更に、上記の硬化物層は、青色レーザー光の透過率も高いという特徴を有する。従って、該樹脂組成物は多層光ディスク用の２Ｐ剤として有用である。

また、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、硬化により直接反射膜又は誘

電体層に接着するため、スタンパを剥離する際に、反射膜又は誘電体層上に接着層を設ける必要が無く、多層光ディスクの接着層を省略して、1液で透明樹脂中間層を形成することが可能となる。

発明を実施するための形態

- [0017] 本発明の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物（以下、「本発明の紫外線硬化型樹脂組成物」又はより簡略に「本発明の樹脂組成物」ともいう）は、分子量が350以下である単官能又は2官能有機イソシアネート（a）と水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）とを反応させて得られる1分子中に1又は2個の（メタ）アクリレート基を有するウレタン（メタ）アクリレート（A）、（メタ）アクリレートモノマー（B）及び光重合開始剤（C）を含有する。

本発明において、「（メタ）アクリレート」の用語は、アクリレート又はメタクリレートの何れか一方若しくは両者の意味で使用される。

本明細書において、「%」又は「部」等は、特に断りが無い場合、重量%又は重量部を意味する。

- [0018] 本発明で使用するウレタン（メタ）アクリレート（A）の製造に使用される分子量が350以下である単官能又は2官能有機イソシアネート（a）としては、イソシアネート基を少なくとも一つ有し、分子量が350以下で、かつ、単官能又は2官能である公知の化合物であれば特に限定なく使用することができる。1分子中に1又は2個のイソシアネート基を有する化合物が好ましい。

該有機イソシアネート（a）の分子量は80～350、好ましくは100～300である有機イソシアネート（a）は好ましい。

好ましい該有機イソシアネート（a）としては、C6～C10脂環式モノ又はジイソシアネート、C6～C10芳香環モノ又はジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又は（メタ）アクリロイルオキシC2～C4アルキルイソシアネート等を挙げることができる。

C6～C10脂環式モノ又はジイソシアネートは、C6～C10脂肪族環

に1又は2個のイソシアネート基を有する化合物であれば良く、該脂肪族環には、1～3個のC1～C3アルキル基を有しても良い。

C6～C10芳香環モノ又はジイソシアネートは、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環を有し、該芳香環（好ましくはベンゼン環）は1個であっても、又、2個がメチレン基で結合していても良く、該芳香環に1又は2個のイソシアネートを有する化合物であればよい。該芳香環は、1～3個のC1～C3アルキル基を有しても良い。該芳香環としてはベンゼン環が好ましい。

[0019] 好ましい該有機イソシアネート（a）の具体例としては、例えば、C6～C10脂環式モノ又はジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート又はジシクロペンタニルイソシアネート等が挙げられ、C6～C10芳香環モノ又はジイソシアネートとしてはトリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート又はジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられ、（メタ）アクリロイルオキシC2～C4アルキルイソシアネートとしては、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート等を挙げられ、その他に、ヘキサメチレンジイソシアネートを挙げることができる。

これらの有機イソシアネート（a）は1種を使用しても、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよい。

上記の有機イソシアネート（a）としては、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、より好ましくはイソホロンジイソシアネートである。

[0020] 該ウレタン（メタ）アクリレート（A）の製造に使用される水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）としては、公知の水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート化合物を特に限定なく使用でき、水酸基を1分子中に1又は2個有する（メタ）アクリレート化合物が好ましい。

好ましい水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）としては、1又は2個の水酸基で置換されたC2～C10脂肪族モノ（メタ）アクリレート

、及び、ポリC₂～C₄アルキレン（好ましくはC₂～C₃アルキレン）グリコールのモノ（メタ）アクリル酸付加物等が挙げられる。これらの中では、1又は2個の水酸基で置換されたC₂～C₁₀脂肪族モノ（メタ）アクリレートが好ましく、より好ましくは1個の水酸基で置換されたC₂～C₆脂肪族モノ（メタ）アクリレート、更に好ましくはヒドロキシC₂～C₄アルキル（メタ）アクリレートである。ここにおける脂肪族基としては、環状であっても、鎖状であっても良く、好ましくはアルキル基である。

水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）の好ましい具体例としては、例えば、1個の水酸基で置換されたC₂～C₁₀脂肪族（メタ）アクリレートとしては、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）アクリレート又はヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが挙げられ、ポリC₂～C₄アルキレン（好ましくはC₂～C₃アルキレン）グリコールのモノ（メタ）アクリル酸付加物としては、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル若しくはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物等が挙げられる。これらの中でより好ましいものとしては、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）アクリレート及びヒドロキシブチル（メタ）アクリレートである。

上記の水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）は、1種を使用しても、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよい。

[0021] 上記有機イソシアネート（a）と水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）との反応は以下のようにして行う。即ち、水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）の水酸基1当量あたり、有機イソシアネート（a）のイソシアネート基が0.5～1.1当量、好ましくは0.8～1.0当量になるように混合し、目的とするウレタン（メタ）アクリレート（A）を得る。この反応における反応温度は通常、室温～100℃、好ましくは50℃～90℃である。この反応の際、ラジカル重合によるゲル化を防止するために、重合禁止剤を反応物に添加するのが好ましい。反応溶媒として、該反応

に影響を与えず、反応物を溶解する有機溶媒を使用してもよいが、無溶媒で反応を行うのが好ましい。

[0022] 該重合禁止剤の具体例としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、*p*-メトキシフェノール（メトキノン）、*p*-ベンゾキノン及びジブチルヒドロキシトルエン等が挙げられる。重合禁止剤の添加量としては、該反応物に対して好ましくは10～2000ppm、より好ましくは50～1500ppm、更に好ましくは500～1500ppmである。

[0023] 又、上記反応を促進するため触媒を用いることができる。該触媒としては塩基性触媒や酸性触媒が挙げられる。塩基性触媒としては、例えばピリジン、ピロール、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、アンモニアなどのアミン類、及び、トリブチルホスフィンなどのホスフィン類が挙げられる。酸性触媒としては、例えばナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、金属アルコキシド類（トリブトキシアルミニウム、トリチタニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシドなど）、ルイス酸類（塩化アルミニウムなど）、スズ化合物（2-エチルヘキサンスズ、オクチルスズトリラウレート、オクチルスズジアセテート、ジブチルスズラウレートなど）等が挙げられる。該触媒の添加量としては、反応溶液中、50～1000ppmが好ましい。

上記反応により得られる好ましい1分子中に1又は2個の（メタ）アクリレート基を有するウレタン（メタ）アクリレート（A）としては、上記の好ましい若しくはより好ましい有機イソシアネートと好ましい若しくはより好ましい水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）との反応で得られるウレタン（メタ）アクリレートが好ましい。

[0024] 本発明で使用する好ましいウレタン（メタ）アクリレートの例を、下記（i）～（v）に挙げる。

（i）前記有機イソシアネート（a）として、C6～C10脂環式モノ又はジイソシアネート、C6～C10芳香環モノ又はジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び（メタ）アクリロイルオキシC2～C4アルキ

ルイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種、より好ましくはイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートからなる群から選択される少なくとも一種を用い、水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）として、1又は2個の水酸基で置換されたC₂～C₁₀脂肪族（メタ）アクリレート、及び、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル若しくはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物からなる群から選択される少なくとも一種を用い、両者の反応で得られたウレタン（メタ）アクリレート。

（ii）上記（i）において、水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）として、1個の水酸基で置換されたC₂～C₆脂肪族（メタ）アクリレートを用いて得られたウレタン（メタ）アクリレート。

（iii）上記（i）において、水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）として、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）アクリレート及び、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル若しくはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物からなる群から選択される少なくとも一種を用いて得られたウレタン（メタ）アクリレート。

（iv）上記（iii）において、水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）として、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）アクリレート及びヒドロキシブチル（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種を用いて得られたウレタン（メタ）アクリレート。

（v）上記（i）～（iv）において、前記有機イソシアネート（a）として、イソホロンジイソシアネートを用いて得られたウレタン（メタ）アクリレート。

[0025] 上記反応により得られる、1分子中に1又は2個の（メタ）アクリレート基を有するウレタン（メタ）アクリレート（A）は、本発明の多層光ディスク

ク用紫外線硬化型樹脂組成物中に 1 種、又は 2 種以上を任意割合で混合して使用することができる。

ウレタン（メタ）アクリレート（A）の含有量は、（A）及び（B）の総量に対して 5 重量%以上 40 重量%未満であり、好ましくは 5～38 重量%であり、特に好ましくは 10～35 重量%である。該樹脂組成物の総量に対するウレタン（メタ）アクリレート（A）の含有量は、5～38 重量%、好ましくは 5～35 重量%、より好ましくは 10～35 重量%、特に好ましくは 15～35 重量%である。

ウレタン（メタ）アクリレート（A）の含有量が多すぎると該樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎるおそれがある。

[0026] 本発明の樹脂組成物に含有される（メタ）アクリレートモノマー（B）としては、公知の（メタ）アクリレート化合物であれば特に限定することなく使用出来る。該（メタ）アクリレートモノマー（B）の具体例としては、例えば、トリシクロデカン（メタ）アクリレート、ベンジル（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、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ベンジル（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、モルフォリン（メタ）アクリレート、イソステアリル（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、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（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、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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

使用する（メタ）アクリレートモノマー（B）は、1 種の化合物であっても、2 種以上の化合物を任意の割合で混合して使用してもよい。

[0027] 該（メタ）アクリレートモノマー（B）としては、透明樹脂スタンパから

の樹脂組成物の硬化物の剥離性を向上させるため、1分子中に1又は2個の（メタ）アクリレート基を有する（メタ）アクリレートモノマーを使用することが好ましい。

そのような好ましい（メタ）アクリレートモノマー（B）としては、例えばイソボルニル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（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、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種の化合物を挙げることができる。より好ましくは（メタ）アクリレートモノマー（B）としては、イソボルニル（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）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種（B-1）を挙げることができる。

また、本発明においては、上記の化合物のうち1～3種の化合物を併用する態様は、好ましい態様の一つである。

この好ましい態様の例として、下記の（i）～（vi）の態様を挙げることができる。

- [0028] （i）（メタ）アクリレートモノマー（B）として、イソボルニル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（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、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される1～3種の化合物を併用する態様。より好ましくは、イソボルニル（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）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される1～3種の化合物を併用する態様。

(ii) 上記 (i) において上記 1～3 種の化合物が該 (メタ) アクリレートモノマー (B) の総量に対して、90～100 重量%である態様。

(iii) (メタ) アクリレートモノマー (B) として、イソボルニル (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) アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種 (B-1) を含み、ウレタン (メタ) アクリレート (A) と該 (B-1) 成分との合計含量が、(A) 成分及び (B) 成分の総量に対して、80～100 重量%であり、(B-1) 成分以外の (B) 成分が 0～20 重量%である上記 (i) 又は (ii) における態様。

(iv) 上記 (iii) において、(B-1) 成分として、少なくともヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレートを含む態様。

(v) (B-1) 成分として、少なくともイソボルニル (メタ) アクリレートを含む上記 (iii) 又は (iv) に記載の態様。

(vi) (B-1) 成分として、少なくともトリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレートを含む上記 (iii) ～ (iv) のいずれか一項に記載の態様。

(vii) (A) 成分及び (B) 成分の総量に対して、ウレタン (メタ) アクリレート (A) と該 (B-1) 成分との合計含量が 90～100 重量%であり、(B-1) 成分以外の (メタ) アクリレートモノマー (B) を、0～10 重量%含む上記 (i) ～ (vi) のいずれか一項に記載の態様。

(viii) (B-1) 成分以外の (B) 成分が、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレートである上記 (iii) ～ (vi) のいずれか一項に記載の態様。

(ix) ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレートを、(メタ) アクリレートモノマー (B) の総量に対して、0～20 重量%含む上記 (vii) に記載の態様。

[0029] 該（メタ）アクリレートモノマー（B）の含有量は、（A）及び（B）の総量に対して60～95重量%であり、好ましくは65～95重量%であり、特に好ましくは65～90重量%である。

該樹脂組成物の総量に対する（メタ）アクリレートモノマー（B）の含有量は、52～90重量%であり、好ましくは55～90重量%、より好ましくは55～85重量%、更に好ましくは60～80重量%である。

該樹脂組成物の総量に対する、前記ウレタン（メタ）アクリレート（A）及び（メタ）アクリレートモノマー（B）の合計含量は90～99重量%が好ましい。

[0030] 本発明の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物に含有される光重合開始剤（C）としては、公知のラジカル性光重合開始剤であれば特に限定することなく使用できる。該光重合開始剤（C）としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュアー184；チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（イルガキュアー2959；チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン（イルガキュアー127；チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（イルガキュア651；チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]（エサキュアONE；ランバルティ製）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノールオリゴマー（KIP-150；ランバルティ製）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（ダロキュア1173；チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン（イルガキュアー907；チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-

4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、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シド(ルシリンTPO:BASF製)、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シド(イルガキュアー819;チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)、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シド等が挙げられる。

[0031] これらの光重合開始剤は1種類でも複数でも任意の割合で混合して使用することができる。

該光重合開始剤(C)の含有量としては、該樹脂組成物中1~10重量%程度、好ましくは3~8重量%程度である。

更に、該光重合開始剤と共に、アミン類等の光重合開始助剤を併用することも可能である。該光重合開始助剤としては、例えばジエタノールアミン、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、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エステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等が挙げられる。光重合開始助剤を併用する場合、その含有量としては該樹脂組成物中、好ましくは0.05~5重量%程度、特に好ましくは0.1~3重量%程度である。

[0032] 本発明の樹脂組成物には、必要により(メタ)アクリレートモノマー(B)の一つとして、リン酸(メタ)アクリレートを含有してもよい。

該リン酸(メタ)アクリレートは光ディスクの反射層に使用されるアルミニウム、銀または銀合金と接着剤硬化物との接着性を向上させるが、該金属膜を腐食させる恐れがあるため、その使用量は制限される。通常(メタ)アクリレートモノマー(B)の総量に対して、0~10重量%、好ましくは0~6重量%程度の範囲である。本発明においては通常、含有しなくても支障はない。

[0033] 更に、本発明の樹脂組成物には、上記の成分に加え、必要によりシランカ

ップリング剤、レベリング剤、消泡剤、重合禁止剤、光安定剤（ヒンダードアミン系等）、酸化防止剤、帯電防止剤、表面潤滑剤、充填剤などの添加剤を併用してもよい。このような添加剤としては、例えば、シランカップリング剤として、信越化学株式会社製KBM-502、KBM-503、KBM-5103、KBM-802、KBM-803；東レ・ダウコーニング株式会社製Z-6062、SH-6062、SH-29PA、レベリング剤として、ビックケミー社製BYK-333、BYK-307、BYK-3500、BYK-3530、BYK-3570、酸化防止剤として、株式会社アデカ製LA-82等が挙げられる。

これらは、本発明の樹脂組成物の総量に対して、外割で、0～10%程度の範囲内で添加されてもよい。従って、これらの添加量は、本明細書における、本発明の樹脂組成物の総量には含まれない。

[0034] 本発明の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物は、前記各成分を室温～80℃で混合溶解後、必要により濾過して得ることができる。

該樹脂組成物の粘度は、B型粘度計での25℃における測定値で、10～800mPa・s、好ましくは40～500mPa・s、より好ましくは50～400mPa・s、更に好ましくは50～370mPa・sである。多層光ディスクの中間層として使用する該樹脂組成物の硬化物膜を好適に形成するためには、該樹脂組成物の粘度を上記の範囲に調整するのが好ましい。

[0035] 本発明の樹脂組成物の好ましい一例として、下記の樹脂組成物を挙げるることができる。

(I)

ウレタン（メタ）アクリレート（A）が前記好ましいウレタン（メタ）アクリレートの例として挙げた(i)～(v)のいずれか一項に記載されたウレタン（メタ）アクリレートである前記「課題を解決するための手段」において挙げた(14)～(18)のいずれか一項に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物（以下単に樹脂組成物という）。

(II)

(メタ) アクリレートモノマー (B) がイソボルニル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (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、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレートよりなる群から選択される少なくとも 1 種である上記 (I) に記載の樹脂組成物。

(I I I I)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が前記好ましい態様として挙げた (i) に記載の態様である上記 (I) に記載の樹脂組成物。

[0036] (I V)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が前記好ましい態様として挙げた (i) の態様である上記 (I) に記載の樹脂組成物。

(V)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が前記好ましい態様として挙げた (i ii) の態様である上記 (I) に記載の樹脂組成物。

(V I)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が前記好ましい態様として挙げた (i v) の態様である上記 (I) に記載の樹脂組成物。

(V I I I)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が前記好ましい態様として挙げた (v) の態様である上記 (I) に記載の樹脂組成物。

(V I I I I)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が前記好ましい態様として挙げた (v i) の態様である上記 (I) に記載の樹脂組成物。

(I X)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が前記好ましい態様として挙げた (v ii) の態様である上記 (I) に記載の樹脂組成物。

(X)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が前記好ましい態様として挙げた (v iii) の態様である上記 (I) に記載の樹脂組成物。

(X I)

(メタ) アクリレートモノマー (B) が前記好ましい態様として挙げた (i x) の態様である上記 (I) に記載の樹脂組成物。

(X I I) (A) 成分及び (B) 成分の総量に対して、(A) 成分の含量が 5 ~ 38 重量%であり、残部が (B) 成分である上記 (I) ~ (X I) の何れか一項に記載の樹脂組成物。

[0037] (X I I I)

(A) 成分及び (B) 成分の総量に対して、(A) 成分の含量が 5 ~ 35 重量%である上記 (X I I) に記載の樹脂組成物。

(X I V)

樹脂組成物の総量に対して、(A) 成分が 5 ~ 38 重量%、(B) 成分が 52 ~ 85 重量%、(C) 成分が 1 ~ 10 重量%である上記 (I) ~ (X I I I) の何れか一項に記載の樹脂組成物。

(X V)

樹脂組成物の総量に対して、(A) 成分が 5 ~ 35 重量%、(B) 成分が 55 ~ 90 重量%、(C) 成分が 1 ~ 10 重量%である上記 (I) ~ (X I V) の何れか一項に記載の樹脂組成物。

(X V I)

樹脂組成物の総量に対して、(A) 成分及び (B) 成分の合計含量が 90 ~ 99%である上記 (I) ~ (X V) の何れか一項に記載の樹脂組成物。

上記の本発明の樹脂組成物は、多層光ディスクの透明中間層を形成するために適している。

[0038] 本発明の多層光ディスクは、上記の本発明の樹脂組成物の硬化物層を有することを特徴とする光ディスクであり、より具体的には、前記「課題を解決するための手段」において挙げた (1) ~ (11) に記載の多層光ディスク、及び、上記 (I) ~ (X V I) の何れか一項に記載の樹脂組成物の硬化物

層を有する多層光ディスク等を挙げることができる。

上記本発明の多層光ディスクは下記のようにして得ることができる。

(i) 透明樹脂基板上に積層された反射層又は誘電体層上、又は透明樹脂スタンパ上のいずれか一方に、上記のいずれか一つの樹脂組成物を直接塗布し、両者を貼り合わせた後、紫外線を照射して該樹脂組成物を硬化させて中間層を形成するか、(ii) 透明樹脂スタンパ上に上記樹脂組成物を直接塗布し、次いで、該樹脂層に紫外線を照射して該樹脂層を硬化させ、該硬化物層と、透明樹脂基板上に積層された反射層又は誘電体層とを、接着層を介して貼り合わせて中間層を形成した後、透明樹脂スタンパを中間層から剥離し、中間層上に、直接、第2層用の、色素層、反射層又は誘電体層を形成し、誘電体層の場合には、更に記録層及び誘電体層を形成する工程を経て、必要に応じて、第2層目の最上部にダミー基板を貼りあわせることにより、多層光ディスクを製造することができる。

[0039] 本発明の樹脂組成物を複数の記録層を有するDVDの透明樹脂中間層として使用する場合の中間層の形成について、下記により具体的に説明する。

(1) 第1の透明樹脂基板、第1の記録層及び第1の半透明反射層を順に積層した基板又は透明樹脂スタンパの少なくとも一方に、本発明の樹脂組成物をスピンコート法、スクリーン印刷法又はロールコート法等により塗工した後、該基板と透明樹脂スタンパとを貼り合わせ、次いで透明樹脂スタンパ側から活性エネルギー線、例えば紫外線を照射して、該樹脂組成物を硬化させることにより、透明樹脂中間層を形成する方法。

(2) 透明樹脂スタンパに上記方法のいずれかにより本発明の樹脂組成物を塗工した後、紫外線を照射して該樹脂組成物を硬化させ、第1の透明樹脂基板、第1の記録層及び第1の半透明反射層が積層された基板と該透明樹脂スタンパとを、任意の紫外線硬化型樹脂からなる接着層を介して、第1の半透明反射層と該樹脂組成物の硬化物層とが向かい合うように貼り合わせ、次いで、紫外線等で該接着層を硬化させることにより、透明樹脂中間層を形成する方法。

上記（１）の形成方法は生産工程を省略できる点で、生産コストの低減が望めるため好ましい。また、複数の記録層を有するブルーレイディスクも、上記と同様の方法で透明樹脂中間層を形成することができる。

一般に、DVDの0.6mmの第1の透明樹脂基板、ブルーレイディスクの1.1mmの樹脂基板はポリカーボネート樹脂を使用する。

[0040] 透明樹脂スタンパとしては、例えば、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン系樹脂（特に非晶質ポリオレフィン）、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、2P樹脂を硬化させた後の剥離性、低吸湿性、形状安定性等の点からは非晶質ポリオレフィンが好ましく、材料コストの点からはポリカーボネート樹脂が好ましい。本発明の2P硬化型樹脂組成物はどちらの透明樹脂スタンパにも使用可能である。

本発明の紫外線硬化型硬化型樹脂組成物は、活性エネルギー線の照射により硬化物を与える。該活性エネルギー線としては、例えば、紫外～近紫外の光線が挙げられる。該光線の光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、（パルス）キセノンランプ、無電極ランプ、紫外線発光ダイオード等が挙げられる。該硬化物も本発明に含まれる。

[0041] 前記透明樹脂中間層上に形成される記録層には、有機色素や相変化材料のいずれも使用可能である。例えば、有機色素としては含金属アゾ系、ポリメチン系、フタロシアニン系等が挙げられ、相変化材料としてはSb又はTeに、In、Ag、Au、Bi、Se、Al、P、Ge、Si、C、V、W、Ta、Zn、Ti、Ce、Tb、Sn及びPbのいずれか一種以上を添加したものが挙げられる。

本発明の樹脂組成物の硬化物を透明樹脂中間層として使用するDVDやブルーレイディスク等の多層光ディスクも、本発明に含まれる。

[0042] 本発明の樹脂組成物の塗工方法としては、例えば、スピンコート法、2P法、ロールコート法、スクリーン印刷法等が挙げられる。

[0043] また、次世代の高密度光ディスクには読み取り及び／又は書き込みに400nm前後の青色レーザーが使用される。よって、膜厚90-100 μ m、好ましくは100 μ mである本発明の樹脂組成物の硬化物において、波長405nmの光の透過率が80%以上であることが好ましい。より好ましくは90%以上である。

後記表1に記載の透過率は100 μ mの硬化膜を作り、分光光度計（U-3310、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、当該膜の405nmでの吸光度の値を測定して求めた値である。本発明の樹脂組成物の硬化膜は、100 μ mの硬化膜の場合、405nmの波長の光の透過率は90%以上と優れており、青色レーザー用の光ディスク用に適している。

実施例

[0044] 以下、本発明について実施例にて詳細に説明する。

合成例1：ウレタンアクリレート（A-1）の合成

攪拌装置、冷却管及び温度計のついた丸底フラスコにイソホロンジイソシアネート51.0重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート55.9重量部、メトキノン（重合禁止剤）0.03重量部及びジブチル錫ジラウレート（触媒）0.05重量部を加え、室温で30分間混合した後、80℃で5時間反応させた。反応完了時に反応物に対するイソシアネート濃度が0.1%以下になったことを確認し、目的とする本発明で使用するウレタンアクリレート（A-1）を得た。

イソシアネート濃度の確認は、得られた反応物をトルエンに溶解し、ジブチルアミンを添加してイソシアネート基と反応させ、アルコールで希釈した後、未反応のジブチルアミンを塩酸で滴定することにより行った。

[0045] 合成例2：ウレタンアクリレート（A-2）の合成

攪拌装置、冷却管及び温度計のついた丸底フラスコにイソホロンジイソシアネート52.5重量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート71.4重量部、メトキノン0.03重量部及びジブチル錫ジラウレート0.05重量部を加え、室温で30分間混合した後、80℃で5時間反応させた。合成例1

と同様に、反応物に対するイソシアネート濃度が0.1%以下になったことを確認し、目的とする本発明で使用するウレタンアクリレート（A-2）を得た。

[0046] 参考合成例3：比較用ウレタンアクリレート（A-3）の合成

攪拌装置、冷却管及び温度計のついた丸底フラスコにイソホロンジイソシアネート63重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート178.9重量部、メトキノン0.03重量部及びジブチル錫ジラウレート0.05重量部を加え、室温で30分間混合した後、80℃で5時間反応させた。合成例1と同様に、反応物に対するイソシアネート濃度が0.1%以下になったことを確認し、目的とする比較例用のウレタンアクリレート（A-3）を得た。

[0047] 参考合成例4：比較用ウレタンアクリレート（A-4）の合成

攪拌装置、冷却管及び温度計のついた丸底フラスコにヘキサメチレンジイソシアネート14.8重量部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート95.1重量部、メトキノン0.03重量部及びジブチル錫ジラウレート0.05重量部を加え、室温で30分間混合した後、80℃で5時間反応させた。合成例1と同様に、反応物に対するイソシアネート濃度が0.1%以下になったことを確認し、目的とする比較例用のウレタンアクリレート（A-4）を得た。

[0048] 参考合成例5：比較用ウレタンアクリレート（A-5）の合成

攪拌装置、冷却管及び温度計のついた丸底フラスコにポリテトラメチレングリコール（分子量2000）77.3重量部、トリレンジイソシアネート13.4重量部を加え、反応物に対するイソシアネート濃度が3.57%以下になるまで、80℃で10時間反応させた。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート9.2重量部、メトキノン0.05重量部及びジブチル錫ジラウレート0.05重量部を該フラスコに加え、80℃で5時間反応させた。合成例1と同様に、反応物に対するイソシアネート濃度が0.1%以下になったことを確認し、目的とする比較例用のウレタンアクリレート（A-5

)を得た。

[0049] 実施例 1－3、比較例 1－3 及び試験例

表 1 に示す構成材料及び使用量にて各成分を混合し、実施例 1－3 及び比較例 1－3 の樹脂組成物を製造した。得られた各樹脂組成物について、下記項目を評価した結果を表 1 に併せて示す。また、表中の「部」は重量部を示す。

なお、表 1 に記載の粘度の値は、B 型粘度計を使用して 25℃において測定した値である。また、表 1 に記載の透過率の値は、厚さ 100 μm の硬化膜を作り、分光光度計（商品番号：U-3310、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）にて測定した値である。

[0050] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
成分 (A) (部)						
A-1	22		27			
A-2		22				
A-3				22		
A-4					22	
A-5						22
成分 (B) (部)						
R-604	45	45		45	45	45
IBA	23	23	63	23	23	23
FA-512A	5	5	5	5	5	5
成分 (C) (部)						
KIP-150	5	5	5	5	5	5
剥離性試験						
剥離強度 (kgf)	1.2	1.2	1.1	1.2	1.3	剥離不能
剥離性判定	○	○	○	○	○	×
反り試験						
反り (度)	-0.26	-0.27	-0.04	-0.49	-0.56	-0.24
反り判定	○	○	○	×	×	○
耐久性試験						
反り (度)	0.02	-0.24	-0.1	-0.54	-0.53	-0.20
耐久性判定	○	○	○	×	×	○
透過率						
%/405nm	92	92	92	92	92	92
粘度						
mPa·s	340	350	60	290	250	430

[0051] 表 1 中に略称で示した各成分は下記の通りである。

A-1 : 合成例 1 で得たウレタンアクリレート

A-2 : 合成例 2 で得たウレタンアクリレート

A-3 : 参考合成例 3 で得たウレタンアクリレート

A-4 : 参考合成例 4 で得たウレタンアクリレート

A-5 : 参考合成例 5 で得たウレタンアクリレート

R-604 : ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリレート、日本化薬株式会社製

IBA : イソボルニルアクリレート、大阪有機化学株式会社製

FA-512A : ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、日立化成株式会社製

KIP-150 : 2-ヒドロキシ-2-メチルー [4-(1-メチルビニル)フェニル] プロパノールオリゴマー、Lambert i s p a 社製 (光重合開始剤)

[0052] (a) 剥離性試験

(剥離性試験用サンプルディスクの作製)

上記で得られた紫外線硬化型樹脂組成物を用い、以下の 1~3 の方法にて剥離性試験用サンプルディスクを作製した。

1. 記録層としてのアゾ系色素層、反射層、誘電体層としての $ZnS \cdot SiO_2$ 層が形成された直径 120 mm、厚み 1.1 mm のポリカーボネート製基板 (第 1 の基板) 上に、気泡が入らないように紫外線硬化型樹脂組成物を供給した。そこに、直径 120 mm、厚み 0.6 mm のポリカーボネート製透明樹脂スタンプを乗せて 2000 rpm 及び 4 秒間のスピンコートを行うことにより、第 1 の基板と該透明樹脂スタンプとを紫外線硬化型樹脂組成物を介して貼り合わせた。

2. 高圧水銀灯 (80 W/cm) を用いて、透明樹脂スタンプ側から、積算光量が 400 mJ/cm² となるように照射し、紫外線硬化型樹脂組成物を硬化させた。

3. ディスク剥離装置（オリジン電機株式会社製）を用いて、該透明樹脂スタンパを該樹脂組成物の硬化物層から剥離し、剥離性試験用サンプルディスクを作製した。

[0053] ディスク剥離装置（オリジン電機株式会社製）及び計測器（FGC-5B、日本電産シンポ株式会社製）を使用して、上記評価用サンプルディスク（直径120mm、内径60mm）作製時における、サンプルディスクのポリカーボネート製透明樹脂スタンパからの剥離強度を測定した。

剥離性の判断は下記基準で行った。

○・・・剥離強度1.5kgf未満

×・・・剥離強度1.5kgf以上

実施例1～3及び比較例1～3の樹脂組成物により得られた各サンプルディスクの剥離強度及び剥離性判定の結果を、表1に示す。

[0054] (b) 反り試験

記録層としてのアゾ系色素層、及び、反射層又は誘電体層としてのZnS・SiO₂層が形成された直径120mm、厚み1.1mmのポリカーボネート製基板（第1の基板）上に、膜厚が硬化後に10±3μmになるように、上記で得られた各樹脂組成物をスピコーターで塗布した。塗布膜に高圧水銀灯（80W/cm）を、積算光量が400mJ/cm²となるように照射し、反り試験評価用の光ディスクを作製した。得られた光ディスクにおける透明樹脂層の反りの値を、光ディスクの機械特性装置であるMT-146（Dr. schenk社製）を用いて測定した。反りの値はディスクの中心から離れるにつれ大きくなるため、最外周に近い、ディスクの中心から56mmの部位の反りの値（角度）で評価を行った。

硬化時の反り変化量は、下記（数式1）により計算し、下記の基準で評価した。

（数式1）

硬化時の反り変化量（度）＝紫外線硬化型樹脂組成物の塗布膜硬化後のディスクの反り（度）－紫外線硬化型樹脂組成物の塗布前のディスクの反り（度）

)

反りの単位は度で表示する。

(反り評価基準)

○・・・硬化前後の反りの変化量が±0.3度未満

×・・・硬化前後の反りの変化量が±0.3度以上

実施例1～3及び比較例1～3の樹脂組成物により得られた各サンプルディスクについて、硬化前後の反りの変化量及び反り判定の結果を、表1に示す。なお、表1の項目の欄においては、反りの変化量を、簡略に「反り(度)」で表示した。

[0055] (c) 耐久性試験

耐久性試験として、上記反り試験の工程で作製したサンプルディスクを、80℃、85%(相対湿度)の高温多湿下の条件で96時間放置した後、さらに、24時間室温(25℃、50%)で保存した。試験前(高温多湿下に置く前)と室温で保存した後での反りの角度を測定し、試験前後での反りの角度の変化量を算出した。反りの値はディスクの中心から離れるにつれ大きくなるため、最外周に近い、ディスクの中心から56mmの部位の反りの値で評価を行った。また、測定には光ディスクの機械特性装置であるMT-146(Dr. schenk社製)を用いた。

耐久性試験後の反りと初期反りとの変化量は、下記(数式2)により計算し、下記の基準で評価した。

(数式2)

耐久性試験前後の反り変化量(度)＝耐久性試験後のディスクの反り(度)
－耐久性試験前のディスクの反り(度)

(反り評価基準)

○・・・耐久性試験前後の反り変化量が±0.3度未満

×・・・耐久性試験前後の反り変化量が±0.3度以上

実施例1～3及び比較例1～3の樹脂組成物により得られた各サンプルディスクについて、耐久試験前後の反り変化量及び耐久性判定の結果を、表1

に示す。

[0056] 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 の樹脂組成物の透過率及び粘度については、前記の方法により測定した。

[0057] 表 1 から明らかなように、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を硬化させて得られた実施例 1 ～ 3 の光ディスクは、比較例 3 に比べ、樹脂組成物の硬化膜からのポリカーボネート製スタンプの剥離性に優れているという結果が得られた。

また、実施例 1 ～ 3 の紫外線硬化型樹脂組成物については、反り試験における硬化前後の反りの変化量が $-0.04 \sim -0.27$ 度であった。さらに、高温多湿下条件での耐久性試験前後の反りの変化量が $0.02 \sim -0.24$ 度であった。3 個以上のアクリレート基を有するウレタンアクリレートを用いた比較例 1 及び比較例 2 は、透明樹脂スタンプの剥離性は実施例と同程度であったが、硬化前後の反りの変化量は -0.49 及び -0.56 度、耐久性試験前後の反りの変化量は -0.54 及び -0.53 度と、いずれも大きくなっていることが確認された。

さらに本発明の紫外線硬化型樹脂組成物の粘度は、 $50 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であり、樹脂層形成に適する粘度である。また、樹脂組成物の硬化膜の 405 nm での光透過率は 90% を超えており、光の透過度の点でも優れている。

[0058] 実施例 4

下記に示す構成材料及び使用量にて各成分を混合し、実施例 4 の樹脂組成物を製造した。

合成例 1 で得たウレタンアクリレート (A-1)	22 重量部
イソボルニルアクリレート (IBA)	28 重量部、
トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート (R684)	45 重量部、
KIP-150	5 重量部、

得られた樹脂組成物について、下記項目を実施例 1 と同様に評価した結果

、剥離強度 0.9 kgf、反り試験における反りの変化率 0.23 度（判定○）、耐久試験前後における反りの変化率 0.18 度（判定○）、450 nm の光の透過率 92 % であった。

[0059] 以上から明らかなように、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、ディスク基板上における反射層又は誘電体層上に該樹脂組成物を直接供給し、その上に透明樹脂スタンパ、特にポリカーボネート製スタンパを貼り合わせても、該スタンパを該樹脂組成物の硬化物層から剥離する際の剥離性に優れている。従って、接着層を形成する工程を省略することができ、且つ、凹凸パターンを有する透明樹脂中間層の形成にも適する、非常に有用な樹脂組成物である。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物及びその硬化物は、透明樹脂スタンパからの剥離性に優れ、かつ硬化時及び高温多湿下に置かれた後における反りの変化量が小さい 2P 剤として有用である。また、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、接着層を省略して 1 液で透明樹脂中間層を形成することを可能とする紫外線硬化型樹脂を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 分子量が350以下である単官能又は2官能有機イソシアネート（a）と水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）とを反応させて得られる1分子中に1又は2個の（メタ）アクリレート基を有するウレタン（メタ）アクリレート（A）、（メタ）アクリレートモノマー（B）及び光重合開始剤（C）を含有し、（A）成分及び（B）成分の総量に対して、（A）成分の含有量が5～40重量%未満であり、残部が（B）成分である紫外線硬化型樹脂組成物の硬化物層を有する多層光ディスク。
- [請求項2] 有機イソシアネート（a）がC6～C10脂環式モノ又はジイソシアネート、C6～C10芳香環モノ又はジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び（メタ）アクリロイルオキシC2～C4アルキルイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載の多層光ディスク。
- [請求項3] 有機イソシアネート（a）が、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートからなる群から選択される少なくとも一種である請求項1に記載の多層光ディスク。
- [請求項4] 水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）が、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）アクリレート及び、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル若しくはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物からなる群から選択される少なくとも一種である請求項1に記載の多層光ディスク。
- [請求項5] （メタ）アクリレートモノマー（B）が1分子中に1又は2個の（メタ）アクリレート基を有する化合物である請求項1に記載の多層光ディスク。
- [請求項6] （メタ）アクリレートモノマー（B）が、イソボルニル（メタ）ア

クリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（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、プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ（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）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種である請求項5に記載の多層光ディスク。

[請求項7] 樹脂組成物の総量に対して、ウレタン（メタ）アクリレート（A）と（メタ）アクリレートモノマー（B）の合計含量が90～99重量%であり、光重合開始剤（C）の含量が1～10重量%である請求項1に記載の多層光ディスク。

[請求項8] 樹脂組成物の総量に対して、ウレタン（メタ）アクリレート（A）を5～35重量%、（メタ）アクリレートモノマー（B）を55～90重量%、光重合開始剤（C）を1～10重量%含有する請求項1に記載の多層光ディスク。

[請求項9] 有機イソシアネート（a）がイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートからなる群から選択される少なくとも一種であり、水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）がヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート及びヒドロキシブチル（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種であり、

（メタ）アクリレートモノマー（B）としてイソボルニル（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、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種であり、

樹脂組成物の総量に対して、ウレタン（メタ）アクリレート（A）を

5～35重量%、(メタ)アクリレートモノマー(B)を55～90重量%、光重合開始剤(C)を1～10重量%含有する請求項1に記載の多層光ディスク。

[請求項10] (メタ)アクリレートモノマー(B)として、イソボルニル(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)アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種(B-1)を含み、ウレタン(メタ)アクリレート(A)と該(B-1)成分との合計含量が、(A)成分及び(B)成分の総量に対して、80～100重量%である請求項1に記載の多層光ディスク。

[請求項11] 硬化物層が多層光ディスクの中間層である請求項1に記載の多層光ディスク。

[請求項12] (i) 透明樹脂基板上に積層された反射層又は誘電体層上、又は透明樹脂スタンパ上のいずれか一方に、請求項1に記載された樹脂組成物を直接塗布し、両者を貼り合わせた後、紫外線を照射して該樹脂組成物を硬化させて中間層を形成するか、(ii) 透明樹脂スタンパ上に請求項1に記載された樹脂組成物を直接塗布し、次いで、該樹脂層に紫外線を照射して該樹脂層を硬化させ、該硬化物層と、透明樹脂基板上に積層された反射層又は誘電体層とを、接着層を介して貼り合わせて中間層を形成した後、透明樹脂スタンパを中間層から剥離し、中間層上に、直接、第2層用の、色素層及び反射層、又は、誘電体層を形成し、誘電体層の場合には、更に記録層及び誘電体層を形成する工程を含む多層光ディスクの製造方法。

[請求項13] 請求項1に記載された紫外線硬化型樹脂組成物の、多層光ディスクにおける中間層を形成するための用途。

[請求項14] 分子量が350以下である単官能又は2官能有機イソシアネート(a)と水酸基を有するモノ(メタ)アクリレート(b)とを反応させて得られる1分子中に1又は2個の(メタ)アクリレート基を有する

ウレタン（メタ）アクリレート（A）、（メタ）アクリレートモノマー（B）及び光重合開始剤（C）を含有し、（A）及び（B）の総量に対して、（A）の含有量が5～40重量%未満であり、残部が（B）である多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項15] （メタ）アクリレートモノマー（B）が1分子中に1又は2個の（メタ）アクリレート基を有する化合物である請求項14に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項16] 有機イソシアネート（a）がイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートからなる群から選択される少なくとも一種であり、水酸基を有するモノ（メタ）アクリレート（b）がヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート及びヒドロキシブチル（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種であり、

（メタ）アクリレートモノマー（B）がイソボルニル（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、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種であり、樹脂組成物の総量に対して、ウレタン（メタ）アクリレート（A）を5～35重量%、（メタ）アクリレートモノマー（B）を55～90重量%、光重合開始剤（C）を1～10重量%含有する請求項15に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項17] （メタ）アクリレートモノマー（B）として、イソボルニル（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）アクリレート及びヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種（B-1）を含み、ウレタン（メタ）アクリレート（A）と該（B-1）

成分との合計含量が、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量に対して、８０～１００重量％である請求項１４に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項18] 該（Ｂ－１）成分として、少なくとも二種を含み、かつ一種はヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートであり、（メタ）アクリレートモノマー（Ｂ）の総量に対して、該二種の合計含量が９０～１００重量％である請求項１７に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項19] 請求項１８に記載の多層光ディスク用紫外線硬化型樹脂組成物の硬化物層を有する多層光ディスク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G11B7/254(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/257(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G11B7/254, C08F290/06, C08G18/67, G11B7/24, G11B7/257

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/120525 A1 (DIC Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0007] to [0023]; fig. 1 to 4 & JP 4193916 B & US 2010/0086725 A & EP 2131360 A1 & CN 101589433 A	1-19
A	JP 2004-288242 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 October 2004 (14.10.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 December, 2010 (13.12.10)

Date of mailing of the international search report
21 December, 2010 (21.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-272237 A (Sony Corp.), 26 September 2003 (26.09.2003), entire text; all drawings & US 2004/0179463 A1 & US 2008/0068968 A1 & EP 1486963 A1 & WO 2003/079341 A1 & TW 225252 B & CN 1516873 A	1-19
A	JP 2005-332564 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 December 2005 (02.12.2005), entire text; all drawings & US 2007/0297315 A1 & EP 1739667 A1 & WO 2005/104116 A1 & DE 602005022574 D & CN 1950900 A	1-19
A	WO 2008/007641 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), entire text; all drawings & US 2009/0155516 A1 & EP 2040259 A1 & CN 101490759 A	1-19
A	WO 2008/018315 A1 (DIC Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), entire text; all drawings & JP 4247696 B & US 2010/0173115 A & CN 101501769 A	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G11B7/254(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/257(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G11B7/254, C08F290/06, C08G18/67, G11B7/24, G11B7/257

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2008/120525 A1 (D I C株式会社) 2008. 10. 09, 請求の範囲, 段落[0007]-[0023], [図 1]-[図 4] & JP 4193916 B & US 2010/0086725 A & EP 2131360 A1 & CN 101589433 A	1-19
A	JP 2004-288242 A (三菱化学株式会社) 2004. 10. 14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-19

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 1 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

中野 和彦

5 D

3 5 6 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-272237 A (ソニー株式会社) 2003.09.26, 全文, 全図 & US 2004/0179463 A1 & US 2008/0068968 A1 & EP 1486963 A1 & WO 2003/079341 A1 & TW 225252 B & CN 1516873 A	1-19
A	JP 2005-332564 A (三菱化学株式会社) 2005.12.02, 全文, 全図 & US 2007/0297315 A1 & EP 1739667 A1 & WO 2005/104116 A1 & DE 602005022574 D & CN 1950900 A	1-19
A	WO 2008/007641 A1 (日本化薬株式会社) 2008.01.17, 全文, 全図 & US 2009/0155516 A1 & EP 2040259 A1 & CN 101490759 A	1-19
A	WO 2008/018315 A1 (D I C株式会社) 2008.02.14, 全文, 全図 & JP 4247696 B & US 2010/0173115 A & CN 101501769 A	1-19