

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3989259号
(P3989259)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月27日(2007.7.27)

(51) Int.C1.

F 1

G 11 B 7/254 (2006.01)
 G 11 B 7/257 (2006.01)
 C 08 F 290/06 (2006.01)

G 11 B 7/24 534 D
 C 08 F 290/06

請求項の数 8 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2002-33060 (P2002-33060)
 (22) 出願日 平成14年2月8日 (2002.2.8)
 (65) 公開番号 特開2003-231725 (P2003-231725A)
 (43) 公開日 平成15年8月19日 (2003.8.19)
 審査請求日 平成17年1月18日 (2005.1.18)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108578
 弁理士 高橋 詔男
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100101465
 弁理士 青山 正和
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100107836
 弁理士 西 和哉

最終頁に続く

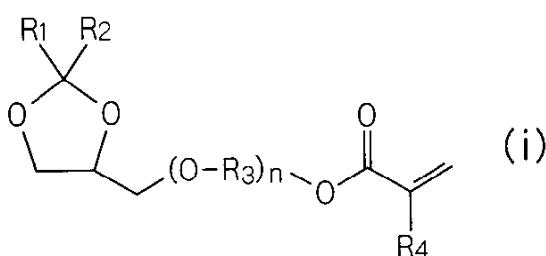
(54) 【発明の名称】銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物、及び光ディスク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ウレタン(メタ)アクリレート化合物、エポキシ(メタ)アクリレート化合物のうちの少なくとも1種であるオリゴマー成分(A)15~95質量部、下記一般式(i)で表される(メタ)アクリル酸エステル化合物(B)5~85質量部、および前記成分(A)、(B)以外のエチレン性不飽和化合物(C)0~80質量部(但し、成分(A)、(B)、(C)の合計量は100質量部とする)を含有することを特徴とする銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物。

【化1】



(但し、式(i)中、R1及びR2は炭素数1~6のアルキル基、R3は炭素数1~4のアルキレン基又は炭素数4~6のオキソアルキレン基、R4は水素原子又はメチル基、nは0~3の整数をそれぞれ示す。)

【請求項 2】

オリゴマー成分(A)が、分子内に少なくとも 1 個のアミド基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 3】

オリゴマー成分(A)が、下記成分(a 1) ~ (a 4)を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物。

(a 1) 分子内に、少なくとも 1 個のアミド基及び少なくとも 2 個のヒドロキシ基を有するアミド含有化合物

10

(a 2) 成分(a 1)を除く多価アルコール化合物

(a 3) ジイソシアネート化合物

(a 4) ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル

【請求項 4】

成分(a 1)が、環状ヒドロキシカルボン酸エステルとアミン化合物を反応させて得られるアミド含有化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 5】

成分(a 2)が、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、及びポリカーボネトイドジオールから選ばれる少なくとも 1 種のジオール化合物であることを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 に記載の銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物。

20

【請求項 6】

成分(a 3)が、脂環式ジイソシアネートであることを特徴とする請求項 3 から請求項 5 までのいずれか 1 項に記載の銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 7】

オリゴマー成分(A)が、ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート化合物類であることを特徴とする請求項 1 に記載の銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物。

30

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 までのいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を用いて形成された硬化物層を有することを特徴とする銀または銀合金製記録膜を有する光ディスク。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、光ディスクの硬化物層を形成する際に用いて好適な活性エネルギー線硬化性組成物、及び該組成物を用いて形成された硬化物層を有する光ディスクに関するものである。

40

【0002】**【従来の技術】**

従来から、情報記録媒体として、CD(コンパクトディスク)、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用いられている。かかる光ディスクとしては、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の記録面に、金属薄膜からなる記録膜と、該記録膜の劣化を防止するための光硬化性樹脂組成物からなる保護層とが順次積層形成されたものが一般的であり、保護層形成用の光硬化性樹脂組成物としては、特開平 2 - 123172 号公報、特開平 3 - 131605 号公報、特開平 4 - 264167 号公報等に開示されている。

【0003】

50

また、近年、高い記憶容量が得られることから、複数の光ディスク基板を、光硬化性樹脂組成物からなる接着剤兼光透過層を介して貼着したDVD（デジタルビデオディスク、あるいはデジタルバーサタイルディスク）をはじめとする多層記録型光ディスクが開発されている（例えば、特開平8-212597号公報等）。また、かかる多層記録型光ディスクの接着剤兼光透過層形成用の光硬化性樹脂組成物としては、特開平10-245467号公報、特開2000-345111号公報等に開示されている。

【0004】

また、DVD等の多層記録型光ディスクよりも高い記憶容量が得られ、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（特開平8-235638号公報等）。この高密度型光ディスクは、透明又は不透明の基板上に、記録膜と光硬化性樹脂組成物からなる光透過層とが順次積層形成されて概略構成され、光透過層を介して、記録膜に記録光又は再生光（書き込み光又は読み取り光）を入射させ、記録又は再生を行うことが可能なものである。かかる高密度光ディスクの光透過層形成用の光硬化性樹脂組成物としては、上述したCD等の従来の光ディスクの保護層用材料、あるいはDVD等の多層記録型光ディスクの接着剤兼光透過層用材料を適用することができると思われる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、これまで光ディスク用として提案されている光硬化性樹脂組成物では、以下のような課題があった。

すなわち、CD等の従来の光ディスクの保護層用の光硬化性樹脂組成物では、特開平2-123172号公報、特開平3-131605号公報、特開平4-264167号公報等に開示されているように、記録膜との密着性を高めるために、COOH基含有アクリル酸エステルやリン酸エステル系モノマー等の酸性モノマーを多量に配合する必要があった。

【0006】

記録膜材料として、従来はアルミ合金が広く用いられていたのに対し、近年は反射率の高さから銀又は銀合金が広く用いられているが、銀又は銀合金製の記録膜上に、酸性モノマーを多量に含有する光硬化性樹脂組成物を用いてCD等の従来の光ディスクの保護層や高密度光ディスクの光透過層を形成すると、高温高湿の保存環境下において、記録膜が腐食されてしまい、記録膜としての機能が低下する傾向にあった。

【0007】

また、このような酸性モノマーを多量に含有する光硬化性樹脂組成物を用いて、CD等の従来の光ディスクの保護層や高密度光ディスクの光透過層を形成すると、該組成物の硬化収縮率が高いため、光ディスクに大きな初期反りが発生する恐れもあった。また、初期反りが大きくなるとも、高温下で長期間保存した場合に、硬化物が柔軟になるので、硬化物内部に蓄積された収縮応力が緩和する方向に収縮し、光ディスクの反り量が増大する傾向もあった。

【0008】

また、DVD等の多層記録型光ディスクの接着剤兼光透過層用の光硬化性樹脂組成物としては、特開平10-245467号公報、特開2000-345111号公報等に開示されているように、光ディスク用基板や記録膜との密着性を向上させるために、希釈モノマーとしてOH基含有モノマーを含有する光硬化性樹脂組成物など、軟質な硬化物が得られる光硬化性樹脂組成物が提案されている。

【0009】

かかる光硬化性樹脂組成物を用いて、多層記録型光ディスクの接着剤兼光透過層や高密度光ディスクの光透過層を形成する場合には、これらの層が軟質なものとなるため、基板を変形させる力が弱く、光ディスクの反りの問題は発生しないが、形成される接着剤兼光透過層や光透過層が軟質なものとなるため、これらの層の機械的強度が不十分となる恐れがあった。また、記録膜が銀又は銀合金等からなる場合には、高温高湿の保存環境下において、記録膜が腐食されてしまい、記録膜としての機能が低下する傾向にあった。

10

20

30

40

50

【0010】

そこで、本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、光ディスクの基板や記録膜への密着性が良好であると共に、硬化収縮率が低く、硬化後の機械的強度に優れ、記録膜の腐食を防止することができ、光ディスクの硬化物層を形成する際に用いて好適な樹脂組成物、及び該組成物を用いて形成された硬化物層を有する光ディスクを提供することを目的とする。

なお、本明細書において、「光ディスクの硬化物層」とは、CD等の従来の光ディスクの保護層、DVD等の多層記録型光ディスクの接着剤兼光透過層、高密度光ディスクの光透過層等、光ディスクを構成する硬化物層全般を意味しているものとする。

【0011】

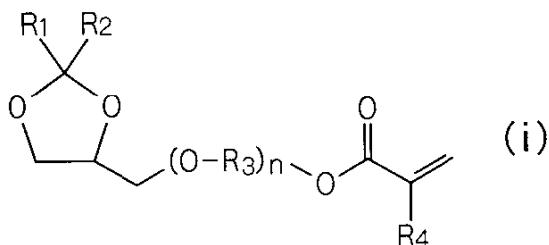
10

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するべく検討を行った結果、以下の銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物及び光ディスクを発明した。

本発明の銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート化合物、エポキシ(メタ)アクリレート化合物のうちの少なくとも1種であるオリゴマー成分(A)15~95質量部、下記一般式(i)で表される(メタ)アクリル酸エステル化合物(B)5~85質量部、および前記成分(A)、(B)以外のエチレン性不飽和化合物(C)0~80質量部(但し、成分(A)、(B)、(C)の合計量は100質量部とする)を含有することを特徴とする。20

【化2】



30

(但し、式(i)中、R₁及びR₂は炭素数1~6のアルキル基、R₃は炭素数1~4のアルキレン基又は炭素数4~6のオキソアルキレン基、R₄は水素原子又はメチル基、nは0~3の整数をそれぞれ示す。)

【0012】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、オリゴマー成分(A)がウレタン(メタ)アクリレート化合物である場合には、オリゴマー成分(A)として、分子内に少なくとも1個のアミド基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物が好適であり、その中でも特に、下記成分(a1)~(a4)を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート化合物が好適である。

(a1)分子内に、少なくとも1個のアミド基及び少なくとも2個のヒドロキシ基を有するアミド含有化合物

40

(a2)成分(a1)を除く多価アルコール化合物

(a3)ジイソシアネート化合物

(a4)ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル

【0013】

ここで、成分(a1)としては、環状ヒドロキカルボン酸エステルとアミン化合物を反応させて得られるアミド含有化合物が好適である。また、成分(a2)としては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、及びポリカーボネートジオールから選ばれる少なくとも1種のジオール化合物が好適である。また、成分(a3)としては、脂環式ジイソシアネートが好適である。

50

【0014】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、オリゴマー成分（A）がエポキシ（メタ）アクリレート化合物である場合には、オリゴマー成分（A）として、ビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート化合物類が好適である。

【0015】

また、本発明の銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクは、以上の活性エネルギー線硬化性組成物を用いて形成された硬化物層を有することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】

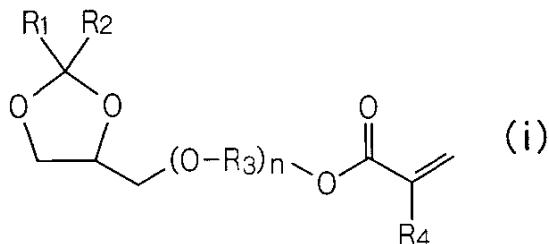
以下、本発明について詳細に説明する。

10

【活性エネルギー線硬化性組成物】

本発明の銀または銀合金製記録膜を有する光ディスクの硬化物層用活性エネルギー線硬化性組成物は、ウレタン（メタ）アクリレート化合物、エポキシ（メタ）アクリレート化合物のうちの少なくとも1種であるオリゴマー成分（A）と、下記一般式（i）で表される（メタ）アクリル酸エステル化合物（B）と、成分（A）、（B）以外のエチレン性不飽和化合物（C）とを含有することを特徴としている。なお、成分（C）は任意成分であり、必要に応じて添加される成分である。

【化3】



（但し、式（i）中、R1及びR2は炭素数1～6のアルキル基、R3は炭素数1～4のアルキレン基又は炭素数4～6のオキソアルキレン基、R4は水素原子又はメチル基、nは0～3の整数をそれぞれ示す。）

30

【0017】

以下、各成分について詳述する。

<オリゴマー成分（A）>

本発明において、ウレタン（メタ）アクリレート化合物、エポキシ（メタ）アクリレート化合物のうちの少なくとも1種であるオリゴマー成分（A）は、組成物に低収縮性を付与すると共に、得られる硬化物層に記録膜保護性能および機械的強度を付与する成分である。

【0018】

オリゴマー成分（A）としては、ウレタン（メタ）アクリレート化合物、エポキシ（メタ）アクリレート化合物のうちの少なくとも1種であれば、特に限定されるものではないが、以下の化合物を例示することができる。

40

【0019】

ウレタン（メタ）アクリレート化合物としては、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

50

ート等の1種又は2種以上の混合物に、分子内に、1個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基及び1個のヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステルの1種又は2種以上の混合物を反応させて得られるウレタンポリ(メタ)アクリレート類；アルカンジオール、ポリエーテルジオール、ポリブタジエンジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、アミドジオール、スピログリコール化合物等の1種又は2種以上の混合物からなるアルコール類とジイソシアネート化合物とを反応させて得られるウレタンプレポリマー類に、分子内に、1個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基及び1個のヒドロキシ基を有するヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステルとを反応させて得られるウレタンポリ(メタ)アクリレート類等を例示することができる。

【0020】

10

中でも特に、硬化収縮率を低減できること、及び硬化後の機械的強度を向上できることから、分子内に少なくとも1個のアミド基を含有するウレタン(メタ)アクリレートが好適である。かかるウレタン(メタ)アクリレートとしては、下記成分(a1)～(a4)を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート等を例示することができる。

- (a1) 分子内に、少なくとも1個のアミド基及び少なくとも2個のヒドロキシ基を有するアミド含有化合物(アミドヒドロキシ化合物)
- (a2) 成分(a1)を除く多価アルコール化合物
- (a3) ジイソシアネート化合物
- (a4) ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル

【0021】

20

アミドヒドロキシ化合物(a1)は、得られる組成物の硬化収縮率を低く維持しながら、硬化後の機械的強度(韌性)を向上するための成分であり、成分(a1)としては、環状ヒドロキシカルボン酸エステルとアミン化合物(アンモニア、又は1個の第一級又は第二級アミノ窒素を含む化合物)とを反応させて得られるアミド含有化合物が好適である。

【0022】

ここで、環状ヒドロキシカルボン酸エステルとしては、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトン等を例示することができる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができるが、低粘度であることから、これらの中でも特に、-ブチロラクトン、-バレロラクトンが好適である。

【0023】

30

また、1個の第一級又は第二級アミノ窒素を含む化合物としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1,4-ジアミノブタン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,10-ジアミノデカン等を例示することができる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。これらの中でも特に、低コストであることから、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミンが好適である。

【0024】

40

環状ヒドロキシカルボン酸エステルと、アミン化合物(アンモニア又は1個の第一級又は第二級アミノ窒素を含む化合物)の反応は、例えば、当モル量の両者を混合し、約100度6～24時間加熱することにより行われる。

成分(a1)としては、環状ヒドロキシカルボン酸エステルと、アミン化合物(アンモニア、又は1個の第一級又は第二級アミノ窒素を含む化合物)との反応生成物の中でも特に、低粘度であることから、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-ヒドロキシプロピルアミド等が好適である。

【0025】

多価アルコール化合物(a2)は、成分(a1)を除くものであり、得られるウレタン(メタ)アクリレート化合物の硬化後の柔軟性と伸度を向上するための成分である。

【0026】

50

成分(a 2)としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、1 - メチルブチレングリコール等のポリエーテルジオール類；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 - メチルペンタノンジオール、2 , 4 - ジエチルペンタノンジオール、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；前記ジオール類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加したポリエーテル変性ジオール類；前記ジオール類と、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸類又はこれら多塩基酸の酸無水物類との反応によって得られるポリエステルジオールや、前記ジオール類と、 α -カプロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類との反応によって得られるポリカプロラクトンジオール等のポリエステルジオール類；前記ジオール類及び前記多塩基酸類と、 α -カプロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類との反応によって得られるカプロラクトン変性ポリエステルジオール類；芳香族ポリカーボネートや、脂肪族ポリカーボネート等のポリカーボネートジオール類；ポリブタジエンジオール類等を例示することができる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

10

【 0 0 2 7 】

中でも特に、得られるウレタン(メタ)アクリレート化合物の硬化後の強伸度特性向上できることから、ポリエーテルジオール類、ポリエステルジオール類、ポリカーボネートジオール類が好適である。また、その中でも特に、ポリブチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、脂肪族ポリカーボネートジオールが好適である。

【 0 0 2 8 】

また、得られる組成物の硬化収縮率を低減できることから、成分(a 2)の分子量は300以上であることが好ましい。また、得られる組成物の低粘度化を図ることができることから、成分(a 2)の分子量は2000以下であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

30

ジイソシアネート化合物(a 3)は、上記2種のアルコール成分(a 1)、(a 2)にウレタン結合を導入し、得られる組成物の硬化後の機械的強度(韌性)を増すための成分である。また、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル(a 4)を付加するためのウレタン(メタ)アクリレート合成における必須成分でもある。

【 0 0 3 0 】

成分(a 3)としては、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、デカリングイソシアネート等を例示することができる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

40

【 0 0 3 1 】

中でも特に、得られる組成物の硬化物が機械的強度に優れることから、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、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、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

50

, 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、ノルボルナンジイソシアネート、デカリンジイソシアネートが好適である。

【0032】

その中でも特に、硬化物に優れた機械的強度（韌性）と難黄変性を付与できることから、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、ノルボルナンジイソシアネート、デカリ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が好適である。中でも、光ディスクの記録膜保護性能向上（記録膜の腐食防止）の観点から、加水分解性塩素量が100 ppm以下のジイソシアネート化合物が、最適である。

10

【0033】

ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル（a4）は、成分（a1）～（a3）を反応させて得られるポリウレタン前駆体の末端に付加する成分であり、この成分を付加することにより、得られるウレタン（メタ）アクリレート化合物にラジカル反応性を付与することができる。

【0034】

成分（a4）としては、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、6 - ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとカブロラクトンの付加物、4 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートとカブロラクトンの付加物、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を例示することができる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

20

【0035】

中でも特に、得られる組成物の低粘度化を図ることができることから、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）アクリレートが好適である。

【0036】

ウレタン（メタ）アクリレート化合物の合成方法としては、特に限定されるものではなく、公知の合成方法を採用することができる。例えば、成分（a1）と成分（a2）の混合物1モルと、合成触媒として機能するジラウリル酸ジノルマルブチル錫を最終総量に対して50～300 ppm合成釜内に仕込み、これを40～80℃で加熱・攪拌しながら、成分（a3）2モルを滴下することにより、前駆体のイソシアネート末端ポリウレタンが得られる。これにさらに、成分（a4）2モルを滴下し、60～80℃で4～8時間保持することにより、ウレタン（メタ）アクリレート化合物が得られる。なお、ウレタン（メタ）アクリレート中に残存する成分（a4）は、硬化物の耐水性向上の観点から、1%未満に抑えることがほしい。

30

【0037】

エポキシ（メタ）アクリレート化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、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、ビスフェノキシフルオレンジグリシジルエーテル、ビスフェノキシフルオレンエタノールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、トリシクロデカンジメタノールジグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂に、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ダイマー、カブロラクトン変性（メタ）アクリル酸等の不飽和一塩基酸類を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート類等を例示することができる。

40

【0038】

50

中でも、得られる組成物の低粘度を図ることができると共に、硬化後の耐熱性を向上できることから、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールS型エポキシ(メタ)アクリレート、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート等のビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート類が好適であり、その中でも、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート及びビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレートが特に好適である。

【0039】

エポキシ(メタ)アクリレート化合物の合成方法としては、特に限定されるものではなく、公知の合成方法を採用することができる。例えば、原料であるエポキシ樹脂と、該エポキシ樹脂のエポキシ当量に対応する(メタ)アクリル酸とを混合した後、合成触媒として機能するジメチルアミノエチルメタクリレート等の3級アミン化合物を最終総量に対して0.1~1%を添加し、これを80~100で、12~36時間、加熱・攪拌することにより、エポキシ(メタ)アクリレート化合物が得られる。エポキシ(メタ)アクリレートの酸価は、硬化物の耐水性向上及び記録膜保護性能向上(記録膜の腐食防止)の観点から、3mgKOH/g未満に抑えることが好ましい。

【0040】

なお、エポキシ(メタ)アクリレートの原料であるエポキシ樹脂には塩素が含まれていないことが好ましい。塩素を含有している場合には、エポキシ樹脂の全塩素含有量が200ppm以下であることが好ましく、1500ppm以下であることがより好ましい。エポキシ樹脂の全塩素含有量が2000ppmを超える場合には、これを原料として合成されたエポキシ(メタ)アクリレートを用いて得られる組成物により光ディスクの硬化物層を形成すると、塩素により記録膜が腐食される傾向にある。

【0041】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、成分(A)の含有量は、成分(A)、(B)、(C)の合計100質量部中15~95質量部であることが好ましく、20~90質量部であることがより好ましい。

成分(A)の含有量が15質量部より少ないと、得られる組成物の硬化性が低下する傾向にあると共に、得られる組成物を用いて形成される光ディスクの硬化物層の記録膜保護性能が低下する(光ディスクの記録膜が腐食する)傾向にある。また、成分(A)の含有量が95質量部を超えると、得られる組成物の粘度が高くなり、光ディスクの硬化物層を形成する際の作業性が低下する傾向にある。

【0042】

<(メタ)アクリル酸エステル化合物(B)>

本発明者らは、特定の(メタ)アクリル酸エステル化合物(B)を配合することにより、得られる組成物を用いて形成される光ディスクの硬化物層の基板や記録膜に対する密着性を向上できることを見出した。また、得られる組成物を用いて、光ディスクの硬化物層を形成しても、銀又は銀合金等からなる記録膜は優れた耐腐食性を発現し、得られる硬化物層は記録膜保護性能にも優れることを見出した。また、成分(B)は、低粘度でありながら、皮膚刺激性も低いため、オリゴマー成分(A)の希釈剤としても有用である。

【0043】

成分(B)は上記一般式(i)で表される(メタ)アクリル酸エステルであり、これらは1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

成分(B)としては、2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-ノルマルプロピル-1,3-ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-ブチル-1,3-ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-ペンチル-1,3-ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-ヘキシル-1,3-ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート。

10

20

30

40

50

ート、2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルエトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルエトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ノルマルプロピル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルエトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - プチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルエトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ペンチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルエトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ヘキシル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルエトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルプロポキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルプロポキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ノルマルプロピル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルプロポキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ブチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルプロポキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ペンチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルプロポキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ヘキシル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルプロポキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルブトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルブトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ノルマルプロピル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルブトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ブチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルブトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ペンチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルブトキシ(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - ヘキシル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルブトキシ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2 - メチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2 - メチル - 2 - ノルマルプロピル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2 - メチル - 2 - ブチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2 - メチル - 2 - ペンチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2 - メチル - 2 - ヘキシル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート等を例示することができる。

【0044】

中でも特に、それ自身が低粘度であり、希釈性が良好なことから、2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート及び2 - メチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレートが好適である。

【0045】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、成分(B)の含有量は、成分(A)、(B)、(C)の合計100質量部中5~85質量部であることが好ましく、10~80質量部であることがより好ましい。

成分(B)の含有量が5質量部より少ないと、得られる組成物の粘度が高くなり、光ディスクの硬化物層を形成する際の作業性が低下する傾向にある。また、成分(B)の含有量が85質量部を超えると、得られる組成物の硬化性が低下する傾向にあると共に、硬化後の硬度が低下し、機械的強度が低下する傾向にある。

【0046】

<エチレン性不飽和化合物(C)>

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、成分(A)、(B)以外のエチレン性不飽和化合物(C)を併用することができる。成分(C)は希釈剤若しくは架橋剤として機能する成分である。

【0047】

成分(C)としては、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(2 - メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリスエトキシレー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テトラ(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、エトキシレーテッドペンタエ

10

20

30

40

50

リスリトルトリ(メタ)アクリル酸エステル、エトキシレーテッドペンタエリスリトルテトラ(メタ)アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトルペンタ(メタ)アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリル酸エステル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトルペンタ(メタ)アクリル酸エステル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリル酸エステル、炭素数2~5の脂肪族炭化水素変性トリメチロールプロパントリアクリレート、炭素数2~5の脂肪族炭化水素変性ジペンタエリスリトルペンタ(メタ)アクリレート、炭素数2~5の脂肪族炭化水素変性ジペンタエリスリトルテトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリル酸エステル類;

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)アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ(メタ)アクリル酸メチルペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸ジエチルペンタンジオール、ヒドロキシビ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)アクリル酸ポリブチレングリコール、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)アクリル酸シクロヘキサンジメタノール、ジ(メタ)アクリル酸ポリエトキシレーテッドシクロヘキサンジメタノール、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、ジ(メタ)アクリル酸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、ビスフェノキシフルオレンエタノールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(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、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの-カプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの-ブチロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、ネオペンチルグリコールのカプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、ブチレングリコールのカプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、シクロヘキサンジメタノールのカプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、ジシクロヘキサンジオールのカプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、ビスフェノールAのカプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、水添ビスフェノールAのカプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、ビスフェノールFのカプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル等ジ(メタ)アクリル酸エステル類;

(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リ、(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2-メチル-2-ノルボルニルメチル、(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパンホルマール、(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)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘンタニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロドデカニル、シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類;

酢酸ビニル、酪酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニ

10

20

30

40

50

ル - 2 - ピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、アジピン酸ジビニル等のビニルエステルモノマー類；エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N , N - ジメチルメタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - メトキシメチルアクリルアミド、N - ブトキシメチルアクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、ヒドロキシエチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸、コハク酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テレフタル酸、アゼライン酸、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)アクリレート類を例示することができる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

【0048】

中でも特に、硬化物の耐水性を向上できることから、分子内に環状構造を有する化合物が好適である。分子内に環状構造を有する化合物としては、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、トリス(2 - アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、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、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ンジメタノール、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ンジメタノール、(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2 - メチル - 2 - ノルボルニルメチル、(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパンホルマール、(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)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロドデカニル等の化合物類等を例示することができる。

【0049】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、成分(C)の含有量は、成分(A)、(B)、(C)の合計100質量部中0 ~ 80質量部であることが好ましく、0 ~ 70質量部であることがより好ましい。成分(C)の含有量が80質量部を超えると、得られる組成物の硬化収縮率が高くなる傾向にある。

【0050】

<光重合開始剤(D)>

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、光重合開始剤(D)を添加することが好ましい。このように、光重合開始剤(D)を添加することにより、活性エネルギー線照射により迅速に硬化する組成物を得ることができ、好適である。

【0051】

成分(D)としては、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 - メチル - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタノン - 1、ジエチルチオキサントン、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サイド、ビス(2 , 6 - ジメトキ

10

20

30

40

50

シベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルベンチルホスфин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финオキサイド、メチルベンゾイルホルメート等を例示することができる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

【0052】

なお、本発明の組成物を用いて光ディスクの光透過層を形成する場合には、光透過層の光透過率が低下することを防止するために、記録光又は再生光(書き込み光又は読み取り光)を吸収しない光重合開始剤を適宜選択して用いることが好ましい。

例えば、記録光又は再生光に用いる光線が波長400nm程度のレーザー光である場合、該レーザー光を吸収しない、短波長感光型光重合開始剤を用いることが好ましい。短波長感光型光重合開始剤としては、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を例示することができる。

【0053】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、成分(D)の添加量は特に限定されるものではないが、成分(A)、(B)、(C)の合計100質量部に対して、0.001~10質量部であることが好ましく、0.01~6質量部であることがより好ましい。
成分(D)の添加量が0.001質量部より少ないと、得られる組成物の硬化性が低下する傾向にあり、10質量部を超えると、得られる組成物からなる塗膜の深部硬化性が低下したり、硬化物が着色する傾向にある。

【0054】

<その他の成分>

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、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することもできる。

【0055】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内であれば、必要に応じて、熱可塑性高分子、スリップ剤、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添加剤等を適宜配合しても良い。

これらの添加剤の中でも特に、得られる組成物を用いて形成される光ディスクの硬化物層の黄変(光透過率の低下)を長期に渡って防止し、光ディスクの記録又は再生(書き込み又は読み込み)を良好に行うために、酸化防止剤や光安定剤を配合することが好ましい。

【0056】

酸化防止剤や光安定剤としては、住友化学(株)製スミライザーBHT、スミライザース、スミライザーBP-76、スミライザーMDP-S、スミライザーグム、スミライザーバーム-S、スミライザーウエックス-R、スミライザーニュウ、スミライザーピーP-179、スミライザーピーP-101、スミライザーガ-80、スミライザーティンピー、スミライザーティーピー-R、スミライザーピー-16、旭電化工業(株)製アデカスタブ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-60、アデカスタブAO-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、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製チヌビン770、チヌビン765、チヌビン144、チヌビン622、チヌビン111、チヌビン123、チヌビン292、日立化成工業(株)製ファンク

10

20

30

40

50

リル F A - 7 1 1 M、 F A - 7 1 2 H M 等を例示することができる。

【 0 0 5 7 】

酸化防止剤及び / 又は光安定剤の添加量は特に限定されるものではないが、成分 (A)、(B)、(C) の合計 100 質量部に対して、0.001 ~ 2 質量部であることが好ましく、0.01 ~ 1 質量部であることがより好ましい。

【 0 0 5 8 】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は上記成分 (A)、(B)、(C) を所定の配合比で配合してなる組成物であり、光ディスクの基板や記録膜への密着性が良好であると共に、硬化収縮率が低く、硬化後の機械的強度に優れ、記録膜の腐食を防止することができ、光ディスクの硬化物層を形成する際に用いて好適なものである。 10

【 0 0 5 9 】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を用いて得られる光ディスクの記録又は再生（書き込み又は読み取り）のエラーを防ぐために、本発明の組成物の硬化後の光透過率が高いことが好ましく、硬化後に透明であることが特に好ましい。具体的には、本発明の組成物を用いて形成される硬化物層の記録光又は再生光（書き込み光又は読み取り光）の光透過率が 70 % 以上であることが好ましく、75 % 以上であることがより好ましい。

【 0 0 6 0 】

また、上述のように、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物によれば、低硬化収縮率を実現することができるが、本発明の組成物の硬化収縮率は 10 % 未満であることが好ましく、8 % 未満であることがより好ましい。本発明の組成物の硬化収縮率が 10 % 以上であると、本発明の組成物を用いて形成される硬化物層と記録膜との密着性が低下したり、得られる光ディスクに反りが生じたりする傾向にあり、記録や再生（書き込みや読み取り）時にエラーが発生する傾向にある。 20

なお、本明細書において、「硬化収縮率」とは下記式により定義されるものとする。

$$\text{硬化収縮率} (\%) = [(d_2 - d_1) / d_2] \times 100$$

（但し、式中、d₁ は 20 における硬化前の比重、d₂ は 20 における硬化後の比重をそれぞれ示す。）

【 0 0 6 1 】

また、上述のように、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を用いれば、機械的強度に優れた硬化物を得ることができるが、本発明の組成物の硬化後の表面硬度が鉛筆硬度で 2 B 以上であることが好ましい。また、本発明の組成物が、光ディスクの最表面に形成される硬化物層用である場合には、硬化後の表面硬度が鉛筆硬度で B 以上であることが好ましい。本発明の組成物の硬化後の鉛筆硬度が 2 B 未満では、得られる硬化物層表面に傷がつきやすいため、光ディスクの記録又は再生（書き込み又は読み込み）時にエラーが発生する傾向にある。 30

なお、本明細書において、「鉛筆硬度」は、基板上に形成した硬化物を J I S K - 5 4 0 0 準拠の方法に基づいて測定されるものとする。

【 0 0 6 2 】

また、本発明の組成物の硬化後のガラス転移温度 (T_g) は、特に限定されるものではないが、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、50 以上であることが好ましく、60 以上であることがより好ましい。 40

【 0 0 6 3 】

本発明の組成物は活性エネルギー線硬化性を有するものであり、紫外線、
、
線等の活性エネルギー線を公知の方法で本発明の組成物に照射することにより、本発明の組成物を硬化させることができると、活性エネルギー線の中でも、工業的利用が容易であることから、紫外線を用いることが好ましい。紫外線照射手段としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高压水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ等の紫外線ランプを例示することができる。

【 0 0 6 4 】

なお、本発明の組成物は、光ディスクの硬化物層を形成する際に用いて好適なものである 50

が、本発明はこの用途に限定されるものではなく、これらの特性を必要とする種々の用途、例えば、I C カード、I D カード等のカード類の接着剤や保護層、フレネルレンズ、プリズムシート等の光学部品用 2 P レジンや、透明ポッティング材料、光ファイバー用被覆材料、液晶封止材料、E L (エレクトロルミネッセンス) 封止材料としても好適に用いることができる。

【0065】

[光ディスク]

次に、本発明の光ディスクについて説明する。

本発明の光ディスクは、上記の本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を用いて形成された硬化物層を有することを特徴とする。本発明は、C D 等の従来の光ディスク、D V D 等の多層記録型光ディスク、高密度光ディスク等、いかなる構造の光ディスクにも適用可能である。

硬化物層として、C D 等の従来の光ディスクの保護層や、高密度光ディスクの光透過層を形成するには、例えば、支持基板上に形成された記録膜表面に、本発明の組成物を塗布し塗膜を形成した後、該塗膜に対して活性エネルギー線を照射し、硬化させれば良い。

また、硬化物層として、D V D 等の多層記録型光ディスクの接着剤兼光透過層を形成するには、例えば、光ディスク用基板の片側若しくは両側に本発明の組成物を塗布し、該組成物を介して複数の光ディスク用基板を貼着した後、基板を通して活性エネルギー線を照射し、組成物を硬化させれば良い。

【0066】

本発明の光ディスクに用いる基板としては、低コストであること、軽量であること、ランドやグループの成型が容易であることなどから、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、アモルファスピリオレフィン系樹脂等のプラスチック製基板が好適である。

【0067】

また、本発明の光ディスクにおいて、記録膜の材質としては、再生（読み取り）専用光ディスクでは、光反射率の高い金属である銀、あるいは銀とTi、Cr、Mn、Cu、Pd、Ta等の金属との合金を例示することができる。

また、書き換え（記録、再生）可能な光ディスクでは、相変化記録膜の材質として、銀・In・Te・Sb 合金、銀・In・Te・Sb・Ge 合金、等を例示することができる。

また、記録膜の形成方法としては、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の公知の薄膜形成法を採用することができる。

また、記録膜上には、SiN、ZnS、SiO₂等の誘電膜を積層形成しても良い。

【0068】

本発明の組成物の支持基板上への塗布方法としては、特に限定されるものではないが、光ディスクの生産性向上の観点から、スピンドルコーター法等が好適である。

また、本発明の組成物を用いて形成する硬化物層の膜厚は、所望する特性が得られれば特に限定されるものではないが、例えば、C D 等の従来の光ディスクの保護層であれば、5 ~ 20 μm が好ましく、D V D 等の多層記録型光ディスクの接着剤兼光透過層であれば、20 ~ 60 μm が好ましく、高密度光ディスクの光透過層であれば、20 ~ 200 μm が好ましい。

【0069】

また、本発明の光ディスクにおいて、記録光又は再生光（書き込み光又は読み取り光）としては、特に限定されるものではなく、一般の光ディスクに使用されている波長 380 ~ 800 nm のレーザー光等を用いることができる。中でも、光ディスクの記録容量を高密度化できることから、400 nm 前後の青紫色レーザー光を用いることが好適である。

【0070】

本発明の光ディスクは、本発明の組成物を用いて形成された硬化物層を備えたものであるので、硬化物層の記録膜や基板への密着性が高く、硬化物層の機械的強度に優れ、反りを

10

20

30

40

50

防止することができると共に、記録膜の耐腐食性に非常に優れたものとなる。

【0071】

【実施例】

次に、本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

なお、実施例、比較例において、「反り角」とは、光ディスク最外周における硬化物層側への半径方向の最大反り角を意味するものとする。

【0072】

(合成例1) ウレタンアクリレート(UA1:成分(A))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(住友バイエルエレタン製デスマジュール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。10

(2)N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシプロピルアミド64g(0.4モル)とポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学工業(株)製プラクセル205、平均分子量:530)848g(1.6モル)を均一に混合溶解させた液を側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下ロート内の液を上記(1)のフラスコ中の内容物に対して滴下した。なお、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に保持しながら、4時間かけて等速滴下により滴下した。さらに、滴下終了後、同温度で2時間攪拌して反応させた。

(3)次いで、フラスコ内容物の温度を60に昇温後、別の滴下ロートに仕込んだ2-ヒドロキシエチルアクリレート696g(6モル)とハイドロキノンモノメチルエーテル1.5gを均一に混合溶解させた液を、フラスコ内温を55~65に保持しながら2時間かけて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に保持しつつ4時間反応させて、ウレタンアクリレート(UA1)を得た。なお、残存イソシアネート当量を測定し、反応率99%以上(残存イソシアネート当量が1%未満)となった時点を反応の終点とした。20

【0073】

(合成例2) ウレタンアクリレート(UA2:成分(A))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(住友バイエルエレタン製デスマジュール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。30

(2)N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-ヒドロキシプロピルアミド161g(1モル)とポリブチレングリコール(n=12、平均分子量:850)g(1.3モル)を均一に混合溶解させた液を側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下ロート内の液を上記(1)のフラスコ中の内容物に対して滴下した。なお、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に保持しながら、4時間かけて等速滴下により滴下した。さらに、滴下終了後、同温度で2時間攪拌して反応させた。

(3)次いで、フラスコ内容物の温度を60に下げた後、別の滴下ロートに仕込んだ2-ヒドロキシエチルアクリレート626g(5.4モル相当量)とハイドロキノンモノメチルエーテル1.5gを均一に混合溶解させた液を、フラスコ内温を55~65に保持しながら2時間かけて等速滴下により滴下した後、フラスコ内容物の温度を75~85に保持しつつ4時間反応させて、ウレタンアクリレート(UA2)を得た。なお、反応の終点は合成例1と同様に判定した。40

【0074】

(合成例3) ウレタンアクリレート(UA3:成分(A))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、イソホロンジイソシアネート1110g(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。

(2)N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-ヒドロキシプロピルアミド6450

g (0.4モル)とポリカーボネートジオール(旭化成(株)製CX-4710、平均分子量:1002)1603g(1.6モル)を均一に混合溶解させた液を側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下ロート内の液を上記(1)のフラスコ中の内容物に対して滴下した。なお、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に保持しながら、4時間かけて等速滴下により滴下した。さらに、滴下終了後、同温度で2時間攪拌して反応させた。

(3)次いで、フラスコ内容物の温度を60に下げた後、別の滴下ロートに仕込んだ2-ヒドロキシエチルアクリレート626g(6モル)とハイドロキノンモノメチルエーテル1.5gを均一に混合溶解させた液を、フラスコ内温を55~65に保持しながら2時間かけて等速滴下により滴下した後、フラスコ内容物の温度を75~85に保持しながら4時間反応させて、ウレタンアクリレート(UA3)を得た。なお、反応の終点は合成例1と同様に判定した。
10

【0075】

(合成例4)ウレタンアクリレート(UA4:成分(A))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、イソホロンジイソシアネート888g(4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。

(2)ポリブチレングリコール($n = 12$ 、平均分子量:850)1700g(2モル)を側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下ロート内の液を上記(1)のフラスコ中の内容物に対して滴下した。なお、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に保持しながら、4時間かけて等速滴下により滴下した。さらに、滴下終了後、同温度で2時間攪拌して反応させた。
20

(3)次いで、フラスコ内容物の温度を60に下げた後、別の滴下ロートに仕込んだ2-ヒドロキシエチルアクリレート464g(4モル)とハイドロキノンモノメチルエーテル1.5gを均一に混合溶解させた液を、フラスコ内温を55~65に保持しながら2時間かけて等速滴下により滴下した後、フラスコ内容物の温度を75~85に保持しながら4時間反応させて、ウレタンアクリレート(UA4)を得た。なお、反応の終点は合成例1と同様に判定した。

【0076】

(合成例5)エポキシアクリレート(EA1:成分(A))の製造

攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積1リットルの三つ口フラスコに、油化シェルエポキシ(株)製エピコートYL980(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、全塩素含有量190ppm、エポキシ当量186)372g、アクリル酸144g、メタクリル酸ジメチルアミノエチル2.6g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5gを仕込み、95で24時間反応させ、ビスフェノールA型エポキシアクリレート(EA1)を得た。なお、酸価測定を行い、酸価が1mgKOH/gとなった時点を反応の終点とした。
30

【0077】

(合成例6)エポキシアクリレート(EA2:成分(A))の製造

攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積1リットルの三つ口フラスコに、油化シェルエポキシ(株)製エピコートYL983U(ビスフェノールF型エポキシ樹脂、全塩素含有量270ppm、エポキシ当量172)344g、アクリル酸144g、メタクリル酸ジメチルアミノエチル2.4g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5gを仕込み、95で24時間反応させ、ビスフェノールF型エポキシアクリレート(EA2)を得た。なお、反応の終点は合成例5と同様に判定した。
40

【0078】

(実施例1)

(1)CDの保護層形成用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UA1(30質量部)、成分(B)として、2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート(30質量部)
50

)、成分(C)として、トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(20 質量部)、及び 1 , 9 - ノナンジオールジアクリレート(20 質量部)、成分(D)として、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(5 質量部)を混合溶解し、CDの保護層形成用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

本実施例において調製した組成物の組成を表 1 に示す。

(2) 評価用 CD の作製

帝人化成(株)製パンライト AD 9000 TG (ポリカーボネート樹脂)を射出成型して得た、直径 1.5 cm の中心穴を有する透明円盤状基板(直径 12 cm 、板厚 1.2 mm 、反り角 0 度)を用い、この基板上に、バルザース(株)製スパッタリング装置 CDI - 900 を用い、純度 99.9 % の銀を膜厚 50 nm となるようにスパッタリング法により成膜し、記録膜を形成した。次いで、該記録膜上に、(1)で得た組成物を、スピンドル法により平均膜厚 10 μm となるように塗布し塗膜を形成した。最後に、ランプ高さ 10 cm の高圧水銀灯(120 W / cm)を用い、この塗膜を積算光量 400 mJ / cm² のエネルギー量で硬化させて、保護層(硬化物層)を形成し、評価用 CD を作製した。

【 0079 】

(実施例 2 ~ 5 、比較例 1 ~ 4)

表 2 に示す組成とした以外は実施例 1 と同様にして、CD の保護層形成用活性エネルギー線組成物を調製した。また、得られた組成物を用い、実施例 1 と同様にして評価用 CD を作製した。

【 0080 】

(評価項目及び評価方法)

実施例 1 ~ 5 、比較例 1 ~ 4 において得られた、活性エネルギー線硬化性組成物及び評価用 CD について、以下の評価を行った。

< 硬化収縮率 >

得られた活性エネルギー線硬化組成物の硬化前及び硬化後の比重を各々測定し、上述した定義に基づいて硬化収縮率を算出した。また、下記基準に基づいて、評価を行った。

判定基準

- ：硬化収縮率が 10 % 未満であった。
- ×：硬化収縮率が 10 % 以上であった。

< 硬化物層の表面硬度 >

得られた評価用 CD の保護層(硬化物層)の鉛筆硬度を測定し、下記基準に基づいて評価した。

判定基準

- ：鉛筆硬度が 2B 以上であった。
- ×：鉛筆硬度が 2B 未満であった。

< 硬化物層の密着性 >

1 . 記録膜密着性(記録膜に対する密着性)

カッターナイフを用い、得られた光ディスクの保護層(硬化物層)から記録膜表面まで十字状に切傷をつけた後、保護層にニチバンセロテープ(登録商標)を貼付、剥離する剥離試験を行い、下記基準に基づいて、硬化物層の記録膜密着性について評価した。

判定基準

- ：保護層(硬化物層)と記録膜とが剥離しなかった。
- ×：保護層(硬化物層)と記録膜とが剥離した。

2 . 基板密着性(基板に対する密着性)

得られた活性エネルギー線硬化組成物を用い、記録膜を形成する前の基板上に直接、保護層形成と同様にして、硬化物層を形成した。このサンプルに対して、前記と同様、カッターナイフを用い、得られた硬化物層から基板表面まで十字状に切傷をつけた後、硬化物層にニチバンセロテープ(登録商標)を貼付、剥離する剥離試験を行い、下記基準に基づいて、硬化物層の基板への密着性について評価した。

判定基準

10

20

30

40

50

：硬化物層と基板とが剥離しなかった。
 ×：硬化物層と基板とが剥離した。

<光ディスクの反り角>

1. 初期反り角

得られた評価用CDについて、ジャパンイーエム（株）製LCD-3000光ディスク光学機械特性測定装置を用いて、20℃、相対湿度50%環境下にて、初期反り角を測定した。

2. 耐久試験後反り角

得られた評価用CDを80℃、相対湿度85%の環境下に100時間放置し、さらに、20℃、相対湿度50%環境下に100時間放置した後、初期反り角と同様にして、再度反り角を測定した。

なお、初期反り角、耐久試験後反り角の双方について、下記基準に基づいて評価を行った。

判定基準

：反り角が0.3度以下であった。
 ×：反り角が0.3度未満であった。

<硬化物層の記録膜保護性能>

得られた評価用CDの記録膜を顕微鏡にて800倍の倍率で観察し、記録膜が腐食されてないか否かを検査し、記録膜が腐食されていないものについて、硬化物層の記録膜保護性能が良好であると判定した。なお、記録膜に白化やピンホール等が観察されたものを腐食されていると認定した。

【0081】

(実施例6)

(1) DVDの接着剤兼光透過層形成用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2で得られたUA2(40質量部)、成分(B)として、2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート(30質量部)、成分(C)として、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(15質量部)、テトラヒドロフルフリルアクリレート(10質量部)、及びイソボルニルアクリレート(5質量部)、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(4.5質量部)、及び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(0.5質量部)を混合溶解し、DVDの接着剤兼光透過層形成用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

本実施例において調製した組成物の組成を表2に示す。

(2) 評価用DVDの作製

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、直径1.5cmの中心穴を有する透明円盤状基板(直径12cm、板厚0.6mm、反り角0度)を用い、この基板上に、バルザース(株)製スパッタリング装置CDI-900を用い、純度99.9%の銀を膜厚50nmとなるようにスパッタリング法により成膜し、銀反射膜からなる記録膜を有する光ディスクを得た。

得られた光ディスクの記録膜上の内周縁部に、(1)で得た組成物をディスペンス法によりリング状に塗布した後、該塗布物上に、上記と同様に作製した銀反射膜からなる記録膜を有する光ディスクを、間に気泡が残らないように密着させた。この時、記録膜が互いに対向するように一対の光ディスクを密着させた。

続いて、スピンドルを用い、一対の光ディスク間に介在する組成物を全体に広げ、その平均膜厚を50μmとした。最後に、ランプ高さ10cmの高圧水銀灯(160W/cm)を用い、記録膜を通して光を照射し、積算光量1000mJ/cm²のエネルギー量で硬化させて、接着剤兼光透過層(硬化物層)を形成し、評価用DVDを作製した。

【0082】

(実施例7～10、比較例5～8)

表2に示す組成とした以外は実施例6と同様にして、DVDの接着剤兼光透過層用活性工

10

20

30

40

50

エネルギー線組成物を調製した。また、得られた組成物を用い、実施例 6 と同様にして評価用 D V D を作製した。

【0083】

(評価項目及び評価方法)

実施例 6 ~ 10、比較例 5 ~ 8 において得られた、活性エネルギー線硬化性組成物及び評価用 D V D について、以下の評価を行った。

<硬化収縮率>

得られた活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 と同様に、硬化収縮率の評価を行った。

<硬化物層の基板密着性(基板に対する密着性)>

10

得られた評価用 D V D の端面から、カッターナイフを用いて、接着剤兼光透過層(硬化物層)部分に切り込みを入れ、貼り合せた基板を剥離する試験を行い、下記基準に基づいて硬化物層の基板密着性を評価した。

判定基準

：接着剤兼光透過層(硬化物層)と基板とが剥離しなかった。

×：接着剤兼光透過層(硬化物層)と基板とが剥離した。

<光ディスクの反り角>

得られた評価用 D V D について、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 と同様に、初期反り角、及び耐久試験後反り角の評価を行った。

<硬化物層の記録膜保護性能>

20

得られた評価用 D V D について、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 と同様に、接着剤兼光透過層(硬化物層)の記録膜保護性能を評価した。

【0084】

(実施例 11)

(1) 高密度光ディスクの光透過層形成用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 2 で得られた U A 2 (60 質量部)、成分(B)として、2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラニルメチル(メタ)アクリレート(40 質量部)、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(2 質量部)を混合溶解し、高密度光ディスクの光透過層形成用活性エネルギー線硬化性組成物を得た。

本実施例において調製した組成物の組成を表 3 に示す。

30

(2) 評価用高密度光ディスクの作製

帝人化成(株)製パンライト A D 9 0 0 0 T G (ポリカーボネート樹脂)を射出成型して得た透明円盤状基板(直径 12 cm、板厚 1.1 mm、反り角 0 度)を用い、この基板上に、バルザース(株)製スパッタリング装置 C D I - 9 0 0 を用い、純度 99.9% の銀を膜厚 50 nm となるようにスパッタリング法により成膜し、記録膜を形成した。次いで、該記録膜上に、(1)で得た組成物を、スピンドル法により平均膜厚 100 μm となるように塗布し塗膜を形成した。最後に、ランプ高さ 10 cm の高圧水銀灯(120 W/cm)を用い、この塗膜を積算光量 1000 mJ/cm² のエネルギー量で硬化させて、光透過層(硬化物層)を形成し、評価用高密度光ディスクを作製した。

【0085】

40

(実施例 12 ~ 15、比較例 9 ~ 12)

表 3 に示す組成とした以外は実施例 11 と同様にして、高密度光ディスクの光透過層形成用活性エネルギー線組成物を調製した。また、得られた組成物を用い、実施例 11 と同様にして高密度光ディスクを作製した。

【0086】

(評価項目及び評価方法)

実施例 11 ~ 15、比較例 9 ~ 12 において得られた、活性エネルギー線硬化性組成物及び評価用高密度ディスクについて、以下の評価を行った。

<硬化収縮率>

得られた活性エネルギー線硬化組成物について、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 と同様に、

50

硬化収縮率の評価を行った。

< 硬化物層の表面硬度 >

得られた評価用高密度ディスクの光透過層（硬化物層）の鉛筆硬度を、実施例1～5、比較例1～4と同様に評価した。

< 硬化物層の密着性 >

実施例1～5、比較例1～4と同様に、光透過層（硬化物層）の記録膜密着性、及び基板密着性を評価した。

< 光ディスクの反り角 >

得られた評価用高密度ディスクについて、実施例1～5、比較例1～4と同様に、初期反り角、及び耐久試験後反り角の評価を行った。 10

< 硬化物層の記録膜保護性能 >

得られた評価用高密度ディスクについて、実施例1～5、比較例1～4と同様に、光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能を評価した。

< 硬化物層の光透過率 >

得られた評価用高密度ディスクの光透過層（硬化物層）を記録膜から剥離し、日立製作所（株）製分光光度計U-3400を用い、空気をリファレンスとして波長400nmの光線透過率を測定し、下記基準に基づいて評価した。

判定基準

：光透過率が70%以上であった。

×：光透過率が70%未満であった。 20

【0087】

なお、表1～3において、各成分の配合量の単位は「質量部」を示す。また、各略号は、以下の化合物を示す。

M E D O A : 2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルアクリレート

M I B D O A : 2 - メチル - 2 - イソブチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルアクリレート

M E D O E O A : エチレンオキサイド(1モル)変性2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルアクリレート

M E D O C P A : カプロラクトン(1モル)変性2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラニルメチルアクリレート 30

T M P T A : トリメチロールプロパントリアクリレート

T A I C : トリス(2 - アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート

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

C 6 D A : 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート

C 9 D A : 1 , 9 - ノナンジオールジアクリレート

T H F A : テトラヒドロフルフリルアクリレート

P M 2 : 日本化薬(株)製エチレンオキサイド変性リン酸メタクリレート

H C P K : 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシリルフェニルケトン

H P P A : 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート

H P A : 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート 40

I B X A : イソボルニルアクリレート

T P O : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド

B D K : ベンジルジメチルケタール

H M P P : 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン

【0088】

(実施例1～5、比較例1～4の結果)

実施例1～5、比較例1～4において得られた結果を表1に示す。

表1に示すように、成分(A)、(B)、(C)を配合すると共に、成分(A)、(B)、(C)の合計100質量部に対して、成分(A)の配合量を15～30質量部、成分(B)の配合量を30～60質量部、成分(C)の配合量を25～55質量部として、活性

エネルギー線硬化性組成物を調製した実施例 1 ~ 5において、得られた組成物の硬化収縮率は 8.5 %と低く、そのため、得られた C D の初期反り角は 0.1 度と十分に小さいものであった。また、耐久試験後反り角も 0.2 度と十分に小さいものであった。また、得られた保護層（硬化物層）の表面硬度は鉛筆硬度で H B と極めて高く、十分な機械的強度を有するものであった。また、得られた保護層（硬化物層）の記録膜密着性、基板密着性はいずれも良好であった。また、記録膜に腐食は見られず、得られた保護層（硬化物層）の記録膜保護性能についても良好であった。

【 0 0 8 9 】

これに対して、成分（A）を配合せず、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（B）を 90 質量部、成分（C）を 10 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 1 では、記録膜に腐食が見られ、得られた保護層（硬化物層）の記録膜保護性能が不十分であった。10

【 0 0 9 0 】

また、成分（C）を配合せず、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（A）を 96 質量部、成分（B）を 4 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 2 では、得られた保護層（硬化物層）の表面硬度が鉛筆硬度で 6 B であり、機械的強度が不十分であった。また、記録膜に腐食が見られ、得られた保護層（硬化物層）の記録膜保護性能も不十分であった。

【 0 0 9 1 】

また、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（A）を 10 質量部、成分（B）を 7 質量部、成分（C）を 83 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 3 では、得られた組成物の硬化収縮率が 13 %と極めて高く、得られた C D の初期反り角が 0.4 度と大きいものであった。また、耐久試験後反り角も 0.8 度と大きいものであった。また、得られた保護層（硬化物層）の記録膜密着性、基板密着性も不十分であった。20

【 0 0 9 2 】

また、成分（A）、（B）を配合せずに、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 4 では、得られた組成物の硬化収縮率が 10.4 %と大きく、得られた C D の耐久試験後反り角が 0.9 度と著しく大きい値となった。また、記録膜に腐食が見られ、得られた保護層（硬化物層）の記録膜保護性能も不十分であった。30

【 0 0 9 3 】

（実施例 6 ~ 10、比較例 5 ~ 8 の結果）

実施例 6 ~ 10、比較例 5 ~ 8 において得られた結果を表 2 に示す。

表 2 に示すように、成分（A）、（B）、（C）を配合すると共に、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（A）の配合量を 25 ~ 50 質量部、成分（B）の配合量を 7 ~ 30 質量部、成分（C）の配合量を 30 ~ 45 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した実施例 6 ~ 10 において、得られた組成物の硬化収縮率は 7 ~ 8 %と低く、そのため、得られた C D の初期反り角は 0.1 度と十分に小さいものであった。また、耐久試験後反り角も 0.2 度と十分に小さいものであった。また、得られた接着剤兼光透過層（硬化物層）の基板密着性も良好であった。また、記録膜に腐食は見られず、得られた接着剤兼光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能についても良好であった。40

【 0 0 9 4 】

これに対して、成分（B）を配合せず、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（A）を 45 質量部、成分（C）を 55 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 5 では、記録膜に腐食が見られ、得られた接着剤兼光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能が不十分であった。

【 0 0 9 5 】

また、成分（B）を配合せず、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（A）を 60 質量部、成分（C）を 40 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 6 では、記録膜に腐食が見られ、得られた接着剤兼光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能が不十分であった。50

成物を調製した比較例 6 では、得られた接着剤兼光透過層（硬化物層）の基板密着性が不十分であった。また、記録膜に腐食が見られ、得られた接着剤兼光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能も不十分であった。

【 0 0 9 6 】

また、成分（A）を配合せず、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（B）を 90 質量部、成分（C）を 10 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 7 では、得られた接着剤兼光透過層（硬化物層）の基板密着性が不十分であった。また、記録膜に腐食が見られ、得られた接着剤兼光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能も不十分であった。

【 0 0 9 7 】

また、成分（B）を配合せず、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（A）を 30 質量部、成分（C）を 70 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 8 では、得られた組成物の硬化収縮率が 10 % と大きく、得られた CD の初期反り角が 0 . 4 度と大きいものであった。また、耐久試験後反り角も 0 . 8 度と極めて大きい値となった。また、記録膜に腐食が見られ、得られた接着剤兼光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能も不十分であった。

【 0 0 9 8 】

（実施例 11 ~ 15、比較例 9 ~ 12 の結果）

実施例 11 ~ 15、比較例 9 ~ 12 において得られた結果を表 3 に示す。

表 3 に示すように、成分（A）、（B）、（C）を配合すると共に、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（A）の配合量を 60 ~ 85 質量部、成分（B）の配合量を 5 ~ 40 質量部、成分（C）の配合量を 0 ~ 20 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した実施例 11 ~ 15 において、得られた組成物の硬化収縮率は 6 % と極めて低く、そのため、得られた高密度ディスクの初期反り角は 0 . 1 度と十分に小さいものであった。また、耐久試験後反り角も 0 . 2 度と十分に小さいものであった。また、得られた光透過層（硬化物層）の表面硬度は鉛筆硬度で B であり、十分な機械的強度を有するものであった。また、得られた光透過層（硬化物層）の記録膜密着性、基板密着性はいずれも良好であった。また、記録膜に腐食は見られず、得られた光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能についても良好であった。また、得られた光透過層の光透過率は 86 ~ 88 % と極めて高く、良好であった。

【 0 0 9 9 】

これに対して、成分（B）を配合せず、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（A）を 45 ~ 60 質量部、成分（C）を 40 ~ 55 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 9、10 では、得られた光透過層（硬化物層）の表面硬度が鉛筆硬度で 6B ~ 7B であり、機械的強度が不十分であった。また、記録膜に腐食が見られ、得られた光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能も不十分であった。また、比較例 9 では、得られた光透過層の光透過率も 69 % と低く、不十分であった。

【 0 1 0 0 】

また、成分（C）を配合せず、成分（A）、（B）、（C）の合計 100 質量部に対して、成分（A）を 96 質量部、成分（B）を 4 質量部として、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 11 では、得られた高密度ディスクの初期反り角は 0 . 2 度と良好であったものの、耐久試験後に大きく反りが発生し、反り角が 0 . 6 度となった。また、得られた光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能も不十分であった。

【 0 1 0 1 】

また、成分（A）、（B）を配合せずに、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した比較例 12 では、得られた組成物の硬化収縮率が 10 % と大きく、得られた高密度ディスクの初期反り角が 1 度以上と大きかった。また、耐久試験後反り角も 1 度以上と大きい値となった。また、記録膜に腐食が見られ、得られた光透過層（硬化物層）の記録膜保護性能も不十分であった。

【 0 1 0 2 】

10

20

30

40

50

以上の結果から、成分(A) ~ (C)を配合すると共に、これらを最適な配合比で配合した本発明の組成物を用いることにより、硬化物層の記録膜や基板への密着性が高く、硬化物層の機械的強度に優れ、反りや記録膜の腐食が防止され、性能に優れた光ディスクを提供できることが判明した。

【 0 1 0 3 】

【表 1 】

組成	成分(A)	実施例					比較例
		1	2	3	4	5	
成分(B)	UA1	30					
	UA2	25					
	UA3	30					
	UA4					96	
成分(C)	EA1		15				
	EA2		15			10	
	MEDOA	30	30			4	
	MIBDOA	50				7	
成分(D)	MEDOEAOA	30				90	
	MEDOCPA		60				
	TMPTA			10			45
	TAIC	20	15	20	25	20	83
結果	BPE4						18
	C6DA						37
	C9DA	20	10	20	10		
	THFA			20	5		
結果	PM2						0.1
	HCPK	5	5	5	5	5	5
	硬化収縮率(%)	8.5	8.5	8.5	8.5	9.5	9.5
	鉛筆硬度	HB	HB	HB	HB	B	2H
結果	記録膜密着性	○	○	○	○	○	○
	基板密着性	○	○	○	○	○	○
	初期反り角(度)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4
	耐久試験後反り角(度)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8
結果	記録膜保護性能	○	○	○	○	○	0.9
						x	
					x	○	x
					x	○	x

10

20

30

40

【 0 1 0 4 】

【表 2 】

組成	成分(A)	実施例					比較例		
		6	7	8	9	10	5	6	7
成分(B)	UA1								
	UA2	40		40					
	UA3		50						
	UA4						24	60	
	EA1				25		21		30
	EA2					25			
成分(C)	MEDOA	30	7		30	30			90
	MIBDOA			30					
	TMPTA								40
	TAIC	15	23	20	30	30			10
	HPPA						26.5	10	10
	HPA							40	
成分(D)	THFA	10	20	10	15	15	26.5		10
	IBXA	5							
	PM2						2		
	HCPK	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5		4.5	4.5
	TPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2	0.5	0.5
	BDK						3		
	HMPP							1	
結果	硬化収縮率(%)	7	7	8	8	6	6	9	10
	基板密着性	○	○	○	○	○	○	○	×
	初期反り角(度)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4
	耐久試験後反り角(度)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.8
	記録膜保護性能	○	○	○	○	○	○	○	×

【0 1 0 5】

【表3】

組成	成分(A)	実施例						比較例			
		11	12	13	14	15	9	10	11	12	
成分(B)	UA1	60	60	50							
成分(C)	UA2	60									
成分(D)	UA3	60		80							
	UA4										
	EA1				10	5					
	EA2					24	60	36			
	MEDOA	40	30	20	20	5		60			
	TMPTA							4			
	TAIC		10							45	
	BPE4								18		
	C6DA								37		
	HPPA						26.5				
	HPA							40			
	THFA			20	20	10	26.5				
	PM2						2				
	HCPK	2	2	2	2	2					
	TPO						2				
	BDK										
	HMPP						3				
結果	硬化収縮率(%)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	10
	鉛筆硬度	B	B	B	B	B	6B	7B	B	B	x
	記録膜密着性	O	O	O	O	O	x	O	O	O	
	基板密着性	O	O	O	O	O	O	O	O	O	
	初期反り角(度)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	≥1
	耐久試験後反り角(度)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	x
	記録膜保護性能	O	O	O	O	O	O	O	x	x	
	光透過率(%)	88	88	88	86	87	69	89	82	78	

【0106】

【発明の効果】

本発明によれば、光ディスクの基板や記録膜への密着性が良好であると共に、硬化収縮率が低く、硬化後の機械的強度に優れ、記録膜の腐食を防止することができ、光ディスクの硬化物層を形成する際に用いて好適な樹脂組成物、及び該組成物を用いて形成された硬化物層を有する光ディスクを提供することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(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

(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

審査官 小野寺 務

(56)参考文献 特開平09-100422(JP,A)

特開昭61-266404(JP,A)

特開昭61-266405(JP,A)

特開昭62-025179(JP,A)

特開平01-294247(JP,A)

特開2000-063450(JP,A)

特開2001-302744(JP,A)

特開平04-209663(JP,A)

特開2000-345111(JP,A)

特開昭61-200982(JP,A)

特開昭60-197670(JP,A)

特開昭52-071470(JP,A)

特開平06-116254(JP,A)

特開2001-312842(JP,A)

特開2001-215331(JP,A)

特開2000-57635(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G11B 7/254

C08F 290/00-290/14

C08F 299/00-299/08

G11B 7/257