

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3914880号  
(P3914880)

(45) 発行日 平成19年5月16日(2007.5.16)

(24) 登録日 平成19年2月9日(2007.2.9)

(51) Int. Cl.

F I

**G 1 1 B 7/253 (2006.01)**

G 1 1 B 7/24 5 2 6 B

**C O 8 F 290/06 (2006.01)**

C O 8 F 290/06

**C O 8 F 2/50 (2006.01)**

C O 8 F 2/50

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-13699 (P2003-13699)  
 (22) 出願日 平成15年1月22日(2003.1.22)  
 (65) 公開番号 特開2003-313258 (P2003-313258A)  
 (43) 公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)  
 審査請求日 平成15年1月22日(2003.1.22)  
 (31) 優先権主張番号 2002-021950  
 (32) 優先日 平成14年4月22日(2002.4.22)  
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 390019839  
 三星電子株式会社  
 Samsung Electronics  
 Co., Ltd.  
 大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞416  
 (74) 代理人 100070150  
 弁理士 伊東 忠彦  
 (74) 代理人 100091214  
 弁理士 大貫 進介  
 (74) 代理人 100107766  
 弁理士 伊東 忠重  
 (72) 発明者 張 道 熾  
 大韓民国ソウル特別市永登浦区汝矣島洞3  
 7番地 美星アパートD棟411号

最終頁に続く

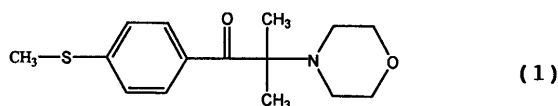
(54) 【発明の名称】 光ディスク用光硬化性樹脂組成物及び光ディスク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリレートオリゴマー、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリフェニルグリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、メトキシレーテッドネオペンチルグリコールジアクリレート、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アクリレート、エトキシレーテッドトリメチロールプロパントリアクリレート、プロピルレーテッドトリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリルプロピルレーテッドトリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリアクリレート及びジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレートよりなる群から選ばれた何れか1種以上のアクリレートモノマー、光重合開始剤、次の式(1)

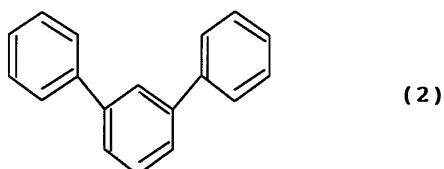
## 【化 1】



の硬度増加剤、次の式 ( 2 )

10

## 【化 2】



20

のメタ - ターフェニル及びコロイド性帯電防止用組成物を含むことを特徴とする光ディスク用光硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記アクリレートオリゴマーは、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、スピラン樹脂アクリレート及びシリコン樹脂アクリレートよりなる群から選ばれた何れか 1 種以上の単官能性または多官能性アクリレートオリゴマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の光ディスク用光硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 3】

前記アクリレートモノマーの含量は、前記オリゴマー 1 0 0 重量部を基準として 5 ないし 2 0 0 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の光ディスク用光硬化性樹脂組成物。

30

## 【請求項 4】

前記光重合開始剤の含量は、前記オリゴマー 1 0 0 重量部を基準として 0 . 1 ないし 1 0 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の光ディスク用光硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記硬度増加剤の含量は、前記オリゴマー 1 0 0 重量部を基準として 1 ないし 8 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の光ディスク用光硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

前記メタ - ターフェニルの含量は、前記オリゴマー 1 0 0 重量部を基準として 1 ないし 1 0 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の光ディスク用光硬化性樹脂組成物。

40

## 【請求項 7】

前記コロイド性帯電防止用の組成物は、錫酸化物、アンチモン - 錫酸化物、アンチモン - 亜鉛酸化物、インジウム - 錫酸化物、亜鉛酸化物、アルミニウム - 亜鉛酸化物、チタン酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物及び鉄酸化物よりなる群から選ばれた何れか 1 種以上であり、その含量は、前記オリゴマー 1 0 0 重量部を基準として 5 ないし 3 0 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の光ディスク用光硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 8】

前記コロイド性帯電防止用の組成物は、粉末の 1 次粒子の 9 0 % 以上が 3 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の光ディスク用光硬化性樹脂組成物。

50

**【請求項 9】**

請求項 1 に記載の光ディスク用光硬化性樹脂組成物を用いて製造されていることを特徴とする光ディスク。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、帯電防止性を有する光硬化性樹脂組成物に係り、より詳細には、収縮率が極めて低くてクラックの発生の心配がなく、光ディスクに必須的なチルト特性に優れた光硬化性樹脂組成物に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

現在、電気、電子材料、光学材料などに広範に用いられるプラスチック材料としては、塩化ビニル樹脂（PVC）、メチルメタクリレート樹脂（PMMA）、ポリカーボネート樹脂（PC）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（ABS）、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）などが挙げられる。これらはガラス及び金属製品に代わりうるものであって、軽くて耐破裂性に優れており、低価で且つ成形加工が容易であるなど、幾つかの利点を有している。しかし、プラスチック材料の表面は耐摩耗性、耐薬品性及び耐化学性などに劣っている。このため、プラスチック材料の表面はこのような不利な特性を改善するために処理またはコーティングされる。例えば、光硬化性樹脂がプラスチック材料の表面処理のために用いられる。光硬化性樹脂組成物は感光性であり、組成物中のモノマーが重合されて重合体となる。溶解性、粘度及び接着性などの物性が重合によって変わる。特に、短時間の光照射によって液体から固体へと変わる。光硬化性組成物は短時間に硬化が進むので、製品の量産に有利であり、溶剤タイプではないので作業環境が良いほか、被着材に熱ストレスを与えない。また、前記組成物は紫外線を照射するまで硬化しないため、精密部品の位置決めなどのセット時間を十分に確保できる。なおかつ、接着性及び耐久性にも優れているといった長所がある。

**【0003】**

一方、透明プラスチックは光ディスク、プラズマディスプレイパネル（PDP）または液晶表示素子（LCD）のディスプレイパネル、及び保護ヘルメットの保護メガネに用いられる。これら材料の表面の保護のために用いられる光硬化性樹脂は、耐摩耗性、耐薬品性及び耐化学性に加えて、光透過性が高くなければならない。プラスチック材料は電氣的に不導体であるものの、摩擦などにより帯電され易い。このため、ホコリによって汚れると共に、光透過率を落とす恐れがある。従って、このような表面保護用の光硬化性樹脂組成物は、耐摩耗性、耐薬品性、耐化学性、高い光透過率及び帯電防止特性を有さなければならない。

**【0004】**

また、光硬化性樹脂組成物は、必要な耐摩耗性を維持し、且つ、コーティング時にクラックの発生を防ぐために、高い硬度及び低い収縮率を同時に有さなければならない。特に、前記組成物が光ディスクの保護層として用いられる場合には、光ディスクの一定レベルの記録特性を維持するために、使用レーザの波長における光透過率が90%以上でなければならない。また、ディスクの反りを防ぐために収縮率は最大10%以下でなければならない。前記組成物が保護膜として用いられる場合、人の爪などにより傷づかないように、耐摩耗性が鉛筆硬度で2H以上でなければならない。

**【0005】**

従来の帯電防止性光硬化型のアクリル系被覆組成物は、伝導性微粒子、アクリレート系オリゴマー、6官能性アクリレート系モノマー、3官能性アクリレート系モノマー、単官能性アクリレート系モノマー、光重合開始剤及び粘着増進剤を含んでいる。5官能以上のアクリレート系モノマーが光硬化性組成物に含まれる場合、架橋結合が多くなるために前記モノマーが速く重合されて高い硬度を有した重合体を得られる。これに対し、前記重合体は柔軟性が落ちるためにコーティング膜がディスク基板から剥離され易く、耐衝撃性が低

10

20

30

40

50

くなるほか、コーティング膜にクラックができ易い。このため、従来の組成物は、コーティング膜の剥離を防ぐために別途の粘着増進剤を含んでいる。しかしながら、前記粘着増進剤を使用する場合、光透過率を減少させて光ディスクの記録特性を低下させる恐れがある。また、5官能以上のアクリレート系モノマーが光硬化性組成物に含まれる場合、得られた重合体の収縮率が高くてクラックが生じる恐れがあり、しかも光ディスクに必須的なチルト特性が悪い。これらの理由から、かような光硬化性組成物は光ディスク用としては不向きである。

#### 【0006】

帯電防止特性を改善するために、従来の組成物にチタニアを添加する場合がある。しかし、チタニアは光透過率を低下させる恐れがある。さらに、チタニアは粉末状で添加されるために、被膜の厚みを不均一にし、しかも基板とコーティングフィルムとの接着性を悪くする恐れもある。

#### 【0007】

4級アンモニウム塩及びアクリル基を合わせ持つモノマーを含む帯電防止性の組成物は、黄変現象を示す被膜を形成する恐れがある。

#### 【0008】

光硬化性樹脂の物性のうち耐摩耗性及び低い収縮率は合わせ持ち難く、従来の光硬化性樹脂組成物は、耐摩耗性は比較的に満足すべきであったものの、高い光透過率、低い収縮率及び帯電防止特性を併せ持つておらず、適用分野が限られていた。特に、光ディスク用としては不向きであった。

#### 【0009】

#### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明が解決しようとする技術的な課題は、高い硬度及び低い収縮率だけではなく、高い帯電防止性及び光透過率をも有する光ディスク用光硬化性樹脂組成物及び該光ディスク用光硬化性樹脂組成物を用いて製造されている光ディスクを提供することである。

#### 【0010】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の光ディスク用光硬化性樹脂組成物は、アクリレートオリゴマー、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリフェニルグリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、ジエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、ポリエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンジアクリレート、メトキシレーテッドネオペンチルグリコールジアクリレート、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アクリレート、エトキシレーテッドトリメチロールプロパントリアクリレート、プロピルレーテッドトリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリルプロピルレーテッドトリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリアクリレート及びジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレートよりなる群から選ばれた何れか1種以上のアクリレートモノマー、光重合開始剤、次の式(1)

#### 【0011】

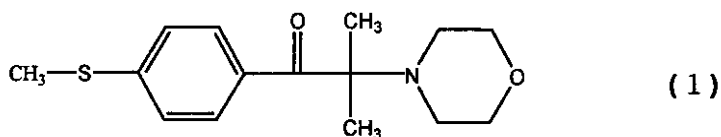
#### 【化3】

10

20

30

40

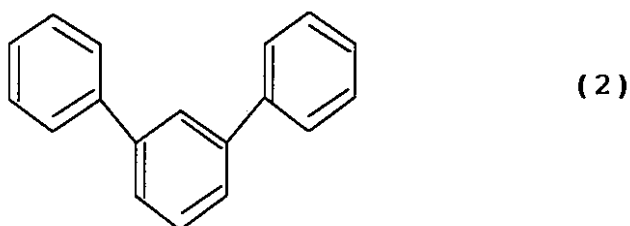


の硬度増加剤、次の式(2)

【0012】

10

【化4】



20

のメタ-ターフェニル及びコロイド性帯電防止剤を含む。

【0013】

本発明の一実施の形態によれば、前記アクリレートオリゴマーは、単官能性または多官能性である。前記アクリレートオリゴマーは、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、スピラン樹脂アクリレート及びシリコン樹脂アクリレートよりなる群から選ばれた何れか1種以上の化合物を含む。

30

【0014】

本発明の他の実施の形態によれば、前記アクリレートモノマーの含量は、オリゴマー100重量部を基準として5ないし200重量部であることが好ましい。

【0015】

また、前記光重合開始剤の含量は、オリゴマー100重量部を基準として0.1ないし10重量部であることが好ましい。

【0016】

本発明の他の実施の形態によれば、前記硬度増加剤の含量は、オリゴマー100重量部を基準として1ないし8重量部であることが好ましい。

【0017】

また、前記メタ-ターフェニルの含量は、オリゴマー100重量部を基準として1ないし10重量部であることが好ましい。

40

【0018】

本発明の好ましい実施の形態によれば、前記コロイド性帯電防止剤は、錫酸化物、アンチモン-錫酸化物、アンチモン-亜鉛酸化物、インジウム-錫酸化物、亜鉛酸化物、アルミニウム-亜鉛酸化物、チタン酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物及び鉄酸化物よりなる群から選ばれたいずれか1種以上であり、その含量は、オリゴマー100重量部を基準として5ないし30重量部であることが好ましい。

【0019】

また、前記コロイド性帯電防止剤内に含まれた金属粉末の90%以上は直径が30nm

50

以下である 1 次粒子であることが好ましい。

本発明の光ディスクは、上記の光ディスク用光硬化性樹脂組成物を用いて製造されている。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。

#### 【0021】

本発明による光ディスク用光硬化性樹脂組成物は、アクリレートオリゴマー、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリフェニルグリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、ジエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、ポリエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンジアクリレート、メトキシレーテッドネオペンチルグリコールジアクリレート、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アクリレート、エトキシレーテッドトリメチロールプロパントリアクリレート、プロピルレーテッドトリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリルプロピルレーテッドトリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリアクリレート及びジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレートよりなる群から選ばれた何れか1種以上のアクリレートモノマー、光重合開始剤、硬度増加剤、メタ-ターフェニル及びコロイド性帯電防止剤を含むことを特徴とする。

#### 【0022】

本発明に用いられるオリゴマーは普通フリーポリマーと呼ばれ、光硬化型の組成物のベースとなり、適当な分子量のオリゴマーに1以上の光反応性作用基を導入して光重合性を付与したものである。硬化膜の物性はこのようなフリーポリマーの構造に大きく依存する。各種の光重合性樹脂が可能であるが、中でも、2重結合を有した作用基である(メタ)アクリレート基を導入してなるアクリレート系の光硬化型のフリーポリマーが最適である。本発明に用いられるフリーポリマーとしては、多塩基酸及び3価アルコールの結合により得られるポリエステルに(メタ)アクリレート基を導入して様々な構造が可能なポリエステルアクリレート、エポキシ樹脂に(メタ)アクリレート基を導入してベースとなるエポキシ樹脂の特性が付与されるために耐熱性、接着性に優れたエポキシアクリレート、水素結合などにより凝集効果を示すためにこれが高分子中に含まれれば強靱な被膜が形成可能なウレタンアクリレート、スピラン樹脂アクリレート及びシリコン樹脂アクリレートなどが使用できる。本発明では、前記オリゴマーの含量が全体組成物の100重量部を基準として10ないし90重量部であることが好ましい。その含量が10重量部未満である場合には形成された被膜の弾性が弱すぎてクラックができる恐れがあり、その一方、90重量部を超える場合には粘度が高くて物性の調節が容易ではなく、他の化合物との相溶性に劣るほか、耐摩耗性が落ちるといった問題点がある。光反応性作用基を含む単官能性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、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。また、多官能性アクリレートとしては、トリメチロールプロパンジアリールエーテル、ペンタエリスリトールトリアリールエーテル、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリエチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(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アクリレートなどが好適である。

#### 【0023】

本発明による光ディスク用光硬化性樹脂組成物は、アクリレートモノマーを含む。光硬

10

20

30

40

50

化性樹脂は紫外線により短時間に重合されるため、溶媒を多量使用し難い。しかし、粘度が高すぎると被膜の厚み及び加工条件に悪影響を及ぼす。このような粘度調節のために低粘度のモノマーを使用する。また、前記低粘度のモノマーは、例えば硬度を高めるなど、被膜の物性を変える効果もある。モノマーは1分子内への作用基の含量によって単官能性、2官能性及び多官能性モノマーに分けられる。組成物中の多官能性モノマーの含量を増やせば架橋剤の役割も果たす。普通、官能基としては、アクリレート基や(メタ)アクリレート基が多用される。本発明においては、前記低粘度のモノマーをアクリレートオリゴマー100重量部を基準として5ないし200重量部だけ使用することが好ましい。前記使用量が5重量部未満である場合には粘度の調節の効果を収められず、その一方、前記使用量が200重量部を超える場合には硬化の速度が遅すぎてフリーポリマーの基本的な特性を示し難く、被膜の弾性が弱すぎるためにクラックが生じる恐れがある。低粘度のモノマーとしては、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、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレートなどの単官能性モノマーと、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリフェニルグリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、ジエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、ポリエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンジアクリレート、メトキシレーテッドネオペンチルグリコールジアクリレートなどの2官能性モノマー、及び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アクリレート、エトキシレーテッドトリメチロールプロパントリアクリレート、プロピルレーテッドトリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリルプロピルレーテッドトリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリアクリレートなどの多官能性モノマーを1種以上使用できる。

#### 【0024】

本発明に用いられる光開始剤は、ラジカルを生成して重合を促進させたり、ラジカル重合の開始剤として添加されて重合速度を速めたりする。本発明による被膜組成物は、光開始剤無しにも硬化が可能であるが、硬化時間が長すぎるために被着物(光ディスク)が変形される恐れがあり、硬化率が低くて硬度などの特性が低下するために、光開始剤を使用することが好ましい。本発明に用いられる光開始剤としては、2-ヒドロキシ1,2-ジフェニルエタノン、2-エトキシ1,2-ジフェニルエタノン、2,2-ジメトキシ1,2-ジフェニルエタノン、2-イソプロピル1,2-フェニルエタノン、2-ブトキシ1,2-ジフェニルエタノン、2-イソブトキシ1,2-ジフェニルエタノン、2,2-ジメトキシ1,2-ジフェニルエタノン、2,2-ジブトキシ-フェニルエタノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジメトキシヒドロキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ2-メチルプロパノン、2-メチル'-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン、2-ベンジル2-ジメチルアミノ1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン及び3,6-ビス[2-メチル]-2-モルフォリノ(プロタノニル)-ブチルカルバゾルよりなる群から選ばれたいずれか1種以上を使用できる。しかし、本発明はこれに限定されることなく、紫外線により活性を帯びる通常の重合開始剤であれば、特別に制限はない。

#### 【0025】

本発明に用いられた式(1)の硬度増加剤は、その化学名が2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンであり、前記アクリレートオリゴマー及びモノマーとの相溶性がある化合物であって、架橋結合の密度を高めて硬度を高めると判断される。前記硬度増加剤の含量は、オリゴマー100重量部を基準として1ないし8重量部であることが好ましい。その含量が1重量部未満である場合には硬度増加の効果を収め難く、その一方、8重量部を超える場合には光透過率に影響を及ぼすために好ましくない。従って、90%以上の光透過率を要する光ディスクとして用いられる場合に

10

20

30

40

50

は、5重量部を超えないことが好ましい。

【0026】

メタ-ターフェニルはフィラーとして用いられ、透過率に影響を及ぼさずに保護膜樹脂の硬度を高められるだけではなく、収縮率を低めて樹脂被膜のクラックを防止し、光ディスクへの適用時にチルト特性を向上させられる。これは、メタ-ターフェニルが架橋結合間の空き空間を満たす役割を果たし、これにより収縮率が低まると説明できる。前記メタ-ターフェニルは、1ないし10重量部を使用することが好ましい。その使用量が1重量部未満である場合には、収縮率の減少の効果を収め難く、量を増やすほど硬度が高まって収縮率は低まるが、10重量部を超える場合には透過率に影響を及ぼすために好ましくない。

10

【0027】

本発明に用いられた帯電防止剤は錫酸化物、アンチモン-錫酸化物、アンチモン-亜鉛酸化物、インジウム-錫酸化物、亜鉛酸化物、アルミニウム-亜鉛酸化物、チタン酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物または鉄酸化物の1種または2種以上を混合して使用する。特に、金属酸化物粉末の1次粒子は90%以上が30nm以下に制限されてこそ光の散乱を引き起こさずに透過率を低下させない。また、光硬化型のアクリレート系マトリックスと相溶されるためには水分散コロイドの使用を避けなければならない。このような導電性コロイドは5ないし30重量部を使用することが好ましい。その使用量が5重量部未満である場合には十分な帯電防止特性が得られ難く、その一方、30重量部を超える場合には透過率が低下するために好ましくない。セルラーホンなどのコーティング時には電磁波の遮へい効果のために添加量を増やすことが好ましく、90%以上の光透過率を要する光ディスク用の保護膜に用いられる場合には20重量部を超えないことが好ましい。前記導電性物質のうち最も多用されるものはインジウム・チン・オキシド(ITO)である。これは、 $\text{In}_2\text{O}_3$  :  $\text{SnO}_2$  の比が85 : 15ないし95 : 5である錫がドーピングされた $\text{In}_2\text{O}_3$ であり、粉末の場合には粉末径が約10ないし12nmとなり、コロイド化時に平均粒径は約40nmとなる。代表的な物性である伝導度は $1.7 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ である。また、アンチモン・チン・オキシド(ATO)は $\text{SnO}_2$  及び  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の組成比が85 : 15ないし95 : 5であるアンチモンがドーピングされた $\text{SnO}_2$  であり、コロイド化時の粒径は80nm未満である。代表的な物性である伝導度は $1.7 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ である。一方、前記伝導性の微粒子及びフリーポリマーの分散状態をよく維持するために、ポリシロキサン系の相溶化剤を使用することが好ましい。これは、伝導性微粒子の分散状態をよく維持しなければ組成物の貯蔵安定性が改善できず、且つ、被膜形成時に相分離による被膜のクラックができる恐れがあるからである。一方、前記相溶化剤を用いない場合には、ジルコニウムビードを用いて均一にミールリングしても良い。

20

30

【0028】

本発明による光ディスク用の被膜組成物は、コーティング方法によって相異なる粘度が要され、これは、揮発性溶剤を適量添加して粘度を調節することにより使用可能である。また、揮発性溶剤は、塗装作業に際し、硬化前に光ディスクの表面に化学的な衝撃を与えて塗膜の付着性を強化できる。このとき、溶剤としては、アルコール類、ケトン類、アセテート類などを1種または2種以上混合して使用する。単官能性アルコールとしてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどを主な溶剤として使用でき、多官能性アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコールなどを使用でき、ケトン類としてはメチルエチルケトン、アセトン、アセチルアセトンなどを使用でき、そしてアセテート類としてはメチルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテートなどを使用できる。

40

【0029】

本発明による光ディスク用の被膜組成物には、必要あれば、適量の安定剤、酸化防止剤、熱硬化防止剤、界面活性剤、消泡剤、ラベリング剤及び汚染防止剤などの添加剤を使用できる。

50



## 【 0 0 3 0 】

一般に、コーティング方法には、ディップコーティング、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティングなどがあるが、プラスチックの材質、形状及び塗膜の厚みによって適切なコーティング方法が使用できる。例えば、被塗体の一部にのみコーティングをする場合にはフローコーティングを使用し、表面が複雑である場合にはスプレーコーティング法が有利であり、表面が平らで且つ対称形である場合にはスピンコーティングが有利である。特に、光ディスクの場合にはスピンコーティングが最も好適であり、ディスクのコーティング層の厚みはスピニングの速度、スピニング時間、吐出し位置、吐出し量、そして組成物の粘度による。

## 【 0 0 3 1 】

本発明による組成物の反応メカニズムについて説明すれば、まず、光開始剤が紫外線に当てられて自由ラジカルを生成した後、前記自由ラジカルが1ないし3つのアクリレート官能基を有する多数のアクリレートオリゴマーの2重結合を攻撃して2重結合が崩れつつ架橋反応が起こる。一方、本発明による被膜組成物に含まれた帯電防止剤においては、自由電子が電荷移動媒体として働くために、帯電防止能を有する。

## 【 0 0 3 2 】

以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を一層詳細に説明するが、本発明が必ずしもこれに限定されるとは限らない。

## 【 0 0 3 3 】

[実施例 1 ~ 7]

( 組成物の製造 )

次の表 1 に記載された組成物を均一混合器内において完全に混合し、ジルコニウムビードを用いてミーリングした。

## 【 0 0 3 4 】

【表 1】

10

20

表 1

| 成分               | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ebecryl 264      | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | -     | 100   |
| Ebecryl 284      | -     | -     | -     | -     | -     | 100   | -     |
| Darocur<br>1173c | 3.9   | 3.9   | 3.9   | 3.9   | 3.9   | 3.9   | 3.9   |
| Irgacure 907     | 5     | 5     | 5     | 5     | 3     | 3     | 8     |
| メタ-ターフェ<br>ニル    | 1     | 5     | 5     | 5     | 5     | 10    | 10    |
| ITO-sol(30%)     | 10    | 5     | 10    | 20    | 30    | 30    | 30    |
| DPHPA            | 100   | 100   | 100   | 100   | -     | 100   | 100   |
| TMPTA            | -     | -     | -     | -     | 100   | -     | -     |

ここで、前記単位は重量部である。

【 0 0 3 5 】

E b e c r y l 2 6 4 : 脂肪族ウレタントリアクリレートオリゴマー

E b e c r y l 2 8 4 : 脂肪族ウレタンジアクリレートオリゴマー

D a r o c u r 1 1 7 3 c : 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンであって、光重合開始剤

I r g a c u r e 9 0 7 : 2 - メチル - 1 [ 4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン

D P H P A : ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレートモノマー

T M P T A : トリメチロールプロパントリアクリレート

( 比較例 1 )

メタ - ターフェニル及び硬度増加剤を使用しないことを除いては、実施例 1 の方法と同様にして被膜組成物を製造した。

【 0 0 3 6 】

( 比較例 2 )

6 官能基アクリレートモノマーとして、D P H P A に代えてジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを使用したことを除いては、実施例 1 の方法と同様にして被膜組成物を製造した。

【 0 0 3 7 】

( 比較例 3 )

I T O を使用しないことを除いては、比較例 1 の方法と同様にして被膜組成物を製造した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 8 】

## [試験例]

(光ディスクの製造)

H D - D V D 光ディスクを次のような方法により製造した。

## 【 0 0 3 9 】

3 2  $\mu$ m の内溝式 ( I n - g r o o v e T y p e ) トラックピッチを有するスタンパーを用いた。且つ、転写特性を確かめるために半径 2 2 mm から 6 0 mm までトラックを記録した。ディスクは、外径が 1 2 0 mm であり、且つ目安となる厚みが 1 . 1 mm である基板を射出成形し、半径 5 8 . 5 mm まで転写可能であった。このとき、射出成形の条件は固定側モールド及び可動側モールドの温度が 1 2 5 であり、スプルーブッシュ ( s p r r u e b u s h ) 及び切断パンチの温度は 9 0 であり、樹脂の温度は最大 3 8 0 であり、形体力は 3 5 トン、1 秒につき 2 5 トン、5 0 秒につき 1 0 トンであった。前記条件下で射出成形を行って機械特性 0 . 3 ° 以下を得、縁部まで樹脂の流動フローが安定的であることを確かめられた。次に、スパッタリング工程により A g 合金 / Z n S S i O <sub>2</sub> / S b G e T e / Z n S S i O <sub>2</sub> の 4 層膜構造のディスクを製造した後、直径が 3 0 mm であり、且つ厚みが 0 . 3 0 mm である円板状の蓋部材を用いて前記ディスクの内部穴を閉塞し、その上に光透過層用の樹脂を吐き出して 0 . 1 mm の厚みを有した光透過層を製作した。ディスクの半径 1 7 mm から 5 8 . 5 mm まで約 1 0 0  $\pm$  2  $\mu$ m の均一な厚みを示した。

## 【 0 0 4 0 】

(保護膜層のコーティング)

前記のようにして製造された光ディスクに、本発明の実施例 1 ないし 7 及び比較例 1 ないし 3 により製造された被膜組成物をスピンコーティングした。この時、スピニング時間は 1 0 秒であり、スピニング速度は 3 0 0 0 r p m であった。そして、3 0 0 0 ワットのランプを用いて 3 秒間硬化を行った。

## 【 0 0 4 1 】

前記実施例 1 ないし 7 及び比較例 1 ないし 3 による保護膜付き光ディスクに対して耐摩耗性、チルト変化量、光透過率及び帯電防止特性を測定し、その結果を次の表 2 に示す。

## 【 0 0 4 2 】

( 1 ) 耐摩耗性

表面強度の測定 : J I S K 5 6 5 1 - 1 9 6 6 に準拠する鉛筆強度

( 2 ) チルト変化量

通常のカリト角測定装置を用いて測定

( 3 ) 表面抵抗

J I S K - 6 9 1 1 に準拠して表面抵抗を測定

( 4 ) 光透過率

U V 分光計を用いて 4 0 4 n m の波長領域の光に対する透過度の平均値を得る。

## 【 0 0 4 3 】

( 5 ) 耐水性及び耐溶剤性

プラスチック成形品機材に被膜を形成させた後、4 0 の水、エチルアルコール、イソプロピルアルコール及び 5 % の塩水に各々浸漬させ、4 8 時間の経過後に観察した。

## 【 0 0 4 4 】

: 剥離及びクラックが全く無い

: クラックが少し見られる

## 【 0 0 4 5 】

## 【表 2】

10

20

30

40

表 2

|      | 耐摩耗性 | チルト変化量<br>( $\alpha$ 角) | 表面抵抗<br>( $\Omega/\text{cm}^2$ ) | 光透過率<br>(%) | 耐水性及び<br>耐溶剤性 |
|------|------|-------------------------|----------------------------------|-------------|---------------|
| 実施例1 | 2.3H | 0.31                    | $10^9$                           | 97          | 0             |
| 実施例2 | 2.7H | 0.30                    | $10^{12}$                        | 98          | 0             |
| 実施例3 | 2.8H | 0.26                    | $10^9$                           | 97          | 0             |
| 実施例4 | 3.1H | 0.23                    | $10^7$                           | 93          | 0             |
| 実施例5 | 2.8H | 0.22                    | $10^6$                           | 90          | 0             |
| 実施例6 | 3.0H | 0.19                    | $10^6$                           | 90          | 0             |
| 実施例7 | 3.7H | 0.23                    | $10^6$                           | 90          | 0             |
| 比較例1 | 1.6H | 0.30                    | $10^9$                           | 97          | 0             |
| 比較例2 | 2.8H | 0.45                    | $10^9$                           | 97          | 0             |
| 比較例3 | 2.1H | 0.33                    | $10^{12}$                        | 99          | 0             |

前記の結果から明らかなように、本発明による樹脂組成物は、耐摩耗性及び帯電防止特性に優れており、透過率が405nmの波長において90%以上で且つ収縮率が10%未満であって、光ディスクとして用いて好適な特性を示している。一方、記録再生の実験結果もディスクの半径17～58mmまで均一な特性が得られた。

#### 【0046】

#### 【発明の効果】

上述したように、本発明による光ディスク用光硬化性樹脂組成物は、高い硬度及び低い収縮率を併せ持つために、耐摩耗性に優れ、被塗体との密着性が良好であるだけでなく、一定の厚み以上でもクラックの発生の心配がなく、特に光ディスクに必須的なチルト特性に極めて優れている。これらに加えて、時計用のレンズ、テレビまたはモニターのブラウン管、PDPまたはLCDのディスプレイパネル、保護ヘルメットの保護メガネなどに極めて有用であり、帯電防止用の組成物の使用量によって電磁波遮へいの効果を収められるので、セルラーホンにも適用可能である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 盧 明 道

大韓民国京畿道龍仁市器興邑書川里 1 6 3 - 7 番地 エスケイアパート 1 0 6 棟 1 9 0 4 号

(72)発明者 尹 斗 燮

大韓民国京畿道城南市盆唐区書 ひょん 洞 8 7 番地 示範団地漢陽アパート 3 1 5 棟 6 0 1 号

(72)発明者 朴 仁 植

大韓民国京畿道水原市八達区靈通 2 洞 9 6 7 - 2 番地 シンナムシル極東アパート 6 1 5 棟 8 0 1 号

審査官 小野寺 務

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 8 3 5 2 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G11B 7/253

C08F 2/50

C08F290/06